

文章编号: 1000-5862(2020)04-0411-06

Sr 掺杂 SiO_2 膜的制备及其脱盐性能研究

邵琦, 张华宇, 袁媛, 任海婷, 张小亮*

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 以正硅酸四乙酯(TEOS)为硅烷前驱体,以氯化锶(SrCl_2)为Sr源,采用溶胶-凝胶法制备了Sr掺杂的 SiO_2 膜。通过系列表征结果证实:在水解缩合反应过程中Sr被掺杂到 SiO_2 骨架中,形成了水热稳定的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sr}$ 键,明显地改变了膜的表面形貌、微观结构和亲水性,从而提高了膜的脱盐性能和稳定性。在优化合成条件($n(\text{Sr}):n(\text{TEOS})=0.075:1.000$)下所制备的Sr/ SiO_2 膜的脱盐性能最佳。在60℃条件下,当以质量分数为3.5%的NaCl溶液为进料液时,该膜的水通量高达 $20.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,盐截留率接近100.0%。此外,在35~60℃连续性温度循环测试中,该膜显示出了优异的水热稳定性。

关键词: SiO_2 膜; Sr; 掺杂; 渗透汽化脱盐; 稳定性

中图分类号: O 642 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.04.13

0 引言

随着世界人口的快速增长和自然水资源污染的急剧增加,近年来水资源短缺现象越来越严重。从海水中提取饮用水(海水淡化)是目前和未来解决全球淡水需求的可行策略之一^[1]。海水淡化脱盐工艺主要分为热法和膜法。热法主要是通过连续的蒸发和冷凝过程来除去海水中的盐分从而获得洁净水;而膜法主要是用膜来充当水/盐的过滤器,在允许水通过的同时截留盐和其他矿物质的方法。热法生产淡水能耗大,而膜法生产的淡水通量高且节能^[2]。其中,渗透汽化(pervaporation, PV)技术同时兼具热法和膜法的优势,是近年发展起来的一种新型膜分离技术^[3],不需要高压作驱动力就可处理海水或高浓度盐水。高性能的膜分离材料成为其规模商业化的关键。

微孔 SiO_2 膜具有良好的机械稳定性、耐酸性、耐热稳定性、孔径可设计调控等优点,近年来在气体分离、膜催化反应器、渗透汽化、海水淡化等领域中被广泛关注与研究,具有潜在的重要应用前景^[2-4]。在富含水蒸气等真实工业应用环境中,纯无机 SiO_2 膜中“ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ”微孔骨架结构会遭到破坏从而导致其稳定性变差,分离性能急剧下降,无

法适用于渗透汽化脱盐应用中^[4]。为了提高 SiO_2 膜的水热稳定性,可在微孔 SiO_2 膜骨架中掺杂金属进行优化。Lin Chunxiang等^[5]报道了Co掺杂 SiO_2 膜能够提高膜的水热稳定性,但其在75℃、质量分数为1.0%的NaCl溶液中水通量仅有 $1.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,膜的分离性能有待提高。此外,最近也有文献报道Pd^[6]、Ni^[7]、La^[8]等金属掺杂的 SiO_2 膜,可以提高膜的气体分离性能。但有关金属掺杂 SiO_2 膜应用于海水淡化脱盐领域中的报道较少^[9]。

本文以正硅酸四乙酯(TEOS)为硅烷前驱体,加入 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,采用溶胶凝胶法制备了一种新型Sr掺杂的 SiO_2 膜。采用多种表征手段,深入探究了改变Sr的掺杂比对 SiO_2 膜的物理化学性质和脱盐性能的影响。在渗透汽化脱盐的测试中,优化制备的Sr- SiO_2 膜在以NaCl溶液为模拟海水测试中表现出较高的脱盐性能和优异的水热稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

正硅酸四乙酯(TEOS),A.R.,阿拉丁公司;六水氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),A.R.,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),A.R.,上海泰坦科技公司;盐酸(HCl),A.R.,南昌鑫光精细化工厂;

收稿日期: 2020-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(21566012)和江西省教育厅科学技术研究课题(GJJ170166)资助项目。

