

乙醇体系中聚合 TiO₂ 溶胶的凝胶时间研究

李忠宏,姜莉,刘国庆

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院,陕西 杨陵 712100)

[摘要] 为了研究乙醇、水和盐酸 3 种试剂的添加量与聚合 TiO₂ 溶胶凝胶时间之间的关系,利用单因素试验对 3 种试剂的适宜添加量进行了初步研究,并进一步利用正交试验探讨了添加量对凝胶时间的影响规律。结果表明,凝胶时间随盐酸添加量的增加依次增大,当盐酸的添加量为 0.4 mol/mol 时膜层出现气泡状点状物,因此盐酸的最大添加量为 0.4 mol/mol;凝胶时间随乙醇添加量的减少依次缩短,当其添加量减少到 9 mol/mol 时无法得到溶胶,因此乙醇的最小添加量为 9 mol/mol;凝胶时间随水添加量的增大而减少,当水的添加量增大到 4 mol/mol 时无法得到溶胶,因此水的最大添加量为 4 mol/mol。正交试验结果表明,乙醇、水和盐酸 3 种试剂的添加量对凝胶时间有极显著的影响,进一步利用统计分析软件 SAS(Statistical analysis system)对正交试验结果进行回归分析,得到了可以描述二者关系的线性回归方程。预测试验结果表明,该线性回归方程可以准确地预测凝胶时间,从而为掌握合适的涂膜时机提供了参考。

[关键词] TiO₂ 溶胶;溶胶-凝胶法;无机膜;凝胶时间

[中图分类号] TG148;O648.16

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)09-0173-06

Gelation time of ethanol based on polymeric titania sol

LI Zhong-hong, JIANG Li, LIU Guo-qing

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In order to explore the gelation time of ethanol based on polymeric titania sol at different amount of ethanol, water and hydrochloric acid, the trial based on single factor test was used to determine the introducing range of the three reagent and then the trial based on orthogonal test method was used to explore the relationship between gelation time and their amount of the three reagent above. The results showed that the gelation time increased with the increasing of the amount of hydrochloric acid. When its addition amount reached 0.4 mol/mol, the membranes tended to have air-like dots in it. Therefore, 0.4 mol/mol was its largest additional amount. The gelation time decreased with the decreasing of the amount of ethanol. When its addition amount reached 9 mol/mol, no sol could be obtained. Therefore, 9 mol/mol was its smallest additional amount. In addition, the gelation time decreased with the increasing of the amount of deionized water. When its addition amount reached 4 mol/mol, no sol could be obtained. Therefore, 4 mol/mol was its largest additional amount. The result of the orthogonal test showed that the three factors had significant influence on the gelation time. The further result based on regression analysis by using SAS (Statistical analysis system) showed that the relationship between them could be described as a linear regression function. Therefore it is feasible to predict the gelation time from the equation and consequently offer an appropriate occasion to coat film.

[收稿日期] 2006-07-20

[基金项目] 陕西省自然科学基金项目(2005E107);西北农林科技大学博士启动项目

[通讯作者] 李忠宏(1971-),男,陕西彬县人,副教授,博士,主要从事食品工程高新技术研究,目前主要从事多孔金属-陶瓷复合膜的研究。E-mail: lizhhsteve@163.com。

Key words : titania sol ; sol-gel ; inorganic membranes ; gelation time

TiO₂ 陶瓷是一种具有良好光催化性能和极强耐腐蚀性能的无机功能材料。利用其较强的耐腐蚀性, TiO₂ 陶瓷经常被用来制备无机膜的顶膜^[1-9], 现已研制成功的有基于 Al₂O₃、硅藻土等基质的无机膜, 而且部分已成功应用到生产中。在这些 TiO₂ 无机膜中, 最具代表性的是 20 世纪 90 年代美国研制的“SCEPTER 金属膜”^[10-11], 该膜是以多孔不锈钢为基体, 以 TiO₂ 陶瓷为膜层材料制备而成的一种具有高强度、长寿命和耐腐蚀性的无机膜, 可以制成极其可靠的过滤元件, 被誉为“开创了膜分离技术的新纪元”^[12]。

