第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190606

二氧化硅复合膜的制备及其渗透汽化性能

吴红丹[1,2]，刘宏瑞[1,2]，刘晓宇[1,2]，周志辉[1,2]，杨建华[3]，李胜利[1,2]

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院，武汉 430081；2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室，武汉 430081；
3. 精细化工国家重点实验室，吸附与无机膜研究所，辽宁 大连 116024)

摘 要：采用溶胶–凝胶法配制了掺杂 Zr^{4+}以及未掺杂的 2 种有机硅态溶胶，以浸渍提拉的方式在已修饰的 α-Al_2O_3 载体上逐层涂布 2 种溶胶，并经过煅烧固化制备了二氧化硅复合膜。采用扫描电子显微镜对制备过程中的每一膜层表面形态结构进行表征。将二氧化硅复合膜应用于渗透汽化脱水，考察了不同温度以及不同进料含水率下的渗透汽化性能，并探究了强酸性环境(pH=2)对其性能的影响。实验结果表明：二氧化硅复合膜在 75 ℃对 85%(质量分数)异丙醇溶液渗透汽化脱水，其通量可达 1 kg/(m^2·h)，渗透液含水率(质量分数)最高可到 99.4%；在不同温度和含水率的条件下，二氧化硅复合膜都能保持良好的分离性能，具有良好的水热稳定性；长时间在强酸性环境(pH=2)中仍能保持稳定的分离性能，具有极强的耐酸性能。

关键词：溶胶–凝胶法；二氧化硅；复合膜；渗透汽化
中图分类号：TQ028.8　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0592–07
网络出版时间：2020–01–14

Preparation and Pervaporation of Silica Composite Membrane

WU Hongdan[1,2], *LIU Hongrui*[1,2], *LIU Xiaoyu*[1,2], *ZHOU Zhihui*[1,2], *YANG Jianhua*[3], *LI Shengli*[1,2]

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China;
3. Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Organosilicon sols undoped and doped with Zr^{4+} ions were prepared by a sol–gel method. These sols were then coated on a modified α-Al_2O_3 support by a dip-coating method. Silica composite membrane was prepared *via* calcining. The surface morphology of each film during the preparation was characterized by scanning electron microscopy. The prepared silica composite membranes were used for the dehydration of isopropanol by pervaporation in order to examine the effects of operating temperature and initial water content on the dehydration performance of the membrane，and the effect of acidic environment (pH=2) on its performance was also investigated. The experimental results show that silica composite membrane pervaporates 85% (in mass) isopropyl alcohol solution at 75 ℃, its flux is 1 kg/(m^2h) and the water content of permeate is 99.4% (in mass). The membrane can maintain a good separation performance at different temperatures and initial water contents, so that it has a good hydrothermal stability. The membrane can maintain a stable separation performance in acidic environment (*i.e.*, pH=2) for a long time, thus having a great acid resistance.

Keywords: sol–gel method; silica; composite membrane; pervaporation

自 20 世纪 90 年代发展至今，渗透汽化技术已经逐步形成了完善的分离应用体系，在化工、医药、环保等行业取得了广泛的应用，成为 21 世纪膜分离技术的主导方向之一[1]。目前渗透汽化行业中所用的膜材料多为分子筛材料[2]。虽然分子筛膜在通量和分离效果上表现良好，但大多数分子筛膜都表现出不耐酸性，且许多分子筛膜不能长时间应用于高水含量的有机物脱水[3]。这些问题限制了分子筛膜

收稿日期：2019–09–03。　修订日期：2019–12–05。
基金项目：湖北省自然科学基金(2018CFB373)。
第一作者：吴红丹(1982—)，女，博士，讲师。
通信作者：周志辉(1980—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–09–03.　**Revised date:** 2019–12–05.
First author: WU Hongdan (1982–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: wu_dan725@163.com
Correspondent author: ZHOU Zhihui (1980–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: 13871294049@139.com

