

水相溶胶路线制备钇掺杂 ZrO_2 纳滤膜及其分离性能研究

笪晓薇, 邱鸣慧, 范益群

(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 210009)

摘要: 以氧氯化锆为前驱体, 采用环境友好的水相溶胶路线制备出完整无缺陷的管式钇掺杂的 ZrO_2 (YSZ)纳滤膜。并考察了溶胶粒径, 材料晶型与孔结构的关系。结果表明: 前驱体浓度越低, 所制备的溶胶粒径越小, 经 400°C 煅烧得到的粉末中单斜相含量越高, 堆积孔径增大; 向 ZrOC_2O_4 溶胶中添加 8mol% 钇, 有效抑制了 ZrO_2 四方相向单斜相的转变, 延缓晶粒生长, 同时防止膜层开裂。经纳滤测试表明, 实验制备的 YSZ 纳滤膜对 PEG 的截留分子量为 860 Da, 纯水渗透率为 $200 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。实验还详细考察了 YSZ 纳滤膜在 $\text{pH}=6$, 压力 0.8 MPa 的条件下对 NaCl 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 和 MgCl_2 4 种溶液的截留性能, 结果显示 YSZ 纳滤膜对 0.005 mol/L CaCl_2 和 MgCl_2 溶液的离子截留率分别达到 65% 和 78%。

关键词: 氧化锆; 纳滤膜; 溶胶-凝胶; 离子截留

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fabrication and Characterization of Y-doped ZrO_2 Nanofiltration Membranes by Aqueous Sol-Gel Process

DA Xiao-Wei, QIU Ming-Hui, FAN Yi-Qun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Crack-free tubular yttria-stabilized-zirconia (YSZ) nanofiltration membranes was fabricated *via* an aqueous Sol-Gel process, using zirconium oxychloride as precursor and water as solvent. This procedure was completely free of organic solvent and thus was environmentally friendly. The influences of precursor concentration and calcination temperature on the particle size of sols, crystal and pore structure were investigated. The results revealed that the sol prepared with lower precursor concentration and calcined at 400°C , has higher content of monoclinic phase, thus leading to the increase of pore size. Subsequently, addition of 8mol% yttrium into the sol inhibits phase transformation from tetragonal to monoclinic and grain growth, as well as avoid membrane cracking. In addition, retention experiment result shows that the YSZ nanofiltration membrane exhibits a molecular weight cut-off (MWCO) of 860 Da and a water permeability of $200 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$. Furthermore, ions retention properties of YSZ nanofiltration membrane towards four solutions like NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , and MgCl_2 , were conducted at pH 6 and a transmembrane pressure of 0.8 MPa. The retention properties of YSZ nanofiltration membrane towards CaCl_2 and MgCl_2 solutions reach maximum values of 65% and 78%, respectively.

收稿日期: 2015-11-11; 收到修改稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家“863”计划(2012AA03A606); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 江苏省高校自然科学基金项目(12KJA530001)

National High Technology Research and Development Program of China (2012AA03A606); Project of Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD); Program of the Nature Science for Higher Education Institutions of Jiangsu Province (12KJA530001)

作者简介: 笪晓薇(1988-), 女, 博士研究生. E-mail: 15996377650@163.com

通讯作者: 范益群, 教授. E-mail: yiqunfan@njtech.edu.cn

Key words: ZrO_2 ; nanofiltration membrane; Sol-Gel; ions retention

陶瓷纳滤膜可以有效分离分子量在 200~1000 Da 的物质, 同时也可通过静电作用产生 Donnan 效应, 对二价及高价离子有较高的去除率^[1-2]。陶瓷纳滤膜以其优良的热稳定性和化学稳定性, 耐酸、耐碱、耐有机溶剂等特性, 成为最具有应用前景的膜材料之一。就分离层材料而言, 目前主要有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[3]、 TiO_2 ^[4]、 ZrO_2 ^[5]及 SiO_2 ^[6]等陶瓷材料。

