

钴掺杂二氧化硅膜的制备、表征及氢气分离性能

闫建平 韦 奇* 段小勇 何 俊 李群艳 聂祚仁

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: 采用正硅酸乙酯(TEOS)和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体通过溶胶-凝胶法制备掺钴微孔二氧化硅膜, 研究钴在二氧化硅膜材料中的存在状态、膜材料孔结构以及膜材料的气体渗透和分离性能。结果表明钴元素以 Si-O-Co 的形式存在于 SiO_2 骨架之中, 掺杂 Co 10% 的微孔 SiO_2 膜具有典型的微孔结构, 其孔体积为 $0.119 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径在 0.52 nm 左右且孔径主要分布在 $0.4 \sim 0.55 \text{ nm}$ 之间。氢气在膜材料中的输运低温下遵循 Knudsen 扩散机理, 高于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时遵循活化扩散机理, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时膜材料的 H_2 渗透率达到 $6.41 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, H_2/CO_2 分离系数达到 6.61, 高于 Knudsen 扩散的理想分离系数。

关键词: 钴; 微孔; 二氧化硅膜; 氢气分离

中图分类号: O613.72; O614.81⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1334-07

Preparation, Characterization and Hydrogen Separation of Cobalt-Doped Silica Membranes

YAN Jian-Ping WEI Qi* DUAN Xiao-Yong HE Jun LI Qun-Yan NIE Zuo-Ren

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Cobalt-doped silica membranes were prepared by the sol-gel technique using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as precursors. The status of Co, the pore structure and the gas permeation and separation performance of the doped silica membranes were investigated in detail. The results show that cobalt atoms are covalently linked to oxygen atoms by replacing a fraction of silicon atoms in the framework. Silica membranes doped with 10% cobalt have a typical microporous structure with a pore size centered at 0.52 nm and mainly distributed between 0.4 nm and 0.55 nm , and a pore volume of $0.119 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The hydrogen transport in the co-doped silica membranes was subjected to a Knudsen diffusion mechanism at low temperatures and complies with an activated diffusion mechanism at temperatures higher than $100 \text{ }^\circ\text{C}$. The membranes possess a H_2 permeance of $6.41 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ and a H_2/CO_2 permselectivity of 6.61 at $300 \text{ }^\circ\text{C}$, which is higher than that of Knudsen diffusion.

Key words: cobalt; microporous; silica membranes; H_2 separation

微孔二氧化硅膜具有耐高温、化学稳定性高、机械强度大、孔径可调控、气体渗透性高等优点, 在气体分离方面成为当今膜分离技术和能源化工领域的研究热点之一^[1-3]。1998 年 De Vos 等^[4]采用溶胶-凝胶法制备出一种高通量且具有较好分离效果

的 SiO_2 膜。研究表明, 在湿热环境下水蒸气吸附在膜的表面会使 SiO_2 膜继续发生缩合反应造成微孔结构的崩溃, 导致气体渗透通量和分离效果降低^[5-6]。 SiO_2 膜材料较差的水热稳定性极大限制了其在水煤气变换反应、甲烷水汽重整等领域的应用。

收稿日期: 2010-12-20。收修改稿日期: 2011-03-07。

国家 863 计划(No.2009AA03Z123)和国家自然科学基金(No.50502002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qiwei@bjut.edu.cn; 会员登记号: S06N6731M1006。

