

## Pd 掺杂量对有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离性能和水热稳定性能的影响

张恒飞, 刘 为, 雷姣姣, 宋华庭, 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)为前驱体、PdCl<sub>2</sub> 为钯源, 制备 Pd 掺杂有机无机杂化 SiO<sub>2</sub>(POS)溶胶, 涂膜后在水蒸气氛围中煅烧, 制备得到 POS 膜。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、N<sub>2</sub> 吸附脱附、透射电子显微镜(TEM)对 POS 粉体的微观结构进行表征。考察了钯/硅摩尔比( $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1, 0.5$  和 1)对 POS 膜的气体分离性能与水热稳定性能的影响。结果表明: 随着 Pd 掺杂量的增加, POS 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率逐渐增加, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的理想选择性逐渐下降。经 100 kPa 水蒸气处理 180 h 后, 采用  $n(\text{Pd}/\text{Si})=1$  制备的 POS 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率达到  $1.62 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子达到 13.6, 表明该膜具有较好的 H<sub>2</sub> 渗透性能、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离性能和水热稳定性能。

**关 键 词:** 有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜; Pd 掺杂; 气体分离; 水热稳定性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Effect of Pd Doping on H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Separation Performance and Hydrothermal Stability of Organic-Inorganic Hybrid SiO<sub>2</sub> Membranes

ZHANG Heng-Fei, LIU Wei, LEI Jiao-Jiao, SONG Hua-Ting, QI Hong

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

**Abstract:** Pd-doped organic-inorganic hybrid SiO<sub>2</sub> (POS) sols were synthesized by using 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) and palladium chloride as precursors. POS membranes were fabricated *via* dip-coating process followed by calcination in the water vapor environment. The microstructure of POS powders was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectra (FT-IR), N<sub>2</sub> adsorption-desorption and transmission electron microscope (TEM). Effect of the molar ratio of Pd to Si ( $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1, 0.5$  and 1) on separation performance and hydrothermal stability of POS membranes was investigated. Results showed that with the increase of Pd doping amount, H<sub>2</sub> permeance of POS membranes increased while the permselectivity of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> decreased. After exposing to 100 kPa steam atmosphere for 180 h, H<sub>2</sub> permeance and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permselectivity of the POS membrane prepared with  $n(\text{Pd}/\text{Si})$  of 1 reached  $1.62 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  and 13.6, respectively. This result indicated that as-prepared POS membrane exhibited good H<sub>2</sub> permeance, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permselectivity and hydrothermal stability.

**Key words:** organic-inorganic hybrid SiO<sub>2</sub> membranes; Pd-doping; gas separation; hydrothermal stability

收稿日期: 2018-04-25; 收到修改稿日期: 2018-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(21490581); 中国石油化工股份有限公司资助项目(317008-6); 广西创新驱动发展专项资金项目(桂科 AA17204092)

National Natural Science Foundation of China (21490581); China Petroleum & Chemical Corporation (317008-6); Guangxi Innovation Driven Development Foundation (AA17204092)

作者简介: 张恒飞(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhanghengfei@njtech.edu.cn

通讯作者: 漆 虹, 研究员. E-mail: hqi@njtech.edu.cn

氢气作为一种理想的清洁能源, 具有广阔的应用前景。目前工业制氢主要通过水煤气变换反应和甲烷水蒸气重整反应, 其中水煤气变换反应的产物为 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。采用膜反应器原位分离 H<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub>, 不仅可以实现 H<sub>2</sub> 纯化和 CO<sub>2</sub> 捕集, 还可以提高反应的转化率<sup>[1-2]</sup>。分离性能优异且稳定性好的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离膜是实现分离过程的关键因素。近年来研究已经证实, 热稳定性优异的无机膜材料可以应用到 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离过程中<sup>[3]</sup>, 包括分子筛膜<sup>[4]</sup>、金属 Pd 膜<sup>[5-6]</sup>、SiO<sub>2</sub> 膜<sup>[7-8]</sup>等。其中, SiO<sub>2</sub> 膜由于具有独特的 Si-O-Si 网络结构, 表现出优异的 H<sub>2</sub> 渗透性能和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择性。但是 SiO<sub>2</sub> 膜在高温水蒸气下不稳定, 限制了其在 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离领域的应用<sup>[9-10]</sup>。

