

超声辅助溶胶-凝胶法制备中空纤维 TiO₂ 超滤膜

吕庆洋, 张玉亭, 顾学红

(南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816)

摘要: TiO₂ 膜具有亲水性强和热化学稳定性好等优点而用于超滤分离, 但是 TiO₂ 膜以管式膜为主, 渗透通量低且制备周期长。为了提高 TiO₂ 膜的渗透通量, 并缩短膜的制备周期, 本工作以钛酸四丁酯为前驱体, 采用超声辅助溶胶-凝胶法制备高通量的中空纤维负载型 TiO₂ 超滤膜。系统考察了硝酸与钛酸四丁酯的摩尔比(酸钛比)、超声时间和煅烧温度对 TiO₂ 溶胶粒径及膜截留性能的影响。结果表明: 当酸钛比为 0.25 时, 溶胶的平均粒径为 3252 nm, 采用超声处理 30 s 后, 平均粒径减小至 1817 nm。采用超声后的溶胶循环涂膜并在 350 °C 煅烧两次后可得到完整无缺陷的中空纤维 TiO₂ 超滤膜, 膜层平均厚度为 1 μm, 膜的纯水渗透通量为 145 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹(1 bar=0.1 MPa), 葡聚糖截留分子量为 2586 Da, 对应的平均孔径为 2.5 nm。

关键词: 超滤膜; 溶胶; 凝胶; TiO₂; 超声辅助

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Fabrication of Hollow Fiber Supported TiO₂ Ultrafiltration Membranes via Ultrasound-assisted Sol-Gel Method

LÜ Qingyang, ZHANG Yuting, GU Xuehong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: TiO₂ membranes have been applied in ultrafiltration (UF) separation due to their strong hydrophilicity and good thermochemical stability, but most of them are tubular membranes with low permeation flux and time-consuming preparation. To improve the flux and save the preparation time of TiO₂ membrane, hollow fiber supported TiO₂ UF membranes were prepared via ultrasound-assisted Sol-Gel method by using tetrabutyl titanate as precursor. Effects of acid/titanium molar ratio, ultrasound time and calcination temperature on TiO₂ sols and UF performance of membranes were investigated extensively. The results showed that when the acid/titanium ratio was 0.25, the obtained TiO₂ sol showed an average particle size of 3252 nm, which would be reduced to 1817 nm after ultrasonic treatment for 30 s. Coating with the above TiO₂ sol, defect-free TiO₂ UF membrane with average thickness of 1 μm can be prepared on hollow fiber support by calcining at 350 °C twice. The pure water flux of the obtained membrane was 145 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹, and the dextran molecular weight at 90% rejection of membrane was 2586 Da with corresponding average pore size of 2.5 nm.

Key words: ultrafiltration membrane; sol; gel; TiO₂; ultrasound-assistance

收稿日期: 2022-04-03; 收到修改稿日期: 2022-05-15; 网络出版日期: 2022-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(22035002, 22008111); 国家重点研发计划(2021YFC2101200)

National Natural Science Foundation of China (22035002, 22008111); National Key Research and Development Program of China (2021YFC2101200)

作者简介: 吕庆洋(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 201961204185@njtech.edu.cn

LÜ Qingyang (1997-), male, Master candidate. E-mail: 201961204185@njtech.edu.cn

通信作者: 顾学红, 教授. E-mail: xhgu@njtech.edu.cn

GU Xuehong, professor. E-mail: xhgu@njtech.edu.cn

超滤膜技术是近年来迅速发展的一种单元过滤工艺,在废水处理、制药及食品等领域得到了广泛的研究和应用^[1-4]。与有机高分子超滤膜相比,无机陶瓷超滤膜机械强度高、结构稳定性好且更易清洗,更适合复杂苛刻的工业环境^[5]。常见的陶瓷超滤膜材料包括 Al_2O_3 ^[6]、 ZrO_2 ^[7]和 TiO_2 ^[8]等,其中 TiO_2 超滤膜以其化学稳定性好、亲水性强以及独特的光催化特性而受到特别关注^[9-10]。

TiO_2 超滤膜主要采用溶胶-凝胶法制备,而抑制溶胶内渗一直是制备高性能 TiO_2 膜的难点^[11-13]。Tsuru 等^[14]在大孔载体上通过“四次涂膜、一次烧结”的制备工艺降低了溶胶的内渗程度,提高了 TiO_2 膜的分离性能。Xu 等^[15]将 MXene 二维纳米片掺入 TiO_2 溶胶中,通过纳米片的底层涂覆作用抑制了溶胶在大孔载体中的内渗,制备出无缺陷的 TiO_2 超滤膜。由于制备条件的影响因素(如载体的结构、酸钛比及煅烧温度等)复杂多变^[16-17],因此小孔径(2~10 nm) TiO_2 超滤膜的制备难度一直很大^[18-20]。此外, TiO_2 超滤膜的研究多以管式膜为主^[21],成本高昂且通量较低,膜的应用推广也受到很大限制。近年来,高装填密度的中空纤维陶瓷膜以其独特的非对称结构和低传输阻力特点而受到广泛关注^[22]。

