

以烷基桥联倍半硅氧烷为前驱体制备有机无机杂化 SiO₂ 气体分离膜

宋双双, 宋华庭, 王晨颖, 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: 以双(三乙氧基硅基)甲烷(BTESM)、1, 2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和 1, 8-双(三乙氧基硅基)辛烷(BTESO)为前驱体, 采用聚合溶胶路线制备有机无机杂化 SiO₂ 溶胶。研究了前驱体浓度和水解比对 3 种聚合溶胶状态、溶胶尺寸及分布的影响, 并采用热重/差示扫描量热和 CO₂ 吸附方法对有机无机杂化 SiO₂ 粉体的性能进行了分析。利用单组分气体渗透实验对 BTESM、BTESE、BTESO 微孔膜进行了表征, 结果表明: 在测试温度 200 °C、0.3 MPa 压力条件下, BTESM 膜的 H₂ 渗透率为 $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, H₂/CO₂、H₂/N₂ 和 H₂/CH₄ 的理想分离因子分别为 6.1, 26.7 和 50.9; 随着倍半硅氧烷前驱体中桥联烷基碳原子数的增加, 有机无机杂化 SiO₂ 膜对单组分 N₂、CH₄ 和 SF₆ 气体的渗透率增大。

关键词: 微孔膜; 烷基桥联倍半硅氧烷; 溶胶-凝胶; 气体分离

中图分类号: TQ 028 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)12-1760-08

网络出版时间: 2016-11-19 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20161115.0918.013.html>

Fabrication of Organic-Inorganic Hybrid Silica Membranes for Gas Separation by Alkane-bridged Silsesquioxanes as Precursors

SONG Shuangshuang, SONG Huating, WANG Chenying, QI Hong

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

Abstract: Organic-inorganic hybrid silica sols based on bis(triethoxysilyl)methane (BTESM), 1, 2-bis(triethoxysilyl)-ethane (BTESE) and 1, 8-bis(triethoxysilyl)octane (BTESO) were prepared *via* a polymeric sol-gel process. The effects of precursor concentration and hydrolysis ratio on the properties (*i.e.* state, average particle size and particle size distribution) of three kinds of polymeric sols were also investigated. The properties of the organic-inorganic hybrid SiO₂ powders were characterized by thermo-gravimetric/differential scanning calorimeter analysis (TG/DSC) and CO₂ adsorption. The gas separation performance of BTESM, BTESE and BTESO membranes was evaluated *via* single gas permeation experiments. At 200 °C and 0.3 MPa, the BTESM membrane has a H₂ permeance of $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, and the permselectivities for H₂/CO₂, H₂/N₂ and H₂/CH₄ are 6.1, 26.7 and 50.9, respectively. Moreover, the N₂, CH₄ and SF₆ permeances of the organic-inorganic hybrid SiO₂ membranes increase as the number of carbon atoms in the alkane bridge of silsesquioxanes increases.

Keywords: microporous membrane; alkane-bridged silsesquioxanes; sol-gel; gas separation

膜分离技术具有高效、环保、低能耗等特点, 被视为新型的绿色环保分离技术。根据材料特性, 膜可以分为金属膜、分子筛膜、有机聚合物膜和陶

瓷膜等^[1]。其中, 陶瓷膜具有耐酸碱、耐高温、机械强度大、耐有机溶剂等优点, 特别适合在环境较为苛刻的石油化工领域应用, 因而受到广泛关注^[2]。

收稿日期: 2016-05-13。 修订日期: 2016-06-02。

基金项目: 国家自然科学基金(21276123, 21490581); 国家“863”计划(2012AA03A606); 江苏省“六大人才高峰”项目资助。

第一作者: 宋双双(1990—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 漆虹(1974—), 研究员。

Received date: 2016-05-13. Revised date: 2016-06-02.

First author: SONG Shuangshuang(1990—), female, Master candidate.

E-mail: shuangsong01@sina.com

Correspondent author: QI Hong (1974—), male, Professor.

E-mail: hqi@njtech.edu.cn

二氧化硅作为一种常见的硅酸盐材料, 可用于制备玻璃、陶瓷和硅胶等, 以二氧化硅材料制备的陶瓷膜被应用于液相、气相分离领域^[3]。采用溶胶-凝胶法中的聚合溶胶路线制备微孔 SiO₂ 膜, 可将膜孔径精确控制在 0.3 nm 左右, 适用于小分子气体(如 H₂/CO₂、H₂/N₂、H₂/CH₄ 和 CO₂/CH₄)的高效分离, 在氢能源生产、CO₂ 捕集、天然气净化等领域展现出应用前景^[4]。然而, 纯 SiO₂ 膜的水热稳定性差, 限制了其在高温水蒸气环境中的应用^[5]。针对这一问题, Kanezashi 等^[6]以 1, 2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)为前驱体制备微孔有机无机杂化 SiO₂ 气体分离膜(BTESE 膜)。该膜在 300 °C、3 kPa 水蒸气环境下处理 90 h 后气体渗透性能不变, 表现出优异的水热稳定性。同时, 相比于传统的纯 SiO₂ 膜, BTESE 膜具有更疏松的网络结构和更大的孔径^[7-8], 因而具有更好的气体渗透性能。然而随着气体渗透率的提高, 该膜的选择性下降, 仍然受到 trade-off 效应(选择性和渗透性此消彼长)的制约。

