

不锈钢基体上 TiO_2 陶瓷膜的制备

李忠宏¹, 仇农学², 杨祖培³, 杨公明⁴

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨陵 712100; 2 陕西师范大学食品科学与工程系, 西安 710062;
3 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062; 4 华南农业大学食品学院, 广州 510642)

摘要: 作者对不锈钢基体上 TiO_2 陶瓷膜的制备技术进行了探索。试验以304不锈钢片为基体, 采用溶胶-凝胶法在其表面制备 TiO_2 陶瓷膜层, 探讨了溶胶的浓度、pH值、黏合剂和烧结温度对 TiO_2 膜层形貌的影响, 并利用X射线衍射技术(XRD)研究了膜层的物相结构。结果表明, 添加1%的聚乙烯醇(PVA 1750)黏合剂于浓度0.07M、pH 2.0的溶胶中制得涂膜液, 用该涂膜液浸涂304不锈钢片, 干燥后于600℃烧结, 可以得到均匀的片状结构 TiO_2 陶瓷膜, 经XRD分析, 该膜层以金红石相为主, 另含少量锐钛矿相; 添加0.3%的甲基纤维素(MC)黏合剂于浓度0.07M的溶胶中, 用该溶胶浸涂304不锈钢片, 干燥后于700℃烧结, 得到纯金红石相的颗粒状 TiO_2 陶瓷膜层。添加两种不同黏合剂的溶胶均可在不锈钢表面形成连续的 TiO_2 陶瓷膜层, 但两者的添加量不同, 需要的烧结温度也不同, 所得的物相结构及形貌亦不同。两种不同形貌的片状及颗粒结构之间分别形成较为均匀的孔隙, 可以作为过滤时的截留孔。

关键词: 金属膜; 陶瓷膜; 不锈钢基体; TiO_2 陶瓷膜; 膜分离; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O 484.5; O 658.6; TG 148

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)09-0001-06

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

Li Zhonghong, Qiu Nongxue, Yang Zupai, et al. Fabrication of TiO_2 ceramic membrane on stainless steel substrates[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(9): 1- 6 (in Chinese with English abstract)

0 引言

膜分离技术是20世纪开发成功的新型、高效、精密的分离技术, 广泛应用于电子、食品、环保、化工、冶金、医药、生物、能源、石油、仿生等领域^[1]。在膜科学技术领域中, 开发较早的膜材料是有机高分子聚合物膜, 即有机膜。有机膜的热稳定性和抗腐蚀性差、不易清洗、寿命短。随后出现的无机陶瓷膜的热稳定性和抗腐蚀性比有机膜好, 然而基于陶瓷基体其脆性太大, 使用中容易发生突然损坏^[2]。20世纪90年代, 美国研制成功了一种以多孔不锈钢为基体、 TiO_2 陶瓷为膜层材料的SCEPTER[®]金属膜^[3-6], 不锈钢基体赋予了这种膜很高的强度和良好的机械加工性, 是迄今为止性能最好的膜材料之一, 被誉为开创了膜分离技术的新纪元^[7]。世界最大的化工设备生产商GEA公司的过滤分公司和美国的Graver公司(SCEPTER[®]金属膜管供应商)联手, 把金属膜分离设备向欧洲市场推广^[8]。

国外对陶瓷膜的研究和报道较多。法国是无机膜研制较早的国家之一, 其研究人员对陶瓷膜的制备及其应用进行了大量的研究^[9,10], 生产的陶瓷膜分离设备已于20世纪80年代初期成功地应用于法国的奶业、饮料以及著名的葡萄酒工业中; 日本也对陶瓷膜的制备技术及

其分离性能进行了大量的研究和报道^[11-13]; 德国报道了在 Al_2O_3 陶瓷基体上通过表面修饰来制备多层 TiO_2 膜层^[14,15]; 新加坡学者在中空 Al_2O_3 纤维膜壁直接沉积 TiO_2 膜^[16]。尽管这些学者成功地在陶瓷基体上制备了陶瓷膜, 而且有些陶瓷膜也成功的应用于生产, 但是对多孔金属膜的制备技术所见报道不多。最近, 韩国学者在多孔不锈钢基体上用溶胶-凝胶法制备了 SiO_2 膜层来分离 H_2 和 N_2 ^[17]。该陶瓷膜层由三层组成, 第一层是利用溶胶法在多孔不锈钢基体上制备了大颗粒的 SiO_2 膜以修饰不锈钢的表面缺陷, 然后在大颗粒的 SiO_2 膜上制备 Al_2O_3 膜, 最后用聚合法制备了小颗粒的 SiO_2 顶膜。该膜层的形貌欠佳, 同时膜层的热稳定性也不好, 当工作温度超过250℃时候, 膜对 H_2 和 N_2 的分离功能就会丧失。