的发展，阻碍了渗透汽化应用窗口的拓展。

一些相关研究发现，分子筛膜表现出不耐酸性的原因在于分子筛中的铝会与 H^+反应而从硅铝骨架上脱去，进而破坏分子筛结构。即使一些分子筛凭借其高硅铝比而具有一定耐酸性能，但在高浓度酸性环境下铝仍会从硅铝骨架上缓慢脱离，长时间使用在酸性环境中仍会影响膜的性能[4]。于是，酸性条件下极为稳定的二氧化硅材料就成为研究耐酸性渗透汽化膜的选择之一。Vos 等[5]最早采用了溶胶–凝胶技术制备出无机非晶态的二氧化硅膜并用于气体分离，在 100 ℃，H_2/CO_2 的选择性为 3.9，并且 H_2/CH_4 的选择性高达 533。Tsuru 等[6]采用溶胶–凝胶法制备了非晶态二氧化硅膜用于纳滤，其截留分子量可控制在 200 至 100 Da。Tsuru 等[7]采用溶胶–凝胶法制备了有机二氧化硅膜用于乙酸渗透汽化脱水，其通量为 24 kg/(m^2·h)，选择性保持在 200~500。Hiroki 等[8]采用化学气相沉积法制备了微孔二氧化硅膜，其对 He/N_2 的选择性为 196，He/SF_6 的选择性为 820。从以上研究可知，二氧化硅膜目前仍是多用于气体分离，只有少部分用于渗透汽化，这是由于非晶态二氧化硅在水热条件下是不稳定的[9]，在水热条件下二氧化硅膜的骨架会发生坍塌，Si—O—Si 的孔道会吸收水分分解为 Si—OH，孔径会变大，渗透率升高，选择性降低。针对这一问题，Asaeda 等[10]通过在溶胶制备的过程中掺杂过渡金属，制备了二氧化硅–金属氧化物复合膜，并证明了其在高水浓度有机溶液的渗透汽化稳定性。这种改性的作用机理主要是在成膜过程中金属离子会形成比 Si—O—Si 键更稳定的 Si—O—M 键，进而形成更加稳定的网络结构，有利于提高水热稳定性。Castricum 等[11]则是通过引入有机官能团来改善二氧化硅膜的水热稳定性。他们利用 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)为前体制备了有机–无机杂化二氧化硅膜，这种膜在 150 ℃对 95%(质量分数)丁醇脱水时表现出优异的水热稳定性，分离因子大于 400。改性的作用机理主要是利用硅烷前体中所存在的有机基团的疏水性来提升硅膜的疏水性，减少与水分子的接触，进而提高水热稳定性。虽然后续仍有不少对二氧化硅膜的制备及改性的研究[12–15]，但改善其水热稳定性的方法仍主要是掺杂过渡金属和引入有机官能团这 2 种方式。

综合他人研究情况，二氧化硅膜应用于渗透汽化的最大问题在于水热稳定性。本工作结合 2 种改善水热稳定性的方法制备了多层涂覆的二氧化硅复合膜，旨在制备出具有高水热稳定性的渗透汽化膜。通过在不同操作环境下进行渗透汽化测试来考察多层涂覆的二氧化硅复合膜的渗透汽化性能。同时具有良好水热稳定性和耐酸性的二氧化硅膜有望打破分子筛膜在渗透汽化领域的应用限制，拓宽渗透汽化的应用范围。

1　实验

1.1　原料

1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)：96%(质量分数，下同)，阿拉丁试剂有限公司；正硅酸乙酯：分析纯，天津市百世化工有限公司；正丁醇锆：80%，阿拉丁试剂有限公司；盐酸：分析纯，信阳市化学试剂厂；无水乙醇：分析纯，天津市北联精细化学品开发有限公司；异丙醇(IPA)：分析纯，天津市北联精细化学品开发有限公司；硝酸：优级纯，信阳市化学试剂厂；冰乙酸：分析纯，天津市北联精细化学品开发有限公司；α-Al_2O_3 载体管：内径 10 mm，外径 12 mm，平均孔径约 2.5 μm，管长 100 mm；α-Al_2O_3 颗粒分为 1.9 和 0.2 μm 两种规格。

1.2　二氧化硅溶胶制备

BTESE 溶胶通过以下步骤制备：在冰浴条件下将一定量的水和硝酸滴加到无水乙醇中，然后将 BTESE 慢慢滴入混合溶液中并剧烈搅拌，配比为 n(BTESE):n(H_2O):n(H^+)=10:600:1，BTESE 的质量分数为 5%。之后将混合物在 60 ℃搅拌 90 min，然后放入冰浴中猝灭反应。最终可向溶液中加入乙醇，以将浸渍涂层的溶胶稀释至所需浓度。

锆掺杂的 BTESE 溶胶通过以下步骤制备：将正丁醇锆与乙醇在冰浴条件下混合，将一定量的水和硝酸滴加到混合物中并剧烈搅拌直至溶液澄清。然后滴加 BTESE，以使 n(BTESE):n(Zr^{4+}):n(H_2O):n(H^+)=10:2:600:1。之后将混合物在 25 ℃反应 90 min，然后放入冰浴中以终止反应。最终可向溶液中加入乙醇，以将浸渍涂层的溶胶稀释至所需浓度。所有溶胶溶液在使用前均需冷藏保存。

1.3　二氧化硅复合膜制备

首先，为了缩小载体管的孔径以及填补缺陷，使用二氧化硅–氧化锆溶胶[n(Si):n(Zr)=1]作为黏合剂，将平均粒度为 1.9 和 0.2 μm 的 α-Al_2O_3 颗粒依次涂覆在载体的外表面上，并在 550 ℃煅烧固化。此过程重复 2~3 次，以避免大孔缺陷的产生。随后，采用浸渍提拉法将锆掺杂的 BTESE 溶胶均匀地涂覆在修饰好的载体管表面，自然晾干后放入马弗炉

