

有机-无机复合 SiO₂ 膜的制备及水蒸气稳定性能研究

漆虹, 韩静, 江晓骆, 邢卫红, 范益群

(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, 南京 210009)

摘要: 以 1, 2-二(三乙氧基硅基)乙烷为前驱体, 通过溶胶-凝胶法合成出稳定的纳米复合 SiO₂ 溶胶, 采用浸浆法在具有 γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ 结构的片状载体上涂膜, 然后在 N₂ 气氛下烧成得到完整无缺陷的有机-无机复合 SiO₂ 膜. 以 TG/DSC、BET 和气体渗透性能测试等手段对复合 SiO₂ 膜及粉体进行了表征. 该膜对小分子气体(He、CO₂、O₂、N₂、CH₄ 和 SF₆) 的分离表现出分子筛分效应, 对 He 的渗透通量为 $(1.0\sim 3.5)\times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (200℃, 0.3MPa). 500℃ 烧成的膜对 He/CO₂ 的理想分离因子为 47, 远远高于 Knudsen 扩散时 He/CO₂ 的理想分离因子(3.3). 详细考察了烧成温度对膜水热稳定性的影响. 结果表明: 在 450、500 和 550℃ 三个温度下烧成的膜水蒸气稳定条件(分压)分别为 200、500 和 1000kPa.

关键词: 微孔陶瓷膜; 有机-无机复合 SiO₂ 膜; 水热稳定性; 气体分离

中图分类号: O484

文献标识码: A

Preparation and Hydrothermal Stability of Organic-inorganic Hybrid Silica Membrane

QI Hong, HAN Jing, JIANG Xiao-Luo, XING Wei-Hong, FAN Yi-Qun

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

Abstract: A new organic-inorganic hybrid microporous membrane was prepared *via* Sol-Gel method with bridged silsesquioxane (1, 2-bis(triethoxysilyl)ethane, BTESE) as a precursor. Macroporous α -Al₂O₃ disk supported mesoporous γ -Al₂O₃ layer was used as support. Defect-free hybrid silica membrane was deposited on such support by using a stable nano-sized sol and subsequently calcining in pure nitrogen atmosphere. The hybrid SiO₂ membrane as well as the powder was characterized by TG/DSC, BET and gas permeation. The hybrid silica membranes exhibit molecular sieve properties for small gases like He, CO₂, O₂, N₂, CH₄, and SF₆ with helium permeance in the range of $(1.0\sim 3.5)\times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (at 200℃, 0.3MPa). Considering the membrane calcined at 500℃, it is found that the permselectivity of the He (0.255nm) with respect to CO₂ (0.33nm) is 47, which is much higher than the corresponding Knudsen value (He/CO₂=3.3). Effect of calcination temperature on hydrothermal stability of those microporous membranes was studied in detail. Results show that the performances of hybrid SiO₂ membranes calcined at 450℃, 500℃ and 550℃ deteriorate under a H₂O partial pressure of 200, 500 and 1000kPa, respectively.

Key words: microporous ceramic membrane; hybrid organic-inorganic SiO₂ membrane; hydrothermal stability; gas separation

水煤气变换反应是制氢的主要方法, 同时也是温室气体 CO₂ 排放的重要来源. 如何能够高效分离 H₂/CO₂, 在获得 H₂ 的同时, 对 CO₂ 进行有效的捕集

是当前化工和材料领域的研究热点之一. 目前对于 H₂/CO₂ 的分离所采用的物理吸附、化学吸附等方法都有其优势, 但是也存在过程复杂、能耗高和消耗

收稿日期: 2009-11-09, 收到修改稿日期: 2010-01-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2009CB623400); 国家自然科学基金青年基金(20906047); 材料化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKLCHE-09A01); 南京市留学回国人员基金

