

# PEG 改性蛭石成膜的制备及 CO<sub>2</sub> 分离性能研究

周 慧, 李红英, 李奕帆\*

(郑州大学 化工学院, 郑州 450001)

**摘要:** 层状膜因其独特的层间通道和传质特性而备受关注。本研究以蛭石为主体材料,通过插层或接枝聚乙二醇(PEG)的方法调控其层间通道及 CO<sub>2</sub> 分离性能。研究表明,采用共价接枝 PEG 的蛭石进行制膜,其渗透性能与机械稳定性均优于 PEG 直接插层制备的蛭石膜。在 25 °C、0.2 MPa 和干态条件下,优选膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率为 1 489 GPU,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 23.6。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 捕集; 蛭石; 层状膜; 传递通道; 聚乙二醇

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0036-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.004

膜分离技术凭借操作简便、绿色环保、能耗低以及效率高的显著优势,在 CO<sub>2</sub> 捕集领域已成为研究的焦点<sup>[1-2]</sup>。具有低成本、加工性和节能性较高的聚合物材料被普遍应用于分离膜制造,但由于渗透性和选择性的“trade-off”效应,工业化应用的进程较缓。近年来,层状膜材料因其层间通道呈现出规整有序的结构,并且能够通过精确的手段进行调控,展现出卓越的热稳定性。同时在材料制备工艺上,层状膜材料易于实现超薄化使其成为相关领域的研究热点<sup>[3-4]</sup>。常用于构筑层状膜的纳米材料包括:可剥离为原子级厚度纳米片的层状材料[如 MoS<sub>2</sub><sup>[5]</sup>、蛭石(Vr)<sup>[6]</sup>、MXene<sup>[7]</sup>、氧化石墨烯<sup>[8]</sup>]、具有层状晶体结构的金属有机骨架(MOF)<sup>[9]</sup>和共价有机骨架(COF)<sup>[10]</sup>等。无孔纳米片一般比多孔的更薄,机械性能也更好,更容易做成高质量的膜,另一方面无孔纳米片便于研究二维限域通道内的传递,无须考虑纳米片自具孔内的传递。蛭石由两层硅酸盐结构的四面体与夹在中间的一层铝镁八面体构成,同时具

有的热膨胀特性以及优异的阳离子交换能力,使其可以与其他水合半径更大的阳离子进行交换,从而剥离制备二维纳米片<sup>[11]</sup>。

基于对层状膜分子筛分及离子选择性传输机理的深入理解,越来越多的研究聚焦于二维材料层间传质通道的定向调控与功能化修饰,旨在提升通道界面与 CO<sub>2</sub> 分子的特异性结合能力,进而改善 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体体系的选择性分离性能<sup>[12]</sup>。通过引入分子、离子及纳米材料作为层间插入剂,可有效调节二维通道体系的理化特性,常见的插层介质有金属阳离子(Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>等)、高分子聚合物(聚乙烯醇、聚乙烯胺及聚甲基丙烯酸甲酯)、硼酸根离子、离子液体、低共熔溶剂等。研究表明,含有丰富醚氧(EO)基团的高分子聚合物在提升膜体系内 CO<sub>2</sub> 溶解选择性方面展现出显著优势,基于其独特的分子结构特征,此类材料往往呈现优异的 CO<sub>2</sub> 渗透性能及溶解选择性,这为开发高效气体分离膜提供了理论依据<sup>[13-14]</sup>。例如,Wang等<sup>[15]</sup>通过将聚乙

收稿日期: 2025-07-04; 修改稿收到日期: 2025-10-16

基金项目: 河南省重点研发专项(241111232200)

第一作者简介: 周 慧(1999-),女,河南焦作人,硕士研究生,主要研究方向为膜分离技术。\* 通讯作者,E-mail: yf\_li@zzu.edu.cn

引用本文: 周 慧,李红英,李奕帆. PEG 改性蛭石成膜的制备及 CO<sub>2</sub> 分离性能研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(6):36-44.

Citation: Zhou H, Li H Y, Li Y F. Preparation of PEG-modified vermiculite membrane for CO<sub>2</sub> separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 36-44.

二醇乙二醇(PEGDA)分子复合至氧化石墨烯(GO)层状膜内,实现了层间通道对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的调控。该膜在干态下表现出 69.5 的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性。Luo 等<sup>[16]</sup>采用真空过滤技术构建聚乙二醇(PEG)插层 MXene 复合膜,基于 PEG 的 CO<sub>2</sub> 亲性和与 MXene 纳米通道的协同效应,使 MXene-PEG(600)复合膜展现出 1 626.99 GPU[1 GPU=7.5×10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)]的 CO<sub>2</sub> 渗透系数,其 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性分别达到 32.18 与 27.84。然而,因 GO 片层结构存在边缘的羧基和基面的羟基等分布不均的缺陷, MXene 表面富含 -OH、-O、-F 等官能团,以及蚀刻工艺影响,其分布均匀性普遍较差。相比之下,蛭石具有天然的晶体有序性,有助于构筑规整的层间通道并赋予其均匀的表面活性位点<sup>[17-18]</sup>。因此在改性过程中,修饰剂更容易沿着层间均匀扩散,并与表面分布的亲水羟基基团等活性位点发生反应,形成分布较为一致的功能位点,从而使整体改性效果展现出更佳的均匀性<sup>[19]</sup>。且 GO 的制备原料处理成本高, MXene 蚀刻过程中使用的试剂价格昂贵、腐蚀性强,设备要求高,而蛭石是天然矿物,储量丰富、开采成本低,更加廉价易得。

本研究采用聚乙二醇(PEG)作为插层改性剂,通过物理复合与化学接枝两种策略对 Vr 膜进行功能化修饰。在物理共混体系中,功能化 PEG 通过物理复合策略引入 Vr 层间通道,实现通道物理结构与化学微环境的协同调控;同时,尝试接枝聚合工艺,将刚性 Vr 纳米片与柔性 PEG 分子共价结合,通过调控 PEG 高分子的负载量调控膜的物理化学环境,在改变层间通道尺寸的同时改善通道对于 CO<sub>2</sub> 的亲水性,并考察两种改性方法对膜材料 CO<sub>2</sub> 分离性能及机械性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

