

黄式豪,汪秋英,邓玉标,等.以双硅源为前驱体调控制备 SiO_2 杂化膜及其脱盐性能[J].江西师范大学学报(自然科学版),2022,46(5):475-480.

HUANG Shihao, WANG Qiuying, DENG Yubiao, et al. The preparation and desalination performance of silica hybrid membranes with co-precursors [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science) 2022, 46(5) : 475-480.

文章编号: 1000-5862(2022) 05-0475-06

以双硅源为前驱体调控制备 SiO_2 杂化膜及其脱盐性能

黄式豪,汪秋英,邓玉标,徐梦瑶,张小亮*

(江西师范大学化学化工学院,江西 南昌 330022)

摘要: 该文以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES) 和 1,2-双(三乙氧基硅基) 乙烷(BTESE) 为硅源,采用溶胶-凝胶法制备 SiO_2 杂化膜.探究了物质的量比例 $n(\text{APTES}):n(\text{BTESE})$ 对 SiO_2 杂化膜的结构及其脱盐性能的影响. XRD、TEM 等表征结果表明: 在 APTES 与 BTESE 发生水解共缩合反应时 SiO_2 膜仍是非晶态结构,其结构没有发生变化.在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下、质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中,当 $n(\text{APTES}):n(\text{BTESE})=5:95$ 时,优化制备的 SiO_2 杂化膜的水通量为 $15.6\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,盐截留率接近 100%.

关键词: 溶胶-凝胶法; SiO_2 膜; 双硅源; 渗透汽化脱盐

中图分类号: TQ 028.8 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.05.06

0 引言

随着全球工业化迅速发展和人口急剧增长,淡水资源紧缺已成为一个亟待解决的问题.海水淡化被视为可持续供应淡水的有效途径^[1].由于在工业生产过程中,废水不断地被循环利用,这就会积累盐分,从而形成高盐废水.在高盐废水中盐的质量浓度一般高于 $35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2].因此,绿色高效地解决高盐废水零排放问题是有效利用水资源、实现社会可持续发展的重要途径^[3].目前,市场上多采用热法和反渗透技术来进行海水淡化和废水处理,但是热法的能耗过高,反渗透技术不适于处理高浓度盐水溶液.渗透汽化技术在降低能耗和处理高浓度盐水方面具有独特的优势,是最具有潜力的新型膜技术之一^[3-8].

SiO_2 膜的制备方法简单,膜孔径大小易被调控,膜的分离选择性高.但是,纯无机 SiO_2 膜在水热环境下其 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 微孔骨架结构极易被破坏,从而使其丧失分离性能^[5-10].为了解决这一问题,有研究者^[5-8]将有机基团(如亚乙基)引入到 2 个硅之间,设计出具有 $\text{Si}-\text{C}_x\text{H}_y-\text{Si}$ 结构的有机硅前驱体(如具有 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ 结构的 BTESE),从而使得 SiO_2 膜具有稳定的有机-无机桥联的杂化硅网状结

构.由于 C—C 键的存在,所以 BTESE- SiO_2 膜的水热稳定性增强,同时也提高了膜渗透通量.但是,由于 BTESE 经酸水解-缩合反应形成了环状碳硅氧烷结构,这部分结构无法与共缩合部分基团形成连续的网络结构,从而使膜的孔径有所增大,所以该膜的脱盐性能有待提高^[5-10].当同时采用 2 种硅烷前驱体(如 APTES 和 BTESE)以溶胶-凝胶法制备 SiO_2 溶胶时,因为 APTES 会参与 BTESE 的水解缩合反应、限制 BTESE 的自缩合反应^[10],所以这样形成的有机-无机桥联的杂化硅网络结构更加均一、致密,且对水分子具有优良的透过性.