作者简介: 漆虹(1974-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

吸附剂等不足.膜分离方法由于具有过程简单、能耗低和对环境友好等优点,近年来得到了广泛的重视.就气体分离膜材料而言,金属 Pd 膜、分子筛膜和微孔陶瓷膜是目前的研究热点,其中微孔 SiO₂膜是最具有前景的气体分离膜材料之一^[1],但是其较低的水热稳定性限制了其应用.为了提高 SiO₂膜的水热稳定性,众多学者开展了大量研究工作,主要可以分为以下 3 类:(1)通过在前驱体正硅酸乙酯(Tetraethoxysilane, TEOS)中掺杂金属或过渡金属醇盐的方法;(2)在 TEOS 结构中引入有机官能团制备疏水性膜;(3)直接以过渡金属醇盐为前驱体,合成更稳定的膜材料等^[2-11].例如:de Vos 等^[5]在前驱体 TEOS 水解过程中引入疏水性基团对膜进行疏水改性,以提高膜的水热稳定性. Igi^[9]和 Tsuru^[10]等在 SiO₂膜的制备过程中掺杂金属 Co 或 Ni,使膜的水热稳定性得到了提高.上述研究方法的共同特点是仍以 TEOS 为前驱体,通过溶胶修饰的方法提高膜的水热稳定性,与传统的 SiO₂膜相比,膜材料中仍然存在-Si-O-Si-网络,微观结构没有发生实质的改变.由于这种结构在水蒸气环境中易水解,发生重排,导致上述方法制备的膜水热稳定性并没有得到显著提高.最近, Kanezashi 等^[11]以 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(1,2-Bis(triethoxysilyl) ethane, BTESE)为前驱体,在具有 SiO₂-ZrO₂/α-Al₂O₃结构的管式膜载体表面涂膜,并在 300℃ 的温度下焙烧后得到具有较高 He 渗透通量的有机-无机复合 SiO₂膜(以下简称复合 SiO₂膜),与-Si-O-Si-结构相比,其膜材料中所具有的-Si-C-C-Si-结构增强了膜的疏水性,减少了水蒸气环境下能够吸附水的活性基团(硅醇基)的形成,从而提高了膜的水热稳定性.但是, Kanezashi 等未对不同条件下制备出的膜的水热稳定性进行详细研究.

本工作以 BTESE 为前驱体制备复合 SiO₂膜,采用 TG/DSC、BET 和气体渗透性能测试等手段对膜进行表征,并对膜的水热稳定性进行了系统研究,为膜在水煤气变换反应中的应用提供基础.

1 实验部分

1.1 复合 SiO₂聚合溶胶和复合 SiO₂膜的制备

将 BTESE(97%,德国 ABCR 公司)和无水乙醇(99.9%,德国 Merck 公司)按照一定比例混合置于冰浴中,向其中加入 0.54 mL 1 mol/L 的硝酸溶液,并置于 60℃ 的恒温水浴中反应 1.5h 后,再加入等量同浓度的硝酸溶液,重新置于恒温水浴中继续反应 1.5h,

获得外观透明的溶胶.将上述溶胶稀释后,部分溶胶在常温下干燥获得复合 SiO₂粉末;剩余溶胶配制成制膜液,选用自制的具有 γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃结构的片状膜为载体,α-Al₂O₃载体的直径为 φ42mm,厚度 2.5mm,孔径约为 70nm;γ-Al₂O₃膜孔径约为 3nm(对 PEG 的截留分子量为 3700)^[12].通过浸浆法在上述片状 γ-Al₂O₃膜表面涂膜一次.经过干燥后的复合 SiO₂膜分别在 450、500 和 550℃ 下烧成并分别表示为 B(450)膜、B(500)膜和 B(550)膜.复合 SiO₂粉末的烧成温度与膜相同.

1.2 复合 SiO₂粉末和复合 SiO₂膜的性能表征

复合 SiO₂粉末的比表面和孔结构采用 N₂吸附-脱附法(ASAP2020 Micromeritics)表征,孔径分布采用 HK 模型计算,测量前粉体先经过 300℃ 处理 2h.粉体在烧成过程中的变化用 STA-449-F3 型热重分析仪(德国 Netzsch 仪器公司)表征,测试温度从室温到 800℃,升温速度 10℃/min, N₂ 作为吹扫气,流量为 30mL/min.采用如图 1 所示的片状陶瓷膜气体渗透装置,按分子动力学直径由小到大的顺序(He(0.255nm)→CO₂(0.33nm)→O₂(0.346nm)→N₂(0.365nm)→CH₄(0.382nm)→SF₆(0.55nm)),测定不同烧成温度下制备的复合 SiO₂膜对上述气体的渗透性能.膜的理想分离因子采用膜对不同种类气体渗透通量的比值,通过 $F_{\alpha} = F_x / F_y$ 计算得到,其中 F_{α} 为膜的理想分离因子, F_x, F_y 分别为两种单组分气体的渗透通量(mol/(m²·s·Pa))

复合 SiO₂膜在水蒸气条件下的稳定性按照如

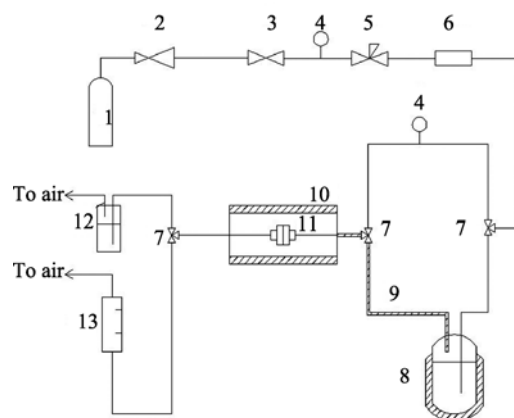


图 1 复合 SiO₂膜气体渗透及水热稳定性能测定装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for determination of gas permeability and hydrothermal stability of hybrid SiO₂ membranes