ZrO_2 材料以其化学稳定性和热稳定性好而成为研究热点^[7-8]。溶胶-凝胶技术可实现分子水平上的均匀反应, 是制备 ZrO_2 陶瓷纳滤膜的关键技术^[9-10]。以醇盐为前驱体的聚合溶胶路线可以制备孔径小于 2 nm 的陶瓷纳滤膜, 是目前最常用的陶瓷纳滤膜的制备方法^[11-12]。对于大规模工业化来说, 采用价格低廉、性质稳定的无机锆盐作为前驱体的水相溶胶-凝胶路线是一个更具经济优势的选择。水相溶胶路线制备的溶胶颗粒主要依靠静电位阻效应实现颗粒间的分散^[13], 在转凝胶化过程中颗粒更易紧密堆积。一旦经过高温处理(高于 350℃), 晶粒快速生长, 使得尺寸大于 10 nm, 不易制备纳滤膜^[14-15]。蔡媛媛等^[16]采用 Pd 掺杂来延缓热处理过程中 TiO_2 晶粒尺寸增长, 抑制其相变。而对于 ZrO_2 材料而言, 单斜相与四方相间的相转化易导致膜层开裂, 同时单斜相晶粒尺寸较大。因此制备孔径小于 2 nm 的无开裂 ZrO_2 微孔膜材料, 必须平衡材料晶型、粒径与孔结构之间关系。

本课题组通过调控溶胶的粒径, 制备得到高性能陶瓷纳滤膜^[17]。本工作以氧氯化锆(ZrOCl_2)为前驱体, 制备 YSZ 纳滤膜, 并详细探讨溶胶初始粒径、材料晶型与孔结构的关系, 为 YSZ 纳滤膜的可控制备奠定基础。

1 实验方法

1.1 ZrOC_2O_4 水相溶胶和 ZrO_2 粉体的制备

以氧氯化锆为前驱体, 草酸为络合剂, 采用水相溶胶-凝胶路线制备稳定的 ZrOC_2O_4 溶胶, 具体过程如下: 取一定量的前驱体, 与草酸按摩尔比为 5:1, 分别加入去离子水中进行水解反应, 前驱体的浓度分别为 0.2、0.1、0.06、0.03 及 0.025 mol/L。初始水温 60℃, 反应半小时后, 缓慢升温至 80℃下反应 3 h, 可得到 ZrOC_2O_4 溶胶, 自然冷却至室温备用。钇与锆按摩尔比为 8:92 将硝酸钇加入溶胶中, 制得钇掺杂的 ZrOC_2O_4 溶胶。取适量溶胶置于培养皿中, 在 70℃

下干燥 12 h 后得到干凝胶。在 400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃及 1000℃下煅烧干凝胶, 得到的 ZrO_2 粉体样品用于后续表征。

1.2 纳滤膜的制备

采用适量聚乙烯醇和丙三醇作为增稠剂和干燥控制剂, 将 ZrOC_2O_4 溶胶和 8mol%钇掺杂的溶胶制膜液, 在截留分子量 17 kDa 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超滤膜(管长 110 mm, 外径 12 mm, 内径 7 mm)上涂覆 10 s 后, 置于室温下晾干 12 h, 转移至烘箱中 70℃烘干 12 h, 缓慢升温至 110℃烘干 12 h, 然后将其置于电炉中, 在 400℃下煅烧得到管式纳滤膜(升温及降温速率分别为 0.25、0.5℃/min, 保温时间 2 h)。

1.3 溶胶、粉体和纳滤膜的表征

采用激光粒径分析仪(ZetaPALS, Brookhaven, UK)表征溶胶的粒径分布; 采用氮气吸附脱附仪(TriStar II 3020, Micromeritics, USA)表征粉体的孔径和比表面积, 孔径由 BJH 模型计算得到; 采用场发射扫描电镜(FESEM, S4800, Hitach, Japan)表征膜层表面和断面的微观形貌; 采用实验室自制的错流过滤测试装置进行膜管纯水通量、PEG 截留和离子截留的测试实验; 采用凝胶色谱(GPC, Waters1515, USA)测定纳滤膜截留分子量; 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Optima-7000 Dv, Perkin Elmer, USA)测定离子浓度; 采用透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)表征材料晶粒尺寸; 采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, ARLX'TRA, Thermo Electron Corporation, USA)表征粉体的晶型结构。 ZrO_2 材料相组成计算: 对于 ZrO_2 材料, 煅烧过程中单斜相体积(v_m)含量计算需依据单斜相的(111)晶面、($\bar{1}11$)晶面以及四方相的(101)晶面的衍射峰强度, 具体单斜相体积含量按下列公式计算。

$$x = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (1)$$

$$v_m = \frac{1.311x}{1 + 0.311x} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 溶胶粒径与 ZrO_2 材料晶相的关系

