

二维片层材料用于构筑气体分离膜的研究进展

孙俊霞 刘金盾 李奕帆*

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘 要 二维片层材料因其独特的片层结构、高比表面积和良好的机械性能等特性,在气体分离膜中得到了广泛关注。首先简单归纳了气体在无孔片层和多孔片层材料中的传递机理,之后重点讨论了用于气体分离的二维片层材料无机膜和高分子-无机杂化膜的研究现状。

关键词 二维片层材料, 气体分离膜, 无机膜, 高分子-无机杂化膜

Construction of gas separation membrane by 2-D layered material: a review

Sun Junxia Liu Jindun Li Yifan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Two-Dimensional nanosheet materials have attracted much attention in the field of gas separation membranes because of their unique lamellar structure, high specific area and good mechanical properties. The gas transport mechanisms in nonporous and porous nanosheets were summarized. The state-of-the-art inorganic and polymer-inorganic hybrid membranes based on two-dimensional nanosheets for gas separation were then discussed.

Key words 2-D layered material, gas separation membrane, inorganic membrane, polymer-inorganic hybrid membrane

气体膜分离技术是一种新型分离技术,与传统方法相比,具有高效、无相变、占地面积小、操作简单等优点,近年来发展迅速。一方面,气体膜分离技术已经广泛应用于富氧、富氮、以及 CO₂ 脱除等方面;另一方面,从科学角度而言,气体分子对膜材料结构的影响远小于液体分子,因此可以作为探针分子探测膜材料的微观结构,对新型膜材料的开发具有重要的意义^[1]。二维片层材料是一种新兴的无机纳米材料,具有独特的片层结构、高比表面积和良好的机械性能等特性^[2]。相比于一维和三维材料,二维片层材料用于薄膜构筑更容易实现有序堆叠,在片层间隙构造出较为规整的通道。因此,更有利于获得高性能的薄膜并准确建立其构效关系,推动膜科学基本理论的发展。

由于二维片层材料独特的结构特性,自出现后便引起了膜领域的广泛关注,首先在液体分离膜领域进行了许多研究^[3]。近几年来,二维片层材料在气体分离膜领域的研究报道持续增加,显示出了广阔的应用前景^[4-5]。相比于液体膜,气体膜的分离机

制要复杂得多,且气体分子对膜材料的性质更为敏感,往往需要综合利用分子之间的沸点、溶解性和动力学直径等性质的差异实现分离,因此二维片层材料构筑用于气体分离的薄膜挑战更大。

1 气体在二维片层材料中的扩散机理

气体膜分离过程以压差为推动力,根据混合气中各组分通过膜的传递速率不同实现不同组分的分离。欲设计高性能膜材料,需要深入理解膜内的传递机制,优化膜结构,提升分离性能。根据二维片层材料扩散传递机理的差异,可将其分为无孔片层和多孔片层。

1.1 无孔二维片层扩散机理

无孔二维片层材料如石墨烯、氧化石墨烯(GO)和二硫化钼(MoS₂)等,在表面无缺陷时是不具有气体渗透性的。而对于有缺陷的片层,气体分子沿着片层表面通过片层间的缺陷进行扩散,延长了气体分子的传递路径,在一定程度上提高了膜的扩散选择性。气体通过缺陷的传递机制实际上主要是努森

基金项目:国家自然科学基金(21506196)

作者简介:孙俊霞(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为新型膜分离材料。

联系人:李奕帆(1985-),副教授,主要研究领域为膜材料与膜传递机理。

扩散,并且这些缺陷以及片层间的通道也可以看作是一种不规则的孔。Kim 等^[4]用抽滤法制备了超薄 GO 膜,研究表明气体在 GO 膜中的传递主要由两部分组成:(1)通过 GO 片层上的缺陷型孔洞传递;(2)通过 GO 片层边缘褶皱导致的不规则堆叠而形成的层间通道传递。