有文献报道, 通过在 SiO<sub>2</sub> 膜的网络结构中引入疏水性有机基团可以在一定程度上提高其水热稳定性<sup>[11]</sup>。Yang 等<sup>[12]</sup>以正硅酸乙酯 (TEOS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 为前驱体, 成功制备纯 SiO<sub>2</sub> 膜和甲基修饰的 SiO<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) 膜。结果表明: 相比于纯 SiO<sub>2</sub> 膜, 在 200℃、100 kPa 水蒸气下处理一周后, CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 膜的 H<sub>2</sub> 渗透性能和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离性能变化较小。Kanezashi 等<sup>[13]</sup>以 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷 (BTESE) 为前驱体制备有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜, 其结构中含有 Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si 键, 经 300℃、3 kPa 的水蒸气处理 90 h 后, 气体渗透性基本不变。在 SiO<sub>2</sub> 网络结构中掺杂过渡金属 (如 Co、Pd、Nb、Ni、Ag 等) 也可以提高 SiO<sub>2</sub> 膜的水热稳定性。Uhlmann 等<sup>[14]</sup>以 TEOS 为前驱体, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 为钴源制备 Co 掺杂 SiO<sub>2</sub> 膜, 发现引入 Co 可以在一定程度上抵御水蒸气对 SiO<sub>2</sub> 网络的侵蚀。Kanezashi 等<sup>[15]</sup>发现在 SiO<sub>2</sub> 中掺杂金属钯, Pd 以单质的形态镶嵌在 SiO<sub>2</sub> 网络中, 能够降低 SiO<sub>2</sub> 膜在高温水蒸气条件下致密化的程度。

金属掺杂既可以提高 SiO<sub>2</sub> 膜的水热稳定性, 还可以提高 SiO<sub>2</sub> 膜的 H<sub>2</sub> 渗透性能和选择性能。Qi 等<sup>[16]</sup>制备了 Nb 掺杂有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜, 发现引入 Nb 会形成一种排斥 CO<sub>2</sub> 的酸性位。酸性位的形成降低了膜的 CO<sub>2</sub> 渗透率, 从而提高了 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的选择性。Ikuhara 等<sup>[17]</sup>在 SiO<sub>2</sub> 膜中掺杂不同量的 Ni, 发现 H<sub>2</sub> 的渗透率随着 Ni 含量的变化而不同, 当 Ni/(Ni+Si) 的原子比为 0.3 时, H<sub>2</sub> 的渗透率最高可达  $1.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的选择性达到 89。Kanezashi 等<sup>[18]</sup>以 TEOS 为前驱体, PdCl<sub>2</sub> 为钯源制备了 Pd 掺杂 SiO<sub>2</sub> 膜, 金属 Pd 自身具有独特的透氢性能, 为 H<sub>2</sub> 的传质提供了额外的通道, 提高了其 H<sub>2</sub> 渗透性能。

综上所述, 通过在 SiO<sub>2</sub> 网络中引入有机基团和掺杂金属可以有效地提高 SiO<sub>2</sub> 膜的水热稳定性和气体分离性能。本课题组前期<sup>[19-20]</sup>成功制备了 Pd 掺杂的有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> (POS) 膜, 对比了 N<sub>2</sub> 氛围和水蒸气氛围下烧成的 POS 膜的结构及性能。实验结果显示: Pd 掺杂和水蒸气氛围煅烧可以有效提高膜的气体渗透性能和水热稳定性能。本工作以 BTESE 为前驱体, PdCl<sub>2</sub> 为钯源, 在水蒸气 (400℃) 氛围下煅烧, 制备 Pd 掺杂的有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜, 重点考察 Pd 掺杂量 ( $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1、0.5、1.0$ ) 对 POS 膜气体渗透率, 选择性和水热稳定性的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 POS 溶胶、粉体及膜的制备

将 5 mL 的 BTESE (纯度 ≥ 97%, 德国 ABCR 公司) 与 5 mL 的无水乙醇 (纯度 ≥ 99.7%, 德国 Merck 公司) 混合均匀, 然后加入 5.24 mL 盐酸 (0.1 mol/L), 在 60℃ 下反应 90 min, 得到 BTESE 溶胶。将 0.22 g PdCl<sub>2</sub> (纯度 ≥ 98%, 上海 Meryer 公司) 用 1.81 mL 浓盐酸 (36%~38%, 溧阳东方公司) 完全溶解后, 依次加入 15 mL 无水乙醇、0.125 mL 乙酰丙酮 (纯度 ≥ 99%, 江苏永华公司) 和 10.5 mL BTESE 溶胶, 在 60℃ 下反应 90 min, 最后获得 POS 溶胶。改变 PdCl<sub>2</sub> 的用量, 依次制得  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1、0.5$  和 1 的 POS 溶胶。将制得的 POS 溶胶在 25℃ 下干燥 24 h, 然后在 400℃ 水蒸气氛围下焙烧 3 h, 得到 POS 粉体。