目前提高 SiO₂ 膜材料水热稳定性主要有两种方法,第一种方法是通过加入疏水基团提高膜的疏水性。De Vos 和 Wilhlm 等^[5,7]采用溶胶-凝胶法第一次成功的将甲基修饰到 SiO₂ 膜中,提高了 SiO₂ 的疏水性能;Giessler 等^[8]将甲基修饰的 SiO₂ 膜作为膜反应器的核心组件应用于 WGS 反应,研究发现没有修饰的 SiO₂ 膜在 WGS 反应条件下孔径扩张,导致气体渗透和分离性能发生了不利于 WGS 反应的巨大变化。而甲基修饰的疏水膜材料孔闭合程度小,气体的渗透率仅小幅下降。韦奇等^[9]通过用三氟丙基对 SiO₂ 膜进行修饰,提高了膜材料的疏水性,在 200 ℃,水蒸气压力为 12 kPa 的条件下,暴露于湿热环境长达 220 h 以后,膜材料的 H₂ 渗透率和 H₂/CO₂ 分离系数基本保持不变,显示出良好的水热稳定性。第二种方法是通过掺杂过渡金属。该方法一般是通过在溶胶制备过程中加入金属醇盐或无机盐来完成修饰的。Kanezashi 等^[10]使用六水合硝酸镍和正硅酸乙酯通过溶胶凝胶法制得不同掺杂量的二氧化硅($n_{\text{Si}}/n_{\text{Ni}}=4/1\sim 1/1$),经高温处理后可以有效防止膜材料的致密化,并且显示出较高氢气渗透量和理想的气体选择性。Boffa 等^[11]通过利用五正丁氧基铌参与反应制备出 Nb 掺杂的微孔二氧化硅膜,在 200 ℃,水蒸气压力 56 kPa 的条件下处理 70 h 后仍表现出较好的 H₂/CO₂ 分离效果。Uhlmann^[12]及 Igi^[13]分别用不同方法制得 Co 掺杂的微孔二氧化硅材料,通过掺杂有效提高了其水热稳定性。其原因可能是由于 Co 掺杂后形成的混合氧化物网络比纯氧化硅更为稳定。但由于过渡金属离子体积较大,当这部分金属离子替代硅原子的位置后,容易造成修饰后的 SiO₂ 孔径发生变化,在孔径控制方面仍然存在一定难度。为了获得高渗透量且具有较好分离效果的掺杂材料,本文通过溶胶凝胶法以 TEOS 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 为前驱体,通过控制 H₂O 和 TEOS 的比例制取了掺杂 Co 为 10 % 的微孔 SiO₂ 材料,初步探讨了 H₂O/TEOS 比对材料孔结构的影响及掺杂元素在膜材料中的存在形式,并研究了掺杂后 SiO₂ 膜的氢气渗透和分离行为。

1 实验部分

1.1 化学试剂

超纯水,自制;无水乙醇,优级醇,北京化工厂;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;硝酸钴,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;浓硝

酸,优级纯,广东汕头市西陇化工厂。

1.2 SiO₂ 溶胶和膜材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 溶胶,按照 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{HNO}_3}:n_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}=1:3.8:x:0.085:0.11$ 的比例,通过调节 x 的值分别制取不同 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$ 比的样品。为避免 TEOS 过快水解,先将 TEOS 和 EtOH 在冰水浴条件下混合,逐滴加入混合均匀的 HNO₃ 和 H₂O,最后加入 Co(NO₃)₂·6H₂O,通过磁力搅拌使 Co(NO₃)₂·6H₂O 完全溶解;将其放在 60 ℃的水浴条件下搅拌反应 3 h,得到 SiO₂ 溶胶。将一部分溶胶倒入培养皿中干燥后在 500 ℃条件下煅烧 4 h 得到掺 Co 10% 的无支撑体 SiO₂ 膜材料。将剩余溶胶用乙醇稀释后在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上涂膜,然后在 500 ℃下煅烧 4 h。为得到均匀无裂纹的 SiO₂ 膜,上述涂膜煅烧过程重复 3~4 次,用制得的膜片进行单组份气体渗透试验。

1.3 SiO₂ 膜材料的表征

利用美国 micromeritics ASAP 2020M 比表面和孔隙度测量仪测定无支撑 SiO₂ 膜的孔结构,通过 Horvath-Kawazoe(H-K)方法计算并绘制样品的孔径分布曲线。红外光谱图由美国热电公司 Nicolet-5700 型傅立叶变换红外光谱仪得到,采用溴化钾压片制样。XRD 测试采用德国 BRUKER/AXS 公司 D8Avance 型 X 射线衍射仪进行,测试条件选用 Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描速率 $5.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 测量范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。HR-SEM 测试采用日本电子株式会社(JEOL)的 JEOL JSM 6500F 型高分辨扫描电镜,加速电压为 0.5~30 kV,晶格分辨率为 1.5 nm。