1.2 多孔二维片层扩散机理

多孔二维片层材料如金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)、多孔石墨烯、石墨碳氮化物(g-C₃N₄)等,因其片层上具有孔结构,气体分子能够同时通过片层上的孔道和片层间的缝隙进行扩散。根据通道尺寸和化学环境的不同,气体在多孔二维片层材料中的扩散机理可以分为活化扩散、表面扩散、努森(Knudsen)扩散、粘性流和毛细管凝流等,其中,粘性流和毛细管凝流多见于液体分离膜中。

1.2.1 活化扩散

当气体分子的动力学直径与二维片层上的孔径相近时,其扩散系数可表示成所需活化能的形式,即为活化扩散。活化扩散往往是吸附速度的控制因素,孔径一般小于 3 Å,对于孔径非常小的材料,可以认为尺寸筛分机制是活化扩散的一种情况^[6]。尺寸筛分是一种理想的膜分离机制,当二维片层的孔径介于两种待分离气体的动力学直径之间时,片层上的孔便会起到筛分作用,直径小于孔径的气体分子可以优先通过片层,大于孔径的气体则被截留下来无法通过,从而实现分离。利用尺寸筛分机制可以得到非常好的分离效果,实现高通量和选择性,理论上选择性可以达到无穷大,因此成为目前研究的热点。

1.2.2 表面扩散

当二维片层上的孔径介于活化扩散和努森扩散之间时(3~10 Å),表面扩散占主导地位^[6]。当片层上的孔道表面与透过气体中的某一组分具有吸附作用时,气体分子会被吸附在孔壁上,在浓度差的推动下,被孔内壁吸附的气体分子以表面流动的方式通过片层上的孔道,而未被吸附的气体分子则以自由扩散的形式通过,被吸附组分扩散速率较快。通常情况下,沸点低的气体分子更容易被孔壁吸附,表面扩散越显著;操作温度越低,孔径越小,表面扩散也越明显。

1.2.3 努森扩散

气体分子在二维片层上的孔内流动,同时受到孔径 d 和气体分子平均自由程 λ 影响,一般发生努

森扩散的孔径在 10~500 Å 之间。通常用努森系数 $K_n = \lambda/d$ 表示气体分子通过孔渗透的状态,当 $K_n \gg 1$,通常为 $K_n > 10$ 时,发生努森扩散。此时,气体分子的流动阻力主要来自气体与孔壁间的随机碰撞,气体的渗透通量与分子量的平方根成反比。因此,只有当气体分子的摩尔质量相差很大时,努森扩散才对分离有明显的效果。

1.2.4 粘性流

粘性流发生在大孔($d > 20 \mu\text{m}$)中,努森系数 $K_n \ll 1$,孔内气体分子的流动主要来自于分子之间的碰撞。此时气体的渗透速率与气体黏度成反比,与膜两侧的压力平均值成正比。而气体黏度相对固液体都是一个很小的值,在相同温度下一般差别都不是很大,因此,处于粘性流状态的气体之间基本不存在分离性。

1.2.5 毛细管凝流

当膜孔的直径在 1 nm 左右时膜内易发生毛细管凝流现象。当混合气中存在易凝结组分时,易凝结气体会在膜表面发生物理吸附,并在膜孔内发生毛细管冷凝占据孔道,从而阻碍未冷凝组分的透过,利用气体组分间冷凝性的差异实现分离。

2 二维片层材料气体分离膜研究现状

根据二维片层材料在膜中的存在形式以及制膜工艺的不同,可将二维材料膜大致分为二维材料无机膜、高分子-无机二维材料杂化膜。

2.1 无机膜

二维材料无机膜是由二维片层材料规则堆叠而成,形成的膜一般具有较规整的孔道结构,且孔径和亲疏性可修饰。与高分子膜相比,无机膜具有良好的机械、化学和热稳定性以及有机溶剂耐受性等优点,且气体渗透选择性不受此消彼长(Trade-off)效应的制约。一般将二维片层材料剥离成单片层后通过真空抽滤、沉积等方法组装成膜,显著提高膜的渗透性能。