采用浸渍法, 将上述溶胶在孔径为 5 nm 的片式  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体上进行一次涂膜, 随后在 400℃ 水蒸气氛围下焙烧 3 h, 得到 POS 膜。掺杂量  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1、0.5$  和 1 分别表示为 POS-0.1、POS-0.5 和 POS-1。

### 1.2 POS 粉体及膜的性能表征

采用 X 射线衍射仪 (D8-Advance, 德国 Bruker 公司) 测定掺杂金属的晶型组成, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Nicolet 8700, 美国 Nicolet 公司) 对粉体的化学结构进行表征, 采用物理吸附仪 (ASAP 2020, 美国 Micromeritics 公司) 测定粉体的孔结构, 采用透射电镜 (JEM-200CX, 日本 JEOL 公司) 观察粉体中金属形貌。

采用自制气体渗透性能测试装置<sup>[21]</sup>测试膜的单组分气体渗透性能和水热稳定性能。膜两侧压差为 300 kPa, 测试温度为 200℃。对比经 100 kPa 水蒸气处理前后膜的气体渗透性能, 来表征其水热稳定性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 POS 粉体的微结构分析

图 1 是 POS 粉体的 XRD 图谱, 图谱中无  $\text{SiO}_2$  晶体的特征衍射峰, 说明粉体中的  $\text{SiO}_2$  组分呈无定形态存在。在  $2\theta=40^\circ$ 、 $46^\circ$  和  $68^\circ$  处存在单质 Pd 的特征峰, 表明 Pd 以单质形态存在于 POS 粉体中。随着 Pd 掺杂量的增加, 衍射峰强度逐渐增强。采用 Scherrer 公式计算 POS-0.1, POS-0.5 和 POS-1 粉体中的 Pd 颗粒尺寸分别为 12.7、20.6 和 26.1 nm, 表明随着掺杂量的增加, Pd 颗粒尺寸逐渐增大。这是由于在煅烧过程中, 钯颗粒会自发地发生团聚效应<sup>[18]</sup>, 随着 Pd 掺杂量的增加, 团聚效应增强, 导致 Pd 晶粒尺寸增大。

图 2 是 POS 粉体的 FT-IR 谱图, 如图所示, 在  $3450\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应自由的 Si-OH, 在  $2906\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 C-H<sub>2</sub> 键的反对称伸缩振动峰, 在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 H-O-H 的变形振动峰, 在  $1410\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 Si-CH<sub>2</sub> 的非对称伸缩振动峰, 在  $1063\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 Si-O-Si, 在  $775\text{ cm}^{-1}$  处特征峰对应 C-H<sub>2</sub>(存在-OEt 中)的摇摆振动峰, 在  $700\text{ cm}^{-1}$  处特征峰对应 Si-C 的伸缩振动峰<sup>[22-24]</sup>。上述结果表明 POS 粉体具有完整的有机无

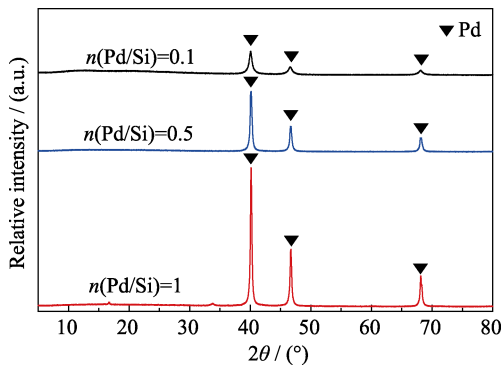


图 1 POS 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of POS powders

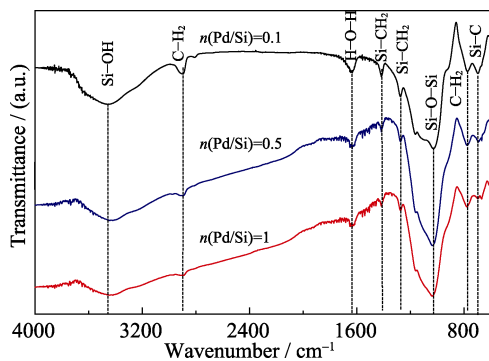


图 2 POS 粉体的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of POS powders

机杂化网络结构。

图 3 是 POS 粉体的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线和 NLDFT 孔径分布曲线。从图 3(a)中可以看出, 当  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1$  时, POS 粉体具有 I 型吸附等温曲线的特征, 表明粉体具有典型的微孔结构。当  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.5$  和 1 时, 在  $0.45 < p/p_0 < 0.8$  范围内存在明显的滞后回环, 具有 IV 型吸附等温曲线的特征, 说明粉体中含有部分中孔。表 1 是不同 Pd 掺杂量的 POS 粉体的孔结构数据, 当  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1$  时, POS 粉体的比表面积最大, 达到  $490\text{ m}^2/\text{g}$ , 微孔比例为 66%, 随着 Pd 含量的增加, POS 粉体的比表面积和微孔比例逐渐减小。从孔径分布图(图 3(b))中可以看出, 当  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.1$  时, 粉体的孔径主要集中在  $0.52\sim 0.78\text{ nm}$  之间, 当  $n(\text{Pd}/\text{Si})$  为 0.5 和 1 时, 粉体的孔径主要集中在  $0.63\text{ nm}$  左右, 且孔径小于  $1\text{ nm}$  的孔所占比例逐渐减小。

