

# 用于分离 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 疏水性 $\text{SiO}_2$ 膜的制备

## Preparation of Hydrophobic Silica Membranes for Methane and Carbon Dioxide Separation

李文秀,葛珂宁,张 兵,陈立峰,张志刚

(沈阳化工大学 化学工程学院,沈阳 110142)

LI Wen-xiu, GE Ke-ning, ZHANG Bing, CHEN Li-feng, ZHANG Zhi-gang

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**摘要:** 分别采用 KH-570, KH-560 和 A-151 代替部分 TEOS 作为前驱体,通过溶胶-凝胶法制备了疏水性  $\text{SiO}_2$  气体分离膜,利用 IR, BET, TG, SEM 以及接触角测试仪等对其进行了表征,并对 (0.8KH-570) $\text{SiO}_2$  膜进行了  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  气体渗透性能评价。结果表明,当 A-151, KH-570 和 KH-560 与 TEOS 的摩尔比均为 0.8 时,膜的接触角分别从  $28.6^\circ$  增大到  $97.8^\circ$ ,  $94.2^\circ$  和  $90.7^\circ$ 。膜样品的疏水性增强,修饰后的膜孔径分布更加狭窄,平均孔径减小,抵抗水蒸汽的能力明显增强;膜层无开裂,表面完整。其中, KH-570 修饰的膜性能较好,在  $n(\text{KH-570})/n(\text{TEOS})=0.8$  时,压力为 30kPa 的条件下, (0.8KH-570) $\text{SiO}_2$  膜对  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  的分离因子为 2.13,大于纯  $\text{SiO}_2$  膜的分离因子(1.58)和努森扩散理论的分离因子(1.67),分离效果较好。

**关键词:** 溶胶-凝胶法;疏水性;无开裂;分离因子;努森扩散

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.02.016

**中图分类号:** TQ325;O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)02-0078-05

**Abstract:** Hydrophobic silica gas separation membranes were prepared by acid catalysed co-hydrolysis and condensation reaction of tetraethylorthosilicate (TEOS) and  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570) or  $\gamma$ -glycidyltrimethoxysilane (KH-560) or vinyl triethoxysilane in ethanol, characterized by IR, BET, TG-DTG, SEM, the measurement of contact angle, and (0.8KH-570) silica membranes were evaluated by  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  gas permeability. The results showed that, as the molar ratio of A-151/TEOS, KH-570/TEOS and KH-560/TEOS increased to 0.8, it was found that the water contact angle were respectively  $97.8^\circ$ ,  $94.2^\circ$  and  $90.7^\circ$ , and the unmodified membrane was only  $28.6^\circ$ . The hydrophobicity of modified membrane samples enhanced. Modified silica membranes had a desirable pore structure, pore size distribution was more narrow and pore width gradually reduced. In the moisture environment, modified silica membranes could be better for resisting water vapor than the unmodified silica membranes. Modified silica membranes were basically free crack, and the surfaces were integrated. Modified silica membrane by KH-570 was best. For the modified silica membranes with KH-570/TEOS molar ratio of 0.8,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  separation factor with the pressure at 30kPa was 2.13, slightly larger than pure silica membrane separation factor (1.58) and the theoretical separation factor (1.67) by Knudsen diffusion. It had a better separation performance.

**Key words:** sol-gel; hydrophobicity; free crack; separation factor; Knudsen diffusion

天然气是重要的化工原料和清洁能源,主要成分为  $\text{CH}_4$ , 伴有  $\text{CO}_2$  等酸性气体,这便影响产品质量,且溶于天然气加工过程中所产生的凝结水成酸,严重腐蚀设备、管路,所以,必须脱除  $\text{CO}_2$  来提高输送能力和净化天然气。传统脱除  $\text{CO}_2$  的工业方法主要有:溶剂吸收法、低温分离法、联合方法等。与之相比,微孔

$\text{SiO}_2$  膜分离法具有操作方便、节能、产品损失小、投资费用低等优点,且有良好的气体分离性能,可用来分离  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ 。但普通  $\text{SiO}_2$  膜孔分布范围宽,使气体扩散有局限性,要提高分离水平,需要控制孔径,使其具有孔径小和孔分布范围窄等特点<sup>[1]</sup>;  $\text{SiO}_2$  膜孔表面羟基具有强亲水性,极易吸附水汽继续发生缩合反应