作者用聚合 TiO₂ 溶胶在多孔不锈钢表面制备 TiO₂ 陶瓷膜时发现, 乙醇体系中乙醇、水和盐酸的摩尔配比对 TiO₂ 溶胶的凝胶时间有很大影响, 从而影响涂膜的最佳时机^[7]。尽管有学者对 TiO₂ 溶胶的制备方法进行了大量的探讨, 也有人研究了 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MAPS)体系中 pH、水和乙醇添加量对凝胶时间的影响^[13-14], 但关于乙醇体系中 TiO₂ 溶胶凝胶时间方面的研究报道较少。为此, 本研究对乙醇体系中乙醇、水和盐酸 3 种试剂添加量与聚合 TiO₂ 溶胶凝胶时间的关系进行了探讨, 以期对制备 TiO₂ 陶瓷膜时掌握合适的涂膜时机提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试验使用的试剂有: 钛酸四正丁酯(Ti(OBu)₄), 分析纯, 北京中联化工试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 盐酸, 分析纯, 西安市长安区化学试剂厂; 去离子水, 自制。

使用的仪器和设备有: 78-2 型双向磁力搅拌器, 常州国华电器有限公司; GNP-9050 恒温培养箱, 嘉兴中新医疗仪器有限公司。

1.2 试验方法

以钛酸四正丁酯为计算基准, 以乙醇、水和盐酸 3 种试剂同钛酸四正丁酯的摩尔比为其添加量进行试验, 确定三者的添加量与凝胶时间之间的关系。

1.2.1 溶胶的制备 按照试验确定的各试剂添加量的摩尔比计算其体积比, 并将溶胶总体积控制在 60 mL 左右。

按计算所得的体积, 精确移取钛酸四正丁酯到 100 mL 烧杯中, 然后移取无水乙醇加入烧杯, 搅拌

约 2 min, 得到钛酸四正丁酯的乙醇溶液; 向该溶液中滴加盐酸后剧烈搅拌, 然后逐滴滴加去离子水, 滴加完后继续剧烈搅拌约 2 min, 即得到棕黄色的聚合 TiO₂ 溶胶。

1.2.2 溶胶性质的评价 溶胶的性质以其成膜性和稳定性两个指标进行评价, 并以此确定 3 种试剂的合适添加量。

成膜性以载玻片上涂膜形成的湿溶胶膜的状态进行定性评价。具体过程为: 将载玻片用乙醇清洗干净并晾干, 然后浸入溶胶中浸涂约 5 s, 即在载玻片上形成一层湿溶胶膜, 用肉眼观察湿膜的状态, 以此定性评价溶胶的成膜性。

溶胶的稳定性以溶胶的凝胶时间进行定量评价, 凝胶时间的定义为从去离子水加入到经恒温陈化后溶胶倾斜 45°失去流动性时为止的总时间^[13]。由于温度对凝胶时间亦有影响, 因此将制备的溶胶全部置于 15℃ 的恒温培养箱中静置使其凝胶化, 以确定凝胶时间。

1.2.3 初始添加量的确定 以盐酸、乙醇和水的添加量为试验因素进行单因素试验, 按下面所述的各试剂添加量制备溶胶, 并用该溶胶在载玻片上涂膜, 观察膜层状态、记录凝胶时间, 以湿膜状态和凝胶时间确定各试剂的初始添加量范围。

(1) 盐酸添加量的确定: 固定水、乙醇的添加量分别为 3 和 9 mol/mol, 取盐酸的添加量分别为 0.28, 0.40 和 0.64 mol/mol 制备溶胶并涂膜。

(2) 乙醇添加量的确定: 固定水、盐酸的添加量分别为 4 和 0.28 mol/mol, 取乙醇的添加量分别为 9, 15 和 20 mol/mol 制备溶胶并涂膜。

