

疏水性陶瓷膜的制备及应用研究进展

邹采栋, 隋贤栋*

(华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 简要介绍了几种疏水性陶瓷膜的制备方法, 综述了疏水性陶瓷膜在分离过程中的应用。并对疏水性陶瓷膜的研究方向进行了展望。

关键词: 疏水性; 陶瓷膜; 制备; 分离

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0033-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.009

Research progress of preparation and application of hydrophobic ceramic membrane

ZOU Cai-dong, SUI Xian-dong*

(School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Preparation methods of hydrophobic ceramic membrane are introduced. The applications of hydrophobic ceramic membrane in separation field are reviewed. The development trends of hydrophobic ceramic membrane are proposed as well.

Key words: hydrophobic; ceramic membrane; preparation; separation

作为21世纪的高新技术之一,膜分离技术以其低温无相变操作、选择性好、低能耗、适应性强等优越性能受到各国政府和诸多行业的极大关注。根据膜表面特性,膜可分为疏水膜和亲水膜。疏水膜与水不润湿,水滴于其表面接触角大于 90° 。疏水膜由于其不与水润湿的特性已应用在石油化工、食品、生物制药、能源环保等领域^[1-7]。

传统的疏水多孔膜主要是采用疏水有机物为制膜材料,如PTFE、PVDF。这些有机材料具有天然的疏水性,成膜后便可直接应用。然而这些多孔有机膜大都存在一些问题,如PTFE多孔膜制备困难,成本高,不具备产业化优势;PVDF耐有机溶剂性能差,高温易软化,原料价格高。此外有机膜还存在不耐腐蚀、易老化、寿命短、易污染、清洗困难等问题,从而影响其应用。与有机膜相比,陶瓷膜具有化学稳定性好、热稳定性好、机械强度高、使用寿命长、清洗方便、抗微生物能力强等优点^[8-9]。然而制备多孔陶瓷膜的材料表面大多有羟基存在,使得多孔陶瓷膜天然具有亲水性,因此,为了兼顾陶瓷膜的优点及疏水特性,疏水性陶瓷膜的制备成为当前膜研究领域的热点^[10-12]。

1 疏水陶瓷膜的制备方法

当前可用于制备疏水性陶瓷膜的方法有溶胶-

凝胶法、化学气相沉积法、聚合物溶液沉积法、接枝聚合法等。

1.1 溶胶-凝胶法

目前溶胶-凝胶法主要应用于制备疏水 SiO_2 薄膜,其过程一般是以有机硅氧烷为前驱体,制备出疏水性 SiO_2 溶胶^[13-15]。将该疏水性溶胶涂于支撑体上,经热处理后可以制备得到疏水 SiO_2 膜。

Tsuru等^[14]将正硅酸乙酯(TEOS)与甲基三乙氧基硅烷(MTES)以1:1的比例混合,在碱性条件下缩聚得到 SiO_2 溶胶,在反应过程中MTES引入的 $-\text{CH}_3$ 基团与纳米 SiO_2 结合,制备得到具有疏水性的 SiO_2 溶胶。将疏水性 SiO_2 溶胶涂多孔 Al_2O_3 陶瓷管膜,400 $^\circ$ 烧结,制备出孔径为2~4 nm疏水纳滤陶瓷膜。Tsuru等将其应用于分离水和己烷,在操作压力为 1×10^5 Pa条件下其己烷通量最大可达27 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),而且分离得到己烷质量分数近乎100%。

1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法是将改性的前驱物在一定的温度和压力下,以气态形式与多孔陶瓷膜表面反应,从而改变膜的表面性质。

Miller等^[16]使用氟烷基三氯硅烷为改性试剂,将硅烷加热蒸发成气态,在 N_2 气氛下使其与190~200 $^\circ\text{C}$ 的干燥 Al_2O_3 陶瓷膜表面羟基发生化学接枝反应,在膜表面接枝了厚度为1.2~1.3 nm的分子