本文采用双硅源前驱体的合成策略来制备 SiO_2 杂化膜,以提高膜的脱盐性能.以 APTES 和 BTESE 双硅源为前驱体,采用溶胶-凝胶法通过水解-共缩合反应制备 SiO_2 溶胶及其杂化膜,结合相关表征技术和渗透汽化脱盐实验系统探究了 APTES 的加入对 SiO_2 杂化膜的结构及其脱盐性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和材料

试剂: 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES,质量分

收稿日期: 2022-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(22268021) 和江西省主要学科科学技术带头人培养计划(20204BCJL22042) 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

数为 96.0% (阿拉丁)、1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷 (BTESE, 质量分数为 96.0% (阿拉丁)、无水乙醇 (C_2H_5OH , 西陇科学)、硝酸 (HNO_3 , 质量分数为 68.0% (南昌鑫光精细化工有限公司)) 以上试剂均为分析纯试剂。自制去离子水(电导率小于 $5 \mu S \cdot cm^{-1}$)。

材料: 管状 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷载体, 平均孔径为 100 nm, 广东揭西利顺公司产品。

1.2 SiO_2 杂化膜的制备

如图 1 所示, 以 APTES 和 BTESE 双硅源为硅烷前驱体、乙醇为溶剂、 HNO_3 为催化剂, 通过水解-共缩合反应合成 SiO_2 杂化溶胶。首先, 在适量的 EtOH 中加入一定比例的 APTES 和 BTESE 双硅源, 剧烈搅拌 8 h 使之均匀混合; 然后在室温下逐滴加入一定量的硝酸和去离子水, 连续搅拌反应 12 h。在反应结束后即得到稳定、均匀的 SiO_2 杂化溶胶。其

中反应物物质的量之比 $n(APTES) : n(BTESE) : n(HNO_3) : n(H_2O) = x : y : 0.5 : 6(x + y = 1)$, $x : y$ 分别为 0:100、5:95、10:90、15:85、20:80, 控制乙醇的量使硅烷的质量分数保持在 5%, 该系列溶胶标记为 APTES-BTESE- SiO_2 溶胶。

采用浸涂法制备 SiO_2 杂化膜。首先, 将预先修饰好的 $\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷载体完全浸入上述 SiO_2 杂化溶胶中进行浸涂, 浸涂时间为 $20 s^{[6-8]}$; 然后在静置 2 h 后将其放入马弗炉中, 在空气气氛中 $300^\circ C$ 下焙烧 3 h (升温速率为 $0.5^\circ C \cdot min^{-1}$)。重复上述过程 2 次, 即可制备出表面平整、无缺陷的 SiO_2 杂化膜, 标记为 APTES-BTESE- SiO_2 杂化膜。此外, 将上述浸涂溶胶在 $60^\circ C$ 下干燥成为凝胶后, 在空气气氛中 $300^\circ C$ 条件下焙烧 3 h 即可获得不同比例 $n(APTES) : n(BTESE)$ 的 SiO_2 凝胶粉末用于各种表征实验。