基于课题组前期开发的四通道 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体^[23-24],本研究采用超声辅助的溶胶-凝胶法制备了高性能的 TiO_2 超滤膜。通过超声处理调控溶胶的粒径大小来解决溶胶的载体内渗问题,减少了膜的涂覆次数,缩短了膜的制备周期。系统考察硝酸与钛酸四丁酯的摩尔比值、超声时间和煅烧温度对 TiO_2 聚合溶胶及膜性能的影响。通过优化制备条件,最终获得平均孔径约 2.5 nm 的中空纤维负载型 TiO_2 超滤膜。

1 实验方法

1.1 实验原料

钛酸四丁酯(98%, 国药试剂)、无水乙醇(99.8%, 国药试剂)、浓硝酸(68%, 国药试剂)、羟丙基纤维素(HPC, 分子量为 100000 Da, Sigma)、蒸馏水。四通道 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体为本实验室自制,长度 70 mm, 外径 4 mm, 平均孔径 140 nm, 孔隙率 35%。

1.2 分析测试仪器

冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800, Hitachi, 日本); X 射线衍射仪(XRD, MiniFlex600, Rigaku, 日本); 微纳扫描分析仪(VK-X1000, Keyence,

日本); 凝胶渗透色谱(GPC, 1515, Waters, 美国)。

1.3 TiO_2 膜材料的制备

室温下均匀混合钛酸四丁酯、浓硝酸与无水乙醇,然后缓慢滴入去离子水中,搅拌 1 h 后得到 TiO_2 溶胶,溶胶的摩尔组成为 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{HNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : x : 3.7 : 5$,其中 x 值的范围在 0.25~1。制备的 TiO_2 溶胶($x=0.25$)用质量分数 0.25% 的 HPC 水溶液稀释 5 倍后作为制膜液。制膜液放入超声波细胞粉碎机进行超声处理,以工作 1 s 间隔 5 s 为一个循环进行超声操作,超声时间为 0~60 s。采用浸渍提拉法在中空纤维载体外表面涂覆 TiO_2 膜层,并在 60 °C、相对湿度 RH=35% 的恒温恒湿箱干燥陈化 24 h,再分别在 350、400、450 及 500 °C 煅烧 2 h,煅烧 2 次后得到超声辅助溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 膜($\text{UM}_x\text{-}t\text{-}T$),其中 x 为酸钛比, t 为超声时间(s), T 为煅烧温度(°C)。作为对比,采用常规溶胶-凝胶法制备不同酸钛比的 TiO_2 膜($\text{CM}_x\text{-}t\text{-}T$),即采用未经过超声处理的 TiO_2 溶胶在中空纤维载体外表面重复涂膜陈化煅烧 3 次制备的 TiO_2 膜。

1.4 分离性能测试

采用实验室自制的错流过滤装置测试 TiO_2 膜的纯水通量、葡聚糖截留和油水分离性能,渗透通量的计算公式为:

$$Q = \frac{V}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (1)$$

式中, Q 为渗透通量($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), V 为液体通过膜层的体积(L), A 为膜过滤面积(m^2), t 为过滤时间(h), ΔP 为膜层过滤压差(bar)。

以葡聚糖为基准物,采用相对分子量 10000、40000、70000 及 500000 Da 的葡聚糖复配溶液进行截留实验。取过滤 1 h 后的原料及渗透液体,采用凝胶渗透色谱测定样品的分子量分布曲线,根据公式:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为葡聚糖截留率, C_p 为渗透液浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), C_f 为原液浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

由上可以得到对应分子量的截留率。通过葡聚糖的截留分子量,再根据斯托克斯方程可以计算孔径大小,其计算公式^[25]为:

$$r = 0.033 \times (M_w)^{0.46} \quad (3)$$

式中, r 为孔半径(nm), M_w 为葡聚糖截留率大于 90% 时对应的分子量大小(Da)。

2 结果与讨论

2.1 酸钛比的影响

2.1.1 酸钛比对 TiO₂ 溶胶粒径的影响

酸含量对 TiO₂ 溶胶的粒径尺寸有着直接影响^[26-27]。从图 1 可以看出, 对于未经超声处理的 TiO₂ 溶胶, 溶胶粒径随着酸钛比的增加而下降。当酸钛比 x 为 0.25 时, 平均粒径为 3252 nm, 溶胶粒径分布的范围很宽, 在 10 nm~10 μm 之间存在三个粒径分布峰, 特别是在 1~10 μm 范围内存在许多大粒径溶胶, 这是因为在溶胶解胶过程中较低含量的硝酸很难使三维网格状结构的 TiO₂ 凝胶完全解胶, 从而形成粒径分布广、尺寸不均匀的 TiO₂ 凝胶颗粒。当酸钛比 x 依次增大至 0.5~1.0 时, 溶胶基本完全解胶, 粒径分布逐渐变窄, 平均粒径逐渐减小, 分别为 24.54、22.20、11.71 nm。