### 2.2 POS 膜的气体渗透性能与水热稳定性能

表 2 是实验制备的 POS 膜在  $200^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ kPa}$  条件下对不同气体的渗透率、 $\text{H}_2/\text{CO}_2$  理想分离因子及其与相关文献的对比。从表 2 可以看出, 随着气体分子动力学直径的增加, 三种 POS 膜的气体渗透率均呈下降趋势, 表明 POS 膜具有分子筛分效应。Pd 掺杂量对有机无机杂化  $\text{SiO}_2$  膜的气体渗透性能产生了明显的影响。随着 Pd 掺杂量的增加, POS 膜的  $\text{H}_2$  渗透率逐渐增大(POS-0.1、POS-0.5 和 POS-1

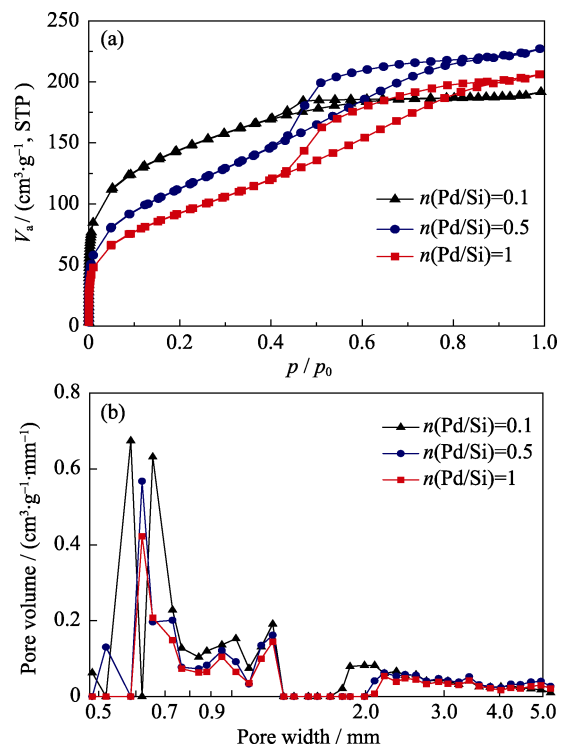


图 3 POS 粉体的  $\text{N}_2$  吸附脱附曲线(a)和 NLDFT 孔径分布图(b)

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and NLDFT pore size distributions (b) of POS powders

表 1 POS 粉体的孔结构数据

Table 1 Pore structure data of POS powders

$n(\text{Pd}/\text{Si})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$(V_{\text{micro}}/V_{\text{total}})/\%$
0.1	490	0.29	66
0.5	471	0.33	53
1	333	0.31	39

Note:  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{total}}$  and  $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$  represent BET specific surface area, total pore volume and microporosity, respectively

膜的 H<sub>2</sub> 渗透率分别为  $2.41 \times 10^{-8}$ 、 $1.30 \times 10^{-7}$  和  $2.07 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的气体渗透率也相应增大, 表明 Pd 掺杂量对 POS 膜的孔结构(孔体积、孔径)产生了影响, 前文中的 N<sub>2</sub> 吸附脱附结果证明了该结论。POS-0.1 膜对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的理想分离因子达到 11.5, 随着 Pd 掺杂量的增加, POS 膜的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子下降, 当  $n(\text{Pd}/\text{Si})$  增大至 1 时, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子下降至 4.52。导致分离因子下降的原因可能是随着 Pd 掺杂量的上升, 膜材料微孔比例下降(表 1)。表 2 中文献报道的膜气体渗透率均在 200℃ 下测得, 实验制备的 POS 膜与文献[25]报道的纯 SiO<sub>2</sub> 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择性有差距, 但是如前文所述, SiO<sub>2</sub> 膜在水热环境中结构不稳定, 在水煤气变换反应制氢中不具有应用前景; BTESE 膜<sup>[26]</sup>虽然有较好的 H<sub>2</sub> 渗透率, 但是其 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的选择性较差, 低于努森扩散分离因子; Nb-BTESE 膜<sup>[16]</sup>有很好的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择性, 但是其 H<sub>2</sub> 渗透率还有待提高。相比于上述膜材料, 实验制备的 POS-1 膜能够保持比较好的 H<sub>2</sub> 渗透率, 且 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子接近努森扩散机制下的分离因子。

