

聚合物/无机纳米粒子复合膜在气体分离中的研究进展

王 知 张诗洋 蔡铭威 卢小闯 刘屹东* 闵永刚*

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510006)

摘 要 由于聚合物膜具有可高度设计、机械性能好、易于加工等优点,是理想的气体分离材料。然而,聚合物膜在气体选择性和渗透性方面存在平衡限制,在聚合物中引入纳米粒子是提高气体分离性能的一种有效手段。本文基于聚合物/无机纳米粒子复合膜在气体分离领域的研究现状,重点阐述了零维纳米粒子(二氧化硅、二氧化钛)、一维纳米粒子(碳纳米管)、二维纳米粒子(氧化石墨烯、二维过渡金属氧化物)、三维纳米粒子(金属有机骨架、沸石)对气体分离性能的影响,并展望了聚合物复合分离膜的发展趋势,为未来高效分离膜的研发提供参考。

关键词 聚合物 纳米粒子 气体分离 选择性 渗透性

Research Progress of Polymer/Inorganic Nanoparticle Composite Film for Gas Separation

Wang Zhi, Zhang Shiyang, Cai Mingwei, Lu Xiaochuang Liu Yidong*, Min Yonggang*

(School of materials and energy, Guangdong University of technology, Guangzhou, Guangdong, 510006)

Abstract Polymer membranes are considered to be ideal materials for gas separation technology due to the strong designability, excellent mechanical properties and simple processing. However, polymer membranes often suffer a trade-off between permeability and selectivity. To overcome this limitation, incorporation of inorganic nanoparticle into membranes is one of effective ways to improve the gas separation performance of membranes. According to the research status of polymer/inorganic nanoparticle composite film in the field of gas separation, zero-dimensional nanoparticles (silicon dioxide and titanium dioxide), one-dimensional nanoparticles (carbon nanotubes), two-dimensional nanoparticles (graphene oxide and two-dimensional transition metal oxides), three-dimensional nanomaterials (metal-organic frameworks and molecular sieves) are described emphatically in this article. Finally, the development prospect of polymer/inorganic nanoparticle composite membranes in gas separation is forecasted, which provides a reference for the research and development of high-efficiency separation membranes in the future.

Keywords Polymers, Nanoparticles, Gas separation, Selectivity, Permeability

节能环保的分离方法已经成为当前气体分离的研究热点,相比于传统的液体吸收法和固体吸附法,膜分离技术不需要相变和较高的温度或者压力^[1,2],是一种“绿色”的新型分离技术。自从 20 世纪 70 年代以来,研究工作者对大多数聚合物膜的气体分离性能进行了研究,结果表明都存在 trade-off 效应,即选择系数高的膜,透气系数就低;选择系数低的膜,透气系数就高,也称为罗伯逊上限^[3]。因此,要得到选择

系数和透气系数都比较高的膜材料,制备混合基质膜(MMMs)是一个潜在的发展方向。聚合物膜易于制造,具有高度可设计性和优异的机械性能,是气体分离技术的首选。然而其受渗透性和选择性的平衡限制,引入填料使其均匀分布在聚合物基质中,从而提高气体分离性能是一种非常有效的方式。纳米材料因其较小的尺寸和较大的比表面积,使得其在某些方面具有特殊的性质,通过引入纳米粒子可以使聚合

* 联系人,刘屹东 E-mail: zlla@foxmail.com;闵永刚 E-mail: ygmin@gdut.edu.cn

广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队项目(2016ZT06C412)资助

2022-07-05 收稿,2022-09-28 接受

物膜获得更优异的气体分离性能。目前,多种纳米材料可用于 MMMs 的制备,制备方法主要包括共混、原位聚合以及溶胶凝胶法^[4,5]。本文将纳米材料的维度分为:零维、一维、二维、三维,不同维度和形貌的纳米粒子对气体分离膜性能产生的影响是不同的。

1 聚合物/零维纳米粒子 MMMs

零维纳米粒子通常致密无孔,最初研究者认为在聚合物中加入无孔填料会降低渗透性,而对选择性影响不大^[6,7],这是因为添加无孔的填料会阻碍气体的扩散途径。但 Moaddeb 等^[8]研究

发现,当二氧化硅粒子引入到致密的 6FDA-IPDA (poly (hexafluoro dianhydride-isopropylidene dianiline))膜时, O₂/N₂ 的选择性增加的同时 O₂ 的渗透性也增加,这是由于零维填料由于其活性较强以及与聚合物之间的强相互作用,使聚合物链间自由体积减小,提高 MMMs 的选择性;另一方面,由于界面、吸附位点的增加,分子间的相互作用增强,使得气体溶解度上升,渗透性增加,因此零维纳米粒子在气体分离领域的应用也得到了关注。目前,用于气体分离的零维纳米粒子主要有二氧化硅和二氧化钛,零维纳米粒子对 MMMs 的气体分离性能的影响见表 1。

