

大孔径填料促进 Pebax 混合基质膜 CO₂/N₂ 分离

秦丹丹^{1,2}, 王华浩², 胡巧云^{1,2}, 周永哲², 刘红宇^{1*}, 代岩^{2*}, 贺高红²

(1. 沈阳工业大学 石油化工学院, 辽阳 111003; 2. 大连理工大学 盘锦产业技术研究院, 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室, 盘锦 124221)

摘要: 为提升 Pebax 膜的 CO₂ 分离性能, 通过大孔径结构构建低阻力气体传输通道, 借助亲 CO₂ 基团确保气体分离的选择性。基于此, 选用 MIL-96 作为填料制备混合基质膜(MMMs) 并将其应用于 CO₂ 分离。运用红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD) 等对 MIL-96 和 MMMs 进行表征, 考察填料添加量、操作温度和混合气等因素对膜气体分离性能的影响。结果表明, MIL-96 在 Pebax 基质中分散良好, 提高了对 CO₂/N₂ 的分离性能。在纯气与混气测试中, CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性均随着添加量的增加呈现先上升后下降的趋势。在纯气测试条件下, MIL-96 的质量分数为 15% 时性能最佳, CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别达到了 96.13 Barrer 和 77.70, 相较于纯 Pebax 膜分别提升了 36.96% 和 49.65%, 接近 Robeson 上限, 表明该 MIL-96/Pebax MMMs 在 CO₂ 分离上具有巨大潜能。

关键词: 金属有机框架; Pebax-1657; 混合基质膜; CO₂ 分离; 混气测试

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0113-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.012

化石燃料的广泛使用引起大气中的二氧化碳(CO₂)浓度不断攀升, 造成了严峻的环境问题和温室效应^[1]。开发高效、节能和环境友好的 CO₂ 分离工艺是实现这一目标的关键^[2]。在众多分离技术中, 膜分离技术具有操作简单、能耗低等优势^[3]。膜分离技术中分离膜至关重要, 分离膜主要包括有机聚合物膜^[4]和无机膜^[5]两大类, 但均存在局限性。为了克服这些局限性, 混合基质膜(mixed matrix membranes, MMMs)应运而生。混合基质膜既提高了膜的分离性能, 又保持了良好的成膜性和加工性^[6]。

无机填料的理化性质对 MMMs 的分离性能具有重要影响^[7]。无机填料的存在能够提供额外的气

体传输通道, 有助于气体分子的快速扩散^[8]。MOFs 具有高孔隙率与规整有序的孔道结构^[9], 能够为 CO₂ 搭建高效传输通道, 同时其丰富的活性位点对 CO₂ 具有亲和性, 并且化学性能稳定。Hasan 等^[10]以聚醚嵌段酰胺(Pebax-3533)为聚合物基质, MIL-178(Fe)为无机填料制备了用于 CO₂/N₂ 分离的 MMMs, 在最佳配比条件下, CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性分别为(312±5) Barrer[1 Barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP)·cm/(cm²·s·cmHg)]和 25.0±0.5。Song 等^[11]以 MIL-101(Cr)、Pebax-1657 制备了用于 CO₂/N₂ 分离的 MMMs, 其最佳性能为 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性分别为 70.9 Barrer 和 46.9。利用材

收稿日期: 2025-03-12; 修改稿收到日期: 2025-04-16

基金项目: 辽宁省兴辽英才计划(XLYC2402009); 辽宁省自然科学基金(2023-MS-353); 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室开放课题(ZJKF2304)

第一作者简介: 秦丹丹(2000-), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜分离过程。* 通讯作者, 刘红宇, E-mail: submit_lhy@163.com; 代岩, E-mail: daiyan@dlut.edu.cn

引用本文: 秦丹丹, 王华浩, 胡巧云, 等. 大孔径填料促进 Pebax 混合基质膜 CO₂/N₂ 分离[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 113-123.

Citation: Qin D D, Wang H H, Hu Q Y, et al. Promotion of CO₂/N₂ separation in Pebax mixed matrix membranes based on large pore size structure filler[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 113-123.

料自身的孔径及材料之间的堆积构筑低阻力的孔道,并同时通过亲 CO₂ 基团保证气体分离的选择性,从而提高 Pebax 膜的 CO₂ 分离性能。

MIL-96 由九水合硝酸铝与均苯三甲酸通过水热合成法制备^[12],其是由离散三核铝氧簇 [AlO₅(H₂O)] 共享 μ₃-O 中心]与二维八面体链网络 [AlO₂(OH)₄、AlO₄(OH)₂ 共连形成六方 18 元环]通过均苯三甲酸配体 [btc]³⁻ 桥接组成的多孔 3D 骨架(如图 1 所示)^[13]。MIL-96 骨架上具有相对电负性^[14],能与二氧化碳分子的四极矩产生相互作用,且富含羟基和羧基等亲 CO₂ 基团,对 CO₂ 具有较高的吸附性。本研究以 Pebax-1657 为基质,MIL-96 作为填料设计并制备出 CO₂ 分离性能良好的混合基质膜。

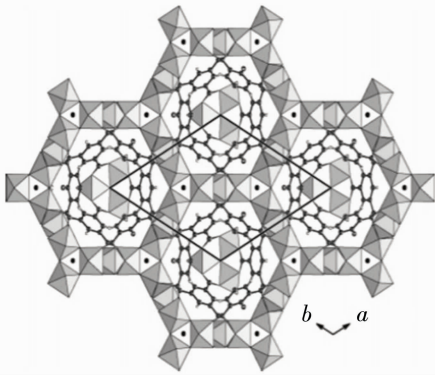


图 1 MIL-96 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MIL-96 structure

1 实验部分

1.1 试剂与材料

聚醚共聚酰胺(Pebax-1657)购自阿科玛(法国)公司;1,3,5-苯三甲酸(H₃BTC,98%)、无水乙醇(C₂H₆O,99.7%)、九水合硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O,99.0%]均购自上海麦克林生化试剂有限公司;本研究所用去离子水由实验室自制;CO₂、CH₄、N₂、Ar 的纯度为 99.99%,CO₂/N₂ 混合气(V_{CO₂} : V_{N₂} = 10 : 90),均由营口嘉禾气体有限公司提供;所有材料均未经进一步纯化直接使用。

1.2 MIL-96 的合成

MIL-96 的制备采用水热合成法^[15]。具体操作如下:将 20.88 g Al(NO₃)₃·9H₂O 与 4.09 g H₃BTC 溶于 30 mL 去离子水,搅拌 10 min 后转移至反应釜中,200 °C 水热反应 24 h;反应液经抽滤分离,所得白色沉淀经去离子水离心洗涤 3 次(10 000

r/min,8 min/次),最终于 60 °C 真空干燥 12 h,获得 MIL-96 产物。

1.3 混合基质膜的制备

采用溶液浇铸法^[16]制备 MIL-96/Pebax 混合基质膜。首先将 Pebax-1657 溶于乙醇/水混合溶剂(体积比 7 : 3),于 80 °C 油浴中回流 6 h 配制出均匀溶液。与此同时,另行制备 MIL-96 分散液。随后按预设质量分数 5%、10%、15%、20% 将 MIL-96 分散液与 Pebax 溶液混合,搅拌 30 min 后静置 5 min 脱泡;将铸膜液浇铸于洁净培养皿中,经 65 °C 溶剂挥发 15 h 及 80 °C 真空干燥后的 MMMs 分别标记为纯 Pebax 膜及 MIL-96/Pebax-X% (X=5, 10, 15, 20),通过螺旋测微器测得,厚度为 59 ~ 73 μm(如图 2 所示)。