为提高有机无机杂化 SiO₂ 膜的分离性能, 从而获得性能(包括选择性、渗透性和水热稳定性)优异的气体分离膜材料, 需要对有机无机杂化 SiO₂ 膜的孔结构进行精确调控。国内外学者采取的方法主要有 3 种: 1) 采用正硅酸乙酯(TEOS)和 BTESE 为前驱体, 通过两者共水解聚合的方法制备有机无机杂化 SiO₂ 膜^[9-10]。Meng 等^[9]通过此种方法制备的有机无机杂化 SiO₂ 膜的孔径($d_p=0.43$ nm)介于以 TEOS 为前驱体制备的膜(简称为 TEOS 膜, $d_p=0.34$ nm)和 BTESE 膜($d_p=0.51$ nm)之间。2) 在有机硅烷前驱体水解过程中掺杂金属(如 Al、Nb 和 Zr)形成稳定且致密的 M—O—Si(M 表示 metal)网络结构^[11-13]。Song 等^[13]掺杂 Zr 金属后的有机无机杂化 SiO₂ 膜比掺杂前的膜的分离性能更高。3) 通过改变倍半硅氧烷桥联基团的性质实现对有机无机杂化 SiO₂ 膜孔结构的调控。Xu 等^[14]以 BTESE(1, 2-双(三乙氧基硅基)乙烷)、BTESEthy(1, 2-双(三乙氧基硅基)乙烯)和 BTESA(1, 2-双(三乙氧基硅基)乙炔)为前驱体制备微孔膜, 发现制备的 BTESA 膜的孔径最大。另外, Castricum 等^[15]报道了以不同倍半硅氧烷为前驱体制备的有机无机杂化 SiO₂ 膜的性能, 结果表明: 前驱体结构中含短链烃基(—CH₂—和—C₂H₄—)的膜, 其对 H₂/N₂ 的分离性能较好, 而对 H₂/CO₂ 几乎没有分离性能(测试温度为 250 °C, 压力 0.3 MPa)。

采用倍半硅氧烷为前驱体制备有机无机杂化

SiO₂ 膜, 由于可以同时提高膜在气体分离过程中的选择性、渗透性和稳定性, 是该领域的重要发展方向之一。但由于倍半硅氧烷前驱体的水解聚合反应活性很高, 遇水极易形成沉淀或凝胶(如图 1), 且一旦形成沉淀或凝胶, 后续制膜工艺无法进行。

基于此, 分别以双(三乙氧基硅基)甲烷(BTESM)、1, 2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和 1, 8-双(三乙氧基硅基)辛烷(BTESO)为前驱体, 研究了制备过程参数对 3 种倍半硅氧烷水解聚合过程的影响, 在此基础上, 对采用 3 种前驱体制备的有机无机杂化微孔 SiO₂ 膜的气体渗透性能和理想分离性能进行了表征。

1 实验

1.1 样品制备

将 5 mL 的双(三乙氧基硅基)甲烷(BTESM, 纯度>95%)和 5 mL 的无水乙醇(纯度≥99.9%)在氮气手套箱中混合, 搅拌均匀后迅速从氮气手套箱移出并放置于冰浴中。在搅拌条件下, 依次向上述醇溶液中滴加 1 mol/L HNO₃ 溶液和去离子水, 酸与前驱体摩尔比恒定为 0.05。将上述体系置于 60 °C 恒温水浴中反应 1.5 h, 获得有机无机杂化 SiO₂ 聚合溶胶(BTESM 溶胶)、沉淀或凝胶。1, 2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE, 纯度(质量分数)>95%)和 1, 8-双(三乙氧基硅基)辛烷(BTESO, 纯度>95%)溶胶合成方法与上述 BTESM 溶胶的合成过程类似。

在室温下, 将溶胶注入培养皿放置于通风厨中自然干燥, 用研钵研磨成粉, 得到 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体, 随后将粉体在高纯氮气气氛中焙烧(升温、降温速率: 0.5 °C/min, 温度: 400 °C, 保温时间: 3 h)。在 1 000 级的洁净实验室中, 用无水乙醇将 BTESM 溶胶稀释 7 倍得到制膜液, 采用浸浆法(dip-coating)将涂膜液涂覆于平均孔径约 3 nm 的片状(直径 ϕ 42 mm, 厚度 2 mm) γ -Al₂O₃ 支撑体上, 样品放置于恒温恒湿箱内干燥 3 h(温度 45 °C, 湿度 25%), 随后将膜片在高纯氮气气氛中焙烧(焙烧条件与粉体相同), 得到的有机无机杂化 SiO₂ 膜简称为 BTESM 膜。BTESE 和 BTESO 膜的制备与上述 BTESM 膜的制备过程类似。

1.2 样品表征

采用 Nano-ZS90 型粒径分析仪, 基于动态光散射原理, 测定聚合溶胶的平均粒径和粒径分布。采用 STA-449-F3 型热重分析仪表征粉体在烧成过程中的质量变化和热效应, 测试温度从 30 °C

至 900 °C，升温速率为 10 °C/min，以氮气(流量：30 mL/min)作为吹扫气；CO₂(99.999%)为探针分子，采用 ASAP2020 型物理吸附仪测试粉体的吸附性能。采用片式膜气体渗透测试装置^[10]测试膜的单组分气体渗透率，测试温度分别为 50、100、150 和 200 °C；膜的理想分离因子采用膜的单组分气体渗透率的比值来表示。