对于颗粒堆积形成的多孔膜, 初始粒径对膜孔径起关键性作用。对 ZrO_2 材料而言, 热处理过程中晶型结构的变化对最终膜孔结构和性能亦有影响,

并且晶型转变和复合相的产生也与初始粒径有关。采用激光粒度分析仪测试不同前驱体浓度制备的 ZrOC_2O_4 水相溶胶平均粒径及其分布,结果如图 1 所示。

随着前驱体浓度的降低, ZrOC_2O_4 溶胶粒径分布逐渐变窄,平均粒径减小。前驱体浓度从 0.2 mol/L 降低至 0.06 mol/L 时,溶胶平均粒径从 11.9 nm 降至 4.7 nm,且粒径分布明显变窄;前驱体浓度从 0.06 mol/L 降低到 0.03 mol/L 时,溶胶粒径变化微小;当溶胶浓度进一步降低到 0.025 mol/L 时,溶胶呈现混乱状态,无法给出稳定的曲线值。

不同前驱体浓度的溶胶经 400℃ 煅烧后得到的 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱及单斜相体积分数如图 2 所示。从图 2 可以看出, $(\bar{1}11)$ 面的单斜相衍射峰随着前驱体浓度增加而逐渐减弱。参考不同前驱体浓度的 ZrOC_2O_4 水相溶胶水力直径数据可知,具有更小水力直径的溶胶所制备的 ZrO_2 材料更容易促使四方相转化成单斜相,这是因为水力直径越小,其相转化活化能越低,越容易促使相转化。而相转化活化能越低,表明其具有更高的比表面积及表面能。前驱体浓度为 0.2、0.1、0.06 及 0.03 mol/L 的溶胶所制备的 ZrO_2 粉体中单斜相体积分数分别为 17.15%、21.81%、28.01% 及 38.45%,这与蔡媛媛等^[18]研究 TiO_2 溶胶水力直径对材料相转化的影响一致,具有更小水力直径的 TiO_2 溶胶所制备材料的相转化活化能越小,越易相转化。

2.2 溶胶粒径与 ZrO_2 材料孔结构的关系

图 3 为不同前驱体浓度制备的溶胶经 400℃ 煅烧得到的 ZrO_2 粉体的吸附平衡等温线,其孔结构数据列于表 1。从表 1 可以看出,当前驱体浓度 ≤ 0.1 mol/L 时, ZrO_2 材料的平均孔径变化趋势并不明显,约为 5 nm。这是由两方面因素造成的:一是高浓度

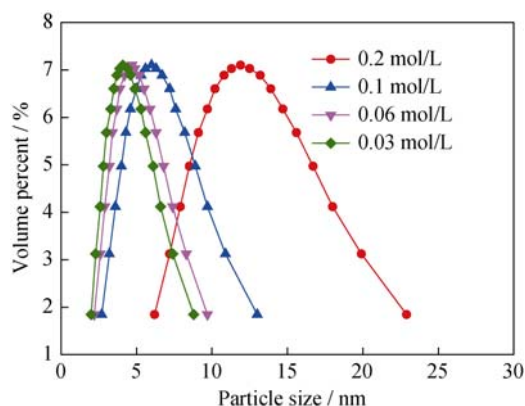


图 1 不同氧氯化锆浓度的溶胶粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of sols prepared with different concentrations of precursor

