

Application of Membrane Separation in Purification of Hydrated Titanium Dioxide Nanoparticles

A Thesis Submitted for the Degree of Master of Philosophy
at Xiamen University

by

Chen Yu-Min

Supervisors: Professor Xia Hai-Ping

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University

July 2003

膜分离技术在纳米 TiO_2 水合物纯化中的应用研究

摘 要

TiO_2 因其优异的化学稳定性、高折射率、强紫外吸收能力和光化学活性,使它在颜料、催化剂及载体、陶瓷、无机膜、废水处理等众多方面具有广阔的应用前景。纳米 TiO_2 具有大的比表面而呈现奇特的性能,引起广泛的关注。但是在无机盐存在的情况下,纳米微粒容易团聚(特别是在烧结过程中),导致其热稳定性下降,从而影响其应用。

在本论文第一部分,我们研究了氯离子对纳米 TiO_2 结构、性能的影响。据我们所知,氯离子对纳米 TiO_2 的影响还未见报道。我们以 TiCl_4 水解来制备纳米 TiO_2 水合物,沉淀剂分别为尿素和氨水。沉淀物加水洗涤并用超滤膜过滤洗涤进行纯化处理,以除去夹杂在纳米 TiO_2 中的 NH_4Cl 。通过洗涤过程的控制,获得不同氯离子含量的样品。过滤得到的沉淀分别采用 50 真空干燥或共沸蒸馏进行干燥处理,并于 500 和 800 烧结 2h,得到纳米 TiO_2 粉体。不同氯离子含量的纳米 TiO_2 的尺寸和晶体结构分别用 SEM 和 XRD 表征,同时采用 BET 测定纯化程度对纳米 TiO_2 比表面积的影响。主要研究结果总结如下:

首先,我们以尿素为沉淀剂制备纳米 TiO_2 ,并研究了氯离子对其结构性能的影响。因为纳米 TiO_2 的结构性能除与制备方法有关外,干燥方式也会对其产生影响。因此我们采用真空干燥和共沸蒸馏两种不同的干燥方式,对纳米 TiO_2 进行干燥处理,得出一致的结论。SEM 结果表明:不管烧结至 500

还是 800,纳米 TiO_2 的粒径均随着氯离子含量的减少而变小。这表明纯化减少了烧结过程中团聚的发生。XRD 结果显示,纳米 TiO_2 中氯离子含量的多少影响着其晶体结构类型之间的转变。以尿素为沉淀剂所制备的纳米

TiO₂ 无论烧结至 500 还是 800 ，多数是锐钛矿相和金红石相的混晶。而且随着氯离子含量的下降，锐钛矿相的质量百分含量增加，同时锐钛矿相和金红石相的晶粒尺寸均呈现变小的趋势。XRD 结果进一步证实了纯化使得纳米 TiO₂ 粒子变小，团聚减少。这从不同氯离子含量的纳米 TiO₂ 比表面积的对比，得到更进一步的证实。随着纳米 TiO₂ 中氯离子含量的减少，比表面积增大，这归功于平均粒径的减小和锐钛矿 - 金红石的相转变。另外，我们研究了不同氯离子含量的纳米 TiO₂ 光催化亚甲基蓝溶液的能力。我们发现，随着纳米 TiO₂ 中氯离子含量的降低，纳米 TiO₂ 光催化效率提高。所有结果表明，纯化对保证纳米 TiO₂ 获得较优化的性能和应用是很有意义的。

不同制备方法将得到结构性能不同的纳米 TiO₂，因而在第二章，我们以氨水为沉淀剂制备纳米 TiO₂，并用同样的方法研究氯离子对纳米 TiO₂ 微观结构的影响。与尿素为沉淀剂不同的是，氨水制备的纳米 TiO₂ 不论烧结到 500 或 800 ，都是锐钛矿相。尽管这样，我们得到同样的结论：脱盐纯化导致纳米 TiO₂ 粒径变小，晶粒尺寸变小，比表面积增大。两种不同的合成方法，两种不同的干燥处理方式、两种不同温度的烧结热处理均证明了脱盐纯化对优化纳米 TiO₂ 的性能和应用具有重要的意义。