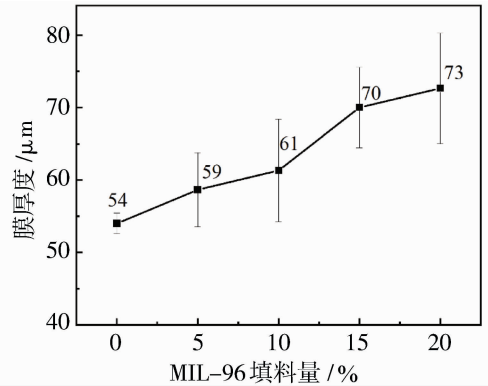


图 2 不同填料量下的膜厚度

Fig. 2 Membrane thickness at different filler levels

1.4 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM,FEI Nava Nano 450)对 MIL-96 和 MIL-96/Pebax MMMs 的形貌进行表征测试,测试前需要进行喷金处理;利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Nicolet is-50)在 500 ~ 4 000 cm⁻¹ 范围内对所制备的 MIL-96 和 MIL-96/Pebax MMMs 的官能团进行表征;采用 X 射线衍射仪(XRD,D2 PHASER A26-X1-A2GB2D0)对 MIL-96 和 MIL-96/Pebax MMMs 进行表征,在测试过程中使用 CuKα 射线,在 5°~80°衍射角的范围内以 5°/min 的扫描速度进行检测;采用差示扫描量热仪(DSC 3500 Sirius)对膜的热性质进行表征,在 N₂ 保护条件下,设定温度范围为 -70~250 °C,以 10 °C/min 的升温速率进行测试;采用热重分析仪(TG 209 F3 Tarsus)检测 MIL-96 和 MIL-96/Pebax MMMs 的热稳定性,在 N₂ 保护条件下,将温度范围控制在 50~900 °C,升温速率亦设定为 10

°C/min;采用比表面与孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2460)基于静态体积法原理,通过 N₂(77 K)与 CO₂(298 K)吸附-脱附等温线分析,同步获得 BJH 孔径分布。

1.5 气体分离性能测试

1.5.1 纯气体分离性能测试

采用恒体积变压力法,对所制混合基质膜进行纯气体渗透性能测试,测试设备与文献[17]相同(如图 3 所示)。将膜片安装于测试仪器,随后以 N₂ 进行吹扫,并在真空下过夜。按照 N₂、CH₄、CO₂ 的顺序开展纯气体渗透性测试。在每种条件下均进行不少于 3 次的重复测试。依据式(1)与式(2)计算出混合基质膜的气体渗透系数 P_i 以及选择性 $\alpha_{i/j}$ 。

$$P_i = \frac{V_d l}{p_2 A R T} \times \left[\left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{ss} - \left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{leak} \right] \quad (1)$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

式中: P_i 、 P_j 为气体渗透系数, Barrer[1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) · cm/(cm² · s · cmHg)]; R 为气体普适常数, 0.278 cmHg · cm³/[cm³(SPT) · K]; V_d 为下游侧体积, cm³; T 为试验温度, K; l 为膜厚, cm; p_2 为跨膜压差, cmHg; A 为有效膜面积, cm²; $(dp_1/dt)_{ss}$ 为稳态渗透侧压力变化率, cmHg/s; $(dp_1/dt)_{leak}$ 为膜池的泄漏率, cmHg/s; $\alpha_{i/j}$ 是对气

体 i/j 的选择性。

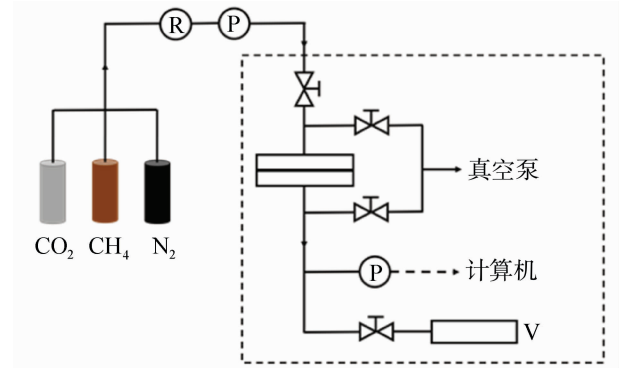


图 3 恒体积变压装置流程图^[17]

Fig. 3 Constant volume-variable pressure device^[17]

1.5.2 混合气体分离性能测试

为了更加真实地模拟实际烟道气的情况,在干燥条件下,采用恒压力变体积法^[18]对混合气体的渗透性能展开测试(如图 4 所示)。实验所选用的混合气体比例为 $V_{CO_2} : V_{N_2} = 10 : 90$ 。测试过程中,保护气与载气均采用高纯度氩气(Ar),通过气相色谱(GC, Agilent 8860)四组分分析检测 CO₂、N₂ 含量,计算其渗透性和选择性。设定测试温度为 25 °C,操作压力恒定维持在 0.4 MPa。对于每种膜材料,为确保实验数据的准确性,均需进行至少 3 次测试。

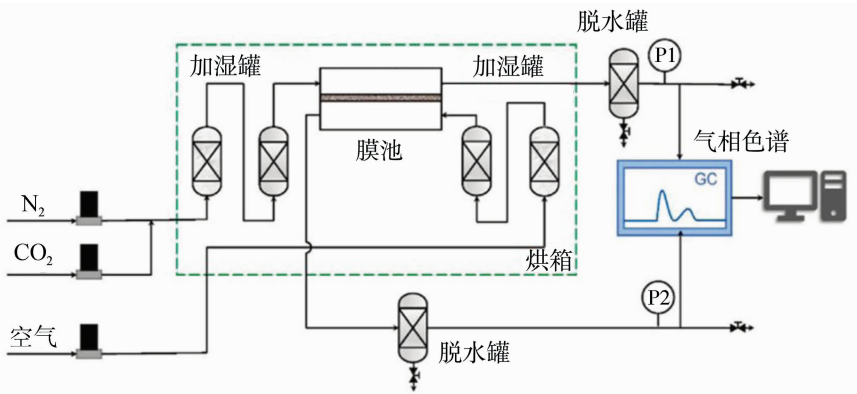


图 4 混合气体的分离性能测试流程图^[18]

Fig. 4 Separation performance test of mixed gas^[18]