(3) 水添加量的确定: 固定盐酸、乙醇的添加量分别为 0.28 和 9 mol/mol, 取水添加量分别为 2, 3 和 4 mol/mol 制备溶胶并涂膜。

1.2.4 添加量与凝胶时间之间关系的确定 在单因素试验的基础上进一步进行正交试验, 并利用回归分析确定三者的添加量与凝胶时间之间的关系。正交试验的因素及水平见表 1。

2 结果与分析

2.1 添加量的初步确定

2.1.1 盐酸添加量 由表 2 可知, 固定水、乙醇的添加量分别为 3 和 9 mol/mol, 当盐酸的添加量为 0.28 mol/mol 时, 可以得到透明、均匀的湿膜, 溶胶

的凝胶时间相对较短;当盐酸添加量为 0.40 mol/mol 时,膜层内有气泡状点状物,凝胶时间延长至约 40 h;继续增大添加量到 0.64 mol/mol 时,湿膜由刚浸涂时的透明膜迅速转变为乳白色的不透明膜,所得溶胶的黏度较小,在静置约 20 h 后烧杯底部出现一层白色沉积物,不能形成凝胶。由此可见,盐酸添加量较少时,凝胶时间较短,溶胶的稳定性不足;增大盐酸的添加量,不仅膜层状态变差,而且无法凝胶化。当盐酸添加量为 0.40 mol/mol 时,载玻片上的膜层开始劣变,因此初步确定盐酸的添加量不能大于 0.40 mol/mol。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Levels and factors of orthogonal tesing

水平 Levels	试验因素 Factors		
	乙醇添加量 Dry ethanol	水添加量 Deioned water	盐酸添加量 Hydrochloric acid
	A	B	C
1	10	2	0.28
2	15	3	0.30
3	20	4	0.32

表 2 不同盐酸添加量对凝胶时间和湿膜状态的影响

Table 2 Effect of gelation time and state of wet film on slides at different amount of hydrochloric acid

盐酸添加量/ (mol · mol ⁻¹) Hydrochloric acid	湿膜状态 State of wet film	凝胶时间/h Gelation time
0.28	透明,均匀 Transparent, uniform film	20
0.40	透明,膜层内有气泡状的点状物 Transparent, some bubble-like dots exist in it	40
0.64	透明膜迅速转变为乳白色不透明膜 Transparent film quickly transformed into opaque milk-like film	-

注:“-”表示没有得到凝胶。

Note:“-”means no gel obtained.

2.1.2 乙醇添加量 由表 3 可以看出,固定水、盐酸的添加量分别为 4 和 0.28 mol/mol,当乙醇添加量为 9 mol/mol 时,水未滴加完即形成凝胶,由于无法得到溶胶而不能进行涂膜;当添加量为 15 和 20 mol/mol 时均可以得到溶胶,用这两种溶胶也都可以在载玻片上得到透明、均匀的湿膜。由此可见,随着乙醇添加量的增加,凝胶时间依次延长。由于乙醇添加量为 9 mol/mol 时无法得到溶胶,因此初步确定乙醇的添加量应不小于 9 mol/mol。

2.1.3 水添加量 由表 4 可知,固定盐酸、乙醇的添加量分别为 0.28 和 9 mol/mol,当水的添加量为 2 mol/mol 时,凝胶时间约为 24 h,涂膜后可得到透明、均匀的湿膜;水的添加量增大为 3 mol/mol 时,

凝胶时间缩短至 19 h 左右,且仍然可以得到透明、均匀的湿膜;继续增大水的添加量到 4 mol/mol 时,水未滴加完即形成凝胶,但由于无法得到溶胶而不能进行涂膜。由此可见,随着水添加量的增大,凝胶时间依次缩短。由于水添加量为 4 mol/mol 时无法得到溶胶,因此初步确定水添加量不能超过 4 mol/mol。

表 3 不同乙醇添加量对湿膜状态和凝胶时间的影响

Table 3 Gelation time and state of wet film at different amount of dry ethanol

乙醇添加量/ (mol · mol ⁻¹) Dry ethanol	湿膜状态 State of wet film	凝胶时间/h Gelation time
9	无法涂膜 Can not coat film	-
15	透明,均匀 Transparent, uniform film	6
20	透明,均匀 Transparent, uniform film	10

注:“-”表示未滴加完即凝胶。

Note:“-”means gel formed before finishing introducing.