1.4 单组份气体分离实验

单组份气体渗透试验在自制的装置(图 1)上进行,采用能耐 700 ℃高温的柔性石墨垫圈进行密封。通过稳压阀控制进气端的压力,由数字差压表读取膜两侧差压 Δp ,渗透端压力为一个大气压, $\Delta p=100\ \text{kPa}$,通过皂泡流量计测得渗透气体的体积 V 及渗透时间 t ,渗透面积 A 为石墨垫圈的内环面积。在膜两侧的压力差为 $\Delta p(\text{Pa})$ 时, $t(\text{s})$ 时间内透过厚度为 $l(\text{m})$ 和有效面积为 $A(\text{m}^2)$ 的膜的气体的量 $z(\text{mol})$ 和膜材料的渗透通量 J 分别为^[14]:

$$z=\frac{Q\cdot\Delta p\cdot A\cdot t}{l} \quad (1)$$

$$J=Q/l \quad (2)$$

式中 Q 为渗透系数, l 为膜厚度。由(1)、(2)式及标准

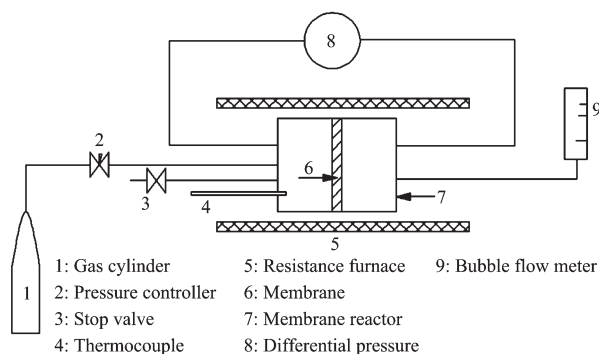


图 1 气体渗透装置

Fig.1 Schematic diagram of the gas permeation setup

状态下气体摩尔体积为 $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可得(3)式。

$$F = \frac{1}{22.4} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{1}{t} \quad (3)$$

$$\alpha = F_a / F_b \quad (4)$$

通过式(3)可计算得出单组份气体渗透率 F , 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$; 由式(4)可得两种气体的理想分离系数 α (Permselectivity)。

为了去除膜材料孔道中的杂质, 测试前先升温至 300°C 通氢气 12 h 左右, 按 H_2 、 CO_2 、 CO 、 SF_6 依次测试, 每次换气后打开阀门 3, 先用测试气体吹扫进气端 15 min 左右以排除前一种气体; 关闭阀门 3, 待渗透气体流量稳定时(大约 3~4 h 后)再进行测量。

2 结果与讨论

2.1 孔结构的控制及表征

$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$ 比(以下简称水硅比)直接影响反应的水解缩合程度, 进而对制得的膜材料孔径产生很大影响。本实验在固定 10% 掺硅量($n_{\text{Co}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}})$)下通过选取几种不同的水硅比样品讨论水的添加量对膜材料孔径的影响, 以确定水硅比从而获得适用于气体分离的微孔 SiO_2 膜材料。

图 2 为不同水硅比的膜材料的 N_2 吸附等温线。当水硅比 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}=4$ 时, 膜材料的 N_2 吸附量非常少, 仅有十几 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; 主要是因为水量较少时, 由于不能保证 TEOS 充分水解, 多余的 TEOS 在凝胶形成阶段未能形成具有分形结构的低聚物, 最终导致膜材料的孔隙率降低。水硅比($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$)为 5 及 6.4 的样品具有 IUPAC 分类的第 I 类等温线, 而且 N_2 吸附量显著增加, 说明材料具有较为发达的微孔结构。当水硅比($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$)达到 10 的时候为 IV 类等温线, 说明材料中存在大量介孔。这是由于在水量超过一定程度时水解产物更倾向于形成球状的溶

胶粒, 胶粒的堆积最终产生介孔和大孔。

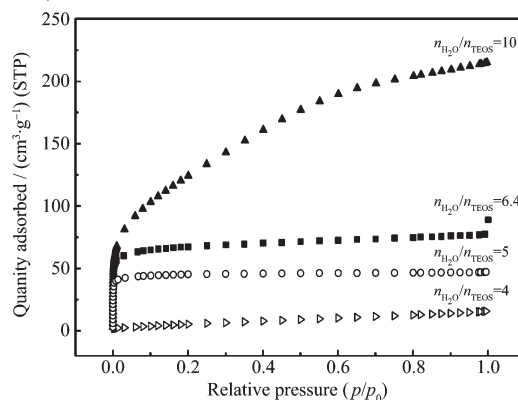
图 2 四种不同水硅比样品在 77 K 时的 N_2 吸附等温线Fig.2 Nitrogen sorption isotherms at 77 K for four samples prepared with various $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$ molar ratios