氯化钠(99.5%)、氯化锂(≥99%)、3-(异丁烯酰氯)丙基三甲氧基硅烷(MPS, ≥98%)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA,  $M_n=360$ )、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA, 98%)、甲基丙烯酸(MAA, ≥99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;热膨胀蛭石(Vr, 500 目)、乙醇(分析纯)、乙腈(分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN, 99%)、聚乙二醇( $M_n=600$ ),上海麦克林生化科技有限公司;尼龙微孔滤膜

(0.20 μm),天津市津腾实验设备有限公司;聚醚砜(PES)微孔滤膜(0.22 μm),浙江科维有限公司;乙二酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

### 1.2 功能化纳米片的制备

Vr 纳米片制备采用两步离子交换法剥离热膨胀 Vr 材料<sup>[19]</sup>:首先将 2 g Vr 与 200 mL 饱和 NaCl 溶液在 120 °C 回流 2 d,洗涤获得 Na<sup>+</sup>插层 Vr;随后用 2 mol/L LiCl 溶液在相同条件下处理 1 d,经洗涤得到 Li<sup>+</sup>插层产物。将产物超声分散后,6 000 r/min 离心 40 min 去除未剥离物,获得质量浓度约 1 g/L 的 Vr 纳米片悬浮液。

使用硅烷偶联剂 3-(异丁烯酰氯)丙基三甲氧基硅烷(MPS)修饰 Vr 纳米片,首先将采用两步离子交换法得到的 Vr 进行酸化处理;之后将酸化后的 Vr 与 MPS/乙醇-水溶液(体积比 9:1)混合搅拌 12 h,洗涤干燥后得到乙烯基化 Vr(Vr-MPS)<sup>[20]</sup>,为后续反应聚合提供活性位点。

### 1.3 膜的制备

首先参照文献方法用碱性多巴胺溶液对尼龙基膜进行表面改性,以改善支撑层与分离层的作用力<sup>[21]</sup>。将 PEG 水溶液按一定体积比加入 Vr 纳米片分散液(1 g/L)中搅拌均匀,以多巴胺处理的尼龙基膜为基底,采用先减压后全压的变速真空法抽滤成膜<sup>[22]</sup>,鼓风干燥 6 h,制得 PEG 插层复合膜 Vr/PEG( $x$ )( $x=0.5\%$ 、 $1.5\%$ 、 $2.5\%$ ,质量分数)表示 PEG 水溶液以蛭石为基准的添加比例,具体过程如图 1(a)。采用表面引发聚合反应的沉淀共蒸馏法制备表面锚固 PEG 链段的 Vr 纳米片(Vr@PEG)<sup>[23]</sup>。典型过程如下:将 Vr-MPS(0.02 g)、PEGMA(0.06 mL)、EGDMA(0.03 mL)、MAA(0.03 mL)、AIBN(0.02 g)依次加入到 80 mL 乙腈溶剂中进行超声分散,然后采用蒸馏装置在 80 °C 下搅拌反应 1.5 h。聚合反应结束后,将所得产物使用无水乙醇重复离心洗涤多次,最后冷冻干燥得到目标产物。通过改变 PEGMA 的加入比例,制备不同高分子负载量下的 Vr@PEG( $x$ ), $x(=1,2,3)$ 表示 PEGMA 添加量与其初始加入量(0.06 mL)的比值。将其超声分散后离心(6 000 r/min)获得悬浮液,经相同抽滤工艺制成 Vr@PEG( $x$ )复合膜,具体过程如图 1(b)。自支撑膜则采用 PES 基膜替代尼龙基膜,抽滤后室温干燥至自然剥离。