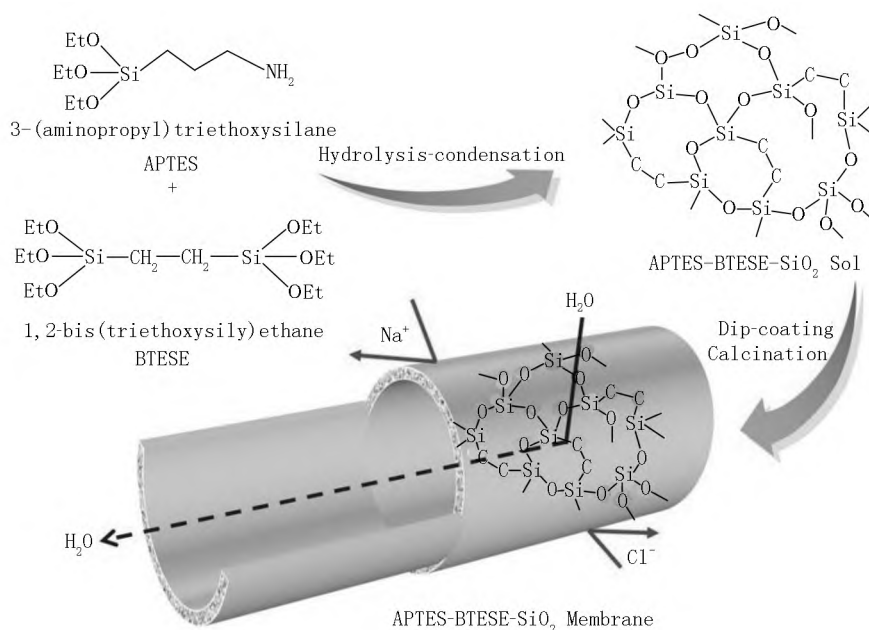


图 1 双硅源 SiO_2 杂化膜的制备示意图

1.3 表征方法

采用 Zeta 电势仪 (Nano ZS, 英国 Malvern 公司) 测定 SiO_2 杂化溶胶的粒径分布 (以乙醇为溶剂, 温度为 $25^\circ C$)。用 X-射线衍射仪 (XRD D8 ADVANCE 德国 Bruker 公司) 测试 SiO_2 凝胶粉末的晶体结构 ($Cu K\alpha$ $40 kV$, $20 mA$)。用扫描电子显微镜 (SEM, SU8020, 日本 Hitachi 公司) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM2100, 日本电子公司) 来表征 SiO_2 杂化膜的形貌和微观结构。用接触角测量仪 (OCA15EC, 德国 Dataphysics 公司) 测定膜表面的水接触角。

1.4 膜的脱盐性能评价

采用自建的渗透汽化装置测试 SiO_2 杂化膜的

脱盐性能^[6-8]。在测试中系统的真空度控制在 100 Pa 以下。膜的有效面积约为 $1.96 \times 10^{-3} m^2$ 。膜的脱盐性能主要通过水渗透通量 $J (kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ 和盐截留率 $R_{ej} (\%)$ 来评价, 其计算公式分别为

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

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

其中 m 为在固定测试时间内通过膜渗透的透过物质的质量 (kg); S 为膜的有效面积 (m^2); t 为脱盐测试时间 (h); C_f 和 C_p 分别为在进料液和渗透液中 $NaCl$ 的质量浓度 ($mg \cdot L^{-1}$)。采用电导率仪 (DDS-307, 上海雷磁厂) 测量计算而得^[6-8]。

2 结果与讨论

2.1 APTES 对 SiO₂ 杂化溶胶及膜结构的影响

图2为在相同条件下制备的不同比例 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE})$ 的 SiO₂ 杂化溶胶的粒径分布. 从图2可以看出: 与纯 BTESE-SiO₂ 溶胶相比(粒径分布为 2.3 ~ 18.0 nm), APTES-BTESE-SiO₂ 溶胶具有更窄、更均匀的粒径分布, 粒子主要分布在 0.5 ~ 5.0 nm 之间; 且随着 APTES 的加入量不断增加, 溶胶粒子的最可几粒径不断增加. 如 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$ 和 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 20:80$ 溶胶的最可几粒径分别为 1.0 nm 和 1.8 nm, 而纯 BTESE 溶胶的最可几粒径为 3.5 nm 左右. 这说明在双硅烷水解-共缩合反应合成 SiO₂ 溶胶的过程中, APTES 的加入可以调控 BTESE 的水解-缩合过程, 从而调控溶胶粒子的大小及其溶胶骨架, 这与本课题组前期报道的 La/Y、Sr、B 共掺杂 SiO₂ 溶胶的结果基本一致^[5-8]. 从图3不同比例 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE})$ 的 SiO₂ 凝胶粉末的 XRD 谱图中可以看出: 在 2θ 为 22° 处所有 SiO₂ 凝胶样品均有 1 个 XRD 衍射宽峰, 这是非晶态 SiO₂ 的典型特征峰^[6,8,10], 且未出现其他物种的特征峰. 从图4可以看出: 与纯 BTESE-SiO₂ 相同, APTES-BTESE-SiO₂ 凝胶粉末(如 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$) 未出现团聚现象, 表现出典型的 SiO₂ 无定形结构且未发生晶化, 这与文献[6-8]中的 TEM 图相一致, 也与图3中 XRD 表征结果相吻

合. 这充分表明 APTES 加入后的双硅源 SiO₂ 杂化膜的晶型结构没有发生变化, 仍是无定型态.

