

聚合溶胶粒径对铌掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 膜 气体分离性能的影响

林丹丹, 宋华庭, 朱瓌之, 陈加伟, 漆 虹*

(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(BTESE)和五正丁氧基铌为前驱体,采用聚合溶胶路线,制备出 3 种粒径分布(平均粒径为 5,8,11 nm)的铌掺杂的有机无机杂化 SiO₂(Nb-Hybrid SiO₂)聚合溶胶.通过 TG/DSC、XRD、CO₂ 吸附和单组分气体渗透实验等手段,详细考察了聚合溶胶粒径对铌掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 粉体和气体分离膜性能的影响.结果表明:采用平均粒径为 5 nm 的聚合溶胶,制备得到完整无缺陷的气体分离膜,膜的 H₂ 渗透率为 8.36×10^{-8} mol/(m²·s·Pa),H₂/CO₂ 的理想分离因子为 23.当采用平均粒径大于 8 nm 的溶胶制膜时,膜的 H₂/CO₂ 理想分离因子降低.

关键词: 铌掺杂有机无机杂化 SiO₂ 膜; 溶胶-凝胶法; 溶胶粒径; 气体分离

中图分类号: O6-332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2016)01-0023-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2016.01.005

实现水煤气变换反应中 CO₂ 的捕集(H₂/CO₂ 高效分离),既可以减少温室气体的排放,又可以有效节约能源,降低燃料成本^[1].常用的二氧化碳捕集方法主要有 3 种:吸附/吸收分离法、低温蒸馏法和膜分离法^[2-4].膜分离技术由于具有工艺简单、易操作、能耗低等特点,是目前的研究热点之一.SiO₂ 基微孔膜由于具有独特的空间网络结构、高渗透率、热稳定性好等特点,是目前研究最多的气体分离膜材料之一^[5].其中,金属(如:Co, Nb 等)掺杂的 SiO₂ 膜可以显著提高 SiO₂ 膜的水热稳定性,是气体分离膜的一个重要研究方向.

聚合溶胶路线是目前制备 SiO₂ 基气体分离膜最重要的一种方法,其工艺是将硅醇盐溶解于有机溶剂中,在酸性环境中,通过精确控制水解和聚合反应速率,制备得到聚合溶胶.采用浸浆法,将溶胶涂覆在载体表面,经焙烧后得到微孔膜.由于膜孔径需达到 1 nm 左右方能实现气体分离,其对溶胶性质

的要求非常苛刻,主要体现在溶胶的纯度和溶胶的尺度.就溶胶纯度而言,如果其中存在杂质和大颗粒团簇等,会在膜表面形成针孔或缺陷^[6];另外,对溶胶尺度来说,在聚合溶胶制备过程中,水解聚合反应速率较难控制,水解速率快而聚合速率慢,易形成短支化线性聚合物^[7-8],适于制备微孔膜;反之,若水解速率慢而聚合速率快,则易形成高枝化致密聚合物^[9],制备的膜孔径较大,膜的气体分离性能较低.这说明溶胶的尺度对气体分离膜的性能也至关重要.如:Boffa 等^[10]制备的 Nb-SiO₂ 膜的 H₂/N₂ 理想分离因子为 6.3,略高于 Knudsen 机理控制下的理想分离因子.针对这一问题,研究者们采用动态光散射(Dynamic light scattering, DLS)中信号强度高、对杂质反应更加灵敏的强度表征方法来表征溶胶的粒径分布^[11],进而判断聚合溶胶中是否存在杂质或大的团簇.Qureshi 等^[12]采用强度表征方法下平均粒径为 8 nm 的有机无机杂化 SiO₂ 聚合溶胶,

收稿日期: 2015-03-06; 修改稿收到日期: 2015-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(21276123, 21490581); 科技部“863”项目(2012AA03A606); 江苏省“六大人才高峰”项目; 江苏高校优势学科建设工程资助项目

第一作者简介: 林丹丹(1990-),女,山东济宁人,硕士研究生,主要从事用于气体分离的微孔陶瓷膜的制备及表征研究.