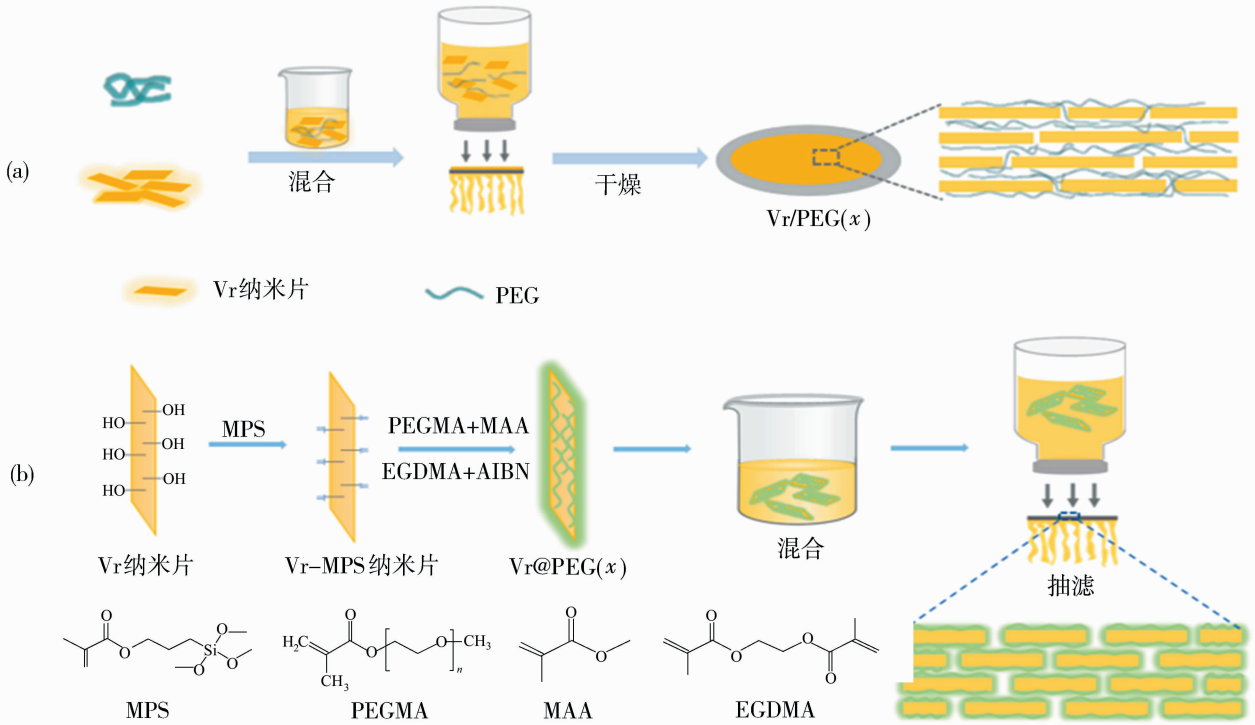


图 1 PEG 插层 Vr 膜的制备(a); PEG 接枝 Vr 膜的制备(b)

Fig. 1 Preparation of PEG intercalated Vr membrane (a); preparation of Vr@PEG(x) membrane (b)

### 1.4 表征

原子力显微镜 (AFM) 用来测试纳米片的尺寸及厚度, Bruker Dimension Fast Scan, 美国 Digital 公司; 扫描电子显微镜 (SEM) 用来观测前驱体形貌及膜表面、断面结构; X 射线光电子能谱 (XPS) 用来分析样品的元素组成, AXIS Supra, 英国 Kratos 公司; 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 用来表征分析材料和样品膜的化学结构和组成, Nicolet MAGNA-IR560, 美国 Nicolet 公司; X-射线衍射 (XRD) 用来分析纳米片改性前后的成分及状态和插层物质对层间距的影响, D8 Advance, 德国 Bruker 公司。

### 1.5 膜分离性能测试

#### 1.5.1 气体分离装置

采用恒压变体积原理的自有装置进行气体分离性能测试<sup>[24]</sup>, 该装置主要由原料气、吹扫器、鼓泡加湿罐、膜池 (有效面积为 4.524 cm<sup>2</sup>)、皂膜流量计、烘箱组成, 原料气为纯 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>。干态测试时, 原料气经过管道到达膜池, 测试压力为 0.1~0.5 MPa。

#### 1.5.2 气体分离性能评价

气体分离性能评价有两个指标, 分别是气体渗透速率和气体选择性。对于复合膜来说, 将 (P/l) 定义为气体渗透速率, 其中未对膜厚进行归一化处

理, 反映了膜的真实气体透过速率。

$$\left(\frac{P}{l}\right)_i = \frac{Q_i}{\Delta p_i A} \quad (1)$$

式中: (P/l)<sub>i</sub> 表示组分 i 的渗透速率, GPU [1 GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> (STP)/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg)]; Q<sub>i</sub> 表示组分 i 透过膜的体积流率, cm<sup>3</sup> (STP)/s; l 表示膜厚, cm; A 表示测试过程中有效的膜面积, cm<sup>2</sup>; Δp<sub>i</sub> 表示膜两侧组分 i 的压差, cmHg。气体的选择性 α<sub>ij</sub> 用两组分的渗透速率之比来表示。

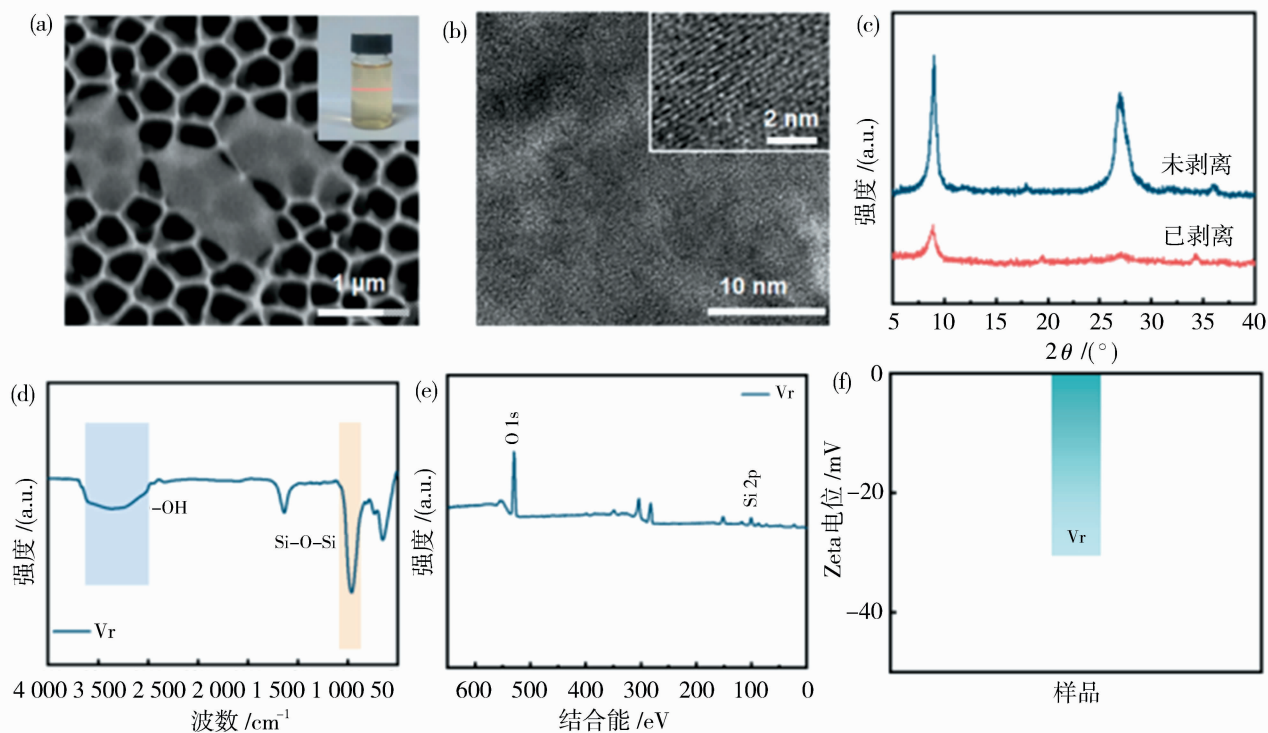
$$\alpha_{ij} = \frac{(P/l)_i}{(P/l)_j} \quad (2)$$