国内对无机陶瓷膜的研究, 以南京化工大学无机膜研究所为代表, 经过“863”、“十五”项目的资助, 已经成功地研制了 Al_2O_3 、 ZrO_2 等陶瓷膜, 部分也已实现产业化^[18], 但是对于多孔金属膜的研究报道甚少; 唯有20世纪90年代, 田茂东^[19]和 Huang 子安^[20]两位学者在多孔钛基体上用溶胶-凝胶法试制了多孔 SiO_2 陶瓷膜层, 这是国内对多孔金属膜制备技术进行的最早报道, 但未见后续报道; 用于生产的只有进口美国的SCEPTER[®]膜, 由上海凯能、南京凯米、北京嘉世等公司引进制造, 其设备已经在部分生物制品、医药和食品工业领域推广应用。

TiO_2 陶瓷膜层具有优异的分选功能^[14-16], 但是以往的研究大都是基于陶瓷基体, 陶瓷基体自身的脆性导致了陶瓷膜的强度较差。本工作以金属304不锈钢为基体, 采用溶胶-凝胶法在其表面制备 TiO_2 陶瓷膜层, 探索在金属基体上陶瓷膜的成膜性能和影响膜层形貌的因素, 为在多孔金属基体上制备多孔 TiO_2 陶瓷膜提供

收稿日期: 2004-08-26 修订日期: 2005-05-21

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA501A); 西北农林科技大学2004科研专项(04ZM056)

作者简介: 李忠宏(1971-), 男, 陕西彬县人, 讲师, 博士生, 农业机械化工程专业农产品深加工新技术及设备方向。杨凌 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 712100。Email: lizhhsteve@163.com

通讯作者: 仇农学, 教授, 博士生导师, 杨凌 陕西师范大学食品科学与工程学院, 710062。Email: nxqiu@snnu.edu.cn

理论和实践依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

钛酸正丁酯、无水乙醇、盐酸、聚乙烯醇(PVA 1750)和甲基纤维素(MC),均为分析纯;去离子水。

基体材料: 10 mm × 10 mm × 1 mm 的 304 不锈钢片,依次用氢氧化钠、盐酸溶液清洗,并用去离子水清洗至中性,然后用无水乙醇清洗,晾干备用。

TiO_2 溶胶的制备^[21-24]: 按 $\text{Ti}(\text{OBU})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 、 $\text{EtOH} = 1 : 300 : 1.2 : 2 \text{ mol/mol}$ 制备。将钛酸四正丁酯和乙醇充分混合,逐滴加入剧烈搅拌的去离子水中,得到米黄色悬浮液,向悬浮液中加入 HNO_3 后于 60 °C 溶胶至透明。透明的溶胶经过滤、稀释、调节 pH 值并添加黏合剂 PVA 或 MC 后陈化 24 h 得到涂膜液;用浸涂法涂膜,干燥后的膜片于程序控温炉中烧结;剩余的涂膜液在室温下放置使其凝胶化,取出部分凝胶做热重-差热分析,其余凝胶随膜片在相同条件下烧结制成 TiO_2 陶瓷粉体,作为 X 射线衍射(XRD)技术分析的样品。

1.2 试验方法

采用德国耐驰公司的 STA-409 综合热重分析仪对干凝胶进行热重-差热(TG- DTA)分析;采用日本理学 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)分析 TiO_2 粉体的物相结构;用 HITACHI-570 扫描电镜观察膜的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 干凝胶的 TG- DTA 分析

TiO_2 陶瓷膜片的最低烧结温度由干凝胶的热重-差热曲线即 TG- DTA 曲线(图 1)来确定。由图 1 可以看出,110、252 和 503 处 DTG 曲线各有一失重峰,对应 TG 曲线有三个失重平台;110 °C 时的失重峰估计为水分和有机物吸热挥发引起;252 °C 时的失重峰为黏合剂的燃烧分解所致;503 °C 的失重峰对应着 TiO_2 由无定形转变为锐钛矿相,在这个温度下 DTA 曲线有一放热峰,表明晶相转变过程中会放出热量^[25]。在约 540 °C 以后,曲线接近水平,表明由锐钛矿向金红石相转变过程中的热效应和质量变化不大。由 TG- DTA 曲线分析可知,要得到具有一定晶形的 TiO_2 陶瓷膜,应将烧结温度控制在晶形转变温度 503 °C 以上。