Kim 等^[4]用旋涂法制备的 GO 膜,得到了高度互锁的结构,发现在高相对湿度下,GO 膜可以形成良好的互锁结构,得到了较高的 CO₂/N₂ 选择性(20)。这是因为水分子冷凝堵塞了不冷凝气体的传递通道,而水又可以促进 CO₂ 的传递^[7]。Li 等^[5]通过简单的真空抽滤法制备了超薄 GO 膜,最薄可达 1.8 nm。利用层层堆叠的 GO 片层上的结构缺陷对混合气体进行分离,得到了卓越的 H₂/CO₂(3400)和 H₂/N₂(900)选择性。这是因为 CO₂ 通过 GO 膜

的扩散活化能比 H_2 高很多,表明它们在膜中主要通过尺寸筛分机制传递。Wang 等^[8]用硼酸盐与 GO 共混交联抽滤成膜,通过改变交联程度和水状态,精确调控 GO 片层间通道尺寸,得到较为规整的通道结构。湿态下测得层间距为 0.35 nm 时, CO_2 渗透性[650 GPU, GPU = $10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]以及 CO_2/CH_4 选择性(75)最好,显示出明显的尺寸筛分效应。近期,Wang 等^[9]又通过在 GO 层间嵌入聚乙二醇二胺(PEGDA),诱导 GO 有序堆叠成规整的纳米通道,得到了干态下目前性能最好的 GO 堆叠膜, CO_2 渗透性高达 175.5 GPU, CO_2/CH_4 选择性 69.5。

Liu 等^[10]在 Al_2O_3 上原位生长 ZIF-8 制膜,得到的膜 H_2/C_3H_8 选择性高达 712.6。气体渗透性结果与气体分子的尺寸有关,且相同条件下 H_2 理想分离因子远远超过了相应的努森系数,说明 H_2 在膜中主要是通过尺寸筛分传递。Wang 等^[11]首次将 MoS_2 用于气体分离膜。结果显示, MoS_2 超薄膜中的气体传递主要遵循努森扩散,且气体渗透性随着膜厚的增加呈指数下降,表明气体分子主要通过 MoS_2 片层间的规整通道和片层堆积形成的不规则空间进行传递。膜厚为 17 nm 时具有最佳的性能(H_2 渗透性 27440 GPU, H_2/CO_2 选择性 3.4)。

2.2 高分子-无机杂化膜

尽管二维材料无机膜容易实现较高的气体分离性能,但由于其加工性能较差,尤其是二维片层堆叠产生的缺陷难以控制,因此很难实现大规模的生产。高分子-无机杂化膜兼具高分子易于加工和无机膜优良的热及机械稳定性等优点,是二维片层堆叠膜难以实现工业化的现实选择。高分子-无机杂化膜一般由高分子作为成膜主体,无机二维材料作为填充剂制膜。

Shen 等^[12]将 GO 添加到聚醚嵌段聚酰胺(Pebax[®] MH 1657)中共混成膜,发现中等尺寸(约 1~2 μm)的 GO 片在膜中更倾向于垂直堆叠,气体分子可以自上而下直接通过,形成快速传递和选择的通道。此时膜的气体渗透性[CO_2 , 110 Barrer, Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]和选择性(CO_2/N_2 , 80)最好。Rodenas 等^[13]用不同的方法合成了两种 MOFs 材料,二维纳米薄片(ns-CuBDC)和块状(b-CuBDC)材料,分别添加到聚酰亚胺(PI)中制成杂化膜,比较两者的 CO_2/CH_4 选择性。结果表明,b-CuBDC 膜的选择性明显低于纯 PI 膜,而加入 ns-CuBDC 膜的选择性明显增加,比

b-CuBDC 膜提高了约 75~80 倍。通过对膜中 ns-CuBDC 纳米片的排布方向统计发现该纳米片主要沿垂直于气体渗透的方向排列,延长了气体分子的传递路径,因此气体的选择性大大增加。