1: Gas cylinder, 2: Pressure reducing valve, 3: Stop valve, 4: Pressure gauge, 5: Pressure controller, 6: Mass flow controller, 7: Three-way valve, 8: Vaporizer, 9: Heating pipe, 10: Furnace, 11: Disk membrane module, 12: Gas washing bottle, 13: Soap-film flow meter

下步骤测定. 考虑到经过水蒸气处理后的 SiO_2 凝胶结构的变化发生在开始阶段^[13], 本研究将复合 SiO_2 膜(膜组件温度保持在 200°C)首先经过 N_2 (纯度: 99.999%, 0.3MPa)和一定分压水蒸气的混合气体处理 8h 后, 然后通入干燥的 N_2 对膜片进行干燥处理 2 h. 最后按照分子动力学直径从小到大的顺序测定经过水蒸气处理后的复合 SiO_2 膜的气体渗透性能. 逐步提高水蒸气分压, 重复上述实验操作过程.

2 结果与讨论

2.1 复合 SiO_2 粉末的性能

图 2 是复合 SiO_2 粉末的 TG/DSC 曲线, 由图 2 可见, 粉末在 91.5°C 附近有一个较大的吸热峰, 并伴随有较大的质量损失(15.8wt%), 这主要是对应于粉末中自由水的脱除^[14]. 在 678.4°C 附近出现一个较小吸热峰, 并伴有约 2.8wt% 的重量损失, 这可能是由于 BTESE 结构中的有机基团($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)分解所引起的. 差热分析结果表明, 为了防止有机基团的分解, 膜的烧成温度应低于 680°C .

图 3 和 4 分别是不同温度下得到的复合 SiO_2 粉末的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图. 由图 3 可

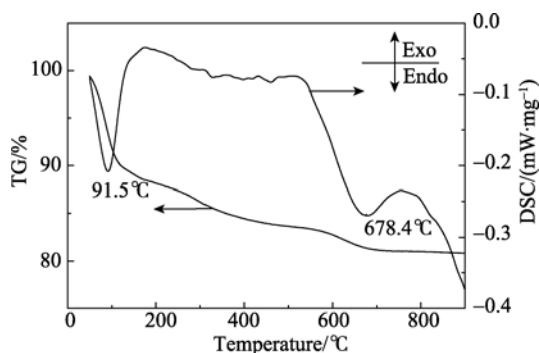


图 2 复合 SiO_2 粉末的 TG/DSC 曲线
Fig. 2 TG/DSC curves of hybrid SiO_2 powder

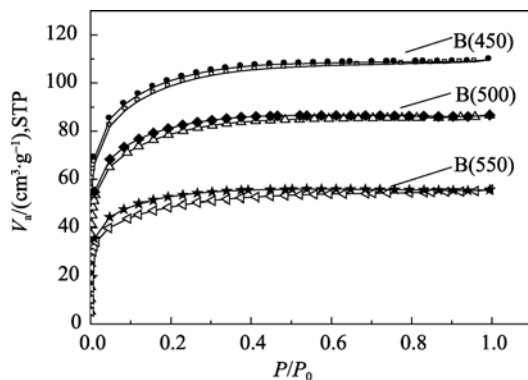


图 3 不同温度下得到的复合 SiO_2 粉末的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isothermal curves of hybrid SiO_2 powder heat-treated at various temperatures

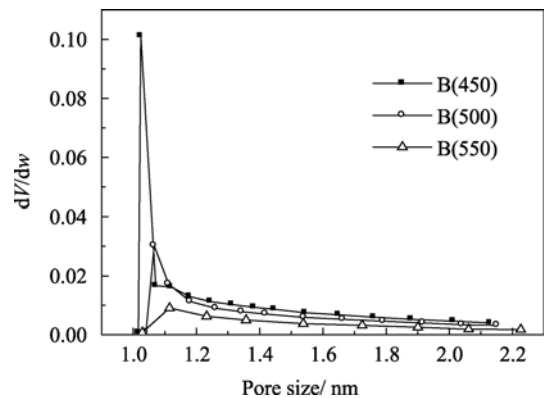


图 4 不同温度下得到的复合 SiO_2 粉末的孔径分布
Fig. 4 Pore size distributions of hybrid SiO_2 powder calcined at various temperatures

见, 在 450°C 、 500°C 和 550°C 下烧成的复合 SiO_2 粉末都具有 I 型吸附等温线的特征, 说明粉末都具有典型的微孔结构. 从图 4 中可以看到, 粉末经过不同的烧成温度处理后, 孔径分布曲线均只有单一峰, 孔径没有发生太大改变, 孔径集中分布在 $1.0\sim 1.1\text{nm}$ 之间, 说明烧成温度对非担载膜(粉体)的孔径影响不大.