导致孔结构崩溃,从而影响气体分离效果,限制其在水汽环境中的应用,成为工业应用的瓶颈<sup>[2,3]</sup>。因此,增强 SiO<sub>2</sub> 膜的疏水性和水热稳定性是提高其性能并使之广泛应用的重要途径<sup>[4]</sup>。目前提高 SiO<sub>2</sub> 膜疏水性的主要方法有:一是 800℃ 以上的高温处理,这能够消除羟基,但高温处理可能引起膜的致密化而降低气体的渗透率,且在降温过程中,膜孔表面可能重新发生羟基化<sup>[5]</sup>。二是一般的表面修饰,但这不可能使长达几纳米的疏水基团进入其只有零点几纳米的孔道,氯离子虽易进入孔内并取代羟基形成 Si—Cl 键,但接触水时, Si—Cl 又易被还原为 Si—OH<sup>[6]</sup>。第三种就是溶胶修饰法,即用含有疏水基团的硅烷前驱体与硅羟基进行水解-缩聚反应,疏水基团取代了 Si 原子上所连接的羟基,将孔道表面上的 Si—OH 替换为惰性的疏水基团<sup>[7,8]</sup>,制得疏水性较好的 SiO<sub>2</sub> 气体分离膜。此为消除表面羟基有效方法,本实验便采用此种修饰方法。

已有文献对多孔薄膜表面的化学修饰法进行了报道。Sah A 等<sup>[9]</sup>将  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜浸入三苯基氯硅烷、三甲基氯硅烷等有机氯硅烷溶液中制备了疏水的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜;杨靖<sup>[10]</sup>等通过甲基修饰了 SiO<sub>2</sub> 膜的表面自由能与表面结构;王艳丽<sup>[11]</sup>等对乙烯基修饰的微孔 SiO<sub>2</sub> 膜孔结构与疏水性进行了研究。相关文献多为仅采用一种且结构简单的硅烷偶联剂<sup>[12,14]</sup>修饰 SiO<sub>2</sub> 膜,而分别采用几种较长链的硅烷偶联剂来修饰 SiO<sub>2</sub> 膜,且对比其优劣,并利用修饰较好的 SiO<sub>2</sub> 膜进行 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 气体渗透和分离的研究却鲜有报道。本工作采用溶胶-凝胶法<sup>[15,16]</sup>,并分别用 KH-570, KH-560 以及 A-151 三种偶联剂来修饰 SiO<sub>2</sub> 膜,通过 IR, BET, TG, SEM 以及接触角测试仪来分析其修饰前后性能,并对修饰较好的 SiO<sub>2</sub> 膜进行了 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 渗透性及分离研究。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

正硅酸乙酯 (TEOS)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-570)、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷 (KH-560)、乙烯基三乙氧基硅烷 (A-151)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇 (EtOH)、HNO<sub>3</sub>、蒸馏水,以上试剂皆为分析纯;多孔陶瓷支撑体 (50nm) 和载玻片。

### 1.2 疏水性 SiO<sub>2</sub> 膜的制备

按 TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : X = 1 : 7.6 : 6.4 : 0.085 : Y (X 为 KH-570、KH-560 或 A-151, Y=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,) 的比例,将 TEOS, X

与 EtOH 按一定比例充分混合成均相溶液,放置在冷水浴中避免过早水解,在磁力恒温强烈搅拌下逐滴地滴加酸和水的混合物,滴加完毕后,在 70℃ 水浴中搅拌回流 3h,之后自然冷却即得疏水性 SiO<sub>2</sub> 溶胶。

将制备的疏水性 SiO<sub>2</sub> 溶胶,按 30% 左右的体积分数加入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为化学控制添加剂,将预处理过的多孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体浸入溶胶中充分接触,再利用提拉镀膜机 (SYDC-1 Dip Coater) 通过 Dip-coating 方法成膜,使溶胶均匀地涂覆在支撑体外表面,形成湿凝胶膜,将湿凝胶膜在自然条件下干燥 30min 后,放入真空管式炉 (HTC-1400-80) 内进行程序焙烧,制得疏水性 SiO<sub>2</sub> 气体分离膜。