2.1.2 酸钛比对 TiO₂ 膜形貌的影响

图 2 为采用未经超声处理的不同酸钛比的 TiO₂ 溶胶制备的 TiO₂ 膜表面和断面 SEM 照片。从图 2(a1) 可以看出, 当酸钛比为 0.25 时, 载体表面有连续的膜层, 但存在大量的裂纹, 这是因为溶胶制膜液内存在大量未完全解胶的大粒径凝胶颗粒, 颗粒沉积后致使载体表面凹凸不平, 煅烧后膜层容易发生开裂。图 2(a2) 显示 TiO₂ 膜层与中空纤维载体层界限清晰, 膜层厚度为 1 μm, 说明较大粒径的凝胶颗粒具有支撑的作用, 可保证小粒径溶胶不会向内渗透到载体内部。当酸钛比为 0.5 时, 膜层表面裂纹明显减少、基本无缺陷(图 2(b1)), 但其溶胶平均粒径较小, 存在溶胶内渗的现象, 膜层厚度为 5 μm (图 2(b2))。当酸钛比增大到 0.75 时, TiO₂ 膜层表面较为致密(图 2(c1)), 但溶胶内渗现象更加严重(图 2(c2))。

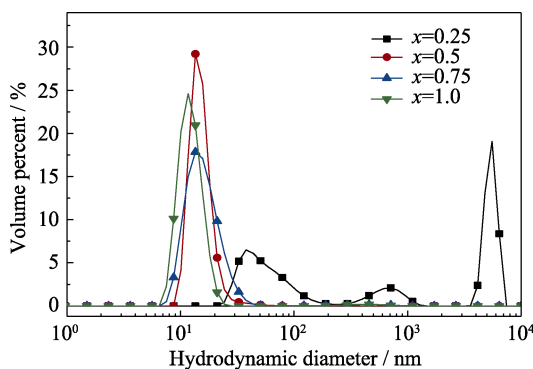


图 1 不同酸钛比下 TiO₂ 溶胶粒径分布图
Fig. 1 Particle size distribution of TiO₂ sols prepared with different acid/titanium ratios (x)

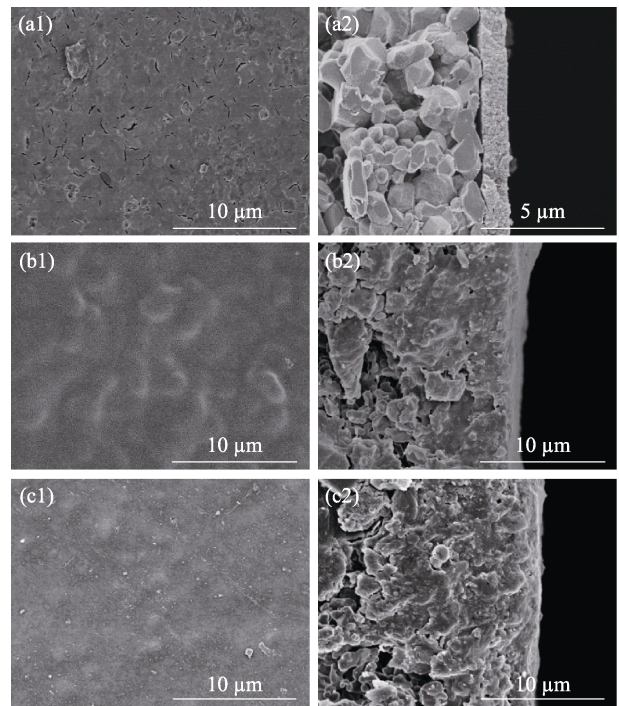


图 2 不同酸钛比制备的 TiO₂ 膜表面和断面 SEM 照片
Fig. 2 Surface and cross-section SEM images of TiO₂ membranes prepared with different acid/titanium ratios
(a1, a2) CM_{0.25}-0-350; (b1, b2) CM_{0.5}-0-350; (c1, c2) CM_{0.75}-0-350

2.2 超声时间的影响

2.2.1 超声时间对 TiO₂ 溶胶粒径的影响

由图 2 可知, 溶胶尺寸需要与载体孔径相匹配, 否则会造成严重的内渗现象^[28-29]。为了得到与大孔载体相匹配的溶胶, 对酸钛比为 0.25 的 TiO₂ 溶胶 (S_{0.25}) 进行超声处理来减小其粒径。从图 3 可以看出, 随着超声时间延长, TiO₂ 溶胶的平均粒径逐渐减小, 表明低酸钛比的 TiO₂ 溶胶中存在大量高枝化的凝胶团, 超声处理使其逐渐分解为小粒径的低枝化凝胶团。当超声时间为 30 s 时, 其平均粒径为 1817 nm; 当超声时间达到 60 s 时, 其平均粒径减小