表 4 不同水添加量对湿膜状态和凝胶时间的影响

Table 4 Gelation time and state of wet film at different amount of deioned water

水添加量/ (mol · mol ⁻¹) Deioned water	湿膜状态 State of wet film	凝胶时间/h Gelation time
2	透明,均匀 Transparent, uniform film	24
3	透明,均匀 Transparent, uniform film	19
4	无法涂膜 Can not coat film	-

注:“-”表示未滴加完即凝胶。

Note:“-”means gel formed before finishing introducing.

2.2 添加量与凝胶时间之间的关系

从单因素试验结果可以看出,不仅水、乙醇和盐酸 3 种试剂各自的添加量对 TiO₂ 溶胶的凝胶时间很大的影响,而且三者的不同对比对凝胶时间也有影响很大,要想得到具有一定稳定时间的溶胶尚需进一步进行正交试验,以确定 3 种试剂的合适配比。因此以 3 种试剂的添加量为因素进行 L₉(3⁴) 正交试验(因素及其水平见表 1),其方案和结果见表 5。

对表 5 所示试验结果的极差分析表明,3 个因素的极差均远大于空列 e 的极差,说明试验结果是可靠的。3 个因素的极差大小关系依次为 B > A > C,表明 3 个因素对凝胶时间的影响主次关系为水添加量 > 乙醇添加量 > 盐酸添加量,即水的添加量对凝胶时间影响最大,其次是乙醇和盐酸添加量。

再对正交试验结果进行方差分析,其结果见表 6。

表 5 L₉(3⁴) 正交试验方案及结果

Table 5 Scheme and results of L₉(3⁴) orthogonal design

试验序号 Test No.	1	2	3	4	凝胶时间/h Gelation time
	乙醇添加量 Dry ethanol	水添加量 Deioned water	盐酸添加量 Hydrochloric acid	空列 Blank	
	A	B	C	e	
1	1(10)	1(2)	1(0.28)		64
2	1	2(3)	2(0.30)		42
3	1	3(4)	3(0.32)		19
4	2(15)	1	2		93
5	2	2	3		67
6	2	3	1		16
7	3(20)	1	3		119
8	3	2	1		63
9	3	3	2		45
K ₁	124.0	276.0	142.0	176.0	T = 528
K ₂	176.0	172.0	180.0	177.0	
K ₃	227.0	80.0	204.0	174.0	
\bar{k}_1	41.7	92.0	47.7	58.7	
\bar{k}_2	58.6	57.3	60.0	59.0	
\bar{k}_3	74.7	26.7	68.3	58.3	
R _j	33.0	64.3	20.7	0.67	
主次顺序 Influence order	B > A > C				

表 6 正交试验结果的方差分析

Table 6 Analysis of variance

方差来源 Source of variance	偏差平方和 Sum of square	自由度 Degree of freedom	方差 Variance MS	F 值 F value	F	显著性 Significance
A	1 733.0	2	867.0	2 601.0	F _{0.01} (2,2) = 99.0	**
B	6 410.7	2	3 204.3	9 616.0		**
C	648.7	2	323.3	972.0		**
e	0.7	2	0.3			
总和 Sum	8 793.0	8				

由表 6 可以看出,3 个因素对凝胶时间均有极显著的影响(显著水平均 < 0.01),因此推测 3 个因素与凝胶时间之间可能存在某种特定关系,这一关系可以通过回归分析方法来确定。为此,用统计分析软件 SAS(Statistical analysis system)对以上正交试验结果进行回归,发现线性回归模型与试验结果具有很强的相关性。利用逐步线性回归模型对试验结果进行回归分析后得到的最优回归方程为:

$$y = - 53.556 + 3.367x_1 - 32.833x_2 + 533.333x_3 \quad (1)$$

式中:y 为凝胶时间,h;x₁、x₂、x₃ 分别为乙醇、水、盐酸的添加量,mol/mol。

回归方程的相关系数 R² = 0.997 6,表明线性回归模型是适合的;截距和 3 个因素的回归系数经 F 检验均为极显著(显著水平均 < 0.01),表明在试验范围内线性回归方程能够准确描述 3 个因素和凝胶时间之间的定量关系,该方程是适用的。