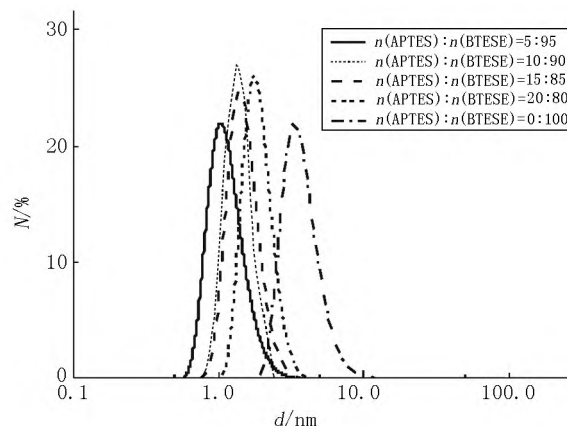


图2 不同比例 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE})$ 的 SiO₂ 溶胶的粒径分布

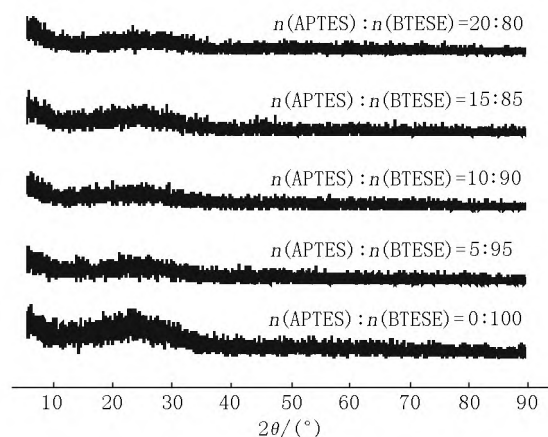
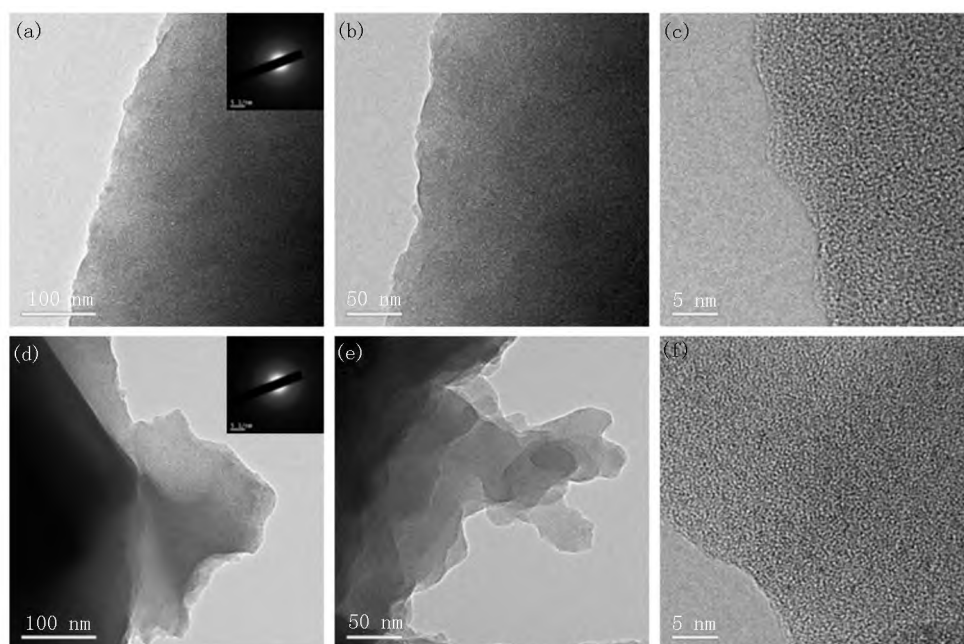


图3 不同比例 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE})$ 的 SiO₂ 凝胶粉末的 XRD 谱图



注: (a) ~ (c) 为纯 BTESE; (d) ~ (f) 为 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$.