混合气体渗透系数的计算公式如式(3)所示。

$$P_i = \frac{Q_P x_{i,P} l}{(p_F x_{i,F} - p_P x_{i,P}) A} \quad (3)$$

式中: P_i 为气体 i 的渗透系数, Barrer; Q_P 为在标况下吹扫气体的体积流量, cm³/s; $x_{i,F}$ 和 $x_{i,P}$ 分别为原料侧和渗透侧气体 i 的成分; l 为膜的厚度, cm; A 为实际膜面积, cm²; p_F 和 p_P 为原料侧和渗透侧的

压力差, cmHg。

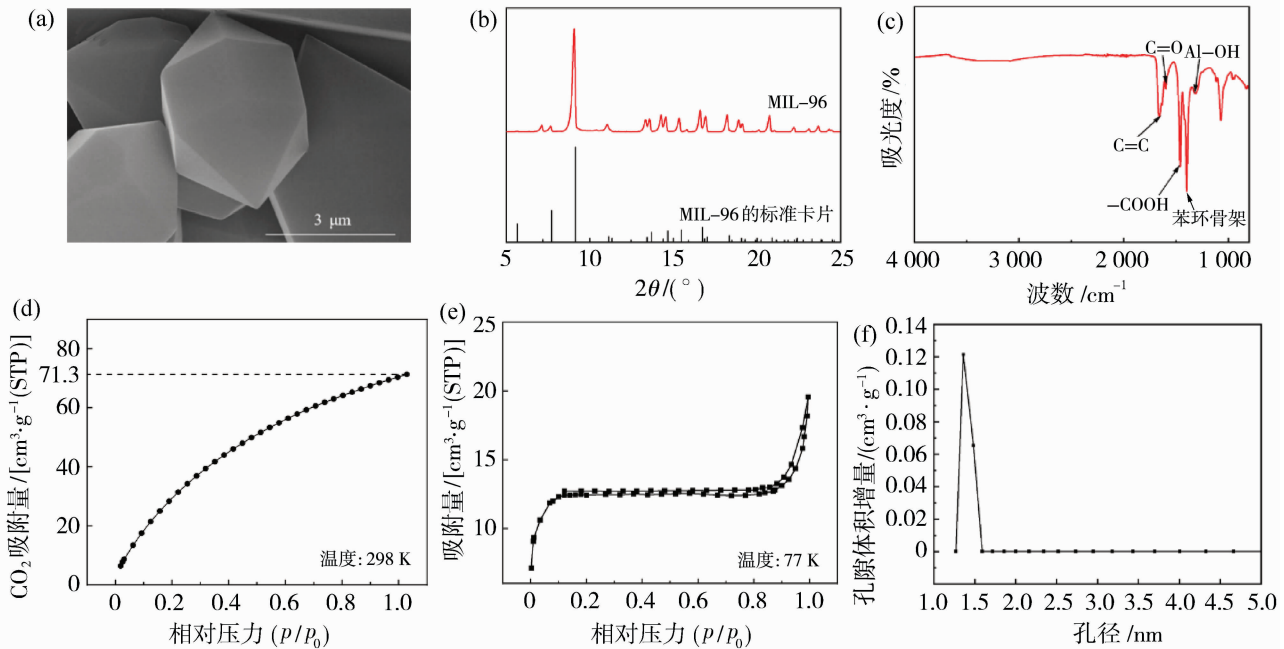
2 结果与讨论

2.1 MIL-96 的结构与性能

图 5(a)为 MIL-96 的 SEM 图, MIL-96 晶体具有典型的十八面体的形貌,表面无缺陷,与文献中的晶体结构相符^[19],晶体尺寸在 3 ~ 8 μm 的范围内,

具有棱角和较大的尺寸,可减少团聚现象引起的堵塞,堆叠的同时可以形成空隙结构,保证气体渗透性。图 5(b)为 XRD 图谱,MIL-96(Al)中 $2\theta = 5.651^\circ, 7.72^\circ, 9.14^\circ, 13.65^\circ, 14.63^\circ, 15.49^\circ, 16.7^\circ$ 的衍射峰与 Loiseau 等^[20]提出的模拟 MIL-96(Al)的衍射峰相匹配,图中尖峰表示 MIL-96 晶体具有良好的结晶,证实成功合成了 MIL-96。图 5(c)为 MIL-96 的红外光谱图,1 400~1 600 cm^{-1} 处为羧基官能团,1 596 cm^{-1} 、1 671 cm^{-1} 和 1 459~1 399 cm^{-1} 处分别为 C=O 基团、C=C 基团、苯环骨架,表明 H_3BTC 与 Al 配位,在 1 300 cm^{-1} 处显示的为

Al-OH 的特征峰,这与文献的报道相一致^[21],证明 MIL-96 合成成功。图 5(d)为 MIL-96 的 CO_2 吸附等温线,从图中可以看出,MIL-96 的 CO_2 的吸附最高位为 71.3 cm^3/g ,这是因为在 MIL-96 中含有大量的羧基、羟基等亲二氧化碳基团。MIL-96 对 CO_2 的高吸附性能,可有效增强混合基质膜对 CO_2 的竞争吸附能力,为混合基质膜在 CO_2 分离中的应用提供保障。图 5(e)和图 5(f)为 MIL-96 的 N_2 吸脱附等温线、孔径分布图,从图中可以看出,MIL-96 的孔径分布于 1.35 nm 左右,具有较大孔径,可以为气体的渗透提供低阻率通道。



(a) MIL-96 的 SEM 图;(b) MIL-96 的 XRD 图;(c) MIL-96 的 FTIR 图;(d) MIL-96 的 CO_2 吸附图 ;
(e) MIL-96 的 N_2 吸脱附;(f) MIL-96 的孔径分布图

图 5 MIL-96 的表征

Fig. 5 Characterization of MIL-96

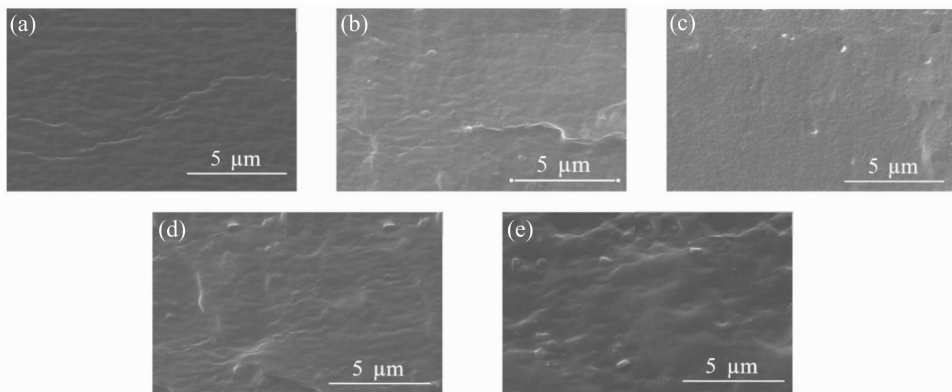
2.2 MIL-96/Pebax MMMs 的表征

图 6(a)中纯 Pebax 膜呈现出均一、无缺陷的形貌。从图 6(b)~6(d)中观察到,填料 MIL-96 均匀分散在聚合物基质中且没有出现界面缺陷,表明 MIL-96 在 Pebax 聚合物基质中的分散性和相容性较好。在 MIL-96 质量分数达到 20%的情况下,膜表面出现了团聚现象[图 6(e)]。