表 1 零维纳米粒子 (SiO₂、TiO₂) 基 MMMs 的气体分离性能

Tab. 1 Gas separation performance of MMMs based on zero dimensional mamc particles (SiO ₂ , TiO ₂)								
复合膜	纳米粒子 掺入量/%	渗透性/Barrar				选择性		
		O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PSF/SiO ₂ ^[11]	0	1.4	6.3	0.24	0.22		5.6	29
	0.20	5.0	19.7	1.12	1.10		4.5	18
Pebax/SiO ₂ ^[13]	0	5.84	122	1.71		71	3.4	
	19	8.74	205	2.73		75	3.2	
	27	11.3	277	3.52		79	3.2	
PVA/TiO ₂ ^[16]	0	2.53	10.4	1.5		6.97	1.69	
	20	2.15	7.0	0.8		8.75	2.69	
	40	2.19	6.4	1.19		5.38	1.84	
PI/TiO ₂ ^[19]	0	0.16		0.023	0.018		9.3	
	25	0.71		0.075	0.099		9.5	

1.1 二氧化硅

纳米 SiO₂ 粒子在工业上通常作为无机填料来增强高分子材料的机械性能或物理化学性能^[9],同时因为其活性较强,与基体膜的相互作用和气体分子间的相互作用^[10],使得其在气体分离领域也得到应用。Ahn 等^[11]通过在聚砜 (PSF) 中引入无孔纳米 SiO₂ 颗粒制备玻璃态聚砜 MMMs。结果表明,由于低效的链堆积以及在聚合物和 SiO₂ 簇之间的界面处存在额外的空隙体积而导致自由体积增加,因此,随着 SiO₂ 含量的增加,PSF 膜的渗透性明显提高。

然而,在聚合物中引入纳米粒子容易引起其发生团聚,从而达不到 MMMs 预期的效果,因此 Morteza 等^[12]利用溶胶-凝胶法制备了乙烯-乙酸乙酯 (EVA)/SiO₂ 复合共聚物膜。随着 SiO₂ 含量的增加,所有气体的渗透性显著增加,且 CO₂ 相对于其他气体的选择性增加。气体渗透性的增加是由于气体在杂化膜中的扩散率和溶解度的增加,因此在气体通过杂化膜的渗透过程中, SiO₂ 颗粒在聚合物中的掺入占主导地

位。Kim 等^[13]采用溶胶-凝胶法通过正硅酸乙酯 (TEOS) 的原位聚合制备了聚醚嵌段酰胺 (Pebax) 和 SiO₂ 的有机-无机杂化膜。在 25℃、85℃ 时, CO₂ 的渗透性分别为 205 和 507 Barrer, CO₂/N₂ 的选择性分别为 72、44。这是由于 CO₂ 分子和 SiO₂ 区域之间的强相互作用、Pebax 中聚酰胺嵌段额外的吸附位点和有机/无机界面的增加。

Hibshman 等^[14]采用溶胶凝胶法制备了以四甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷为前体、22.5% 硅含量的 6FDA/6FPDA/DABA (6FDA = 4,4'-(六氟异丙基)二酞酸酐, 6FPDA = 4,4'-(六氟异丙基)二苯胺 (6FPDA); DABA = 3,5-二氨基苯甲酸) 复合膜,经退火处理,在膜中形成了 SiO₂ 网络。两者均表现出 CO₂ 渗透性和 CO₂/CH₄ 选择性的增加。这是由于自由体积分布的变化和分子链末端局部节段流动性的增强;另一方面,膜在退火过程中交联度增加,由于局部分子运动,扩散系数增加,表明聚合物-二氧化硅界面在分离过程中起着重要作用。

1.2 二氧化钛

因 TiO₂ 对 CO₂ 良好的亲和力^[15],引入聚合物膜后对 CO₂ 的吸附能力比传统的聚合物薄膜高出数倍。Ahmad 等^[16]通过引入 TiO₂ 开发了聚乙烯醇 (PVA) 纳米复合膜,当 TiO₂ 添加量为 20 (wt) %时,H₂/CO₂ 和 CO₂/N₂ 的选择性分别提高了 23%和 26%。Sun 等^[17]利用 Cardo 聚酰亚胺 (PI) 和 TiO₂ 纳米粒子制成 MMMs。TiO₂ 添加量为 24 (wt) %时,复合膜的 O₂ 渗透性为 4.5Barrer, O₂/N₂ 分离系数为 15.8,分别是纯 PI 膜的 9.4 倍和 4.6 倍。这是由于膜的形态受到 TiO₂ 颗粒强烈的影响,并且 TiO₂ 表面和聚合物的兼容性差,导致在 Cardo PI 基体中形成纳米通道,这些通道对一定的动力学直径敏感,并为气体渗透提供了“高速路”。

Hu 等^[18]通过溶胶-凝胶法基于氟化聚酰胺-酰亚胺聚合物基体和 TiO₂ 纳米粒子成功制备复合膜。与相应的纯膜相比,纳米复合膜具有更致

密和更刚性的结构。在气体 (如 CO₂、H₂) 和 TiO₂ 区域之间似乎存在特定的分子间相互作用,即使在 TiO₂ 体积浓度非常低的情况下,复合膜也显示出对特定气体较高的选择性。Du 等^[19]通过在 PI 溶液中引入钛酸四丁酯 (TBT) 作为 TiO₂ 的前体来制备纳米复合膜。在基质和 TiO₂ 组分之间存在氢键的强相互作用,PI/TiO₂ 复合膜具有比纯 PI 更好的性能。