除了研究比较多的 GO 和 MOFs 材料,其他用于气体分离膜的二维材料研究也相继出现。Tian 等^[14]通过固有微孔聚合物(PIM-1)共混掺杂 $g-C_3N_4$ 的方法制备了杂化膜。 $g-C_3N_4$ 片层上具有周期性三角形超微孔(孔径约 3.11 Å),为较小分子(H_2)提供了额外的扩散通道,同时也对大分子的扩散造成了阻碍。研究发现 $g-C_3N_4$ 在膜内几乎是平行于膜表面排列的,使得 H_2/CH_4 和 H_2/N_2 的选择性与 PIM-1 膜相比有所增加。Galve 等^[15]也发现使用多孔片层材料(JDF-L1,孔径约 3 Å)作为填充剂制备 PI 膜时,其在复合膜内会自发地平行于膜表面排布。根据尺寸筛分机理,JDF-L1 片层的加入可以在基本不影响快气(H_2)渗透的情况下,大幅度延长慢气的渗透路径,增加膜的选择性。Qiao 等^[16]用改性蒙脱土(AMT)制备了具有定向排列结构的复合膜。测试发现 AMT 对 CO_2 的吸附能力比 N_2 、 CH_4 和 H_2 高得多, CO_2 在间隙内发生表面扩散,渗透率最高可达 800 GPU。

通过以上例子可以看出,目前用于气体分离膜的二维片层材料主要是利用了尺寸筛分机理。总结发现,影响尺寸筛分的主要因素有两点:(1)瓶颈(bottleneck)尺寸。瓶颈指的是气体分子可以扩散透过的狭窄通道,如二维片层上的孔、片层堆积形成的缺陷以及层间通道等,瓶颈尺寸决定了气体的选择性,因此需要设计在气体传递的必经之路上。瓶颈尺寸在碳膜和沸石膜中已有研究^[17-18]。(2)规整度。前面提到的二维片层的互锁程度和定向排列均为研究者设计的规整通道。提高气体传递通道的规整度有利于提高气体的渗透选择性,尤其是可以增加尺寸接近气体分子的选择性。

3 结语

综上,二维片层材料独特的层状结构、良好的物理化学性能以及种类的多样性,使其在气体分离膜领域展现出了巨大的优势。自二维片层材料问世以来,许多研究者一直致力于开发高性能的纯二维材料无机薄膜,并通过建立其构效关系,推动了膜科学基本理论的发展。考虑到无机膜用于气体分离还存在着大面积无缺陷制备的难题,许多研究者开展了高分子-无机二维材料杂化膜的研究工作,取得了显

著进步。由于目前开发的一些二维片层材料还存在难以剥离成单片层、缺陷难以控制、孔道无法精确调控等问题需要解决,因此今后一段时间内二维片层材料仍然会是气体分离膜领域的研究热点。

