

科学研究

ZIF-8 粒子尺寸对 PDMS 填充膜渗透汽化性能的影响研究

郭学彬^{1,3} 王莉敏¹ 张秀秀¹ 展 侠^{1,2*}

(1.北京工商大学中国轻工业清洁生产与资源综合利用重点实验室,北京 100048;

2.清华大学化学工程联合国家重点实验室,北京 100084;

3.北京城市排水集团有限责任公司科技研发中心,北京 100124)

摘 要 以聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜为支撑层,将沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)填充到聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,制得 ZIF-8/PDMS 复合膜,用于渗透汽化分离乙醇/水体系。对 ZIF-8/PDMS 复合膜进行了表征。考察了不同 ZIF-8 粒子对 ZIF-8/PDMS 复合膜渗透汽化分离性能的影响。研究表明,在金属离子与有机配体的配合比为 1:2 的 ZIF-8 粒子,操作温度为 50℃ 条件下,ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透通量为 182.4g/(m²·h),分离因子最高为 8.8。

关键词 沸石咪唑酯骨架结构材料,聚二甲基硅氧烷,复合膜,乙醇/水,渗透汽化

Influence of particle dimension of ZIF-8 on pervaporation property of PDMS membrane

Guo Xuebin^{1,3} Wang Limin¹ Zhang Xiuxiu¹ Zhan Xia^{1,2}

(1.Key Laboratory of Cleaner Production and Integrated Resource Utilization of China National Light Industry,Beijing Technology and Business University,Beijing 100048;2.The State Key Laboratory of Chemical Engineering,Department of Chemical Engineering,Tsinghua University,Beijing 100084;3.Research and Development Center,Beijing Drainage Group Co.,Ltd.,Beijing 100124)

Abstract ZIF-8/PDMS composite membrane was prepared by filling the zeolite imidazole ester skeleton structure material (ZIF-8) into polydimethylsiloxane (PDMS) with polyvinylidene fluoride (PVDF) porous membrane as the support layer. ZIF-8/PDMS composite membrane was used for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. The morphology, surface chemical properties and hydrophobicity of membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and contact angle (CA). The effects of ratio of metal ions to organic ligands on the size and morphology of ZIF-8 particles as well as the pervaporation performance of ZIF-8 filled PDMS membranes were investigated. The results showed that as the ratio of metal ions to organic ligands was 1:2, with operation temperature of 50℃, the permeation flux was 182.4g/(m²·h) and the separation factor was 8.8.

Key words ZIF-8, PDMS, composite membrane, ethanol/water, pervaporation

随着全球能源日益枯竭,生物燃料乙醇以它无污染、可再生的优点被人们所关注。相对于传统的分离工艺,渗透汽化膜分离具有高选择性、易操作、

高分离效率和能耗低等优点^[1],在工业生产燃料乙醇中能与生物发酵过程耦合联用,及时将发酵液中的乙醇分离出来,以防止高浓度的乙醇抑制生物菌

基金项目:北京市自然科学基金-市教委联合资助项目(KZ201910011012);化学工程联合国家重点实验室开放基金(SKL-ChE-18A01);北京工商大学 2019 年大学生科学研究与创业行动计划;北京工商大学 2017 年研究生科研能力提升计划项目资助(19008001374)

作者简介:郭学彬(1990-),男,硕士,主要从事渗透汽化膜分离研究。

联系人:展侠(1983-),女,博士,副教授,主要从事渗透汽化膜分离研究。

的发酵,从而提高生物燃料乙醇的产量^[2-3]。对乙醇的选择性渗透汽化,聚二甲基硅氧烷(PDMS)以其较好的疏水性成为醇/水分离性能较好的渗透汽化膜材料。将无机粒子填充到聚合物内制成有机-无机复合膜,能够使膜的分离性能大大提高。相对于沸石^[4]、碳纳米管^[5]和碳黑^[6]等疏水性的无机粒子,金属-有机框架(MOFs)材料中典型的疏水性粒子沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)具有制备简单、低成本、多孔性、比表面积大以及易调控等特点^[7],其自身特殊的化学结构使得它对醇类具有良好的吸附性,因此是一种比较理想的填充粒子。

