

介孔氧化硅膜在多孔陶瓷载体上的组装

李健生 张 彦 赵江艳 郝艳霞 孙秀云 王连军*

(南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

摘要: 采用过滤成膜方式结合溶剂挥发诱导自组装方法在多孔氧化铝中空纤维上制备了介孔氧化硅膜。XRD、TEM 和 N_2 吸附脱附实验结果显示非担载膜具有有序的六方介孔结构。通过对中空纤维担载膜的 XRD 分析进一步确认介孔氧化硅膜的形成。SEM 和 EDS 线扫描结果显示制备的担载膜表面完整、无缺陷,膜层和载体界面之间结合紧密。在此基础上对介孔膜在多孔陶瓷载体上的形成机理进行了探讨。

关键词: 介孔膜; 氧化铝中空纤维; 挥发诱导自组装; 形成机理

中图分类号: O612.7; O613.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)09-1480-05

Assembly of Mesoporous Silica Membrane on Porous Ceramic Substrate

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

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

Abstract: The preparation of mesoporous silica membranes on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hollow fibers was studied by filtration technique combined with evaporation induced self-assembly (EISA) process. X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption desorption investigations reveal that these unsupported membranes possess ordered hexagonal mesostructure. Direct XRD analysis on supported membranes further confirms the formation of continuous mesoporous silica layer on the outer side of α -alumina hollow fibers. Scanning electron microscopy (SEM) studies and energy-dispersive spectroscopy (EDS) line scanning results show that the surface of supported membrane is defect-free and the good adherence between membrane and support. The formation mechanism of ordered mesoporous membrane on porous ceramic substrate is also discussed.

Key words: mesoporous membranes; alumina hollow fiber; evaporation induced self-assembly (EISA); formation mechanism

有序介孔材料具有比表面积高、孔道规整且在 2~20 nm 范围内连续可调等显著特点,是一种极具潜力的膜材料,在高效超滤分离和膜反应器等领域有着广泛的应用前景^[1]。介孔材料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,因此,将其制备成连续的担载分离膜时,可以实现渗透量和选择性的同步提高。自 2000 年 Tsai 等^[2]首次报道了在多孔陶瓷载体上制备介孔 MCM-41 膜以来,大量的文献见诸报

道。人们已经采用水热合成^[3-5]、浸涂^[6-8]、浇铸^[9,10]、气溶胶辅助沉积^[11]、反扩散自组装^[12]及界面生长^[13,14]等方法在多孔陶瓷载体上制备了有序介孔膜。然而,目前报道的研究工作主要侧重于材料制备的工艺条件上,对多孔载体表面与有序介孔硅溶胶之间的相互作用及成膜机理的研究还鲜见报道。

本文报道在陶瓷中空纤维载体上采用过滤成膜方式结合溶剂挥发诱导自组装(EISA)方法制备担载介孔氧化硅介孔膜,并对多孔陶瓷载体的表面修饰

收稿日期:2008-04-16。收修改稿日期:2008-06-30。

高等学校博士学科点专项科研基金(No.20060288008),江苏省自然科学基金(No.BK2006205),南京理工大学青年学者基金(No.NJUST200502)资助项目。

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

第一作者:李健生,39岁,博士,副研究员;研究方向:膜分离理论与技术。

及其与介孔硅溶胶之间的相互作用机理进行初步探讨,考察了介孔膜在多孔陶瓷载体固液界面上的形成过程。

1 实验部分

1.1 α - Al_2O_3 中空纤维载体的表面改性

将 α - Al_2O_3 中空纤维载体(自制,平均孔径 $0.88\ \mu\text{m}$,孔隙率 50%, α - Al_2O_3 中空纤维的制备见文献^{[15])}浸入 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷($\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$)的甲苯溶液(20% V/V)中 2 h,取出室温放置 24 h 后,置于 $90\ ^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 10 h。经过预处理后,氧化铝中空纤维表面的疏水性增强,有利于介孔氧化硅膜的自组装形成^[8]。