氯离子的存在强烈地影响纳米 TiO₂ 的结构与性能，因而纯化技术的研究对纳米 TiO₂ 的应用是非常有必要的。本论文第二部分首次采用超滤技术和微滤技术研究纳米 TiO₂ 水合物(TEM 测得其平均粒径约为 30nm)的纯化。小分子化合物(氯化铵)通过超滤膜和微滤膜被除去，从而使纳米 TiO₂ 得到纯化。我们首先研究了较佳的膜参数和操作条件以保证获得较大的透过通量。然后考察了超滤技术和微滤技术对纳米 TiO₂ 水合物的纯化能力和效率。最后，考虑到污染的控制和分离膜的再利用，我们研究了膜的污染和清洗恢复情况。主要研究结果总结如下：

首先，我们发现超滤技术纯化纳米 TiO₂ 水合物是可行的。我们选用截

留分子量 (MWCO) 分别为 30kDa、50kDa、100kDa 的 PES 超滤膜, 考察超滤膜 MWCO 对透过通量的影响。结果表明, 50kDa 的超滤膜具有最大的透过通量。接着我们选用 MWCO 为 50kDa 的不同材料的超滤膜, 考察膜材料对透过通量的影响。结果表明, PAN 和 CA 材质的超滤膜的透过通量均不如 PES 材质的超滤膜。综合以上结果, 我们选择 MWCO 为 50kDa 的 PES 超滤膜来选择合适的操作参数。我们考察了操作压力、料液固含量和氯离子含量与透过通量的关系。我们分别在操作压力为 0.21MPa、0.48MPa、0.83MPa 时, 考察压力对透过通量的影响。我们发现: 0.48MPa 是一个合适的压力值, 在此压力下透过通量高达 $310.17\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。接着, 我们选用固含量为 3.104g/L、6.208g/L、12.416g/L 的纳米 TiO_2 水合物料液, 考察料液固含量对透过通量的影响。我们发现: 料液固含量为 3.104g/L 时透过通量是最大的; 透过通量随着料液固含量的增大而变小, 可能是因为纳米 TiO_2 水合物在超滤膜表面聚集沉淀而形成污染。最后, 我们选用氯离子浓度分别为 $2.45 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{L}$ 、 $2.48 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ 、 $2.47 \times 10^{-2}\text{mol}/\text{L}$ 的料液, 考察料液氯离子含量对透过通量的影响。我们发现: 随着料液氯离子含量的增加, 透过通量变小。

确定较佳的膜参数和操作条件以保证获得较大的透过通量后, 我们选用 MWCO 为 50kDa 的 PES 超滤膜在 0.48MPa 的操作压力下, 研究其对纳米 TiO_2 水合物的纯化能力。料液的固含量为 10.46g/L, 氯离子浓度为 $2.48 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ 。每隔一段时间测定透过通量, 同时对浓缩液和透过液取样测定电导率和氯离子浓度。并用 TEM 表征脱盐纯化前后纳米 TiO_2 水合物的粒子大小和形态。实验结果是: 在持续 5h 内保持 $77\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 的平均透过通量, 并且在 8.5h 的顶洗时间内 87.26% 的氯离子被去除。从透过通量和纯化效率看, 超滤技术纯化纳米 TiO_2 水合物是可行的。污染在膜分离过程中是一个不容忽视的问题, 它将导致分离膜性能的恶化以及操作成本的增加, 因而有必要研究膜污染和膜清洗。我们研究了 MWCO 为 50kDa 的 PES 超滤膜在 0.48MPa 的操作压力下, 运行 3h 后污染的情况及清洗情况。SEM 结果表明: 膜污染

是因为纳米 TiO_2 水合物沉积在超滤膜的表面而导致透过通量的下降；采用物理清洗基本上可以使透过通量得到接近 100% 的恢复，超滤膜可以再循环使用。

接着，我们通过实验证实微滤技术纯化纳米 TiO_2 水合物也是可行的。为保证获得较大的透过通量，我们首先考察了微滤膜材料和微滤膜孔径对透过通量的影响。实验过程中，我们选用 $0.15\ \mu\text{CA}$ 、 $0.30\ \mu\text{PVDF}$ 和 $0.45\ \mu\text{CA}$ 这三种微滤膜，发现 $0.15\ \mu\text{CA}$ 微滤膜具有最大的透过通量。所以接下来我们选用 $0.15\ \mu\text{CA}$ 微滤膜考察操作压力、料液固含量、料液的氯离子含量等操作条件对透过通量的影响。结果表明低的操作压力、低的料液浓度和低的氯离子含量有利于获得高的透过通量。