图4 SiO₂ 凝胶粉末的 TEM 图

2.2 APTES 对 SiO₂ 杂化膜脱盐性能的影响

为了探究 APTES 的加入对 SiO₂ 杂化膜脱盐性能的影响,在相同条件下制备了 5 组不同比例 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE})$ 的 APTES-BTESE-SiO₂ 杂化膜,测试了这些膜在 30 ℃ 条件下、分别在纯水和质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的渗透通量和盐截留率,结果如图 5 所示.随着 APTES 加入量的增加,膜的水通量先增大后减小,且这些膜对 NaCl 的截留率均高于 99.9%. 当 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 0$ (即纯 BTESE 膜) 时,在纯水和盐水中的渗透通量分别为 7.1 和 3.6 kg · m⁻² · h⁻¹; 而当 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$ 时, SiO₂ 杂化膜在纯水和盐水中的渗透通量达到最大值(分别为 33.0 和 15.6 kg · m⁻² · h⁻¹),比纯 BTESE-SiO₂ 膜分别提高了 3.65 倍和 3.33 倍; 当 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 20:80$ 时, SiO₂ 杂化膜在纯水和盐水中的渗透通量分别为 23.2 和 12.0 kg · m⁻² · h⁻¹. APTES 的加入提高了膜的渗透通量.同时,这些膜对应的盐截留率由纯 BTESE 膜的 99.9% 提升到 APTES-BTESE-SiO₂ 杂化膜的 100.0%, 这表明 APTES 的加入有利于提高膜的脱盐性能.

APTES 加入量与膜渗透通量的关系变化趋势与这些膜的表面亲水性和疏水性有关. APTES 的加入降低了膜表面的水接触角(从纯 BTESE 膜的

63.6° 下降至杂化膜 ($n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$) 的 45.1° 左右), 这也表明在 APTES 与 BTESE 双硅源进行水解-共缩合反应中,膜表面的亲水性和疏水性发生了改变.水接触角越小,其膜表面的亲水性越大,亲水性的增大有利于增强膜表面对水分子的吸附作用,从而极大提高了膜的渗透通量^[6,8]. 另外,从当 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$ 时杂化膜的 SEM 形貌图(见图 6) 来看,该膜表面平滑、没有缺陷,且顶层 SiO₂ 膜层的厚度大约为 (250 ± 50) nm, 这比文献[6,9]中 SiO₂ 膜的厚度要薄很多.因此,当 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$ 时 SiO₂ 杂化膜的亲水性最强、脱盐性能最好.

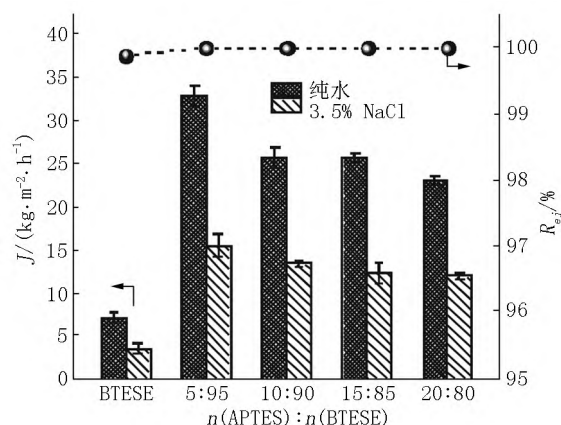
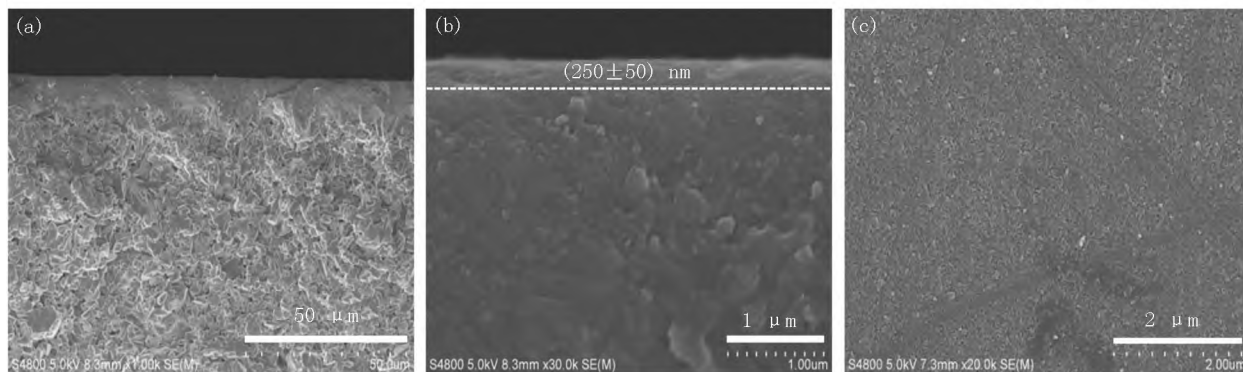