### 1.3 分析仪器与方法

采用 NEXUS 红外光谱仪进行红外分析,德国 KRUSS-Easy drop 视频光学接触角测量仪来测量以玻璃片为载体的膜材料的接触角,STA449C 综合热分析仪分析无支撑体膜材料的热稳定性, JSM-6360LV 高低真空扫描电子显微镜 (SEM) 来观察膜的形貌, SSA-4300 空隙及比表面分析仪来表征无支撑体膜的孔结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 疏水性能分析

图 1 分别是三种硅烷偶联剂修饰后膜样品在 80℃ 烘干 5h 后的 IR 图。由图 1 可见, 3447, 3444cm<sup>-1</sup> 和 3446cm<sup>-1</sup> 附近出现的峰为吸附水中的羟基的振动峰, 1658cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是一 OH 的弯曲振动峰, 随着偶联剂量的增加, 该弯曲振动峰逐渐消失。1098, 794cm<sup>-1</sup> 和 445cm<sup>-1</sup> 处出现的峰分别代表 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及弯曲振动, 因为该无机膜的网络骨架主要是 Si—O—Si, 该基团的含量较高, 所以在红外光谱上的峰强度明显比其他峰的强度大。953cm<sup>-1</sup> 附近出现的吸收峰是没有完全缩聚反应残留的 Si—OH 的伸缩振动峰, 随着偶联剂量的增加, Si—OH 伸缩振动峰减弱变窄, 说明 SiO<sub>2</sub> 在疏水处理后仍含有少量硅羟基, 但是含量比疏水处理前显著减少。图 1(a) 中 1723cm<sup>-1</sup> 附近振动峰为 C=O 的伸缩振动, 1633cm<sup>-1</sup> 为 C=C 的伸缩振动, 图 1(b) 中 3047cm<sup>-1</sup> 附近振动峰为环氧基的伸缩振动, 2879cm<sup>-1</sup> 为 —CH<sub>2</sub>— 的伸缩振动和图 1(c) 中 1633cm<sup>-1</sup> 附近振动峰为 C=C 的伸缩振动, 852cm<sup>-1</sup> 为 CH<sub>2</sub>=CH— 的伸缩振动, 说明相应的疏水基团接枝到了 Si 原子的表面, 随着偶联剂量的增加, 修饰后的疏水特征基团的振动加强, SiO<sub>2</sub> 膜材料的疏水性增强。

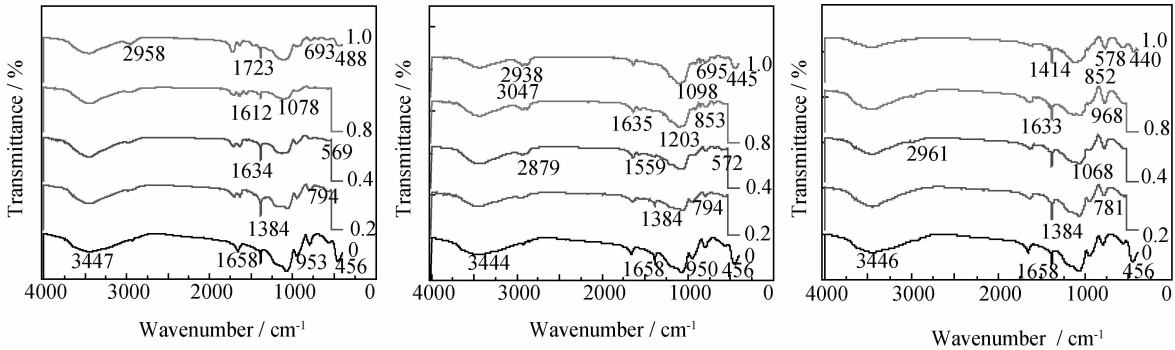


图 1 修饰前后试样的红外光谱图 (a)KH-570/TEOS;(b)KH-560/TEOS;(c)A-151/TEOS  
Fig. 1 Infrared spectra of pure and modified sample (a)KH-570/TEOS;(b)KH-560/TEOS;(c)A-151/TEOS