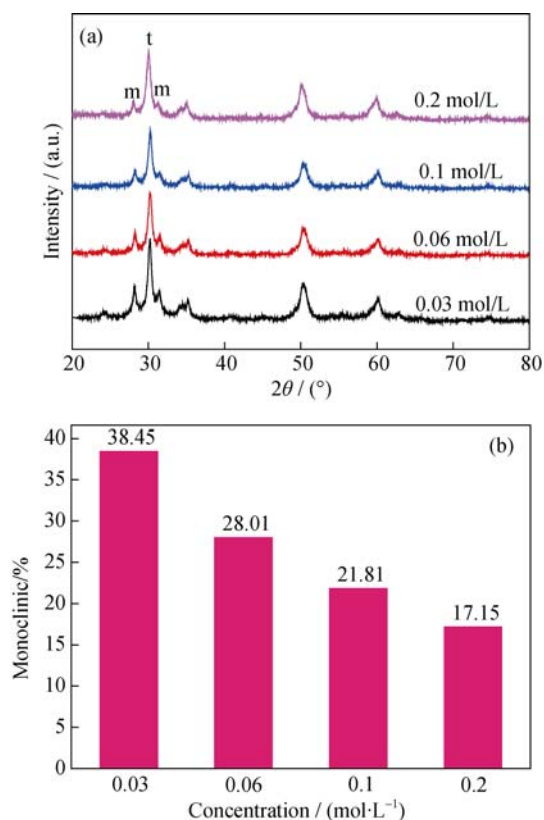


图 2 不同前驱体浓度的溶胶经 400℃ 煅烧得到的 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱(a)及单斜相体积分数(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and monoclinic phase composition (b) of ZrO_2 powder prepared from sols synthesized with different concentrations of precursor and calcinated at 400℃

前驱体所制备的 ZrOC_2O_4 溶胶粒径稍大于低浓度前驱体所制备的 ZrOC_2O_4 溶胶粒径;二是小粒径的溶胶所制备的 ZrO_2 材料更易促使四方相转化成单斜相,导致煅烧后粉体中具有最多的单斜相成分,而单斜相晶粒尺寸大于四方相晶粒尺寸。两者共同作用使得这三种 ZrO_2 材料的平均孔径相似,从这点可

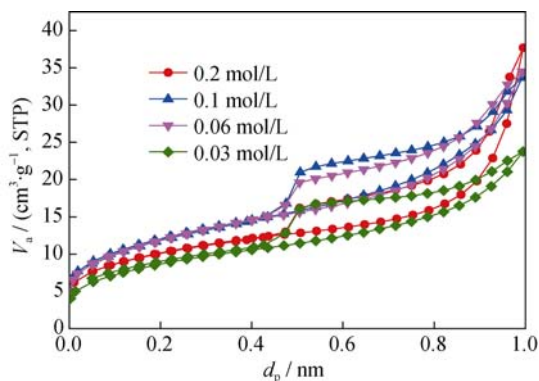


图 3 不同前驱体浓度的溶胶经 400℃ 煅烧获得的 ZrO_2 粉体的吸附平衡等温线

Fig. 3 N_2 -adsorption isotherm of ZrO_2 powder prepared from sols synthesized with different concentrations of precursor and calcinated at 400℃

表 1 不同前驱体浓度的溶胶经 400℃煅烧获得的 ZrO₂ 粉体的孔结构数据

Table 1 Pore structure data of ZrO₂ powder prepared from sols synthesized with different concentrations of precursor and calcinated at 400℃

C/(mol·L ⁻¹)	Adsorption type	BET	BJH	
		Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore width/ nm	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
0.03	IV	30.76	4.7	0.036
0.06	IV	42.05	5.0	0.053
0.10	IV	42.15	4.9	0.052
0.20	IV	35.25	6.6	0.058

以看出四方相向单斜相的转变极易引起 ZrO₂ 材料孔结构的变化, 在后续选择合适的纳滤膜材料时需避免这一过程的发生。前驱体浓度为 0.2 mol/L 时所制备 ZrO₂ 材料平均孔径明显增大, 这可归结于其溶胶粒径最大。

2.3 钇掺杂对 ZrO₂ 粉体结构的影响

如前所述, 纳米尺寸的 ZrO₂ 粉体经高温处理后易发生四方相向单斜相的转变, 同时 ZrO₂ 材料孔径变大。而对于制备 ZrO₂ 膜而言, 晶相转变亦会导致膜层开裂。将 8mol%硝酸钇掺入 ZrOC₂O₄ 溶胶中。采用原位变温 XRD 分析了在空气气氛下, 钇元素掺杂及煅烧温度对 ZrO₂ 粉体晶相组成的影响(前驱体浓度为 0.03 mol/L), 图 4 为不同温度煅烧获得的 ZrO₂ 和 YSZ 粉体的 XRD 图谱。