图 5 比例 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE})$ 对膜脱盐性能的影响



注: (a)、(b) 为截面, (c) 为表面.

图 6 $n(\text{APTES}) : n(\text{BTESE}) = 5:95$ 杂化膜的 SEM 形貌图

2.3 渗透汽化膜脱盐性能的对比

表 1 为不同渗透汽化膜的脱盐性能比较结果.从表 1 可以看出:除了膜分离材料的不同外, PV 测试温度和 NaCl 溶液的质量浓度对膜的渗透通量都有较大的影响^[6-8,11-14].在膜材料相同时,测试温度越高或盐的质量浓度越低,膜的渗透通量越大.因此,在评价不同膜材料的脱盐性能时,应当考虑测试温度、压力和盐的质量浓度等测试条件的影响.文献

[15] 研究表明: 渗透率 ($P, \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 渗透率是在单位压差下膜的渗透通量, 即 $P = J/\Delta p$) 可以统一不同盐种类、盐浓度、测试温度对膜脱盐性能的影响比较问题.因此,用渗透率和盐截留率作为不同测试条件和不同膜材料脱盐性能的评价指标更为合适^[15].与其他文献报道的脱盐膜材料相比较,本文优化制备的 APTES-BTESE-SiO₂ 杂化膜具有更高的渗透率 ($5.86 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

和 100% 的盐截留率,特别是在室温、高质量浓度盐的条件下也表现出优良的脱盐性能.

表 1 渗透汽化脱盐膜的性能比较

膜	$C_{\text{NaCl}} / \%$	$T / ^\circ\text{C}$	$J / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$P / (\times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$R_{\text{ej}} / \%$	文献
PVA/SiO ₂	3.5	60	12.3	9.7	99.9	[11]
PVA/MA/TEOS-SiO ₂	0.2	65	11.7	7.2	99.9	[12]
Co-TEOS-SiO ₂	0.3	60	20.0	15.5	99.9	[13]
Co-TEOS-SiO ₂	3.5	60	11.3	8.9	99.9	[13]
Co-TEOS-SiO ₂	7.5	60	7.7	6.3	99.9	[13]
Ni-TEOS-SiO ₂	3.5	25	2.5	12.3	97.0	[14]
Ni-TEOS-SiO ₂	0.3	60	7.0	5.4	93.0	[14]
Sr-TEOS-SiO ₂	3.5	60	20.7	16.4	100.0	[7]
B-BTESE-SiO ₂	0.3	60	24.5	19.0	100.0	[8]
B-BTESE-SiO ₂	3.5	60	16.5	13.1	100.0	[8]
B-BTESE-SiO ₂	15.0	60	9.6	8.4	99.9	[8]
La/Y-BTESE-SiO ₂	3.5	25	10.3	51.6	99.9	[6]
APTES-BTESE-SiO ₂	3.5	30	15.6	58.6	100.0	本文

注: PVA 为聚乙烯醇,MA 为马来酸,TEOS 为四乙氧基硅烷,BTESE 为 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷,APTES 为 3-氨丙基三乙氧基硅烷.

3 结论

本文以 APTES 和 BTESE 为双硅源,采用溶胶-凝胶法优化制备出高性能的 SiO₂ 杂化膜. APTE 的加入未改变 SiO₂ 膜的非晶态结构,但改变了膜表面的亲水和疏水性能,有利于提高膜的脱盐性能. 在温度为 30 ℃、质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中,优化制备的杂化膜的水通量高达 15.6 kg · m⁻² · h⁻¹,渗透率为 5.86 × 10⁻⁵ mol · m⁻² · s⁻¹ · Pa⁻¹,NaCl 截留率接近 100%,该膜在海水淡化、高盐废水处理等领域中具有潜在的应用前景.