2.2 复合 SiO_2 膜的干气体渗透性能

表 1 是三个温度烧成的复合 SiO_2 膜在 200°C 、 0.3MPa 的条件下对 He 气等 6 种气体的渗透性能结果. 由表 1 可见, 450°C 烧成的 B(450)膜对 He 气具有较高渗透通量, 达到 $3.45\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$. He/ N_2 、He/ CH_4 的理想分离因子分别达到 12 和 15, 均高于 Knudsen 扩散机理的理想分离因子, 证明膜具有分子筛分效应. 当烧成温度提高到 500°C 时, B(500)膜对 He 气等气体的渗透通量都有所下降, 但下降的幅度不同. He 气的渗透通量从 3.45×10^{-7} (450°C)下降到 $1.03\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ (500°C), 下降了约 2/3, CH_4 的渗透通量从 2.32×10^{-8} (450°C)下降到 $1.13\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ (500°C), CO_2 、 O_2 和 N_2 气体的渗透通量均下降了一个数量级. 同时, He/ CO_2 的分离因子显著增大, 从 4.4 增加到 47. 然而 He/ CH_4 的理想分离因子却有所降低. de Vos 等^[15]在研究 SiO_2 膜时也发现, 随着膜烧成温度的提高, 膜对 H_2 的渗透通量从 2×10^{-6} (400°C)下降到 $5\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ (600°C), H_2/CO_2 的分离因子从 7.5 增加到 70. 从表 1 中膜对 CO_2 、 CH_4 等气体的渗透通量随烧成温度的变化表明: 气体通过复合 SiO_2 膜不是只存在分子筛分作用, 还存在其它的扩散机理, 关于气体透过复合 SiO_2 膜的扩散机理有待进一步的研究论证. 值得注意的是, 当膜的烧成温度从 500°C 升高到 550°C 时, 气体的渗透通量却在增大,

表1 不同烧成温度下制备的复合 SiO₂膜的气体渗透性能
Table 1 Gas permeance of hybrid SiO₂ membranes calcined at various temperatures

Calcination temperature /°C	Permeance /($\times 10^{-8}$, mol · m ⁻² · s ⁻¹ · Pa ⁻¹)						Permselectivity		
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	SF ₆	He/CO ₂	He/N ₂	He/CH ₄
450	34.5	7.93	6.23	3.01	2.32	*	4.4	12	15
500	10.3	0.22	0.76	0.97	1.13	0.42	47	11	9.1
550	27.4	6.70	9.4	10.1	12.7	4.00	4.1	2.7	2.2

* below the detection limit

He 的渗透通量从 1.03×10^{-7} (500 °C) 增加到 2.74×10^{-7} mol/(m² · s · Pa) (550 °C), CO₂、O₂、N₂、CH₄ 和 SF₆ 气体的渗透通量均增加了一个数量级。

表2为实验制备的复合 SiO₂膜与文献中不同前驱体制备的 SiO₂膜的气体渗透性能和分离性能的对比。由表2可见, de Vos 等^[15]以 TEOS 为前驱体、烧成温度在 400~600 °C 制备的 SiO₂膜, H₂的渗透通量在($5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$)mol/(m² · s · Pa)之间, H₂/CO₂的理想分离因子在 7.5~70 的范围, 但是膜的水热稳定性较差。de Vos 等^[15]以 MTES 和 TEOS 为前驱体共水解得到有机-无机复合 SiO₂膜, 其 He 的渗透通量为 1.34×10^{-6} mol/(m² · s · Pa), 但是 He/CO₂的理想分离因子只有 3.1, 与 Knudsen 扩散的理想分离因子相当。而实验制备出的膜对 He 气的渗透通量为 1.03×10^{-7} mol/(m² · s · Pa), He/CO₂的理想分离因子可以达到 47, 与 de Vos 等的研究结果(400 °C 烧成的膜)相比, 虽然 He 气的渗透通量小了一个数量级, 但是 He/CO₂的理想分离因子却比 de Vos 等研究结果高出一个数量级。Kanezashi 等^[11]以 BTESE 为前驱体制备的复合 SiO₂膜对 He 气的渗透通量很高 ($1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/(m² · s · Pa)), 比本文的研究结果($1.03 \sim 3.45$) $\times 10^{-7}$ mol/(m² · s · Pa)要高出两个数量级, 但是 He/CO₂的理想分离因子仅在 5~7 之间, 略高于 Knudsen 扩散的理想分离因子, 而本实验 He/CO₂的理想分离因子最高可以达到 47。这可能是由于以下 3 方面原因造成的: (1) 本实验以 BTESE 为