MIL-96/Pebax 混合基质膜的 XRD 图谱如图 7 所示,通过 XRD 图可以观察到在 $2\theta = 20.1^\circ, 24.0^\circ$ 处分别为 Pebax-1657 中 PE 链段和 PA 链段结晶区的特征峰,这与文献中报道的一致^[22]。位于

9.14°处 MIL-96 的特征峰随着填料的添加量增加而增强,证明 MIL-96 成功掺杂入 Pebax 中。

在 FTIR(图 8)中,掺杂 MIL-96 后能观察到 Pebax 在 3 295 cm^{-1} 处的 N-H 的峰、1 090 cm^{-1} 处的 C-O-C 峰^[23],并且其随着 MIL-96 添加量的增加而减弱,证明 MIL-96 填料的成功添加。1 400 cm^{-1} 处出现 MIL-96 的特征峰,1 300 cm^{-1} 处出现 MIL-96 的 Al-OH 特征峰,对比纯 Pebax 膜,MIL-96 引入到 Pebax 没有出现新的官能团峰,这说明 MIL-96 与 Pebax 之间未发生化学反应,具有良好的化学稳定性。



(a) 纯 Pebax 膜横截面; (b) MIL-96/Pebax-5%膜横截面; (c) MIL-96/Pebax-10%膜横截面; (d) MIL-96/Pebax-15%膜横截面; (e) MIL-96/Pebax-20%膜横截面

图 6 MIL96/Pebax 膜横截面的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of cross section of MIL96/Pebax membranes

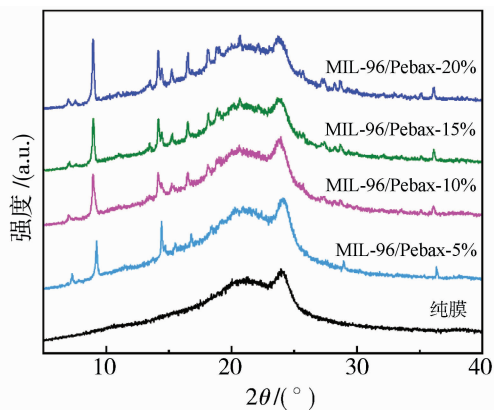


图 7 MIL-96/Pebax 膜的 XRD 图

Fig. 7 XRD of MIL-96/Pebax membranes

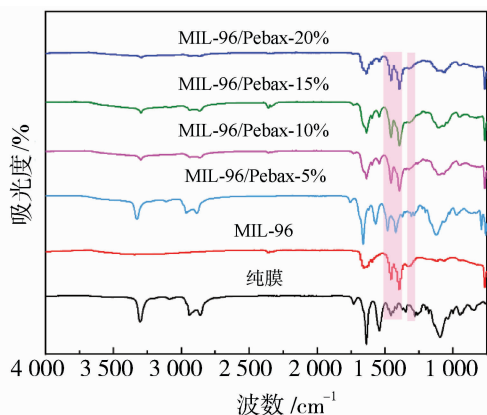


图 8 MIL-96/Pebax 膜的 FTIR 图

Fig. 8 FTIR of MIL-96/Pebax membranes

图 9 为 MIL-96 和 MIL-96/Pebax MMMs 的热重分析谱图。当温度高于 350 °C 时, Pebax 开始热分解^[24]; 随着 MIL-96 添加量的提高, MIL-96/Pebax MMMs 在最后一阶段的分解温度逐渐提高,

热稳定性逐渐提高。其最终剩余量与混合基质膜中 MIL-96 实际加入量相当, 这不仅证实 MIL-96 的存在, 同时表明在实验考察的范围内 MIL-96 与 Pebax 为物理混合。

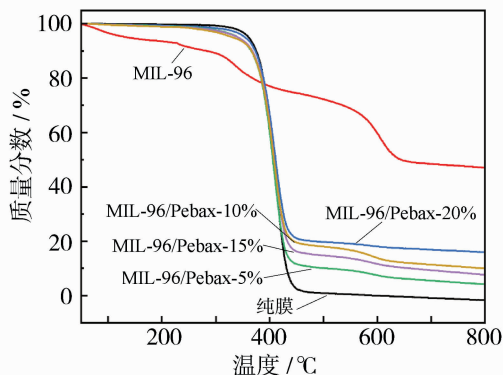


图 9 MIL-96/Pebax 的 TG 图

Fig. 9 TG of MIL-96/Pebax

对不同添加量的 MIL-96/Pebax MMMs 在 -70~300 °C 的温度范围内进行了全区 DSC 测试。从图 10 (a) 中观察到, 纯 Pebax 聚合物膜存在 15.9 °C 聚醚嵌段 (PEO) 和 205.5 °C 聚酰胺嵌段 (PA) 两个放热峰^[25], 随着添加量的增加, 特征峰没有出现明显的迁移现象, 说明 MIL-96 的引入并没有导致 Pebax 中的 PEO 和 PA 断裂, Pebax 链段保留了共聚基团的整体结构。如图 10 (b) 所示, Pebax/MIL-96 MMMs 的玻璃化转变温度 (T_g) 均比纯 Pebax 膜高, 从纯 Pebax 膜到 MIL-96/Pebax-20% MMMs, 其玻璃态转化温度由 -51.2 °C 升高到了 -48.2 °C。这主要是由于聚合物和填料之间具有较好的结合力, MIL-96 的引入可以抑制聚合

物链段的迁移,增强了聚合物的刚性^[26]。

2.3 气体分离性能

2.3.1 MIL-96 含量对膜气体分离性能的影响

在 25 °C、0.4 MPa 下,对不同添加量的 MIL-96/Pebax MMMs 进行了纯气的性能测试,结果如图 11 所示。随着添加量的增加,MIL-96/Pebax MMMs 的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性均表现出先上升再降低的趋势。纯 Pebax-1657 的 CO₂ 渗透性为 70.19 Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 51.92。在相同测试条件下,MIL-96 的掺入使得膜性能增加,MIL-96 的质量分数为 15 % 时表现出最优的气体分离性能,CO₂ 气体渗透量和 CO₂/N₂ 选择性分别为 96.13 Barrer 和 77.70,相较于纯膜分别提升了 36.96%和 49.65%。主要是由于 MIL-96 上 Lewis 酸位点的存在,与 CO₂ 的四极矩产生强偶极-四极

相互作用,驱动 CO₂ 溶解-扩散,根据式(4)、式(5)计算 CO₂、N₂ 溶解度系数(S)、扩散系数(D)如表 1 所示。但当 MIL-96 的质量分数超过 15%时,膜的渗透性和选择性均出现了下降,这是因为 MIL-96 的团聚现象明显[如图 6(e)],阻塞膜内气体传输通道,减少气体可通过的有效孔道面积,使气体渗透率降低,同时造成传质路径极度曲折,气体分子通过膜时碰撞和扩散路径变长,消耗能量增加,降低传质效率,不利于气体的传输。