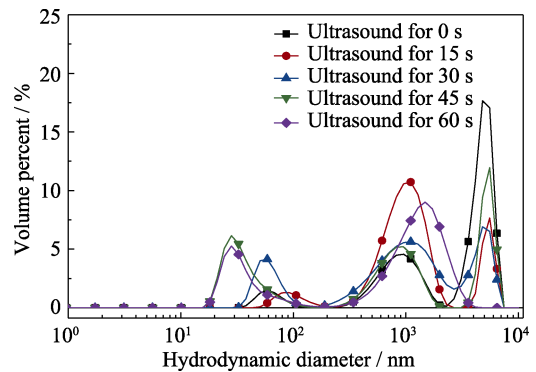


图 3 TiO₂ 溶胶(S_{0.25})经不同时间超声后的粒径分布图
Fig. 3 Particle size distributions of TiO₂ sols (S_{0.25}) after ultrasound treatment for different periods

到 1037 nm, 此时粒径大于 5 μm 的 TiO_2 凝胶已经全部解胶为小粒径凝胶。

2.2.2 超声时间对 TiO_2 膜形貌的影响

采用不同超声时间的 TiO_2 溶胶($S_{0.25}$)制备 TiO_2 膜, 膜的煅烧温度为 350 $^\circ\text{C}$ 。图 4 为不同超声时间制备的 TiO_2 膜表面和断面 SEM 照片。当超声时间为 15 s 时, 膜表面基本连续但是存在较多裂纹针孔, 这是由溶胶内的较大颗粒凝胶在高温煅烧时破裂导致的。当超声时间为 30 s 时, 膜层表面平整无明显缺陷, 膜层与载体结合紧密, 无明显内渗现象, 厚度约为 1 μm , 相比于常规方法制备的致密 TiO_2 膜(酸钛比 >0.5), 厚度明显减小。当超声时间延长至 45 s 时, 溶胶粒径逐渐减小, 溶胶开始发生轻微的内渗现象。

当溶胶粒径过大时, 载体与制膜液结合较差, 会发生大面积脱落现象; 而当溶胶粒径过小时, 制膜液会从大孔缝隙中内渗到载体内部, 无法形成致密膜层。从图 4 可以看出, 超声 30 s 得到的 $\text{UM}_{0.25-30-350}$ 膜无明显内渗和膜层脱落的现象, 膜层与载体结合得最好, 膜表面也最致密。基于上述现象, 推测两种溶胶凝胶法制备 TiO_2 膜的成膜机理如图 5 所示: TiO_2 前驱体发生水解及缩合反应后, 在酸钛比为 0.25 的条件下溶胶无法完全解胶, 得到高度枝化的簇枝网格状结构的凝胶。经过超声 30 s 处理后 TiO_2 溶胶中凝胶颗粒尺寸逐渐减小, 在涂膜过程中会堵塞中空纤维载体表面的大孔孔道, 形成稳定的支撑结构, 有效地减弱了 TiO_2 小颗粒的内渗程度, 并在煅烧过程中不会超过膜层破裂的应力极限, 从而形成膜层较薄且完整无缺陷的 TiO_2 超滤膜。

2.3 煅烧温度的影响

2.3.1 煅烧温度对 TiO_2 晶型的影响

图 6 为不同煅烧温度制备的 TiO_2 粉体 XRD 图谱。煅烧温度为 350 $^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 晶型为锐钛矿型。随着煅烧温度升高, 锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰强度逐渐增强, 粉体的结晶度也逐渐增大。当煅烧温度高于 400 $^\circ\text{C}$ 时, 出现了金红石相 TiO_2 特征峰, 且随着煅

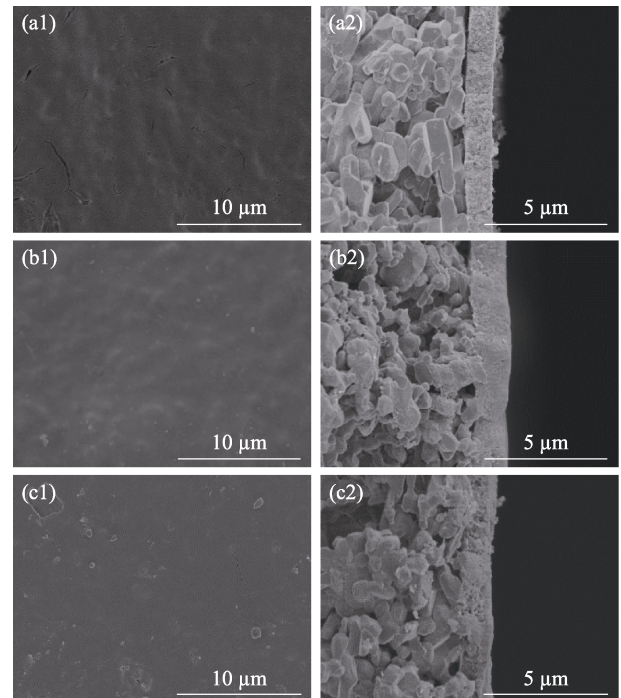


图 4 不同超声时间制备的 TiO_2 膜表面及断面 SEM 照片
Fig. 4 Surface and cross-section SEM images of TiO_2 membranes prepared by sonication for different periods
(a1, a2) $\text{UM}_{0.25-15-350}$; (b1, b2) $\text{UM}_{0.25-30-350}$; (c1, c2) $\text{UM}_{0.25-45-350}$