前驱体制备的聚合溶胶中各物质的摩尔比为: $n(\text{BTESE}): n(\text{乙醇}): n(\text{水}): n(\text{硝酸})=1: 6.3: 4.4: 0.08$, 而文献[11]中各物质的摩尔比为: $n(\text{BTESE}): n(\text{乙醇}): n(\text{水}): n(\text{盐酸})=1: 28: 300: 0.1$, 即前驱体 BTESE 的浓度不同, 酸的种类不同, 且文献[11]中溶胶制备过程中的加水量非常大($n(\text{BTESE}): n(\text{水})=1: 300$), 可能会导致溶胶微结构的不同, 进而造成膜微观结构的差异; (2) 本实验有机-无机复合膜的制备是采用具有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的片状膜为载体进行的, 而文献[11]采用的载体结构为 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的管式膜; (3) 本实验制备的膜的烧成温度为 450~550 °C, 而文献[11]中膜的烧成温度为 300 °C。膜的烧成温度升高, 会使膜致密化, 导致膜的孔径减小, 孔径分布变窄。另外, 对于孔径小于 2nm 的膜材料, 其气体透过机理主要是微孔扩散和分子筛分。一般来说, 由于膜的孔径不是单一孔径, 而是存在孔径分布。虽然本实验和文献[11]中制备出的膜孔径均 < 2nm, 但是, 可能是由于在文献[11]所报道的合成条件下, 制备的膜的孔径分布中大孔径的孔所占比例较高, 此时, 微孔扩散是气体透过膜运动的主要机理, 因此, 造成其对 He 的渗透通量很高 ($1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/(m² · s · Pa)), 虽然 He(分子动力学直径 0.255nm)/SF₆(0.55nm)的理想分离选择性达到 ~400, 但是 He(0.255nm)/CO₂(0.33nm)的理想分离选择性只有 5~7。而在本实验条件下制备出的膜的孔径分布中小孔径的孔所占比例较高, 此时, 分子筛分是

表2 实验制备的复合 SiO₂膜与文献中 SiO₂膜的性能比较

Table 2 Comparison of properties of hybrid SiO₂ membranes with the permeance data of SiO₂ membranes from the cited references

Precursors	Calcination temperature/°C	Permeance /($\times 10^{-7}$, mol · m ⁻² · s ⁻¹ · a ⁻¹)		Permselectivity		Reference
		He	H ₂	He/CO ₂	H ₂ /CO ₂	
MTES+TEOS	400	13.4	—	3.1	—	[5]
BTESE	300	100~200	200	5~7	7~10	[11]
TEOS	400	—	20	—	7.5	[15]
	600	—	5	—	70	
BTESE	450	3.45	—	4.4	—	Present work
	500	1.03	—	47.0	—	
	550	2.73	—	4.1	—	

气体透过膜运动的主要机理, 因此, 本实验制备的膜对 He 的渗透通量虽然与文献[11]相比低两个数量级($1 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$), 但是 He/SF₆ 的理想分离选择性 > 10000, 而且 He/CO₂ 的理想分离选择性也高达 47.

2.3 复合 SiO₂ 膜在不同分压水蒸气条件下的稳定性

图 5 分别是 B(450)膜、B(500)膜和 B(550)膜经过不同的水蒸气条件处理后的气体渗透性能. 由图 5(a)可见, B(450)膜经过 200kPa 水蒸气处理后, He 气的渗透通量从 $3.45 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (新膜)下降到 $2.97 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 下降了 14%, CO₂、

O₂、N₂ 和 CH₄ 气体的渗透通量分别下降了 53%、55%、15%、64%, SF₆ 气体的渗透通量低于 $1 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 用皂沫流量计无法测出, B(450)膜对 He/CO₂ 的理想分离因子为 5.2. 继续增大水蒸气分压到 500kPa, He 气等气体的渗透通量急剧增大(达到 $4.0 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$), 与新膜相比, CO₂ 气体的渗透通量增加了 17%, O₂、N₂ 和 CH₄ 气体的渗透通量均增加了一个数量级, SF₆ 气体的渗透通量从低于 $1 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (新膜)增加到 $4.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 增幅最大.