通信作者: 张小亮(1980-),男,江西峡江人,教授,博士,博士生导师,主要从事膜分离材料研究。E-mail: xlzhang@jxnu.edu.cn

自制去离子水(电导率小于 $5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$); 自制 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶(由 SB 粉制备, 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 管状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体, 平均孔径为 100 nm , 孔隙率为 30% , 管长为 100 mm , 外径为 12 mm 广东揭西利顺科技公司。

1.2 SiO_2 膜的制备

Sr 掺杂 SiO_2 溶胶的制备: 如图 1 所示, 以 TEOS 为硅烷前驱体, 以乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶法经盐酸催化的水解缩合反应制备 SiO_2 溶胶。按照 $n(\text{TEOS}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.000 : 3.800 : 0.085 : 6.200 : x$ ($x = 0.050, 0.075, 0.100, 0.150$) 制备不同 Sr 掺杂的 SiO_2 溶胶。首先将定量的 TEOS 溶解在无水乙醇中, 剧烈搅拌 12 h , 使其充分溶解; 然后为了避免预水解, 将 TEOS 和乙醇的混合溶液放入冰浴中边搅拌边逐滴加入盐酸、去离子水和氯化锶混合溶液, 在 60°C 油浴锅中连续搅拌回流 6 h ; 最后, 将溶液放入冰浴中使反应停止, 用无水乙醇稀释 20 倍得到最终的 Sr 掺杂 SiO_2 溶胶, 对应的溶胶标记为 $\text{Sr-}x$ ($x = 5.0, 7.5, 10.0, 15.0$)。为了对比, 按照上述步骤制备了纯 TEOS- SiO_2 溶胶, $n(\text{TEOS}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.000 : 3.800 : 0.085 : 6.200$ 。

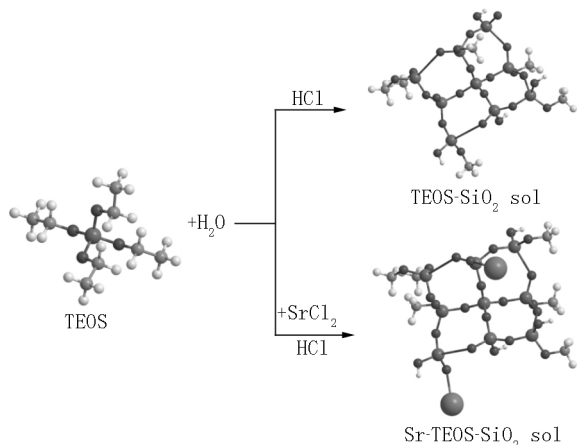


图1 SiO_2 溶胶反应过程示意图

Sr 掺杂 SiO_2 膜的制备: 将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔管状支撑体完全浸入之前制备好的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶中浸涂 15 s ^[3]。在洁净环境中静置 2 h , 然后放入马弗炉中, 先以 $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 600°C 焙烧 3 h , 然后以 $1.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降至室温。重复上述步骤 2~3 次, 以保证最终得到表面光滑无缺陷的修饰膜层。用浸涂的方式将修饰好的管状支撑体完全浸入到之前制备好的 Sr 掺杂 SiO_2 溶胶中, 浸入 15 s 左右, 然后放在干净的环境中静置 2 h , 再将其放入马弗炉中以 $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 600°C 焙烧 3 h , 然后以 $1.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降至

室温。重复上述步骤多次, 以保证最终得到表面光滑、孔结构均一的膜层。TEOS- SiO_2 膜的制备程序与上述步骤一样。

1.3 SiO_2 粉末和膜的表征仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6700, 美国 Thermo Scientific 公司), X-射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV X, 日本理学公司), 扫描电镜(SEM, SU8020, 日本 Hitachi 公司), 透射电镜(TEM, JEM2100, 日本电子公司), 接触角测量仪(OCA15EC, 德国 Dataphysics 公司)。