于 300 ℃煅烧固化 1 h，升温速率为 0.5 ℃/min。最后，同样采用浸渍提拉法将 BTESE 溶胶均匀地涂覆在已固化的前一膜层之上，自然晾干后放入马弗炉于 300 ℃煅烧固化 1 h，升温速率为 0.5 ℃/min。

1.4 结构表征与性能测试

采用美国 FEI 公司的 Nova 400 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析每一膜层的形貌与结构特征(工作电压 10 kV，工作距离 5.9 mm)。按照 GB/T34243-2017 所述的方法对二氧化硅复合膜进行渗透汽化性能测试，所选用的有机溶剂为异丙醇。采用浙江福立分析仪器公司的 GC9790 型气相色谱仪对渗透汽化前后溶液的含水率进行检测。

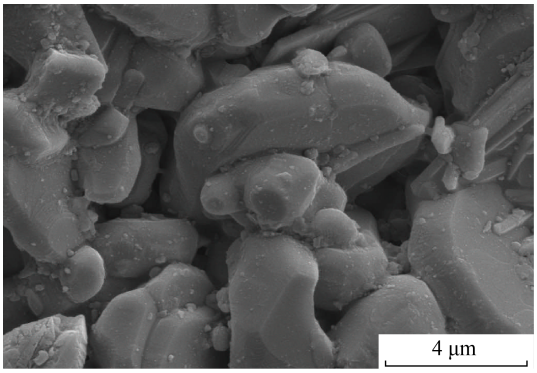
2 结果与讨论

2.1 结构表征

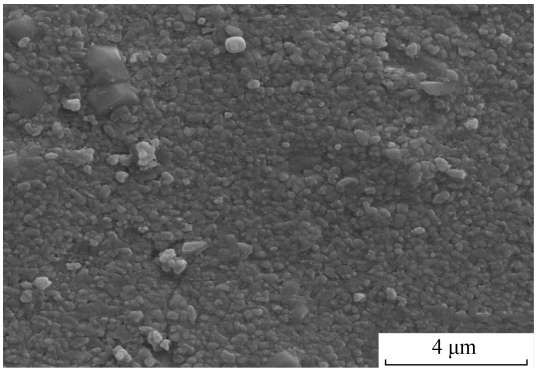
图 1 为二氧化硅复合膜制备过程中涂覆各涂层后的膜面扫描电镜照片。图 1a 为未经处理的载体管。从图 1a 可以看出，未经处理的载体管孔径过大，不适合溶胶的均匀涂布，于是选用粒径为 1.9 以及 0.2 μm 的 α-Al_2O_3 颗粒对其进行修饰。从图 1b 可以看出，经过修饰后的载体整体上已变得较为平整致密，可满足后续溶胶涂布的要求。从图 1c 和图 1d 可以看出，涂布锆掺杂的 BTESE 溶胶之后，膜面变得更加平滑，已无明显颗粒堆叠，但局部仍有瑕疵；而最终涂布 BTESE 溶胶之后，膜面完全变得光滑致密，没有任何缺陷。

图 2 是二氧化硅复合膜的膜层分布情况。图 2a 为二氧化硅复合膜的截面 SEM 照片，结合二氧化硅复合膜各层的涂布顺序，二氧化硅复合膜的膜层分布如图 2b 所示。首先是以 α-Al_2O_3 载体作为支撑体层，之后在支撑体上以不同粒径的 α-Al_2O_3 颗粒构筑颗粒层，最后在颗粒层之上涂布 2 种 BTESE 溶胶形成分离层。支撑体层顾名思义是为后续膜层提供一个基底做支撑。颗粒层的构筑则是极大地减小了膜层的孔隙率，为形成厚度均一，连续致密的分离层提供了更为可靠的支撑。分离层则是在膜分离中真正体现选择透过功能性的膜层，其完整性决定膜的最终性能。

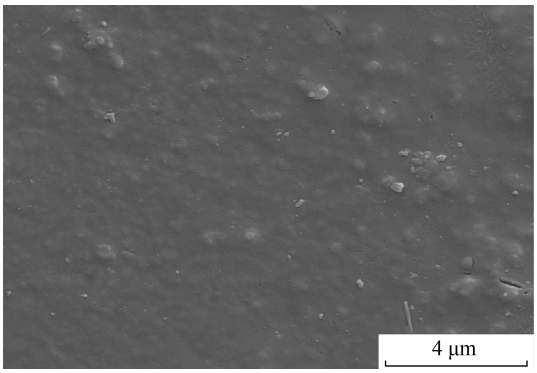
在膜制备过程中，直接涂覆溶胶形成分离层而无颗粒层，则会出现图 3 所示的情况：由于孔隙过大，溶胶涂覆时会过多地渗入孔隙之间而形成较厚的分离层，进而影响膜的通量；由于孔隙过大，分离层各处的机械强度存在差异，长时间环境压力的作用下可能会产生裂痕，进而影响膜的分离效果。