由图 5(b)可见, B(500)膜经过 200kPa 水蒸气处理后, He 气的渗透通量从 $1.03 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (新膜)下降到 $8.2 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 下降了 20%. 而 CO₂ 气体的渗透通量仅下降了 9%, 所以 He/CO₂ 的理想分离因子有所下降(从 47 下降到 41). O₂、N₂、CH₄ 和 SF₆ 气体的渗透通量基本没有变化. 继续增加水蒸气分压到 500kPa, He 气的渗透通量降到 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 下降了 76%. CO₂ 等其它气体的渗透通量都显著降低, 其中 SF₆ 气体最为明显, 下降了 2 个数量级. 当水蒸气分压增大到 1000kPa 时, He 气的渗透通量下降到 $2.1 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO₂、N₂ 和 CH₄ 气体的渗透通量均下降了两个数量级, SF₆ 气体的渗透通量低于 $1 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 用皂沫流量计无法测出. He/CO₂ 的理想分离因子从 47 下降到 24. 比较经过 500 和 1000kPa 的水蒸气处理后膜的气体渗透性能, 可以推测, 在 500~1000kPa 的范围内, 水蒸气分压越大, 气体的渗透通量下降得越明显, 说明膜的结构逐渐趋于致密. 这可能是由于高温水蒸气环境会促进膜的粘性烧结, 使膜的结构趋于致密化^[16-17].

从图 5(c)中可以看到, B(550)膜经过 200kPa 水蒸气处理后, He 气等气体的渗透通量基本没有变化, He 的渗透通量保持在 $(2.74 \sim 2.77) \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 的范围内, He/CO₂ 的分离因子为 4.9. 水蒸气分压为 500kPa 时, He 等气体的渗透通量仍然没有太大变化, 膜的结构保持稳定. 继续增大水蒸气分压到 1000kPa 后, He 等气体的渗透通量骤然增大, He、N₂ 和 CH₄ 气体的渗透通量均增加了 2 倍多, He 气的渗透通量从 $2.74 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (新膜)增大到 $5.78 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO₂、O₂ 和 SF₆ 气体的渗透通量均增加了一个数量级. 根据文献报道, 在水蒸气环境中, 无定形 SiO₂ 膜表面存在大量的 -OH 会吸附空气中的水, 使 -Si-O-Si- 结构会发生分解 ($\text{Si-O-Si} + \text{H-O-H} \rightarrow 2\text{Si-OH}$), 产生更多的 -OH, 使水蒸气更容易吸附在膜孔表面, 继续发

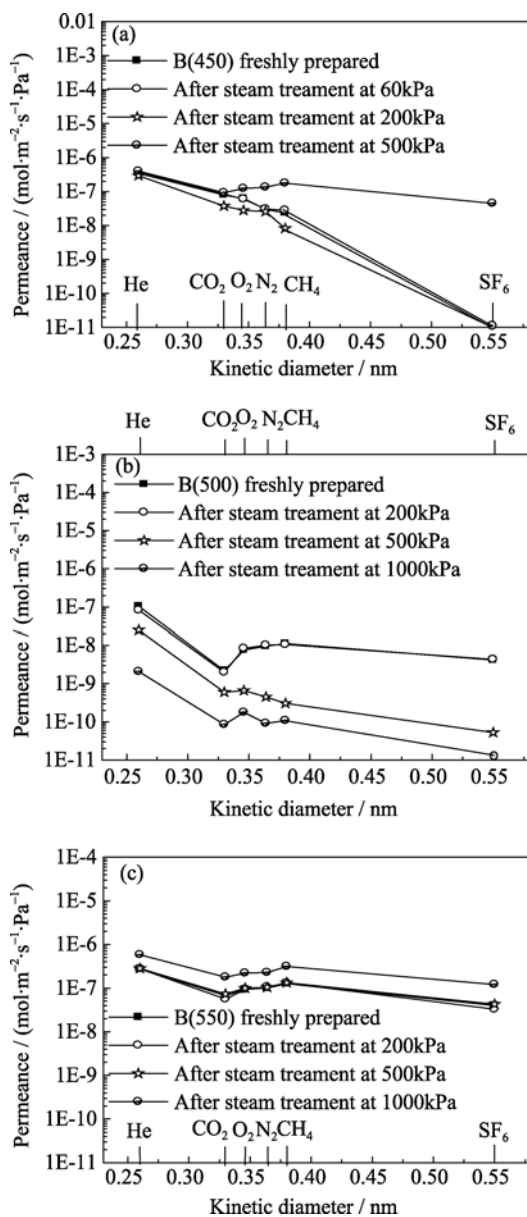


图 5 B(450)、B(500)和 B(550)膜经过水蒸气处理前后的气体渗透性能

Fig. 5 Gas permeances of B(450), B(500) and B(550) membrane before and after steam treatment