1.4 膜的脱盐性能评价

使用实验室自主搭建的渗透汽化测试装置, 在真空条件下, 且在渗透侧压力保持为约 60 Pa 和膜的有效面积约为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 的情况下测试 Sr 掺杂 SiO_2 膜的脱盐性能。膜的分离性能主要通过水的渗透通量 J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 和 NaCl 的截留率 R_{ej} (%) 来评价。在 PV 实验装置中, 收集计算冷阱前后固定时间内的渗透物质的质量差, 水的渗透通量 J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 计算公式为

$$J = m / (At),$$

其中 m 为渗透质量(kg), A 为膜的表面积(m^2), t 为 PV 测试时间(h)。

此外, 在固定时间内, 对进料液和渗透液进行采样, 并通过测量盐离子截留率 R_{ej} (%) 来确定选择性, 其计算公式为

$$R_{ej} / \% = (1 - C_p / C_f) \times 100\%,$$

其中 C_f 、 C_p 分别为进料液和渗透液中 NaCl 的质量浓度, 本文用电导率仪测量。

此外, 水渗透通量对温度的总体依赖关系可以用 Arrhenius 关系来描述:

$$J = J_0 \exp(-E_j / (RT)), \quad (1)$$

其中 J_0 为各指前因子, R 为气体常数($= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), E_j 为表观活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为进料液温度(K)。

2 结果与讨论

2.1 Sr 掺杂量的影响

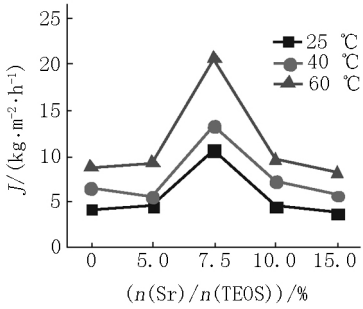
为了探究 Sr 掺杂量对 SiO_2 膜脱盐性能的影响, 分别制备了不同 Sr 掺杂量的膜, 于 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 条件下在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行系统性的测试。图 2 为制备的不同摩尔比的 SiO_2 膜在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的水渗透通量和

NaCl 的截留率比较图. 从图 2 (a) 可看出, 测试温度的变化对水渗透通量有较大的影响. 在较高的测试温度下, 离子的迁移率增大, 导致扩散系数增大, 因此随着测试温度的升高, 水通量逐渐增大. 如当 Sr-5.0 SiO₂ 膜的测试温度从 25 ℃ 增加到 60 ℃ 时, 膜的水通量从 4.5 kg · m⁻² · h⁻¹ 增大到 9.2 kg · m⁻² · h⁻¹. 从图 2 (b) 中可看出, 膜的截留率随着测试温度的升高, 整体呈现降低的趋势, 这说明膜的脱盐性能不稳定. 但是 Sr-7.5 SiO₂ 膜的截留率并不随测试温度的升高而降低, 而是一直保持在 99.9% 以上, 其水通量在 60 ℃ 时高达 20.7 kg · m⁻² · h⁻¹, 这说明 Sr-7.5 SiO₂ 膜的水热稳定性好.

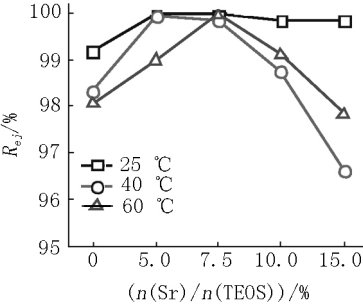
此外, 从图 2 可看出: 纯 TEOS 膜的水热稳定性差, 随着测试温度的升高, 纯 TEOS 膜的截留率从 99.2% 降到 98.1%, 这与文献 [2] 报道基本一致. 但是通过掺杂 Sr 后, 膜的水通量和截留率均得到提高. 当然, Sr 掺杂量过多 ($n(\text{Sr}) > 7.5\%$) 会导致膜表面出现少量的裂缺陷, 且随着温度的升高, 膜的孔隙增大, 从而截留效果变差. 由 (1) 式可计算出图 2 (a) 中各膜的表观活化能 (见表 1), 掺杂适量的 Sr 可降低膜的表观活化能. 当 Sr 的掺杂摩尔分数为 7.5% 时, 其表观活化能最低 (15.7 kJ · mol⁻¹), 传质阻力最小, 故水通量最大, 该溶胶配比为 SiO₂ 膜的最佳合成条件.