本研究为更有效分离乙醇/水,提高复合膜的分离性能,采用无机粒子 ZIF-8 填充到 PDMS 聚合物中,制备 ZIF-8/PDMS 复合膜,并对 ZIF-8/PDMS 复合膜的结构、表面化学性质和疏水性能进行表征,以及对乙醇/水体系的分离机理进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙烯基硅油(Vi-PMVS,乙烯基含量 0.17%,黏度 10000cps)、含氢硅油(PMHS,氢含量 0.2%),上海赤腾新材料科技有限公司;氯铂酸(H_2PtCl_6 ,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$,色谱纯),上海恒奇仪器有限公司;无水甲醇(CH_3OH),西陇科学股份有限公司;甲苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),均为分析纯,北京化工厂;六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,天津市福晨化学试剂厂;2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$),梯希爱(上海)花城工业发展有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜,实验室自制。

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6701F 型),日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IR560 型),美国 Nicolet 公司;接触角测量仪(OCA-20 型),德国 Dataphysics 公司;气相色谱仪(GC-2010 Plus 型),北京京科瑞达科技有限公司;渗透汽化膜分离性能评测装置,实验室订制。

1.2 样品的制备

1.2.1 ZIF-8 的制备

根据参考文献[8],分别称取一定量的无水甲醇放到一次性塑料杯中,并分别称取六水合硝酸锌和

2-甲基咪唑分别放入无水甲醇中,分别标记为 A 溶液和 B 溶液,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)各自搅拌,待搅拌均匀完全溶解后,将 B 溶液倒入 A 溶液中,再进行搅拌,混合一段时间后会有白色的浑浊液出现,搅拌时间为 1.5h,然后采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)8500r/min,5min,用无水甲醇和去离子水轮流洗涤 3 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥 12h,干燥后的粒子即为 ZIF-8 颗粒。

通过调控一定量的六水合硝酸锌和 2-甲基咪唑的摩尔配合比来控制 ZIF-8 粒子的尺寸大小,金属离子与有机配体的配合比分别为 1:2、1:3、1:4,制得的样品分别记为 ZIF-8-1#、ZIF-8-2#、ZIF-8-3#。

1.2.2 复合膜的制备

称取适量的 PDMS 和不同配合比的 ZIF-8 分别溶于甲苯中,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声分散 20min,将 PDMS 溶液采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌 20min,将两溶液混合,再进行磁力搅拌 1h 后,加入适量的催化剂,继续磁力搅拌至膜液黏稠后倒在 PVDF 底膜上,采用平板涂覆法进行刮膜,随后将刮好的膜采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃交联 3h 后取出,即制得 ZIF-8/PDMS 复合膜。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6701F 型,日本电子株式会社)观察样品的形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IR560 型,美国 Nicolet 公司)测试样品的表面化学性质。采用接触角测量仪(OCA-20 型,德国 Dataphysics 公司)对样品进行表面疏水性测试。

膜渗透汽化分离性能测试。采用渗透汽化膜分离性能评测装置(实验室订制)和气相色谱仪(GC-2010 Plus 型,北京京科瑞达科技有限公司)分离和测定乙醇和水的含量,测试料液浓度为 10%(wt,质量分数),测试温度 50~65℃。膜的渗透汽化性能主要由渗透通量(J)和分离因子(α)作为参数评价^[9],计算公式见式(1)和式(2)。

$$J = \frac{Q}{A \cdot T} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{Y_A \cdot X_B}{X_A \cdot Y_B} \quad (2)$$

式中, J 为渗透通量, $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$; Q 为总的渗透通量, $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$; A 为膜的有效面积, m^2 ; T 为样品的采集时间,h; α 为分离因子; X_A 和 X_B 分别为进料液

中乙醇和水的质量分数,%; Y_A 和 Y_B 分别为渗透液中乙醇和水的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

ZIF-8 粒子的 SEM 图见图 1。从图可以看出, ZIF-8 粒子均具有较好的晶体形状, 呈规则六角形拓扑结构^[10], 其粒子尺寸大小分别为 800~1100nm [见图 1(a)], 600~800nm [见图 1(b)], 100~200nm [见图 1(c)]。研究结果表明, 随着有机配体与金属离子的配合比的用量增加, ZIF-8 粒子尺寸呈逐渐减小态势, 这可能是由于过量的有机配体提供了较大的晶体成核密度, 使得有机配体与金属离子迅速反应, 从而避免了团聚现象的发生^[11]。

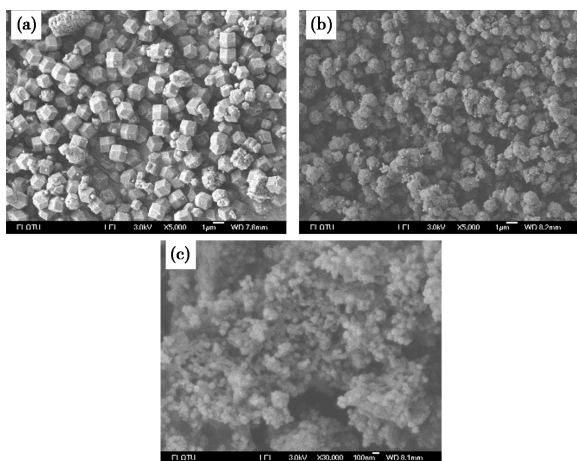


图 1 ZIF-8 粒子的 SEM 图

[(a)ZIF-8-1#; (b)ZIF-8-2#; (c)ZIF-8-3#]