参考文献

- [1] Guiver M, Lee Y. Polymer rigidity improves microporous membranes[J]. *Science*, 2013, 339(6117): 284-285.
- [2] 朱宏伟,王敏.二维材料:结构、制备与性能[J].*硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1043-1053.
- [3] 郭学彬,何一鸣,孙晓芳,等.MOFs/聚合物复合膜研究进展[J].*化工新型材料*, 2017, 45(8): 19-20.
- [4] Kim H, Yoo H, Yoon S, et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 91-95.
- [5] Li H, Song Z, Zhang X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 96-98.
- [6] Yampolskii Y, Freeman B. Membrane gas separation [M]. United States: John Wiley and Sons Ltd, 2010, 85-107.
- [7] Wang J, Wang S, Xin Q, et al. Perspectives on water-facilitated CO₂ capture materials[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 6794-6816.
- [8] Wang S, Wu Y, Zhang N, et al. A highly permeable graphene oxide membrane with fast and selective transport nanochannels for efficient carbon capture[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3107-3112.
- [9] Wang S, Xie Y, He G, et al. Graphene oxide membranes with heterogeneous nanodomains for efficient CO₂ separations[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14246-14251.
- [10] Liu Q, Wang N, Caro J, et al. Bio-inspired polydopamine: a versatile and powerful platform for covalent synthesis of molecular sieve membranes[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17679-17682.
- [11] Wang D, Wang Z, Wang L, et al. Ultrathin membranes of single-layered MoS₂ nanosheets for high-permeance hydrogen separation[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 17649-17652.
- [12] Shen J, Zhang M, Liu G, et al. Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO₂ Separation[J]. *AIChE J*, 2016, 62: 2843-2852.
- [13] Rodenas T, Luz I, Prieto G, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation[J]. *Nature Mater*, 2015, 14(1): 48-55.
- [14] Tian Z, Wang S, Wang Y, et al. Enhanced gas separation performance of mixed matrix membranes from graphitic carbon nitride nanosheets and polymers of intrinsic microporosity[J]. *J Membr Sci*, 2016, 514: 15-24.
- [15] Galve A, Sieffert D, et al. Copolyimide mixed matrix membranes with oriented microporous titanasilicate JDF-L1 sheet particles[J]. *J Membr Sci*, 2011, 370: 131-140.
- [16] Qiao Z, Zhao S, Wang J, et al. A highly permeable aligned montmorillonite mixed-matrix membrane for CO₂ separation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9321-9325.
- [17] Buonomenna M, Yave W, Golemme G. Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes[J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 10745-10773.
- [18] Watanabe T, Keskin S, Nair S, et al. Computational identification of a metal organic framework for high selectivity membrane-based CO₂/CH₄ separations: Cu(hfipbb)(H₂hfipbb)_{0.5} [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 11389-11394.
- 收稿日期: 2017-11-08
- *****
- (上接第 42 页)
- [15] Wang M, Liao L, Zhang X, et al. Adsorption of low-concentration ammonium onto vermiculite from Hebei province, China [J]. *Clays & Clay Minerals*, 2011, 59(5): 459-465.
- [16] 金诗迪.环境矿物材料对养殖水质的调控[D].杭州:浙江大学, 2014.
- [17] Sun Z, Qu X, Wang G, et al. Frost RL removal characteristics of ammonium nitrogen from wastewater by modified Ca-bentonites[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 107: 46-51.
- [18] 王雅萍,刘云,董元华,等.改性膨润土对氨氮废水吸附性能的研究[J].*应用化工*, 2011, 40(7): 1148-1152.
- [19] Liu Q Q, Tan X, Zhao L. Experimental study on the ammonium ion-exchange material and its removal of ammonia nitrogen from water[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 183-185: 1558-1562.
- [20] 李晶,邓昭平,李霞.氧化钙改性高岭土对垃圾渗滤液中氨氮的去除研究[J].*化学通报*, 2017, 80(1): 99-103.
- [21] 崔凯.改性沸石处理废水中氨氮的研究[D].沈阳:沈阳工业大学, 2016.
- [22] 肖利萍,耿莘惠,裴格,等.环境矿物改性及对污水中氨氮的吸附试验研究[J].*非金属矿*, 2015, 38(4): 59-62.
- [23] Huang T, Cao X, Zhang Q. Catalytic oxidation of high-concentration ammonia in groundwater by a naturally formed co-oxide filter film[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52(7-9): 1615-1623.
- [24] 张芙蓉,雷行,常冰,等.铝锰复合氧化物负载沸石对氨氮和磷的同步吸附特性[J].*环境工程学报*, 2017, 11(4): 2163-2169.
- [25] Sun E, Qian Y, Jin H, et al. Structure of straw biochar/amino resin doping nano SiO₂ and its phosphorus removal characteristic[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(8): 211-218.
- [26] 赵娟,李远文,杨耐德,等.改性牡蛎壳对废水中磷吸附性能的研究[J].*化工新型材料*, 2014, 42(3): 154-156.
- [27] Chen Y, Luo X, Xiong C, et al. The mechanism of ion-exchange and adsorption coexist on medium-low concentration ammonium-nitrogen removal by ion-exchange resin[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(18): 2349-2356.
- [28] 熊昌狮,代振鹏,朱清江,等.离子交换树脂对模拟氨氮废水的吸附研究[J].*江西理工大学学报*, 2016, 37(1): 10-14.
- 收稿日期: 2017-11-07