测试上述 SiO₂ 膜的水接触角可用以评价膜表

面的亲疏水性. 由表 1 可知, 与纯 SiO₂ 膜相比, Sr 掺杂 SiO₂ 膜的水接触角均有所减小. 从 66.0° ± 3.3° (纯 TEOS) 降低到 59.6° ± 2.7° (Sr-5.0) 和 51.8° ± 1.3° (Sr-7.5) 等, 对应的表观活化能也减小. 其中 Sr-7.5 SiO₂ 膜的接触角最小, 其表观活化能也最低, 这说明该膜表面具有较强的亲水性, 且传质阻力最小, 因此在脱盐测试中具有较高的水渗透通量.



(a) 水渗透通量



(b) NaCl 的截留率

注: 测试温度: 25 ~ 60 ℃ $\mu(\text{NaCl}) = 3.5\%$.

图 2 不同掺杂量下 SiO₂ 膜的脱盐性能

表 1 不同掺杂量下 SiO₂ 膜的水接触角及表观活化能

样品	TEOS	Sr-5.0	Sr-7.5	Sr-10.0	Sr-15.0
水接触角/(°)	66.0 ± 3.3	59.6 ± 2.7	51.8 ± 1.3	58.7 ± 12.0	55.3 ± 0.7
E_j /(kJ · mol ⁻¹)	17.2	16.8	15.7	17.7	18.0

用 FT-IR 表征了不同 Sr 掺杂量对 SiO₂ 凝胶粉末结构的影响. 图 3 (a) 为 TEOS 和 Sr- x ($x = 5.0$ 、7.5、10.0、15.0) SiO₂ 凝胶粉末在 600 ℃ 空气气氛中焙烧后的红外光谱图. 从图 3 (a) 可知, 在 3 450 cm⁻¹ 和 1 640 cm⁻¹ 处的振动峰是化学吸附水 OH 的伸缩振动所致^[10]; 在 790 cm⁻¹ 处和在 900 ~ 1 300 cm⁻¹ 内的特征峰分别是由于硅氧烷 (Si—O—Si) 的对称拉伸振动和非对称拉伸振动所引起的^[11], 它们的存在证实了硅烷之间发生了水解和缩合反应. 在约 1 466 cm⁻¹ 处的峰为 Sr—O 拉伸振动造成的^[12]. 与纯 TEOS-SiO₂ 粉末的峰位置相比, 掺杂 Sr 之后发生了明显偏移, 这说明 Sr 被掺杂到 SiO₂ 骨架中后引起了硅氧烷网络结构的变化.

为了进一步探究其微观结构, 选取波数为 900 ~

1 300 cm⁻¹ 的红外谱图进行具体分析. 在图 3 (b) 中计算了 Si—OH/Si—O—Si 的峰面积比、硅氧烷环/硅氧烷笼的比值等信息. 与纯 TEOS 的 SiO₂ 凝胶相比, 当 Sr 掺杂摩尔分数增加到 7.5% 时, Si—OH/Si—O—Si 比值最小, 环/笼的比值最大, 这意味着该膜中的 Si—O—Si 小环最多, 膜孔径较小, 所以膜的截留率最高. 此外, 以 1 042 cm⁻¹ 为中心的峰为 Si—O—Si 小环的特征峰, 随着 Sr 掺杂量的增加, 其波数向右移; 当 Sr 掺杂摩尔分数增加到 7.5% 时, 其波数最低为 1 024 cm⁻¹. 向较低波数方向移动表明其键角减小, 膜网络结构会更加致密. 上述表征结果与图 2 的脱盐性能相一致. 这也说明当 $n(\text{Sr}) = 7.5\%$ 时, 更多的 Si—OH 通过缩合反应形成 Si—O—Si 或者 Si—O—Sr 网络结构, 从而增加了膜的水热稳定性.

