

用于燃烧前 CO₂ 捕集的微孔 Nb₂O₅ 膜的 制备及其水热稳定性能

陈加伟, 陈慧如, 漆虹, 徐南平

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 以五正丁氧基铌为前驱体, 通过溶胶-凝胶法制备出稳定的 Nb₂O₅ 聚合溶胶, 详细考察了溶胶制备过程参数 (体系酸度、水解比、反应温度、反应时间和螯合剂用量) 对溶胶尺寸、稳定性以及制备重复性的影响。采用平均粒径为 4.8 nm 的 Nb₂O₅ 溶胶, 通过浸浆法在平均孔径为 3 nm 的 γ -Al₂O₃ 中孔膜上制备出 Nb₂O₅ 微孔膜。利用 TG、XRD、NH₃ 吸附-脱附、CO₂ 吸附、吡啶吸附傅里叶变换红外光谱 (Py-IR) 和单组分气体渗透实验等手段对 Nb₂O₅ 粉体及微孔膜的性能进行了表征, 结果表明: 在 200°C、0.3 MPa 条件下, 350°C 烧成的微孔 Nb₂O₅ 膜对 H₂ 的渗透率和 H₂/CO₂ 的理想分离因子分别为 $3.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 和 21。此外, 微孔 Nb₂O₅ 膜经 150 kPa 的水蒸气处理 8 h 后, 膜的渗透性能以及 H₂/CO₂ 理想选择性基本保持不变。

关键词: 微孔陶瓷膜; Nb₂O₅; CO₂ 捕集; 水热稳定性

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.11.024

中图分类号: TQ 028

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 11-4060-08

Fabrication and hydrothermal stability of microporous Nb₂O₅ membrane for pre-combustion capture of CO₂

CHEN Jiawei, CHEN Huiru, QI Hong, XU Nanping

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology
Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: Polymeric Nb₂O₅ sols were successfully synthesized *via* sol-gel process by using niobium penta (*n*) butoxide as a precursor. Effects of synthesis parameters, including pH of system, hydrolysis ratio, reaction temperature, reaction time and chelating agent, on the state and size of Nb₂O₅ sols were investigated in detail. Microporous Nb₂O₅ membranes were deposited on defect-free γ -alumina membranes with an average pore size of ca 3 nm, by using polymeric Nb₂O₅ sol with an average size of 4.8 nm. The properties of Nb₂O₅ powder and the supported Nb₂O₅ membranes were characterized by TG, XRD, NH₃ adsorption-desorption, CO₂ adsorption, Fourier-transform infrared spectroscopy of pyridine adsorption (Py-IR) and single gas permeance test. Results showed that the single hydrogen permeance and H₂/CO₂ permselectivity of 350°C-calcined microporous Nb₂O₅ membrane were $3.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

2013-03-19 收到初稿, 2013-06-01 收到修改稿。

联系人: 漆虹。第一作者: 陈加伟 (1989—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20906047, 21276123); 国家高技术研究发展计划项目 (2012AA03A606); 江苏省高校自然科学基金研究计划项目 (11KJB530006); 江苏省“六大人才高峰”项目; 材料化学工程国家重点实验室自主课题 (ZK201002)。

Received date: 2013-03-19.

Corresponding author: QI Hong, hqi@njut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20906047, 21276123), the High-tech Research and Development Program of China (2012AA03A606), the Natural Science Research Plan of Jiangsu Universities (11KJB530006), the “Summit of the Six Top Talents” Program of Jiangsu Province and the State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering (ZK201002).

and 21, respectively, measured at 200°C and 0.3 MPa. The single gas permeance and H₂/CO₂ permselectivity of the membrane remained fairly stable after *in-situ* exposure to 150 kPa steam for 8 h.

Key words: microporous ceramic membrane; Nb₂O₅; CO₂ capture; hydrothermal stability

引 言

随着温室气体 CO₂ 的排放日益增加,对 CO₂ 的有效捕集是当前化工领域的研究热点之一。CO₂ 的捕集途径主要有:燃烧前捕集、燃烧后捕集和富氧燃烧捕集。燃烧前 CO₂ 捕集中的 CO₂ 主要来自烃类的水蒸气重整和水煤气变换反应,燃烧前 CO₂ 捕集主要是解决 H₂/CO₂ 的高效分离问题^[1]。常用的 CO₂ 捕集方法有溶剂吸收法^[2]、变压吸附法^[3]和膜分离法^[4-5]。膜分离技术由于具有高效、低能耗和环境友好等特点,被视为一种可以替代传统分离方法的新型绿色技术。将膜分离与反应过程耦合(膜反应器),可以实现 H₂ 和 CO₂ 的原位分离。由于产物 H₂ 能及时移去,打破了反应平衡限制,能够提高反应转化率和 H₂/CO₂ 的分离效率,并且能够显著降低过程能耗和废物排放,是非常有前景的反应分离耦合技术。而对 H₂/CO₂ 具有分离性能的膜材料选择和制备是该技术成功应用的关键之一。作为化工和石油化工的重要反应,甲烷水蒸气重整和水煤气变换反应条件一般比较苛刻(高温、高压和水蒸气环境),有机膜不宜直接使用,有可能直接用于该反应的膜材料主要是无机膜,包括金属膜(如 Pd 膜或其合金膜)、炭膜、分子筛膜和微孔陶瓷膜^[5-6]。微孔陶瓷膜因具有在高温、高压、酸碱及溶剂环境中的稳定性等优势,特别适用于环境苛刻的化工和石油化工领域,是理想的膜反应器用膜材料之一。但是,微孔陶瓷膜材料的渗透性、分离选择性以及高温、高压和水蒸气环境中的长期运行稳定性这三者之间的相互制约关系是限制微孔陶瓷膜反应器技术大规模应用于传统化工(或石油化工)主流程中的瓶颈和难点之一。