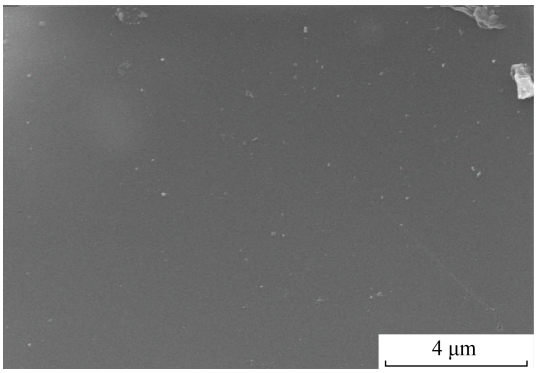
(a) α-Al_2O_3 support



(b) Particle layer



(c) Zr-BTESE layer

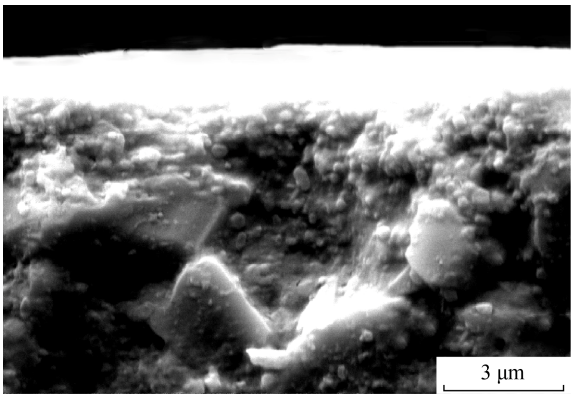


(d) BTESE layer

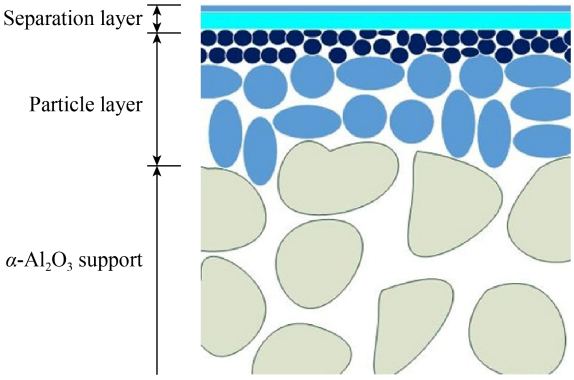
BTESE is 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane.

图 1 二氧化硅复合膜各涂层表面扫描电镜照片

Fig. 1 Scanning electron micrograph of each coating surface of silica composite membrane



(a) Cross-section image



(b) Schematic diagram

图 2　二氧化硅复合膜

Fig. 2　Silica composite membrane

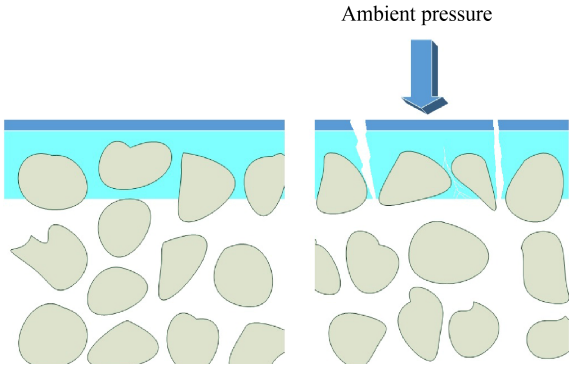


图 3　无颗粒层的膜结构特点

Fig. 3　Characteristics of membrane without particle layer

因此，构筑一个完善的颗粒层是制备二氧化硅复合膜的基础，也是稳定二氧化硅复合膜性能的重点之一。

分离层使用 2 种溶胶进行涂布，可划分为 2 层：一部分是由掺杂锆的 BTESE 溶胶涂布的硅锆层，另一部分则是单纯由 BTESE 溶胶涂布的有机硅层。硅锆层涂布于颗粒层之上，单纯地涂布 BTESE 溶胶可能会使得膜层在煅烧过程中因 2 层之间材料温度耐受性的差异而产生开裂，进而影响膜的性能。掺杂锆的 BTESE 溶胶中的锆则在 BTESE 水解缩合过程中加入整个二氧化硅网络结构之中，并以 Si—O—Zr 键的形式存在(如图 4 所示)。陈守刚等[16]利用密度泛函理论计算了 Si—O—Zr 的形成过程中各原子电荷变化情况，结果表明掺杂过程会引起桥氧的电荷分配变化，进而使得网络中局部键长改变。这些变化可能在整个网络结构中形成一定的畸变区，在热处理过程中能够起到吸收热应力的作用，从而提高了膜层的热稳定性，煅烧过程中不易开裂。有机硅层涂布于硅锆层之上，利用有机硅烷构筑的硅态网络所具有的疏水性来提高二氧化硅膜的水热稳定性。由于所涂材料基本相同，如果硅锆层已涂布地相对平滑完整，有机硅层一般是不会出现缺陷的。图 5 为 Zr-BTESE 与 BTESE 两膜层的能谱分析结果。从图 5 可以看出，在 2 膜层中 Si 与 Zr 的元素分布都是相对均匀的，证明了 2 膜层中整个网络结构的均一性，这是形成高性能分离层的必备条件。综上所述，分离层中硅锆层的涂布十分关键，是稳定二氧化硅复合膜性能的重点之一。