* 通讯作者, E-mail: hqi@njtech.edu.cn

制备出完整无缺陷的有机无机杂化 SiO_2 气体分离膜,膜的 H_2 的渗透率为 $4.62 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H_2/CO_2 的理想分离因子为 3.7, 仍然没有突破 Knudsen 机理的限制; Boffa 等^[13] 成功制备了 3 种 Nb- SiO_2 膜, 但是, 没有研究聚合溶胶粒径对膜性能的影响; Xu 等^[14] 采用强度表征方法下双峰分布且粒径范围在 0.5~5 nm 和 80~600 nm 的聚合溶胶, 所制备的有机无机杂化 SiO_2 膜的 H_2/N_2 的理想分离因子为 22.2. 上述研究说明, 聚合溶胶粒径及其分布对气体分离膜的性能有重要影响. 但是, 存在两个问题: 1) 制备聚合溶胶所采用的醇盐前驱体的水解速率极快, 制备出呈强度单峰分布的聚合溶胶的难度大; 2) 聚合溶胶制备过程中易产生凝胶化, 不同粒径分布的溶胶调控较困难, 使得聚合溶胶粒径分布与气体分离膜性能的关系研究不易实现. 本课题组前期报道了一种新型的气体分离膜材料^[15], 并详细考察了铌添加量和烧成温度对铌掺杂的有机无机杂化 SiO_2 膜性能的影响^[16-17]. 在上述基础上, 本文以 DLS 中的强度分布法作为表征手段, 通过精确调控过程参数, 制备出 3 种强度粒径分布呈单峰的铌掺杂的有机无机杂化 SiO_2 聚合溶胶, 详细考察了聚合溶胶粒径对铌掺杂有机无机杂化 SiO_2 粉体和气体分离膜性能的影响.

1 实验部分

1.1 铌掺杂的有机无机杂化 SiO_2 溶胶、粉体及膜的制备

将 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和无水乙醇以 1:20(摩尔比)比例混合, 迅速从氮气手套箱中移出, 随后将混合物迅速置于冰浴中. 在强烈搅拌下, 向混合溶液中加入 1 mol/L 的 HNO_3 溶液, 并置于 60 °C 的恒温水浴中反应 1.5 h. 然后, 将混合物移出, 在冰浴和强烈搅拌下, 依次向其中加入五正丁氧基铌和无水乙醇的混合液以及 1 mol/L 的 HNO_3 溶液, 重新置于 60 °C 的恒温水浴中反应 1.5 h, 最终获得外观澄清透明的铌掺杂的有机无机杂化 SiO_2 溶胶(以下简称 NS 溶胶). 不同平均粒径(分别为 5、8、11 nm)的 NS 溶胶分别以 NS-5 溶胶、NS-8 溶胶和 NS-11 溶胶表示. 将上述不同粒径的 3 种 NS 聚合溶胶稀释到一定质量浓度后配成制膜液, 采用浸浆法(Dip-coating)在平均孔径为 3~4 nm 的片状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体表面涂覆一次后, 置于

程序控温电炉中, 在氮气气氛保护下 400 °C 保温 3 h 烧成, 得到铌掺杂有机无机杂化 SiO_2 膜(3 种膜分别为 NS-5 膜、NS-8 膜和 NS-11 膜). 将 NS 溶胶置于培养皿中, 室温条件下自然干燥, 经 400 °C 焙烧后得到粉体(以下简称 NS 粉体).

1.2 铌掺杂的有机无机杂化 SiO_2 溶胶、粉体及膜的性能表征

采用粒径及 Zeta 电位分析仪(NPA152, 美国 Microtrac 公司)测定 NS 溶胶的粒径分布; 采用黏度计(DV-III+, 美国 Brookfield 公司)测试 NS 溶胶及制膜液的黏度; 采用热重分析仪(STA-449-F3, 德国 Netzsch 仪器公司)对 NS 粉体在烧制过程中的质量损失及热效应进行表征; 采用台式 X 射线衍射仪(D8-Advance, 德国 Bruker 公司)对 NS 粉体的晶型进行表征; 采用物理吸附仪(ASAP 2020, 美国 Micromeritics 公司)对 NS 粉体的微孔结构进行表征; 采用气体渗透性能测试装置检测 NS 膜的气体渗透性能^[18]; 采用冷场发射扫描电镜(FESEM, S-4800, 日本 Hitachi)观察 NS 膜的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 铌掺杂的有机无机杂化 SiO_2 溶胶的性能

图 1 是通过聚合溶胶路线制备的 3 种 NS 溶胶的粒径分布图. 从图中可以看出, 本研究制备的 NS 溶胶均呈强度单峰分布, 其平均粒径分别为 5、8、11 nm, 说明所制备的溶胶无大颗粒团簇和杂质. 随着平均粒径的增大, NS 溶胶的粒径分布范围从 2~24 nm 增至 3~90 nm.