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \tag{4}$$

$$S = P/D \tag{5}$$

式中:D 为气体扩散系数,cm²/s;L 为膜厚度,cm;θ 为时间滞后值,s;S 为溶解度系数,cm³ (STP)/(cm³ · cmHg);P 为气体渗透系数,Barrer。

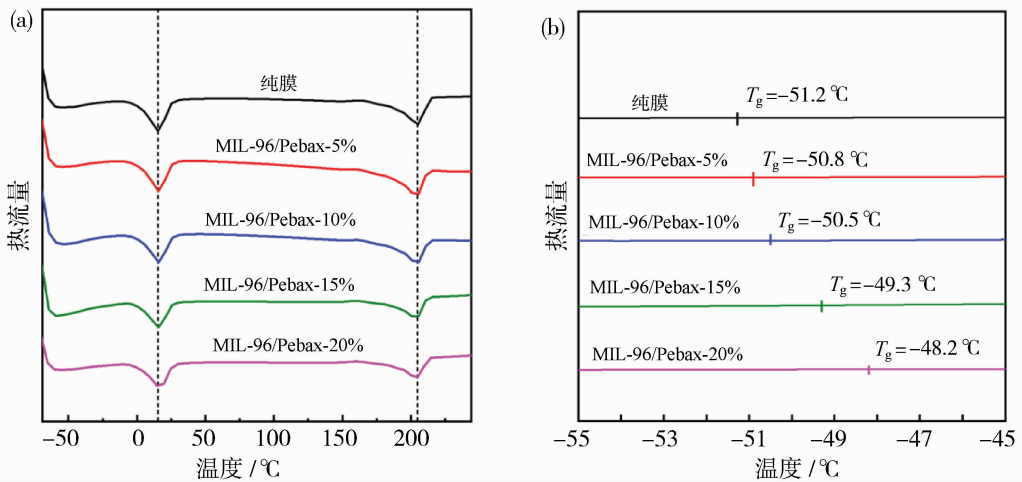


图 10 MIL-96/Pebax 膜的 DSC 图(a); MIL-96/Pebax 膜的玻璃态转化温度(b)

Fig. 10 DSC of MIL-96/Pebax membranes (a); glass transition temperature of MIL-96/Pebax membranes (b)

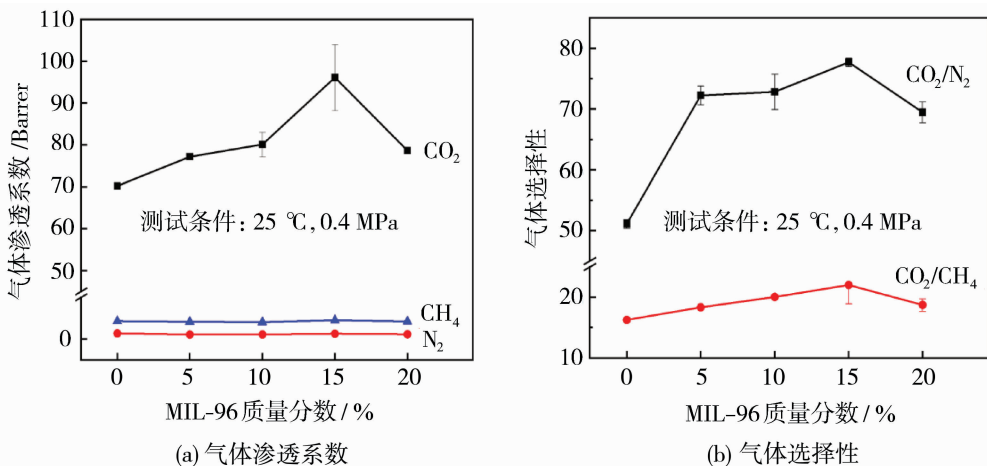


图 11 不同填料量下 MIL-96/Pebax 膜的分离性能

Fig. 11 Separation performance of MIL-96/Pebax membranes at different filler loadings

表 1 混合基质膜的气体扩散率和溶解度系数

Table 1 Gas diffusivity and solubility coefficients of mixed matrix membranes

混合基质膜	$D_{CO_2} /$ ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	$D_{N_2} /$ ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	$S_{CO_2} / [cm^3 (STP) \cdot$ $cm^{-3} \cdot cmHg^{-1}]$	$S_{N_2} / [cm^3 (STP) \cdot$ $cm^{-3} \cdot cmHg^{-1}]$	D_{CO_2} / D_{N_2}	S_{CO_2} / S_{N_2}
纯 Pebax	9.16×10^{-7}	3.59×10^{-7}	7.67×10^{-3}	0.33×10^{-3}	2.55	23.24
MIL-96/Peabx-15%	10.50×10^{-7}	3.70×10^{-7}	8.98×10^{-3}	0.34×10^{-3}	2.84	26.41

2.3.2 进料压力对膜气体分离性能的影响

在 25 °C、不同进料压力下对 MIL-96/Pebax-15% 进行了气体分离性能测试,结果如图 12 所示。进料压力从 0.2 MPa 上升至 1.0 MPa 时,CO₂ 渗透系数从 91.14 Barrer 增加到 105.33 Barrer,这是由于 CO₂ 具有增塑作用,且具有高的临界温度,使得它更易于溶于橡胶态高分子膜中^[27]。因此,如图 12

(b)所示,CO₂/N₂ 的选择性也随着进料压力的上升而提高,从 74.27 增加到 80.55。

2.3.3 温度对膜气体分离性能的影响

在进料压力为 0.4 MPa 下对 MIL-96/Pebax-15% 进行了不同温度(20~70 °C)下的气体分离性能测试,结果如图 13 所示。随着温度的提高,气体分子热运动越发剧烈,气体的热力学能不断提升,在

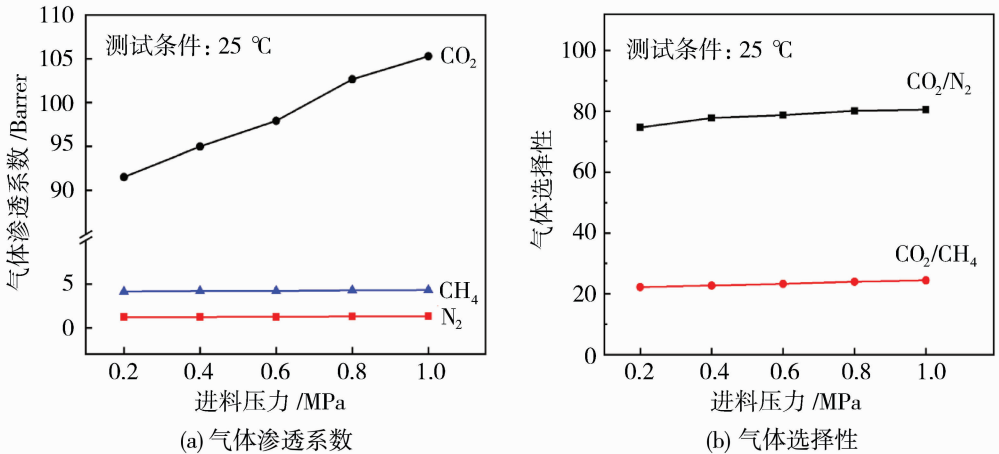


图 12 不同进料压力下 MIL-96/Pebax-15% 分离性能

Fig. 12 Separation performance of MIL-96/Pebax-15% membranes at different feed pressures