层,从而制备得到疏水性的 Al_2O_3 陶瓷膜。与未改性的 Al_2O_3 陶瓷膜相比,改性后的 Al_2O_3 陶瓷膜能更有效地分离甲苯-润滑油的混合体系。

化学气相法的优点是反应可控,但化学气相沉积法的装置比较复杂,操作过程中存在大量的载气、未反应的气态反应物及反应副产物需要处理,否则会带来一定的环境问题。

1.3 聚合物沉积法

这种方法是将聚合物直接沉积在多孔无机膜上,膜和聚合物之间主要靠物理作用力结合,通过沉积的聚合物改变膜表面性质。如 Bottino 等^[17]通过将 PTFE 乳液喷射沉积到多孔 Al_2O_3 陶瓷膜上获得 PTFE/多孔陶瓷膜。该疏水多孔膜与水接触角为 160° ,并且在 200°C 条件下其疏水性能够稳定存在。不过该膜的有机层和无机层主要是依靠物理作用力黏接,沉积在陶瓷膜上的 PTFE 可能存在易剥落的问题。

1.4 接枝聚合法

接枝聚合法主要是将改性单体的功能基团与陶瓷膜表面的羟基反应,陶瓷膜与改性单体以共价键连接到一起,从而达到改性的目的。目前研究较多的是采用有机硅烷作为疏水改性剂,将疏水性基团接枝到膜的表面从而达到改性的目的。Fang 等^[18]以氟硅烷(C_8)为改性试剂,将 Al_2O_3 中空纤维浸泡在质量分数为 2% 氟硅烷(C_8)乙醇溶液中 24 h, 100°C 干燥 6 h,浸泡、干燥重复 3 次,获得氟硅烷修饰的 Al_2O_3 中空纤维,经测量,修饰后的 Al_2O_3 中空纤维与水接触角为 130° ,液体渗透压 1.5×10^5 Pa。在溶液温度为 80°C 、真空侧压力为 4×10^3 Pa 条件下,用该膜对质量分数为 4% NaCl 水溶液进行真空膜蒸馏实验,其水通量高达 $42.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截盐率为 99.5%。Kujawa 等^[19]以不同链长的氟硅烷($\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$)对 TiO_2 陶瓷膜进行疏水改性,通过测量 TiO_2 陶瓷膜改性与水的接触角探究接枝时间及氟硅烷链长对疏水改性的影响,结果表明,随着接枝时间的延长,疏水改性的效果越好;链长为 C_6 、 C_{12} 的氟硅烷的疏水改性效果较好,其中 C_{12} 改性后的接触角可达 136° 。

接枝聚合法具有简单、易于操作、不需要特殊装置和仪器等优点,是目前制备疏水性陶瓷膜的主要方法。

2 疏水性陶瓷膜的应用

疏水陶瓷膜的相关研究早期主要集中在 H_2 分

离和有机溶剂分离方面。近年来,疏水性陶瓷膜应用于膜蒸馏和含水油液分离方向开始受到人们的关注并取得了一定的成果,展示出了良好的应用前景

2.1 在 H_2 分离的应用

微孔 SiO_2 膜具有抗腐蚀、耐高温、机械强度大、优异的 H_2 渗透性和选择性等特点,是最能接近工业应用的氢气分离材料之一,但却不能抵抗水蒸汽的侵蚀,水热稳定性差^[20]。长期暴露于水热环境下, SiO_2 膜吸附水汽继而会发生分解反应造成孔结构的崩坏从而导致 SiO_2 膜破裂形成缺陷,影响其气体渗透通量和分离效果^[21]。为了提高 SiO_2 膜水热稳定性,研究者对 SiO_2 膜进行疏水改性,并将其应用于氢气分离。Wei 等^[22]制备了三氟丙基改性的 SiO_2 膜,改性后 SiO_2 膜接触角为 $(115.0 \pm 1.2)^\circ$ 。在 200°C 条件下,测得该膜 H_2 的渗透通量达到了 $38.1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$,而 CO_2 渗透通量只有 $3.63 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$, H_2 对 CO_2 分离系数高达 10.5,远高于其努森扩散因子(4.69)。而后在 200°C 水蒸汽、压力为 1.2×10^4 Pa 的水热环境下使用 220 h,结果发现,此膜的 H_2 渗透率和 H_2 对 CO_2 分离系数基本保持不变。说明了 SiO_2 膜经三氟丙基疏水改性后,同时提高了其 H_2 渗透率、 H_2 对 CO_2 分离系数及水热稳定性。