图 4 是在 200℃、300 kPa 测试条件下, POS 膜的 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 渗透率和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子随水蒸气处理时间的变化关系。从图 4 可以看出, 经 100 kPa 水蒸气处理 180 h 后, POS-0.1 膜的气体渗透率和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子基本保持不变。水蒸气处理之前

H<sub>2</sub> 渗透率为  $2.41 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ; 水蒸气处理之后 H<sub>2</sub> 渗透率维持在  $2.63 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子维持在 10 左右, 表明 POS-0.1 膜具有较好的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离性能和水热稳定性能。值得注意的是 POS-0.5 膜经过水蒸气处理 40 h 后, 气体的渗透率急剧下降, H<sub>2</sub> 渗透率由  $1.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  下降到  $2.89 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 随后性能保持稳定。水蒸气处理之前 POS-1 膜对 H<sub>2</sub> 渗透率为  $2.07 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ; 水蒸气处理后, H<sub>2</sub> 渗透率略微下降, 最终保持在  $1.62 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  左右。经水蒸气处理后, POS-1 膜的 CO<sub>2</sub> 的渗透率逐渐下降, 最后保持在  $9.97 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子上升至 13.6。

表 3 是经 99.6℃、100 kPa 饱和水蒸气处理 24 h 后, 采用 Scherrer 公式计算得到的 POS 粉体中 Pd 颗粒的晶粒尺寸。从表中可以看出, 水蒸气处理会导致 Pd 颗粒尺寸增大, 其中当  $n(\text{Pd}/\text{Si})=0.5$  时, Pd 颗粒尺寸增长幅度最大, 增大了 36%。图 5(a~c)分别是 POS-0.1, POS-0.5 和 POS-1 粉体的 TEM 照片, 图 5(d~f)是水蒸气处理后 POS 粉体的 TEM 照片。从图 5 中可以看出, 随着 Pd 掺杂量的增加, Pd 颗粒的尺寸逐渐增大。并且经水蒸气处理之后, Pd 颗粒尺寸明显增大。该结果与通过 Scherrer 公式计算得到的数据一致(表 3)。水蒸气处理后 Pd 颗粒尺寸增大是由于 Pd 颗粒发生了团聚。相比于 POS-1 粉体, POS-0.5 粉体经水蒸气处理后变化更明显, 这是由于 POS-0.5 粉体具有较小的 Pd 颗粒尺寸, 根据金属颗粒团聚的机理, 颗粒尺寸越小, 表面能越大, 颗粒越不稳定, 越容易发生团聚。POS-0.1 粉体虽然具有最小的 Pd 颗粒尺寸, 但是 Pd 颗粒的分布密度较稀疏, 不易发生团聚。Tsuru 等<sup>[9]</sup>认为, 通过溶胶凝胶法制备的无定形 SiO<sub>2</sub> 膜, 会存在两种孔结构: SiO<sub>2</sub> 网络自身内部的孔和 SiO<sub>2</sub> 网络的颗粒间隙孔。有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜同样会存在这两种孔结构, 如

表 2 SiO<sub>2</sub> 基膜的气体渗透率和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子Table 2 Gas permeance and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permselectivity of silica-based membranes

Membranes	Gas permeance/ $(\times 10^{-8}, \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$					Permselectivity (-) H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (Knudsen factor: 4.7)
	H <sub>2</sub> ( $d_k=0.289 \text{ nm}$ )	CO <sub>2</sub> ( $d_k=0.33 \text{ nm}$ )	N <sub>2</sub> ( $d_k=0.364 \text{ nm}$ )	CH <sub>4</sub> ( $d_k=0.382 \text{ nm}$ )	SF <sub>6</sub> ( $d_k=0.55 \text{ nm}$ )	
POS-0.1	2.41	0.21	0.13	0.14	0.08	11.5
POS-0.5	13.0	2.18	0.65	0.30	0.06	5.97
POS-1	20.7	4.58	2.48	2.99	0.93	4.52
SiO <sub>2</sub> <sup>[25]</sup>	63.0	1.3	0.42	0.11	$\leq 0.01$	46
BTESE <sup>[26]</sup>	46.2	12.4	4.4	4.0	-	3.7
Nb-BTESE <sup>[16]</sup>	6.28	0.06	-	-	-	108