2 结果与讨论

2.1 制备过程参数对 3 种聚合溶胶状态和性能的影响

影响倍半硅氧烷水解聚合反应的参数有很多，研究发现，前驱体浓度和水解比对反应影响最显著^[16-17]。表 1 是以 BTESM、BTESE 和 BTESO

表 1 不同参数下合成的溶胶状态及性能

Table 1 State and average particle size of sols synthesized with different recipes

Sol	Recipe			D_g/nm		
	BTESM	BTESE	BTESO	BTESM	BTESE	BTESO
1	1.0:4.8:3.9	1.0:8.9:11.1	1.0:51.9:5.3	9.8	10.7	7.5
2	1.0:6.0:3.9	1.0:12.7:11.1	1.0:58.4:5.3	6.8	9.8	8.0
3	1.0:7.2:3.9	1.0:16.5:11.1	1.0:64.9:5.3	5.8	8.0	7.4
4	1.0:6.0:4.7	1.0:12.7:8.2	1.0:58.4:4.3	8.6	9.1	5.0
5	1.0:6.0:5.4	1.0:12.7:14.0	1.0:58.4:6.3	11.6	10.6	8.7
6	1.0:6.0:6.2	1.0:2.5:4.8	1.0:8.6:4.7	14.7	Gel	Gel
7	1.0:7.2:4.7	1.0:4.2:14.8	1.0:25:7.3	8.2	Gel	Gel
8	1.0:2.8:3.9	1.0:0.7:3.1	1.0:42.5:6.5	9.5	Precipitation	10.5
9	1.0:1.2:7.8	1.0:3.6:3.1	1.0:9.7:5.3	Gel	6.8	Gel
10	1.0:0.5:3.5	1.0:8.7:4.6	1.0:13:2.8	Precipitation	6.4	Gel
11	1.0:6.6:12	1.0:1.8:2.8	1.0:32.5:5.3	25.9	6.5	Precipitation
12	1.0:14:4.8	1.0:4.0:5.0		4.6	Gel	
13	1.0:1.5:5.8	1.0:5.0:4.0		Gel	9.0	
14	1.0:1.6:4.1	1.0:1.8:5.5		Gel	Gel	
15	1.0:1.2:2.8			8.1		

Recipe indicates molar ratio of precursor (BTESM, BTESE or BTESO): C₂H₅OH: H₂O; D_a is average particle size.

为前驱体，不同参数下合成的溶胶状态及性能。溶胶外观呈无色透明状液体，沉淀为乳白色的浑浊物，凝胶是无色透明状的固体(见图 1)，图 1 中溶胶、凝胶和沉淀分别对应 BTESM 12、BTESE 7 和 BTESO 11。

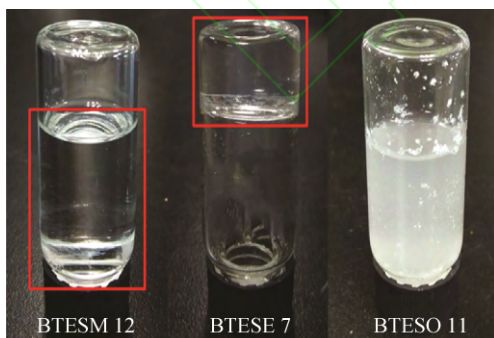


图 1 以 3 种倍半硅氧烷为前驱体制备的溶胶、凝胶和沉淀照片

Fig. 1 Photos of sol, gel and precipitation that synthesized by using three silsesquioxanes as precursors

图 2 为 3 种体系在不同前驱体浓度和水解比条件下的状态。由图 2 可见，前驱体浓度(Precursor

concentration)为倍半硅氧烷与乙醇的摩尔比，以 $r_p([Si]/[C_2H_5OH])$ 表示；水解比(Hydrolysis ratio)为水与前驱体的摩尔比，以 $r_H([H_2O]/[Si])$ 表示。由图 2 可知，对于 BTESM 体系，当 $r_p \in [0.071, 0.83]$ 且 $r_H \in [2.8, 12]$ 时，体系呈现稳定的溶胶状态；对于 BTESE 体系，当 $r_p \in [0.061, 0.56]$ 且 $r_H \in [2.8, 14.0]$ 时，体系呈现稳定的溶胶状态；对于 BTESO 体系，当 $r_p \in [0.015, 0.024]$ 且 $r_H \in [4.3, 6.5]$ 时，体系呈现稳定的溶胶状态。三者相比，随着倍半硅氧烷前驱体中桥联烷基碳原子数的增加，要形成稳定的溶胶，需显著减小前驱体的浓度，尤其是 BTESO 体系。水解比在 2.8~12.0 较宽的范围内变化时，BTESM 和 BTESE 体系均能形成稳定的溶胶；而对于 BTESO 体系，形成稳定溶胶的水解比范围较窄，在 4.3~6.5 之间。另一方面，随着倍半硅氧烷前驱体中桥联烷基碳原子数的增加，更容易形成沉淀和凝胶，表现为沉淀和凝胶区域向溶胶区域的逐步延伸。Yamamoto 等^[18]在研究有机硅烷水解聚合行为时发现，硅烷前驱体中的有机链为柔性链时，可发生分

