

用于 CO₂/N₂ 分离的氧化石墨烯量子点 混合基质膜的制备及性能研究

彦晶晶 陈丙晨 白云翔* 张春芳

(江南大学化学与材料工程学院,合成与生物胶体教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 将氧化石墨烯量子点(GOQDs)引入聚醚嵌段共聚酰胺(PEBA),通过溶剂挥发法制备了具有良好分散性能和界面结合性能的 PEBA/GOQDs 混合基质膜,研究了 GOQDs 添加量对混合基质膜理化性质及气体渗透性能的影响。结果表明:GOQDs 可均匀分散在 PEBA 聚合物基质中,提高了混合基质膜的力学性能;GOQDs 含有大量的羟基和羧基,亲水能力强,对 CO₂ 有强吸附作用,显著提高了混合基质膜的 CO₂/N₂ 渗透性能。当 GOQDs 添加量为 3%(质量分数)时,PEBA/GOQDs 混合基质膜的 CO₂ 渗透系数为 184.32 Barrer,CO₂/N₂ 选择性达到了 63.56,与纯 PEBA 膜相比分别提高了 241%和 253%。

关键词 氧化石墨烯量子点,聚醚嵌段共聚酰胺,混合基质膜,CO₂/N₂ 分离

Preparation and performance of PEBA/GOQDs MMMs for CO₂/N₂ separation

Yan Jingjing Chen Bingchen Bai Yunxiang Zhang Chunfang

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Key Laboratory of
Synthetic and Biological Colloids of the Ministry of Education, Wuxi 214122)

Abstract Graphene oxide quantum dots(GOQDs) were introduced into polyether block copolyamide PEBA. And PEBA/GOQDs mixed matrix membranes (MMMs) with good dispersion and interfacial bonding properties were successfully prepared by solvent evaporation method. The effects of GOQDs content on the physicochemical properties and gas permeation properties of the membranes were investigated. The results showed that GOQDs can be effectively and uniformly dispersed in the PEBA matrix. At the same time, the mechanical properties of the membranes were improved. GOQDs contained a large number of hydroxyl and carboxyl groups, and had strong adsorption of CO₂, which significantly improved the CO₂/N₂ separation performance. For PEBA/GOQDs MMMs, when the GOQDs content was 3wt% in membranes, the permeability coefficient of CO₂ and selectivity of CO₂/N₂ can reach 184.32 Barrer and 63.56, respectively, which increased by 241% and 253% compared with pure PEBA membrane.

Key words graphene oxide quantum dots, polyether block copolyamide, mixed matrix membranes, CO₂/N₂ separation

随着温室效应带来的负面影响日益凸显,CO₂ 作为主要温室气体,分离捕集 CO₂ 成为研究热点。烟道气中 N₂ 为主要组分,CO₂ 浓度在 5%(体积分数)左右^[1-2],因此抑制全球变暖最有希望的方法之一是将 CO₂ 从化石燃料发电厂的烟道气流中分离出来^[2-3]。与传统的分离技术,如低温蒸馏、化学吸收或物理吸附^[4-7]相比,膜分离技术具有操作条件温

和、能耗低、经济、高效、环保等诸多优点^[8-9],在众多的 CO₂ 分离方法中脱颖而出。聚醚嵌段共聚酰胺(PEBA)是由刚性的聚酰胺链段和柔性的聚醚链段组成的线性共聚物,刚柔并济的特性使之成为可用于气体分离的理想聚合物膜材料。此外,PEBA 高聚物材料还具备优异的成膜特性,良好的化学稳定性以及较高的热稳定性等优点^[10-12]。但致密的

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016022-13)

作者简介:彦晶晶(1992-),女,硕士研究生,从事膜材料制备及应用研究工作。

联系人:白云翔(1972-),男,博士,副教授,主要从事膜分离与环境工程研究工作。

PEBA 膜由于渗透系数较低和“trade off”效应^[13],在很大程度上限制了其应用。近年来,Dong 等^[14]将 ZIF-8 负载在氧化石墨烯(GO)上制备出 PEBA/ZIF-8@GO 混合基质膜,其 CO₂/N₂ 选择性达到 47.6;Yuan 等^[15]将 ZIF-300 引入 PEBA 聚合物基质合成的 ZIF-300/PEBA 混合基质膜,其 CO₂/N₂ 选择性达到 84。然而,GO 在制膜体系中的分散性不好,尺寸大的填充基元容易形成界面缺陷,从而导致分离性能劣化。氧化石墨烯量子点(GOQDs)是指尺寸小于 10nm、厚度小于 5 个原子层(0.5~1nm),表面含有羟基、羧基、羰基等官能团的石墨烯薄片纳米材料,集石墨烯(独特的力学、热学、电学、光学性质)与石墨烯量子点(光化学稳定性高、荧光寿命长)等优异性能于一身^[16-17]。由于具有良好的化学稳定性和溶剂分散性,GOQDs 成为制备纳米复合材料的理想填充基元。此外,GOQDs 含有大量羟基和羧基,对 CO₂ 有强吸附作用,这种特性使得 CO₂ 气体分子能快速地吸附溶解到膜的进料侧表面,为分离 CO₂ 气体提供了理论可能性。