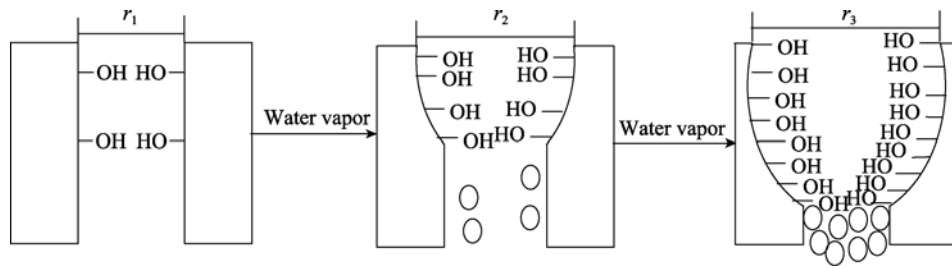


图 6 纯 SiO₂ 膜在水蒸气环境中的孔结构演变示意图

Fig. 6 Evolution of pore structure of pure SiO₂ membrane in humid atmosphere

Note: r_1 、 r_2 、 r_3 represent the pore sizes of SiO₂ membrane during water vapor treatment ($r_1 < r_2 < r_3$). During water vapor treatment, the formation of hydroxyl group due to the hydrolysis of -Si-O-Si- ($\text{=Si-O-Si=} + \text{H-O-H} \rightarrow 2\text{=Si-OH}$) with subsequent rearrangement of microstructure results in a hydrophilic membrane surface. “○” represent movable silica sources

生水解反应, 产生可移动的硅源, 使网络结构发生重排, 最终导致孔结构的崩溃, 形成无选择性的大孔或者裂缝^[18-20], 具体的过程如图 6 所示. 复合 SiO₂ 膜经水蒸气处理后, 膜的结构发生改变, 表现在气体的渗透通量发生变化. 类似于水蒸气环境中纯 SiO₂ 膜的结构变化过程. 与纯 SiO₂ 膜不同的是, 复合 SiO₂ 膜的结构中 -Si-O-Si- 的比例降低, 使得产生可移动的硅源的机会降低, 使膜的水热稳定性得到提高. 纯 SiO₂ 膜和复合 SiO₂ 膜的孔表面结构如图 7 所示.

另外, 比较图 5(a)(b)(c)的结果, 还发现这样一个趋势: 随着烧成温度的升高, 膜的水热稳定性依次增强, B(450)膜、B(500)膜、B(550)膜的水蒸气稳

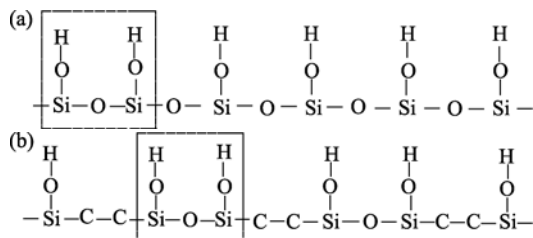


图 7 纯 SiO₂ 膜和复合 SiO₂ 膜的微观结构示意图

Fig. 7 Schematic representation of microstructures of pure (a) and hybrid (b) SiO₂ membranes

定分压分别为 200、500 和 1000kPa. 这可能是由于随着膜的烧成温度的升高, 膜表面吸附水的活性基团 -OH 在不断减少, 提高了膜的疏水性, 因此膜的水热稳定性得到了提高.

表 3 是实验制备的复合 SiO₂ 膜与文献中以不同前驱体制备的 SiO₂ 膜水热稳定性的比较. 由表 3 中可见, Castricum 等^[18]以 BTESE+MTES 为前驱体共水解制备的复合 SiO₂ 膜, 在 150℃ 正丁醇脱水的环境中稳定了 600d. Kanezashi 等^[11]以 BTESE 为前驱体制备的复合 SiO₂ 膜在 3kPa 的水蒸气分压下处理 90 h 后, 膜的结构仍然稳定. B(550)膜在 500 kPa 的高温水蒸气条件下处理 8h 后结构仍然稳定. 后续将会研究该膜在水蒸气环境中的长期稳定性. 考察经过水蒸气处理不同时间后, 膜的气体渗透性能和理想分离因子的变化情况.