从图 4 可以看出, ZrO₂ 材料随着热处理温度的升高, 四方相衍射峰逐渐减弱, 尤其经 1000℃煅烧后, 四方相衍射峰已经趋于微弱, 单斜相占据主导相。当掺入 8mol%钇元素时, ZrO₂ 粉体中不存在单斜相, 随着热处理温度的升高, 四方相衍射峰更加尖锐, 峰型更强。YSZ 材料晶型结构均保持单一稳定的四方相, 六个特征衍射峰分别对应于(101)、(002)、(112)、(103)、(202)及(220)六个特征晶面。这是因为在 ZrO₂ 晶体中引入的低价 Y³⁺, 会取代 Zr⁴⁺位置, 此时为了保持材料的局部电中性, ZrO₂ 在点阵中会产生氧空位^[19], 分布在 ZrO₂ 体内 Zr⁴⁺周围的空位降低了局部氧氧之间的排斥力, 使配位层产生较大的畸变, 从而促使四方相 ZrO₂ 的稳定^[20-23]。随着烧结温度的进一步升高(从 400℃升至 1000℃), Y³⁺更易偏聚到晶粒的表面, 由于其所带电荷的减少, 导致颗粒间吸引力降低, 延缓了颗粒的链接, 并增加了颗粒间颈部的形成温度, 所以掺杂钇能够抑制 ZrO₂ 晶粒生长速率, 使得 YSZ 材料具有很好的热稳定性。

根据 XRD 图谱计算可得不同温度煅烧粉体的纳米晶平均晶粒尺寸, 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着煅烧温度的升高, 纳米 ZrO₂ 晶粒尺寸也逐渐增大。

采用 HRTEM 对 400℃煅烧得到的 ZrO₂ 及 YSZ 粉体的晶体形貌进行观察, 结果如图 6 所示。对于

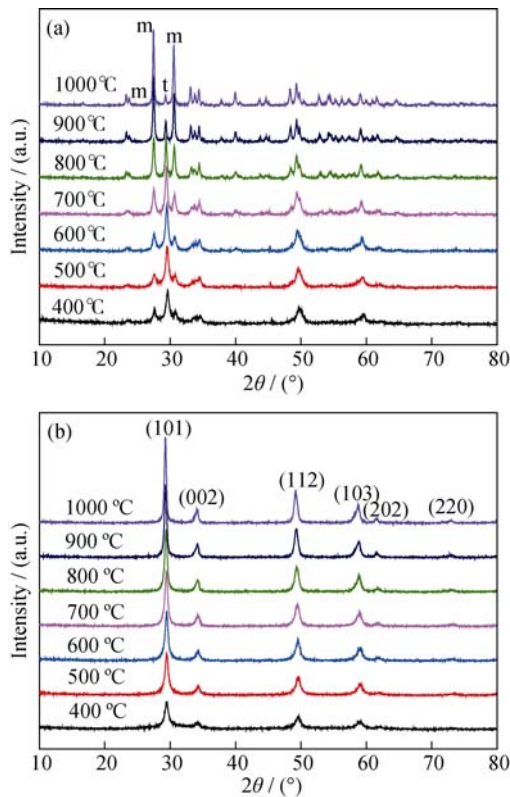


图 4 不同温度煅烧获得的 ZrO₂ (a)及 YSZ (b)粉体的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of ZrO₂ (a) and YSZ (b) powders calcined at different temperatures

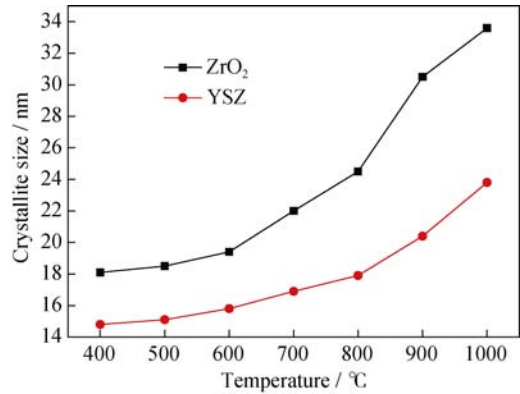


图 5 煅烧温度对粉体的平均晶粒尺寸的影响
Fig. 5 Relation between average crystallite size of the powders and calcination temperature