SiO₂ 膜是微孔陶瓷膜研究中最多也最成熟的一种材料,这种膜材料具有很高的 H₂ 渗透率(约 10⁻⁶ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹)和 H₂/CO₂ 选择性(>70)^[7],但是, SiO₂ 膜在水蒸气环境中稳定性很低^[8]。虽然在 SiO₂ 基的膜材料中通过掺杂金属^[9-11]可以提高膜的水热稳定性能,但是由于膜材料主体仍然是 Si—O—Si 网络结构,其在水蒸气条

件下的长期稳定性仍然存在问题。与 SiO₂ 膜相比,微孔 ZrO₂ 膜^[12]和 TiO₂ 膜^[13]具有更好的水热稳定性,然而这两种膜材料的气体分离性能却难以突破 Knudsen 扩散机制。近期,作者^[9]报道了一种微孔气体分离膜材料,其主要研究思路是利用有机无机杂化 SiO₂ 膜的微孔结构,结合 Nb 的酸性来实现对 H₂/CO₂ 的有效分离。由于 Nb₂O₅ 是一种具有强酸性的催化材料,并且也具有较高的水热稳定性能^[14-16],因此,如果能够制备出微孔 Nb₂O₅ 膜,利用其微孔结构和强酸性,就不但能实现 H₂/CO₂ 的高效分离,而且该微孔膜有可能具有优异的水热稳定性能。基于上述研究思路,本文以五正丁氧基铌为前驱体,采用溶胶-凝胶法合成 Nb₂O₅ 聚合溶胶,并在此基础上制备微孔 Nb₂O₅ 膜。详细考察 Nb₂O₅ 溶胶制备过程、微孔 Nb₂O₅ 膜的气体渗透性能和水热稳定性能,为微孔陶瓷膜反应器在化工反应中的应用奠定膜材料基础。

1 实验部分

1.1 Nb₂O₅ 溶胶、非担载 Nb₂O₅ 膜(Nb₂O₅ 粉体)和担载 Nb₂O₅ 膜的制备

将一定量的五正丁氧基铌(NPB,纯度≥99%,德国 ABCR 公司)和一定比例的无水乙醇(纯度≥99.9%,德国 Merck 公司)混合,搅拌均匀后迅速从氮气手套箱(MB10,德国 MBRAUN 公司)中移出并放置于冰水混合物中,以阻止其快速水解过程。然后在搅拌条件下,依次向其中缓慢滴加一定量的乙酰丙酮(纯度≥99%,上海凌峰公司)和 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液。最后,在剧烈搅拌条件下,将上述体系置于 60°C 的恒温水浴中,进行五正丁氧基铌的水解和聚合反应。溶胶制备过程的具体参数如表 1 所示。

经过对表 1 中采用不同过程参数制备的溶胶平均粒径和粒径分布分析,采用溶胶 23 进行后续 Nb₂O₅ 膜的制备。具体过程如下:在 1000 级的洁净实验室中,将平均粒径为 4.8 nm 的 Nb₂O₅ 溶胶用无水乙醇稀释 7 倍后得到制膜液,以平均孔径约 3 nm 的片状(直径 φ42 mm,厚度 2 mm) γ-Al₂O₃

为支撑体, 采用自动涂膜机, 在其表面通过浸浆法 (dip-coating) 制备承载 Nb_2O_5 膜。经过干燥后的 Nb_2O_5 膜在程序控温电炉中, 经过 350°C 保温 3 h 烧成 (升温、降温速率均为 $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。将采用相同方法制备的一定数量的溶胶 23 放置于培养皿中, 在室温条件下, 置于通风橱中自然干燥, 得到 Nb_2O_5 粉体 (非承载 Nb_2O_5 膜)。