3 结论

针对微孔 SiO₂ 膜水热稳定性低的问题, 以 BTESE 为前驱体, 通过溶胶-凝胶法制备出完整无缺陷的有机-无机复合 SiO₂ 膜. 通过研究, 得到如下结论:

表 3 实验制备的复合 SiO₂ 膜与文献中 SiO₂ 膜水热稳定性的比较

Table 3 Comparison of hydrothermal stability of hybrid SiO₂ membranes with the data of SiO₂ membranes from the cited references

Precursors	Calcination temperature / °C	Hydrothermal stability	Reference
MTES+TEOS	400		[5]
BTESE	300	3kPa steam treatment for 90h	[11]
TEOS	400; 600		[15]
BTESE+MTES	300	dehydration of n-butanol by pervaporation at 150°C for 600d	[18]
BTESE	450	200kPa steam treatment for 8h	Present work
	500	500kPa steam treatment for 8h	
	550	500kPa steam treatment for 8h	

1) 450℃烧成的 B(450)膜对 He/N₂、He/CH₄ 的理想分离因子分别达到 12 和 15, 均高于 Knudsen 扩散机理的理想分离因子, 证明膜具有分子筛分效应。

2) 500℃烧成的复合 SiO₂ 膜对 He 的渗透通量为 1.03×10^{-7} mol/(m² · s · Pa), He/CO₂ 的理想分离因子达到 47. 与其它两个温度(450℃、550℃)烧成的复合 SiO₂ 膜相比, 该条件下制备的膜性能最优。

3) 膜的烧成温度提高, 膜的水热稳定性也相应得到明显提高, 在 450、500、550℃三个温度下制备的膜的水蒸气稳定条件(分压)分别为 200、500 和 1000kPa。

参考文献:

- [1] Battersby S, Smart S, Ladewig B, *et al.* Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water shift gas membrane reactor. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **66(2)**: 299–305.
- [2] Wei Q, Wang F, Nie Z R, *et al.* Highly hydrothermally stable microporous silica membranes for hydrogen separation. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112(31)**: 9354–9359.
- [3] Ikuhara Y H, Mori H, Saito T, *et al.* High-temperature hydrogen adsorption properties of precursor-derived nickel nanoparticle-dispersed amorphous silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90(2)**: 546–552.
- [4] Nomura M, Ono K, Gopalakrishnan S, *et al.* Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method. *J. Membr. Sci.*, 2005, **251(1/2)**: 151–158.
- [5] de Vos R M, Maier W F, Verweij H. Hydrophobic silica membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 1999, **158(1/2)**: 277–288.
- [6] Fotou G P, Lin Y S, Pratsinis S E. Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30(11)**: 2803–2808.
- [7] 王艳丽, 于春晓, 邹景霞, 等. 增强微孔二氧化硅氢气分离膜疏水性的研究现状. *材料导报*, 2006, **20(S2)**: 72–74.
- [8] 韦奇, 李健林, 宋春林, 等(WEI Qi, *et al.*) 憎水二氧化硅膜的制备、表征及水热稳定性研究. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(2)**: 417–423.
- [9] Igi R, Yoshioka T, Ikuhara Y H, *et al.* Characterization of Co-doped silica for improved hydrothermal stability and application to hydrogen separation membranes at high temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(9)**: 2975–2981.
- [10] Tsuru T, Morita T, Shintani H, *et al.* Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permselective catalytic SiO₂ membranes. *J. Membr. Sci.*, 2008, **316(1/2)**: 53–62.
- [11] Kanezashi M, Yada K, Yoshioka T, *et al.* Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(2)**: 414–415.
- [12] 漆虹, 邢卫红, 范益群(Qi Hong, *et al.*) γ -Al₂O₃ 中孔陶瓷膜的制备及表征. *化工学报*(CIESC Journal), 2009, **60(10)**: 2628–2632.
- [13] Lebeda R, Mendyk E, Gierak A, *et al.* Hydrothermal modification of silica gels (xerogels) I. effect of treatment temperature on their porous structure. *Colloids Surf. A: Physico. Eng. Asp.*, 1995, **105(2/3)**: 181–189.
- [14] 王艳丽, 韦奇, 于春晓, 等(WANG Yan-Li, *et al.*) 乙烯基修饰的微孔二氧化硅膜孔结构与疏水性研究. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22(5)**: 949–953.
- [15] de Vos R M, Verweij H. High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation. *Science*, 1998, **279(5357)**: 1710–1711.
- [16] Gu Y F, Hacarlioglu P, Oyama S T. Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation. *J. Membr. Sci.*, 2008, **310(1/2)**: 28–37.
- [17] Imai H, Morimoto H, Tominaga A, *et al.* Structural changes in Sol-Gel derived SiO₂ and TiO₂ films by exposure to water vapor. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997, **10(1)**: 45–54.
- [18] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, *et al.* Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links. *Chem. Commun.*, 2008(**9**): 1103–1105.
- [19] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, *et al.* Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18(18)**: 2150–2158.
- [20] 韦奇, 李健林, 宋春林, 等(WEI Qi, *et al.*) 微孔二氧化硅膜的制备、氢气分离以及水热稳定性研究. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(1)**: 133–139.