式中: (P/l)<sub>j</sub> 表示组分 j 的渗透速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

如图 2 所示, 通过形貌表征测得 Vr 纳米片二维平面尺寸为 1~2 μm, 其超薄特性使得 AAO (阳极氧化铝) 基底的网格结构清晰可辨。TEM 表征显示纳米片存在清晰的晶格衍射条纹。XRD 图谱分析表明, 原始 Vr 在 8.98° 处呈现显著的特征衍射峰, 证实其高度有序的晶体结构。经离子交换剥离处理后, Vr 的特征峰位仍得以保留, 表明剥离工艺有效维持了材料的晶体完整性, 未破坏其规整的晶



(a) SEM图(插图为 Vr 纳米片悬浮液);(b) TEM图;(c) XRD图;(d) FTIR谱图;(e) XPS总谱图;(f) Zeta电位图

图2 Vr纳米片的结构表征

Fig. 2 The structural characterization of Vr nanosheets

格排列。同时在 Vr 的 FTIR 谱图中出现了关于 Vr 结构的特征峰,图 2(d)是 Vr 纳米片的 XPS 总谱图,102.1 eV 左右处的峰表示 Si 元素存在,529.2 eV 处对应 O 元素含量的存在。同时,对 Vr 进行 Zeta 电位测试以分析其表面电荷,图 2(f)显示 Vr 纳米片的 Zeta 电位为 -27.5 mV,与文献报道基本一致<sup>[25]</sup>,以上结果进一步证明了 Vr 纳米片的成功制备。

图 3(a)展示了 Vr、Vr-MPS 及不同 PEG 负载量 Vr@PEG 复合材料的 TG 分析结果。与 Vr 进行比较,Vr-MPS 在第三阶段的热失重主要源于硅烷偶联剂的分解。而不同 PEG 高分子引入量的 Vr@PEG 样品表现出明显的差异,由图 3(a)能够看出随着高分子负载量的增加,在第一阶段(25~100 °C)的质量损失较为明显,这主要是因为 Vr 纳米片表面 PEG 分子的接枝引入较多 EO 基团,使其亲水性增强;在第二阶段(100~200 °C)表现出更加明显的质量损失,表明 Vr@PEG 与水分子的结合能力越来越强;第三阶段(200~600 °C)主要为含氧官能团以及纳米片表面接枝的 PEG 高分子骨架热降解,并且随着 PEG 分子引入量的逐渐增加,此区间的质量

损失也愈加明显,经过计算 Vr@PEG(3)的 PEG 高分子接枝量为 22.86%。以上结果进一步表明具有不同 PEG 负载量的 Vr 纳米片被成功制备。

通过 FTIR 表征分析 Vr、Vr-MPS 和 Vr@PEG(3)的化学结构。如图 3(b)所示,Vr@PEG(3)的 FTIR 谱图显示,在 1 637 cm<sup>-1</sup>处出现 C=C 的伸缩振动带,这对应 MPS 上乙烯基的特征峰,说明对 Vr 纳米片成功进行 MPS 硅烷化修饰。在 1 096 cm<sup>-1</sup>处出现 C-O-C 的伸缩振动带,这对应 EO 基团的特征峰,此外 Si-O-Si 伸缩振动带的峰强度减弱,初步表明 PEG 链段成功地修饰到蛭石纳米片上。进一步对 Vr@PEG(3)的 XPS 进行 C 1s 分峰处理,如图 3(c)所示,在 286 eV 附近出现 C-O-C 的信号峰,这对应了高分子中的 EO 基团,在 288.6 eV 附近出现 PEG 中的 C=O 信号峰,在 284 eV 附近出现 PEG 中的 C-C 信号峰。以上结果表明 Vr 纳米片成功进行了 PEG 功能化修饰。

## 2.2 PEG 插层与接枝蛭石膜的表征

图 4 为膜结构的 SEM 照片。图 4(a)表明 Vr/PEG(0.5%)膜内依然可以观测到明显的层状结构,少量柔性 PEG 高分子的引入,导致部分膜层

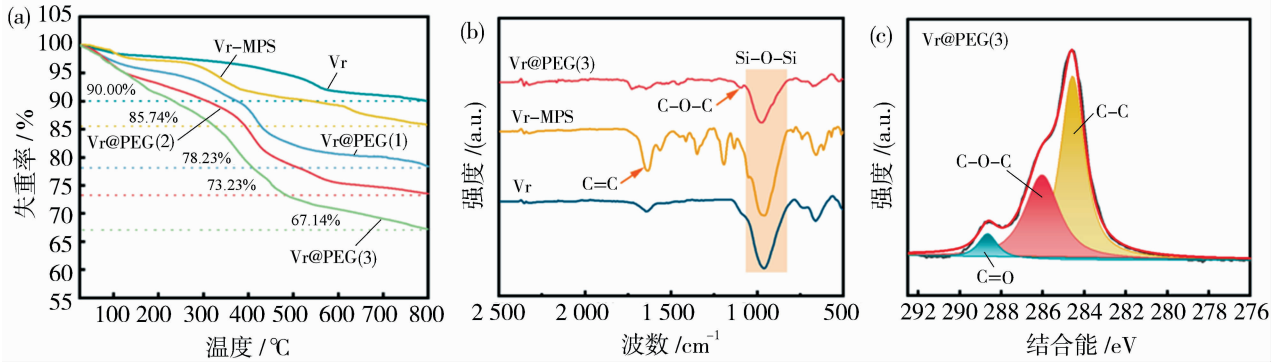


图3 Vr、Vr-MPS、Vr@PEG(1)、Vr@PEG(2)、Vr@PEG(3)的TG数据(a); Vr、Vr-MPS和Vr@PEG(3)的FTIR谱图(b); Vr@PEG(3)的C 1s分峰谱图(c)