2 聚合物/一维纳米粒子 MMMs

一维纳米材料是指线形或管状的材料,由于其较高的长径比在增强材料中得到广泛应用。一维纳米结构能防止聚合物基体材料在水平方向的堆叠,从而提高聚合物基质的自由体积,增加膜中气体渗透性。此外,由于自身对 CO₂ 良好的吸附能力,也能增强膜的气体分离性能^[20,21],一维纳米粒子基 MMMs 的气体分离性能见表 2。

表 2 一维纳米粒子 (CNTs) 基 MMMs 的气体分离性能
Tab. 2 Gas separation performance of one-dimensional nanoparticles (CNTs) based MMMs

复合膜	纳米粒子 掺入量/%	渗透性/Barrer				选择性		
		O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
Pebax/MWNT ^[26]	0	4.69	55.85	1.39		40.2	3.4	
	2	8.61	329.7	4.20		78.6	2.1	
	5	12.03	262.1	4.48		58.5	2.7	
PC/MWNTs ^[27]	0		3.64	0.34	0.17	10.7		21.41
	10		12.79	0.61	0.42	30.45		30.45
PC/PEG/MWNTs ^[27]	0		4.27	0.15	0.16	28.47		26.68
	10		20.32	0.39	0.57	52.10		35.64
BPPOdp/SWNTs ^[28]	0		78	2.6		30		
	5		123	4.3		29		
BPPO/SWNTs ^[29]	0		91.7	4.2		21.8		
	5		134.9	6.3		21.4		

碳纳米管 (CNTs) 是具有完美六边形结构的典型一维纳米材料,有许多优异的力学、电学和化学性能^[22],常用的碳纳米管分为单壁 (SWNTs) 和多壁 (MWNTs) 两类 (见图 1 所示),两者都具有高的长径比^[23]。原位聚合将反应性单体与纳米粒子在分散相均匀分散,是为了使反应单体填充到纳米层中,让其在层间发生聚合反应^[24],因此原位聚合法可以改善纳米材料与聚合物基体之间的界面相互作用。Sun 等^[25]采用原位聚合法制备了 PI/MWNTs 的 MMMs。MWNTs 掺入量为 3 (wt) %时,CO₂ 渗透系数增加了 292%,CO₂/N₂ 选择性增加了 145%,CO₂/CH₄ 选择性增加了 144%。Murali 等^[26]研究了 MWNT/Pebax-1657

膜的气体分离性能,发现 CO₂ 渗透性增加,并且在 MWNTs 掺入量为 2 (wt) %时渗透性达到最大,CO₂/N₂ 选择性从 83.2 增加到 162。这是因为与 N₂ 相比,MWNTs 对四极矩 CO₂ 具有更高的亲和力。

MWNTs 经过功能化后可以进一步提高其在聚合物基质中的分散均匀性。Moghadassi 等^[27]用溶液浇铸法制备了聚碳酸酯 (PC)/MWNTs/聚乙二醇 (PEG) 复合膜,在 PC 的 MMMs 制备中使用功能化羧基多壁碳纳米管 (C-MWNTs) 代替原始多壁碳纳米管 (R-MWNTs) 获得了更好的性能,将 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 选择性分别从 25.45、19.24 提高到 27.38、25.42。对于 PC/PEG/

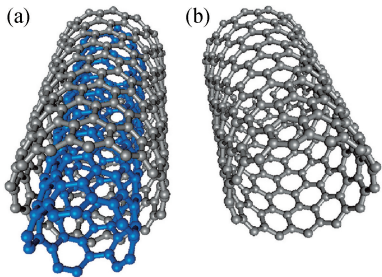


图 1 (a) 多壁碳纳米管 (MWNTs); (b) 单壁碳
纳米管 (SWNTs)^[23]

Fig. 1 (A) Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs);
(b) Single-walled carbon nanotubes (SWNTs)^[23]

C-MWNT 共混 MMMs, CO₂/CH₄ 选择性最高增加到 35.64。CO₂ 渗透性的提高再次证明了它的极性性质,并且它还具有较小的动力学直径,这表明与其他气体相比,CO₂ 具有更好的扩散和吸附。

Cong 等^[28] 分别用 SWNTs 和 MWNTs 与 2,6-二苯基-1,4-苯醚 (BPPodp) 形成聚合物纳米复合膜。与纯聚合物膜相比,此 MMMs 具有更高的 CO₂ 渗透性,CO₂/N₂ 选择性差别不大。CO₂ 渗透性随着 CNT 含量的增加而增加,在 9 (wt)% SWNTs 时达到最大值 155Barrer,而在 5 (wt)% MWNTs 时达到最大值 148Barrer。原始 CNT 能增强透气性是因为在 CNT 周围形成了纳米间隙,因此 SWNTs 比 MWNTs 在增加气体渗透性方面更有效。Chi 等^[29] 制备了溴代聚苯醚 (BPPO)/CNT 复合膜,研究发现,CNT 在增强聚合物膜拉伸强度和渗透性方面非常有效。与相应的纯聚合物膜相比,纳米复合膜具有更高的 CO₂ 渗透率,但 CO₂/N₂ 选择性相似。当 SWNTs 和 MWNTs 质量分数均为 5% 时,膜的拉伸模量分别提高了 63% 和 50%,CO₂ 透过性也分别提高了 47% 和 14%。在低 CNT 浓度下,CO₂ 渗透性随着 CNT 含量的增加而提高,而 CO₂/N₂ 的选择性保持不变。