1.2 Nb_2O_5 溶胶、非承载 Nb_2O_5 膜 (Nb_2O_5 粉体) 和承载 Nb_2O_5 膜的性能表征

采用粒径及 Zeta 电位分析仪 (NPA152, 美国 Microtrac 公司), 基于动态光散射法 (dynamic light scattering, DLS) 原理, 测定 Nb_2O_5 溶胶的平均粒径和粒径分布。以 N_2 (99.999%, 南京特种气体公司) 和 CO_2 (99.999%, 南京特种气体公司) 为探针分子, 采用比表面测定仪 (Belsorp II-mini, 日本 BEL 公司) 测试 Nb_2O_5 粉体对上述两种气体的吸附性能。以 Nb_2O_5 粉体在烧成过程中的重量变化和热效应来反映 Nb_2O_5 膜在烧成过程中的变化, 采用热重分析仪 (STA-449-F3 型, 德国 Netzsch 仪器公司) 表征, 测试温度从室温至 800°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 以空气 (流量 $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) 作为吹扫气。采用 X 射线衍射仪 (D8-Advance, 德国 Bruker 公司) 对粉体的晶型组成进行表征。采用全自动催化剂特性分析仪 (Belcat-A, 日本 BEL 公司) 表征 Nb_2O_5 粉体表面的酸性强弱, 首先将粉体置于 300°C 的氨气气氛下 (流量 $35.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) 预处理 1 h, 然后在 100°C 条件下通入氨气, 粉体吸附 1 h, 最后再通入氨气, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 800°C 。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nexus FT-IR 型, 美国 Thermo Nicolet 公司) 表征 Nb_2O_5 粉体表面的酸性类型。首先将粉体研磨后压成自支撑片 (约 6 mg), 装入带有 CaF_2 窗片的石英红外池内原位处理, 在 200°C 抽真空至 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 降至室温后摄取本底红外光谱。处理后的样品在室温下吸附吡啶饱和蒸气 (蒸气压为 612 Pa) 45 min, 然后于 150°C 下抽空, 冷却至室温摄谱。减去样品的本底谱即得样品吸附吡啶的红外光谱 (Py-IR)。光谱采用 Kubelka-Munk 单位。测试采用的扫描次数为 32 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。

采用文献 [17] 所示的气体渗透性能测试装置测定微孔 Nb_2O_5 膜的单组分气体渗透性能和水热稳定性能。在 200°C 和 0.3 MPa 的跨膜压差条件

下, 按照分子动力学直径由小到大的顺序 [H_2 (0.289 nm) \rightarrow CO_2 (0.33 nm) \rightarrow O_2 (0.346 nm) \rightarrow N_2 (0.364 nm) \rightarrow CH_4 (0.382 nm) \rightarrow SF_6 (0.55 nm)] 测定膜的单组分气体渗透性能。膜的理想分离因子采用膜对不同种类气体渗透率的比值表示。

采用水蒸气处理前后膜的单组分气体渗透性能和理想分离因子的变化来判断 Nb_2O_5 膜在水蒸气条件下的稳定性能。具体测定步骤如下: 将 Nb_2O_5 膜 (膜组件温度保持在 200°C) 首先经过 N_2 (99.999%, 0.3 MPa) 和一定分压水蒸气的混合气体处理 8 h 后, 通入干燥的 N_2 , 对膜片进行干燥处理 2 h, 最后按照气体分子动力学直径由小到大的顺序测定膜的气体渗透性能。逐步提高水蒸气压力, 依次为 $8 \text{ kPa} \rightarrow 15 \text{ kPa} \rightarrow 30 \text{ kPa} \rightarrow 60 \text{ kPa} \rightarrow 100 \text{ kPa} \rightarrow 150 \text{ kPa}$, 重复上述操作过程。

2 结果与讨论

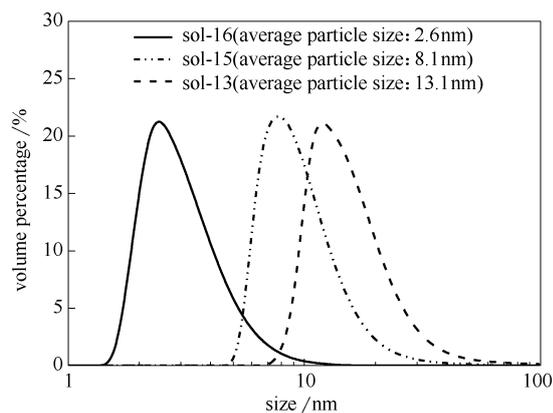
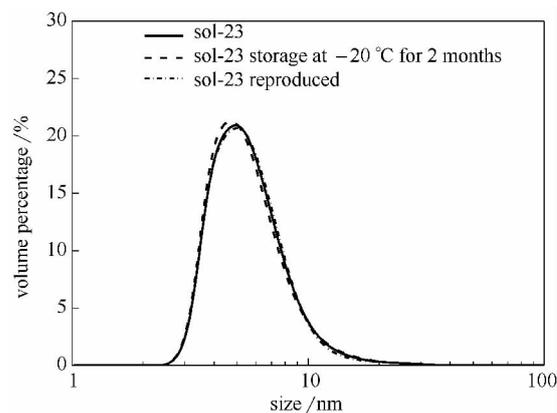
2.1 制备过程参数对 Nb_2O_5 溶胶性质的影响