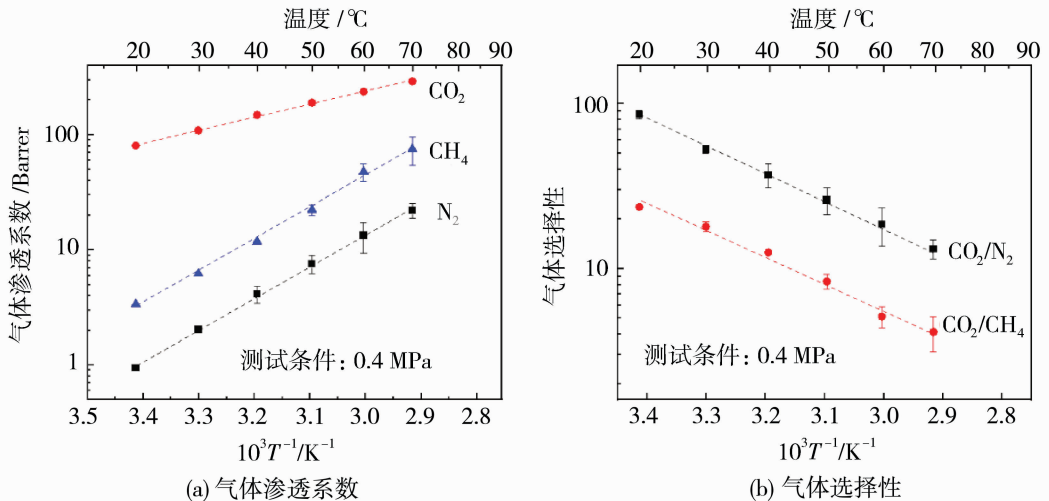


图 13 不同温度下 MIL-96/Pebax-15% 分离性能

Fig. 13 Separation performance of MIL-96/Pebax-15% at different temperatures

膜内的传质速度也随之增加,渗透系数逐渐增大。此外,较高的温度使聚合物链更具弹性^[28],因此,气体的扩散增强,气体渗透性能提升。在膜分离过程中,温度的影响可用 Arrhenius 方程[式(6)]计算,其对数形式如式(7)所示。

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{E_p}{RT} \quad (7)$$

式中: T 、 R 、 P 、 P_0 和 E_p 分别为绝对温度(K)、气体常数[8.314 J/(mol·K)]、气体渗透系数(Barrer)、指前因子(Barrer)和气体渗透过程的活化能(kJ/mol)。

根据 Arrhenius 方程,影响膜透过率的主要因素是气体渗透过程的活化能,对于 E_p 较高的气体,温度对渗透性的影响较大。 N_2 、 CH_4 和 CO_2 的 E_p 如表 2 所示, N_2 、 CH_4 的活化能显著高于 CO_2 。不同气体对的选择性如图 13(b)所示,随温度的升高 CH_4 和 N_2 气体的渗透率变化比 CO_2 大,所以 CO_2 气体选择性显著下降。

表 2 0.4 MPa 下 MIL-96/Pebax 渗透过程的活化能(E_p)

Table 2 Apparent activation energy (E_p) for permeation process calculated of MIL-96/Pebax at 0.4 MPa

渗透气体	N_2	CH_4	CO_2
E_p /(kJ·mol ⁻¹)	58.70	57.93	22.23

2.3.4 MMMs 的混合气体分离性能

通过混合气体测试($V_{CO_2} : V_{N_2} = 10 : 90$, 25 °C, 0.4 MPa),MIL-96/Pebax MMMs 的 CO_2/N_2 选择性如图 14 所示,其结果与纯气渗透相似,在 MIL-96 添加量为 15% 时,MIL-96/Pebax MMMs 性能达到最佳, CO_2 渗透系数和 CO_2/N_2 选择性分别为 87.37 Barrer 和 75.21。进一步比较纯气体和混合气体的分离结果可以看出,由于混合气体中分压与吸附的竞争导致传质动力下降^[29],阻碍了 CO_2 在 MMMs 中的渗透,使得 CO_2/N_2 选择性降低。但相比于纯 Pebax 膜,MMM 的性能仍有很大提升。这说明 MIL-96/Pebax MMMs 在混合气体状态下仍然可以保持较好的气体分离性能。

2.4 MIL-96/Pebax MMMs 性能评价

如图 15 和表 3 所示,将本研究制备的 MIL-96/Pebax MMMs 气体分离性能在 1991 年和 2008 年 Robeson 上限、2019 年 McKenow 上限图中与之

前报道的基于 Pebax 的 MMMs 进行比较。通过对比可以发现,MIL-96/Pebax MMMs 的分离性能,超过了当下一些优质混合基质膜的性能。并且 MIL-96/Pebax-15% 的 CO_2 渗透率和 CO_2/N_2 选择性在 1.0 MPa 时突破了 2008 年 Robeson 上限。这证实了该混合基质膜在 CO_2 的分离应用上具有很大的潜能。

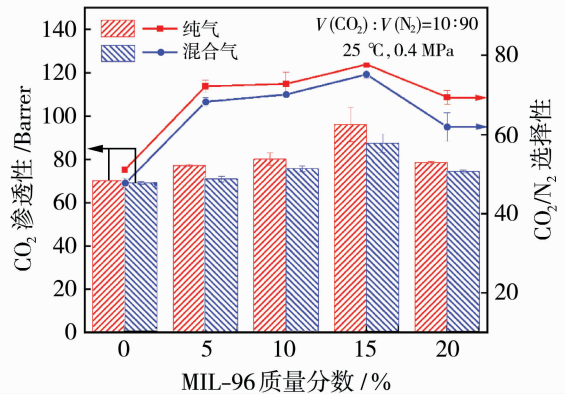


图 14 不同填料量的 MIL-96/Pebax 膜混气测试
Fig. 14 MIL-96/Pebax membrane mixed gas test with different filler content