确定较合适的操作条件后，我们同样选用固含量为 10.46g/L ，氯离子浓度为 $2.48 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的料液，在 0.21MPa 的操作条件下，研究了 $0.15\ \mu\text{CA}$ 微滤膜对纳米 TiO_2 水合物的纯化能力和效率。实验的结果是：透过通量在 8h 内稳定在 $60.03\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 到 $94.57\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 之间，并且在持续 5h 的顶洗时间内 81.80% 的氯离子被除去。从透过通量和纯化效率看，微滤技术纯化纳米 TiO_2 水合物也是可行的。同样地，我们研究了 $0.15\ \mu\text{CA}$ 微滤膜的污染和清洗效果。SEM 结果表明纳米 TiO_2 水合物不仅在微滤膜表面形成疏松的滤饼层，而且在微滤膜孔道内也发生轻微堵塞。与超滤一样的是，采用物理清洗同样可以使微滤膜的透过通量得到接近 100% 的恢复，说明物理清洗对纳米 TiO_2 水合物在分离膜上形成的污染具有良好的清洗效果。

总之，我们首次研究了氯离子对纳米 TiO_2 结构性能的影响，并首次采用高分子分离膜对纳米 TiO_2 水合物进行纯化研究。采用两种制备方法和两种干燥方式，结果都表明纯化对优化纳米 TiO_2 的性能和应用具有重要的意义；超滤技术和微滤技术纯化纳米 TiO_2 水合物都是可行的。

关键词：纳米 TiO_2 ；纯化；膜分离

Application of Membrane Separation in Purification of Hydrated Titanium Dioxide Nanoparticles

Abstract

Titanium dioxide shows outstanding chemical stability, high refraction index, great ultraviolet absorptive and photochemical activity, which are expected to play important roles in pigments, catalysts and supports, ceramics, inorganic membrane, waster water purification and so forth. The titanium dioxide nanoparticles have large specific surface area and exhibit some special characteristics. However nanoparticles have a strong tendency to agglomerate in the presence of salts, especially during sintering processes, which leads to the decrease of the thermal stability and exerts influences on their applications. However, to our knowledge, the effects of chloride ion on the properties of titanium dioxide nanoparticles have not been reported in details.

In the first part of this paper, we report, for the first time, the influences of chloride ion on the structural properties of titanium dioxide nanoparticles. The nanosized titanium dioxide hydrates were prepared by means of neutralization of hydrolyzed titanium tetrachloride solution with urea and ammonia respectively. Subsequently, the precipitated titanium dioxide hydrates were filtered by ultrafiltration membrane. By controlling the conditions of the washing process, titanium dioxide hydrates with different chloride ion content were obtained. Titanium dioxide hydrates were dried either at 50 °C under vacuum or with the distillation process, and then calcined at 500 °C or 800 °C for 2 hours. SEM and XRD were used to characterize the size and the crystal structure of the titanium dioxide nanoparticles with different chloride ion content. At the same time, changes of the surface areas were studied by BET. The main results are summarized as follows:

(1) With urea as the precipitant, the effects of chloride ion on the calcined titanium dioxide nanoparticles have been investigated. The same results were showed when titanium dioxide nanoparticles dried either under vacuum or with distillation process. SEM shows that nanoparticles, whether calcined at 500 °C or 800 °C, become smaller with the decrease of chloride ion content. This should be mainly attributed to the fact that purification reduces the agglomeration during the calcining process. XRD shows that the anatase-rutile phase transition is affected by the content of chloride ion in titanium dioxide nanoparticles. Anatase and rutile phases coexist when urea is used as precipitant. The mass fraction of anatase increases with the decreasing of the chloride ion content. The mean crystallite sizes,

estimated by the Scherrer formula, for both anatase and rutile phases almost decrease with the decrease of the chloride ion content. When the content of chloride ion reduces, the BET surface areas of titanium dioxides increase, which is due to the decrease of the average sizes and the anatase-rutile transformation. In addition, the influence of chloride ion in nanosized titanium dioxide on the photocatalytic degradation of methylene blue has been investigated. The result is the rate of photocatalytic degradation increases with the decrease of the chloride ion content. All the results suggest that purification is significant for the optimum application of titanium dioxides.