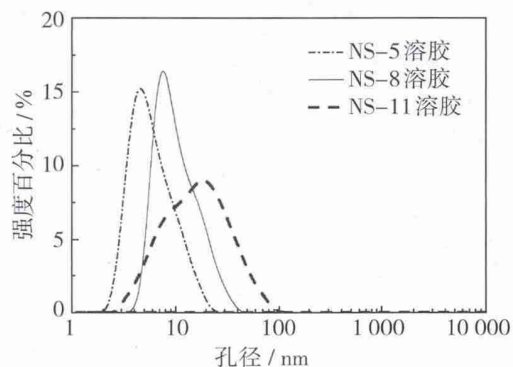


图 1 强度表征方法下 3 种 NS 溶胶的粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution (intensity) of three NS sols

2.2 钨掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 粉体的性能

图 2 是 3 种 NS 粉体的 TG/DSC 曲线. 由图 2 可以看出, 在热处理过程中, 不同粒径溶胶干燥后得到的粉体的 TG/DSC 曲线均具有相似的变化趋势, 只是变化的绝对值有所不同, 这是由于粉体中溶剂挥发量不同导致的. 由 TG 曲线可以看出, 在室温到 400 °C 的温度范围内, 3 种 NS 粉体的质量损失均随温度的升高而增大, 并趋于一定值, 这是由于粉体中的自由水、有机溶剂的脱除引起的^[19]. 由 DSC 曲线可以看出, 在 450 °C ~ 600 °C 附近存在明显的放热峰, 这是由于—CH₂—CH₂—键断裂造成的^[20-21]. 虽然较高的烧成温度可以保证膜的强度和水热稳定性^[22], 但是会导致有机基团(—CH₂—CH₂—键)的分解. 因此, 在保证膜结构完整的前提下, 本文研究的 NS 膜定在 400 °C 进行焙烧.

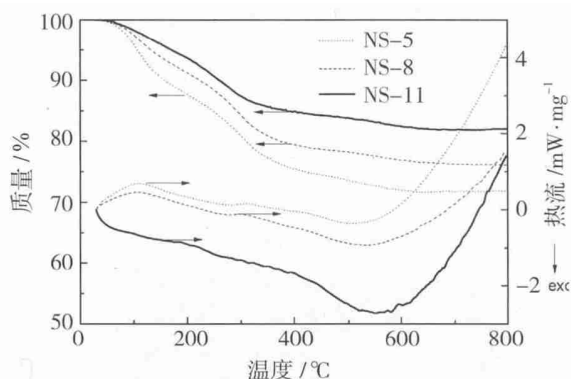


图 2 3 种 NS 粉体的热重/示差扫描量热曲线

Fig. 2 Thermogravimetric and differential scanning calorimeter curves of three NS powders

图 3 是经过 400 °C 焙烧后的 3 种 NS 粉体的 XRD 图谱. 由图 3 可以看出, 不同粒径溶胶制备的 NS 粉体均呈无定型结构. 无定型结构是制备微孔膜的前提, 若粉体发生晶型转变, 会导致孔结构不稳定, 孔径增大, 难以保证膜的微孔结构. 为了考察不同粒径聚合溶胶所制备膜的孔结构差异, 对 NS-5 粉体、NS-8 粉体、NS-11 粉体进行了 N₂ 吸附脱附表征. 结果发现, 3 种粉体均对 N₂ 没有吸附, 这可能是因为 N₂ 的分子动力学直径($d_m = 0.365$ nm)相对于粉体的微孔孔径而言过大, 以致 N₂ 无法进入粉体的微孔孔道而产生吸附, 这与 Castricum 等^[21] 研究结果一致. 针对这一情况, 研究中采用分子动力学直径更小的 CO₂ 气体进行粉体的吸附性能测试.