2.2 膜层形貌分析

陶瓷膜的微观形貌能够直观地反映膜层的孔隙形状和大小,这些孔隙是与过滤性能直接相关的形貌特征。孔隙的形貌与制备陶瓷膜层所使用的溶胶浓度、pH 值、黏合剂的种类和添加量以及陶瓷膜的烧结温度都有密切的关系。所以,试验以溶胶浓度、pH 值、黏合剂和烧结温度为因素,以电子显微镜下的膜层形貌为指标,寻找各参数的最优值。

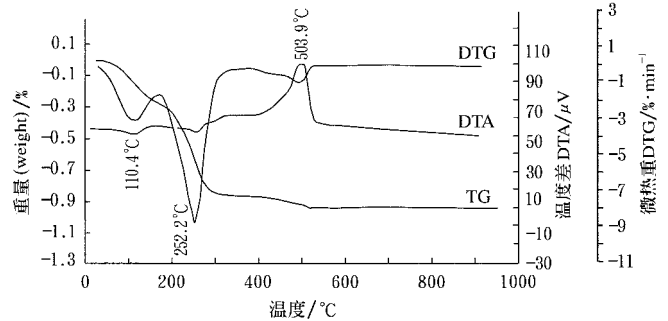


图 1 干凝胶的 TG- DTA 图谱

Fig. 1 TG- DTA patterns of dry gel

2.2.1 浓度对膜层形貌的影响

以 1.1 中的方法制备原胶,然后将原胶稀释成 0.1 M、0.07 M 和 0.007 M 三个浓度。取各浓度的溶胶两份,一份中添加黏合剂 PVA,另一份添加黏合剂 MC,得到两个黏合剂系列、三个浓度梯度的涂膜液。用这些涂膜液浸涂 304 不锈钢片,干燥后分别于 600 °C 和 700 °C 下烧结(添加 PVA 的膜片于 600 °C 烧结,添加 MC 的在 700 °C 烧结)所得的膜层形貌如图 2 所示。

对比图 2 中的膜层形貌可以看出:0.007 M、添加 PVA 的溶胶所得膜层呈不清晰的颗粒和针状结构混杂的形貌(图 2a),膜层开裂严重,表面不平整,几乎没有孔;0.07 M 溶胶所得的膜层呈清晰的片状结构(图 2b),片状结构之间形成较为均匀的孔,孔径约 300~700 nm;0.1 M 的溶胶所得的膜层几乎完全脱落(图 2c)。0.007 M、添加 MC 的溶胶所得膜层结构亦模糊不清(图 2d),似有一些小颗粒,但是小颗粒间没有形成明显的边界;0.07 M 的溶胶所得膜层呈清晰的颗粒状形貌(图 2e),颗粒粒径约 3~5 μm。当浓度为 0.1 M 时(图 2f),开裂严重,而且颗粒黏合在一起,无孔出现。上述对比可知:当浓度太小,膜层中的片状或颗粒状结构形成不完全,膜层出现裂纹、不平整等缺陷的几率增加,成膜性变差;同样浓度太大时,膜层出现开裂、不平整、不连续的可能性增加,孔少或无孔,更有甚者会造成膜层大片脱落。综上所述,两种黏合剂成膜的合适溶胶浓度均为 0.07 M。

2.2.2 溶胶 pH 值对膜层形貌的影响

对于添加 PVA 的溶胶,取 0.07 M 的溶胶三份,分别用盐酸溶液调整其 pH 值为 1.0、2.0 和 3.0,涂膜后于 600 °C 下烧结,所得膜层形貌见图 3。由图可知:pH 值为 1.0 时,膜层表面的片状结构较少(图 3a),而 pH 值为 2.0 和 3.0 时的片状结构较为浓密(图 3b, c),但 pH 值为 3.0 的膜层表面开裂程度明显比 1.0 和 2.0 的大。这是因为 pH 值主要影响溶胶的缩聚反应速度,pH 值越小,缩聚反应的速度就越小,形成的网状聚合物少,导致片状结构减少^[26];H. Hyun 的研究^[27]表明,溶胶的 pH 值越大,干燥或热处理过程中膜层常会破裂,从而产生裂纹。综合考虑,适合的 pH 值取约 2.0。