综合上述结果可以看出,水的添加量可以为 2~

4 mol/mol;依据单因素试验结果,盐酸的添加量应不大于 0.40 mol/mol,但作为溶剂,乙醇的添加量还可以适当增加。因此,加大乙醇的添加量对试验范围进行适当外推,来验证方程是否能准确地预测凝胶时间。取乙醇、水和盐酸的摩尔配比分别为 25 3 0.28 和 30 4 0.30 进行试验,并将实际凝胶时间和方程 1 预测的凝胶时间进行对比,其结果见表 7。

表 7 实际凝胶时间和回归方程预测凝胶时间的比较

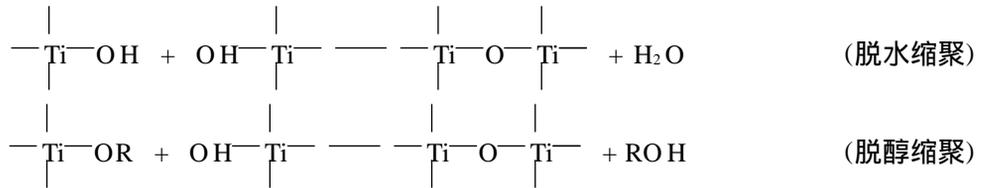
Table 7 Comparison of gelation time between trial and prediction

试验序号 Test No.	乙醇、水、盐酸摩尔配比 Mole ratio of dry ethanol, deioned water and hydrochloric acid	预测的凝胶时间/h Predicted time	实际凝胶时间/h Actual time
1	25 3 0.28	81.5	79
2	30 4 0.30	76.1	77

从表 7 可以看出,当乙醇的添加量增加时,该方程仍然能够较为准确地预测凝胶时间,进一步证明该回归方程可用于凝胶时间的预测。

3 讨 论

聚合法制备 TiO₂ 溶胶时,钛酸四正丁酯在少量的水中发生不完全水解,在金属醇盐表面引入 OH 基。其水解反应方程式可以写为:



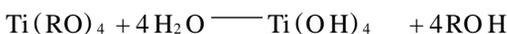
溶胶随后进行陈化,陈化过程中溶胶的网络结构进一步增大并最终形成凝胶。由试验结果可知,这个过程中水、盐酸和乙醇的添加量对凝胶时间均有极显著影响,在试验范围内其关系均符合线性回归方程描述的规律。

3.1 水添加量对凝胶时间的影响

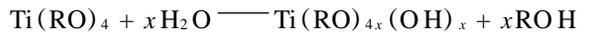
由水解反应方程可知,增大水的添加量会使水解反应速率增大,钛酸正丁酯的水解量和水解程度同时增加,进而加速了缩聚反应的进行,因此凝胶时间缩短;此时缩聚物的交联度和聚合度均增大,试验得到的凝胶硬度、脆性也依次增大;减少水的添加量则使钛酸正丁酯的水解量减少,生成的 Ti(OH)₄ 溶胶粒子浓度降低,因此缩聚反应进行得较为缓慢,凝胶时间延长,试验得到的凝胶较软且弹性较大。

从膜层制备的角度看,水的添加量越大,缩聚形成的空间网络结构强度越高,越有利于在多孔基体表面形成连续的膜层;但同时凝胶的脆性也相应增大,致使膜层产生裂纹的可能性增大而不利于膜层的完整性和连续性;减少水的添加量,所得的凝胶较软且弹性较大,因此可能减少或避免膜层裂纹的产生,但是溶胶的网络结构形成不充分,网络结构的强度较小,从而可能影响膜层的连续性。因此,从膜层制备角度来说,水的添加量存在一个理论最优值。