1.2 担载氧化硅膜的制备

参照文献^[10]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)、 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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;滴加溶有一定比例混合模板剂 $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ (BASF, Pluronic P123) 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{EO}_{23}$ (Aldrich, Brij-35) 的乙醇溶液,回流 12 h;最终物料质量比为 $\text{P123}:\text{Brij-35}:\text{TEOS}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}=0.8:0.28:2.08:0.1:0.9:15$ 。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,采用过滤成膜方式结合溶剂挥发诱导自组装(EISA)方法在改性后的 α - Al_2O_3 中空纤维外侧制备介孔膜,将硅溶胶涂膜液从中空纤维管腔内注入,控制管腔内外压力差为 $5.8\sim 7.8\ \text{kPa}$,保持 15 min,介孔氧化硅膜将在 α - Al_2O_3 中空纤维的外侧形成。将一定量的涂膜液浇到表面皿上,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进行 X 射线衍射和高分辨透射电镜测试,同时对 α - Al_2O_3 中空纤维担载膜进行 X 射线衍射分析。

1.3 表征

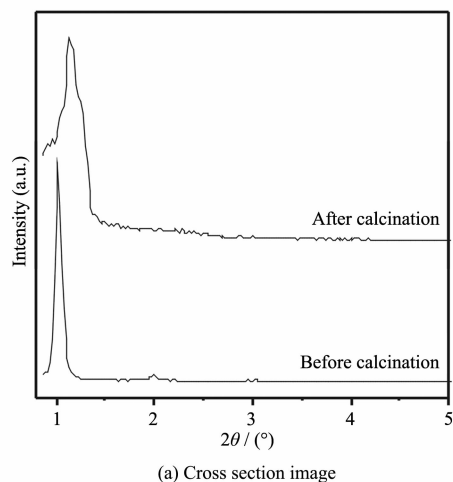
低角 X 射线衍射(LXRD)图用瑞士 ARL 公司 X'TRA 型 X 射线衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$,管压 40 kV,管流 40 mA, $\lambda=0.15406\ \text{nm}$,半导体计数器,扫描范围: $0.5^\circ\sim 5^\circ$);透射电镜照片(TEM)由日本 JEOL JEM2010

型透射电镜完成(加速电压 200 kV); N_2 吸附-脱附曲线采用美国麦克公司 ASAP2000 型等温氮气吸附仪测定,比表面积采用 BET(Barrett-Emmett-Teller)方法计算;扫描电镜照片(SEM)由日本 JEOL JSM-6380LV 扫描电镜(工作电压 15 kV 和 25 kV)观察到,元素线扫描分布由与扫描电镜联用的 X 射线能谱仪(EDAX Genesis 2000)获得。

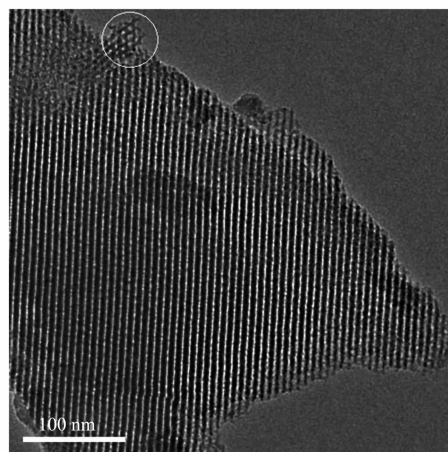
2 结果与讨论

2.1 LXRD 与 TEM

图 1(a)为非担载膜在热处理前后的 LXRD 图。热处理后样品依然保持有序的结构,但由于模板剂脱除和相应硅羟基缩合引起的骨架收缩,使得(100)面衍射峰的峰位从 1.02° 提高到 1.14° ,相应的晶胞参数 a 从 $9.99\ \text{nm}$ 减小为 $8.94\ \text{nm}$ 。图 1(b)是非担载膜经 $500\ ^\circ\text{C}$ 热处理后的 TEM 照片。图中大面积区域



(a) Cross section image



(b) Element distribution along scanning line

图1 非担载膜的(a)低角 XRD 图和(b)TEM 照片
Fig.1 (a)LXRD patterns and (b) TEM image of unsupported silica membrane