在聚合物膜中适量掺入 CNT 可以提高膜的机械强度和渗透性,同时又不影响膜的气体分离系数;并且 SWNTs 比 MWNTs 在增加气体渗透性方面更加有效。

3 聚合物/二维纳米粒子 MMMs

二维材料具有超薄的表面,高的纵横比,优异的机械性能和热稳定性能^[30],在气体分离领域得到广泛的应用,尤其是二维纳米粒子的层状结构能在 MMMs 中有效地堆叠,形成气体分子曲折的

传输路径,从而实现气体的选择性筛分^[31,32]。目前,常用的二维纳米粒子有石墨烯、氧化石墨烯 (GO)、二维过渡金属氧化物等。二维纳米粒子基 MMMs 的气体分离性能见表 3。

表 3 二维纳米粒子 (GO、MXene) 基 MMMs 的气体分离性能

Tab. 3 Gas separation performance of two-dimensional nanoparticle (GO, MXene) based MMMs

复合膜	纳米粒子掺入量/%	渗透性 /Barrer	选择性	
		CO ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
PI/GO ^[35]	0	44.7	40	20
	0.5	21.4	51	32
				91
Pebax/GO ^[36]	0.1	100		91
PEBA/GO ^[37]	0.1	110		80
ImGO/Pebax ^[39]	0.8	64	90.3	
	0.8	69.5	96.9	
	0.8	76.2	105.5	
MXene/Pebax ^[41]	0.15	21.6		72.5
Ti ₃ C ₂ T _x /Pebax ^[42]	0	986.9		32.1
	0.05	1986.5		41.8
MXene/PEG ^[43]	25	1626.9	27.8	32.1
m-MXene/Pebax ^[44]	0.5	86.22		104.85

3.1 氧化石墨烯

GO 作为石墨烯的一种衍生物,具有多种含氧官能团(如-OH、-C-O-C-、-COOH 等),可以在聚合物基体中提供多种相互作用的位置,增加膜对其他气体 CO₂ 的亲合力^[33,34]。权凯栋^[35] 制备了 PI/GO 的 MMMs。在 35℃、3×10⁵Pa 时,PI-GO 膜的 CO₂ 渗透性从 47.7Barrer 下降至 21.4Barrer,但 CO₂/CH₄ 的分离性从 40 提升至 51,CO₂/N₂ 的分离性从 20 提升至 32。Shen 等^[36] 将 GO 掺杂到 Pebax 聚合物中制备 MMMs,能明显提高 CO₂ 的气体渗透性,这是由于纳米片和交联 Pebax 聚合物之间的明显氢键作用。MMMs 的 CO₂ 渗透性提高到了 100Barrer,CO₂/N₂ 选择性提高到了 91。GO 膜的横向尺寸会显著影响膜的微观结构(如图 2 所示)和物理化学性能。随着 GO 横向尺寸的增大,聚合物链的流动性受到限制。此外,大尺寸的 GO 会使得在膜中的分散性较差,导致气体阻隔效应。经过优化,获得了含 0.1 (wt)% GO 片的 GO/PEBA 膜,其表现出优异且稳定的 CO₂/N₂ 分离性能,CO₂ 渗透性为 110Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 80。优化后的 GO/PEBA MMMs 具有选择性的气体通道,有望在 CO₂ 捕集方面获得实际应用^[37]。

当 GO 的掺入量变大时,GO 会限制其在聚合物中的分散性以及影响链的流动性,降低杂化

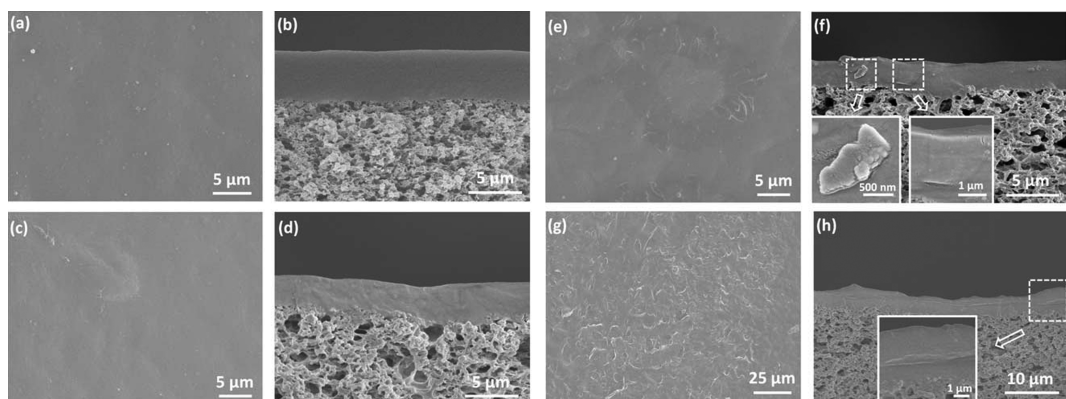


图 2 纯 PEBA、GO-S-PEBA、GO-M-PEBA、GO-L-PEBA (GO 尺寸: S: 100~200nm, M: 1~2μm, L: 5~10μm) 的表面 FESEM 图 (a, c, e, g) 和截面 FESEM 图 (b, d, f, h) [37]