(2) Using ammonia as the precipitant, we repeated the above experiments. We found that titanium dioxide nanoparticles prepared with ammonia only contain anatase phase. But so far as the structural properties of the titanium dioxide nanoparticles are concerned, the same conclusion can be reached. Namely, purification results in smaller particle sizes, smaller crystallite sizes and larger BET surface areas. Thus two preparation methods with different precipitants (urea or ammonia), two different sintering processes (vacuum or distillation) and two different calcination temperatures (500 °C or 800 °C) all lead to the same conclusion that purification is significant to achieve the optimum properties, which in turn has large influence on the application of the titanium dioxide nanoparticles.

The existence of chloride impurities strongly affects the properties of the titanium dioxide nanoparticles. Therefore, it is very important to develop new purification technology for the applications of the nanosized titanium dioxide hydrates. **In the second part** of this paper, we report, for the first time, our results on the applicability of ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) in the purification of nanosized titanium dioxide hydrates with the mean sizes of 30nm (TEM analysis). We show that low molecular weight component (ammonium chloride) is separated from nanoparticles by UF and MF. Proper membrane structure parameters and operating conditions have been optimized in order to obtain high permeate flux. And the separation abilities and efficiencies of UF and MF membranes have been investigated in the purification of titanium dioxide hydrate nanoparticles. The controlling of membrane fouling and membrane regeneration has also been discussed. The main results are summarized as follows:

Firstly, UF process was found to be feasible in the purification of nanosized titanium dioxide hydrates. The influences of membrane material and molecular weight cut off (MWCO) on the permeate flux of the titanium dioxide hydrate nanoparticles latices have been studied. The planar membranes used in UF process were made from PES with MWCO 30kDa, 50kDa and 100kDa, respectively. The results show that PES UF membranes with 50kDa have the highest permeate flux. Then, the permeate fluxes of the UF membranes with MWCO 50kDa made from PES, PAN and CA have been investigated, and the results show that PES UF membranes have the highest permeate flux. So the PES UF membranes with 50kDa have been used to study the proper operating conditions.

The permeate fluxes have been investigated in relation to the operating pressure, the feed concentration and the chloride ion content. At high pressure of 0.83MPa, the permeate flux is lowest because of the grave fouling. Reducing the pressure tends to increase the permeate flux. However, at the pressure as low as 0.21MPa, the permeate flux is not optimal. We found the proper pressure is 0.48MPa with an average permeate flux as high as $310.171\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. The relationship between the permeate flux and the feed concentration has also been investigated using the feed concentration of 3.104g/L, 6.208g/L and 12.416g/L respectively. We found that the permeate flux decreases with the increase of the feed concentration due to the precipitation of the titanium dioxide hydrate nanoparticles on the membrane surfaces and the permeate flux is the highest when the feed concentration is 3.104g/L. We have also studied the relationship between the permeate flux and the chloride ion content with the chloride ion content of $2.45 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, $2.48 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, and $2.47 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, respectively, and found that the permeate flux decreases as the chloride ion content is enhanced.

After found the optimum conditions to ensure the maximal permeate flux and purification degree, the ability of purification of nanosized titanium dioxide hydrates by PES UF membranes with MWCO of 50kDa has been investigated under the pressure of 0.48MPa. The feed concentration was 10.46g/L and the chloride ion content was $2.48 \times 10^{-3}\text{mol/L}$. The permeate flux was measured and the samples of permeate and feed were collected for analysis. Their conductivity was determined by using a conductivity microelectrode and a digital conductivity meter. And the chloride ion content was measured using an ionic activity meter. The sizes of the nanoparticles in the original solution as well as the retentate were determined by TEM. It was shown that the mean permeate flux has been maintained to be of $77\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ for 5 hours and 87.26% chloride ion has been separated from nanosized titanium dioxide hydrates using PES UF membranes for 8.5 hours. UF is, therefore, concluded to be feasible in the purification of the nanosized titanium dioxide hydrates. Fouling is a major problem in membrane separate application, which induces the deterioration of membranes and increases the treatment cost. The fouling and cleaning of PES UF membranes with MWCO 50kDa have been investigated. SEM shows that the fouling comes from the deposition of the titanium dioxide hydrates, leading to the decreasing of the permeate flux. Physical cleaning is effective to recover the permeate flux, leading to the membrane regeneration. All these works promote the industrialization of this purification process.