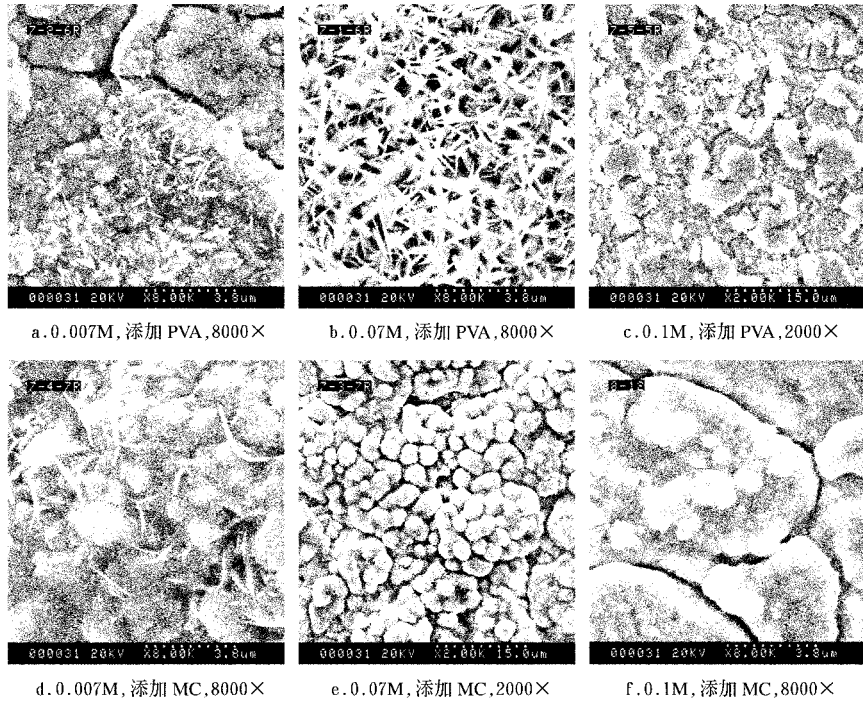


图2 不同浓度下的膜层形貌

Fig 2 Morphologies under different concentration

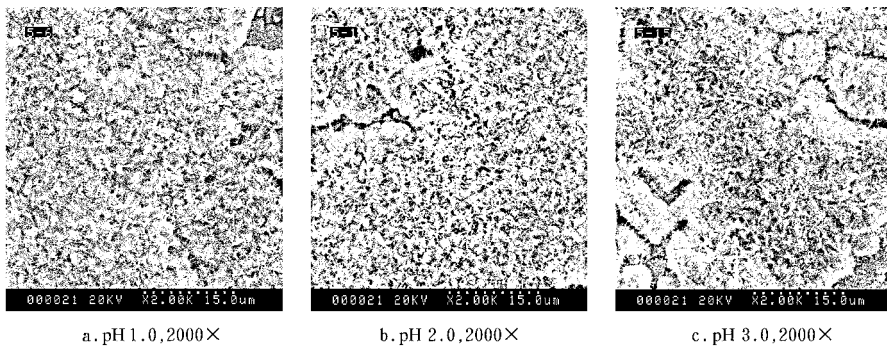


图3 不同pH 值下的膜层形貌

Fig 3 Morphologies under different pH values

2.2.3 黏合剂对膜层形貌的影响

黏合剂对膜层形貌的影响包括黏合剂的种类和添加量。

取0.07M 的溶胶分别添加1%、3% 的PVA 制成涂膜液,膜片于600℃ 下烧结,膜层形貌如图4。当添加1% 的PVA 时,膜层形貌呈清晰的片状结构(图4a),但当添加量增加到3% 时,膜层呈石板状,石板状结构内部有零星的片状结构(图4b);当减少PVA 的添加量时,溶胶的黏度过小,导致膜层出现裂纹等缺陷的可能性加大。所以,适宜的PVA 添加量为1%。

取0.07M 的溶胶分别添加0.1% 和0.3% 的MC 制成涂膜液,膜片于700℃ 下烧结,所得的膜层形貌如图5所示。当添加量为0.1% 时,膜层呈颗粒状形貌(图5a),粒径约3~ 5 μm,颗粒聚集严重,膜层表面凹凸不平,这是由于颗粒没有被充分分散。增加MC 的添加量到0