溶胶的性质对微孔膜制备至关重要, 由于铌醇盐的水解聚合速率很快, 目前, 关于其水解过程参数与溶胶性质的关系还没有定量研究报道。因此, 本文首先对以五正丁基氧铌为前驱体的水解聚合过程进行了详细研究, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在未加入乙酰丙酮的情况下, 通过单纯改变反应温度 (溶胶 1~3)、反应时间 (溶胶 3~7) 和体系酸度 (溶胶 2, 8~10), 虽然都能获得透明溶胶, 但是这些参数的变化对溶胶的平均粒径和粒径分布影响不大, 溶胶平均粒径均稳定在 2.3~5 nm 左右。而 Nb_2O_5 的水解过程对水解比敏感: 当水解比为 2.2 和 2.7 时 (溶胶 2 和 11) 时, 溶胶的粒径变化不大; 而当水解比增大到 3.2 (溶胶 12) 时, 体系立即凝胶化, 说明水解比对溶胶粒径和形态影响很大。从以上结果可以看出, 单纯通过调整 NPB 的水解和聚合过程参数, 得到的溶胶粒径变化不大。表 1 中还列出了添加乙酰丙酮 (Acac) 为螯合剂的条件下, 过程参数对溶胶粒径的影响。由表 1 可以明显看出, 添加 Acac 后, 能够有效抑制铌醇盐过快的水解和聚合过程。表现在体系不发生凝胶化的前提下, 可以在较宽的过程参数 (Acac/[NPB] 摩尔比、水解温度、水解时间和水解比) 变化范围内, 实现对 Nb_2O_5 聚合溶胶粒径及分布的定量控制。溶胶的平均粒径可以在 2~13 nm 范围内定量调节 (图 1), 且 Nb_2O_5 溶胶具有较

表 1 制备过程参数对 Nb₂O₅ 溶胶平均粒径的影响Table 1 Effects of process parameters on average particle size of Nb₂O₅ sols

Nb ₂ O ₅ sol	$n(\text{H}^+) : n(\text{NPB})$	$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NPB})$	Temperature/°C	Time/min	$n(\text{Acac}) : n(\text{NPB})$	Average particle size/nm
1	0.04	2.2	0	90	—	3.2
2	0.04	2.2	60	90	—	3.2
3	0.04	2.2	40	90	—	3.2
4	0.04	2.2	40	30	—	2.3
5	0.04	2.2	40	60	—	2.3
6	0.04	2.2	40	180	—	2.7
7	0.04	2.2	40	360	—	2.7
8	0.012	2.2	60	90	—	4.7
9	0.02	2.2	60	90	—	3.9
10	0.048	2.2	60	90	—	3.5
11	0.049	2.7	60	90	—	3.2
12	0.058	3.2	60	90	—	gelation
13	0.133	7.4	60	90	0.26	13.1
14	0.133	7.4	60	90	0.52	6.4
15	0.133	7.4	60	90	0.34	8.1
16	0.133	7.4	0	90	0.34	2.6
17	0.133	7.4	40	90	0.34	4.4
18	0.133	7.4	40	30	0.34	2.3
19	0.133	7.4	40	60	0.34	3.8
20	0.133	7.4	40	180	0.34	4.2
21	0.133	7.4	40	360	0.34	5.4
22	0.097	5.4	60	90	0.34	3.3
23	0.115	6.4	60	90	0.34	4.8
24	0.142	7.9	60	90	0.34	10.2

Note: “—” indicating without Acac dopant.

图 1 Nb₂O₅ 溶胶的粒径分布Fig. 1 Particle size distribution of Nb₂O₅ polymeric sol图 2 Nb₂O₅ 溶胶的稳定性和制备重复性Fig. 2 Stability and reproducibility of Nb₂O₅ (Na 23) polymeric sol

好的稳定性和制备重复性 (图 2)。

2.2 Nb₂O₅ 粉末的性能

为了确定 Nb₂O₅ 膜在烧成过程中微结构的变化,从而确定微孔 Nb₂O₅ 膜的烧成条件,研究中首先考察了非担载 Nb₂O₅ 膜 (Nb₂O₅ 粉体) 随烧成温度升高微结构的变化。图 3 和图 4 分别是 Nb₂O₅ 粉末的热重/示差扫描量热曲线和经过不同

温度焙烧后粉体的晶型组成。从图 3 中可以看出,随着温度的升高, Nb₂O₅ 粉体在 104°C 处存在一个吸热峰,这可能是由于粉体中物理吸附水的脱除引起的^[18],在 236°C 处存在一个吸热峰并伴随质量损失,这可能是化学吸附水和部分有机物的脱除引起的^[19]。Nb₂O₅ 粉体在 550~650°C 范围内存在明显的放热峰,并伴随约 7.6% 的质量损失,这可能是 Nb₂O₅ 由无定形相向六方晶型 (TT 型) 或正交晶