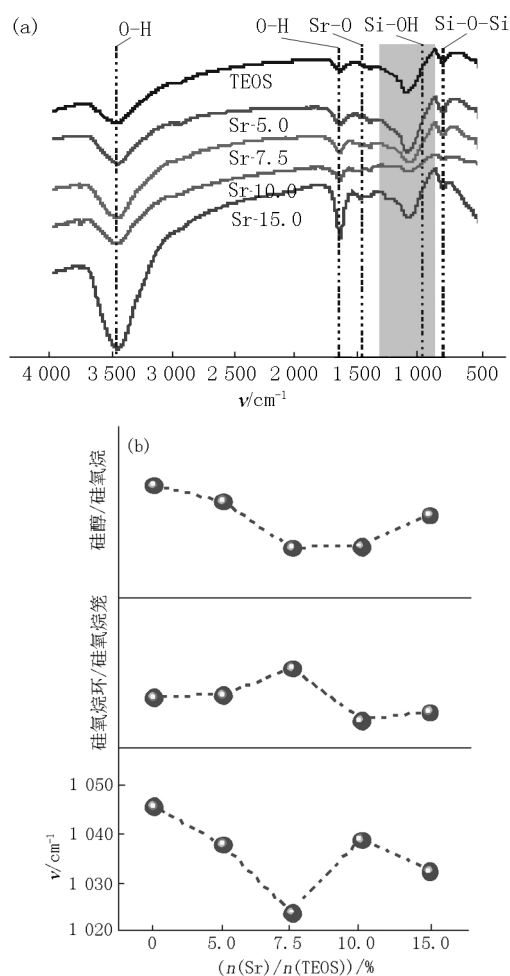


图3 不同Sr掺杂量下 SiO_2 凝胶粉末的红外光谱图(a)及 Si-OH/Si-O-Si 峰面积比(b)

图4为上述 SiO_2 凝胶粉末的XRD谱图。从图4可看出,TEOS- SiO_2 粉末在 $2\theta = 21^\circ$ 左右有一个非常宽泛的峰,这与文献[13]中无定形 SiO_2 的谱图相吻合。对于Sr-TEOS- SiO_2 粉末而言,出现了明显的Sr化合物峰,并且峰数量和峰强度会随着Sr掺杂量的增加而增多或增强。如Sr-15.0样品的衍射图谱包含8个峰,其 2θ 值分别为 22.0° 、 27.7° 、 33.7° 、 36.4° 、 39.6° 、 43.0° 、 52.5° 和 57.6° ,均归为 Sr_2SiO_4 晶体的衍射峰(JCPDF #18-4281、38-0271)^[14]。这说明Sr掺杂进入 SiO_2 骨架中形成了具有 Si-O-Sr 键(Sr_2SiO_4)的网络结构,从而改变膜的微观结构,进而提高膜的水热稳定性。

2.2 优化制备Sr/ SiO_2 膜的表征与脱盐性能

为了进一步探究膜的形貌特征,对优化制备的Sr-7.5 SiO_2 膜经脱盐测试后进行了SEM形貌表征。图5(a)是该膜的表面形貌,从图5(a)可看出膜表面很光滑没有裂痕且平整,且无盐沉积现象。从该膜的截面形貌来看(见图5(b)),该膜分为明显的3层,最下面1层是支撑体层,颗粒(膜孔隙)比较大;第2层是中间修饰层,颗粒较支撑体层小;最上面的

1层就是比较致密的Sr-7.5 SiO_2 膜层,其厚度约为400 nm,该膜厚度比文献中 SiO_2 膜的要薄。膜厚度变小,其传质阻力也会减少,这也是Sr-7.5 SiO_2 膜的水渗透通量大的原因之一。

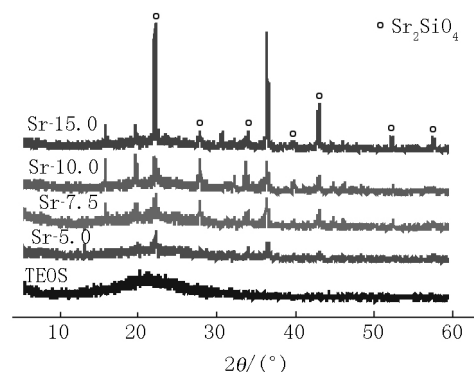
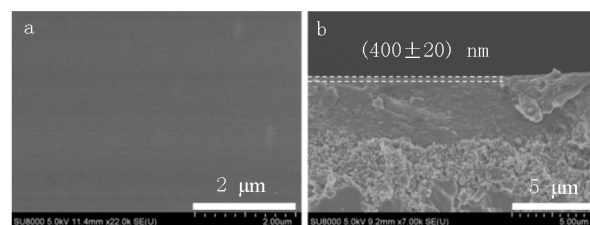