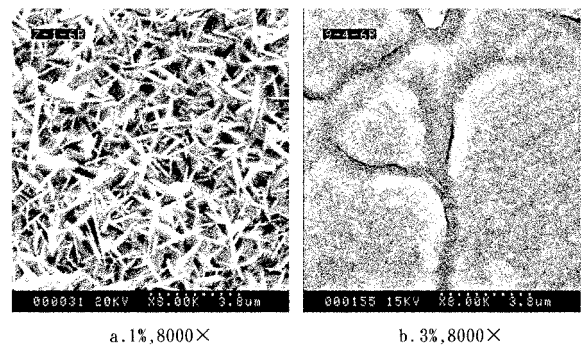


图4 不同PVA 添加量所得的膜层形貌

Fig 4 Morphologies under various amounts of PVA

3% 时,得到的膜层表面较为平整,裂纹少(图5b),且颗粒已被充分分散,颗粒粒径约300~ 600 nm,当再增加

MC 的添加量时, 溶胶的黏度过大, 导致涂膜困难, 且凝胶层薄厚差异非常大。所以, MC 的合适添加量约为 0.3%。

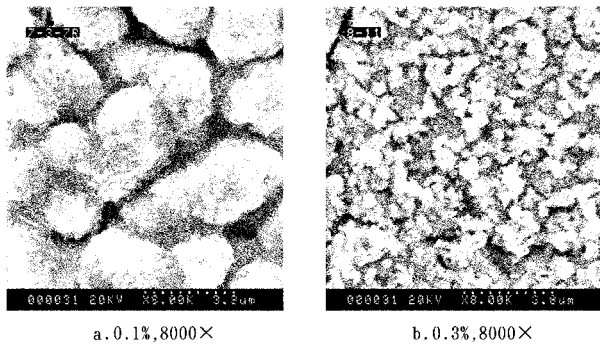


图5 不同MC 添加量所得的膜层形貌

Fig 5 Morphologies under various amounts of MC

不同的黏合剂得到了不同的膜层形貌, 原因可能与两种黏合剂自身的链状结构和性质有关。PVA 具有严格的线性结构(结构简式如图6a), 分子链上大量的羟基使其具有高度的亲水性, 在溶胶中仍然保持其长链状结构, 通过 PVA 长链桥联作用, 使 TiO_2 溶胶缩聚反应沿着 PVA 的长链方向优势明显, 得到的 TiO_2 膜层为片状形貌。当溶胶的浓度较小且 PVA 添加量较少时, 干凝胶呈白色的长丝或片状, 证明上述推测可能成立。而 MC (结构式如图6b) 由于含有一定量的疏水性基团, 所以在溶胶中中链可能大部分发生卷曲, 使缩聚反应在

长链包裹的小范围内部进行, 所得的膜层呈现颗粒状形貌。添加 MC 的溶胶如长时间放置, 在烧杯底部会出现一些小的白点状沉积物, 证明上述推测也可能成立。

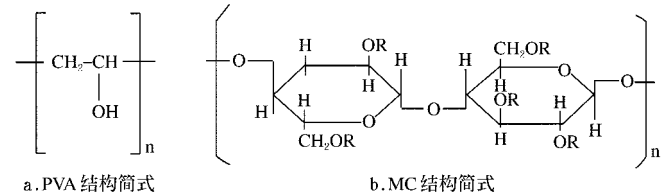


图6 PVA (a)和MC (b)的结构简式

Fig 6 Molecular formulas of PVA (a) and MC (b)

2.2.4 烧结温度对膜层形貌的影响

取 0.07M 的溶胶两份, 一份添加 1% 的 PVA, 另一份添加 0.3% 的 MC 制成涂膜液, 对于添加 PVA 的溶胶按 2.2.2 调节 pH 值约 2.0, 干燥后的膜片在不同的温度下烧结, 膜层形貌见图 7。添加 PVA 的膜片于 600 °C 下烧结时, 所得的膜层呈清晰的片状结构(图 7a), 片状结构间形成较为均匀的孔隙; 在 500 °C 下烧结(图 7b)时, 膜层呈非晶态形貌, 且开裂严重, 没有孔隙; 700 °C (图 7c) 下烧结的膜层颗粒部分熔化, 膜层呈膏糊状, 局部有残留的不清晰的片状结构, 膜层中亦没有孔隙。所以, 烧结温度太低, 片状 TiO_2 不能形成, 膜层无孔隙; 而烧结温度太高, 会导致片状结构熔化、黏合, 膜层呈现膏糊状, 亦无孔隙。所以, 对于添加 PVA 的涂膜液, 其膜片适宜的烧结温度为 600 °C。