从化学反应的计量看,钛酸四正丁酯完全水解所需的加水量为 4 mol/mol,继续增加添加量,则有生成 Ti(OH)₄ 沉淀的趋势,导致溶胶性质劣变,其反应式可以写为:



因此,水的添加量不能超过 4 mol/mol。另外,若水的添加量小于 2 mol/mol,则水解很不完全,溶胶的网络结构形成很不充分,因此水的适宜添加量为 2~4 mol/mol。由回归方程可以看出,在此范围内,水的添加量与凝胶时间之间呈负线性关系。



水解反应生成含 OH 基的醇化物 Ti(OH)₄ 后,立即开始失水和失醇缩聚,并形成以氧桥原子连接的空间网络结构。其缩聚反应方程式如下:

3.2 盐酸添加量对凝胶时间的影响

盐酸在聚合 TiO₂ 溶胶制备过程中起调节反应速率的作用。由于钛酸四正丁酯的水解速率非常快,因此一般需要添加水解调节剂以缓和其水解速率。本试验选取盐酸作为水解调节剂,但是盐酸加入不仅抑制了水解反应的进行,同时也抑制了缩聚反应的进程。因此,当盐酸添加量增大时,水解、缩聚速率减小,凝胶时间延长。

从膜层制备角度来看,盐酸添加量过多时其抑制作用过于强烈,导致缩聚反应速率过缓,从而影响了 Ti(OH)₄ 溶胶粒子的交联和溶胶网络结构的形成,进而影响膜层的连续性。单因素试验发现,盐酸添加量为 0.4 mol/mol 时,湿膜中出现类似气泡的点状物,这可能是由于盐酸添加量过大导致缩聚反应进行不完全,涂膜后湿膜中的盐酸、乙醇迅速挥发导致局部缩聚反应加快,从而形成了小的凝胶颗粒所致;当盐酸添加量为 0.64 mol/mol 时,湿膜迅速由透明膜转变为乳白色的不透明膜,这可能是由于盐酸添加量过多,致使钛酸四正丁酯的水解反应难以进行,涂膜后湿膜中的盐酸、乙醇迅速挥发,使钛酸四正丁酯发生剧烈水解而生成白色的 Ti(OH)₄ 的缘故。由本试验结果可知,在试验范围内盐酸与凝胶时间呈正线性关系。

3.3 乙醇添加量对凝胶时间的影响

乙醇在聚合 TiO₂ 溶胶制备过程中起分散钛酸四正丁酯和 H₂O、溶解 TiO₂ 溶胶及增加溶胶流动性的作用。当乙醇添加量较少时,钛酸正丁酯和 H₂O 的浓度较大,因此水解速度较快,生成的 Ti(OH)₄ 溶胶粒子浓度也较大,从而加快了缩聚反应的进行,导致凝胶时间缩短。这种情况下,水解和缩聚反应占优势,溶剂的分散作用不明显。当增加乙醇的添加量时,水解生成的溶胶粒子能够充分溶解在乙醇中,由于浓度较小,因此水解生成的醇盐分子之间的碰撞机率下降,使溶胶粒子间的进一



步缩聚变得较为困难;另一方面,由于水解反应是可逆的,醇是醇盐水解的产物,故对缩聚反应有抑制作用,从而使溶胶体系更稳定,凝胶时间更长。

从膜层制备来看,乙醇添加量如果太少,凝胶时间非常短,可能来不及涂膜即形成凝胶;若乙醇添加量过多,则不仅增加了凝胶时间,而且使溶胶网络的交联度降低,不利于膜层的连续性。由本试验结果可知,在试验范围内乙醇添加量与凝胶时间呈正线性关系。