ZrO₂ 粉体, 晶粒尺寸大约为 16 nm; 对于 YSZ 粉体, 晶粒尺寸大约为 6 nm, 说明掺杂钇可以有效抑制 ZrO₂ 晶粒生长。

图 7 为 ZrO₂ 和 YSZ 陶瓷膜的 SEM 形貌, 从图中可以看出, ZrO₂ 膜层表面开裂, 这是由于样品中四方相向单斜相转变产生 5% 的体积膨胀所导致^[24], 而 YSZ 膜层表面完整无缺陷。

2.4 陶瓷膜的截留性能

图 8 是陶瓷膜纯水渗透性能及对 PEG 的截留性能。由图 8(a)可见, 陶瓷膜的纯水渗透通量与压力呈线性增加关系, YSZ 膜纯水渗透率为 200 L/(m²·h·MPa), 对 PEG 的截留分子量为 860 Da, 对应的 PEG 分子尺寸为 1.48 nm^[25]。未添加钇元素的 ZrO₂ 膜纯水渗透率为 40 L/(m²·h·bar), 与载体的纯水渗透率(500 L/(m²·h·MPa))接近, 同时其对 PEG 几乎无截留。

采用截留分子量为 860 Da 的 YSZ 纳滤膜对不同种类(NaCl、Na₂SO₄、CaCl₂ 及 MgCl₂)及不同浓度的单组分盐溶液的离子截留性能进行测试, 其结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 随着盐溶液浓度的增加, 离子截留率降低, 这是因为电解质溶液与膜孔壁接触形成双电层厚度^[26]。随着盐溶液浓度的增加, 双电层被压缩导致厚度减小, 离子截留性能降低。对于 YSZ 纳滤膜, 其对二价离子(如 Ca²⁺或 Mg²⁺)的截留率均高于一价离子(如 Na⁺), 表明此溶胶-凝胶路线制备的 YSZ 纳滤膜在 pH=6 下为表面荷正电的纳滤膜, 这也与文献报道的结果相一致^[27, 5]。同时反离子的存在会减弱静电排斥力的作用, 使得 NaCl 的截留率高于 Na₂SO₄。相比于 CaCl₂, 纳滤膜对 MgCl₂ 的截留率更高, 这归因于

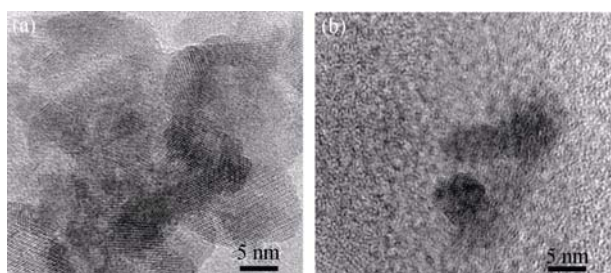


图 6 400℃煅烧得到的 ZrO₂ (a)及 YSZ (b)粉体的 HRTEM 照片
Fig. 6 HRTEM images of ZrO₂ (a) and YSZ (b) powder calcinated at 400 °C

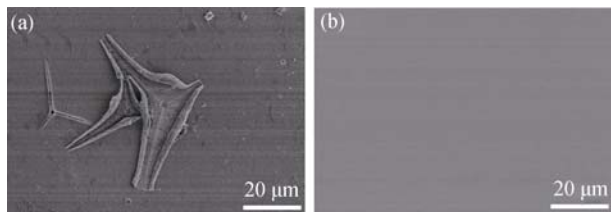


图 7 ZrO₂ (a)及 YSZ (b)陶瓷膜的 SEM 照片
Fig. 7 FESEM micrographs of ZrO₂ (a) and YSZ (b) membranes