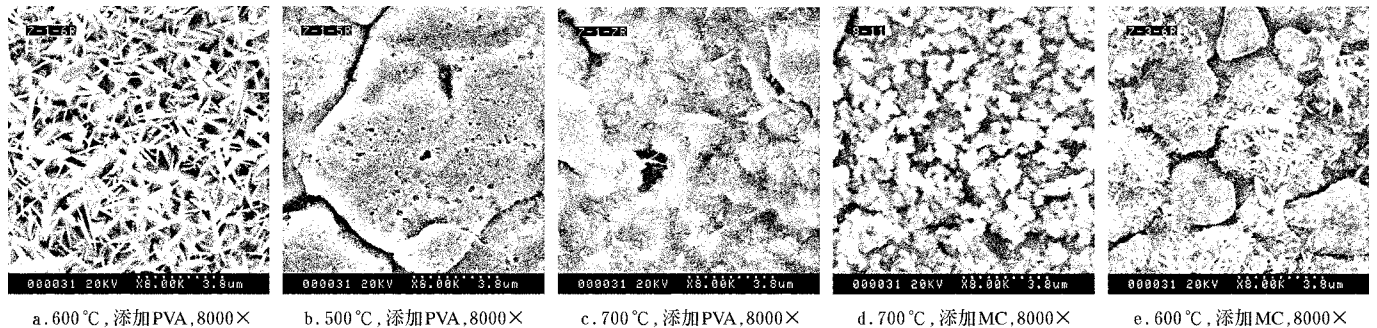


图7 不同烧结温度下的膜层形貌

Fig 7 Morphologies at different sintering temperatures

添加 MC 的膜片于 700 °C 下烧结, 膜层呈清晰、均匀的颗粒状形貌(图 7d), 颗粒间存在小的孔隙, 而在 600 °C (图 7e) 下烧结所得的膜层开裂严重, 似石块状, 没有形成颗粒形貌。可见烧结温度不足, 颗粒结构未能形成。所以, 对于添加 MC 的涂膜液, 其膜片适宜的烧结温度为 700 °C。

图 7 中的 a 和 c 两个膜层均有较为均匀的孔隙, 这些孔隙可以作为过滤时的截留孔, 为此, 对膜层的物相结构用 XRD 进行分析, 样品为干凝胶随膜片在相同条件下热处理得到的粉体, 其图谱如图 8 所示。

由图 8 可知: 600 °C 烧结时, 膜层中不但含有金红石, 而且含有锐钛矿, 为两相的混合物, 经过计算得两者

的含量分别为 90.96% 和 9.04%; 而 700 °C 烧结所得的膜层为纯的金红石相。表明添加 PVA 并于 600 °C 下烧结的片状膜层存在两相结构, 而添加 MC 并于 700 °C 下烧结的颗粒状膜层只存在纯的金红石相。

3 结论

采用溶胶-凝胶法在 304 不锈钢基体上制备了两种不同形貌的 TiO_2 陶瓷膜层, 通过研究可得到以下结论:

1) 溶胶浓度对膜层形貌影响较大。浓度太小, 膜层中的片状或颗粒状结构形成不完全, 膜层出现裂纹、不平整等缺陷的几率增加, 成膜性差; 浓度太大时, 膜层出

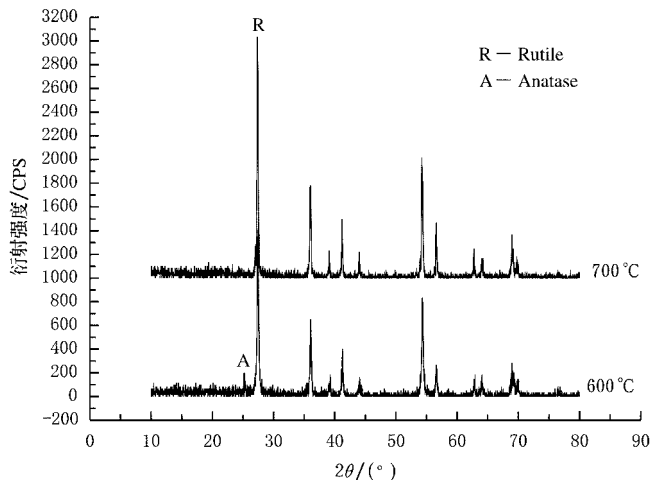


图8 不同温度下烧结粉体的XRD 图谱

Fig 8 XRD spectra of powders sintered at different temperatures

现薄厚不均, 开裂的可能性增加, 甚至会造成膜层大片脱落, 成膜性亦差, 本研究得到两种黏合剂成膜时的合适溶胶浓度均为0.0M;