图4 不同Sr掺杂量下TEOS- SiO_2 凝胶粉末的X射线衍射谱图



注:(a)为表面(b)为截面。

图5 Sr-7.5 SiO_2 膜SEM形貌图

图6(a)是TEOS- SiO_2 粉末的TEM形貌图,这是典型的 SiO_2 无序结构,没有发生晶化,与文献[15]中的TEM图相一致。从图6(b)可看出,Sr-7.5 SiO_2 样品中包含了被无定形相包围的单斜条纹结构(见白色椭圆区域),这说明该膜骨架结构中除了有非晶态 SiO_2 外还存在 Sr_2SiO_4 相结构(晶格间距 $d = 0.18 \text{ nm}$)。这与文献[14]中报道的 Sr_2SiO_4 结构相对应,也与图4中的XRD表征结果相一致。

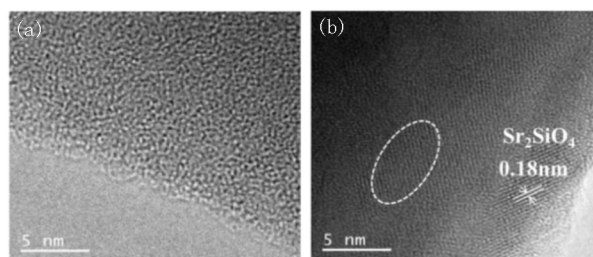


图6 TEOS- SiO_2 (a)和Sr-7.5(b)粉末的TEM图

膜的循环稳定性是膜分离性能的一个重要参数。膜的循环稳定性实验是在 $35 \sim 60^\circ\text{C}$ 温度下、质量分数为3.5%的NaCl溶液中进行的。从图7(a)可看出:Sr-7.5 SiO_2 膜的通量在10次温度循环下略有波动,其水通量分别为 $(13.3 \pm 2.5) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (35°C)和 $(21.2 \pm 2.0) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (60°C),其中水通量的减少可能是由于少量水合盐离子堵塞了微孔所造成的。但是截留率并没有下降,一直维持在100.0%附近,这意味着膜的有效孔径没有减少。

然而,从图7(b)中纯 TEOS-SiO₂ 膜可看出,随着测试时间和测试温度的增加,膜的截留率在早期大幅度降低.当测试温度从 25℃ 升到 40℃ 再升到 60℃ 时,膜的截留率从 99.2% 降到 98.7% 再降到 98.1%.这说明纯 TEOS-SiO₂ 膜在短期内随着温度和时间变化,孔结构发生了一定的坍塌,从而导致膜的分离性

能降低,所以不值得做多次温度循环性能测试.与纯 TEOS-SiO₂ 膜相比,新型 Sr-7.5 SiO₂ 膜的水热稳定性明显增强.主要是通过掺杂 Sr 使膜的结构中存在 Si—O—Sr 键,使之不易受水的影响,减少了水解作用,抑制了缺陷的形成.因此,本实验成功地验证了 Sr 的掺杂可提高膜的水热稳定性.