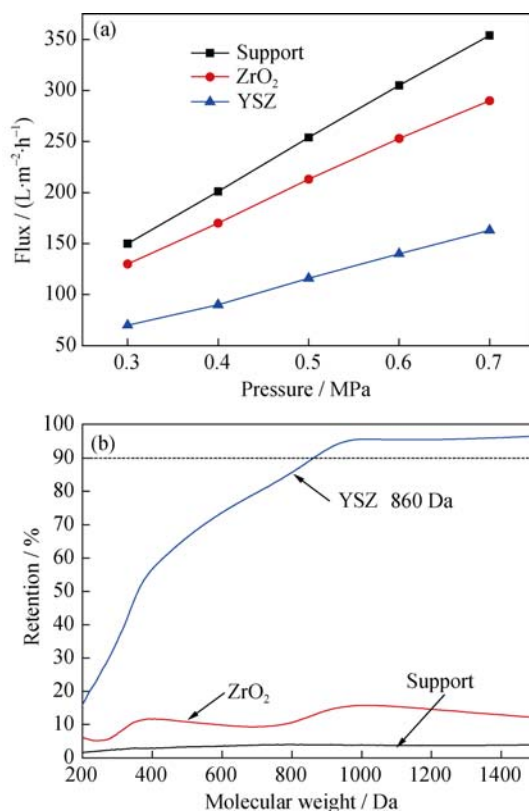


图 8 纳滤膜的纯水渗透性能(a)及对 PEG 截留性能(b)
Fig. 8 Water flux (a) and PEG retention (b) of the nanofiltration membranes

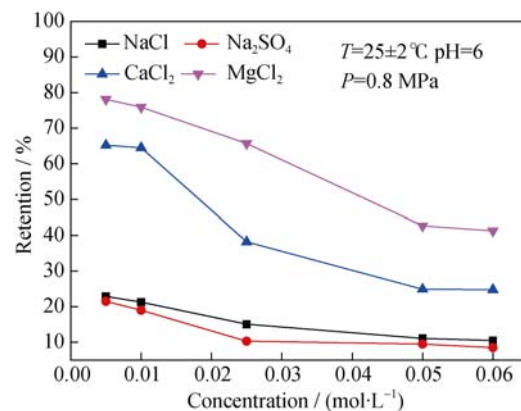


图 9 YSZ 纳滤膜对离子的截留性能随盐溶液浓度的变化
Fig. 9 Effect of concentration on ions retention properties of YSZ nanofiltration membrane

CaCl₂ 及 MgCl₂ 的水合离子半径差异^[5]。因此, 盐溶液截留率从高到低的顺序依次为: $R(\text{MgCl}_2) > R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, 在离子浓度为 0.005 mol/L、操作压力 0.8 MPa 下, YSZ 纳滤膜对 MgCl₂ 截留率约为 78%, 高于对 CaCl₂ 的截留率 65%, 而对 Na⁺ 的截留率均低于 30%。

3 结论

以氢氧化锆为前驱体, 采用水相溶胶路线制备出

稳定的 ZrOC_2O_4 水相溶胶, 经过一次涂膜制备出完整无缺陷管式 YSZ 纳滤膜。通过研究得到以下结论。

1) ZrO_2 材料孔结构由初始溶胶粒径及煅烧后 ZrO_2 粉体的晶型共同作用。初始溶胶粒径越小, 且煅烧后粉体中单斜相含量越少, 所得到的 ZrO_2 粉体平均孔径越小。

2) 在高温条件下, 钇掺杂可稳定纳米 ZrO_2 材料的四方相结构, 从而在制膜过程中防止膜层开裂。

3) 采用水相溶胶-凝胶法制备的高性能 YSZ 纳滤膜, 截留分子量为 860 Da, 纯水渗透率为 $200 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。对 CaCl_2 和 MgCl_2 溶液的离子截留率分别达到 65% 和 78%, 高于一价离子 Na^+ 截留率 (< 30%)。

参考文献:

