

有序介孔氧化硅膜的制备及结构研究

李健生 张 彦 王连军* 赵江艳 郝艳霞 孙秀云 刘晓东
(南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

摘要: 本文介绍了在 α - Al_2O_3 中空纤维载体上制备担载有序氧化硅膜的方法。应用 LXR D、HRTEM、TG-DTA、SEM、氮气吸附等测试手段对膜的结构、形貌进行了表征。LXR D 和 HRTEM 结果显示所制备的非担载膜具有高度有序的二维六方结构。SEM 分析发现担载膜表面完整、无缺陷。气体渗透实验表明中空纤维担载膜具有一定的气体选择性, 在 0.1 MPa 下对 H_2/N_2 和 CH_4/N_2 的分离因子分别为 2.80 和 1.65, 气体透过膜孔的扩散由努森机制所控制。等温氮气吸附实验显示: 500 $^\circ\text{C}$ 热处理后非担载膜的比表面积为 $548.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.57 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 氧化硅膜; 有序; 制备; 结构

中图分类号: O613.72; O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0443-04

Study on Structure and Preparation of Ordered Mesoporous Silica Membrane

LI Jian-Sheng ZHANG Yan WANG Lian-Jun* ZHAO Jiang-Yan
HAO Yan-Xia SUN Xiu-Yun LIU Xiao-Dong

(Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The ordered silica membranes supported by α -alumina hollow fibers was prepared from copolymer plutonic P123 and TEOS. The structure, appearance of silica membranes were characterized by low angle X-ray diffraction (LXR D), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption isotherm measurement. The results of LXR D and HRTEM show that the obtained membranes are of highly ordered hexagonal structure. SEM images indicate that the membranes supported by α -alumina hollow fibers are defect-free. Gas permeability test suggests that the membranes possess gas selectivity, and the separation factors for H_2/N_2 and CH_4/N_2 are 2.80 and 1.65 at 0.1 MPa, respectively. It is showed that the gas diffusion through the membrane is governed by Knudsen diffusion mechanism. Nitrogen adsorption isotherm measurement indicate that pore volume and specific surface area of an unsupported membrane after calcination at 500 $^\circ\text{C}$ is $0.57 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and $548.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: silica membranes; ordered; preparation; structure

0 引 言

对于任何一种材料而言, 选择性和渗透通量是两个极其重要的指标。理想的分离膜应同时具备高

的选择性和渗透通量。膜的渗透通量依赖于膜中孔体积的大小, 而选择性则主要由膜的孔径及其分布所决定。显然, 在装填密度大的多孔载体上制备一层孔径分布窄、孔体积大的担载膜是本领域研究的重

收稿日期: 2005-09-12。收修改稿日期: 2005-12-05。

高等学校博士学科点专项科研基金(No.20020288015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

第一作者: 李健生, 男, 36 岁, 博士, 副研究员; 研究方向: 膜分离理论与技术。

要方向与发展趋势。有序介孔材料具有比表面积高、规则的孔道结构,且孔道可在 2~30 nm 范围内连续可调的优异性能,将其制备成连续的担载分离膜时,高比表面积的特点与分离膜对高孔隙率的要求相一致,规则的孔道结构则可保证窄的孔径分布。早期担载有序介孔薄膜的研究主要集中在致密载体上,先后有在单晶硅片^[1]、玻璃基体^[2]、不锈钢^[3]上合成有序介孔氧化硅薄膜的报道。最近,在多孔陶瓷载体上制备有序氧化硅膜的研究开始见诸报道,Nishiyama 等^[4]以 CTAB 为模板剂在 α - Al_2O_3 载体上制备了 MCM-48 膜, Kim^[5]等对多孔载体经 PVA 预处理后获得了连续介孔 MCM-41 膜; Cédric 等^[6]在孔径为 0.8 μm 载体上制备了具有 3D 蠕虫状结构的 MSU-X 超滤膜。本文报道在陶瓷中空纤维载体上制备担载有序氧化硅膜的方法,并对所制备的非担载膜和担载膜的结构和性能进行探讨。