图 3 为水硅比为 6.4 的样品的孔径分布图, 由图可以看出膜材料的孔径主要分布在 $0.4 \sim 0.55 \text{ nm}$ 之间。

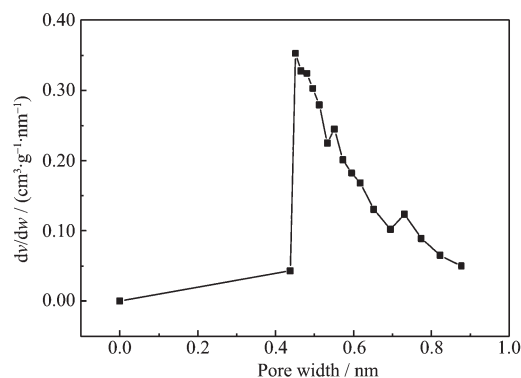
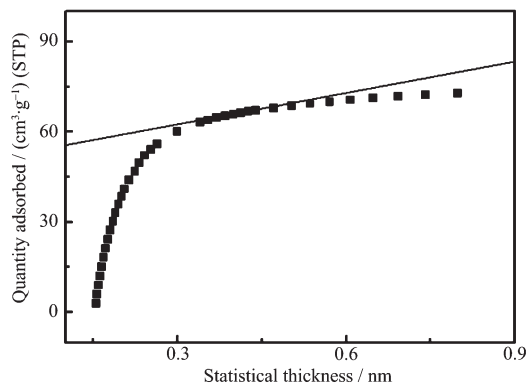


图 3 水硅比为 6.4 样品的孔径分布图

Fig.3 Pore size distribution of samples with a molar ratio of $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}=6.4$

为了确定样品的微孔率, 从 N_2 吸附等温线可以得出样品的 t 图(图 4), 根据 t 图 Y 轴的截距可以

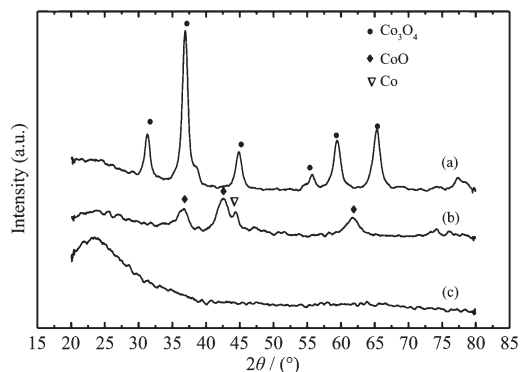
图 4 水硅比为 6.4 样品的 t 图Fig.4 t -Plots of $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}=6.4$ sample

计算出样品的微孔体积^[15]为 $0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; 比上样品的总孔容为 $0.119 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 计算得出微孔率为 67.2%。

2.2 Co 在膜材料中的存在状态

将煅烧后掺 Co 量为 10 % 和 33 % 样品在 300 °C 下通入氢气 12 h。图 5 对比了煅烧后纯 SiO_2 样品 (a) 与掺 Co 量为 10 % (b, 经氢气还原前; c, 经氢气还原后) 和 33 % (d, 经氢气还原前; e, 经氢气还原后) 样品的红外光谱, 可以看出样品 b、c、d、e 均在波数为 960 cm^{-1} 附近出现吸收峰, 对应于 Co 离子进入骨架中而引起的 Si-O-Co 振动。样品 b、c、d、e 的 Si-O-Si 反对称吸收峰 (分别出现于 1089 、 1086 、 1078 、 1074 cm^{-1} 处) 与样品 a (1097 cm^{-1}) 相比均有不同程度的移动, 可能是由于 Co 进入骨架中引起的。样品 d 在 662 和 567 cm^{-1} 附近出现吸收峰是由 Co_3O_4 引起, 而在样品 b 中未出现此吸收峰, 说明 33% 掺 Co 量的样品除骨架外还存在以 Co_3O_4 氧化物形态聚集的钴原子。从 c、d、e 的图谱可以看出经氢气还原后 d 样品的 Co_3O_4 峰消失而样品而掺 Co 量为 33% 及 10% 的样品在波数为 960 cm^{-1} 附近的 Si-O-Co 吸收峰均依然存在, 说明在 300 °C 氢气存在的环境下中不会影响 SiO_2 骨架中 Co 的存在形式。从氢气还原前后 XRD 图 (图 6) 可以看出 33% 掺杂量的膜材料在还原前后均存在晶体形式 Co 的氧化物, 而 10% 掺杂量的样品中未发现结晶态的 Co 及其氧化物, 说明在 10% 掺杂量的样品中 Co 是以无定形的形式存在于 SiO_2 骨架之中的。以上实验说明在 300 °C 环境下掺 Co 量为 10% 微孔 SiO_2 膜材料应用于 H_2 分