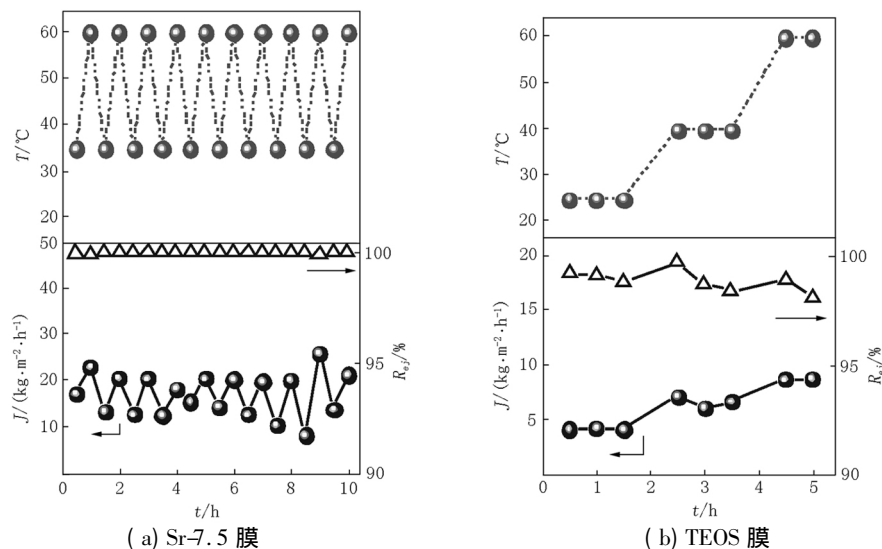


图7 膜的温度循环稳定性测试

图8为本文优化制备的膜与文献中金属掺杂 SiO₂ 膜、碳掺杂 SiO₂ 膜、不同硅烷前驱体的膜和分子筛膜等^[1,5,7,16-21]在 20~75℃ 下的水通量与 NaCl 截留率的脱盐性能比较图.从图8可知,很多膜是低通量和高截留率,它们遵循 trade-off 的规律,即通量和截留率之间相互制衡.但是本文制备的 Sr 掺杂 SiO₂ 膜因其适当的孔径和优异的亲水性,在维持高通量的同时也保证了高的截留率.如相比于 Co 掺杂 SiO₂ 膜和分子筛 MFI-S1 膜, Sr 掺杂 SiO₂ 膜的水通量分别高出 11 倍和 5 倍,同时 NaCl 的截留率也更高.因此, Sr 掺杂的 SiO₂ 膜在海水淡化和分离重金属离子中有较大的应用潜力.

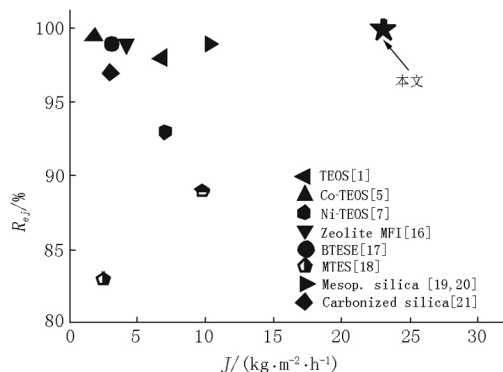


图8 渗透汽化脱盐膜的脱盐性能对比图

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功地合成一种以 TEOS 为

前驱体的 Sr 掺杂的 SiO₂ 薄膜.分别从膜选择性和水热稳定性 2 个方面与未掺杂 SiO₂ 膜进行了对比,发现当膜的制备条件为 $n(\text{TEOS}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.000 : 3.800 : 0.085 : 6.200 : 0.075$, 焙烧温度为 600℃ 时最佳.在 60℃ 温度下、质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中 Sr-7.5 膜的渗透通量高达 $20.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 并且截留率接近 100.0%.这主要是由于通过掺杂 Sr 可以改变膜的骨架结构及膜的厚度,使其在脱盐测试中的表观活化能达到最低、阻力最小,从而得到高的渗透通量.由于形成了 Si—O—Sr 键,即使在进料温度为 35~60℃、质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行循环连续性实验时,该膜也显示出优异的水热稳定性,该膜将在海水淡化、脱盐等领域具有潜在的应用前景.

4 参考文献

- [1] Elma M, Yacou C, Diniz da Costa J C, et al. Performance and long term stability of mesoporous silica membranes for desalination [J]. Membranes 2013, 3(3): 136-150.
- [2] Elma M, Yacou C, Wang D K, et al. Microporous silica based membranes for desalination [J]. Water 2012, 4(3): 629-649.
- [3] 张华宇, 罗芳颖, 江婷婷, 等. La/Y 掺杂二氧化硅膜的制备及其对染料废水的分选性能 [J]. 膜科学与技术, 2018, 38(4): 113-119.
- [4] Lei Jiaojiao, Song Huating, Wei Yibin, et al. A novel strat-