图 4 是经过 400 °C 焙烧后的 NS 粉体的 CO₂ 吸

附等温线. 由图 4 可以看出, 不同粒径溶胶制备的 NS 粉体的 CO₂ 吸附量随(相对压力) p/p_0 的升高而增加, 吸附量按 NS-5 粉体 > NS-8 粉体 > NS-11 粉体顺序降低. 根据 Dubinin 法^[21], 按照式 (1) 和 (2) 计算得到粉体的比表面积等孔结构数据, 如表 1 所示. 由表 1 可见, NS 粉体的比表面积随着对应溶胶平均粒径的增大而减小.

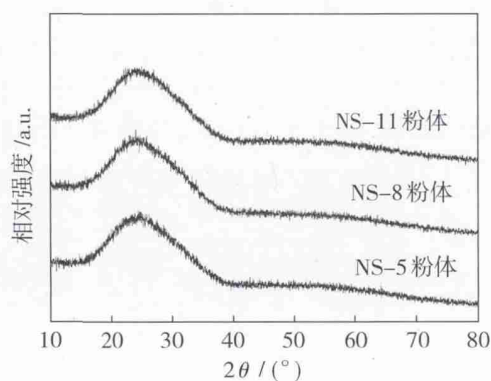


图 3 经过 400 °C 焙烧后的 3 种 NS 粉体的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of three NS powers calcined at 400 °C

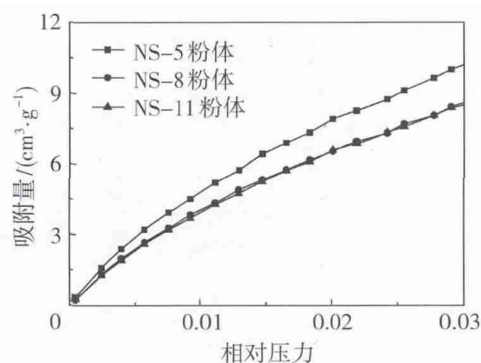


图 4 经过 400 °C 焙烧的 3 种 NS 粉体的 CO₂ 吸附等温线

Fig. 4 CO₂ adsorption isotherms (measured at 25 °C) of three NS powders calcined at 400 °C

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

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

式中, n 为在相对压力为 p_0/p 时的气体吸附量, mol/g; n_m 为表面的单层吸附量, mol/g; D 为吸附常数; p_0/p 为相对压力; A 为比表面积, m²/g; a_m 为气体分子单层覆盖的比表面积; N_A 为阿伏伽德罗常数.

2.3 钨掺杂有机无机杂化 SiO₂ 膜的微观形貌

图 5 和图 6 是 3 种 NS 膜的微观形貌照片. 图 5 (a)和图 6(a)是采用平均粒径为 5 nm 的聚合溶胶

制备的 NS-5 膜的表面和断面微观结构照片. 由图 5 (a)和图 6(a)可以看到,孔径为 3~4 nm 的载体上沉积有一层较薄的完整无缺陷的膜层,表面光滑,膜厚度约 170 nm. 图 5(b)和图 6(b)是 NS-8 膜的表面和断面照片(由平均粒径为 8 nm 的聚合溶胶制备得到),与 NS-5 膜的微观形貌相比,其膜层相对较厚,约为 270 nm,膜表面光滑. 由 NS-11 膜的表面和断面电镜图[图 5(c)和图 6(c)]可以看到,NS-11 膜与 NS-8 膜相比,断面结构相似,膜厚相近,约为 300 nm,较 NS-5 膜厚. 结果表明,采用平均粒径大于载体孔径(3~4 nm)的 NS 溶胶进行涂膜可以

形成完整无缺陷的 NS 分离层,膜厚随着溶胶平均粒径的增大而增加.

表 1 3 种 NS 粉体的 CO₂ 吸附量 V_a、比表面积 A、D 和 logn_m

Table 1 CO₂ adsorption, surface area, absolute values of the parameter D and logn_m of three NS powers

粉体	CO ₂ 吸附量 V _a /(cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积 A/(m ² ·g ⁻¹)	D (CO ₂)	logn _m
NS-5 粉体	10.38	110.78	0.17	-2.99
NS-8 粉体	8.77	100.33	0.18	-3.03
NS-11 粉体	8.61	96.26	0.17	-3.05