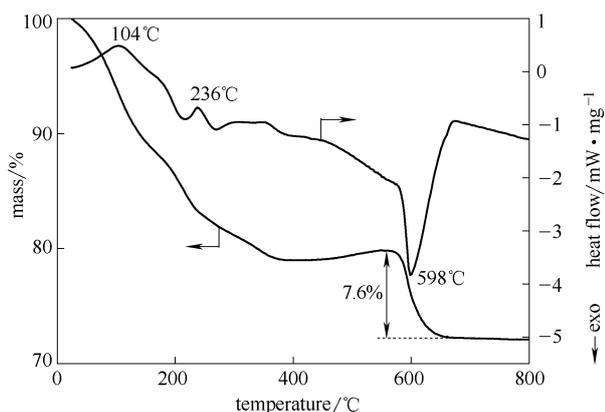


图 3 Nb₂O₅ 粉体的热重/示差扫描量热曲线
Fig. 3 TG/DSC curves of Nb₂O₅ powder

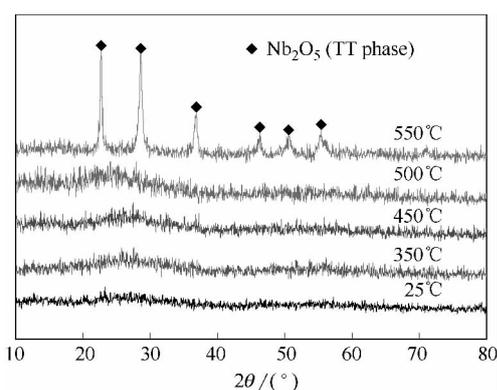


图 4 不同温度焙烧的 Nb₂O₅ 粉体的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of Nb₂O₅ powders treated at different temperature

型 (T 型) 的转变并伴随部分整合剂分解而引起的。Braga 等^[18] 在研究中也发现 Nb₂O₅ 的 TG/DTA 数据中, 在 567°C 处存在无定形相向六方晶型或正交晶型的转变。从图 4 中也可以看出, Nb₂O₅ 粉体在低于 500°C 的焙烧温度下均呈无定形结构; 当焙烧温度达到 550°C 时, Nb₂O₅ 粉体主要由六方晶型组成。

粉体具有无定形结构是制备微孔氧化物气体分离膜的前提之一。为了考察膜的微孔结构随烧成温度的变化, 对经过不同温度焙烧的 Nb₂O₅ 粉体进行了 N₂ 吸附脱附表征, 结果发现 25~500°C 热处理后的 Nb₂O₅ 粉体对 N₂ 的吸附量很少。结合 Castricum 等^[20] 的研究结果, 分析可能是由于 Nb₂O₅ 粉体中的微孔尺寸太小, N₂ ($d_m = 0.365$ nm) 无法进入粉体的孔道中造成的。考虑到 CO₂ ($d_m = 0.33$ nm) 具有比 N₂ 更小的分子动力学直径, 研究中采用 CO₂ 为探针分子对 Nb₂O₅ 的吸附性能进行测试, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 经

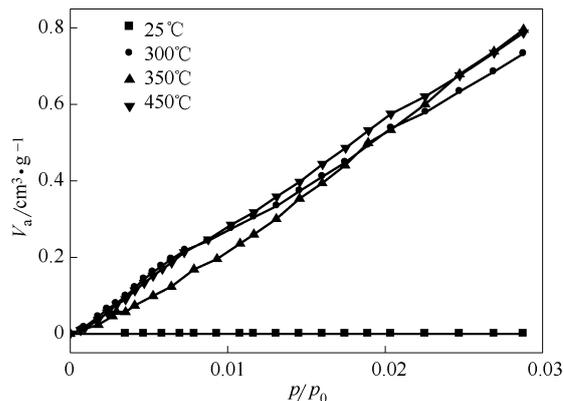


图 5 不同温度焙烧的 Nb₂O₅ 粉体的 CO₂ 吸附等温线
Fig. 5 CO₂ adsorption isotherms at 298 K for Nb₂O₅ powders treated at different temperature

过常温干燥后的 Nb₂O₅ 粉体对 CO₂ 没有吸附, 经过 300~450°C 焙烧的粉体对 CO₂ 的吸附能力相近, 且远远高于经过室温干燥后粉体的吸附能力, 表明在热处理过程中, 随着吸附水及有机物的脱除而形成孔道结构。表 2 是根据图 5 中的 CO₂ 吸附数据, 采用 Dubinin 法^[20], 利用式 (1) 和式 (2) 计算得到的不同 Nb₂O₅ 粉体的比表面积等参数以及文献中报道的有机无机杂化 SiO₂ 粉体的相关数据。由表 2 可见, 经过 300°C 或 350°C 热处理后的 Nb₂O₅ 粉体与相同温度下得到的 BTESE300 和 Nb-BTESE350 粉体的比表面积相比显著下降。这说明经过热处理后的 Nb₂O₅ 粉体的微观结构有可能变得较为致密。

$$\lg n = \lg n_m + D(\lg p_0/p)^2 \quad (1)$$

$$A = n_m a_m N_A \quad (2)$$

表 2 根据式 (1) 和式 (2) 计算的粉体的比表面积 A、|D| 和 $\lg n_m$

Table 2 Surface area A, absolute value of parameter D and $\lg n_m$ of powders which were calculated from Eq. (1) and Eq. (2)

Powder	Specific surface area $A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$ D (\text{CO}_2)$	$\lg n_m$
Nb ₂ O ₅ (300°C)	12.0	0.235	-3.95
Nb ₂ O ₅ (350°C)	16.9	0.292	-3.80
Nb ₂ O ₅ (450°C)	14.0	0.250	-3.89
BTESE300 ^[21]	422	0.176	—
Nb-BTESE350 ^[22]	126	0.206	-2.93

Note: “BTESE300” indicating organic-inorganic hybrid silica membrane that fabricated by using 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane (BTESE) as a precursor and calcined at 300°C. “Nb-BTESE350” indicating organic-inorganic hybrid silica membrane that fabricated by using 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane (BTESE) and niobium pentoxide as precursors and calcined at 350°C.