- [1] LUO J Q, WAN Y H. Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review. *Journal of Membrane Science*, 2013, **438**: 18–28.
- [2] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects. *Desalination*, 2015, **356**: 226–254.
- [3] TOPUZ B, CIFTICIOGLU M. Sol-Gel derived mesoporous and microporous alumina membranes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, **56**(3): 287–299.
- [4] QI H, LI S D, JIANG X L, *et al.* Preparation and ions retention properties of TiO_2 nanofiltration membranes. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(3): 305–310.
- [5] QI H, ZHU G Z, LI L, *et al.* Fabrication of a Sol-Gel derived microporous zirconia membrane for nanofiltration. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **62**(2): 208–216.
- [6] QI H, HAN J, JIANG X L, *et al.* Preparation and hydrothermal stability of organic-inorganic hybrid silica membrane. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(7): 758–764.
- [7] XIA C R, GAO J F, PENG D K, *et al.* Preparation of yttria stabilized zirconia ultrafiltration membranes with inorganic precursors. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(1): 188–192.
- [8] LU B, LIN Y S. Sol-Gel synthesis and characterization of mesoporous yttria-stabilized zirconia membranes with graded pore structure. *Journal of Materials Science*, 2011, **46**(21): 7056–7066.
- [9] ZHANG Q J, ZHANG J H, LI M, *et al.* Interface structures of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ coated engineering ceramics by Sol-Gel process. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(1): 185–188.
- [10] WANG K, WAN K, ZHANG J, *et al.* Fabrication and irradiation of nanocrystalline yttrium-stabilized cubic ZrO_2 film. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(6): 593–598.
- [11] GU Y F, KUSAKABE K, MOROOKA S. Effect of chelating agent 1,5-diaminopentane on the microstructures of Sol-Gel derived zirconia membranes. *Separation Science and Technology*, 2001, **36**(16): 3689–3700.
- [12] VAN GESTEL T, SEBOLD D, KRUIDHOF H, *et al.* ZrO_2 and TiO_2 membranes for nanofiltration and pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 2008, **318** (1/2): 413–421.
- [13] MULLER R H, JACOBS C. Buparvaquone mucoadhesive nano-suspension: preparation, optimisation and long-term stability. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, **237**(1/2): 151–161.
- [14] XU Q Y, ANDERSON M A. Sol-Gel route to synthesis of microporous of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO_2 and ZrO_2 xerogels. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77**(7): 1939–1945.
- [15] GUIZARD C G, JULBE A C, AYRAL A. Design of nanosized structures in Sol-Gel derived porous solids. Applications in catalyst and inorganic membrane preparation. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9**(1): 55–65.
- [16] CAI Y Y, CHEN X, WANG Y, *et al.* Fabrication of palladium-titania nanofiltration membranes via a colloidal Sol-Gel process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **201**: 202–209.
- [17] DA X, WEN J, LU Y, *et al.* An aqueous Sol-Gel process for the fabrication of high-flux YSZ nanofiltration membranes as applied to the nanofiltration of dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2015, **152**: 37–45.
- [18] CAI Y, WANG Y, CHEN X, *et al.* Modified colloidal Sol-Gel process for fabrication of titania nanofiltration membranes with organic additives. *Journal of Membrane Science*, 2015, **476**: 432–441.
- [19] FABRIS S, PAXTON A T, FINNIS M W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia*, 2002, **50**(20): 5171–5178.
- [20] LI P, CHEN I W. Effect of dopants on zirconia stabilization - AN X-ray absorption study: 2. Trivalent dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77**(5): 1281–1288.
- [21] LI P, CHEN I W, PENNERHAHN J E. Effect of dopants on zirconia stabilization - AN X-ray absorption study: 1. Trivalent dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77**(1): 118–128.
- [22] KHAN M S, ISLAM M S, BATES D R. Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, **8**(10): 2299–2307.
- [23] YAMAMURA Y, KAWASAKI S, SAKAI H. Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 1999, **126**(1/2): 181–189.
- [24] SHUKLA S, SEAL S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International Materials Reviews*, 2005, **50**(1): 45–64.
- [25] PUHLFURSS P, VOIGT A, WEBER R, *et al.* Microporous TiO_2 membranes with a cut off < 500 Da. *Journal of Membrane Science*, 2000, **174**(1): 123–133.
- [26] TSURU T, HIRONAKA D, YOSHIOKA T, *et al.* Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux. *Separation and Purification Technology*, 2001, **25**(1/2/3): 307–314.
- [27] TSURU T, HIRONAKA D, YOSHIOKA T, *et al.* Effect of divalent cations on permeate volume flux through porous titania membranes. *Desalination*, 2002, **147**(1/2/3): 213–216.