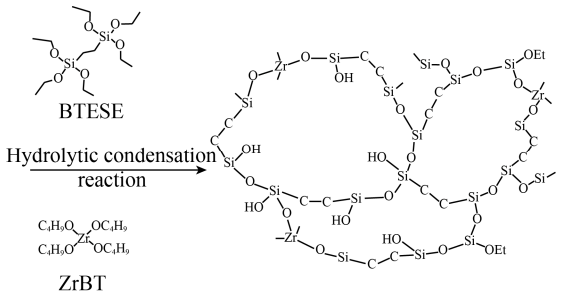


图 4　Zr 掺杂的 BTESE 的水解缩合反应

Fig. 4　Hydrolytic condensation reaction of Zr doped BTESE

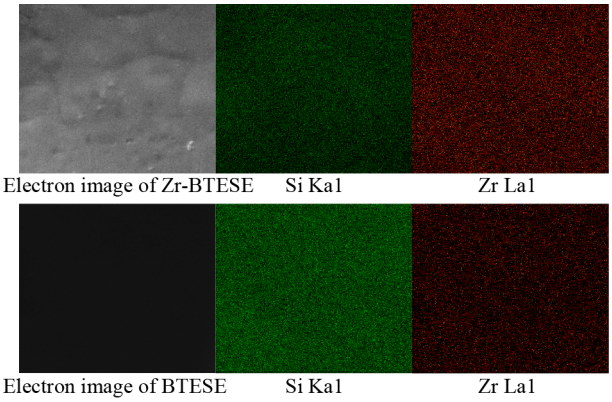


图 5　Zr-BTESE 与 BTESE 膜层的能谱分析结果

Fig. 5　Energy spectra images of Zr-BTESE and BTESE films

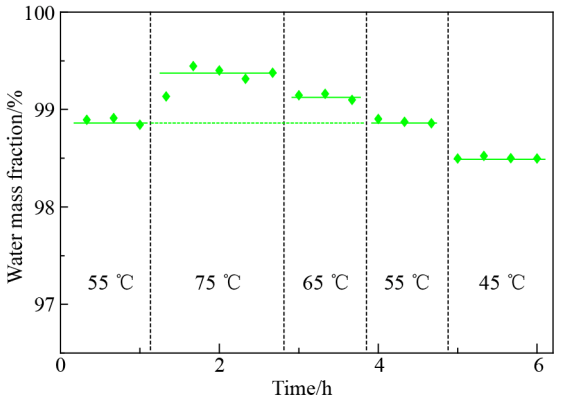
2.2　不同温度下的渗透汽化性能

使用二氧化硅复合膜对 85%异丙醇水溶液进行渗透汽化脱水，考察不同温度下的渗透汽化性能。

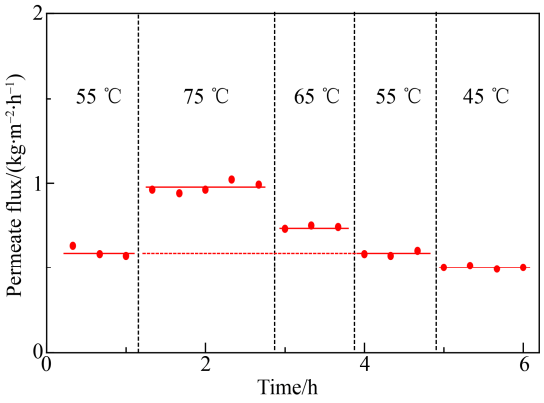
在渗透汽化过程中，将每次测定二氧化硅复合膜渗透汽化性能的时间间隔控制为 20 min，将渗透汽化操作温度在 45、55、65 及 75 ℃四个温度考察点之间切换并保持一定时间，结果见图 6。

从图 6 可以看出，在同一温度时间段内的多次测试中，二氧化硅复合膜的渗透通量和渗透侧含水率(质量分数)的测试结果基本都保持在同一水平，表明二氧化硅复合膜在同一温度下的渗透汽化性能是稳定的。对比不同温度下的测试数据，二氧化硅复合膜的通量和渗透液含水率都会随着温度的降低而减小。通量会随温度的降低而减小，这是由于温度降低会导致进料流蒸汽压的减小，进而导致膜分离驱动力的降低。渗透液含水率会随着温度的降低而减小，这是由于渗透过程中水和 IPA 的温度依赖性不同。随着温度的降低，IPA 的渗透系数比水的增加幅度更大，于是导致了渗透液含水率的降低。对比 55 ℃温度条件下的 2 个时间段内的测试数据可以发现，尽管在 2 个时间段之间进行了其他温度条件的性能测试，但所得测试结果仍保持一致，表明单纯的温度变化不会对二氧化硅复合膜的结构造成影响，证实了二氧化硅复合膜渗透汽化的可再现性，也佐证了数据的有效性。