Fig. 3 TG data of Vr, Vr-MPS, Vr@PEG(1), Vr@PEG(2), Vr@PEG(3) (a); FTIR spectra of Vr, Vr-MPS and Vr@PEG(3) (b); high-resolution XPS of C 1s peak of Vr@PEG(3) (c)

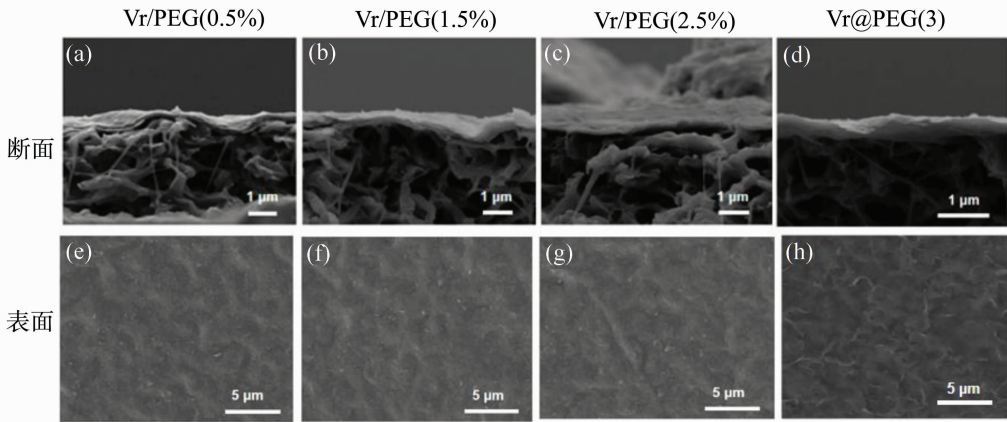


图4 膜的断面SEM图: Vr/PEG(0.5%) (a), Vr/PEG(1.5%) (b), Vr/PEG(2.5%) (c), Vr@PEG(3) (d); 膜的表面SEM图: Vr/PEG(0.5%) (e), Vr/PEG(1.5%) (f), Vr/PEG(2.5%) (g), Vr@PEG(3) (h)

Fig. 4 SEM images of the cross-sectional of membranes; Vr/PEG(0.5%) (a), Vr/PEG(1.5%) (b), Vr/PEG(2.5%) (c), Vr@PEG(3) (d); SEM images of the surface of membranes; Vr/PEG(0.5%) (e), Vr/PEG(1.5%) (f), Vr/PEG(2.5%) (g), Vr@PEG(3) (h)

间通道变窄。图4(b)中 Vr/PEG(1.5%)膜的厚度较 Vr/PEG(0.5%)有所增大且膜层间通道明显减少,开始趋于致密,但层状结构仍隐约可见。继续增大 PEG 的填充量时[图4(c)], Vr/PEG(2.5%)膜的层状结构消失,并且厚度增加,过量的柔性 PEG 包裹 Vr 纳米片,膜的层间通道变得致密。以上结果表明在 PEG 高分子和 Vr 的相互作用下,制备的 Vr/PEG(1.5%)膜内无明显团聚现象,PEG 分布相对均匀,并且能够维持 Vr/PEG(1.5%)膜的层状结构,这有利于后续的气体分离性能测试。Vr@PEG(3)膜断面[图4(d)]显示层间结构相对致密,但是主体上仍然可以观察到起伏的层状结构,说明柔性 PEG 负载可以保持 Vr 膜的层状结构。从膜的表面 SEM 图[图4(e)~4(g)],可以看出膜表面都均匀致密,

无明显缺陷,在引入 PEG 分子后,图4(h)可以看出膜表面面貌相似,都具有细而长的褶皱,膜表面相对光滑,说明高分子的引入能够保持 Vr 膜表面结构的完整性。Vr@PEG(3)膜表面整体粗糙但相对均匀且没有明显缺陷,并出现较多蜷缩状结构,这是由于刚性 Vr 纳米片表面接枝柔性 PEG 高分子链,在抽滤过程中容易形成表面的褶皱凸起。

利用 XRD 观察 PEG 引入 Vr 传递通道后对膜结构的影响,并根据布拉格定律分析 PEG 插层与接枝蛭石膜的层间距变化情况。如图5所示,与 Vr 膜相比,Vr/PEG(1.5%)膜的结晶度降低,但峰形依旧较为尖锐,说明 PEG 分子的引入没有对膜的层状结构造成较大影响,纳米片的堆叠依旧相对规整。此外,PEG分子引入之后,衍射峰位置向低角度发

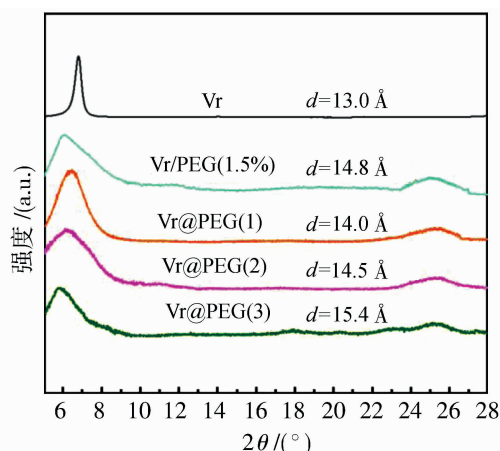


图5 膜的XRD图

Fig. 5 XRD patterns of membranes

生偏移,膜层间通道尺寸有所增大。相比于PEG插层Vr的膜Vr/PEG(1.5%)而言,Vr@PEG膜衍射峰位置同样向低角度偏移,随着PEG分子负载量的增加,膜的层间通道尺寸也逐渐增加,Vr@PEG(1)、Vr@PEG(2)、Vr@PEG(3)膜对应的层间距分