子内聚合反应形成环状聚合物，且能发生环化反应的前驱体在水解聚合过程中更容易形成均相溶胶，而不是凝胶。随着前驱体中桥联烷基的增长，反应物的分子量增大，分子间作用力增大，由此引起的分子间聚合反应加强，分子内聚合反应减弱，因而 BTESO 的溶胶区域所占范围最小。

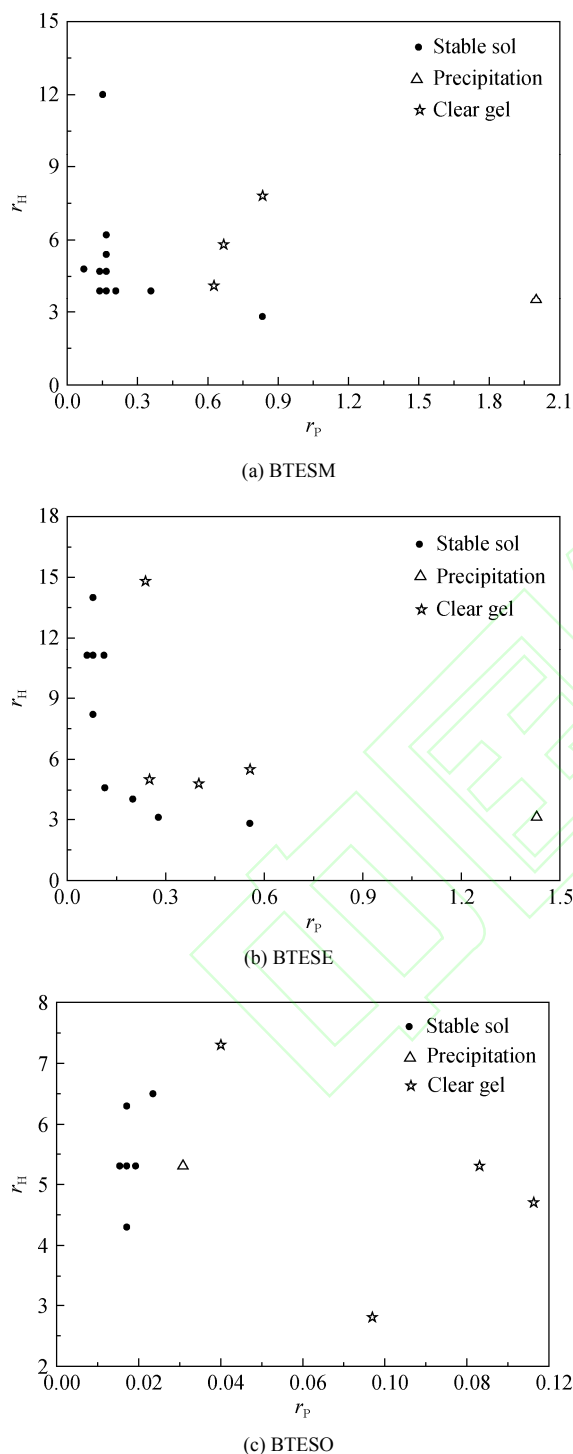


图 2 前驱体浓度和水解比对聚合溶胶状态的影响
Fig. 2 Effects of precursor concentration r_H and hydrolysis ratio r_p on state of polymeric sols

图 3 为 BTESM、BTESE 和 BTESO 溶胶的粒径分布曲线。结合表 1 和图 3 可知：对于 Sol-1、Sol-2 和 Sol-3，随着前驱体浓度的降低，BTESM 和 BTESE 溶胶的平均粒径分别从 9.8 和 10.7 nm 减小到 5.8 和 8.0 nm，并且粒径分布范围变窄，这是因为无论是水解反应，还是聚合反应，前驱体的浓度越小，反应活性降低，因而反应物分子间碰撞生成含有较大聚合链段的溶胶几率减小；而 BTESO 溶胶