Fig. 2 Surface FESEM diagrams ((a), (c), (e), (g)) and cross-sectional FESEM diagrams ((b), (d), (f), (h)) of pure PEBA, GO-S-PEBA, GO-M-PEBA, GO-L-PEBA (GO size: S: 100~200nm, M: 1~2μm, L: 5~10μm) [37]

膜的自由体积,所以需对 GO 进行改性。Wu 等^[38]以 PEG 改性过的 GO 为掺杂剂制备了 PI/GO 杂化膜,含有 GO 的膜具有很强的表面极性和较高的自由体积,从而提高了膜的分离性能。随着改性 GO 含量的增加,杂化膜的 CO₂ 气体渗透性开始增加,改性 GO 的最佳含量为 3.0 (wt)%。Dai 等^[39]通过将咪唑功能化氧化石墨烯 (ImGO) 浸渍到 Pebax 基体中制备了一种新型的 MMMs。ImGO 的加入改善了 CO₂ 的分离性能,CO₂/N₂ 的选择性比纯膜提高了 46%。0.8 (wt)% ImGO 的 MMMs 表现出最佳的性能,CO₂ 渗透性为 64.0Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 90.3。ImGO/Pebax MMMs 在 CO₂ 分离性能方面有明显改善。

3.2 二维过渡金属氧化物

二维过渡金属氧化物 (MXene) 是一类由几个原子厚度的过渡金属碳化物、氮化物或者碳氮化物构成的二维无机化合物,由于其优异的物理化学性能在气体分离等领域得到了广泛的应用^[40]。Ding 等^[31]研究了具有纳米通道的层状堆叠 MXene 膜,如图 3 所示,MXene 纳米片上丰富的表面端基有利于提高气体分离性能,能使 H₂ 渗透性达到 2200Barrer,H₂/CO₂ 选择性为 160,性能优良。

但 MXene 材料也存在明显的缺陷,机械强度不足,若将其作为无机填料引入聚合物能有效的避开这一缺陷。Liu 等^[41]通过湿法刻蚀法合成 MXene 纳米片,并制备了 MXene/Pebax-MMMs。结果表明,杂化膜的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性同时提高,MXene 含量为 0.15 (wt)% 时,CO₂ 渗透性为 21.6Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 72.5。由于 MXene 纳米片的原子厚度和微米级横向尺寸,

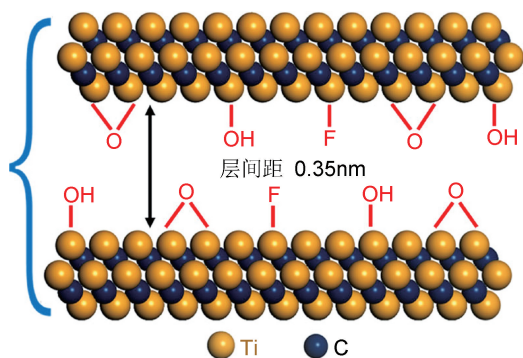


图 3 MXene 的结构示意图^[31]

Fig. 3 Schematic diagram of MXene structure^[31]

在膜内产生 2D 通道,促进了气体传输。同时,优先吸附 CO₂ 的 MXene 纳米片也增强了选择性传输。Shamsabadi^[42]等将 2D Ti₃C₂T_x-MXene 纳米片嵌入 Pebax® -1657 中制备了 MMMs。Ti₃C₂T_x 的良好分散性和其对 Pebax 形态的调节提高了 CO₂ 的渗透性,Ti₃C₂T_x 多层膜提供的 CO₂ 选择性通道,实现了快速的气体传输和分离。Luo 等^[43]制备了亲 CO₂ MXene/PEG 膜。由于 PEG 亲 CO₂ 特性和 MXene 的纳米通道,制备的 MXene/PEG 膜在分离 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 时表现出良好的 CO₂ 渗透性和选择性。对于 25 (wt)% MXene/PEG MMMs,CO₂ 渗透性为 1626.99Barrer,CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的理想选择性分别为 32.18 和 27.84。Guan 等^[44]将 Ti₃AlC₂ 蚀刻制备多层 MXene (m-MXene),合成了 m-MXene/Pebax 的 MMMs。结果表明,MMM 的性能得到了增强:含 0.5 (wt)% m-MXene 的 MMMs 表现最好,CO₂ 渗透性为 86.22Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 104.85,与原始 Pebax 相比,分别提高了 15.1% 和 67.6%,超

过了 Robeson 上限。基于以上研究,MXene 具有未来在聚合物膜中实际应用的潜力。

4 聚合物/三维纳米粒子 MMMs

三维纳米粒子具有三维结构,将其引入聚合

物膜可形成三维框架,有效提高气体分子的传输路径,增强其渗透性。常见的三维纳米材料有金属有机骨架(MOFs)、沸石等^[45]。掺杂了三维纳米粒子的 MMMs 的气体分离性能见表 4。