式中 n 为在相对压力 p_0/p 时的气体吸附量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; n_m 为表面的单层吸附量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; D 为吸附常数; N_A 为阿伏伽德罗常数; a_m 为气体分子单层覆盖的比表面积; A 为比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3 微孔 Nb₂O₅ 膜的气体渗透性能

图 6 是在 200°C、0.3 MPa 的条件下, 微孔 Nb₂O₅ 膜的单组分气体渗透率与分子动力学直径的关系。由图中可以看出, 与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜^[17] 的单组分气体渗透率相比, 涂覆 Nb₂O₅ 溶胶后的 Nb₂O₅ 膜的各相应单组分气体的渗透率均急剧下降, 表明 Nb₂O₅ 溶胶成功涂覆在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上, 且膜表面完整、无缺陷。但是, 本文制备的 Nb₂O₅ 膜的 H₂ 渗透率比前期研究的 Nb 掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 膜 (约 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) 低两个数量级^[9]。这可能是由于 350°C 烧成的 Nb₂O₅ 膜较致密造成的。这一推断从表 2 中相应粉体的数据也可以得到证实。值得注意的是, 虽然本文制备的 Nb₂O₅ 膜的 H₂ 渗透率不高, 与文献报道的 ZrO₂ 膜^[12] 和 TiO₂ 膜^[13] 的较高 H₂ 渗透率 [$(3 \times 10^{-7}) \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$] 相比差

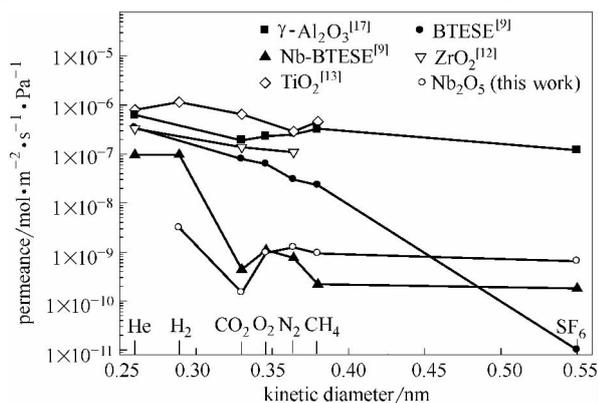


图 6 Nb₂O₅ 膜的单组分气体渗透率与气体的分子动力学直径的关系 (200°C、0.3 MPa 下测定) 以及与文献值的对比 [BTESE 和 Nb-BTESE 分别表示以 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷, 五正丁氧基铌和 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷为前驱体制备的有机无机杂化 SiO₂ 膜]

Fig. 6 Single-gas permeance for pure Nb₂O₅ membranes as a function of kinetic diameter of permeating gas molecule (Also shown are data for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO₂, TiO₂, hybrid silica and metal doped hybrid silica membranes from cited references)

距很大, 且其对 H₂/N₂、H₂/CH₄ 理想选择性分别为 2.6 和 3.3, 符合 Knudsen 扩散机理。但是, 该膜材料对 H₂/CO₂ 的理想分离因子达到 21, 远远突破了 Knudsen 扩散机理的选择性 (4.7), 也远远高于目前报道的 ZrO₂ 膜和 TiO₂ 膜的 H₂/CO₂ 选择性。上述结果表明, 本文制备的 Nb₂O₅ 膜孔径达到微孔范围, 其对 CO₂、O₂、N₂ 和 CH₄ 等气体的不同透过性能说明膜材料与 CO₂ 可能存在较强的相互作用, 导致 CO₂ 的渗透率极低。Boffa 等^[23] 在研究 Nb-SiO₂ 膜的气体渗透性能时也观察到这一现象, 作者认为是由于膜表面 Nb—OH 键和 Si—OH 键与 CO₂ 具有较强的吸附作用, 使得 CO₂ 在孔表面的扩散受到限制, 导致 CO₂ 的渗透率低。前期的研究结果^[22] 也证实了膜表面的强酸性是造成 Nb 掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 膜 CO₂ 渗透率低的原因。为了进一步证实本文中微孔 Nb₂O₅ 膜的极低 CO₂ 透过性能与膜表面强酸性有关, 对 350°C 焙烧的 Nb₂O₅ 粉体进行了 NH₃ 程序升温脱附表征 (图 7) 及吡啶吸附傅里叶变换红外光谱 (Py-IR) 表征 (图 8)。由图 7 可见, Nb₂O₅ 粉体在 615°C 处存在一个尖锐的 NH₃ 脱附峰 (峰值达到 34.3 mV), 且对应酸的类型为中强酸 (酸量为 0.135 mmol · g⁻¹)。由图 8 可见, 粉体在 1535~1550 cm⁻¹ 处存在特征吸收峰, 表明 Nb₂O₅ 膜表面具有 Brønsted 酸中心^[24]。Brønsted 酸位来自膜表面的可质子化羟基, Nb₂O₅ 膜表面能够形成 Brønsted 酸的基团有端羟基 Nb—OH 和桥羟基 Nb—OH—Nb。由于 Nb₂O₅ 膜表面羟基能够与 CO₂ 形成 NbO—H…OCO 键, 对 CO₂ 具有强吸附作用, 使得 CO₂ 在膜孔表面的扩散受到限制, 导致 CO₂ 的渗透率低。