离不会对 Co 的存在形式产生影响。



33% (a, no reduction; b, reduction at 300 °C) and 10% (c, no reduction)

图 6 样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of calcined silica xerogels with a $n_{\text{Co}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}})$ molar ratio

2.3 Co 掺杂 SiO_2 膜的氢气渗透和分离行为

图 7 为微孔膜断面 SEM 照片, 底层为大孔的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体; 中间层为介孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 厚度大约 $4.5 \mu\text{m}$; 顶层为厚度约几十 nm 的掺钴 10%, 水硅比 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}=6.4$ 的微孔 SiO_2 , 我们采用此材料进行气体渗透和分离研究。

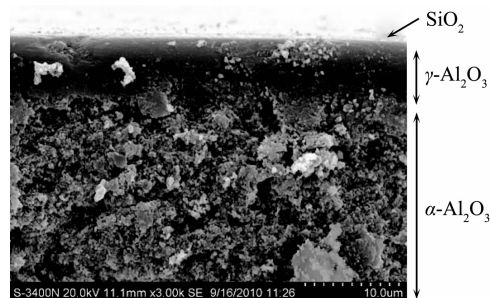
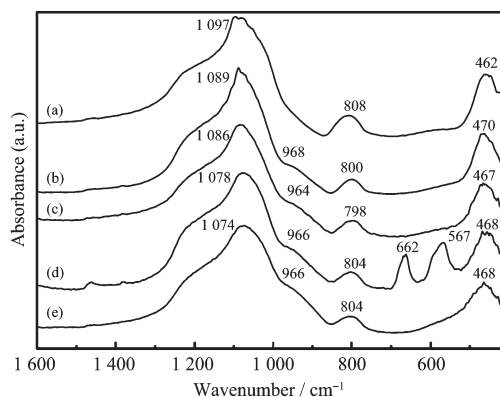


图 7 Co 掺杂 SiO_2 膜的 SEM 断面形貌

Fig.7 SEM image for cross-section of Co-doped silica membrane

表 1 为膜片在不同温度下 H_2 、 CO 、 CO_2 、 SF_6 4 种气体在有支撑 SiO_2 膜材料体系以及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体中的渗透率, 为了讨论气体在顶层二氧化硅膜材料中渗透性能和输运机理, 必须考虑支撑体的气阻对顶层膜气体渗透率的影响。前人的研究表明, 当支撑体的气阻较大的时候, 其对顶层膜渗透率的影响不可忽略。顶层膜的气体渗透率和支撑体渗透率之间的关系如下式所示, 此时可把膜材料看成是由支撑体和顶层膜串联而成的, 其气阻应该是二者气阻之和^[11]:

$$\frac{1}{F_{\text{tot}}} = \frac{1}{F_{\text{top}}} + \frac{1}{F_{\text{sup}}} \quad (5)$$



0% (a), 10% (b, no reduction; c, reduction at 300 °C) and 33% (d, no reduction; d, reduction at 300 °C)

图 5 样品的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of calcined silica xerogels with $n_{\text{Co}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}})$ molar ratio

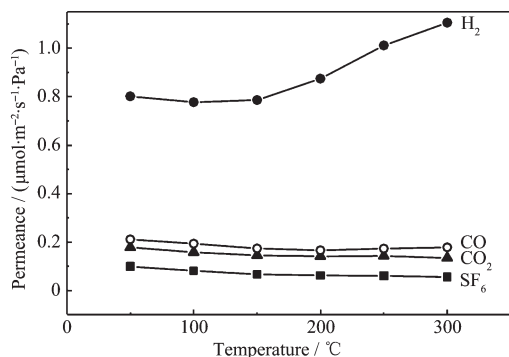
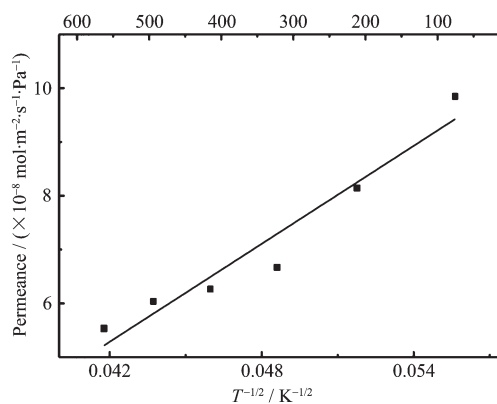
表 1 有支撑 SiO_2 膜及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体的单组份气体渗透率Table 1 Single gas permeance through the supported silica membrane (F^{tot}) and the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports (F^{sup}) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)