表 4 三维纳米粒子(MOF、沸石) MMMs 的气体分离性能

Tab. 4 Gas separation performance of 3D nanoparticles (MOF, zeolite) MMMs

复合膜	纳米粒子 掺入量/%	渗透性/Barrer		选择性		
		CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /N ₂
ZIF-8/Matrimid® MMMs ^[50]	0			42.14	2.58	
	60			80.11	7.01	
交联 PDMC ^[56]		57.5		37.1		
改性交联 PDMC/SSZ-13 ^[56]		89		47		
PI ^[57]	0	8.34	6.86	1.22		38.3
PI/TAP ^[57]	1/0.21	0.194	0.0023	84		86.6
PI/4A/TAP ^[57]	1/0.43/0.21	0.185	0.0003	617		102
PI/13X/TAP ^[57]	1/0.43/0.21	0.64	0.0048	133		74
PEBA-zeolite13X ^[58]	20	194.12				56.5
PI ^[60]		32.5				
PI/MFI ^[60]		54				

4.1 金属有机骨架

MOFs 是通过强键(网状合成)将无机和有机单元连接起来而形成的。在 MOFs 材料中,金属或金属氧化物与有机基团共价结合,形成 3D 框架,如图 4 所示,金属与有机配体的结合是无限的,由此产生了无数的 MOFs 结构^[46]。同 MXene 材料一样,MOFs 本身也可以成膜,具有良好的气体分离性能^[47,48]。

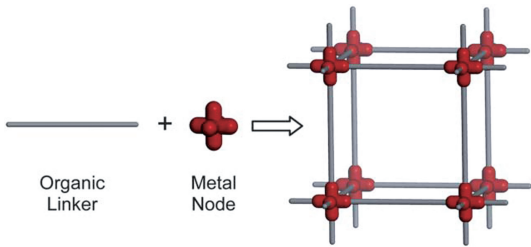


图 4 MOFs 结构组成示意图^[37]

Fig. 4 Schematic diagram of MOF structure^[37]

MOFs 作为 MMMs 中嵌入的粒子,因其超高的孔隙率、良好的热稳定性以及与聚合物更好的相容性等优点使其在过去的二十年中引起了科学界的关注^[49]。Ordonez 等^[50]制备了用于气体分离的 ZIF-8/Matrimid MMMs,随着 ZIF-8 含量增加到 40%,H₂、CO₂、O₂、N₂、CH₄、C₃H₈ 的渗透性增加。然而,随着掺入量的继续增加,所有气体的渗透性降低,选择性上升,此时 ZIF-8 在气体分离中开始起主导作用。Shahid 等^[51]分别将三种不同

MOFs(MIL-53(Al)、ZIF-8 和 Cu₃BTC₂)分散在 Matrimids®-PI 中制成 MMMs。在三种 MOF-MMMs 中,掺 Cu₃BTC₂ 的膜表现出最高的选择性,而基于 ZIF-8 的膜的渗透性最高。与纯膜相比,低压气体分离显示 MOF-MMMs 的 CO₂ 渗透能力和 CO₂/CH₄ 选择性增强,而在高压下这种改善变得更加显著。因为在高压下,天然 Matrimids®-PI 发生溶胀,而在 MMMs 中,MOF 颗粒限制了聚合物链的流动性,延迟了 CO₂ 诱导的溶胀,使其在高压下也表现出良好的分离性能,显示出其在广泛的新兴高压能源应用中的潜力。

Ahmad 等^[52]合成了铅基 MOFs 纳米粒子,UiO-66 和两种粒径小于 50nm 的衍生物 UiO-66-NH₂ 和 UiO-66-NH-COCH₃,将其加入聚合物 6FDA-DAM 中,制成 MMMs。掺加 14(wt)% UiO-66 可将膜的 CO₂ 渗透性显著提高几乎 100%,16(wt)% UiO-66-NH₂ 和 UiO-66NH-COCH₃ 的 MMMs 可将 CO₂ 渗透性分别提高 23% 和 27%。Ishaq 等^[53]以生物金属有机骨架(bio-MOF-1)为填料,合成了 PSF 基 MMMs。CO₂、CH₄ 和 N₂ 的渗透性均随填料含量的增加而增加,与纯 PSF 相比,30(wt)% bio-MOF-1/MMM 的 CO₂ 渗透性提高了 168%,CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 的选择性分别提高了 53% 和 58%。这是因为 MMMs 中 Bio-MOF-1 相对狭窄的孔隙尺寸以及腺苷酸氨基和嘧啶 Lewis 碱性位点的存在增强了对 CO₂ 分子的

吸附。

Daglar 等^[54]用高通量计算筛选方法来确定 MOFs/聚合物 MMMs 用于 O₂/N₂ 分离的性能上限,计算了 78806 种不同类型的 MOFs/聚合物 MMM 的气体渗透性和选择性。结果表明,MOFs/聚合物 MMMs 可实现的最大 O₂ 透过能力和 O₂/N₂ 选择性分别为 2710.8Barrer 和 19.8,优于传统填料组成的 MMMs。这些结果表明,MOFs/聚合物 MMMs 可用于空气分离,并指导未来的研究,以选择适用于 MMMs 应用的 MOFs 和聚合物的最佳组合。

4.2 沸石

沸石作为一种天然的硅铝酸盐分子筛,具有吸附能力高、选择性强、耐高温等特点^[55],并且由于其三维网状结构的结晶,构成了许多分子级的孔径均匀的空洞及孔道^[48],因此在分离吸附领域的应用也日益受到关注。