别为14.0 Å、14.5 Å、15.4 Å(1Å=10<sup>-10</sup> m)。此外,三种膜的结晶度下降,但保持原有的尖峰结构,说明随着PEG分子在纳米片上接枝程度的提高,撑大了片层间距,并且Vr@PEG纳米片在制膜时堆积相对规整。以上结果表明插层与接枝PEG分子在Vr膜内的引入没有破坏原有结构的完整性,同时还扩大了二维纳米通道尺寸,这有利于气体分子在通道内的扩散。

图6(a)是Vr@PEG(3)样品膜的实物照片,可以看出Vr@PEG(3)膜具有一定自支撑性能和良好的抗弯曲性能。进一步通过拉伸测试评价Vr@PEG与Vr/PEG膜的力学性能,结果如图6(b)所示,在进行PEG插层之后,Vr/PEG(1.5%)膜的拉伸强度为5.9 MPa,PEG接枝聚合后,Vr@PEG(3)膜的拉伸强度达到10.5 MPa,相比Vr/PEG(1.5%)膜,提高近78%,并且断裂伸长率也提升近40%,说明PEG高分子与Vr的共价作用以及氢键作用,有效提升了Vr@PEG膜的机械稳定性,且机械性能优于PEG直接插层制备的蛭石膜。

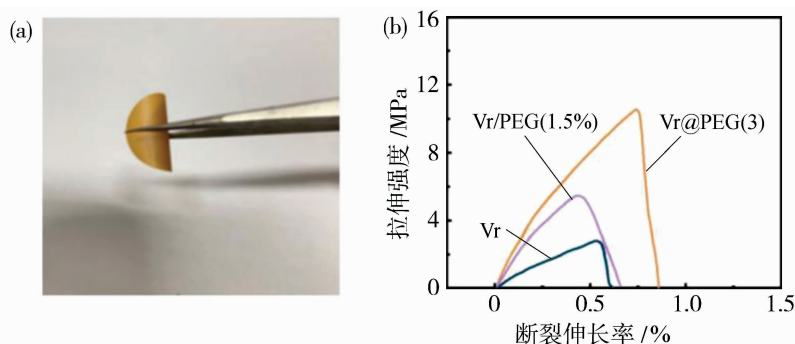


图6 膜的机械性能: Vr@PEG(3)膜光学照片(a); Vr、Vr@PEG(3)和 Vr/PEG(1.5%)膜的应力-应变曲线(b)

Fig. 6 Mechanical properties of the membranes: optical photograph of the Vr@PEG(3) membrane (a); stress strain curves of Vr, Vr@PEG(3) and Vr/PEG(1.5%) membranes (b)

### 2.3 气体分离性能

如图7(a)所示,膜的渗透速率随着膜内PEG链段浓度的增加而增大,而CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性呈现先增大后减小的趋势。其中,当PEG添加比例在1.5%时,Vr/PEG(1.5%)膜的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性达到34.5,此时相应的CO<sub>2</sub>渗透速率达到754 GPU。这是由于PEG高分子的引入,撑开了膜层间纳米传递通道尺寸,从而强化了气体在膜内的扩散;同时由于PEG高分子含有的EO基团对CO<sub>2</sub>具有亲和和相互作用,强化了CO<sub>2</sub>在膜内的溶解,而对于N<sub>2</sub>没有这种相互作用,甚至会阻碍N<sub>2</sub>在膜内的扩散,因此

N<sub>2</sub>的渗透速率有所降低。随着PEG高分子添加量的继续增加,过量的高分子会破坏Vr纳米片的规整堆叠,导致膜结构被破坏,从而对N<sub>2</sub>的抑制效果降低,因此CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性下降。同时在0.1 MPa条件下,随着PEG高分子添加量逐渐增加,Vr@PEG膜的CO<sub>2</sub>渗透速率和选择性均有所提高,其中Vr@PEG(3)膜的CO<sub>2</sub>渗透速率达到1442 GPU,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性达到21.2。这主要是因为PEG高分子对Vr纳米片的功能化接枝,有效增大了膜内的二维通道尺寸,有利于强化气体分子在膜内的扩散;PEG分子的接枝,使得膜内存在较多的EO基

团,可以和 CO<sub>2</sub> 产生相互作用,提高膜对 CO<sub>2</sub> 的亲合力,强化了 CO<sub>2</sub> 在膜内的溶解。基于溶解-扩散机制的协同作用,实现了 CO<sub>2</sub> 渗透速率和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