Gases	50 °C		100 °C		150 °C		200 °C		250 °C		300 °C	
	F^{tot}	F^{sup}	F^{tot}	F^{sup}	F^{tot}	F^{sup}	F^{tot}	F^{sup}	F^{tot}	F^{sup}	F^{tot}	F^{sup}
H_2	0.575	2.034	0.551	1.901	0.548	1.810	0.575	1.681	0.622	1.613	0.641	1.528
CO_2	0.130	0.527	0.118	0.473	0.109	0.433	0.105	0.401	0.103	0.372	0.097	0.350
CO	0.156	0.560	0.144	0.559	0.130	0.513	0.123	0.476	0.123	0.427	0.124	0.404
SF_6	0.077	0.350	0.065	0.309	0.054	0.281	0.050	0.253	0.048	0.239	0.044	0.218

式(5)中 F^{tot} 、 F^{top} 、 F^{sup} 分别为膜材料体系、 SiO_2 顶层膜及支撑体的气体渗透率,从上式可得到顶层膜的气体渗透率 F^{top} ,其与温度之间的关系如图 8 所示。从图可以看出:随着温度的升高 CO_2 、 SF_6 在顶层膜中的渗透率逐渐降低, H_2 和 CO 渗透率先降低然后升高。 SF_6 的分子动力学直径是 0.55 nm,它们不能进入顶层膜材料中孔径小于 0.55 nm 的孔隙,只能在较大的孔(如膜材料中存在的一些介孔和缺陷)中渗透,根据 Knudsen 扩散公式^[16]:

$$F = \frac{8r\Delta p}{\sqrt{3L(2\pi MRT)}} \quad (6)$$

式(6)中 r 为孔半径, Δp 为膜两端的压力差, L 为孔道长度, M 为气体相对分子量, R 为理想气体常数, T 为绝对温度。以 $T^{-1/2}$ 为横坐标, F 为纵坐标进行线性拟合,可以得到相关系数为 0.93 的直线(图 9),可以确认 SF_6 的渗透遵循从 Knudsen 扩散机制。对于 H_2 和 CO ,发现随着温度的升高二者的渗透率先是降低,到了一定的温度后 (H_2 为 100 °C, CO 为 200 °C)则出现增大。这是因为 H_2 和 CO 的分子动力学直径分别为 0.289 nm 以及 0.376 nm,气体分子既能进入顶层二氧化硅膜材料中直径小于 0.55 nm 的孔隙,也能进入直径大于 0.55 nm 的孔隙,在这种情况下

图 8 扣除基体后顶层 SiO_2 膜的渗透率(F^{top})Fig.8 Single gas permeance of the top-layer silica membrane after correction for the support resistance (F^{top})图 9 SF_6 的 Knudsen 扩散拟合图Fig.9 Knudsen plot of the permeance of SF_6

下,气体的运输机制存在活化扩散和 Knudsen 扩散两种平行的机制^[17],Knudsen 扩散机制在低温的时候占主导地位,于是渗透率随温度升高而降低,而活化扩散在相对高温的时候占主导地位,此时渗透率随温度上升逐渐升高。 CO_2 的渗透率随着温度的升高而降低,似乎符合努森扩散机制,但是 CO_2 的分子动力学直径是 0.33 nm,从理论上说它既能在直径小于 0.55 nm 的孔隙中扩散,也能在直径大于 0.55 nm 的孔隙中运输,然而从图 8 并没有观察到 CO_2 象 H_2 和 CO 一样存在活化扩散的现象,其可能原因是 CO_2 在 SiO_2 上的吸附热较大,导致 CO_2 在温度升高时渗透量仍有下降趋势^[18]。根据图 8 中的数据可以得出 300 °C 时顶层 SiO_2 膜的 CO_2/SF_6 的理想分离系数为 2.42,大于 Knudsen 扩散时 CO_2/SF_6 的理想分离系数 1.82,所以我们可以确定 CO_2 在顶层膜中仍然存在着活化扩散。