图 2 是修饰前后  $\text{SiO}_2$  膜对水接触角的变化曲线, 由图 2 可见, 水滴在单纯由正硅酸乙酯完全水解反应制成的膜表面接触角只有  $28.6^\circ$ , 这是由于修饰前膜孔表面含有大量的羟基, 通过氢键的作用, 它们与水分子易润湿, 从而也说明材料是亲水的, 而修饰后的接触角均随着硅烷偶联剂量的增加而增大, 这是因为偶联剂与正硅酸乙酯的摩尔比的比例越大, 薄膜改性越彻底,  $\text{SiO}_2$  基架上亲水的羟基数量越少, 疏水基团的数量越多, 从而导致膜材料的表面自由能降低, 制备的支撑体膜接触角越大, 摩尔比达到 0.8 时,  $\text{SiO}_2$  膜的接触角已经超过  $90^\circ$ , 说明疏水基团的修饰使膜材料由亲水变成了疏水, 这种修饰前后  $\text{SiO}_2$  膜对水接触角的变化趋势与图 1 的分析结果是一致的, 因此, 同摩尔比的 KH-570 和 A-151 修饰的  $\text{SiO}_2$  膜具有较高的接触角, 疏水性好。因摩尔比为 0.8 的膜疏水性较好, 故本工作主要研究此摩尔比的三种疏水性  $\text{SiO}_2$  膜, 分别记为 (0.8H-570)  $\text{SiO}_2$ , (0.8A-151)  $\text{SiO}_2$  和 (0.8KH-560)  $\text{SiO}_2$  膜。

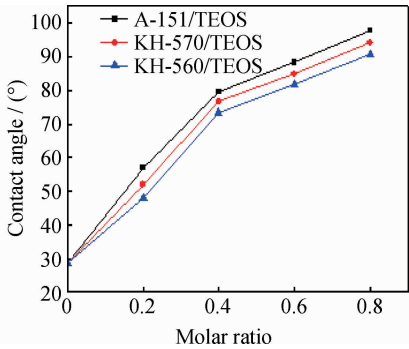


图 2 修饰前后  $\text{SiO}_2$  膜对水接触角的变化曲线  
Fig. 2 Plots for water contact angle on supported pure and modified silica membranes

2.2  $\text{SiO}_2$  膜的孔结构分析

图 3 是修饰前后  $\text{SiO}_2$  膜材料的  $\text{N}_2$  吸附等温线图。观察吸附等温线图发现, 修饰后样品的吸附等温线与纯  $\text{SiO}_2$  的吸附等温线形状基本一致, 在低分压段(相对压

力  $P/P_0$  趋于 0),  $\text{N}_2$  吸附量随  $P/P_0$  增加迅速增加, 并迅速达到吸附饱和, 符合单分子层吸附特性, 属于典型的第 I 类等温线, 说明修饰前后样品孔结构都是典型的微孔结构。图 4 为样品修饰前后的孔径分布图, 孔径范围没发生太大的变化, 基本在 0.5~1.5 nm 之间, 说明疏水基团的引入并没有对孔径产生特别大的影响。

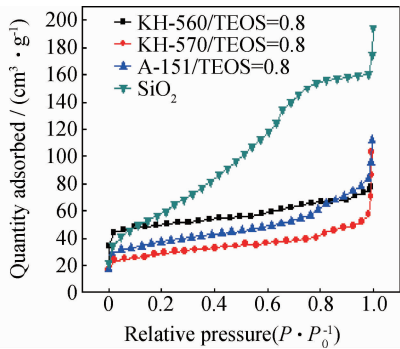


图 3 修饰前后  $\text{SiO}_2$  膜的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温曲线  
Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of unsupported pure and modified silica membranes

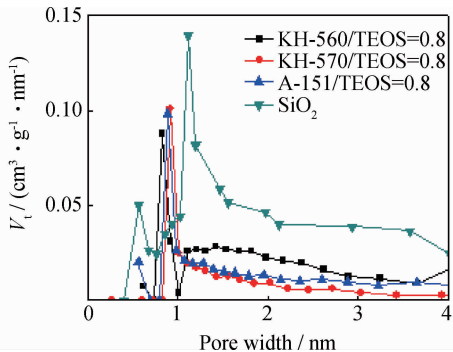


图 4 修饰前后的  $\text{SiO}_2$  膜的孔径分布曲线  
Fig. 4 Pore size distribution of unsupported pure and modified silica membranes