选择性的同时提高。由此分析可得,相较于 Vr/PEG膜,Vr@PEG 膜具有更优的渗透速率,且具有一定的选择性。

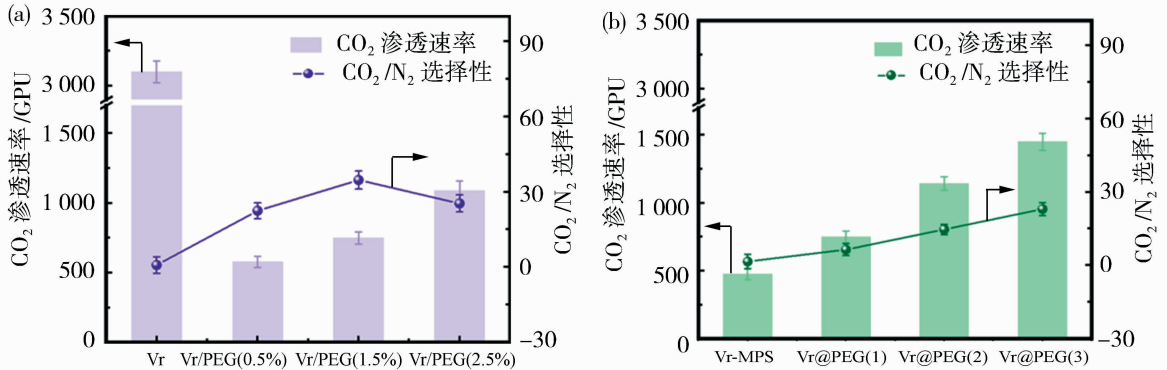


图 7 高分子添加量对膜分离性能的影响

Fig. 7 Effect of polymer loading on membrane separation performance

基于上述 PEG 负载量对膜分离性能的影响,插层与共价接枝的蛭石膜中, Vr/PEG (1.5%) 与 Vr@PEG(3)膜具有最佳的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离性能。之后进一步对 Vr/PEG(1.5%)膜以及 Vr@PEG(3)膜在不同进料气压力(0.1~0.5 MPa)下的气体分离性能进行测试(图 8)。从测试结果可以看出,随着原料气压力的升高,Vr/PEG(1.5%)膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率逐渐增大,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性逐渐减小,当压力从 0.1 MPa 增加到 0.2 MPa 时,Vr/PEG(1.5%)膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率增加为 780 GPU,同时选择性降低到 34。Vr@PEG(3)膜在升压下,膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率逐渐增加,而选择性表现出先增加后降低的趋

势,当原料气的压力在 0.2 MPa 时,膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率为 1 489 GPU,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 23.6。说明在此压力范围内,CO<sub>2</sub> 仍然遵循溶解-扩散的协同强化机制。随着压力的继续增加,当原料气压力增至 0.3 MPa 时,由于 Vr 纳米片固有的刚性结构,在持续增加的压力作用下,可能导致聚合物基质与纳米片界面区域发生微小的塑性形变或脱黏,从而在膜内产生微小的非选择性缺陷,显著降低了对 N<sub>2</sub> 分子传输的抑制作用,最终导致 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性有所下降。由此可得在升压条件下,采用共价接枝 PEG 的蛭石膜,其渗透性能优于 PEG 插层制备的蛭石膜。

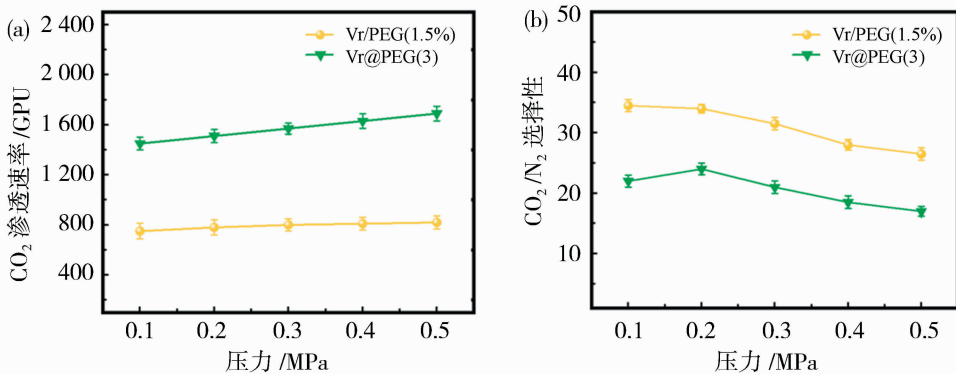


图 8 不同压力下的膜的气体分离性能图

Fig. 8 Gas separation performance of membrane at different pressure

此外,层状膜的长时操作稳定性在实际应用中非常关键,因此,在 0.1 MPa 压力下测试了 Vr@PEG(3)膜的长时操作稳定性。如图 9 所示,在 150 h 内,Vr@PEG(3)膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

选择性都波动不大,表现出良好的稳定性,这主要基于 PEG 高分子与 Vr 纳米片的共价接枝作用以及氢键相互作用,赋予膜较强的机械强度,能够保持长期运行稳定性。

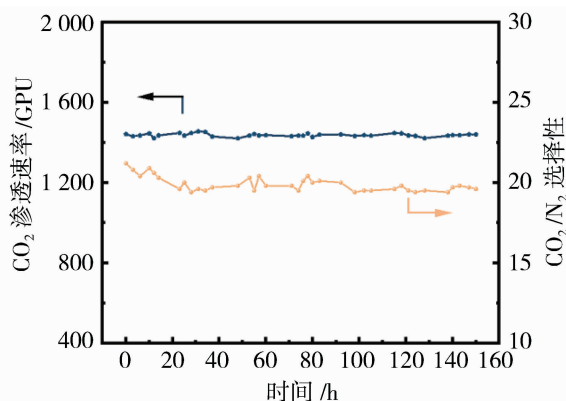


图9 Vr@PEG(3)膜的长时操作稳定性

Fig. 9 Long-term operational stability of the Vr@PEG(3) membrane

### 3 结论

相比于采用物理共混的方式将 PEG 高分子引入亲疏性质不同的 Vr 纳米通道的工作,通过共价作用在 Vr 纳米片表面接枝聚合 PEG 高分子的蛭石膜。随着高分子负载量的增加,其渗透性能与机械稳定性均优于 PEG 直接插层制备的蛭石膜。其中,制备的 Vr@PEG(3)膜具有 1 489 GPU 的 CO<sub>2</sub> 渗透速率和 23.6 的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性。将二维 Vr 纳米片与柔性 PEG 分子通过共价作用结合,不仅有效改善了 Vr 膜通道对于 CO<sub>2</sub> 的亲水性,同时缓解了 PEG 在膜内的结晶趋势,使得 Vr 膜可以保持较为规整的层状结构,所制备的膜具有良好的自支撑能力,且具有良好的机械性能和操作稳定性。

### 参考文献:

[1] D'alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(35):6058-6082.

[2] 王轶文,单衍雪,刘丙萍. 膜分离技术研究进展[J]. *山东化工*, 2021, 50(24):62-63,66.

[3] Wang J, Zhou H, Li S, *et al.* Selective ion transport in two-dimensional lamellar nanochannel membranes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(19):2-22.