2.4 微孔 Nb₂O₅ 膜的水热稳定性能

微孔 Nb₂O₅ 膜经水蒸气处理前后的单组分气体渗透性能变化如图 9 所示。由图 9 可见, 微孔 Nb₂O₅ 膜分别经过 8、15、30、60、100 和 150 kPa 的水蒸气处理 8 h 后, H₂ 的渗透率和 H₂/CO₂ 的理想分离因子分别稳定在 $3.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 和 20 左右。值得注意的是, 微孔 Nb₂O₅ 膜经过 150 kPa 的水蒸气连续处理 70 h 后, H₂ 渗透率由 $3.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 下降到 $1.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 而 CO₂ 的渗透率基本保持不变, 从而导致 H₂/CO₂ 的理想分离因子由 16.5 减小到 7。这可能是由于膜材料经

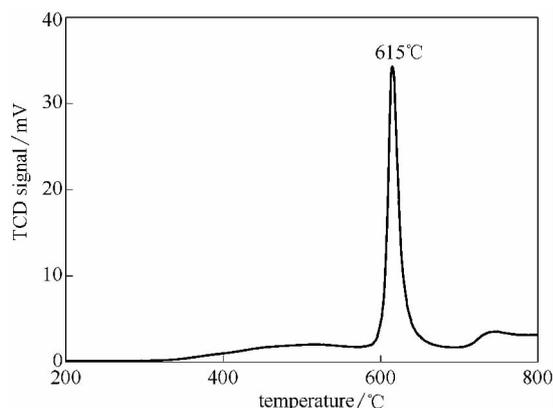


图 7 350°C 焙烧的 Nb₂O₅ 粉体的 NH₃ 程序升温脱附曲线

Fig. 7 NH₃-TPD curve of Nb₂O₅ powder calcined at 350°C

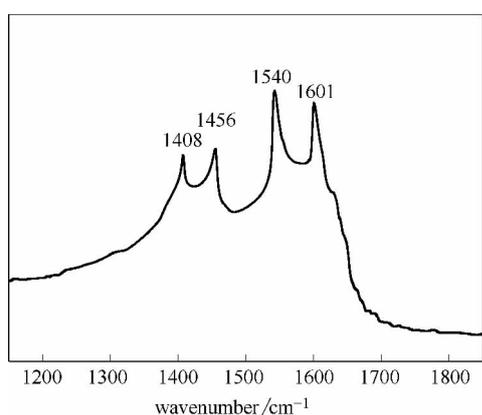


图 8 350°C 焙烧的 Nb₂O₅ 粉体的吡啶吸附红外光谱

Fig. 8 Py-IR spectra of Nb₂O₅ powder calcined at 350°C

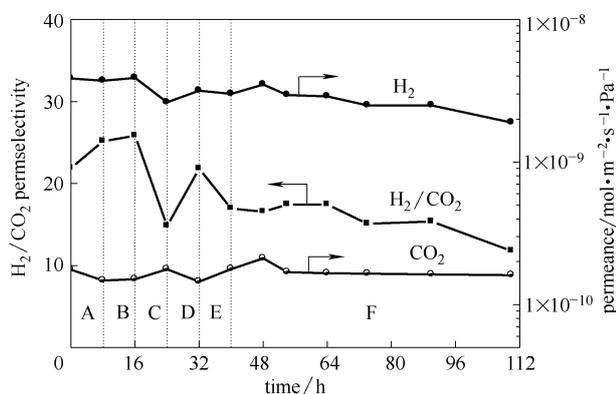


图 9 Nb₂O₅ 膜经水蒸气处理前后的单组分气体渗透性能

Fig. 9 Single gas permeance (measured at 200°C and 0.3 MPa) of Nb₂O₅ membrane before and after steam treatment (A—F represent vapor pressure of 8, 15, 30, 60, 100, 150 kPa, respectively)

过高温水蒸气处理后，其微孔结构变得更致密了。后续研究将通过 Nb₂O₅ 溶胶的选择与制膜过程的精密调控，希望能够提高微孔 Nb₂O₅ 膜的 H₂ 渗透性能。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法，以五正丁氧基铌为前驱体，制备出微孔 Nb₂O₅ 膜。通过研究得到以下结论。

(1) 在未加螯合剂时，单纯改变体系的反应温度、反应时间、体系酸度和水解比时，Nb₂O₅ 溶胶平均粒径均稳定在 2.3~5 nm 左右；添加螯合剂，能有效抑制 Nb₂O₅ 过快的水解速率，实现 Nb₂O₅ 聚合溶胶平均粒径在 2~13 nm 范围内的定量调节，且 Nb₂O₅ 溶胶具有较好的稳定性和制备重复性。