Hillock 等^[56]利用表面活性剂对沸石 SSZ-13 进行表面处理,再与 6FDA-DABA 交联聚合物复合制备 MMMs。改性后的 SSZ-13 制成的 MMMs 显示出极高的 CO₂/CH₄ 选择性,达到了 47(混合气体),CO₂ 渗透性高达 89Barrer,且能抵抗较高的 CO₂ 溶胀。Hyun 等^[57]通过引入 2,4,6-三氨基嘧啶(TAP),制备了 TAP/PI MMMs。与 PI/TAP 膜相比,无空隙的 PI/13X 分子筛/TAP 膜对 He、N₂、O₂、CO₂ 和 CH₄ 具有更高的气体渗透性,但渗透选择性有所降低,而 PI/4A 分子筛/TAP 膜的渗透性较低,但渗透选择性较高。此外,当气体渗透剂的动力学直径接近沸石的孔径时,沸石发生了分子筛效应,气体渗透性开始急剧下降。Asghari 等^[58]将 PEBA 与 13X 分子筛纳米孔相结合沉积在 PSF/PE 层上。分子筛含量 1(wt)%的复合膜达到最佳 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 选择性(选择性分别提高了 153% 和 18.24%)。Lee 等^[59]在微波下进行微流控二次生长,在 Matrimid® 中空纤维上制备了生长良好的超薄 ZIF-8 膜,复合膜的 C₃H₆/C₃H₈ 平均分离因子约为 46,C₃H₆ 平均渗透性约 49.4Barrer。

Dutta 等^[60]采用平衡分子动力学模拟方法研究了 300~500 K 温度范围内 CO₂ 和 CH₄ 在 PI、硅分子筛(MFI)和 PI-MFI 复合膜系统中的传输性能。结果表明,在 PI 和 PI-MFI 混合膜中,MFI 的加入提高了 CO₂ 对 CH₄ 的吸附选择性。优化

条件下,PI-MFI 和 PI 膜对 CO₂ 的渗透选择性分别为 54 和 32.5 Barrer。与纯 PI 聚合物膜相比,在不影响渗透性的情况下,将 MFI 并入 PI 后,CO₂ 选择性显著增加。

5 结论

目前,聚合物膜分离技术是气体分离技术的一大发展方向,纳米粒子的引入既能改善聚合物本身的气体分离性能,又能保留其可设计度高、机械性能好等优点。零维填料由于其活性较强以及界面、吸附位点的增加,分子间的相互作用增强,使得气体选择性和渗透性增加。一维材料的典型代表 CNT 可防止聚合物材料在水平方向上堆叠,提高聚合物基质的自由体积,有效提高 CO₂ 的渗透性;SWNTs 比 MWNTs 在增加气体渗透性方面更有效,然而对气体选择性无明显作用。二维纳米粒子因其层片状的架构能在聚合物基体中形成曲折的气体分子传输路径,从而实现选择性和渗透性的双重提高。但大尺寸的二维粒子通常分散性较差,分子链流动性受到限制,膜内自由体积下降,渗透性不理想。三维纳米填料中,MOFs 材料同 MXene 一样也能成膜,且性能可期。将 MOFs 和沸石引入聚合物膜中,其颗粒的结构限制了聚合物链的流动性,从而抑制 CO₂ 诱导的溶胀,并在较宽压力范围内保持较大的分离选择性,实现膜性能的提升。

参 考 文 献

- [1] Rubin E S, Rao A B. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(20): 4467~4475.
- [2] Meisen A, Shuai X. Energy Convers. Manage., 1997, 38: S37~S42.
- [3] 黄旭,邵路,孟令辉. 膜科学与技术, 2009, 29(1): 101~108.
- [4] 姚仕奇,殷仕颖,赵丹丹. 化工设计通讯, 2021, 47(10): 57~58.
- [5] Janakiram S, Ahmadi M, Dai Z, et al. Membranes, 2018, 8(2):24.
- [6] Barrer R M. Diffusion and permeation in heterogeneous media. Diffusion in Polymers, 1968: 165~217.
- [7] Merkel T C, He Z J, Pinnau I, et al. Macromolecules, 2003, 36(18): 6844~6855.
- [8] Moaddeb M, Koros W J. J. Membrane Sci., 1997, 125(1): 143~163.
- [9] Koksharov S A, Aleeva S V, Kornilova N L, et al. Inorg. Mater-Appl Res., 2021, 12(5):1243~1256.
- [10] Ye R P, Gong W, Sun Z, et al. Energy, 2019, 188:116059.

[11] Ahn J Y, Chung W J, Pinnau I, et al. J. Membrane Sci. , 2008, 314(1-2): 123~133.

[12] Sadeghi M, Khanbabaei G, Dehaghani A, et al. J. Membrane Sci. , 2008, 322(2): 423~428.

[13] Kim J H, Lee Y M. J. Membrane Sci. , 2001, 193(2): 209~225.

[14] Hibshman C, Cornelius C J, Marand E. J. Membrane Sci. , 2003, 211(1): 25~40.

[15] Sun J, Guo Y, Yang Y, et al. Fuel, 2019, 256: 116009.

[16] Ahmad J, Deshmukh K, Hagg M B. Int. J. Polym. Anal. Charact. , 2013, 18(4): 287~296.