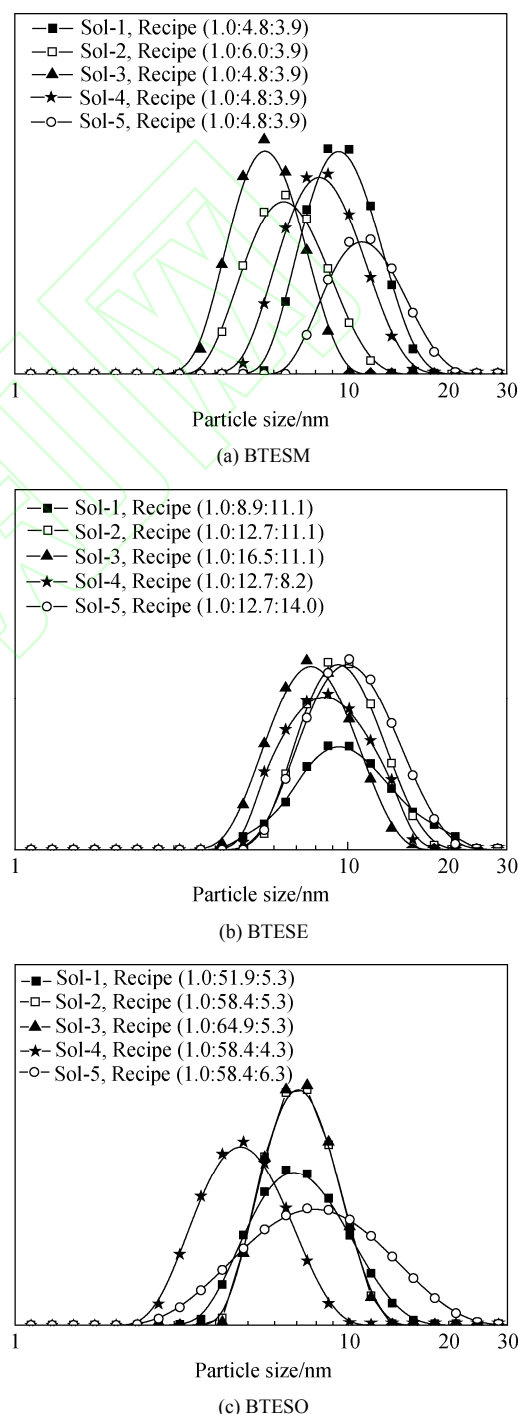


图 3 溶胶的粒径分布曲线
Fig. 3 Particle size distribution of sols

在 0.015~0.019 的前驱体浓度范围内，粒径保持在 7.5 nm 左右，这可能是由于 BTESO 的反应活性远高于 BTESM 和 BTESE 的反应活性，对溶剂量的影响不够敏感，因而溶胶粒径变化不大。从 Sol-2、Sol-4 和 Sol-5 的数据可以看出，随着水解比的增加，BTESM、BTESE 和 BTESO 溶胶的粒径都变大且溶胶粒径范围变宽。这是因为加水量增大，前驱体水解速率加快，更容易形成三维网状结构，表现为溶胶粒径增大，粒径分布变宽。这一现象与 Diaz-Benito 等^[16]对有机硅烷水解聚合过程的描述相似。后续选用平均粒径约为 8 nm 的 BTESM(Sol-7)、BTESE(Sol-3)和 BTESO(Sol-2)制备粉体和有机无机杂化 SiO₂膜。

2.2 有机无机杂化 SiO₂ 粉体的性能

图 4 为 N₂ 气氛下 BTESM、BTESE、BTESO 粉体的热重(TG)和示差扫描量热(DSC)曲线。由图 4 可知，BTESM 和 BTESE 粉体在 75~90 °C 有约 17.5% 的质量损失，且 BTESM 粉体和 BTESE 粉体具有明显的吸热谷，这是由粉体表面物理吸附水及小分子有机溶剂的蒸发所引起的^[19]，而 BTESO 粉体的质量损失较小；BTESM、BTESE、BTESO 3 种粉体在 270 °C 均伴随较小的质量损失，是由粉体中有机物的脱除所引起的^[8]；BTESM、BTESE、BTESO 3 种粉体在 500 °C 左右均有质量损失，尤其 BTESO 粉体有 29.5% 的质量损失并伴有明显的吸热谷，可能是前驱体中桥联烷基(—CH₂—、—CH₂CH₂—和—(CH₂)₈—)的部分分解引起的，所以焙烧温度应低于 500 °C。BTESO 粉体在 850 °C 左右出现的放热峰，可能是无定形二氧化硅发生了晶型转变^[20]。

图 5 为 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 CO₂ 吸附等温线。由图 5 可见，采用 CO₂ 吸附的方法对 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的吸附性能进行表征。从 CO₂ 吸附等温线中可以看出，3 种粉体吸附量的大小关系为：BTESM>BTESE>BTESO，可见，BTESM 粉体的孔结构可能较为致密，而 BTESO 粉体可能具有相对较疏松的孔结构。

2.3 有机无机杂化 SiO₂ 膜的单组分气体渗透性能

图 6 为有机无机杂化 SiO₂ 膜的单组分气体渗透性能随测试温度变化曲线。从图 6 可以看出，随测试温度升高，BTESM、BTESE 和 BTESO 膜的 H₂ 渗透率分别从 5.20×10⁻⁷、4.76×10⁻⁷ 和 4.92×10⁻⁷ mol/(m²·s·Pa)增大到 5.60×10⁻⁷、5.28×10⁻⁷ 和 6.52×10⁻⁷ mol/(m²·s·Pa)，表明 H₂ 通过有机