表现出电子束垂直于介孔孔道的典型特征,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,孔道之间的距离约为 7.5 nm,这与 LXR D 的结果相吻合。值得注意的是,TEM 图中小块区域(圆圈所示区域)显示出电子束平行于介孔孔道的特征,说明非担载膜具有二维六方介观结构(空间群为 $P6mm$)的结构特征。

为了考察并比较中空纤维担载氧化硅膜的孔道结构,对中空纤维担载膜直接进行了低角 X 射线衍射分析,结果如图 2。低角 X 射线衍射谱图在 1.14° 显示出很强的衍射峰,和非担载膜的峰位完全吻合,但衍射峰有所宽化,说明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维载体上的介孔膜的有序性有所下降。在 $26^\circ\sim 40^\circ$ 的 2θ 范围内,则表现为 5 个明显的衍射峰,归属于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰。可见,采用过滤成膜结合溶剂挥发诱导自组装(EISA)方法制备的中空纤维担载膜具有明显的介孔结构。

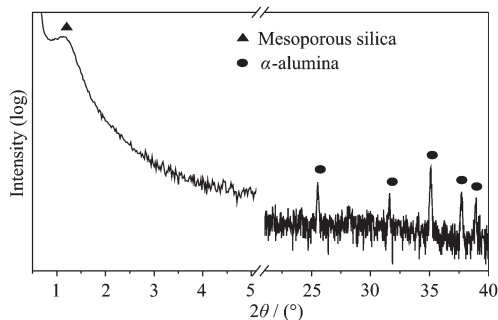


图 2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维担载膜的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hollow fiber supported silica membrane

2.2 N_2 吸附-脱附

图 3 为非担载膜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,在相对压力 P_s/P_0 在 0.4~0.7 之间存在明显 H_1 型

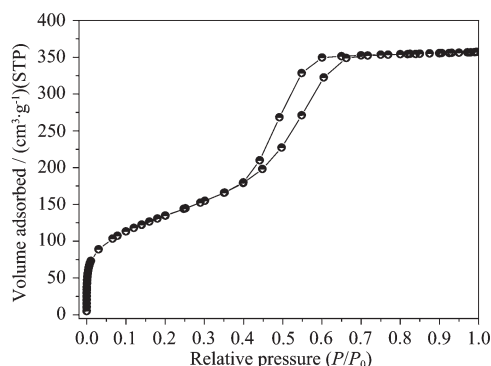


图 3 非担载膜的氮气吸附脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms for unsupported membrane

滞后环,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。采用 BET 算法得到非担载膜的比表面积为 $492 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容为 $0.58 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3 SEM 与 EDS

图 4 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维担载膜的 SEM 照片。所用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维的壁厚约为 $200\sim 250 \mu\text{m}$ (图 4(a)),溶剂挥发诱导自组装(EISA)过程在中空纤维外侧形成了连续的膜层,膜层与载体之间有明显的界面,在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 $2.3 \mu\text{m}$ 。值得注意的是,有序硅溶胶在中空纤维外侧与空气界面组装的过程中,涂膜液是从中空纤维的管腔方向向外侧传递的,在其传递所经过的途径上(中空纤维管壁的大孔中)并没有可见的氧化硅形成(图 4(b)),特别是中空纤维内表面上没有连续的膜层形成,粗糙的大孔清晰可见(图 4(c))。担载膜的表面照片显示膜面完整、没有可见的针孔及裂纹等缺陷,尽管载体孔径较大而且表面存在明显的粗糙度,但这并不影响膜面的完整,担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(d))。