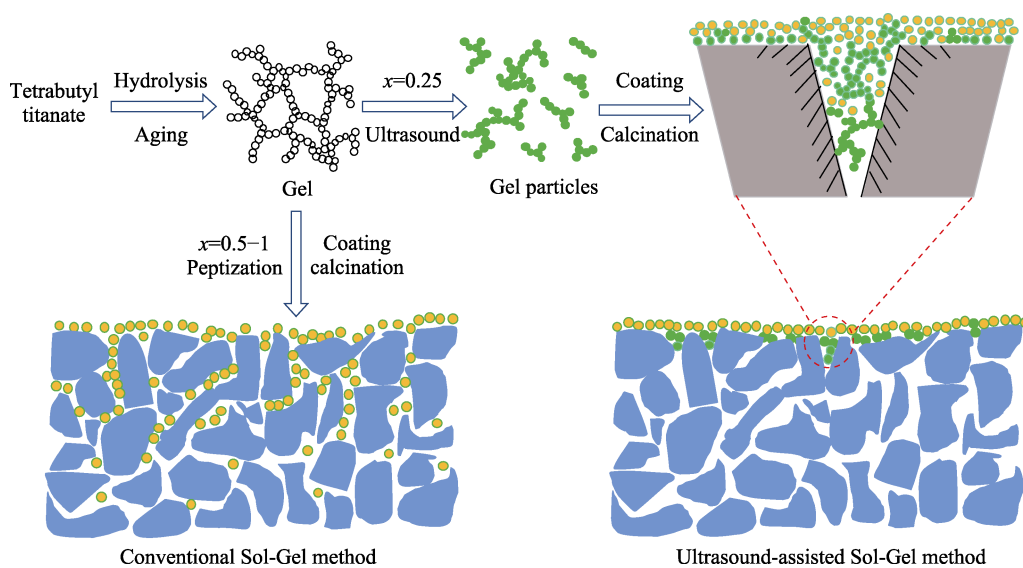


图 5 采用常规和超声辅助溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 膜成膜机理图
Fig. 5 Schematic diagram of proposed formation mechanism of TiO_2 membranes prepared by conventional and ultrasound-assisted Sol-Gel methods

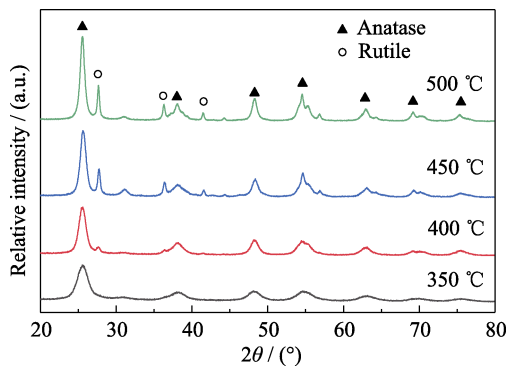


图 6 不同煅烧温度制备的 TiO₂ 粉体 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of TiO₂ powders calcined at different temperatures

烧温度升高, 金红石相特征峰的强度逐渐增强, 表明煅烧温度升高会促进部分 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石相转变, 且金红石相的含量随着煅烧温度升高而逐渐增加。

2.3.2 煅烧温度对 TiO₂ 膜形貌的影响

图 7 为不同温度煅烧得到的 TiO₂ 膜表面 SEM 照片及 3D 形貌。如图所示, 随着煅烧温度升高, 膜表面的粗糙度逐渐增大。当煅烧温度为 350 °C 时, TiO₂