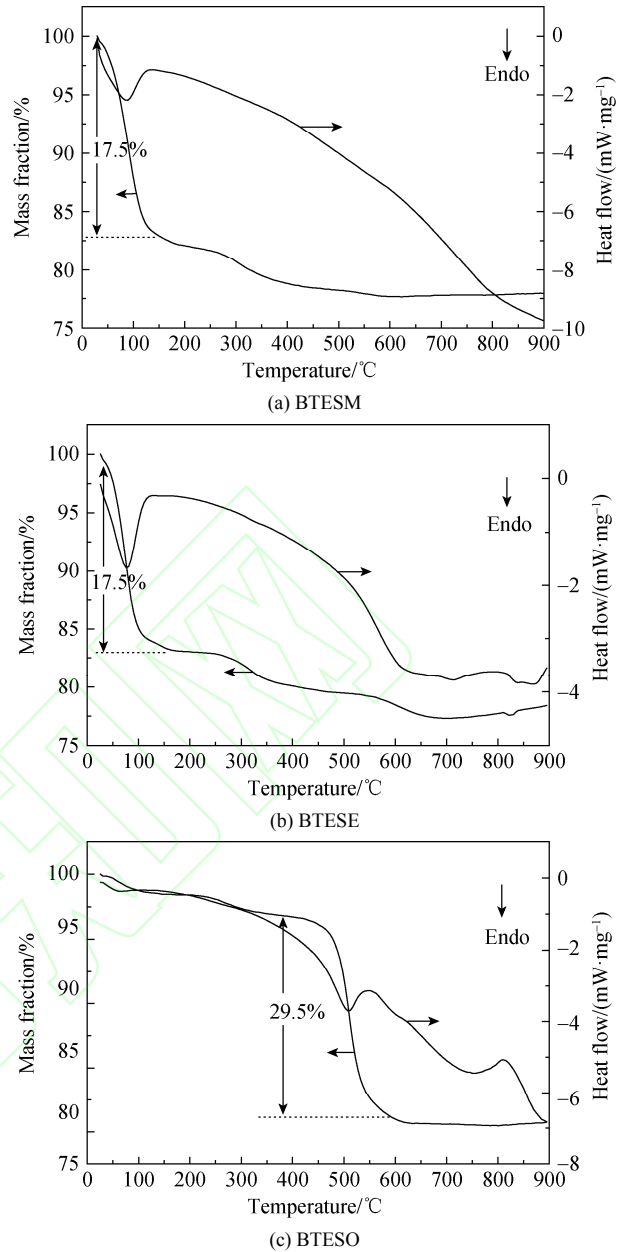


图 4 粉体的热重和示差扫描量热曲线
Fig. 4 Thermogravimetric curves and differential scanning calorimeter curves of powders

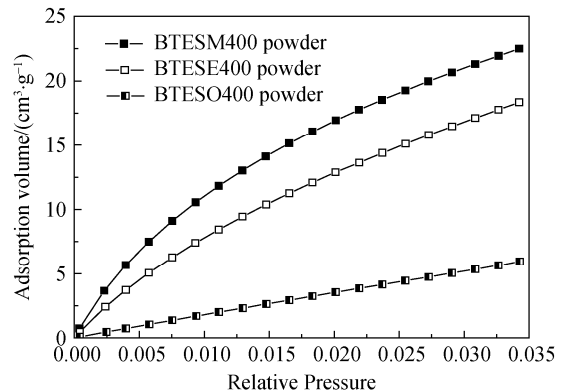


图 5 BTESM、BTESE 和 BTESO 粉体的 CO₂ 吸附等温线
Fig. 5 Carbon dioxide adsorption isotherm curves of BTESM, BTESE and BTESO powders

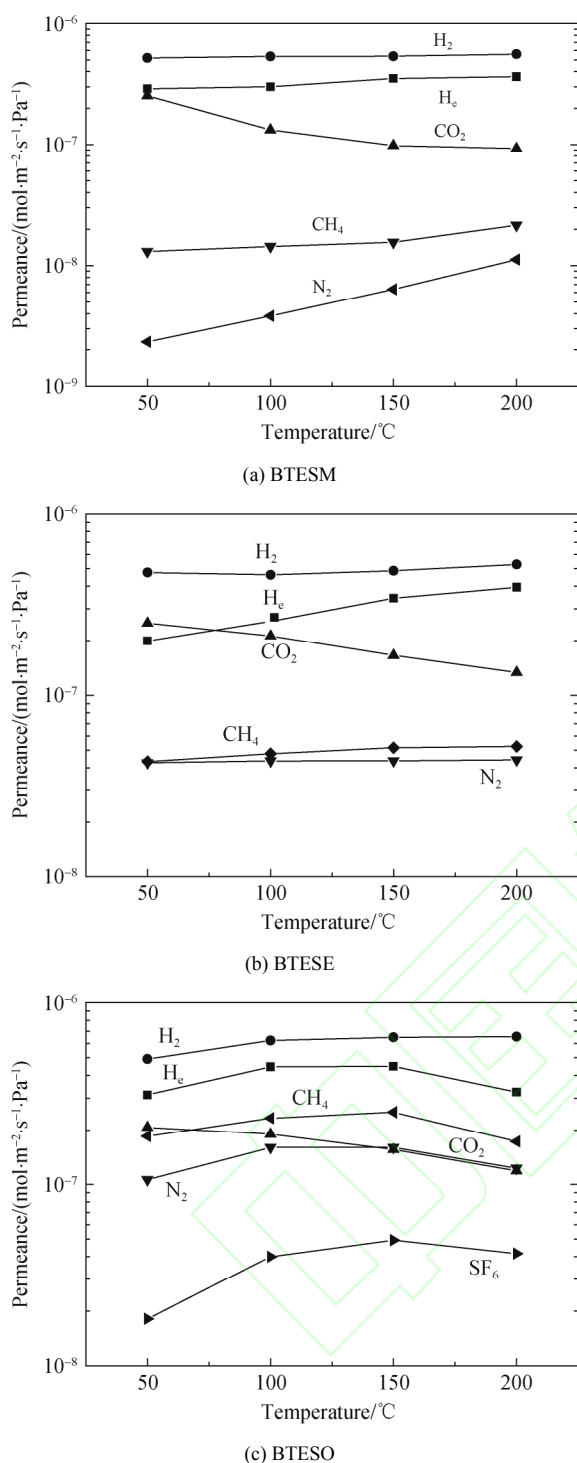


图 6 有机无机杂化 SiO₂ 膜的单组分气体渗透率随测试温度的变化曲线

Fig. 6 Single gas permeance of organic-inorganic hybrid silica membranes as a function of test temperature