Note:  $d_k$  represents the kinetic diameter of gas molecule

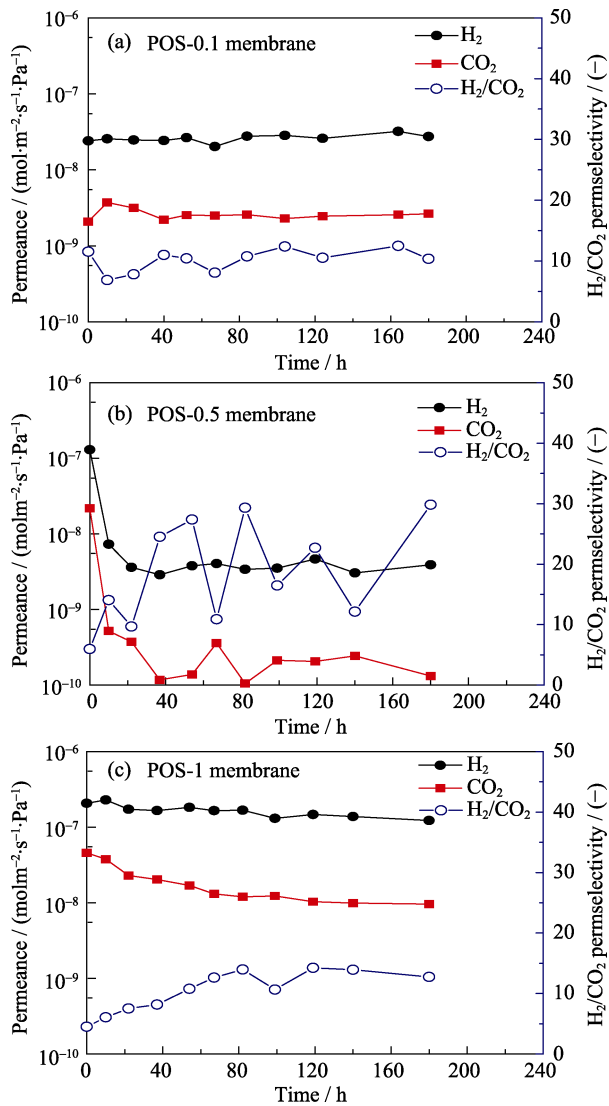


图 4 POS 膜的 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 渗透性能、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离性能随水蒸气处理时间的变化(测试条件: 200℃、300 kPa)  
 Fig. 4 Variations of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> permeance and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permselectivity of POS membranes during hydrothermal treatment (measured at 200℃ and 300 kPa)

表 3 POS 粉体中 Pd 晶粒尺寸  
 Table 3 Grain size of Pd in POS powders

n(Pd/Si)	Grain size/nm		Increase ratio/%
	Before HT	After HT	
0.1	12.7	14.0	10
0.5	20.6	28.1	36
1	26.1	30.1	15

Note: HT represents hydrothermal treatment at 99.6℃ and 100 kPa for 24 h

图 6 所示。有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 网络自身内部的孔径在 0.4~0.7 nm 左右<sup>[27]</sup>，而颗粒间隙孔往往大于自身内部孔，本研究中 Pd 颗粒尺寸大部分在 10 nm 以上，因此 Pd 颗粒主要存在于颗粒间隙孔之间。Song 等<sup>[28]</sup>认为颗粒间隙孔的大小是决定膜的选择性和渗透性

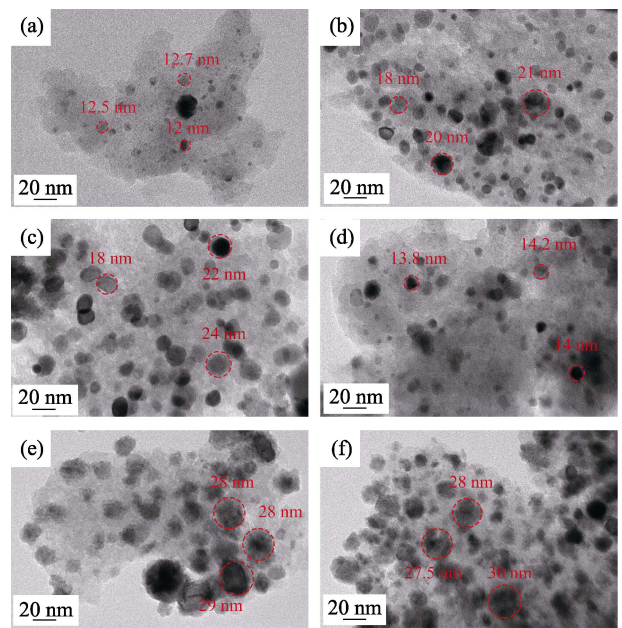


图 5 POS 粉体水热处理前后的 TEM 照片  
 Fig. 5 TEM images of POS powders before and after hydrothermal treatment  
 (a-c) as-prepared POS-0.1, POS-0.5 and POS-1 powders; (d-f) POS-0.1, POS-0.5 and POS-1 powders after hydrothermal treatment