1 实验部分

1.1 担载氧化硅膜的制备

参照文献^[7]的方法制备 SiO_2 溶胶。在 30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴强搅拌条件下,向反应器加入一定量乙醇(EtOH)、2 mol·L⁻¹ 的盐酸(HCl)和少量的水(H_2O),搅拌 30 min; 缓慢滴加正硅酸乙酯(TEOS , 中国医药集团上海化学试剂公司),水解 2 h; 滴加(每 3 s 滴 1 滴)溶解了一定比例模板剂 $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ (BASF, Pluronic P123) 的乙醇溶液,回流 12 h; 最终物料质量比为 $m_{\text{P123}}:m_{\text{TEOS}}:m_{\text{HCl}(2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})}:m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{EtOH}}=1:2.08:0.1:0.9:15$ 。室温下,于密封容器中老化 36 h,即得 SiO_2 溶胶。

以上述方法新制备的溶胶为涂膜液,采用真空辅助浸涂方式^[8]在经过适当预处理的 α - Al_2O_3 中空纤维(自制,平均孔径 0.88 μm ,孔隙率 50.1%)外侧制备介孔膜, α - Al_2O_3 中空纤维的制备见文献^[9]。将一定量的涂膜液浇到聚乙烯胶片上,用于制备非担载膜。将制备的担载膜和非担载膜在相同的条件下后处理:首先在室温条件下自然干燥 24 h,然后移入 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱继续干燥 48 h。将干燥后的非担载膜分为两部分,一部分连同胶片一起进行低角 X 射线衍射测试,其余部分从胶片上刮下后和中空纤维担载膜同时在程序控温的马弗炉中于 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h,升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,对热处理后的非担载膜粉进行 X 射线衍射和高分辨透射电镜测试。

1.2 表征

低角 X 射线衍射(LXRD)图用瑞士 ARL 公司 X'

TRA 型 X 射线衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$, 管压 40 kV, 管流 40 mA); 高分辨透射电镜照片(HRTEM)由日本 JEOL JEM2010 型透射电镜完成(加速电压 200 kV); TGA/DTA 采用日本岛津公司 Shimadzu TGA-50 型和 Shimadzu DTA-50 型热重、差热分析仪获得(空气气氛,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 扫描电镜照片(SEM)由日本 JEOL JSM-6380LV 扫描电镜观察得到; N_2 吸附-脱附曲线采用美国 Coulter 公司 SA3100 型等温氮气吸附仪测定,比表面积采用 BET(Barrett-Emmett-Tellter)方法计算。

2 结果与讨论

2.1 LXRD 与 HRTEM

图 1 为在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下连同胶片的非担载膜和经 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 后得到的膜粉的 LXRD 谱图。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的样品中 2θ 值为 0.92 $^{\circ}$ 、1.62 $^{\circ}$ 、1.82 $^{\circ}$ 和 2.67 $^{\circ}$ 附近有 4 个衍射峰,表明胶片上的薄膜具有有序的介观结构,其中 1.62 $^{\circ}$ 处的峰强度较弱,这与文献报道相类似^[10]。与衍射峰相应的 d 值相对比例约为 1:(1/ $\sqrt{3}$):(1/2):(1/ $\sqrt{7}$),符合二维六方介观结构(空间群为 $P6mm$)的(100)、(110)、(200)和(210)的结构特征,其晶胞参数 $a=11.09$ nm。煅烧后样品依然保持有序的结构,但(100)面衍射峰的峰位提高到 1.14 $^{\circ}$,相应的 d 值为 7.75 nm,晶胞参数 $a=8.95$ nm,这是由于结构导向剂的脱除和相应的硅羟基缩合引起的骨架收缩所致。图 2 是非担载膜经 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 HRTEM 照片。图中的黑白条纹分别显示了孔壁和呈柱状的孔道,这种条纹排列规则有序,测得孔间距为 7.54 nm,孔径大小为 4.42 nm,这与 LXRD 的结果相吻合。