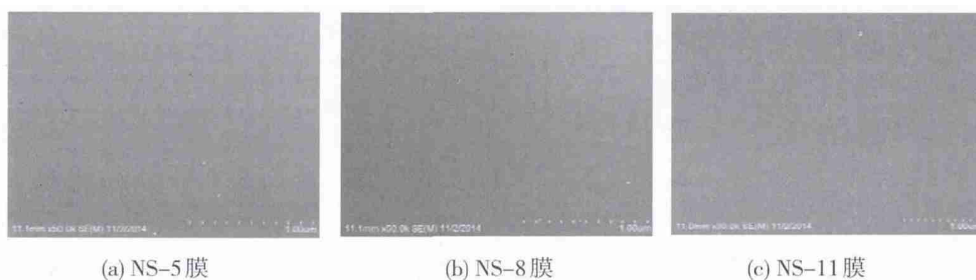


图 5 3 种 NS 膜的表面微观结构照片

Fig. 5 FESEM photos of the surface of NS membranes

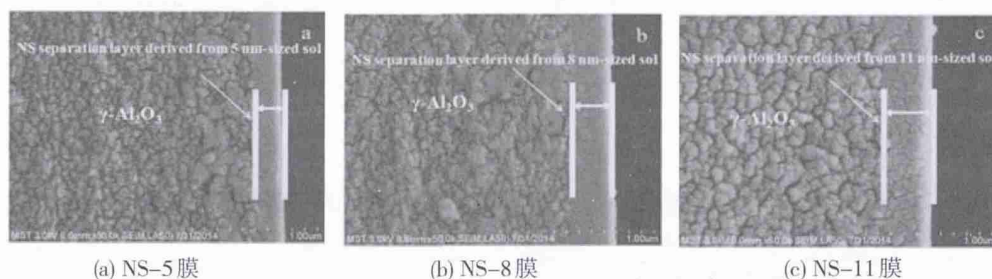


图 6 3 种 NS 膜的断面微观结构照片

Fig. 6 FESEM photos of cross-section of NS membranes

2.4 铈掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 膜的气体渗透性能

气体透过多孔膜过程中,膜厚对气体渗透性能产生极大影响,Lin^[23],Han^[24]等将气体渗透率与膜厚进行了归一化处理,如式(3)所示:

$$N_A = \frac{P_A}{l} \Delta p_A A_m \quad (3)$$

式中,N_A为气体通量,cm³/s;P_A为气体A的渗透系数;l为膜层厚度,cm;Δp_A为跨膜压差,cmHg;A_m为膜的有效面积,cm².

由式(3)可知,气体透过膜的渗透通量与1/膜厚呈线性关系.为了排除膜厚对气体渗透性能的影响,根据渗透通量与1/膜厚呈线性关系,本文将3

片 NS 膜的膜厚统一为 170 nm(即 NS-5 的膜厚),按照式(4)对 3 片膜的气体渗透率进行修正.

$$\frac{J_{x,修}}{J_x} = \frac{l_a}{l_{NS-5}} \quad (4)$$

式中,J_{x,修}为修正过后的 x 气体的气体渗透率;J_x为 x 气体的气体渗透率;l_{NS-5}为 NS-5 膜的膜厚;l_a为待修正膜的膜厚.

表 2 列出了 γ-Al₂O₃ 载体和修正后 3 种 NS 膜的单组气体渗透性能.从表中可以看出,与 γ-Al₂O₃ 载体相比^[25],3 种 NS 膜的渗透率急剧下降,表明在 γ-Al₂O₃ 过渡表层已形成完整的 NS 分离层.与 Boffa 等^[10]制备的 Nb-SiO₂ 膜(其 H₂ 渗透率

表 2 修正后 NS 膜的单组分气体渗透性能(测试条件:200 °C, 0.3 MPa), 以及与文献值的对比

Table 2 Single gas permeances of NS membranes used for correction calculations (measured at 200 °C, 0.3 MPa),

Also shown are data for γ -Al₂O₃ membranes from the cited reference

膜	气体渗透性能/($\times 10^{-8}$ mol · m ⁻² · s ⁻¹ · Pa ⁻¹)					理想分离因子			参考文献
	He/H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ (He)/CO ₂	H ₂ (He)/N ₂	H ₂ (He)/CH ₄	
γ -Al ₂ O ₃ 载体	63(He)	19	23	25	33	3.31	2.52	1.9	[25]
NS-5 膜	8.36(H ₂)	0.36	0.26	0.10	0.02	23	83.6	418	本工作
NS-8 膜	6.61(H ₂)	0.62	0.086	—	—	11	>400	>400	本工作
NS-11 膜	10.87(H ₂)	0.95	0.32	0.10	0.046	11	104	237	本工作

注: “—” 表示低于皂沫流量计检测下限($<1 \times 10^{-10}$ mol · m⁻² · s⁻¹ · Pa⁻¹).