由图 4 可见, 修饰后的膜样品孔径分布更加狭窄, 平均孔半径减小, 其原因可能是由于疏水基团接枝在孔表面, 占据部分微孔空间, 在孔径不变的情况下必然

导致比表面积减小,相应的 N<sub>2</sub> 吸附量也会随之减小,这与吸附等温线的结果也是一致的。修饰后膜平均孔径跟气体分子的动力直径在同一数量级上(CH<sub>4</sub> 为 0.38nm,CO<sub>2</sub> 为 0.33nm),其中 KH-570 修饰的膜孔径分布均匀,平均孔径较小,具有较大的孔体积,修饰的膜对 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的分离性能会更好。

### 2.3 SiO<sub>2</sub> 膜的热稳定性分析

图 5 为修饰前后 SiO<sub>2</sub> 膜样品的 TG 图,由图 5 可见,修饰前后 SiO<sub>2</sub> 膜样品在低温时均有一定失重,失重开始温度为 30℃ 左右,这正是物理吸附水引起的脱附失重,在 240℃ 左右基本完成这一阶段的失重。在 TG 曲线不难发现, KH-560 和 KH-570 修饰的膜样品在低温处达到吸附饱和时的失重量都在 9.1%~9.5%, A-151 修饰的膜样品在低温处的失重量约为 34.7%,而纯 SiO<sub>2</sub> 膜的失重量大约为 48.6%,远大于 KH-560 和 KH-570 修饰的样品;这四种样品在高温阶段的失重情况也不尽相同,纯 SiO<sub>2</sub> 膜样品在高温阶段几乎没有失重发生,而修饰后样品升温到 385~390℃ 时开始出现第二次失重,这是由于疏水基团的分解而引起的失重,同时也说明疏水团已经成功修饰到 SiO<sub>2</sub> 膜表面。

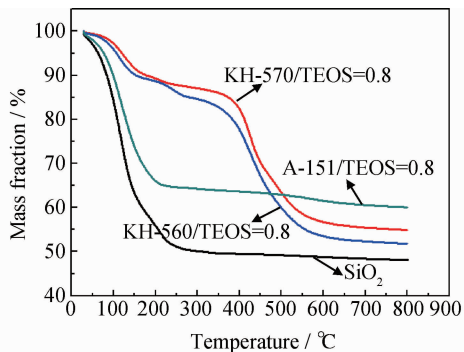


图 5 修饰前后 SiO<sub>2</sub> 膜样品的热重分析图

Fig. 5 Thermogravimetric curves for pure and modified silica membranes

TG 图分析结果也验证了当材料在潮湿环境中,纯 SiO<sub>2</sub> 膜表面的大量 -OH 与 H<sub>2</sub>O 形成氢键而吸附大量水汽;而修饰后膜样品表面的大部分羟基为疏水基团所替代,同时又因空间位阻作用,膜表面很难吸附水汽,使 SiO<sub>2</sub> 膜材料抵抗水蒸气的能力明显增强;同时也为膜程序升温速率的设置提供了参考,其中 KH-570 修饰的膜材料失重量和失重速率最小,抵抗水蒸气的能力最强,升温速率设定范围大,升温时间缩短。

### 2.4 修饰前后 SiO<sub>2</sub> 膜的 SEM 分析

图 6(a), (b), (c), (d) 分别为纯 SiO<sub>2</sub>, (0.8KH-570) SiO<sub>2</sub>, (0.8A-151) SiO<sub>2</sub>, (0.8KH-560) SiO<sub>2</sub> 支撑

体膜的 SEM 图,由图 6 可见,未修饰的 SiO<sub>2</sub> 膜开裂最严重, KH-560, A-151 和 KH-570 修饰的 SiO<sub>2</sub> 膜基本无开裂,表面平整。这是因为,纯 SiO<sub>2</sub> 膜表面大量的羟基使之表面张力较大,增加了 SiO<sub>2</sub> 膜干燥时不均匀的毛细管张力,并且干燥时也易吸水而致开裂;而修饰的 SiO<sub>2</sub> 膜表面经过了良好的疏水性处理,使之表面有很多较长的有机疏水链,它们能有效地形成空间位阻,抑制溶胶粒子的聚集,溶胶粒子能够保持良好和均一;同时,也能使之更好地抵抗毛细管力的作用,从而避免干燥过程中由于应力不均匀以及高温干燥吸水而引起的收缩和开裂。其中, KH-570 修饰的膜较光滑平整,较适合作为 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 气体分离无机膜。