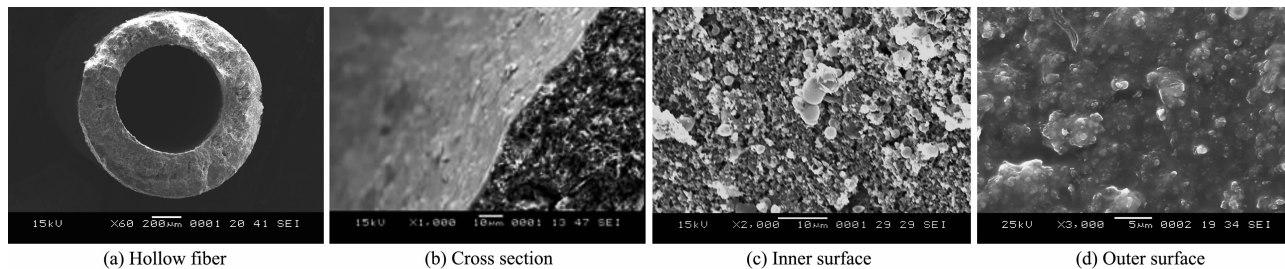
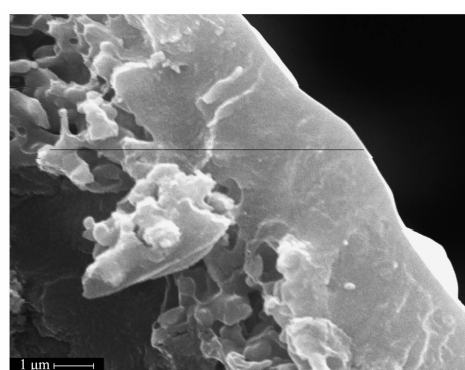


图 4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维担载膜的 SEM 照片

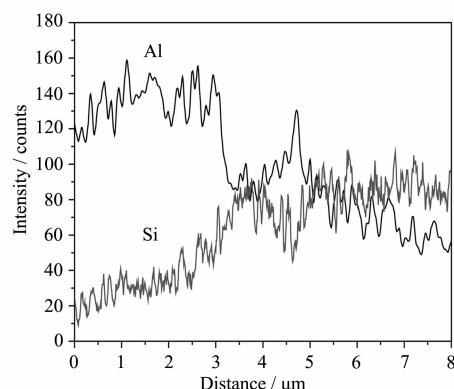
Fig.4 SEM images of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hollow fiber substrate and supported membrane

图 5 为中空纤维载体担载氧化硅膜的断面 EDS 线扫描结果。Si 和 Al 元素的分布沿着图 5(a)中

所示的线段,在从左向右的方向上先后经过了中空纤维载体和担载膜,总体上呈现出 Al 元素先平稳后



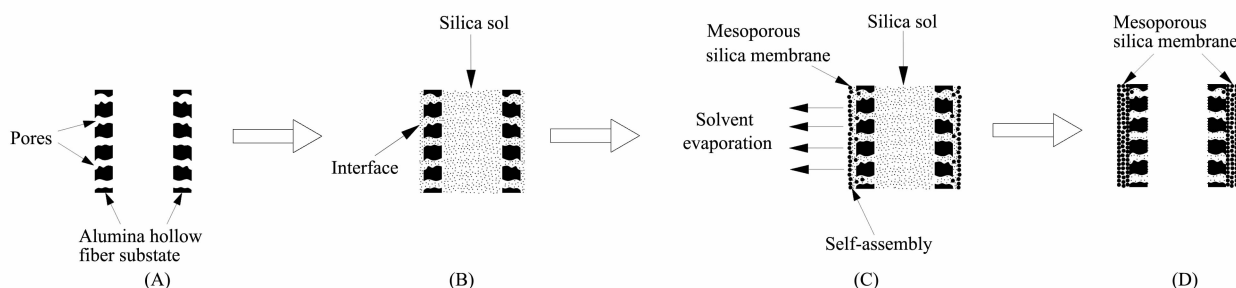
(a) Cross section image



(b) Element distribution along scanning line

图5 担载膜的 EDS 线扫描结果

Fig.5 Result of EDS line scanning of supported membrane

图6 介孔氧化硅在 α -氧化铝中空纤维上的形成机理Fig.6 Formation mechanism of mesoporous silica membrane on α -alumina hollow fiber

决定连续有序介孔膜形成的重要条件是保证多孔载体外侧形成气液界面,介孔膜形成的内在原因是表面活性剂分子在气液界面上的自组装,浓度梯度是表面活性剂发生自组装的推动力,溶剂挥发则是诱发浓度梯度形成的直接原因。有序介孔膜只有在气液界面处形成,而在涂膜液由内向外侧传递的途径上,例如中空纤维管壁的孔道及内表面上,尽管有涂膜液经过,但并没有介孔膜的形成(图4(c))。因此,调节气液界面可以做为控制介孔膜位置的有效手段。