为 3.9×10^{-8} mol/(m² · s · Pa), H₂/N₂、H₂/CH₄ 理想分离因子分别为 6.3 和 7.2) 相比, 本研究制备的 NS-5 膜的 H₂ 渗透率增加了 1 倍, H₂ 对 N₂ 和 CH₄ 的理想分离因子远远高于 Knudsen 机理控制下的理想分离因子(3.7, 2.8). 这是由于制膜的 NS 溶胶的粒径分布较窄, NS 粉体比表面积大, 其烧结活性大, 膜的致密化程度增大造成的^[26]. 从表 2 中还可以看出, 不同粒径溶胶制备的 NS 膜, 其气体渗透性能存在差异. 3 种 NS 膜的 H₂ 渗透率随着聚合溶胶粒径的增大先减小后增大. 当聚合溶胶的平均粒径从 5 nm 增大到 8 nm 时, 溶胶尺寸对膜的 H₂ 渗透性能影响较大, 其 H₂ 渗透率下降了 20%; 溶胶粒径继续增大至 11 nm 时, 膜的 H₂ 渗透率随之增大. 上述结果可能是由于分离层(NS 膜)的孔容及孔径是决定膜的气体渗透性能的重要因素. 由表 2 数据可知, H₂ 渗透率随着平均粒径的增大先减小后增大. 这是由于当溶胶粒径为 5 nm 和 8 nm 时, 孔容起主导作用, NS-5 膜的孔容较 NS-8 膜大, 从而使得 NS-5 膜气体渗透率高与 NS-8 膜; 当溶胶粒径增至 11 nm 时, 孔径起主导作用, NS-11 膜的孔径较大导致其气体渗透率高于 NS-8 膜. 同时, CO₂ 的渗透率随着平均粒径的增大而增大, 这可能是由于膜孔壁存在—OH, 阻碍了 CO₂ 的渗透^[27], NS-5 的比表面积较其他两种粉体大, 其表面—OH 更多所造成的. 从而导致膜对 H₂/CO₂ 的选择性随着溶胶平均粒径的增大而降低. 综上所述, 聚合溶胶粒径的变化对溶胶性质产生直接影响, 进而影响膜的气体渗透性能; 采用强度分布表征溶胶的尺度, 3 种具有强度单峰分布的 NS 聚合溶胶制备出的铈掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 膜均表现出良好的气体分离性能, 表现为随着气体分子动力学直径的增大, 膜的单组分气体渗透率急剧降低, 显示出本文制备出的 NS 膜对小分子气体具有良好的筛分性能.

3 结论

1) 采用 3 种强度单峰分布的 NS 聚合溶胶制备出的铈掺杂的有机无机杂化 SiO₂ 膜均表现出优异的气体分离性能, 膜对 H₂/CO₂ 和 H₂/N₂ 的理想分离因子最高可以分别达到 23 和 > 400. 说明以强度分布表征聚合溶胶尺度, 可以真实反映溶胶的性能, 是制备出性能优异气体分离膜的前提.

2) 当聚合溶胶的平均粒径从 5 nm 增大到 8 nm 时, 溶胶粒径对 NS 膜的 H₂ 渗透性能影响较大, 其 H₂ 渗透率下降了 20%; 溶胶粒径继续增大, NS 膜的 H₂ 渗透率随之增大.

参考文献:

- [1] Deng X, Wang H, Huang H, *et al.* Hydrogen flow chart in China[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35 (13): 6475—6481.
- [2] Pires J C M, Alvim-Ferraz M C M, Martins F G, *et al.* Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept[J]. Renew Sust Energ Rev, 2012, 16(5): 3043—3053.
- [3] Li B, Duan Y, Luebke D, *et al.* Advances in CO₂ capture technology: A patent review[J]. Appl Energ, 2013, 102: 1439—1447.
- [4] Bert M, Davidson O, de Coninck H, *et al.* Carbon Dioxide Capture and Storage[M]//New York: United States of America by Cambridge University Press, 2005: 24—25.
- [5] Gang L, Masakoto K, Tsuru T. Preparation of organic-inorganic hybrid silica membranes using organoalkoxysilanes: The effect of pendant groups[J]. J Membr Sci, 2011, 379(1/2): 287—295.
- [6] Burggraaf A J, Cot L. Fundamentals of inorganic membrane science and technology[M]//Amsterdam: Elsevier, 1996: 227—228.