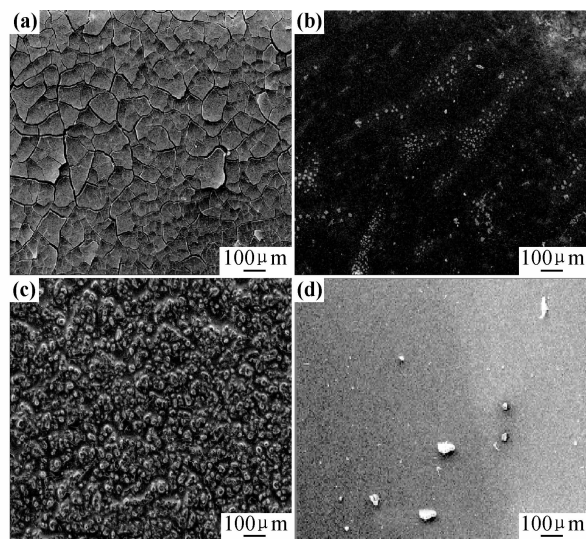


图 6 修饰前后 SiO<sub>2</sub> 支撑体膜的 SEM 图

(a) SiO<sub>2</sub>; (b) KH-560/TEOS=0.8; (c) A-151/TEOS=0.8; (d) KH-570/TEOS=0.8

Fig. 6 SEM images of supported pure and modified silica membranes

(a) SiO<sub>2</sub>; (b) KH-560/TEOS=0.8; (c) A-151/TEOS=0.8; (d) KH-570/TEOS=0.8

### 2.5 多孔支撑体 SiO<sub>2</sub> 膜气体渗透性能

图 7 和图 8 分别为纯 SiO<sub>2</sub> 和 (0.8KH-570) SiO<sub>2</sub> 膜不同膜压下对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 两种气体渗透量的图像。由图可见,修饰前后两种气体的渗透量受膜压的影响较小。当气体通过膜孔的扩散主要由努森机制控制时,理论渗透选择性因子  $\alpha$  与被分离气体分子质量的平方根成反比,对于 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>,  $\alpha = (44/16)^{1/2} = 1.66$ 。在室温,膜压为 30kPa 的条件下,纯 SiO<sub>2</sub> 膜对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的渗透量分别为  $4.73 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  和  $3.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,则此时 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的实际分离因子为 1.58,修饰后 SiO<sub>2</sub> 膜对 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的渗透量分别为  $2.28 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  和  $1.07 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,则相应的



$\text{CH}_4/\text{CO}_2$  的实际分离因子为 2.13, 略大于纯  $\text{SiO}_2$  膜的分离因子和努森扩散的理论分离因子, 这是因为随着涂膜次数的增加, 附着在膜表面的  $\text{SiO}_2$  和疏水基团的增多, 致使膜的平均孔径变小, 从而使膜表面的气体渗透略超过了努森扩散机理, 分离因子变大, 分离效果较好。

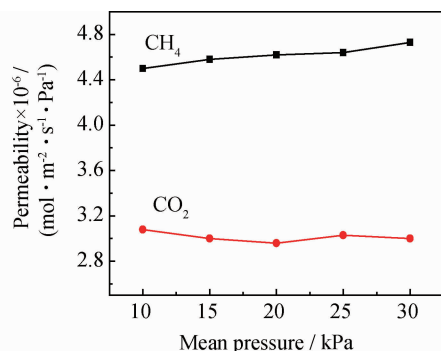


图 7 纯  $\text{SiO}_2$  膜在不同膜压下对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的渗透量

Fig. 7  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  permeations of the pure silica membranes at different mean relative pressure

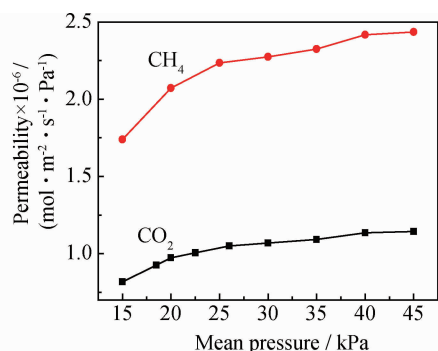


图 8 (0.8KH-570)  $\text{SiO}_2$  膜在不同膜压下对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的渗透量

Fig. 8  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  permeations of the (0.8KH-570) silica membranes at different mean relative pressure