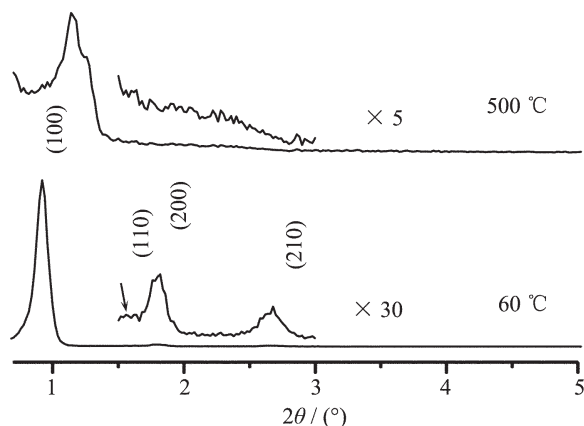


图 1 非担载氧化硅膜的 LXRD 谱图

Fig.1 LXRD patterns of unsupported silica membrane

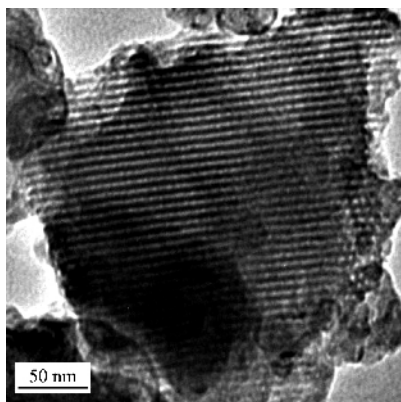


图2 非负载氧化硅膜的 HRTEM 照片

Fig.2 HRTEM image of unsupported silica membrane

2.2 TG-DTA

图3 为非负载氧化硅膜的 TGA/DTA 实验结果。在 TGA 线上,150~400 °C 范围内有高达 62.1% 的失重,与此相对应,在 DTA 曲线上此温度区间有一显著的放热峰,归因于模板剂 P123 的分解,如此大的失重率与所得氧化硅具有相当大的孔容相对应^[5]。

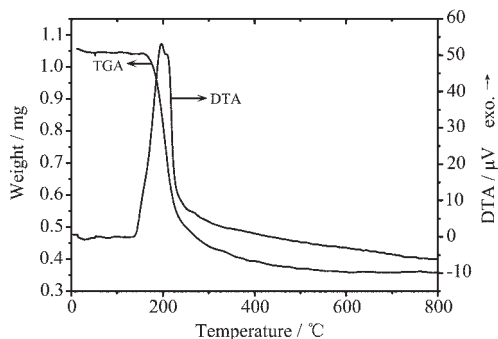
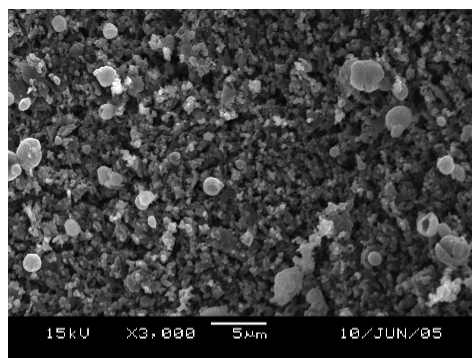


图3 非负载氧化硅膜的 TGA/DTA

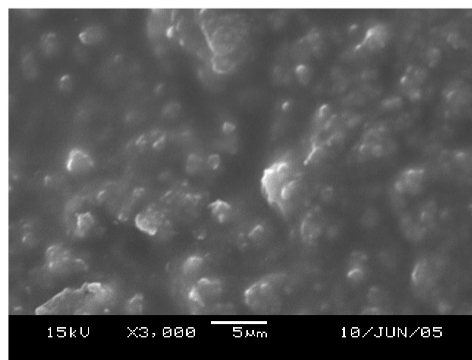
Fig.3 TGA/DTA curves for unsupported silica membrane