[17] Sun H X, Ma C, Yuan B B, et al. Sep. Purif. Technol. , 2014, 122: 367~375.

[18] Hu Q. J. Membrane Sci. , 1997, 135(1): 65~79.

[19] Kong Y, Du H W, Yang J R, et al. Desalination, 2002, 146(1-3): 49~55.

[20] 杨晓辰. 二维多孔碳材料设计合成及混合基质膜的研究. 大连理工大学硕士学位论文, 2021.

[21] Yu B, Cong H L, Li Z J, et al. J. Appl. Polym. Sci. , 2013, 130(4): 2867~2876.

[22] Gupta N, Gupta S M, Sharma S J C. L. Carbon Lett. , 2019, 29(5): 419~447.

[23] Zhao Y L, Stoddart J F. Acc. Chem. Res. , 2010, 42(8): 1161~1171.

[24] Li S, Dong B, Wang J, et al. Energy, 2019, 187: 115898.

[25] Sun H X, Wang T, Xu Y Y, et al. Sep. Purif. Technol. , 2017, 177: 327~336.

[26] Murali R S, Sridhar S, Sankarshana T, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2010, 49(14): 6530~6538.

[27] Moghadassi A R, Rajabi Z, Hosseini S M, et al. Sep. Purif. Technol. , 2013, 48(8): 1261~1271.

[28] Cong H L, Zhang J M, Radosz M, et al. J. Membrane Sci. , 2007, 294(1-2): 178~185.

[29] Chi M, Cong H L, Yu B, et al. Integrat. Ferroelectr. , 2015, 164(1): 136~144.

[30] Tan C L, Cao X H, Wu X J, et al. Chem. Rev. , 2017, 117(9): 6225~6331.

[31] Ding L, Wei Y Y, Li L B, et al. Nat. Commun. , 2018, 9(1): 155.

[32] Ying Y, Tong M, Ning S, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2020, 142(9): 4472~4480.

[33] Shen J, Liu G, Huang K, et al. ACS Nano, 2016, 10(3): 3398~3409.

[34] Rea R, Ligi S, Christian M, et al. Polymers, 2018, 10(2): 129.

[35] 权凯栋. 面向 CO₂ 分离的聚酰亚胺/氧化石墨烯混合基质膜的气体分离性能研究. 天津大学硕士学位论文, 2020.

[36] Shen J, Liu G P, Huang K, et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2015, 54(2): 578~582.

[37] Shen J, Zhang M, Liu G, et al. AIChE J. , 2016, 62(8): 2843~2852.

[38] Wu L G, Yang C H, Wang T, et al. Appl. Surf. Sci. , 2018, 440: 1063~1072.

[39] Dai Y, Ruan X, Yan Z, et al. Sep. Purif. Technol. , 2016, 166: 171~180.

[40] Rasool K, Pandey R P, Rasheed P A, et al. Mater. Today, 2019, 30: 80~102.

[41] Liu G Z, Cheng L, Chen G N, et al. Chem. Asian J. , 2020, 15(15): 2364~2370.

[42] Shamsabadi A A, Isfahani A P, Salestan S K, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2019, 12(3): 3984~3992.

[43] Luo W, Niu Z, Mu P, et al. Colloid. Surf. A, 2022, (640): 128481.

[44] Guan W X, Yang X C, Dong C Y, et al. J. Appl. Polym. Sci. , 2021, 138(8): 49895.

[45] Burnett B J, Barron P M, Choe W. CrystEngComm, 2012, 14(11): 3839~3846.

[46] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. Science, 2013, 341(6149): 1230444.

[47] Zhao Z, Ma X, Kasik A, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2013, 52(3): 1102~1108.

[48] Wang Y H, Fin H, Ma Q, et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2020, 59(11): 4365~4369.

[49] Kumar P, Deep A, Kim K H. Trends Anal. Chem. , 2015, 73: 39~53.

[50] Ordonez M J C, Balkus K J, Ferraris J P, et al. J. Membrane Sci. , 2010, 361(1-2): 28~37.

[51] Shahid S, Nijmeijer K. J. Membrane Sci. , 2014, 470: 166~177.

[52] Ahmad M Z, Navarro M, Lhotka M, et al. J. Membrane Sci. , 2018, 558: 64~77.

[53] Ishaq S, Tamime R, Bilad M R, et al. Sep. Purif. Technol. , 2019, 210: 442~451.

[54] Daglar H, Erucar I, Keskin S. J. Membrane Sci. , 2021, 618: 118555.

[55] Wang H, Xu J, Sheng L. J. Clean. Prod. , 2020, 258: 120760.

[56] Hillock A, Miller S J, Koros W J. J. Membrane Sci. , 2008, 314(1-2): 193~199.

[57] Yong H H, Park N C, Kang Y S, et al. J. Membrane Sci. , 2001, 188(2): 151~163.

[58] Asghari M, Mosadegh M, Harami H R. Chem. Eng. Sci. , 2018, 187: 67~78.

[59] Lee M J, Hamid M R A, Lee J, et al. J. Membrane Sci. , 2018, 559: 28~34.

[60] Dutta R C, Bhatia S K. ACS Appl. Mater. Interf. , 2018, 10(6): 5992~6005.