在 GB/T34243-2017 规定的渗透汽化管式膜的测试温度 75 ℃时，膜的通量保持在 1.0 kg/(m^2·h)，渗透液含水率约为 99.4%，表明二氧化硅复合膜在标准渗透汽化操作温度是具有良好分离性能的。在相同操作条件下，T 型分子筛膜的渗透通量为 2.1~2.4 kg/(m^2·h)[17]，渗透液含水率约为 99.9%。对比 2 种膜的性能，二氧化硅复合膜的渗透通量远小于 T 型分子筛膜，渗透液含水率略低于 T 型分子筛膜。而渗透汽化性能的差异主要取决于 2 种膜的合成方式：T 型分子筛膜的合成方式是以水热合成促使晶种在载体表面生长直至形成连续的分子筛膜层，其过程在密闭环境中进行，人为影响因素极少；而二氧化硅复合膜是采用溶胶凝胶法在载体表面涂布溶胶并煅烧固化来形成膜层，从涂布到煅烧，外界影响因素较多。因此，二氧化硅复合膜为了保持膜层的连续致密只能通过多次涂覆来弥补缺陷，膜层就会相应地变厚，进而导致二氧化硅复合膜较低的通量。又由于二氧化硅复合膜是采用不同溶胶涂覆，煅烧次数的增加会加大不同膜层之间开裂的风险，与仅需水热合成 1~2 次的 T 型分子筛相比，渗透汽化性能略低也属于正常现象。



(a) Separation performance of the membrane at different temperatures



(b) Permeability of the membrane at different temperatures

图 6 不同温度下二氧化硅复合膜的渗透汽化性能

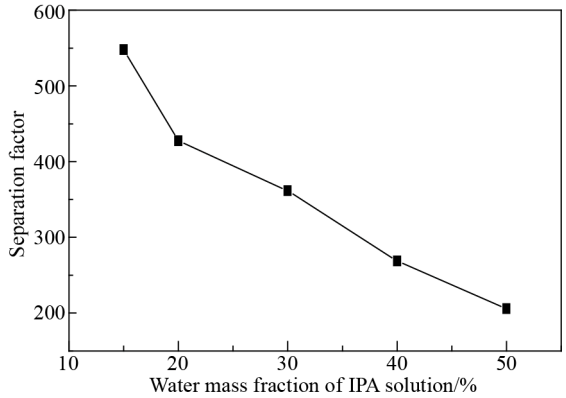
Fig. 6 Pervaporation performance of silica composite membrane at different temperatures

2.3 不同原液含水率下的渗透汽化性能

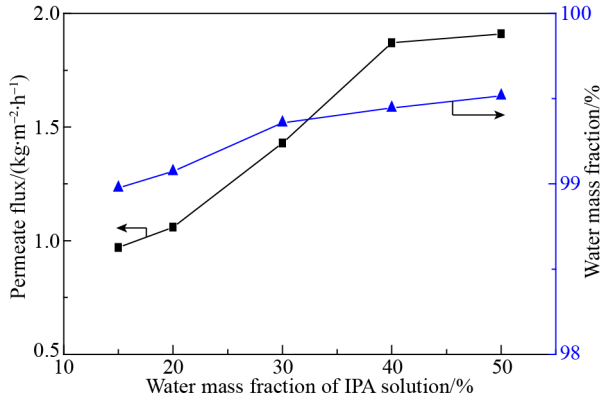
将 IPA 与水按不同比例配制成含水率为 15%、20%、30%、40%、50%的异丙醇水溶液，并在 75 ℃，用二氧化硅复合膜依次对不同含水率的异丙醇水溶液进行渗透汽化脱水性能测试，结果如图 7 所示。

由图 7 可见，随着异丙醇溶液含水率的增加，二氧化硅复合膜的通量和渗透液含水率均会随之提升，通量由 0.97 kg/(m^2·h)提升至 1.91 kg/(m^2·h)，渗透液含水率则是 98.976%~99.516%。这是由于在其它条件不变的情况下，同一膜面积所接触的分子量是不变的，当溶液中水的组分增加时，与同一膜面积接触的水分子会相应地增加，透过膜的水分子也会随之增加，通量和渗透液含水率自然也会有所提升。但从另一角度来看，由于渗透液含水率的提升幅度小于异丙醇溶液含水率的提升幅度，膜的分离因子随着异丙醇含水率的增加其实是逐渐减小的。当异丙醇溶液含水率从 15%增加至 50%时，分离因子则从 548 降至 206。综合考虑，二氧化硅复合膜

尽管在高含水率的溶液中会出现分离因子下降的情况，但其仍具备稳定的通量和符合分离要求的分离效果。因此二氧化硅复合膜应用于高含水率的有机溶剂渗透汽化脱水是可行的。



(a) Separation factor of the membrane under different water mass fraction conditions



(b) Permeability and separation performance of the membrane under different water mass fraction conditions

IPA is isopropyl alcohol.