下降再平稳, Si 元素先平稳后上升再平稳的趋势。在距离扫描起始点 3~5 μm 范围内,由于担载膜和载体界面之间存在一定的嵌合,表现为 Al 元素的上升和 Si 元素的下降。之后, Si 元素的信号强度保持相对稳定的水平,这对应着连续的氧化硅膜层。EDS 线扫描结果显示,氧化硅膜层和氧化铝载体之间有一定嵌合,预示着膜层合载体间结合紧密。

2.4 介孔膜在多孔陶瓷载体上的形成机理初探

介孔氧化硅在 α -氧化铝中空纤维上的形成机理如图6所示。当含有复合模板剂的硅溶胶涂膜液从中空纤维管腔内注入时,表面改性后的多孔氧化铝中空纤维载体具有疏水性,在中空纤维管腔内外压力差作用下,多孔氧化铝中空纤维载体上的空隙会完全被硅溶胶涂膜液所润湿、填充。最终导致在中空纤维载体外侧形成了硅溶胶与空气之间的气液界面(图6(B)),为在多孔陶瓷载体上有序介孔膜的自组装创造了条件。在气液界面处涂膜液中的溶剂(乙醇)会随着时间的推移而向空气中挥发,导致界面处表面活性剂浓度的提高,自气液界面向内形成表面活性剂递减的浓度梯度,在浓度梯度的推动下复合溶胶在气液界面发生自组装(图6(C))。保持一定的成膜时间,将复合硅溶胶从中空纤维管腔中排出后,介孔氧化硅膜将在 α - Al_2O_3 中空纤维的外侧形成(图6(D))。

3 结 论

采用过滤成膜方式结合溶剂挥发诱导自组装方法在多孔氧化铝中空纤维上制备出了介孔氧化硅膜。XRD、TEM 和 N_2 吸附脱附实验结果显示非担载膜具有有序的六方介孔结构,比表面积为 $492 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.58 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。决定连续介孔膜形成的重要条件是保证多孔载体外侧形成气液界面,浓度梯度是表面活性剂发生自组装的推动力,溶剂挥发则是诱发浓度梯度形成的直接原因。

参考文献:

- [1] LI Jian-Sheng(李健生), WANG Lian-Jun(王连军), MIAO Li-Na(缪丽娜) et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(4):702~705
- [2] Tsai C Y, Tam S Y, Lu Y, et al. *J. Membr. Sci.*, **2000**,**169**(2):255~268
- [3] Liu C, Wang J, Rong Z. *J. Membr. Sci.*, **2007**,**287**(1):6~8
- [4] De La Iglesia O, Pedernera M, Mallada R, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**,**280**(1-2):867~875
- [5] McCool B A, Hill N, DiCarlo J, et al. *J. Membr. Sci.*, **2003**,**218**(1-2):55~67
- [6] Higgins S, Kennard R, Hill N, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**,**279**(1-2):669~674
- [7] Boffa V, Ten Elshof J E, Blank D H A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**,**100**(1-3):173~182
- [8] Kim Y S, Yang S M. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(15):1078~1081
- [9] Huang L, Kawi S, Hidajat K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**82**(1-2):87~97
- [10] Huang L, Kawi S, Hidajat K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**88**(1-3):254~265
- [11] Xomeritakis G, Braunbarth C M, Smarsly B, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**,**66**(1):91~101
- [12] Alsayouri H M, Li D, Lin Y S, et al. *J. Membr. Sci.*, **2006**,**282**(1-2):266~275
- [13] Boissiere C, Martines M U, Larbot A, et al. *J. Membr. Sci.*, **2005**,**251**(1-2):17~28
- [14] Boissière C, Martine M U, Kooyman P J, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(2):460~463
- [15] Li J, Wang L, Hao Y, et al. *J. Membr. Sci.*, **2005**,**256**(1-2):1~6