2.2 在膜蒸馏过程中的应用

膜蒸馏技术是膜技术与蒸馏过程相结合的分选技术,其中疏水性的膜材料是实现膜蒸馏的必要条件之一。膜蒸馏过程中常用的膜为疏水性有机膜,如 PTFE、PVDF 膜。与有机膜相比,无机膜具有更好的热稳定性及化学稳定性。然而无机膜的亲水性却限制了其在膜蒸馏过程中得应用,因此一些研究者致力于开发适用于膜蒸馏过程的疏水无机膜。2004 年,Andr 等^[23]采用疏水陶瓷膜进行膜蒸馏实验,证实了疏水陶瓷膜应用于膜蒸馏过程的可行性。该实验以氟硅烷为改性试剂对孔径为 200 nm 的 Al_2O_3 膜、孔径为 50 和 200 nm 的 Zr_2O 膜进行疏水改性,将改性后的无机膜用于膜蒸馏盐水淡化实验,实验中孔径为 50 nm 的 Zr_2O 膜膜蒸馏实验结果最好,其通量为 $(126 \pm 5) \text{ L}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$,盐的截留率接近 100%。Ren 等^[24]对 Al_2O_3 多孔陶瓷膜接枝氟硅烷改性,获得与水接触角为 133° 的疏水性 Al_2O_3 多孔陶瓷膜,将其用于直接接触式膜蒸馏海水淡化过程,在 80°C ,NaCl 质量分数为 2% 的水溶液中,该膜截盐率为 99.5%,水通量为 $19.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。为了获得更大的通量,有些研究者制备出疏水性陶瓷中空

纤维并应用于膜蒸馏过程。如 Fang 等^[18]在真空侧压力 4×10^3 Pa 条件下,在温度 80°C 的 NaCl 质量分数为 4% 的水溶液中使用改性后的 Al_2O_3 中空纤维进行真空式膜蒸馏海水淡化实验,测得改性后 Al_2O_3 中空纤维水通量高达 $42.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截盐率为 99.5%。尚双银等^[25]在与 Fang 等同样条件下,采用疏水改性后的 ZrO_2 中空纤维进行真空式膜蒸馏海水淡化实验,水通量达到 $48.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截盐率为 99.7%。

2.3 在含水油液体体系分离中的应用

无机膜经疏水改性后可以获得稳定的疏水表面,在压力推动作用下,利用疏水无机膜的疏水性可分离出油中的水分实现水相和油相的分离。同时由于疏水改性的无机膜具有较强的抗水滴污染及渗透能力,在含水油液体体系的分离中能够保持稳定的高渗透通量和选择性。Gao 等^[26]通过在 $0.2 \mu\text{m}$ ZrO_2 陶瓷膜接枝十六烷基三甲氧基实现了对 ZrO_2 陶瓷膜的疏水改性。改性膜的表征结果证明,表面改性对膜表面形貌及孔径几乎没有影响。采用改性后的疏水膜处理油包水乳液时,在操作压力为 1×10^5 Pa 条件下,疏水改性 ZrO_2 膜的油液通量高达 $572.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而未改性 ZrO_2 膜的油液通量仅有 $286.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时疏水改性后, ZrO_2 膜对水的截留率由未改性前的 88% 提高至 98%。说明疏水性陶瓷膜在含水油液分离过程中具有更好的分离性能。Meng 等^[27]将三甲氧基硅烷接枝在具有纳米结构的多孔玻璃上获得接触角为 130° 的疏水亲油膜。实验发现,未改性的膜没有油水分离功能。改性后的疏水亲油膜 20°C 下分离煤油和水体系时,煤油能快速透过膜而水被完全截留,多次实验后膜也未被污染。