Secondly, MF was also found to be a feasible technology in the purification of nanosized titanium dioxide hydrates. We have studied the membrane material and the MF membrane pore sizes to ensure a maximal permeate flux. $0.15 \mu\text{m}$ CA MF membrane, $0.30 \mu\text{m}$ PVDF MF membrane and $0.30 \mu\text{m}$ CA MF membrane have been used. $0.15 \mu\text{m}$ CA MF membrane exhibits the highest mean permeate flux and the best stability. $0.15 \mu\text{m}$ CA MF membrane was then used to optimize the operation conditions, such as the operating pressure, the feed concentration and the chloride ion content. The results show that a lower pressure, a

lower feed concentration and a lower chloride ion content are preferred to reach a higher permeate flux.

After found the optimum conditions to ensure the maximal permeate flux and purification degree, the ability of purification of nanosized titanium dioxide hydrates by 0.15 μ CA MF membrane was investigated under the optimum pressure of 0.21MPa. The feed concentration was 10.46g/L and the chloride ion content was 2.48×10^{-3} mol/L. It was shown that the permeate flux was between 60.03L/m²·h and 94.57L/m²·h in 8h and 81.80% chloride ion was separated from nanosized titanium dioxide hydrate by 5 hours filtration with 0.15 μ CA MF membrane. Based on the observed permeate flux and purification efficiency, we conclude that MF is feasible in the purification of nanosized titanium dioxide hydrates. We have also studied the fouling and cleaning of 0.15 μ CA MF membrane. SEM shows that titanium dioxide hydrate deposition not only happens on the membrane surfaces but also in the membrane pores. In accord with PES UF with MWCO of 50kDa, physical cleaning was also found to be effective for a nearly full recovery of 0.15 μ CA MF membrane.

In conclusion, we have studied the effect of ammonium chloride on the structural properties of nanosized titanium dioxides. We report, for the first time, our results on the feasibility of membrane separate technology in the purification of nanosized titanium dioxide hydrates. Two different preparing methods and two different drying processes all suggest that purification is very important to achieve the optimum properties and for the application of titanium dioxides. UF and MF are both feasible in the purification of nanosized titanium dioxide hydrates.

Key words: Nanosized titanium dioxide; Purification; Membrane separation

目 录

第一章 绪 论	错误！未定义书签。
1.1 纳米 TiO ₂ 的研究概况	错误！未定义书签。
1.1.1 纳米 TiO ₂ 的制备方法	错误！未定义书签。
1.1.1.1 物理法制备纳米 TiO ₂ 粉体	错误！未定义书签。
1.1.1.2 化学法制备纳米 TiO ₂ 粉体	错误！未定义书签。
1.1.1.3 工业生产二氧化钛粉体的方法	错误！未定义书签。
1.1.2 纳米 TiO ₂ 的结构特征	错误！未定义书签。
1.1.3 纳米 TiO ₂ 的性能及应用现状	错误！未定义书签。
1.1.3.1 超微粒子固有的基本特性	错误！未定义书签。
1.1.3.2 光催化性能及应用	错误！未定义书签。
1.1.3.3 电导性能及其在光电转化方面的应用	错误！未定义书签。
1.1.3.4 紫外屏蔽性能及应用	错误！未定义书签。
1.1.3.5 颜色效应及应用	错误！未定义书签。
1.1.3.6 表面超双亲性及应用	错误！未定义书签。
1.1.4 展望	错误！未定义书签。
1.2 TiO ₂ 超细粉的洗涤纯化技术研究现状	错误！未定义书签。
1.3 膜分离技术的发展及应用现状	错误！未定义书签。
1.3.1 膜分离技术的发展及概况	错误！未定义书签。
1.3.2 超滤技术的应用现状	错误！未定义书签。
1.3.2.1 食品、发酵和医药工业	错误！未定义书签。
1.3.2.2 环境工程	错误！未定义书签。
1.3.2.3 高纯水的制备	错误！未定义书签。
1.3.3 微滤技术的应用现状	错误！未定义书签。
1.3.3.1 实验室中的应用	错误！未定义书签。
1.3.3.2 工业上的应用	错误！未定义书签。
1.3.4 对我国膜技术发展及应用的建议	错误！未定义书签。
1.4 纳米材料纯化的研究现状	错误！未定义书签。
1.5 本论文设想和创新性	错误！未定义书签。
参考文献	错误！未定义书签。
第二篇 氯化铵对纳米 TiO ₂ 结构性能的影响	错误！未定义书签。
引言	错误！未定义书签。
第二章 尿素为沉淀剂制备纳米 TiO ₂ 水合物及 氯离子对纳米 TiO ₂ 粉体结构性能影响的研究	错误！未定义书签。
第一节 实验部分	错误！未定义书签。
1.1 主要试剂	错误！未定义书签。