2) 对于添加PVA的溶胶, 其pH值对膜层形貌有影响。若pH值太小, 膜层中的片状结构会减少, 当增大pH值, 干燥或热处理过程中膜层会破裂, 本研究得到的合适pH值约2.0;

3) 黏合剂的种类和添加量都对膜层的形貌有影响。添加PVA所得的膜层形貌呈片状, 添加MC的呈颗粒状; 添加量对膜层形貌的影响表现在以下方面: 增大添加量, 溶胶黏度会增加, 导致涂膜困难, 同时增加了膜层薄厚不均和脱落的机率; 减少添加量又会使溶胶黏度过小, 致使膜层在干燥和烧结过程中产生裂纹。本研究得到PVA和MC的合适添加量分别为1%和0.3%。另外, 黏合剂的种类对膜层的烧结温度亦有影响。添加PVA的膜层合适的烧结温度为600, 添加MC的为700。

4) 烧结温度最终决定膜层形貌。烧结温度太低, 膜层中的片状或颗粒状结构形成不完全; 烧结温度太高, 膜层中的片状或颗粒状结构熔化, 膜层呈模糊不清的膏糊状, 且几乎没有孔隙存在。在600下烧结添加PVA的膜片和在700下烧结添加MC的膜片均可得到较为均匀的孔隙。

添加PVA和MC两种黏合剂的溶胶均能够在304不锈钢表面形成连续的 TiO_2 陶瓷膜层, 但两者的添加量、膜层所需的烧结温度不同, 所得的物相结构及形貌亦不同; 两种不同形貌的结构之间有较为均匀的孔隙, 可作为膜分离时的截留孔。

[参 考 文 献]

[1] 王从厚, 吴明. 国外膜工业发展概况[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(1): 65-72.
[2] 朱科学, 周惠明. 陶瓷膜分离技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品科技, 2002, (5).

[3] John J P, Regina S P. Filtration studies of selected anionic dyes using asymmetric titanium dioxide membranes on porous stainless-steel tubes[J]. J Membr Sci, 1995, 101: 67-81.
[4] Young-Beom Kim, Kisay Lee, Jung-Hoon Chung. Optimum cleaning-in-place condition for stainless steel microfiltration membrane fouled by terephthalic acid solids[J]. J Membr Sci, 2002, 209, 233-240.
[5] Graver. Stainless Steel Cross-Flow Membranes for Extreme Process conditions [EB/OL]. <http://www.gravertech.com/products.htm>.
[6] Eurodia Industries. Microfiltration with sintered stainless steel sceptor cross-flow membranes from Graver Technologies, Inc [EB/OL]. <http://www.eurodia.com/html/tech.html>.
[7] Business Communications Co. Membrane Technology: A New Era [EB/OL]. <http://www.mindbranch.com/catalog/product.jsp?code=R2-483>.
[8] GEA. GEA Filtration and Graver Technologies Join Hands [EB/OL]. http://www.geafiltration.com/html/new_s/new_s_events.html.
[9] Olga Pachtová, Izumi Kumakiri, Milan Kocirik, et al. Dynamic desorption of adsorbing species under cross membrane pressure difference: a new defect characterisation approach in zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2003, 226, 101-110.
[10] Cédric Boissière, Marco U. Martines, André Larbot, et al. On the specific filtration mechanism of a mesoporous silica membrane, prepared with non-connecting parallel pores[J]. J Membr Sci, 2005, 251, 17-28.
[11] Toshinori Tsuru, Daisuke Hironaka, Tomohisa Yoshioaka, et al. Effect of divalent cations on permeate volume flux through porous titania membranes[J]. Desalination, 2002, 147: 213-216.
[12] Toshinori Tsuru, Takashi Sudoh, Tomohisa Yoshioaka, et al. Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica-zirconia membranes[J]. J Membr Sci, 2001, 185, 253-261.
[13] Norikazu Nishiyama, Dong Huy Park, Akihiro Koide, et al. A mesoporous silica (MCM-48) membrane: preparation and characterization[J]. J Membr Sci, 2001, 182, 235-244.
[14] Tim Van Gestel, Bart Van der Bruggen, Anita Buekenhoudt, et al. Surface modification of Al_2O_3/TiO_2 multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents[J]. J Membr Sci, 2003, 224, 3-10.
[15] Tim Van Gestel, Carlo Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, et al. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability[J]. J Membr Sci, 2002, 207, 73-89.
[16] Shaomin Liu, Keli. Preparation TiO_2/Al_2O_3 composite hollow fibre membranes[J]. J Membr Sci, 2003, 218, 269-277.
[17] Dong-Wook Lee, Yoon-Gyu Lee, Bongkuk. Sea Improvement in thermal stability of stainless steel supported silicamembranes by the soaking-rolling method[J]. J Membr Sci, 2004, 236, 53-63.