无机杂化 SiO₂ 膜的传递过程以活化扩散为主, 而 CO₂ 的渗透率分别从 2.53×10^{-7} 、 2.50×10^{-7} 和 2.07×10^{-7} mol/(m²·s·Pa) 下降到 9.24×10^{-8} 、 1.33×10^{-7} 和 1.19×10^{-7} mol/(m²·s·Pa), 表明 CO₂ 透过有机无机杂化 SiO₂ 膜的传递过程以吸附-表面扩散为主。

BTESM 和 BTESE 膜的 He、N₂、CH₄ 渗透率随温度上升而增大, 而 BTESO 膜的 He、N₂ 和 CH₄ 渗透率随温度的上升呈先上升后下降趋势。

图 7 为 200 °C、0.3 MPa 下有机无机杂化 SiO₂ 膜与支撑体^[21]的气体渗透率随气体分子动力学直径变化曲线。从图 7 可以看出, 支撑体的气体渗透率均高于 BTESM、BTESE 和 BTESO 膜, 说明气体分离膜完整无缺陷的涂覆在支撑体上。BTESM 和 BTESE 膜的 SF₆ 渗透率低于皂沫流量计的检测下限, 而 BTESO 膜的 SF₆ 渗透率为 4.10×10^{-8} mol/(m²·s·Pa), 证明 BTESO 膜具有大于 0.55 nm 的孔。BTESM、BTESE 和 BTESO 膜的 N₂ 渗透率分别为 2.15×10^{-8} 、 4.42×10^{-8} 和 1.23×10^{-7} mol/(m²·s·Pa), CH₄ 渗透率分别为 1.12×10^{-8} 、 5.25×10^{-8} 和 1.73×10^{-7} mol/(m²·s·Pa), 可以看出, 随着前驱体中桥联烷基增长, 对应的有机无机杂化 SiO₂ 膜的 N₂ 和 CH₄ 渗透率依次增大, H₂/N₂、H₂/CH₄ 的理想分离因子依次减小 (H₂/N₂ 的理想分离因子分别为 26.7、12.0 和 5.30, H₂/CH₄ 的理想分离因子分别为 50.9、10.2 和 3.80), 可以反映出 3 种膜的平均孔径大小关系为: BTESO、BTESE、BTESM。根据上述实验结果, 可以得出, 随着倍半硅氧烷前驱体中桥联烷基碳原子数的增加, 所形成的有机无机杂化 SiO₂ 膜孔径增大, 这是由于随着烷基的增长, 其在硅原子间占据的空间越大, 因而膜孔径越大。

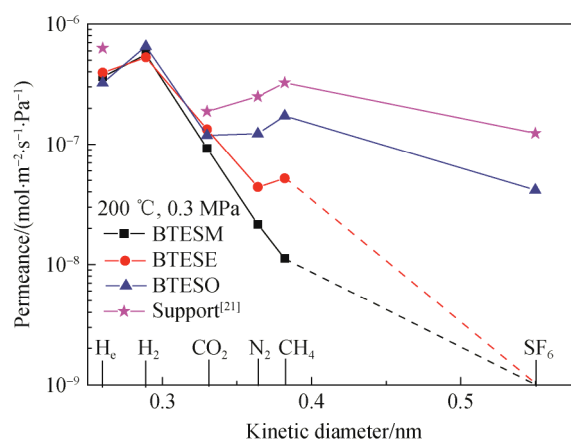


图 7 有机无机杂化 SiO₂ 膜和支撑体的渗透率与气体分子动力学直径关系曲线

Fig. 7 Single gas permeance of organic-inorganic hybrid silica membranes and support as a function of gas kinetic diameter

表 2 为本工作和文献报道的有机无机杂化 SiO₂ 膜的气体分离性能。从表 2 可以看出, BTESM 膜的

H₂ 渗透率为 $5.60 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 与 Castricum 和 Kanezashi 制备的 BTESM 膜(分别为 1.79×10^{-6} 和

$3 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)相比有一定差距, 但 H₂/N₂、H₂/CH₄ 理想选择性比上述文献报道的高。

表 2 有机无机杂化 SiO₂ 膜的气体分离性能对比

Table 2 Comparison of gas separation performance of organic-inorganic hybrid SiO₂ membranes

Membrane	H ₂ permeance $\times 10^7$ mol/(m ² ·s·Pa)	Permselectivity		Test temperature / °C	Ref.
		H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄		
BTESM	17.9	12	N/A	250	
BTESE	12.9	16.2	N/A	250	[15]
BTESO	23.2	5.30	N/A	250	
BTESM	30	N/A	~30	200	
BTESE	20-100	About 20	N/A	100-300	[6, 22]
BTESE	4.40	12	12	200	[23]
BTESM	5.60	26.7	50.9	200	
BTESE	5.28	12	10.2	200	This work
BTESO	6.52	5.30	3.80	200	

N/A indicates that relevant data are not available.