1.2 测试仪器及条件	错误！未定义书签。
1.3 纳米 TiO ₂ 水合物的制备	错误！未定义书签。
1.4 纳米 TiO ₂ 水合物干燥处理	错误！未定义书签。
1.5 纳米 TiO ₂ 粉体烧结热处理	错误！未定义书签。
1.6 光催化实验	错误！未定义书签。
第二节 结果与讨论	错误！未定义书签。
2.1 共沸蒸馏干燥处理	错误！未定义书签。
2.1.1 TiO ₂ 纳米微粒的形貌表征	错误！未定义书签。
2.1.2 TiO ₂ 纳米微粒的 X-射线粉末衍射(XRD)图	错误！未定义书签。
2.1.3 TiO ₂ 纳米微粒的比表面研究	错误！未定义书签。
2.2 真空干燥处理	错误！未定义书签。
2.2.1 TiO ₂ 纳米微粒的形貌表征	错误！未定义书签。
2.2.2 TiO ₂ 纳米微粒的 X-射线粉末衍射(XRD)图	错误！未定义书签。
2.2.3 TiO ₂ 纳米微粒的比表面研究	错误！未定义书签。
2.2.4 氯离子含量对纳米 TiO ₂ 光催化性能的影响	错误！未定义书签。
第三节 本章小结	错误！未定义书签。
第三章 氨水为沉淀剂制备纳米 TiO ₂ 水合物及 氯离子对纳米 TiO ₂ 粉体结构影响的研究	错误！未定义书签。
第一节 实验部分	错误！未定义书签。
1.1 主要试剂和测试仪器	错误！未定义书签。
1.2 纳米 TiO ₂ 水合物的制备	错误！未定义书签。
1.3 纳米 TiO ₂ 水合物干燥处理	错误！未定义书签。
1.4 纳米 TiO ₂ 粉体烧结热处理	错误！未定义书签。
第二节 结果与讨论	错误！未定义书签。
3.1 共沸蒸馏干燥处理	错误！未定义书签。
3.1.1 TiO ₂ 纳米微粒的形貌表征	错误！未定义书签。
3.1.2 TiO ₂ 纳米微粒的 X-射线粉末衍射(XRD)图	错误！未定义书签。
3.1.3 TiO ₂ 纳米微粒的比表面研究	错误！未定义书签。
3.2 真空干燥处理	错误！未定义书签。
3.2.1 TiO ₂ 纳米微粒的形貌表征	错误！未定义书签。
3.2.2 TiO ₂ 纳米微粒的 X-射线粉末衍射(XRD)图	错误！未定义书签。
3.2.3 TiO ₂ 纳米微粒的比表面研究	错误！未定义书签。
第三节 本章小结	错误！未定义书签。
本篇参考文献	错误！未定义书签。
第二篇 膜分离技术在纳米 TiO ₂ 水合物体系的纯化研究	错误！未定义书签。
引言	错误！未定义书签。
第四章 超滤膜在纳米 TiO ₂ 水合物体系的纯化技术研究	错误！未定义书签。
第一节 实验部分	错误！未定义书签。
1.1 实验设备与仪器	错误！未定义书签。