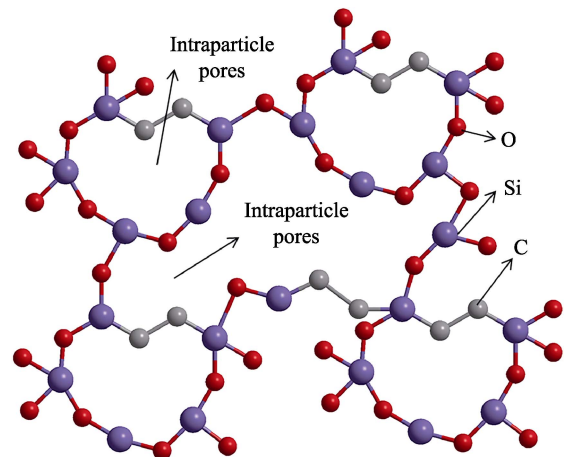


图 6 有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 网络的孔结构示意图  
 Fig. 6 Schematic diagram of pore structure of organic-inorganic hybrid SiO<sub>2</sub> network

的重要影响因素。随着 Pd 掺杂量的增加, Pd 颗粒的尺寸逐渐增大, 会造成有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 网络的颗粒间隙孔增大, 从而导致粉体的微孔比例下降、膜气体渗透性能增大和选择性降低。

图 7 是不同 Pd 掺杂量的 POS 膜经水蒸气处理前后结构变化示意图, 图中黑色方框代表颗粒间隙孔, 红色虚线代表除去 Pd 颗粒后的有效颗粒间隙孔。随着 Pd 含量的增加, 有效颗粒间隙孔逐渐增大。宏观实验现象为 Pd 含量最大的 POS-1 膜的气体渗透性最好, 选择性最差。经水蒸气处理后, Pd 颗粒发生团聚, 导致颗粒尺寸增大, 其中 POS-0.5

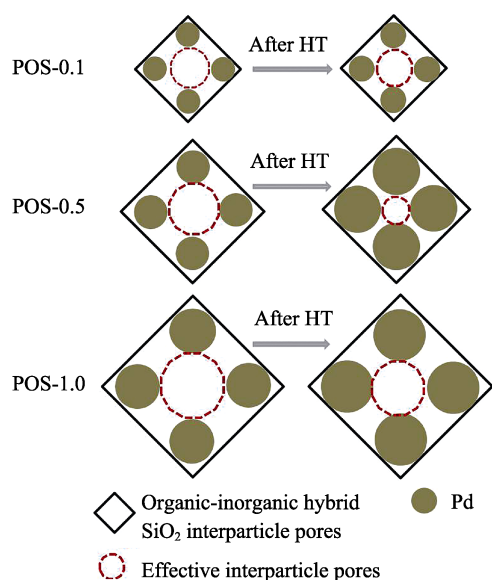


图 7 水蒸气处理前后 POS 膜结构示意图

Fig. 7 Schematic structure of POS membranes before and after hydrothermal treatment

膜中的 Pd 颗粒增长幅度最大, 造成有效颗粒间隙孔大幅度减小, 从而导致膜结构趋于致密化。宏观实验现象为经水蒸气处理后, POS-0.5 膜的气体渗透率急剧下降。

### 3 结论

以 BTESE 为前驱体、PdCl<sub>2</sub> 为钯源制备溶胶, 涂膜后在水蒸气氛围中煅烧, 制备了 Pd 掺杂有机无机杂化 SiO<sub>2</sub> 膜。通过研究得出以下结论:

1) 随着 Pd 掺杂量的增加, 粉体中 Pd 颗粒的尺寸逐渐增大, POS 膜的微孔比例下降, H<sub>2</sub> 渗透率逐渐增大, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择性逐渐降低。

2) POS-0.1 膜和 POS-1 膜的水热稳定性能较好, 而 POS-0.5 膜的水热稳定性能较差。POS-1 膜在 200℃、300 kPa 条件下, 经 100 kPa 水蒸气处理 180 h 后, H<sub>2</sub> 渗透率保持在  $1.62 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 理想分离因子维持在 13.6 左右。

### 参考文献:

- [1] GEORGIS D, LIMA F V, ALMANSOORI A, *et al.* Thermal management of a Water-Gas-Shift membrane reactor for high-purity hydrogen production and carbon capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(18): 7461–7469.
- [2] CHAI M, MACHIDA M, EGUCHI K, *et al.* Promotion of hydrogen permeation on metal-dispersed alumina membranes and its application to a membrane reactor for methane steam reforming. *Applied Catalysis A General*, 1994, **110**(2): 239–250.
- [3] SUN Y M, KHANG S J. Catalytic membrane for simultaneous

chemical reaction and separation applied to a dehydrogenation reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, **27**(7): 1136–1142.