3 展望

从研究制备到实际的生产应用,疏水多孔陶瓷膜一直深受人们的关注。近年来,疏水性陶瓷膜的研究与开发均取得较大的进展。但是,疏水多孔无机膜仍未取得广泛的工业化应用,很多问题有待解决。以下 2 个方面需要特别关注。

(1) 疏水性能的稳定性的稳定性。目前通过接枝聚合法制备的疏水性陶瓷膜的疏水性能在大多数环境中都能表现出良好的长期稳定性,然而处于热强碱及热强酸条件下,膜表面和改性单体接枝的共价键遭到破坏,导致膜失去疏水特性^[28]。因此,如何提高疏水性的稳定,仍是目前值得深入探索的问题,这一问

题的解决有助于扩大疏水性陶瓷膜的应用范围。

(2) 新的膜制备方法。目前疏水多孔陶瓷膜制备过程中多涉及到昂贵的低表面能物质,同时生产周期长;所以需要开发出成本低廉、生产率高的制备技术,使疏水性陶瓷膜具备产业化优势。

参考文献

- [1] El-Bourawi M S, Ding Z, Ma R, *et al.* A framework for better understanding membrane distillation separation process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1/2): 4-29.
- [2] Kuhn J, Yajima K, Tomita T, *et al.* Dehydration performance of a hydrophobic DD3R zeolite membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321(2): 344-349.
- [3] Alkhdhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review [J]. *Desalination*, 2012, 287: 2-18.
- [4] Kullab A, Martin A. Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 76(3): 231-237.
- [5] Zhou Q, Wang L, Ma G, *et al.* Multi-stage premix membrane emulsification for preparation of agarose microbeads with uniform size [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(1): 98-104.
- [6] Wang P, Chung T. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 39-56.
- [7] Park N, Lee Y, Lee S, *et al.* Removal of taste and odor model compound (2,4,6-trichloroanisole) by tight ultrafiltration membranes [J]. *Desalination*, 2007, 212(1/2/3): 28-36.
- [8] 方宏. 高性能陶瓷多孔膜制备表征及膜蒸馏海水淡化应用研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [9] 刘典. 陶瓷膜疏水改性与真空膜蒸馏过程模拟研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [10] Koonaphadeelert S, Li K. Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 291(1/2): 70-76.
- [11] Kujawski W, Krajewska S, Kujawski M, *et al.* Pervaporation properties of fluoroalkylsilane (FAS) grafted ceramic membranes [J]. *Desalination*, 2007, 205(1/2/3): 75-86.
- [12] Kujawa J, Cerneaux S, Kujawski W. Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 11-19.
- [13] Yang H, Pi P, Cai Z, *et al.* Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(13): 4095-4102.
- [14] Tsuru T, Nakasuji T, Oka M, *et al.* Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO_2 membranes and application to nanofiltration of hexane solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 384(1/2): 149-156.
- [15] Ma Y, Kanazashi M, Tsuru T. Preparation of organic/inorganic hybrid silica using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane as co-precursors [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 53(1): 93-99.

1.3.1 水热法

水热法是以铁盐溶液为前驱体,在高温高压密封的水热条件下,铁离子经过水解、失水结晶、溶解、再结晶等一系列步骤,反应过程比较复杂,晶体颗粒大小不易控制,但是此法所得三氧化二铁颗粒纯度高,分散性好,成本低,目前此方法已可以制备出纳米线形、花形、多孔蜂窝形、纳米棒、空心球等多种形貌,应用于锂离子电池电极材料表现出良好性能^[17-19]。

1.3.2 溶剂热法

溶剂热法是将铁盐分散在有机溶剂中,然后利用水热的原理,通过化学反应制备三氧化二铁固体。Basavaraja 研究组^[20]用乙酰丙酮铁和过氧化氢在甲苯溶液中反应,然后将所得到的混合物在 160℃ 下溶剂热反应 8 h,取出反应釜,冷却至室温,将所得产物清洗数次,烘干,可以得到纳米级别的三氧化二铁。相比较于水热法,此法可以在较低温度下进行。