1.1.1 膜分离设备	错误！未定义书签。
1.1.2 测试仪器	错误！未定义书签。
1.2 实验材料	错误！未定义书签。
1.2.1 膜材料特性	错误！未定义书签。
1.2.2 试剂	错误！未定义书签。
1.2.3 纳米 TiO ₂ 水合物料液的性质	错误！未定义书签。
1.3 料液运行方式的影响	错误！未定义书签。
1.4 超滤膜特性的影响	错误！未定义书签。
1.4.1 截留分子量(MWCO)的影响	错误！未定义书签。
1.4.2 膜材料的影响	错误！未定义书签。
1.5 操作参数的影响	错误！未定义书签。
1.5.1 压力的影响	错误！未定义书签。
1.5.2 料液固含量的影响	错误！未定义书签。
1.5.3 氯离子浓度的影响	错误！未定义书签。
1.6 超滤膜在纳米 TiO ₂ 体系中的纯化应用	错误！未定义书签。
1.7 膜污染与膜清洗	错误！未定义书签。
1.7.1 膜污染与膜清洗实验	错误！未定义书签。
1.7.2 扫描电镜 (SEM) 分析	错误！未定义书签。
第二节 结果与讨论	错误！未定义书签。
2.1 料液运行方式的确定	错误！未定义书签。
2.2 超滤膜特性的影响	错误！未定义书签。
2.2.1 膜截留分子量(MWCO)的影响	错误！未定义书签。
2.2.2 超滤膜材料的影响	错误！未定义书签。
2.3 操作参数的影响	错误！未定义书签。
2.3.1 操作压力的影响	错误！未定义书签。
2.3.2 料液固含量的影响	错误！未定义书签。
2.3.3 氯离子浓度的影响	错误！未定义书签。
2.4 超滤膜在纳米 TiO ₂ 水合物体系中的纯化应用	错误！未定义书签。
2.5 膜污染与膜清洗	错误！未定义书签。
第三节 本章小结	错误！未定义书签。
第五章 微滤膜在纳米 TiO ₂ 水合物体系的纯化技术研究	错误！未定义书签。
第一节 实验部分	错误！未定义书签。
1.1 实验设备与仪器	错误！未定义书签。
1.1.1 膜分离设备	错误！未定义书签。
1.1.2 测试仪器	错误！未定义书签。
1.2 实验材料	错误！未定义书签。
1.2.1 膜材料特性	错误！未定义书签。
1.2.2 试剂	错误！未定义书签。
1.2.3 纳米 TiO ₂ 水合物料液的性质	错误！未定义书签。

1.3	微滤膜特性的影响	错误！未定义书签。
1.4	操作参数的影响	错误！未定义书签。
1.4.1	压力的影响	错误！未定义书签。
1.4.2	料液固含量的影响	错误！未定义书签。
1.4.3	氯离子浓度的影响	错误！未定义书签。
1.5	超滤膜在纳米 TiO ₂ 水合物体系中的纯化应用	错误！未定义书签。
1.6	膜污染与膜清洗	错误！未定义书签。
1.6.1	膜污染与膜清洗	错误！未定义书签。
1.6.2	环境扫描电镜 (ESEM) 分析	错误！未定义书签。
第二节	结果与讨论	错误！未定义书签。
2.1	微滤膜特性的影响	错误！未定义书签。
2.2	操作参数的影响	错误！未定义书签。
2.2.1	操作压力的影响	错误！未定义书签。
2.2.2	料液固含量的影响	错误！未定义书签。
2.2.3	氯离子浓度的影响	错误！未定义书签。
2.3	微滤膜在纳米 TiO ₂ 水合物体系中的纯化应用	错误！未定义书签。
2.4	膜污染与膜清洗	错误！未定义书签。
第三节	本章小结	错误！未定义书签。
本篇参考文献	错误！未定义书签。
结 论	错误！未定义书签。
致 谢		

第一章 绪 论

1.1 纳米 TiO₂ 的研究概况

纳米 TiO₂ 是一种重要的新型无机功能材料。由于其表面积大、熔点低、磁性强、光吸收性能好，特别是吸收紫外线的能力比普通 TiO₂ 强得多，使它在颜料^[1]、催化剂及载体^[2,3]、陶瓷^[4]、无机膜^[5]、废水处理^[6] 等众多方面具有广阔的应用前景。

1.1.1 纳米 TiO₂ 的制备方法

如何制备小粒径、窄分布、高活性的纳米 TiO₂，一直是各研究小组开展工作的重点之一。

1.1.1.1 物理法制备纳米 TiO₂ 粉体

物理法即利用物理方法来获得纳米粉体，常用的有构筑法（如气相冷凝）和粉碎法（如高能球磨法）。通过多种办法使物质蒸发或挥发成气相，并经特殊工艺冷凝（如液氮）成核得到纳米粉体，这就是气相冷凝法的原理。这种方法制备的粉体纯度高，颗粒大小分布均匀，尺寸可控。文献报道钛原子蒸汽与微量的氧反应得到氧化钛纳米晶粒，但这种方法本质上仍是化学法（钛原子与氧气反应），而且难以大规模生产。高能球磨法利用球磨机转动和振动时的巨大能量，将原料粉碎为纳米级颗粒。高能球磨法的优点是工艺简单、易实现连续生产，并能制备出常规方法难以获得的高熔点金属和合金材料的纳米粉体，缺点是颗粒大小不均匀，容易引进杂质。球磨法可以得到细的钛白粉，但所得粉体形状不规则，颗粒尺寸分布宽，也难以获得均匀的纳米粉体。