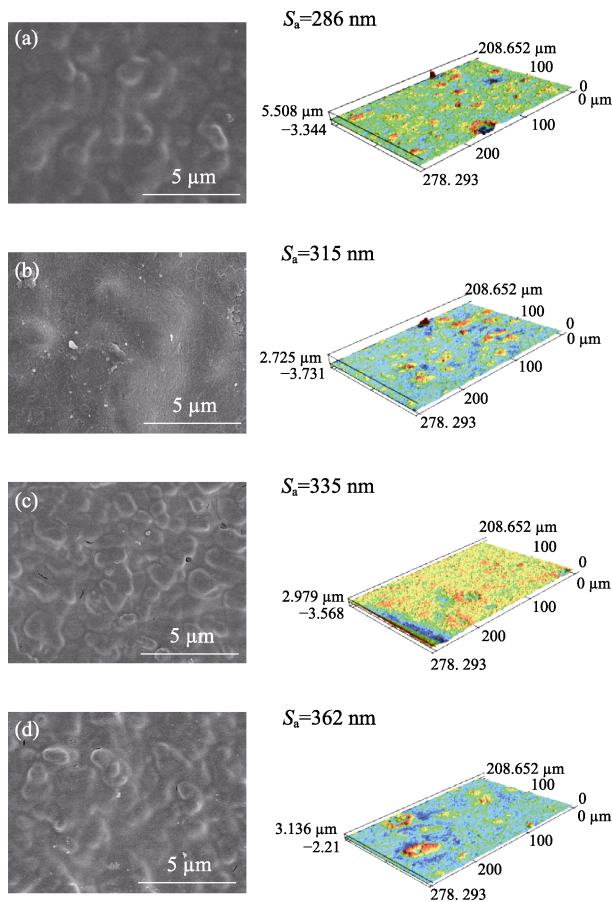


图 7 不同温度煅烧得到的 TiO₂ 膜表面 SEM 照片及其 3D 形貌
Fig. 7 Surface SEM images and 3D morphologies of TiO₂ membranes calcined at different temperatures
(a) UM_{0.25}-30-350; (b) UM_{0.25}-30-400; (c) UM_{0.25}-30-450; (d) UM_{0.25}-30-500

膜表面无缺陷, 粗糙度最小。而当煅烧温度升高至 500 °C 时, 膜层出现裂纹针孔等缺陷, 由 XRD 图谱 (图 6) 可知, 随着煅烧温度升高, 部分 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相转变, 这种相变会引起体积膨胀 (约 8%), 晶相的体积变化使 TiO₂ 膜层表面应力分布不均, 进而导致膜层开裂^[30]。为了避免晶型转变引起膜层破裂, TiO₂ 膜的煅烧温度设定为 350 °C。

2.4 TiO₂ 膜的孔径测试

2.4.1 酸钛比对膜孔径的影响

图 8 考察了酸钛比对 TiO₂ 膜截留性能的影响。从图中可以看出, 中空纤维载体的葡聚糖截留率仅为 2%, 当酸钛比从 0.25 提高至 0.5 时, TiO₂ 膜的葡聚糖截留率由 78% 提高至 91%, 这主要是由于酸钛比升高改善了膜层的致密性 (图 2)。其中 CM_{0.5}-0-350 膜的截留分子量为 9078 Da, 根据截留葡聚糖分子量与孔径大小之间的关系式, 计算出对应的孔径为 4.4 nm。当酸钛比继续增大至 0.75 时, 膜的截留性能反而降低, 这可能是因为小粒径溶胶更易内渗, 导致 TiO₂ 膜完整度下降。

2.4.2 超声时间对膜孔径的影响

图 9 为不同超声时间制备的 TiO₂ 超滤膜截留性能

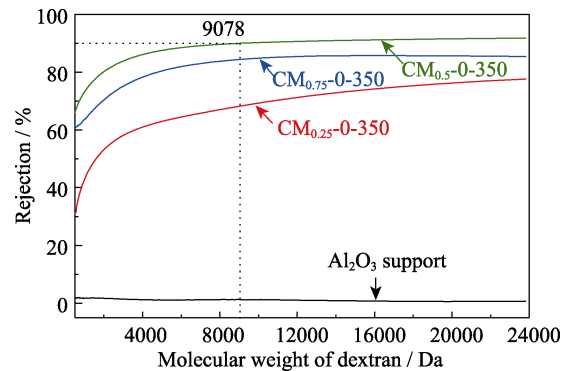


图 8 不同酸钛比制备的 TiO₂ 膜对葡聚糖截留性能
Fig. 8 Dextran rejection of TiO₂ membranes prepared with different acid/titanium ratios

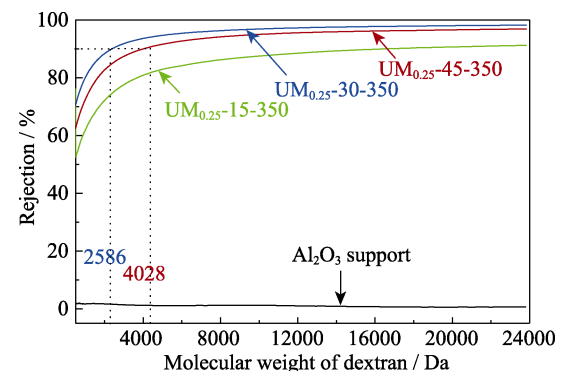


图 9 不同超声时间制备的 TiO₂ 膜对葡聚糖截留性能
Fig. 9 Dextran rejection of TiO₂ membranes prepared by sonication for different periods

果,可以看出超声处理后的 TiO_2 膜性能稳定,截留率均在 90%以上。随着超声时间的增加, TiO_2 膜的葡聚糖截留性能先提高后降低,这与 TiO_2 膜层表面完整度有关(图 4),且两次涂膜的 $\text{UM}_{0.25}\text{-}30\text{-}350$ 膜性能最优,其截留分子量为 2586 Da,对应的孔径为 2.45 nm,说明超声辅助溶胶-凝胶法更易在大孔中空纤维载体上形成连续 TiO_2 超滤膜层。