为了更深入探讨气体分子在顶层膜材料中的活化扩散机制,我们对顶层 SiO_2 膜的气体渗透扣除努森扩散的影响,将数据进行如下处理^[19]:由于 SF_6 在顶层膜中仅遵循 Knudsen 扩散机制,根据 Knudsen 扩散的理想分离系数 $\alpha_{\text{Kn}}(\text{H}_2/\text{SF}_6)=8.54$; $\alpha_{\text{Kn}}(\text{CO}_2/\text{SF}_6)=1.82$; $\alpha_{\text{Kn}}(\text{CO}/\text{SF}_6)=2.28$;可分别求出 H_2 、

CO₂ 和 CO 在顶层膜中基于努森扩散机制的渗透量,扣除 Knudsen 扩散后可得出基于活化扩散的渗透率($F^{\text{top-Kn}}$)。根据 Arrhenius 公式,以 $1000/T$ 为横坐标, $\ln F^{\text{top-Kn}}$ 为纵坐标作图,对其线性回归,可得表观活化能 E_a 的值(图 10)。 E_a 由两部分组成^[20]: 气体分子在膜表面的吸附热 Q_{st} 与气体分子在固体表面移动的活化能 E_m , E_m 越大, 气体越难扩散。SiO₂ 对 CO₂、CO、H₂ 的吸附热^[21]分别为 24、16.7 及 6 kJ·mol⁻¹, 由 $E_m = E_a + Q_{\text{st}}$ 可知 $E_m(\text{CO}_2) > E_m(\text{CO}) > E_m(\text{H}_2)$, 因此 CO₂、CO 的渗透率均低于 H₂ 的渗透率, 据此可以将 H₂ 和 CO₂ 与 CO 分离。

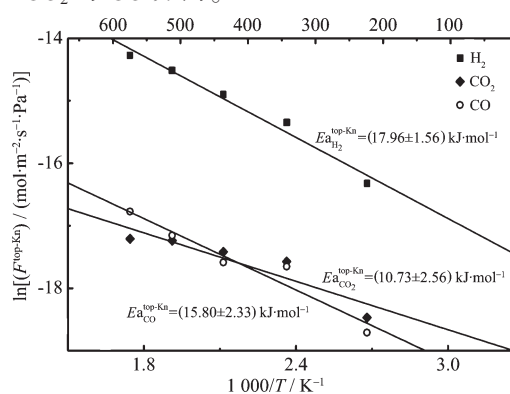


图 10 修正 Knudsen 扩散后顶层膜的 Arrhenius 图
Fig.10 Arrhenius plots of $F^{\text{top-Kn}}$ through the modified silica membranes

有支撑的 SiO₂ 膜材料体系的氢气分离效果如图 11 所示。随着温度的升高, 氢气对于其他气体的分离系数逐渐增大, 说明高温有利于氢气分离, 其原因可能是高温时氢气在膜材料中的输运遵循活化扩散机理。300 °C 时 H₂/CO₂、H₂/CO、H₂/SF₆ 的理想分离系数分别为 6.61、5.17、14.57, 均高于 Knudsen 扩散的理想分离系数。与本文相比, Battersby 等^[22]制得的掺钴二氧化硅膜虽然具有很高