2.2 FT-IR 分析

ZIF-8 粒子的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出, 在 2929cm^{-1} 的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动峰, 1580cm^{-1} 的吸收峰为咪唑环上的 C=N 键的伸缩振动峰, 1145cm^{-1} 和 990cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环上的 C—N 键的伸缩振动峰, 这与参考文献报道是一致的^[12], 表明已成功制得 ZIF-8 粒子。

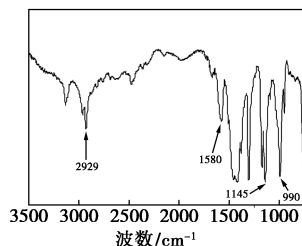


图 2 ZIF-8 粒子的 FT-IR 谱图

ZIF-8、纯 PDMS 膜及 ZIF-8/PDMS 复合膜的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出, ZIF-8 粒子在

2929cm^{-1} 的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动峰; 1580cm^{-1} 的吸收峰为咪唑环上的 C=N 键的伸缩振动峰; 1145cm^{-1} 和 990cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环上的 C—N 键的伸缩振动; 而 ZIF-8/PDMS 复合膜的谱线不能清楚表示 ZIF-8 的谱带, 表明 ZIF-8 与 PDMS 之间没有强烈的化学相互作用, ZIF-8 颗粒与 PDMS 为物理混合。

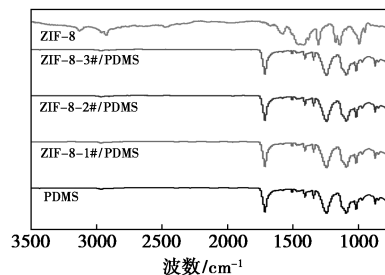


图 3 ZIF-8、纯 PDMS 膜及 ZIF-8/PDMS 复合膜的 FT-IR 谱图

2.3 疏水性能分析

不同 ZIF-8 粒子对 ZIF-8/PDMS 复合膜疏水性的影响见图 4。从图可以看出, 填充金属离子与有机配体不同配合比的 ZIF-8 粒子, 制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的接触角均大于纯 PDMS 膜的接触角, 说明填充 ZIF-8 粒子后的 ZIF-8/PDMS 复合膜具有良好的疏水性能; 在采用金属离子与有机配体配合比为 1:2 的 ZIF-8 粒子(样品 ZIF-8-1#)条件下, 制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的疏水性达到最佳, 其水接触角为 122° 。

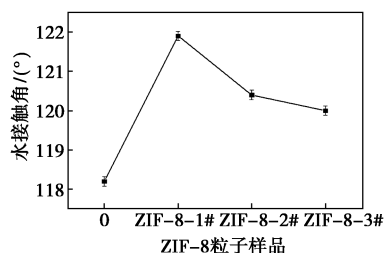


图 4 不同 ZIF-8 粒子对 ZIF-8/PDMS 复合膜疏水性的影响

2.4 复合膜渗透汽化性能分析

2.4.1 不同 ZIF-8 粒子对复合膜渗透汽化性能影响

不同 ZIF-8 粒子对 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透汽化性能的影响见图 5。从图可以看出, 不同 ZIF-8 粒子制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透通量呈升高后又下降态势, 在采用金属离子与有机配体配合比为 1:2 的 ZIF-8 粒子(样品 ZIF-8-1#)条件下, 制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透通量为 $182.4\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 分离因子最高达到 8.8。这是因为 ZIF-

8 粒子具有较大的孔道结构,其窗口尺寸为 0.34nm ,孔径尺寸为 1.16nm ^[13],这为小分子的渗透通过提供了更快的传质路径;另一方面,PDMS 分子链有可能渗入到 ZIF-8 粒子孔道内,堵塞部分孔道结构,这增加了小分子的传质阻力,不利于小分子的渗透通过;在金属离子与有机配体的配合比中,有机配体用量较低条件下,ZIF-8 粒子尺寸较大,孔道结构对传质的贡献占主导地位,制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透通量较纯 PDMS 有所增加;随着有机配体用量增加,ZIF-8 粒子的尺寸变小,比表面积增大,使得 PDMS 膜液渗入到 ZIF-8 粒子孔道中的量增多,从而堵塞了部分粒子的孔道,所以导致小分子渗透通量显著下降,尤其是对分子尺寸较大的乙醇分子渗透性减弱较明显,导致分离因子逐渐降低。