3 结论

1) 倍半硅氧烷水解聚合反应产物存在 3 种相态, 即溶胶、沉淀和凝胶。可通过调节前驱体浓度和水解比控制产物相态, 减小合成溶胶的难度。同时, 可通过调节前驱体浓度和水解比控制溶胶的粒径及粒径分布, 随着前驱体浓度的降低, BTESM 和 BTESE 溶胶的平均粒径减小, 粒径分布范围变窄, 而 BTESO 溶胶对此不敏感, 随着水解比的增加, 3 种溶胶的平均粒径增大且粒径分布变宽。

2) 采用平均粒径为 8 nm 的溶胶制备的有机无机杂化 SiO₂ 膜具有优异的 H₂ 渗透性能和良好的分子筛分性能。其中, BTESM 膜的 H₂ 渗透率为 $5.60 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H₂/N₂、H₂/CH₄ 的理想分离因子分别为 26.7, 50.9。

3) 随着倍半硅氧烷前驱体中桥联烷基碳原子数的增加, N₂、CH₄、SF₆ 渗透率增大, H₂/N₂、H₂/CH₄ 理想选择性降低, 3 种膜的平均孔径大小关系为: BTESO、BTESE、BTESM。

参考文献:

[1] PERA-TITUS M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: present and prospects[J]. Chem Rev, 2014, 114(2): 1413–1492.
 [2] ZHU G Z, JIANG Q, QI H, et al. Effect of sol size on nanofiltration performance of a sol-gel derived microporous zirconia membrane[J]. Chin J Chem Eng, 2015, 23(1): 31–41.
 [3] TSURU T. Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2008, 46(3): 349–361.

[4] DE VOS R M. High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation[J]. Science, 1998, 279(5357): 1710–1711.
 [5] DUKE M C, DA COSTA J C D, DO D D, et al. Hydrothermally robust molecular sieve silica for wet gas separation[J]. Adv Funct Mater, 2006, 16(9): 1215–1220.
 [6] KANEZASHI M, YADA K, YOSHIOKA T, et al. Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(2): 414–415.
 [7] CHANG K S, YOSHIOKA T, KANEZASHI M, et al. A molecular dynamics simulation of a homogeneous organic-inorganic hybrid silica membrane[J]. Chem Commun, 2010, 46(48): 9140–9142.
 [8] KANEZASHI M, KAWANO M, YOSHIOKA T, et al. Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation[J]. Indust Eng Chem Res, 2012, 51(2): 944–953.
 [9] MENG L, KANEZASHI M, WANG J, et al. Permeation properties of BTESE-TEOS organosilica membranes and application to O₂/SO₂ gas separation[J]. J Membr Sci, 2015, 496: 211–218.
 [10] QI H. Preparation of composite microporous silica membranes using TEOS and 1, 2-bis(triethoxysilyl)ethane as precursors for gas separation[J]. Chin J Chem Eng, 2011, 19(3): 404–409.
 [11] KANEZASHI M, MIYAUCHI S, NAGASAWA H, et al. Gas permeation properties through Al-doped organosilica membranes with controlled network size[J]. J Membr Sci, 2014, 466: 246–252.
 [12] 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: 190–200.
 [13] SONG H T, ZHAO S F, CHEN J W, et al. Hydrothermally stable Zr-doped organosilica membranes for H₂/CO₂ separation[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 224: 277–284.
 [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 Interf, 2014, 6(12): 9357–9364.

- [15] CASTRICUM H L, PARADIS G G, MITTELMEIJER-HAZELEGER M C, et al. Tailoring the separation behavior of hybrid organosilica membranes by adjusting the structure of the organic bridging group[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(12): 2319–2329.
- [16] DIAZ-BENITO B, VELASCO F, MARTINEZ F J, et al. Hydrolysis study of bis-1, 2-(triethoxysilyl)ethane silane by NMR[J]. *Colloids Surf A: Phys Eng Aspects*, 2010, 369(1–3): 53–56.
- [17] SEKULIC-KUZMANOVIC J. Mesoporous and microporous titania membranes [D]. Enschede: University of Twente, 1999.
- [18] YAMAMOTO K, OHSHITA J, MIZUMO T, et al. Polymerization behavior and gel properties of ethane, ethylene and acetylene-bridged polysilsesquioxanes[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2014, 71(1): 24–30.
- [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] 陈宏善, 季生福, 牛建中, 等. 无定型氧化硅转变为 α -方石英的振动光谱[J]. *物理化学学报*, 1999, 15(5): 454–457.
CHEN hongshan, JI shengfu, NIU jianzhong, et al. *J Acta Phys-Chim Sin*(in Chinese), 1999, 15(5): 454–457.
- [21] 漆虹, 韩静, 江骁骆, 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.
QI hong, HAN jing, JIANG xiaoluo, et al. *Chin Jf Proc Eng*(in Chinese), 2010, 10(1): 161–166.
- [22] KANEZASHI M, SHAZWANI W N, YOSHIOKA T, et al. Separation of propylene/propane binary mixtures by bis(triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures[J]. *J Membr Sci*, 2012, 415–416: 478–485.
- [23] TEN HOVE M, NIJMEIJER A, WINNUBST L. Facile synthesis of zirconia doped hybrid organic inorganic silica membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 147: 372–378.