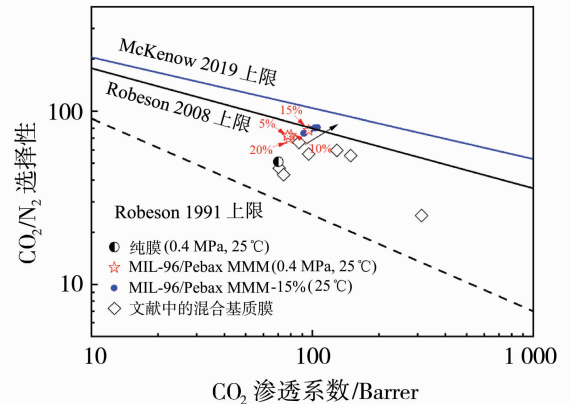


图 15 MIL-96/Pebax 混合基质膜的 Robeson 上限比较图
Fig. 15 Robeson upper bound comparison of MIL-96/Pebax MMMs

3 结论

本研究采用水热合成法成功合成了形貌规整的 MIL-96,并将其掺杂于 Pebax-1657 中,制备了性能优良的 MIL-96/Pebax MMMs 用于 CO_2 分离。随着 MIL-96 添加量的增加,MIL-96/Pebax MMMs 的 CO_2 渗透性、 CO_2/N_2 选择性均表现出先上升再降低的趋势。当 MIL-96 添加量为 15% 时,MIL-96/Pebax MMMs 表现出最佳的 CO_2 分离性

表3 MIL-96/Peabx MMMs 与文献的混合基质膜气体分离性能对比

Table 3 The gas separation performance of MIL-96/Peabx MMMs was compared with that of the mixed matrix membrane in the literature

混合基质膜	CO ₂ 渗透性/Barrer	选择性(CO ₂ /N ₂)	测试条件	文献
MIL-53/Peabax-1657	129.00	59.40	35 °C, 1 MPa	[30]
NH ₂ -MIL-53/Peabax-1657	149.10	55.50	35 °C, 1 MPa	[30]
COF-5/Peabax-1657	493.00	49.30	30 °C, 1 MPa	[31]
UiO-66/Peabax-1657	96.30	56.60	25 °C, 0.3 MPa	[32]
UiO-66-NH ₂ /Peabax-1657	87.00	66.10	25 °C, 0.3 MPa	[32]
MIL-178(Fe)/Peabax-3533	312.00	25.00	35 °C, 0.3 MPa	[10]
MIL-101(Cr)/Peabax-1657	70.90	46.90	20 °C, 0.15 MPa	[11]
MIL-101(Cr)-NH ₂ /Peabax-1657	74.10	43.00	20 °C, 0.15 MPa	[11]
Pristine Pebax-1657	70.19	51.92	25 °C, 0.4 MPa	本研究
MIL-96/Peabax-10%	80.10	72.82	25 °C, 0.4 MPa	本研究
MIL-96/Peabax-15%	96.13	77.70	25 °C, 0.4 MPa	本研究
MIL-96/Peabax-20%	78.62	69.46	25 °C, 0.4 MPa	本研究
MIL-96/Peabax-15%	105.33	80.55	25 °C, 1 MPa	本研究

能,CO₂ 气体渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别为 96.13 Barrer 和 77.70,相较于纯 Pebax 膜的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别提升了 36.96%和 49.65%,并接近于 2008 年 Robeson 上限。在 25 °C、0.4 MPa 下对 MIL-96/Peabx MMMs 进行混合气体测试[V(CO₂) : V(N₂) = 10 : 90],其结果与纯气体测试结果相似,由于存在分压和吸附的竞争,CO₂ 渗透性与 CO₂/N₂ 选择性有所下降,MIL-96/Peabax-15% 的性能达到最佳,CO₂ 的渗透系数为 87.37 Barrer,CO₂/N₂ 的选择性为 75.21,但与纯 Pebax 膜相比,混合基质膜的性能仍有很大提升。因此,MIL-96 有望作为高性能混合基质膜的填料,同时 MIL-96/Peabx MMMs 在 CO₂ 分离领域存在广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 李 卉,王雨琪,叶志镇,等. 二维材料构筑的 CO₂ 分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(06): 170-179.

[2] 王同华,李 琳,董军营,等. 面向节能减排的新型碳基膜材料的创新设计与产业化开发[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 149-155.

[3] Yang K, Dai Y, Ruan X, *et al.* Stretched ZIF-8@GO

flake-like fillers via pre-Zn (II)-doping strategy to enhance CO₂ permeation in mixed matrix membranes [J]. *J Membr Sci*, 2020, 601(C):117934.

[4] 王晓楠,倪 飞,李海壮,等. 构建界面兼容的 Por-POF/PIM-1 混合基质膜用于 CO₂/N₂ 高效分离[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 170-177.

[5] 郭 飞. MOFs 复合材料/Peabax 混合基质膜制备及气体分离性能[D]. 大连:大连理工大学, 2022.

[6] Amooghin E A, Mashhadikhan S, Sanaeepur H, *et al.* Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation [J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 222-235.

[7] Chung T, Jiang Y L, Li Y, *et al.* Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(4):483-507.

[8] 闫海龙,高缨佳,胡爱军,等. 分离 CO₂ 的纳米材料/Peabax 混合基质膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(5): 174-182.

[9] 方 芳,刘飞龙,程喜全. MOFs 基油水分离膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 187-198.

[10] Hasan M R, Zhao P H, Steunou N, *et al.* Optimization of MIL-178 (Fe) and Pebax® 3533 loading in mixed matrix membranes for CO₂ capture