图 7　不同含水率条件下二氧化硅复合膜的渗透汽化性能

Fig. 7　Pervaporation performance of silica composite membrane under different water mass fraction

2.4　耐酸性能测试

借鉴文献[4]所述的膜管酸处理方式，选用盐酸和乙酸来提供 2 种不同的酸性环境，测试二氧化硅复合膜酸浸期间的渗透汽化性能变化情况。结合膜材料性质，将盐酸与乙酸溶液的 pH 值都调节为 2.0，进行膜管酸浸实验。酸浸期间每次渗透汽化性能测试的工作温度都保持在 75 ℃，异丙醇溶液的含水率维持在 15%。

图 8 为在盐酸中进行酸处理的膜管的渗透汽化性能变化情况。测试所用膜管的初始通量为 1.67 kg/(m^2·h)，渗透液含水率为 98.374%。随着膜管酸浸时间的增加，其通量呈现出先下降后逐渐趋于稳定的变化趋势，最终大致稳定在 1.50 kg/(m^2·h)。而随着膜管酸浸时间的增加，渗透液含水率则呈现出先缓慢增加后趋于稳定的变化趋势，最终基本稳定在 98.500%。图 9 为在乙酸中进行酸处理的膜管的渗透汽化性能变化情况，测试所用膜管的初始通量为 0.93 kg/(m^2·h)，渗透液含水率为 98.894%。与在盐酸中酸处理的膜管性能变化类似，膜管的通量随着酸浸时间的增加，呈现出先下降后逐渐趋于稳定的变化趋势，最终大致稳定在 0.70 kg/(m^2·h)。渗透液含水率也是呈现出缓慢增加后趋于稳定的变化趋势，最终基本稳定在 98.990%。而出现上述情况的原因可能在于用于形成分离层的有机前驱体 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)。酸作为催化剂，在溶胶制备时是可以通过改变酸添加量来调控硅态网络结构大小最终控制膜的孔径的。而煅烧固化形成的膜的分离层中可能会出现部分缩合反应未进行彻底的部分，在酸性环境中，这些部分可以进一步完成缩合反应，使得整个膜层更加连续致密，进而就会出现通量下降和渗透液含水率提高的情况，当这些部分全部反应完毕后，通量和渗透液含水率就会逐渐稳定下来。

从 2 组实验结果来看，无论是在无机酸(盐酸)还是在有机酸(乙酸)所提供的酸性环境下(pH=2)，所制备的二氧化硅复合膜均能保持良好的渗透汽化性能，证实了其优异的耐酸性能，而在之前的研究中，T 型分子筛膜在 pH=3 的乙酸环境下膜结构就发生了破坏，丧失了分离性能；而在 pH=3 的硝酸环境下，T 型分子筛膜尽管仍保持了膜结构，但分离性能也明显下降[4]。因此，在耐酸性方面，二氧化硅复合膜是远远优于 T 型分子筛膜的。

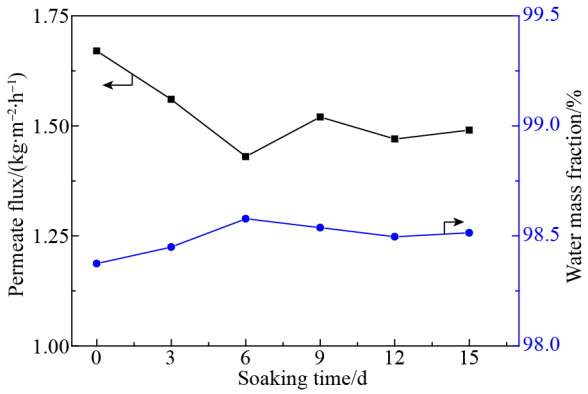


图 8　在 pH=2 的盐酸溶液中酸处理 15 d 的二氧化硅复合膜的渗透汽化性能变化

Fig. 8　Pervaporation performance of silica composite membrane treated with hydrochloric acid solution with pH=2 for 15 d

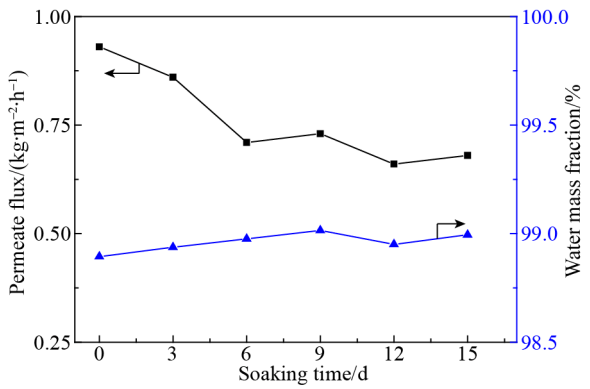


图 9 在 pH=2 的乙酸溶液中酸处理 15 d 的二氧化硅复合膜的渗透汽化性能变化

Fig. 9 Pervaporation performance of silica composite membrane treated with acetic acid solution with pH=2 for 15 d