2.3 SEM

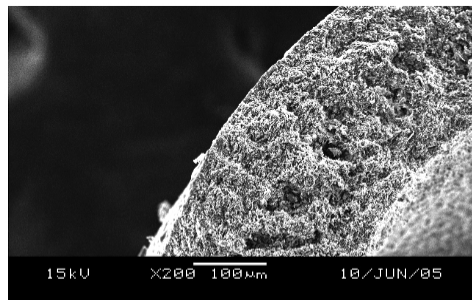
图4 为中空纤维载体及其负载氧化硅介孔膜的 SEM 照片。所用中空纤维载体的外表面粗糙度较大,经过烧结氧化铝粒子局部连接在一起,构成丰富的孔隙,可见载体表面明显的起伏(图4(a))。含有模板剂 P123 的氧化硅溶胶经真空辅助浸涂在中空纤维载体外侧形成了一层完整的膜层,负载膜的表面没有微裂纹产生,膜面完整。尽管载体表面存在明显的粗糙度,但这并不影响膜面的完整,负载膜面随着载体的起伏而起伏,膜面下的载体颗粒依稀可辨(图4(b)),说明了含有模板剂硅溶胶具有良好的成膜性。从负载膜的断面照片可以看出,中空纤维载体的壁厚约为 250 μm,膜层与载体之间有明显的界面,在



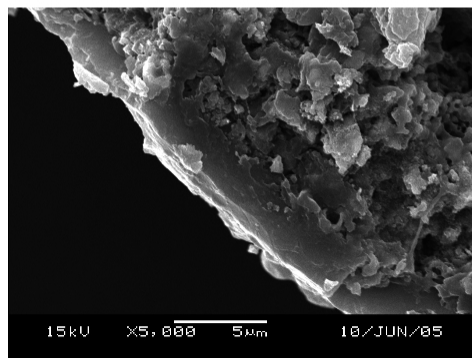
(a)



(b)



(c)



(d)

图4 中空纤维载体及其负载膜的扫描电镜照片
Fig.4 SEM images of hollow fiber substrate ((a) outer surface of Hollow fiber substrate) and supported membrane ((b) top surface, (c), (d) cross section)

界面处又一定程度的嵌合,说明了膜层与载体间结合紧密,膜厚约为 2.8 μm (图 4(c),(d))。

2.4 N_2 吸附-脱附

图 5 为非担载氧化硅膜的氮气吸附-脱附等温线,可见其呈现出 IUPAC 分类中的 IV 型吸附等温线以及 H_1 型滞后环,在相对压力 P_s/P_0 在 0.43~0.67 之间存在明显的台阶,这与二维六方介孔结构特征相吻合,表明样品具有有序介孔结构,孔道分布窄,内嵌小图为非担载氧化硅膜的孔径分布,介孔膜的最可几孔径为 4.29 nm,与 HRTEM 得到的结果相符。采用 BET 算法得到非担载膜的比表面积为 $548.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.57 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,根据 $4V/A$ 计算出非担载膜的平均孔径为 4.15 nm,平均孔径小于最可几孔径是由于膜中存在一定比例的微孔所致。通常认为,采用二维六方孔道的介孔材料在多孔载体上形成担载分离膜时,有序孔道的轴向往往与多孔载体表面相平行,而不利于分离时的物质传递^[11]。从图 5 可以看出,在相对压力较低处对应一定数量的吸附量,说明在样品中除了有序介孔外,还有一定量的微孔存在。这与近期的文献报道相符^[12,13]。这些微孔是由于嵌段共聚物 $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ 中亲水的环氧乙烷插入到非晶态的氧化硅壁中所致。这些微孔可使二维的孔道相互贯通,构成三维贯通的传质通道,对于强调物质传递的膜分离过程而言十分有利^[5]。