- [J]. *Int J Gas Con*, 2022, 121: 103-111.
- [11] Song C, Li R, Fan Z, *et al.* CO₂/N₂ separation performance of Pebax/MIL-101 and Pebax/ NH₂-MIL-101 mixed matrix membranes and intensification via sub-ambient operation [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 238:116500.
- [12] 南江普, 董学良, 汪文进, 等. 金属有机骨架 MIL-96 膜的制备和表征[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2013, 35(1): 6-9.
- [13] Chen S, Jin X, Wu Y, *et al.* Three-dimensionally oriented organization of hexagonal MIL-96 microplates toward superior film microstructure[J]. *Chin J Chem Eng*, 2024, 72: 69-73.
- [14] Zhao H Z, Xi Z H, Wang Q G, *et al.* Investigation on open water adsorption performance of multi-walled carbon nanotubes modified MIL-96 (Al) [J]. *J Solid State Chem*, 2024, 334(12): 46-77.
- [15] 张楠通. 金属有机骨架材料 MIL-96 的可控制备及其在除氟和储氢上的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [16] 韦亚平. 聚乙烯基有机/无机复合薄膜的制备及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [17] Guan W X, Yang X C, Dong C Y, *et al.* Prestructured MXene fillers with uniform channels to enhance CO₂ selective permeation in mixed matrix membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 138(8): 49895.
- [18] Yang X C, Zheng W J, Xi Y, *et al.* Constructing low-resistance and high-selectivity transport multi-channels in mixed matrix membranes for efficient CO₂/N₂ separation [J]. *J Membr Sci*, 2021, 624(1): 119046.
- [19] Qiu M, Chen C, Li W. Rapid controllable synthesis of Al-MIL-96 and its adsorption of nitrogenous VOCs [J]. *Catal Today*, 2015, 258: 132-138.
- [20] Loiseau T, Lacroix L, Volkringer C, *et al.* MIL-96, a porous aluminum trimesate 3D structure constructed from a hexagonal network of 18-membered rings and μ_3 -oxo-centered trinuclear units-art [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 31(2006): 10223-10230.
- [21] Xiao Y, Huang H, Zhuang S, *et al.* Probing the sites on metal oxide cluster nodes of metal organic framework MIL-96, MIL-100 and MIL-110 [J]. *Chem Eng J*, 2024, 489:151380.
- [22] Wag H H, Ding Y P, Ning M J, *et al.* Amino-functional CPL-1 with abundant CO₂-philic groups to enhance MMM-based CO₂ separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 322:124227.
- [23] Habib N, Shamair Z, Tara N, *et al.* Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax® 1657 and NOTT-300 for CO₂ capture [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 234: 116101.
- [24] 丁亚萍. ZIF-93/Pebax 混合基质膜的制备及 CO₂ 分离性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
- [25] Li X Q, Cheng Y D, Zhang H Y, *et al.* Efficient CO₂ capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permeable mixed matrix membranes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(9): 5528-5537.
- [26] Mosles S, Mozdianf M, Hemmati M, *et al.* Mixed matrix membranes of Pebax1657 loaded with iron benzene-1,3,5-tricarboxylate for gas separation [J]. *Polym Compos*, 2017, 38(7): 1363-1370.
- [27] Sainath K, Kumari P, Bellare J. Zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles coated composite hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(5): 106-115.
- [28] Wang H, Zheng W J, Yang X C, *et al.* Pebax-based mixed matrix membranes derived from microporous carbon nanospheres for permeable and selective CO₂ separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 119-124.
- [29] Wu H, Li X, Li Y, *et al.* Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties [J]. *J Membr Sci*, 2014, 465: 78-90.
- [30] Meshkat S, Kaliaguine S, Rodrigue D. Mixed matrix membranes based on amine And non-amine MIL-53 (Al) in Pebax® MH-1657 for CO₂ separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 200(12): 177-190.
- [31] Duan K, Wang J, Zhang Y, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation [J]. *J Membr Sci*, 2018, 572: 588-595.
- [32] Shen J, Liu G, Huang K, *et al.* UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO₂ separation [J]. *J Membr Sci*, 2016, 513: 155-162.

Promotion of CO₂/N₂ separation in Pebax mixed matrix membranes based on large pore size structure filler

QIN Dandan^{1,2}, WANG Huahao², HU Qiaoyun^{1,2}, ZHOU Yongzhe²,
LIU Hongyu¹, DAI Yan², HE Gaohong²

(1. College of Petrochemical Technology, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Panjin Industrial Technology Research Institute of Dalian University of Technology,

Liaoning Key Laboratory of Synthesis and Separation of Chemical Additives, Panjin 124221, China)

Abstract: In order to improve the CO₂ separation performance of Pebax membranes, a low-resistance gas transport channel was constructed through a large pore size structure, and the selectivity of gas separation was ensured by the CO₂-philic group. Based on this, MIL-96 was selected as the filler to prepare mixed matrix membranes (MMMs) and applied to CO₂ separation. MIL-96 and MMMs were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), etc. The effects of filler additions, operating temperatures and mixed gas on membrane gas separation performance were investigated by tests. The results showed that MIL-96 was well dispersed in Pebax matrix and improved the separation performance of CO₂/N₂. In both pure gas and mixed gas tests, the CO₂ permeability coefficient and CO₂/N₂ selectivity showed a tendency of increasing and then decreasing with the addition amount. Under the pure gas test conditions, the best performance was achieved at 15% mass fraction of MIL-96, and the CO₂ permeability coefficient and CO₂/N₂ selectivity reached 96.13 Barrer and 77.70, respectively, which were 36.96% and 49.65% higher than that of the pure Pebax membranes, and were close to the upper limit of Robeson's limit, suggesting that this MIL-96/Pebax MMMs have great potential for CO₂ separation.

Key words: metal organic framework; Pebax-1657; mixed matrix membrane; CO₂ separation; mixed gas test

吉林大学李昊龙教授、赵成吉教授在高温燃料电池质子交换膜方面取得新进展

高温质子交换膜燃料电池具有电极反应活性高、耐受杂质气体能力强、水热管理简单等优点,展现出广阔的应用前景。其核心组件是在较高温度条件下(100~200 °C)稳定工作的高温质子交换膜,直接影响着电池的输出功率和使用寿命。目前,磷酸(PA)掺杂聚合物膜兼具较高的无水电导率和优异的热稳定性,是受关注最多的高温质子交换膜材料,例如商业化的PA掺杂聚苯并咪唑膜。然而,此类材料的质子电导率通常需要依赖较高的PA掺杂量,而液态PA在高掺杂含量下极易从膜中流失,特别是在高电流密度等苛刻条件下,从而导致电池性能大幅下降。此外,PA含量升高还会加剧对膜的塑化效应,导致膜的力学性能显著下降。因此,降低高温质子交换膜的质子电导率对PA含量的依赖性,是该领域的关键挑战。

针对上述问题,李昊龙教授团队与赵成吉教授合作,提出了多金属氧簇(POMs)/聚合物杂化制备高温质子交换膜的新策略。他们通过将聚乙二醇(PEG)接枝的梳形聚合物(PHG)与H₃PW₁₂O₄₀(PW)和PA共组装,制备了具有PW/PEG/PA三元杂化纳米离子相区的高温质子交换膜。在这些相区中,PW和PA作为质子源提供高浓度的质子,同时PW和PEG能协同促进PA的质子解离,进一步增加体系中的自由质子浓度;此外,这三组分之间可形成丰富的氢键网络,提供了高效的质子跳跃路径。基于此,所制备的高温质子交换膜在较低的PA掺杂量下(160%)依然展现出优异的质子电导率(109 mS/cm, 180 °C)和出色的电池性能(1.287 mW/cm², 160 °C),远超过商业化的PA掺杂聚苯并咪唑膜(PBI/PA)。同时,PW作为静电交联剂,能通过非共价作用交联聚合物膜基体,显著提升了杂化膜的力学性能,并有效减少了PA流失,使杂化膜在160 °C下仍保持7 MPa的高拉伸强度,较商业化PBI/PA膜提升了2.3倍。

该研究在高温质子交换膜中构建了高传导的POM杂化离子相区,在较低的PA含量下实现了优异的质子电导率,有效解决了高温质子交换膜质子电导率对PA的依赖性问题,为开发高性能质子交换膜材料提供了新策略。上述成果以“Highly Conductive Polymer Electrolyte Membranes with Polyoxometalate Hybrid Nanodomains for High-Temperature Fuel Cells”为题发表于Nano Letters(DOI: 10.1021/acs.nanolett.5c02701)。

吉林大学博士研究生李婷婷为第一作者,李昊龙教授、赵成吉教授为通讯作者。该工作得到了国家自然科学基金和吉林省教育厅产业化培育重点项目的支持。