4 参考文献

[1] 郑智颖,李凤臣,李倩,等. 海水淡化技术应用研究及发展现状 [J]. 科学通报 2016 61(21):2344-2370.
[2] LEFEBVRE O,MOLETTA R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review [J]. Water Research 2006 40(20):3671-3682.
[3] 高爽,刘慧敏,王美慧,等. 高盐废水处理新工艺研究进展 [J]. 现代化工 2022 42(2):68-71.
[4] 宋瀚文,宋达,张辉,等. 国内外海水淡化发展现状 [J]. 膜科学与技术 2021 41(4):170-176.
[5] 张华宇,罗芳颖,江婷婷,等. La/Y 掺杂二氧化硅膜的制备及其染料废水分离性能研究 [J]. 膜科学与技术,

2018 38(4):113-119.
[6] ZHANG Huayu,WEN Jiuli,SHAO Qi,et al. Fabrication of La/Y-codoped microporous organosilica membranes for high-performance pervaporation desalination [J]. Journal of Membrane Science 2019 584:353-363.
[7] 邵琦,张华宇,袁媛,等. Sr 掺杂 SiO₂ 膜的制备及其脱盐性能研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版),2020 44(4):411-416.
[8] 张锐,邵琦,张华宇,等. 硼掺杂二氧化硅杂化膜的制备及渗透汽化脱盐性能 [J]. 化工学报,2021 72(4):2317-2327.
[9] WANG Jinhui,GONG Genghao,KANEZASHI M,et al. Pervaporation performance and characterization of organo-silica membranes with a tuned pore size by solid-phase HCl post-treatment [J]. Journal of Membrane Science,2013 441:120-128.
[10] ZHENG Fengtao,YAMAMOTO K,KANEZASHI M,et al. Preparation of bridged silica RO membranes from copolymerization of bis(triethoxysilyl) ethene/(hydroxymethyl) triethoxy silane. Effects of ethenylene-bridge enhancing water permeability [J]. Journal of Membrane Science,2018 546:173-178.
[11] DA SILVA D A R O,ZUGE L C B,SCHIEER A D P. Preparation and characterization of a novel green silica/PVA membrane for water desalination by pervaporation [J]. Separation and Purification Technology,2020,247:116852.

- [12] XIE Zongli ,NG D ,HOANG M ,et al. Study of hybrid PVA/MA/TEOS pervaporation membrane and evaluation of energy requirement for desalination by pervaporation [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health 2018 ,15(9) : 1913-1923.
- [13] ELMA M ,WANG D K ,YACOU C ,et al. High performance interlayer-free mesoporous cobalt oxide silica membranes for desalination applications [J]. Desalination 2015 ,365: 308-315.
- [14] 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.
- [15] BAKER R W ,WIJMAN J G ,HUANG Yu. Permeability , permeance and selectivity: a preferred way of reporting pervaporation performance data [J]. Journal of Membrane Science 2010 ,348(1/2) : 346-352.

The Preparation and Desalination Performance of Silica Hybrid Membranes with Co-Precursors

HUANG Shihao ,WANG Qiuying ,DENG Yubiao ,XU Mengyao ,ZHANG Xiaoliang*

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

Abstract: Silica hybrid membranes are successfully prepared by sol-gel method using 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) and 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) as co-precursors. The effect of APTES/BTESE ratio on the structure and desalination performance of these silica hybrid membranes is investigated. Combined with the XRD , TEM and other characterization results ,it is confirmed that the silica membrane is still amorphous and its structure doesn't change ,when APTES and BTESE undergo hydrolysis and co-condensation reaction. When APTES/BTESE mol ratio is 5:95 ,the water flux and salt rejection rate of $15.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and nearly 100% ,respectively ,are obtained with the optimized silica hybrid membrane towards 3.5% NaCl solution at 30 °C .

Key words: sol-gel; silica membranes; co-precursors; pervaporation desalination

(责任编辑: 刘显亮)