- [7] Ayral A, Julbe A, Rouessac V, *et al.* Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances [J]. *Membr Sci Technol*, 2008, 13: 33–79.
- [8] Boffa V. Niobia–silica and silica membranes for gas separation [D]. The Netherlands: University of Twente, 2008, 21–22.
- [9] Sah A. Chemically Modified Ceramic Membranes–Study of Structural and Transport Properties[D]. The Netherlands: University of Twente, 2006, 13–14.
- [10] 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.
- [11] Li Z, Wang Y, Shen J, *et al.* The measurement system of nanoparticle size distribution from dynamic light scattering data[J]. *Opt Laser Eng*, 2014, 56: 94–98.
- [12] Qureshi H F, Nijmeijer A, Winnubst L. Influence of sol-gel process parameters on the micro-structure and performance of hybrid silica membranes[J]. *J Membr Sci*, 2013, 446: 19–25.
- [13] Boffa V, ten Elshof J E, Garcia R, *et al.* Microporous niobia-silica membranes: Influence of sol composition and structure on gas transport properties[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2009, 118(1/3): 202–209.
- [14] Xu R, Ibrahim S M, Kanezashi M, *et al.* New insights into the microstructure–separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(12): 9357–9364.
- [15] Qi H, Han J, Xu N P, *et al.* Hybrid organic-inorganic microporous membranes with high hydrothermal stability for the separation of carbon dioxide[J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3(12): 1375–1378.
- [16] Qi H, Han J, Xu N P. Effect of calcination temperature on carbon dioxide separation properties of a novel microporous hybrid silica membrane[J]. *J Membr Sci*, 2011, 382: 231–237.
- [17] Qi H, Chen H R, Li L, *et al.* Effect of Nb content on hydrothermal stability of a novel ethylene-bridged silsesquioxane molecular sieving membrane for H₂/CO₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2012, 421/422: 190–200.
- [18] Qi H. Preparation of Composite Microporous Silica Membranes Using TEOS and 1, 2-Bis(triethoxysilyl) ethane as Precursors for Gas Separation[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2011, 19(3): 404–409.
- [19] Braga V S, Dias J A, Dias S C L, *et al.* Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃ preparation and structural characterization[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(3): 690–695.
- [20] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, *et al.* Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2008, (9): 1103–1105.
- [21] Castricum H L, Sah A, Kreiter R B, *et al.* Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica. [J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(18): 2150–2158.
- [22] 漆虹, 韩静, 江晓骆, 等. 有机-无机复合 SiO₂ 膜的制备及其水热稳定性能研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(7): 758–764.
- [23] Lin H, Daniels R, Thompson S M, *et al.* Membrane selective exchange process for dilute methane recovery [J]. *J Membr Sci*, 2014, 469: 11–18.
- [24] Han J, Lee W, Choi J M, *et al.* Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation [J]. *J Membr Sci*, 2010, 351(1/2): 141–148.
- [25] 漆虹, 韩静, 江晓骆, 等. 微孔 SiO₂ 膜在水蒸气条件下的稳定性能[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(1): 161–166.
- [26] 果世驹. 粉末烧结理论[M]//北京: 冶金工业出版社, 1998: 14–15.
- [27] Gao X, Diniz da Costa J C, Bhatia S K. Adsorption and transport of gases in a supported microporous silica membrane[J]. *J Membr Sci*, 2014, 460: 46–61.

Effect of polymeric sol size on gas separation properties of Nb-Hybrid SiO₂ membranes

LIN Dandan, SONG Huating, ZHU Guizhi, CHEN Jiawei, QI Hong

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

Abstract: Three Nb-Hybrid SiO₂ sols (the average size is 5 nm, 8 nm, 11 nm, respectively) were successfully synthesized via polymeric route with 1, 2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) and niobium penta(n) butoxide as precursors. The effect of polymeric sol size on single gas permeability was investigated in detail. The properties of Nb-Hybrid SiO₂ powders, as well as Nb-Hybrid SiO₂ membranes were characterized by thermogravimetric and differential scanning calorimeter, X-ray diffraction, carbon dioxide adsorption and gas separation test. Results showed that a defect-free Nb-hybrid silica membrane was fabricated by using the sol with an average size of 5 nm. Single hydrogen permeance and H₂/CO₂ permselectivity of this membrane was 8.36×10^{-8} mol/(m² · s · Pa) and 23, respectively. The reduced H₂/CO₂ permselectivity of NS membranes was observed, which were prepared by using sols with average sizes larger than 8 nm.