[4] Liu G, Jin W, Xu N. Two-dimensional-material membranes: a new family of high-performance separation membranes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(43):13384-13397.

[5] Chen D, Ying W, Guo Y, *et al.* Enhanced gas separation through nanoconfined ionic liquid in laminated MoS<sub>2</sub> membrane [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(50):44251-44257.

[6] 熊成荣,陈彦,汤森,等. 二维蛭石纳米片的制备及其环境吸附功能的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(8):19-26.

[7] Wyatt B C, Rosenkranz A, Anasori B. 2D MXenes: Tunable mechanical and tribological properties[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(17):1-15.

[8] 景宏,臧毅华,罗林军,等. 改性石墨烯材料掺杂聚酰亚胺制备混合基质膜分离 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(3):98-104.

[9] 段翠佳,曹义鸣,介兴明,等. 金属有机骨架材料/聚酰亚胺混合基质膜的制备及气体分离性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(7):1584-1589.

[10] 程荣,姜培文,夏锦程,等. 共价有机骨架材料在膜分离领域的应用进展[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(5):154-163.

[11] 郑梦娇,刘壮,谢锐,等. 二维蛭石膜的酸改性及性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(5):58-64.

[12] 杨磊鑫. 二维材料基碳捕集膜的通道构筑、调控及分离性能强化[D]. 天津:天津大学, 2020.

[13] Zhu Y, Cheng J, Xu X, *et al.* Using polyethylene glycol to promote nannochloropsis oceanica growth with 15 vol%CO<sub>2</sub> [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 720:137598.

[14] Lee C S, Moon J, Park J T, *et al.* Engineering CO<sub>2</sub>-philic pathway via grafting poly(ethylene glycol) on graphene oxide for mixed matrix membranes with high CO<sub>2</sub> permeance[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453:139818.

[15] Wang S, Xie Y, He G, *et al.* Graphene oxide membranes with heterogeneous nanodomains for efficient CO<sub>2</sub> separations[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(45):14246-14251.

[16] Luo W, Niu Z, Mu P, *et al.* MXene/poly(ethylene glycol) mixed matrix membranes with excellent permeance for highly efficient separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [J]. *Colloid Surface A*, 2022, 640:128481.

[17] 徐北瑶,王体健,李树,等. “双碳”目标对我国未来空气污染和气候变化的影响评估[J]. *科学通报*, 2022, 67(8):784-794.

[18] 白永秀,鲁能,李双媛. 双碳目标提出的背景,挑战,机遇及实现路径[J]. *中国经济评论*, 2021, 5:10-13.

[19] Tian M, Wang L, Wang J, *et al.* A two-dimensional lamellar vermiculite membrane for precise molecular separation and ion sieving [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10(3):1137-1148.

[20] Zheng Y, Zhou Z, Jiao M, *et al.* Lamellar membrane

- with orderly aligned glycine molecules for efficient proton conduction [J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121433.
- [21] Feng X F, Yu Z X, Long R X. Polydopamine intimate contacted two-dimensional/two-dimensional ultrathin nylon basement membrane supported RGO/PDA/MXene composite material for oil-water separation and dye removal [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116945.
- [22] 闫志昆. 层状膜 CO<sub>2</sub> 传递通道可控构建与离子传递机制研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [23] Li S H, Zhang K M, Liu C L, *et al.* Nanohybrid Pebax/PEGDA-GPTMS membrane with semi-interpenetrating network structure for enhanced CO<sub>2</sub> separations[J]. *J Membr Sci*, 2023, 674:121516.
- [24] Jia Y Y, Shi F, Li H Y, *et al.* Facile ionization of the nanochannels of lamellar membranes for stable ionic liquid immobilization and efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9):14379-14389.
- [25] 张皓玥, 王萌萌, 张祥坤. 蛭石/丁腈橡胶复合材料的制备及其性能研究 [J]. *塔里木大学学报*, 2025, 37(2): 23-30.

## Preparation of PEG-modified vermiculite membrane for CO<sub>2</sub> separation

ZHOU Hui, LI Hongying, LI Yifan

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Lamellar membranes have attracted much attention due to their unique interlaminar channels and mass transfer properties. In this study, vermiculite (Vr) was used as the main material, and its interlaminar channels and CO<sub>2</sub> separation performance were controlled by intercalation or grafting polyethylene glycol (PEG). The vermiculite membranes with covalently grafted PEG were found to show better permeability and mechanical stability than those with physically intercalated PEG. The optimal membrane exhibited a CO<sub>2</sub> permeation flux of 1 489 GPU and a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 23.6 at 25 °C, 0.2 MPa under dry conditions.

**Key words:** CO<sub>2</sub> capture; vermiculite; lamellar membrane; transport channel; polyethylene glycol

(上接第 25 页)

membranes, leveraging size exclusion and Donnan exclusion effects, have emerged as a promising approach for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation. However, conventional single-charged nanofiltration membranes generally exhibit low selectivity for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation. In this study, mix-charged nanofiltration membranes with asymmetric charge distribution (PEI/PIP-PA and PIP/PEI-PA) were successfully constructed via sequential interfacial polymerization. The results demonstrated that the mix-charged structure synergistically enhanced Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation performance. Both mix-charged membranes achieved MgCl<sub>2</sub> rejection exceeding 96.0%, with Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> selectivity values of 59.7 for PEI/PIP-PA and 41.1 for PIP/PEI-PA, significantly superior to that of the single-charged PIP-PA membrane (9.2). Notably, the PIP/PEI-PA membrane exhibited excellent Li<sup>+</sup> permeability and maintained stable performance during long-term operation. Through a two-stage nanofiltration process, the Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> mass ratio in the simulated high Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> ratio brine (Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> mass ratio 63) was significantly reduced to 0.28, demonstrating strong application potential. This study provides a new strategy for developing high-performance nanofiltration membranes for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation.

**Key words:** mix-charged membrane; Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation; nanofiltration membrane; polyamide; interfacial polymerization