3 结论

1) 选用 BTESE 为有机前驱体的同时引入过渡金属锆，以溶胶–凝胶法在 α-Al_2O_3 载体管上制备出用于渗透汽化的二氧化硅复合膜。膜层逐级构筑，联结紧密；膜面平滑致密，且无细小缺陷。

2) 制备的二氧化硅复合膜在 75 ℃，对含水率为 15%的异丙醇水溶液渗透汽化脱水，通量可达 1 kg/(m^2·h)，渗透液含水率最高可到 99.4%。在不同含水率的异丙醇溶液渗透汽化脱水测试中，二氧化硅复合膜也表现出良好稳定的性能。同时，对于长时间接触酸性环境，相较于 T 型分子筛膜，二氧化硅复合膜仍能保持性能不下降，具有优异的耐酸性能。

参考文献:

[1] 吴光, 黄素哲, 陈翠仙, 等. 渗透汽化膜技术在我国的工业化应用[C]//第二届中国膜科学与技术报告会, 北京, 2005: 500–503.
WU Guang, HUANG Suzhe, CHEN Cuixian, et al. Application of pervaporation membrane technology in industries in China[C]//2nd China Conference on Membrane Science and Technology, Beijing, 2005: 500–503.

[2] JYOTHI M S, REDDY K R, SOONTARAPA K, et al. Membranes for dehydration of alcohols *via* pervaporation[J]. J Environ Manag, 2019, 242: 415–429.

[3] 顾学红, 徐南平. 渗透汽化脱水分子筛膜的制备与应用研究[J]. 中国工程科学, 2014, 16(12): 52–58.
GU Xuehong, XU Nanping. Strategic Stud CAE (in Chinese), 2014, 16(12): 52–58.

[4] 刘宏瑞, 周志辉, 吴红丹, 等. 用于渗透汽化的 T 型沸石膜的耐酸性能[J]. 石油化工, 2018, 47(11): 1178–1183.
LIU Hongrui, ZHOU Zhihui, WU Hongdan, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 2018, 47(11): 1178–1183.

[5] VOS R M D, VERWEIJ H. Improved performance of silica membranes for gas separation[J]. J Membr Sci, 1998, 143(1): 37–51.

[6] TSURU T, WADA S, IZUMI S, et al. Silica–zirconia membranes for nanofiltration[J]. J Membr Sci, 1998, 149(1): 127–135.

[7] TSURU T, SHIBATA T, WANG J, et al. Pervaporation of acetic acid aqueous solutions by organosilica membranes[J]. J Membr Sci, 2012, 421/422: 25–31.

[8] HIROKI N, JING X, MASAKOTO K, et al. Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of hybrid silica membranes[J]. J Chem Eng Japan, 2018, 51(8/12): 732–739.

[9] 韦奇, 李健林, 宋春林, 等. 微孔二氧化硅膜的制备、氢气分离以及水热稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2004(1): 133–139.
WEI Qi, LI Jianlin, SONG Chunlin, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2004(1): 133–139.

[10] ASAEDA M, YANG J, SAKOU Y, et al. Porous silica-zirconia (50%) membranes for pervaporation of iso-propyl alcohol (IPA)/water mixtures[J]. J Chem Eng Japan, 2002, 35(4): 365–371.

[11] CASTRICUM H L, SAH A, KREITER R, et al. Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica[J]. J Mater Chem, 2008, 18(18): 2150–2158.

[12] KANEZASHI M, YADA K, YOSHIOKA T, et al. Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(2): 414–415.

[13] KANEZASHI M, KAWANO M, YOSHIOKA T, et al. Organic–inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(2): 944–953.

[14] NAGASAWA H, NIIMI T, KANEZASHI M, et al. Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes[J]. AIChE J, 2014, 60(12): 4199–4210.

[15] NAGASAWA H, NISHIBAYASHI M, KANEZASHI M, et al. Photo-induced sol–gel synthesis of polymer-supported silsesquioxane membranes[J]. RSC Advances, 2017, 7(12): 7150–7157.

[16] 陈守刚, 尹衍升, 王道平, 等. SiO_2 掺杂稳定 ZrO_2 界面 Si—O—Zr 键形成的量子化学研究[J]. 硅酸盐学报, 2004(6): 666–670.
CHEN Shougang, YIN Yansheng, WANG Daoping, et al. J Chin Ceram Soc, 2004(6): 666–670.

[17] 徐子雄, 周志辉, 吴红丹, 等. T 型分子筛膜的制备及异丙醇脱水应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 77–83.
XU Zixiong, ZHOU Zhihui, WU Hongdan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 77–83.