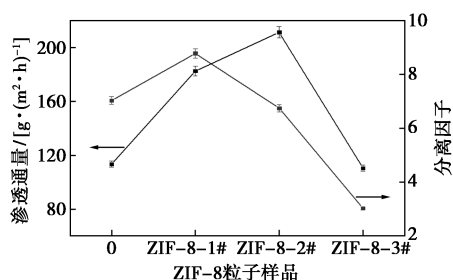


图5 不同 ZIF-8 粒子对 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透汽化性能的影响

2.4.2 操作温度对复合膜渗透汽化性能影响

采用金属离子与有机配体配合比为 1:2 的 ZIF-8 粒子(样品 ZIF-8-1#)添加到 PDMS 聚合物中,制备 ZIF-8/PDMS 复合膜,操作温度对 ZIF-8/PDMS 复合膜渗透汽化性能的影响见图 6。从图可以看出,在采用金属离子与有机配体配合比为 1:2 的 ZIF-8 粒子(样品 ZIF-8-1#)条件下,制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透通量随着操作温度升高呈增长态势,分离因子先随着操作温度的升高而呈下降态势,然后随着操作温度的进一步升高呈上升态势,在操作温度为 50°C 条件下,ZIF-8/PDMS 复合膜的渗

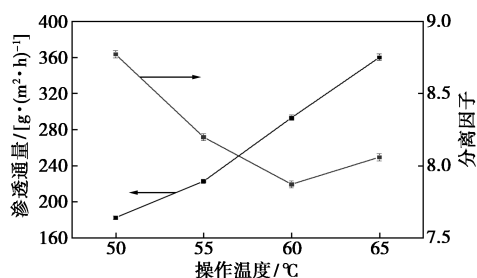


图6 操作温度对 ZIF-8/PDMS 复合膜渗透汽化性能的影响

透通量为 $182.4\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子为 8.8。这是因为膜的溶胀度、渗透分子以及聚合物内分子链的链段运动速率随着操作温度的升高而增强,导致膜内自由体积增加;另外在操作温度升高条件下,膜两侧之间的蒸汽压差增加,传质推动力增加,有利于小分子传质。

3 结论

(1)通过控制有机配体与金属离子的配合比可以有效调控 ZIF-8 粒子的尺寸大小,随着有机配体用量增加,金属离子用量不变条件下,ZIF-8 粒子的尺寸逐渐减小。

(2)将不同尺寸的 ZIF-8 粒子填充到 PDMS 中制得 ZIF-8/PDMS 复合膜,用于分离乙醇/水溶液,采用金属离子与有机配体的配合比为 1:2 的 ZIF-8 粒子,制得的 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透汽化综合分离性能最佳,渗透通量为 $182.4\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子最高达到 8.8。

(3)由于 ZIF-8 粒子具有较大的孔道结构,这为小分子的渗透通过提供了更快的传质路径;另外,PDMS 分子链渗入到 ZIF-8 粒子孔道内,堵塞部分孔道结构,这增加了小分子的传质阻力,不利于小分子的渗透通过,提高了 ZIF-8/PDMS 复合膜的渗透汽化综合分离性能。

参考文献

- [1] 徐又一,徐志康.高分子膜材料[M].北京:化学工业出版社,2005,12-95.
- [2] 展侠,李继定,黄军其,等.渗透汽化优先透醇分离膜[J].化学进展,2008,20(9):1416-1426.
- [3] Liu G, Hung W S, Shen J, et al. Mixed matrix membranes with molecular-interaction-driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery[J]. J Mater Chem (A), 2015, 3(8): 4510-4521.
- [4] Gu J, Shi X, Bai Y, et al. Silicalite-filled PEBA membranes for recovering ethanol from aqueous solution by pervaporation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 32(1): 155-160.
- [5] Yen H W, Chen Z H, Yang I K. Use of the composite membrane of poly (ether-block-amide) and carbon nanotubes (CNTs) in a pervaporation system incorporated with fermentation for butanol production by clostridium acetobutylicum[J]. Bioresource Technology, 2012, 109(4): 105-109.
- [6] Panek D, Konieczny K. Applying filled and unfilled polyether-block-amide membranes to separation of toluene from wastewaters by pervaporation[J]. Desalination, 2008, 222(1): 280-285.

(下转第 133 页)