2.4.3 煅烧温度对膜孔径的影响

图 10 为不同煅烧温度制备的 TiO_2 膜对葡聚糖的截留性能。如图所示,经过 350 °C 或 400 °C 煅烧成的 TiO_2 膜对葡聚糖的截留分子量为 2806 Da 与 5544 Da,对应的孔径分别为 2.55 和 3.48 nm。而经过 450 °C 或 500 °C 煅烧成的 TiO_2 膜对葡聚糖的截留率均未超过 90%,这是因为在此温度下煅烧, TiO_2 膜内金红石相含量明显增大,晶型转变导致膜内缺陷显著增加,膜层完整度下降。

2.5 不同 TiO_2 膜的超滤性能比较

表 1 比较了不同溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 超滤膜性能测试结果。与文献中制备的管式 TiO_2 膜相比,

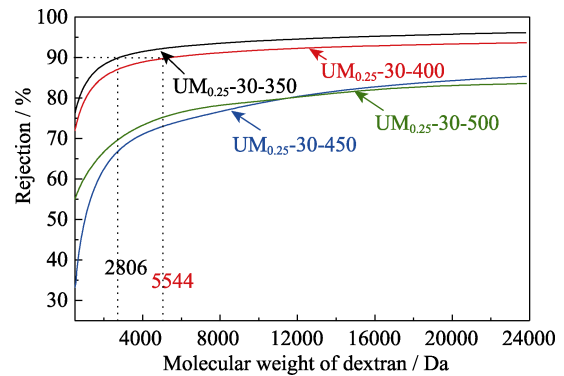


图 10 不同煅烧温度制备的 TiO_2 膜对葡聚糖截留性能
Fig. 10 Dextran rejection of TiO_2 membranes calcined at different temperatures

采用低传输阻力的中空纤维载体制备的 TiO_2 膜渗透通量高。采用超声辅助溶胶-凝胶法制备 TiO_2 膜可以减少涂覆和煅烧次数,缩短膜的制备周期,同时膜层厚度也显著减小,仅为 1 μm 。膜的截留性能数据也表明该方法制备的 TiO_2 超滤膜不仅具有最小的有效孔径,而且保持着最高的渗透通量。

表 1 常规及超声辅助的溶胶-凝胶法与文献中制备的 TiO_2 膜的性能比较

Table 1 Comparison between TiO_2 membranes prepared by conventional and ultrasound-assisted Sol-Gel method

Membrane	Membrane configuration	Calcination temperature/°C	Pore size/nm	Thickness/ μm	Coating number	Water flux/ $(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1})$	MWCO/Da	Ref.
$\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$	Tube	400	3.6	2	4	128	5600	[12]
MXene-TiO_2	Tube	400	6.5	5	1	90	22000	[15]
P123-TiO_2	Tube	400	6.1	2	3	7.16	19000	[19]
$\text{CM}_{0.5}\text{-}0\text{-}350$	Hollow fiber	350	4.4	5	3	142	9078	This work
$\text{UM}_{0.25}\text{-}30\text{-}350$	Hollow fiber	350	2.5	1	2	145	2586	This work

3 结论

采用超声辅助溶胶-凝胶法制备了氧化铝中空纤维负载型 TiO_2 超滤膜,系统考察了酸钛比、超声时间和煅烧温度对溶胶、膜结构形貌以及分离性能的影响。结果表明,当酸钛比为 0.25 时,溶胶内渗程度最小, TiO_2 膜层厚度约为 1 μm ;当超声时间为 30 s 时, TiO_2 膜分离性能最优,其纯水通量高达 $145 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$,葡聚糖的截留分子量为 2586 Da,对应的孔径大小为 2.5 nm;当煅烧温度为 350 °C 时, TiO_2 材料相分组成中锐钛矿相比例最高,膜表面最光滑,表面粗糙度为 286 nm。与常规溶胶-凝胶法制备的膜相比,采用超声辅助法制备的 TiO_2 膜渗透通量更高,孔径更小,制备周期也更短,表明该方法制备的超滤膜具有更好的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHU B, HU Y X, KENNEDY S, *et al.* Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, **378(1/2)**: 61-72.
- [2] ALVENTOSA E, BARREDO S, ALCAINA M L, *et al.* Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: optimization of membrane performance. *Journal of Hazard Materials*, 2012(**209/210**): 492-500.
- [3] KOVACS I, VEREB G, KERTESZ S, *et al.* Fouling mitigation and cleanability of TiO_2 photocatalyst-modified PVDF membranes during ultrafiltration of model oily wastewater with different salt contents. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25(35)**: 34912-34921.
- [4] GASCHI P S, GASCHI P S, BARROS S T, *et al.* Pretreatment with ceramic membrane microfiltration in the clarification process of sugarcane juice by ultrafiltration. *Acta Scientiarum Technology*, 2014, **36(2)**: 303-306.
- [5] LEHMAN S G, LIU L. Application of ceramic membranes with pre-ozonation for treatment of secondary wastewater effluent.