1.3.3 模板法

模板法是使用有机模板或是介孔材料等与铁的无机盐结合,铁离子通过化学反应沉淀在模板表面或模板的空隙位置,产生固定形貌,通过煅烧或化学溶解等手段去掉模板,即可得到形貌和颗粒大小可以控制的三氧化二铁。Wang 研究组^[21]采用丙三醇为软模板,将硫酸亚铁溶解于混合溶剂中(丙三醇和水质量比为 1:7),充分搅拌后在 120℃ 以上水热 1 h 以上,可以得到空心球形三氧化二铁,应用于锂

离子电池负极材料,表现出优秀的性能。

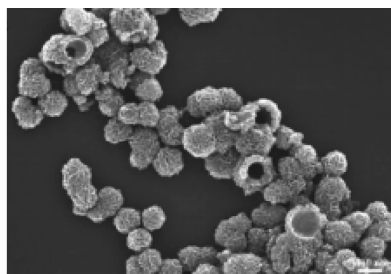


图1 球形中空三氧化二铁

2 包覆电极材料包覆方法

针对锂离子电池充放电过程中的体积效应、热效应、稳定性等原因,研究人员发现表面包覆是一种能够改进上述问题的简便有效的方法。该方法是在电极材料表面包覆一层薄而稳定的阻隔物,使电极材料与电解液分隔开,可有效提高材料热稳定性、结构稳定性、循环性和倍率充放电性。包覆方法主要有 2 类。①包覆电极薄膜,该法很难对所有粒子进行均匀包覆,包覆方法如射频磁控溅射法、等离子化学气相沉积法、脉冲激光沉积法等,目前对薄膜电极包覆方法较为昂贵,且不易于大量制备。②包覆电极材料,此法优点是所有粒子均可以被包覆,但是粒子之间的接触和电极的电子电导率会受到影响。此法操作比较简单,易于执行,十分适合大量生产。

(上接第 35 页)

[16] Miller J R, Koros W J. The Formation of chemically modified γ -alumina microporous membranes[J]. Separation Science and Technology, 1990, 25(13/14/15): 1257 - 1280.

[17] Bottino A, Capannelli G, Comite A, et al. Preparation and characterization of hydrophobic composite inorganic membranes for gas and vapour[J]. Procedia Engineering, 2012, 44: 748 - 750.

[18] Fang H, Gao J F, Wang H T, et al. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination via membrane distillation process [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 403/404: 41 - 46.

[19] Kujawa J, Rozička A, Cerneaux S, et al. The influence of surface modification on the physicochemical properties of ceramic membranes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 443: 567 - 575.

[20] 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, 19(1): 133 - 139.

[21] Imai H, Morimoto H, Tominaga A, et al. Structural changes in sol-gel derived SiO₂ and TiO₂ films by exposure to water vapor[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 10(1): 45 - 54.

[22] Wei Q, Wang F, Nie Z, et al. Highly hydrothermally stable microporous silica membranes for hydrogen separation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(31): 9354 - 9359.

[23] Andr Larbot L G S K, Kujawski W. Water desalination using ceramic membrane distillation[J]. Desalination, 2004, 168: 367 - 372.

[24] Ren C, Fang H, Gu J, et al. Preparation and characterization of hydrophobic alumina planar membranes for water desalination [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 723 - 730.

[25] 尚双银, 方宏, 任春雷, 等. 膜蒸馏海水淡化用疏水性钪稳定氧化铝中空纤维膜的制备与表征[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 393 - 397.

[26] Gao N, Li M, Jing W, et al. Improving the filtration performance of ZrO₂ membrane in non-polar organic solvents by surface hydrophobic modification[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1/2): 276 - 283.

[27] Meng T, Xie R, Ju X, et al. Nano-structure construction of porous membranes by depositing nanoparticles for enhanced surface wettability[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427: 63 - 72.

[28] 柯威, 高能文, 李梅, 等. 疏水性 Al₂O₃ 膜表面的化学稳定性 [J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2010, 32(6): 45 - 49. ■