- egy to enhance hydrothermal stability of Pd-doped organo-silica membrane for hydrogen separation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2017 253:55-63.
- [5] Lin Chunxiang ,Ding Liping ,Smart S ,et al. Cobalt oxide silica membranes for desalination [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012 368(1) : 70-76.
- [6] Kanezashi M ,Shimada C ,Sano M ,et al. Hydrogen permeation performance and hydrothermal stability for sol-gel derived Pd-doped silica membranes [J]. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 2010 36(5) : 472-479.
- [7] Darmawan A ,Karlina L ,Astuti Y ,et al. Structural evolution of nickel oxide silica sol-gel for the preparation of interlayer-free membranes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2016 447: 9-15.
- [8] Ballinger B ,Motuzas J ,Smart S ,et al. Gas permeation red-ox effect on binary lanthanum cobalt silica membranes with enhanced silicate formation [J]. *Journal of Membrane Science* 2015 489: 220-226.
- [9] Taniwaki S ,Yoshida H ,Arafune K ,et al. Correlation between chemical-bonding states and fixed-charge states of Sr-silicate film on Si(100) substrate [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum ,Surfaces ,and Films* 2016 34(6) : 61506.
- [10] Zhu Hui ,Ma Yuguang ,Fan Yuguang ,et al. Fourier transform infrared spectroscopy and oxygen luminescence probing combined study of modified sol-gel derived film [J]. *Thin Solid Films* 2001 397(1/2) : 95-101.
- [11] Ngamou P H T ,Ivanova M E ,Herwartz C ,et al. Tailoring the structure and gas permeation properties of silica membranes via binary metal oxides doping [J]. *RSC Advances* 2015 5(101) : 82717-82725.
- [12] Singh D ,Sheoran S ,Tanwar V ,et al. Optical characteristics of Eu(III) doped MSiO_3 (M = Mg ,Ca ,Sr and Ba) nano-materials for white light emitting applications [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* ,2017 ,28(4) : 3243-3253.
- [13] 聂文丹 ,杨齐凤 ,卢章辉. 介孔硅负载超细 Pd 纳米粒子催化甲酸分解脱氢 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2019 43(4) : 416-424.
- [14] Park J H ,Ahn W ,Kim Y J. Phase formation and luminescence of Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} nanopowders prepared by a hybrid process [J]. *Ceramics International* 2015 41(S1) : S734-S739.
- [15] 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 [J]. *Journal of Membrane Science* 2013 439: 78-86.
- [16] Drobek M ,Yacou C ,Motuzas J ,et al. Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes [J]. *Journal of Membrane Science* 2012 415/416: 816-823.
- [17] Xu Rong ,Wang Jinhui ,Kanezashi M ,et al. Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis [J]. *Langmuir* 2011 27: 13996-13999.
- [18] Duke M C ,Mee S ,Diniz da Costa J C. Performance of porous inorganic membranes in non-osmotic desalination [J]. *Water Research* 2007 41(17) : 3998-4004.
- [19] Yang Hong ,Elma M ,Wang D K ,et al. Interlayer-free hybrid carbon-silica membranes for processing brackish to brine salt solutions by pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science* 2017 523: 197-204.
- [20] Yacou C ,Smart S ,Diniz da Costa J C. Mesoporous TiO_2 based membranes for water desalination and brine processing [J]. *Separation and Purification Technology* ,2015 ,147: 166-171.
- [21] Wijaya S ,Duke M C ,Diniz da Costa J C. Carbonised template silica membranes for desalination [J]. *Desalination* , 2009 236(1/2/3) : 291-298.

The Fabrication and Desalination Performance of Strontium-Doped SiO_2 Membranes

SHAO Qi ,ZHANG Huayu ,YUAN Ai ,REN Haiting ,ZHANG Xiaoliang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: Strontium-doped silica membranes are successfully prepared by the sol-gel method with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silane precursor and SrCl_2 as strontium source. It is confirmed by various characterization results that Sr is doped into the SiO_2 framework during the hydrolysis condensation reactions ,forming hydrothermally stable Si—O—Sr bond. It can significantly change membrane surface morphology ,microstructure properties and hydrophilicity thus to enhance the desalination performance. Under optimized synthesis conditions ($n(\text{Sr}) : n(\text{TEOS}) = 0.075 : 1.000$) ,the desalination performance of the Sr/ SiO_2 membrane prepared is the best. At 60 °C ,when the $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ solution is the feed solution ,the water flux of the membrane is as high as $20.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and the salt rejection rate is nearly 100.0% . In addition ,the membrane demonstrated excellent hydrothermal stability in continuous test at 35 ~ 60 °C .

Key words: silica membranes; Sr; doping; pervaporation desalination; stability

(责任编辑: 刘显亮)