### 3 结论

(1) 修饰后的膜样品表面形成了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  交联骨架网络,  $\text{Si}-\text{OH}$  的含量减少, 疏水基团的含量增加; 摩尔比为 0.8 时, 三种修饰膜的接触角已经超过了  $90^\circ$ , 膜材料由亲水变成了疏水, 且疏水性增强, 其中 KH-570 和 A-151 修饰的膜疏水性较好。

(2) 修饰后的膜材料孔径分布较窄且均匀, 平均孔径较小, 抵抗水蒸气的能力明显增强; 此外, 修饰后的  $\text{SiO}_2$  膜基本无开裂, 表面完整, 其中 KH-570 修饰的膜性能较好。

(3) 在室温和膜压为 30 kPa 的条件下, 膜修饰前后  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  的实际分离因子分别为 1.58 和 2.13, (0.8KH-570) 修饰后分离因子略大于纯  $\text{SiO}_2$  膜的分离

因子和努森扩散的理论的分离因子, 膜表面的气体渗透略超过了努森扩散机理。

### 参考文献

- [1] 史乃立, 武学芹, 吕仁庆, 等. 二氧化硅膜材料制备方案的优化[J]. 石油大学学报, 1999, 2(4): 85-87.
- [2] IMAI H, MORIMOTO H, TOMINAGA A, et al. Ambient pressure preparation and strengthening of silica aerogel films[J]. Sol-gel Sci & Techn, 1997, (10): 45-52.
- [3] FOTOU G P, LIN Y S, PRATSINIS S E. Treatment of benzene sulfonic acid and 2,6-dimethylaniline by photoelectro assisted fenton process using a novel electro-chemical cell[J]. Mater Sci, 1995, 30: 2083-2089.
- [4] 韦奇, 李健林, 宋春林, 等. 憎水二氧化硅膜的制备、表征及水热稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 133-139.
- [5] ILERRK. The Chemistry of Silica [M]. New York: Wiley, 1979. 102-106.
- [6] KATSUYA TESHIMA, HIROYUKI SUGIMURA, YASUSHI INOUE, et al. Gas barrier performance of surface-modified silica films with grafted organosilane molecules[J]. Langmuir, 2003, 19(20): 8331-8334.
- [7] DANIEL B, NATHALIE B, PIERRE S, et al. Transition-metal ligands bound onto the micelle-templated silica surface[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 178-180(2): 1085-1108.
- [8] 姚兰芳, 解德滨, 肖铁群, 等. 疏水型纳米  $\text{SiO}_2$  增透薄膜的制备与性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4): 502-504.
- [9] SMAIHI M, JERMOUMI T, MARIGANN J, et al. Organic-inorganic gas separation membranes: preparation and characterization[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 116(2): 211-220.
- [10] 杨靖, 陈杰榕. 甲基修饰二氧化硅膜的表面自由能与表面结构[J]. 材料工程, 2008, (10): 177-182.
- [11] 王艳丽, 韦奇, 于春晓, 等. 乙烯基修饰的微孔二氧化硅膜孔结构与疏水性研究[J]. 无机材料学报, 2009, 22(5): 949-953.
- [12] DE VOS R M, MAIER W F, VERWEIJ H. Hydrophobic silica membranes for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 158(1-2): 277-288.
- [13] 郭云亮, 张涑成, 李立平. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(11): 692-696.
- [14] 黄文润. 硅烷偶联剂及硅树脂[M]. 成都: 四川科技出版社, 2010.
- [15] 洪伟良, 刘剑洪, 田德余, 等. 有机-无机纳米复合材料的制备方法[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(2): 132-136.
- [16] 殷明志, 姚熹, 吴小清, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅溶胶和多孔二氧化硅薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 767-771.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076126); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助(LR2012013)

收稿日期: 2011-10-25; 修订日期: 2012-03-25

作者简介: 李文秀(1962-), 男, 教授, 主要研究传质及新型分离技术, 联系地址: 沈阳市于洪区沈阳化工大学, 化学工程学院(110142), E-mail: wxli@syict.edu.cn

通讯作者: 张志刚, 男, 博士, 联系地址: 沈阳市铁西经济技术开发区 11 号街沈阳化工大学, 化学工程学院(110142), E-mail: zhg\_zhang@126.com