1.1.1.2 化学法制备纳米 TiO₂ 粉体

根据反应物的形态，化学法分成固相法、液相法和气相法。

固相间反应只能依靠固体颗粒之间混合来促进反应，因为固体之间的混合程度极粗糙，而且反应之后的颗粒还必须进行进一步的细微化。因而较少被采用来制备纳米微粒。此法^[7]存在能耗大、颗粒的粒径分布不均匀、易混入杂质、颗粒外貌不规则等缺点。

液相法是目前实验室和工业生产中较为广泛采用的方法。通常是让溶液中的不同分子或离子进行反应，产生固体产物。产物可以是单组分的沉淀，也可以是多组分的共沉淀。其涉及的反应也是多种多样的，常见的有：复分解反应、水解反应、氧化还原反应、络合反应、聚合反应等。适当控制反应物的浓度、反应温度和搅拌速度，就能使固体产物的颗粒尺寸达到纳米级。液相法具有设备简单、原料易得、产物纯度高、化学组成可准确控制等优点。

气相法中，制备的核心技术是反应气体如何成核，在很多情况下，这种生成过程是物理过程，可以根据需要引入化学反应。

下面主要介绍化学合成法中的沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法和气相沉积法。

1.1.1.2.1 沉淀法^[8-10]

沉淀法是液相法制备金属氧化物纳米微粒最早采用的方法。沉淀法基本过程是：可溶性化合物经沉淀或经水解作用形成不溶性氢氧化物、水合氧化物或盐类而析出，再经过滤、洗涤、煅烧，得到纳米粉末。沉淀法工艺简单、成本低、反应时间短、反应温度低，易于实现工业化生产。但是，沉淀物通常为胶状物，水洗、过滤较困难；所制备的纳米微粒易发生团聚，难于制备粒径小的纳米微粒；沉淀剂容易作为杂质混入产物之中。此外，还由于大量金属不容易发生沉淀反应，因而这种方法适用面较窄。

沉淀法又分为均相沉淀法和共沉淀法。均相沉淀法是利用某一化学反应，使溶液中的构晶离子自溶液中缓慢、均匀地释放出来。该法中不是加入

沉淀剂使之立刻与被沉淀组分发生反应，而是通过化学反应使沉淀剂在整个溶液中缓慢生成，因而，只要控制好沉淀剂的生成速度，就可避免浓度不均匀现象，使过饱和度控制在适当范围内，从而控制粒子的生长速度，获得粒度均匀、致密，便于洗涤、纯度高的纳米粒子。其特点是不会引入其他杂质，同时也避免了沉淀反应的局部不均匀性。此法合成的超细粉体纯度高、粒径小且均匀，比直接沉淀法和共沉淀法更有前途。

沉淀法在氧化钛超细粉体制备中占有重要的地位。以醇钛盐、四氯化钛、硫酸钛或其他含钛无机物为前驱体，严格控制工艺参数和制备条件，可以制得性能良好的氧化钛粉体。沉淀法制备氧化钛的过程既包括水解反应又包括沉淀反应的复杂过程。由于过程的复杂性，很多研究者对影响因素进行了研究^[11-14]，但目前有些因素的影响还不是很清楚。

1.1.1.2.2 水热法^[15,16]

水热法是在密闭的容器中以水作为反应介质，在一定温度和水的自身压强下，原始混合物进行反应的一种湿化学合成法。水热法制备 TiO_2 粉体在高温高压下一次完成，无需后期的晶化处理，所制得的粉体具有晶粒发育完整、晶粒尺寸小且分布均匀、无团聚等特点。水热过程的重要参数主要有溶液的 pH 值、溶液浓度、水热温度和反应时间等，可通过选择反应条件及有机溶剂来控制产物的晶粒大小和比表面积。温度对成核速度及粒径大小有很大影响。理论上说，温度越高，越有利于生成小粒径粒子；压强提高会提高成核速率，有利于生成小粒径的粉体。水热法最吸引人的地方是可用于制备金红石、锐钛矿和板钛矿等多种晶型的二氧化钛。制备出高纯度的板钛矿相是水热法合成二氧化钛的特色之一。Nagase^[17]和 Zheng^[18]等人用水热法制备了纯度较高的板钛矿相 TiO_2 ，前者是在弱碱条件下处理无定形的二氧化钛得到，后者则用碱调节溶液的 pH 值，再经水热处理得到板钛矿相。

1.1.1.2.3 溶胶—凝胶法^[19-21]

溶胶—凝胶法是二十世纪 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库