- Water Research*, 2009, **43**(7): 2020–2028.
- [6] KUZNIATSOVA T, MOTTERN M L, SHQAU K, *et al.* Micro-structural optimization of supported γ -alumina membranes. *Journal of Membrane Science*, 2008, **316**(1/2): 80–88.
- [7] GESTEL T V, KRUIDHOF H, BLANK D H A, *et al.* ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation Part 1. Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO₂ nanofiltration membrane with a MWC0<300. *Journal of Membrane Science*, 2006, **284**(1/2): 128–136.
- [8] YACOU C, SMART S, COSTA J C D D. Mesoporous TiO₂ based membranes for water desalination and brine processing. *Separation and Purification Technology*, 2015, **147**: 166–171.
- [9] CHOI H, STATHATOS E, DIONYSIOU D D. Sol-Gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂-Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **63**: 60–67.
- [10] DOBRAK A, VERRECHT B, DUNGEN H V D, *et al.* Solvent flux behavior and rejection characteristics of hydrophilic and hydrophobic mesoporous and microporous TiO₂ and ZrO₂ membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010, **346**(2): 344–352.
- [11] GESTEL T V, SEBOLD D, HAULER F, *et al.* Potentialities of microporous membranes for H₂/CO₂ separation in future fossil fuel power plants: evaluation of SiO₂, ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ Sol-Gel membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010, **359**(1/2): 64–79.
- [12] LI D, WANG H, JING W H, *et al.* Fabrication of mesoporous TiO₂ membranes by a nanoparticle-modified polymeric sol process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **433**: 43–48.
- [13] KIM Y S, YANG S M. Preparation of continuous mesoporous silica thin film on a porous tube. *Advanced Materials*, 2002, **14**(15): 1079–1081.
- [14] TSURU T, NARITA M, SHINAGAWA R, *et al.* Nanoporous titania membranes for permeation and filtration of organic solutions. *Desalination*, 2008, **233**(1/2/3): 1–9.
- [15] XU Z, SUN Y Q, ZHUANG Y X, *et al.* Assembly of 2D MXene nanosheets and TiO₂ nanoparticles for fabricating mesoporous TiO₂-MXene membranes. *Journal of Membrane Science*, 2018, **564**: 35–43.
- [16] CABRERA M C C, WALKER G S, GRANT D M. Effect of processing parameters on the particle size and stabilisation of titania sols. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**: 3709–3714.
- [17] CAI Y Y, WANG Y, CHEN X F, *et al.* Modified colloidal Sol-Gel process for fabrication of titania nanofiltration membranes with organic additives. *Journal of Membrane Science*, 2015, **476**: 432–441.
- [18] GESTEL T V, VANDECASTEELE C, BUEKENHOUDT A, *et al.* Corrosion properties of alumina and titania NF membranes. *Journal of Membrane Science*, 2003, **214**(1): 21–29.
- [19] JING W H, HUANG W, XING W H, *et al.* Fabrication of supported mesoporous TiO₂ membranes: matching the assembled and interparticle pores for an improved ultrafiltration performance. *Applied Materials and Interfaces*, 2009, **1**(7): 1607–1612.
- [20] QIU M H, FAN S, CAI Y Y, *et al.* Co-sintering synthesis of bi-layer titania ultrafiltration membranes with intermediate layer of sol-coated nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 2010, **365**(1/2): 225–231.
- [21] WU L Q, HUANG P, XU N P, *et al.* Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes. *Journal of Membrane Science*, 2000, **173**: 263–273.
- [22] WANG P, CHUNG T S. A new-generation asymmetric multi-bore hollow fiber membrane for sustainable water production via vacuum membrane distillation. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(12): 6272–6278.
- [23] SHI Z Z, ZHANG Y T, CAI C, *et al.* Preparation and characterization of α -Al₂O₃ hollow fiber membranes with four-channel configuration. *Ceramics International*, 2015, **41**(1): 1333–1339.
- [24] CAI C, ZHANG Y T, ZHANG C, *et al.* Microstructure modulation of α -Al₂O₃ hollow fiber membranes with four-channel geometric configuration. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2016, **11**(6): 949–957.
- [25] DING X B, FAN Y Q, XU N P. A new route for the fabrication of TiO₂ ultrafiltration membranes with suspension derived from a wet chemical synthesis. *Journal of Membrane Science*, 2006, **270**(1/2): 179–186.
- [26] WHU J A, BALTZIS B C, SIRKAR K K. Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions. *Journal of Membrane Science*, 2000, **170**: 159–172.
- [27] ALVES A K, BERUTTI F A, BERGMANN C P. The effects of pH on the preparation of alumina by Sol-Gel process. *Particulate Science and Technology*, 2005, **23**(4): 351–360.
- [28] TSURU T, OGAWA K, KANEZASHI M, *et al.* Permeation characteristics of electrolytes and neutral solutes through titania nanofiltration membranes at high temperatures. *Langmuir*, 2010, **26**(13): 10897–10905.
- [29] SKLUZACEK J M, ISABEL T M, MARC A A. Influence of membrane support structure on the efficiency of an iron-modified silica nanofiltration membrane. *Journal of Porous Materials*, 2007, **15**(3): 303–309.
- [30] ZASPALIS V T, PRAAG W V, KEIZER K, *et al.* Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes. *Journal of Materials Science*, 1992, **27**: 1023–1035.