(2) 采用平均粒径为 4.8 nm 的 Nb₂O₅ 溶胶，制备的 Nb₂O₅ 膜经 350°C 烧成后，其 H₂ 的渗透率和 H₂/CO₂ 的理想分离因子分别为 $3.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 和 21 (200°C 下测定)。Nb₂O₅ 膜表面的强酸性导致 CO₂ 的极低透过性，从而大大提高了 Nb₂O₅ 膜的 H₂/CO₂ 分离性能。

(3) 微孔 Nb₂O₅ 膜具有较高的水热稳定性，经 150 kPa 的水蒸气处理 8 h 后，其 H₂ 渗透性能和 H₂/CO₂ 理想选择性基本保持不变。微孔 Nb₂O₅ 膜经过 150 kPa 的水蒸气连续处理 70 h 后，H₂ 渗透率下降了 39%，H₂/CO₂ 的理想分离因子由 16.5 减小到 7。

References

- [1] Bredesen R, Peters T A. Membranes in energy systems with CO₂ capture [J]. *Membranes for Energy Conversion*, 2008, 2: 217-244
- [2] Mangalapally H P, Notz R, Hoch S, Aspriun N, Sieder G, Garcia H, Hasse H. Pilot plant experimental studies of post combustion CO₂ capture by reactive absorption with MEA and new solvents [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1 (1): 963-970
- [3] Ho M T, Allinson G W, Wiley D E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47: 4883-4890
- [4] Ho M T, Allinson G W, Wiley D E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using membrane technology [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47: 1562-1568
- [5] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (10): 4638-4663

- [6] Mallada R, Menéndez M. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Applications [M]. Amsterdam: Elsevier, 2008: 217-245
- [7] de Vos R M, Verweij H. High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation [J]. *Science*, 1998, **279** (5357): 1710-1711
- [8] Boffa V, Blank D H A, ten Elshof J E. Hydrothermal stability of microporous silica and niobia-silica membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2008, **319** (1/2): 256-263
- [9] Qi Hong, Han Jing, Xu Nanping, Bouwmeester H J M. Hybrid organic-inorganic microporous membranes with high hydrothermal stability for the separation of carbon dioxide [J]. *ChemSusChem*, 2010, **3** (12): 1375-1378
- [10] Uhlmann D, Liu Shaomin, Ladewig B P, Diniz da Costa J C. Cobalt-doped silica membranes for gas separation [J]. *J. Membr. Sci.*, 2009, **326** (2): 316-321
- [11] Kanezashi M, Asaeda M. Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, **271** (1/2): 86-93
- [12] Cotterillo C C, Yokoo T, Yoshioka T, Tsuru T, Asaeda M. Synthesis and characterization of microporous ZrO₂ membranes for gas permeation at 200°C [J]. *Sep. Sci. Technol.*, 2011, **46** (8): 1224-1230
- [13] Kreiter R, Rietkerk M D A, Bonekamp B C, van Veen H M, Kessler V G, Vente J F. Sol-gel routes for microporous zirconia and titania membranes [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, **48** (1/2): 203-211
- [14] Nowak I, Ziolk M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1999, **99**: 3603-3624
- [15] Ziolk M. Niobium-containing catalysts—the state of the art [J]. *Catal. Today*, 2003, **78**: 47-64
- [16] Okuhara T. Water-tolerant solid acid catalysts [J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**: 3641-3666
- [17] Qi Hong (漆虹), Han Jing (韩静), Jiang Xiaoluo (江晓骆), Tao Zhen (陶振), Xing Weihong (邢卫红), Fan Yiqun (范益群). Hydrothermal stability of microporous SiO₂ membranes [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报)*, 2010, **10** (1): 161-166
- [18] Braga V S, Dias J A, Dias S C L, de Macedo J L. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃ preparation and structural characterization [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 690-695
- [19] Kanezashi M, Kawano M, Yoshioka T, Tsuru T. Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51** (2): 944-953
- [20] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, Blank D H A, Vente J F, ten Elshof J E. Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18** (18): 2150-2158
- [21] Castricum H L, Kreiter R, van Veen H M, Blank D H A, Vente J F, ten Elshof J E. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability [J]. *J. Membr. Sci.*, 2008, **324** (1/2): 111-118
- [22] Qi Hong, Han Jing, Xu Nanping. Effect of calcination temperature on carbon dioxide separation properties of a novel microporous hybrid silica membrane [J]. *J. Membr. Sci.*, 2011, **382** (1/2): 231-237
- [23] Boffa V, ten Elshof J E, Petukhov A V, Blank D H A. Microporous niobia-silica membrane with very low CO₂ permeability [J]. *ChemSusChem*, 2008, **1** (5): 437-443
- [24] He Jie (何杰), Fan Yining (范以宁). Dispersion and acidity of niobia on Nb₂O₅/γ-Al₂O₃ [J]. *Acta. Phys-Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2010, **26** (3): 679-684