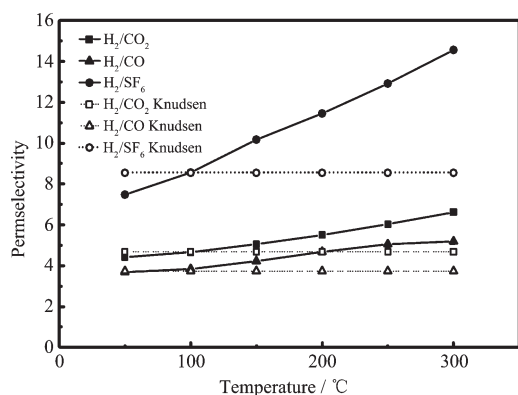


图 11 膜材料的分离性能

Fig.11 H₂ permselectivity of the silica membranes

的分离性能(250 °C 时 H₂/CO₂ 的理想分离系数达到了 1000), 但气体的渗透率较低(100 °C 和 250 °C 时 H₂ 的渗透率仅为 5×10^{-10} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹ 及 6×10^{-10} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹); 另外, Boffa 通过利用五正丁氧基铌参与反应制备出的 Nb 掺杂的微孔二氧化硅膜在 200 °C 时 H₂/CO₂ 的理想分离系数也达到 46, 但仍有渗透率不高的问题(200 °C 时 H₂ 渗透率为 3.95×10^{-8} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹)^[17]。可以看出以上两种膜材料更为致密化, 所以具有更高的理想分离系数, 但同时也导致气体渗透率的下降。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法, 按 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{HNO}_3}:n_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 1:3.8:6.4:0.085:0.11$ 的配比制得具有典型微孔结构的掺杂二氧化硅膜材料, 孔体积为 0.119 cm³·g⁻¹, 平均孔径为 0.52 nm 且孔径主要分布在 0.4~0.55 nm 之间。掺杂的钴元素以 Si-O-Co 的形式存在于 SiO₂ 骨架之中。单组份气体渗透试验表明, 小分子气体 H₂、CO、CO₂ 在膜材料中的输运存在活化扩散和 Knudsen 扩散两种机制, 在低温时主要由 Knudsen 扩散所控制, 随着温度升高活化扩散机制逐渐占据主导, 300 °C 时 H₂ 渗透率达到 6.41×10^{-7} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹, H₂/CO₂ 理想分离系数达到 6.61, 高于 Knudsen 扩散的理想分离系数。

参考文献:

- [1] ZHAO Ji-Gang(赵基刚), LIU Ji-Chang(刘纪昌), SUN Hui(孙辉), et al. *Sci. Technol. Chem. Ind. (Huangong Keji)*, **2005**, *13*(5):68-72
- [2] QIU Chun-Yang(邱春阳), ZHANG Ke-Zheng(张克铮). *Glass Enamel (Boli Yu Tangci)*, **2006**, *34*(2):5-8
- [3] HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), ZENG Zhao-Huai(曾昭槐), ZHONG Bang-Ke(钟邦克), et al. *Technology and Application of Inorganic Membrane (无机膜技术及其应用)*. Beijing: China Petrochemical Press, **2002**:22
- [4] De Vos R M, Verweij H. *Science*, **1998**, *279*:1710-1711
- [5] De Vos R M, Wilhelm F, Henk V. *J. Membr. Sci.*, **1999**, *158*: 277-288
- [6] Turov V V, Mironyuk I F. *Colloids Surf. A*, **1998**, *134*:257-263
- [7] De Vos R M, Verweij H. *J. Membr. Sci.*, **1998**, *143*:37-51
- [8] Giessler S, Jordan L, da Costa D J C, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2003**, *32*:255-264
- [9] WANG Fei(王飞), WEI Qi(韦奇), WANG Yan-Li(王艳丽), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**, *66*:44-48

- [10]Kanezashi M, Asaeda M. *J. Membr. Sci.*, **2006**,**271**:86-93
- [11]Boffa V, Blank D H A, ten Elshof J E. *J. Membr. Sci.*, **2008**,**319**:256-263
- [12]Uhlmann D, Liu S M, Landewig B P, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**,**326**:316-321
- [13]Igi R, Yoshioka T, Ikuhara Y H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**,**91**:2975-2981
- [14]HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), ZENG Zhao-Huai(曾昭槐), ZHONG Bang-Ke(钟邦克), et al. *Technology and Application of Inorganic Membrane(无机膜技术及其应用)*. Beijing: China Petrochemical Press, **2002**:163-163
- [15]XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials(分子筛与多孔材料化学)*. Beijing: China Science Press, **2004**:152
- [16]Pandey P, Chauhan R S. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**,**26**:853-893
- [17]Boffa V. *Thesis for the Doctorate of University of Twente*. **2008**.
- [18]Kanezashi M, Yada K, Yoshioka T, et al. *J. Membr. Sci.*, **2010**,**348**:310-318
- [19]Wei Q, Wang F, Nie Z R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2008**,**112**:9354-9359
- [20]De Vos R M, Verweij H. *J. Membr. Sci.*, **1998**,**143**:37-51
- [21]Golden T C, Sircar S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1994**,**162**:182-188
- [22]Battersby S, Tasaki T, Smart S, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**,**329**:91-98