Key words: Nb-Hybrid SiO₂ membrane; sol-gel; sol particle size; gas separation

大连化物所杨维慎等完成无机膜项目获自然科学二等奖

据大连化物所网 2016 年 1 月 8 日讯 1 月 8 日上午,2015 年度国家科学技术奖励大会在北京人民大会堂隆重举行.党和国家领导人习近平、李克强、刘云山、张高丽出席大会并向获得国家自然科学奖、国家技术发明奖、国家科学技术进步奖和中华人民共和国国际科学技术合作奖的代表颁奖.中国科学院大连化学物理研究所杨维慎研究员等人完成的“分子尺度分离无机膜材料设计合成及其分离与催化性能研究”荣获国家自然科学二等奖.

分子尺度分离无机膜材料设计合成及其分离与催化性能研究

反应和分离是化学工业的两大基本过程,二者的集成强化是一项极具挑战的课题.分子尺度分离无机膜材料可以实现膜分离过程和催化过程在膜反应器中的耦合,其设计合成及分离与催化性能研究是物理化学、材料科学和化学工程等学科的交叉热点和研究前沿.该项目由杨维慎、李砚硕、王海辉、熊国兴、林励吾等人完成.该项目设计合成了具有分子尺度分离性能的无机膜(透氧膜和分子筛膜)新材料,即提出了透氧膜材料优化设计原则,解决了渗透性与稳定性相互制约的关键科学问题,引领了国际透氧膜材料研究方向;微波合成分子筛膜解决了分子筛膜无缺陷合成的科学问题,获得了具有分子尺度分离性能的分子筛膜;发展了无机膜在能源领域中应用新过程;实现了膜分离过程和催化过程在膜反应器中的耦合,为开拓分离-反应过程耦合以及反应-反应过程耦合提供了新思路.该项目发表 8 篇代表性论文,SCI 他引 811 次,20 篇主要论文,SCI 他引 1 697 次.相关研究成果发表在 JACS、Angew. Chem. Int. Ed.、Adv. Mater.、Chem. Commun.、J. Membr. Sci. 等权威杂志上,代表性文章分别被 Chemistry & Industry 和 Chemistry World 作为研究亮点报道.该项目的相关科学发现显示出重要工业应用价值,如基于微波合成的分子筛膜在醇/水分离中实现了工业应用.所取得的研究成果显著地提升了我国在无机膜及膜催化领域的国际影响力.项目完成人作为会议主席主持召开国际会议 2 次,应邀在国际无机膜会议上作大会邀请报告 2 次,2 人获国家杰出青年基金.

(中国科学院大连化学物理研究所 杜伟 李先锋)

未来 5 年微滤膜在全球液体分离领域的市场预测

纽约美通社(PRNewswire) 2016 年 1 月 4 日报道,据 BCC(Business Cloud Customer)的市场调查研究报告,微滤膜技术在全球液体分离的主要应用领域为:食品饮料加工、生物制药生产、饮用水的生产、废水处理、工业加工和半导体制造等方面.该报告对微滤膜在未来 5 年里在全球液体分离的应用市场进行了预测.

该研究报告指出,2014 年全球微滤膜市场总额接近 18 亿美元,2015 年约为 19 亿美元.预计到 2020 年将达到约 26 亿美元,复合年增长率(CAGR)约为 6.7%.

在生物技术、生物过程、制药领域,2015 年至 2020 年,微滤膜市场预计将以 7.7%的复合年增长率由 10 亿美元增长至 15 亿美元.未来 5 年的饮用水应用市场预计将由 3.34 亿美元增长至 4.74 亿美元,复合年均增长率为 7.2%.

注:CAGR 是 Compound Annual Growth Rate 的缩写,意思是复合年均增长率.复合年均增长率是指:一项投资在特定时期内的年度增长率.其计算方法为总增长率百分比的 n 方根,n 相等于有关时期内的年数.

(孙本惠 供稿)