4 结 论

杜宏伟等^[13]对 NMP 中聚合 TiO_2 溶胶的凝胶时间进行了研究,得到了不同加水量、pH 值以及溶剂 NMP 的添加量与凝胶时间的变化曲线。结果表明,当加水量为 2~4 mol/mol 时,凝胶时间与加水量呈负线性关系;当 $\text{pH} < 4.5$ 时,凝胶时间与 pH 值呈负线性关系(亦即与盐酸的添加量呈正线性关系);NMP 的添加量在整个试验范围内与凝胶时间均呈正线性关系。贺蕴秋等^[15]研究了乙醇体系中掺杂硝酸银的聚合 TiO_2 溶胶的凝胶时间,结果表明,当水添加量为 2~4 mol/mol 时,水的添加量与凝胶时间呈负线性关系;硝酸的添加量在整个试验范围内(0.1~0.6 mol/mol)与凝胶时间呈正线性关系。本试验所得结果与上述研究结果相似,因此推测制备聚合 TiO_2 溶胶时,尽管所使用的体系不同或引进掺杂各异,但几种主要反应物在其某个添加量范围内与凝胶时间之间符合线性关系,可能是一个普遍的规律,这其中可能存在一个更为深层的定量化学反应关系或反应机制。

本研究表明,在聚合 TiO_2 溶胶制备过程中,凝胶时间随盐酸添加量的增加依次增大,随乙醇的添加量减少依次缩短,随水的添加量增大而依次减少。三者的添加量与凝胶时间之间符合线性回归方程所描述的规律,利用该方程可以预测 3 种试剂不同添加量下的凝胶时间,从而为掌握合适的涂膜时机提供了参考。

[参考文献]

- [1] Li Z, Bram M, Buchkremer H P, et al. Preparation of TiO_2 composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method[J]. *J Membr Sci*, 2004, 244: 107-115.
- [2] Bae T H, Tak T M. Effect of TiO_2 nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration[J]. *J Membr Sci*, 2005, 249: 1-8.
- [3] Voigt I, Fischer G, Puhlf ü P, et al. TiO_2 -NF membranes on capillary supports[J]. *Separation and purification Technology*, 2003, 32: 87-91.
- [4] Puhlf ü P, Voigt A, Weber R, et al. Microporous TiO_2 membranes with cut off < 500 Da[J]. *J Membr Sci*, 2003, 174: 123-133.
- [5] Suresh S R, Grimes C A, Dickey E C. Fabrication of nanoporous TiO_2 films through Benard-Marangoni convection[J]. *Mat Res Innovat*, 2002, 5: 178-184.
- [6] Wu L Q, Huang P, Xu N P, et al. Effects of sol properties and calcinations on the performance of titania tubular membranes[J]. *J Membr Sci*, 2000, 173: 263-273.
- [7] 李忠宏, 仇农学, 杨祖培, 等. 不锈钢基体上 TiO_2 陶瓷膜的制备[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(9): 1-6.
- [8] 陈大鹏, 郭国霖, 李崇嘉. 复合氧化钛膜的研制[J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(3): 1-3.
- [9] 闫继娜, 余桂郁, 杨南如. 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 分离膜的研究[J]. *硅酸盐通报*, 1997(3): 13-17.
- [10] Graver. Stainless steel cross-flow membranes for extreme process conditions[EB/OL]. [2004-09-10]. <http://www.gravertech.com/scepter.htm>.
- [11] Eurodia Industries. Microfiltration with sintered stainless steel SCEPTER? cross-flow membranes from Graver Technologies, Inc. [EB/OL]. [2000-06-03]. <http://www.eurodia.com/html/ulb.html>.
- [12] Business Communications Co. Membrane technology-a new era[EB/OL]. [2001-05-10]. <http://www.mindbranch.com/catalog/product.jsp?code=R2-483>.
- [13] 杜宏伟, 孔 瑛. NMP 中制备 TiO_2 溶胶及其凝胶化[J]. *应用化学*, 2002, 19(9): 882-885.
- [14] 张 诚, 邬润德, 童筱莉. $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -MAPS 体系溶胶-凝胶转变研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(2): 96-98.
- [15] 贺蕴秋, 王德平, 林 健. 溶胶-凝胶 TiO_2 的晶相转变温度[J]. *功能材料*, 2000, 31(2): 149-151.