- [18] 南京工业大学膜科学技术研究所主页 南京工业大学膜科学技术研究所承担项目 [EB/OL]. <http://mst.njut.edu.cn/chinese/mst/lingyu.html>
- [19] 田茂东, 王立秋, 张守臣. 用溶胶-凝胶法在烧结多孔金属基体上负载 SiO_2 [J]. 大连理工大学学报, 1999, 39(1): 49-52
- [20] 黄子安, 钟春龙, 钟邦克. 以多孔钛片为载体的 SiO_2 膜的制备和表征 [J]. 硅酸盐通报, 1997(5).
- [21] I Voigt, G Fischer, P. Puhlfür, M. Schleifenheimer. TiO_2 -NF membranes on capillary supports [J]. Separation and purification Technology, 2003, 32, 87-91.
- [22] Puhlfür P, Voigt A, Weber R, et al. microporous TiO_2 membranes with cut off < 500 Da [J]. J Membr Sci, 2003, 174, 123-133
- [23] R. Suresh Singh · Craig A. Grimes, Elizabeth C. Dickey. Fabrication of nanoporous TiO_2 films through Bénard-Marangoni convection [J]. Mat Res Innovat, 2002, 5: 178-184 (Springer-Verlag 2002).
- [24] Wu Liqun, Pei Huang, Nanping Xu, et al. Effects of sol properties and calcinations on the performance of titania tubular membranes [J]. J Membr Sci, 2000, 173, 263-273
- [25] 闫鹏飞, 王建强, 施龙, 等. TiO_2 纳米粉制备的热处理添加研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2001, 18(3).
- [26] 杨隽, 许定刊, 张启超. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛微粉体 [J]. 中国粉体技术, 1999, 5(5): 28-30
- [27] 韦奇, 张术根, 王大伟. Sol-Gel 法制备无机陶瓷膜研究新进展 [J]. 中国陶瓷, 2001, 18(3).

Fabrication of TiO_2 ceramic membrane on stainless steel substrates

Li Zhonghong¹, Qiu Nongxue², Yang Zupei³, Yang Gongming⁴

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry Yangling 712100, China; 2. Department of Food Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

3. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

4. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract Metallic membranes were gradually used in filtration and separation because of their high strength compared with organic and inorganic membranes; however, less reports about their preparation technology were found. In this work, the fabrication technology was studied. Sol-Gel method was used to fabricate TiO_2 ceramic membranes on 304 stainless steel substrates (SU S). Some factors, such as concentration, pH value of the sol, binders and sintering temperature were explored. Two type binders (polyvinyl alcohol (PVA) and methyl cellulose (MC)) were used to prepare casting solutions. One casting solution marked as 1# was prepared by adding 1% PVA into 0.07M sol and adjusting its pH value to 2.0, the other marked as 2# was prepared by adding 0.3% MC into 0.07M sol, 304 SU S pieces were then dip-coated into the solutions. The dried pieces dip-coated into 1# solution were sintered at 600 °C and those dip-coated into 2# were sintered at 700 °C. A flake-like morphology and a grain-like morphology were obtained, respectively. Besides, the XRD results showed that the anatase and rutile phase existed in the membrane with flake-like morphology and the pure rutile phase was obtained in the membrane with grain-like morphology. Both of the casting solutions were able to form continuous TiO_2 membranes on 304 SU S. The obtained two types of morphologies existed pores which can be used to filtrate. The results show that sol-gel method is a promising method to obtain membranes with pores on metal substrates.

Key words: metallic membrane; ceramic membrane; stainless steel substrate; titanic membrane; membrane filtration; Sol-Gel method