- [4] YIN H, KIM H, CHOI J, *et al.* Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: a practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **278**: 293–300.
- [5] BUDHI Y W, RIONAIDO H, PADAMA A A B, *et al.* Forced unsteady state operation for hydrogen separation through Pd-Ag membrane after start-up. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(32): 10081–10089.
- [6] CHEN W H, TSAI C W, LIN Y L. Numerical studies of the influences of bypass on hydrogen separation in a multichannel Pd membrane system. *Renewable Energy*, 2017, **104**: 259–270.
- [7] NIJMEIJER A. Hydrogen-selective silica membranes for use in membrane steam reforming. ENSCHEDE: UT 1999, 136.
- [8] GAVALAS G R, MEGIRIS C E, NAM S W. Deposition of H<sub>2</sub>-permselective SiO<sub>2</sub> films. *Chemical Engineering Science*, 1989, **44**(9): 1829–1835.
- [9] TSURU T. Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **46**(3): 349–361.
- [10] IMAI H, MORIMOTO H, TOMINAGA A, *et al.* Structural changes in Sol-Gel derived SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films by exposure to water vapor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, **10**(1): 45–54.
- [11] LI G, KANEZASHI M, TSURU T. Preparation of organic-inorganic hybrid silica membranes using organoalkoxysilanes: the effect of pendant groups. *Journal of Membrane Science*, 2011, **379**(1): 287–295.
- [12] YANG J, CHEN J T. Hydrophobic modification and silver doping of silica membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2013, **3-4**: 21–29.
- [13] KANEZASHI M, YADA K, YOSHIOKA T, *et al.* Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(2): 414.
- [14] UHLMANN D, LIU S, LADEWIG B P, *et al.* Cobalt-doped silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2009, **326**(2): 316–321.
- [15] KANEZASHI M, SANO M, YOSHIOKA T, *et al.* Extremely thin Pd-silica mixed-matrix membranes with nano-dispersion for improved hydrogen permeability. *Chemical Communications*, 2010, **46**(33): 6171–6173.
- [16] 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 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 2012, **421-422**: 190–200.
- [17] IKUHARA Y H, MORI H, SAITO T, *et al.* High-temperature hydrogen adsorption properties of precursor-derived nickel nanoparticle-dispersed amorphous silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(2): 546–552.
- [18] KANEZASHI M, FUCHIGAMI D, YOSHIOKA T, *et al.* Control of Pd dispersion in Sol-Gel-derived amorphous silica membranes

- for hydrogen separation at high temperatures. *Journal of Membrane Science*, 2013, **439(14)**: 78–86.
- [19] SONG H T, ZHAO S F, LEI J J, *et al.* Pd-doped organosilica membrane with enhanced gas permeability and hydrothermal stability for gas separation. *Journal of Materials Science*, 2016, **51(13)**: 6275–6286.
- [20] LEI J J, SONG H T, WEI Y B, *et al.* A novel strategy to enhance hydrothermal stability of Pd-doped organosilica membrane for hydrogen separation. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2017, **253**: 55–63.
- [21] SONG H T, ZHAO S F, CHEN J W, *et al.* Hydrothermally stable Zr-doped organosilica membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, **224**: 277–284.
- [22] YAMAMOTO K, OHSHITA J, MIZUMO T, *et al.* Efficient synthesis of SiOC glasses from ethane, ethylene, and acetylene-bridged polysilsesquioxanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **408**: 137–141.
- [23] NGAMOU P T, OVERBEEK J, KREITER R, *et al.* Plasma-deposited hybrid silica membranes with a controlled retention of organic bridges. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(18)**: 5567–5576.
- [24] AI-OWEINI R, EI-RASSY H. Synthesis and characterization by FT-IR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R''Si(OR')<sub>3</sub> precursors. *Journal of Molecular Structure*, 2009, **919(1)**: 140–145.
- [25] BOFFA V, BLANK DHA, ELSHOF JET. Hydrothermal stability of microporous silica and niobia–silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 2008, **319(1–2)**: 256–263.
- [26] QURESHI H F, NIJMEIJER A, WINNUBST L. Influence of Sol–Gel process parameters on the micro-structure and performance of hybrid silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 2013, **446(446)**: 19–25.
- [27] NAGASAW H, NIIMI T, KANEZASHI M. *et al.* Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes. *Aiche Journal*, 2015, **60(12)**: 4199–4210.
- [28] SONG H T, WEI Y B, QI H. Tailoring pore structures to improve the permselectivity of organosilica membranes by tuning calcination parameters. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(47)**: 24657–24666.