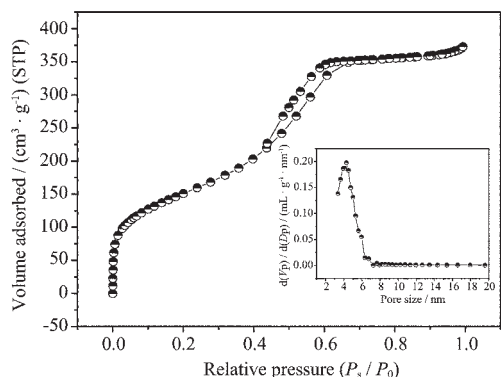


图 5 非担载氧化硅膜的氮气吸附脱附等温线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of unsupported silica membrane

2.5 气体渗透

由于 SEM 照片只能获得担载膜很小区域的信息,多孔担载膜的完整性通常采用气体渗透实验来进行评价。图 6 为不同压力下 H_2 、 N_2 和 CH_4 3 种气体在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维担载有序氧化硅膜中的气体

渗透情况。从图中可以看出,3 种气体的渗透率都不随着压力的增加而变化,意味着渗透率与平均压力无关,说明气体透过膜孔的扩散由努森机制所控制^[14],膜面没有大的缺陷。中空纤维担载有序氧化硅膜具有一定的气体选择性,在 0.1 MPa 下对 H_2/N_2 和 CH_4/N_2 的分离因子分别为 2.80 和 1.65。

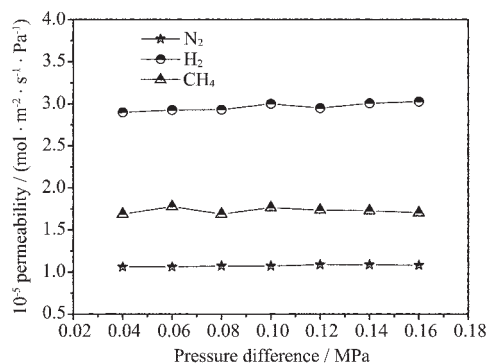


图 6 担载氧化硅膜的气体渗透性能

Fig.6 Gas permeation property of supported silica membranes

参考文献:

- [1] Lu Y F, Gangull R, Celeste A, et al. *Nature*, **1997**,**389**:364~368
- [2] Besson S, Ricolleau C, Gacoin T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:12095~12097
- [3] Nishiyama N, Koide A, Egashira Y, et al. *Chem. Commun.*, **1998**,**19**:2147~2148
- [4] Nishiyama N, Park D H, Koide A, et al. *J. Membr. Sci.*, **2001**,**182**:235~244
- [5] Kim Y S, Yang S M. *Advanced Material*, **2002**,**14**(15):1078~1081
- [6] Cédric B, Marco A U, Patricia J K, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:460~463
- [7] Tian B Z, Liu X Y, Zhang Z D, et al. *J. Solid State Chem.*, **2002**,**167**:324~329
- [8] Pan X L, Stroth N, Brunner H, et al. *J. Membr. Sci.*, **2003**,**226**:111~118
- [9] Li J S, Wang L J, Hao Y X, et al. *J. Membr. Sci.*, **2005**,**256**:1~6
- [10] ZHANG Zhen-Dong(张震东), YAN Xiao-Xia(严晓霞), TIAN Bo-Zhi(田博之), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical J. Chinese Universities)*, **2005**,**26**(4):603~606
- [11] Dong H P, Norikazu N, Yasuyuki E, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**,**40**:6105~6110
- [12] Vinh T H, Huang Q L, Mladen E, et al. *Langmuir*, **2005**,**5**:2051~2057
- [13] Sang H J, Ryong R, Michal K. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:4640~4646
- [14] Lin Y S, Burggraaf A J. *J. Membr. Sci.*, **1993**,**79**(1):65~82