本研究以 GOQDs 为填充基元,以 PEBA 为聚合物基体,通过溶剂挥发法制备了 PEBA/GOQDs 混合基质膜,研究了 GOQDs 添加量对混合基质膜理化性质及气体渗透性能的影响,以期通过 GOQDs 良好的溶剂分散性提高填充基元与聚合物基体界面间的附着力,减少界面缺陷,进而提高混合基质膜的气体渗透性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PEBA2533,法国阿科玛有限公司;正丁醇,国药集团化学试剂有限公司;氮气、二氧化碳,纯度均大于 99.9%,无锡新南气体有限公司;GOQDs,实验室自制(采用自下而上柠檬酸热解法制备^[18])。制备的 GOQDs 含有石墨烯结构,呈二维面状,其尺寸分布在 2~5nm 之间且分散性良好。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国赛默飞世尔科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立株式会社;差示扫描量热仪(DSC, PE DSC-8000 型),美国 Perkinelmer 公司;微机控制电子万能试验机(WCT-10 型),深圳凯强利机械有限公司。

1.2 PEBA/GOQDs 混合基质膜的制备

称取 1.932g PEBA 颗粒于三口烧瓶中,将不同

添加量的 GOQDs 溶于 20mL 正丁醇,超声至完全溶解,然后加入三口烧瓶,于 80℃搅拌 4h,得到均相溶液,静置脱泡 10min,得到铸膜液。将铸膜液倒入聚四氟乙烯模具,室温挥发溶剂 48h,转入真空干燥箱于 27℃放置 12h,得到 GOQDs 添加量不同的 PEBA/GOQDs 混合基质膜样品,记作 PEBA/GOQDs-X(X 代表 GOQDs 添加量,质量分数)。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对 PEBA/GOQDs 混合基质膜进行化学结构分析,扫描次数为 16 次,分辨率为 4cm⁻¹,波长范围 500~3500cm⁻¹。对样品进行喷金处理,采用扫描电子显微镜对 PEBA/GOQDs 混合基质膜进行形貌等微观结构分析。采用差示扫描量热仪对 PEBA/GOQDs 混合基质膜进行热性能测试,测试条件:N₂ 气氛,扫描温度-50~170℃,升温速率 10℃/min。采用微机控制电子万能试验机对 PEBA/GOQDs 混合基质膜进行力学性能测试,拉伸速率为 10mm/min,拉伸温度为 30℃,测试 3 次取平均值。

采用比重瓶法测定 PEBA/GOQDs 混合基质膜的密度,测试 3 次取平均值。混合基质膜密度、自由体积计算方法分别见式(1)、式(2):

$$\rho = \frac{m_2 \rho_0}{m_2 + m_1 - m_3} \times 100\% \quad (1)$$

$$FFV = 1 - 1.3V_w \rho \quad (2)$$

式中, ρ 为膜密度,g/cm³; ρ_0 为纯水溶液密度,g/cm³; m_1 为包含纯水溶液的比重瓶质量,g; m_2 为干膜质量,g; m_3 为干膜质量+包含纯水溶液的比重瓶质量,g; FFV 为混合基质膜的自由体积,%; V_w 为 PEBA 的范德华体积,取 0.646cm³/g^[19]。

1.4 PEBA/GOQDs 混合基质膜渗透性能测试

采用皂泡法对 PEBA/GOQDs 混合基质膜进行渗透性能测试,测试温度为 25℃,跨膜压差为 0.2MPa。气体渗透系数、理想选择性计算方法分别见式(3)、式(4):

$$P = \frac{FL}{S\Delta P} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (4)$$

式中, P 为气体渗透系数,Barrer[1Barrer = 7.5×10⁻¹⁴ cm³(STP)×cm/(cm²×s×Pa)]; F 为渗透气体的流量,cm³/s; S 为膜池的有效面积,cm²; ΔP 为膜样品两侧压差,Pa; L 为膜厚度,cm; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 为膜对 CO₂、N₂ 的理想选择性; P_{CO_2} 为 CO₂ 渗透系

数, Barrer; P_{N_2} 为 N_2 渗透系数, Barrer。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

GOQDs、纯 PEBA 膜及 GOQDs 添加量不同的 PEBA/GOQDs 混合基质膜的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出: 3300cm^{-1} 附近出现 N—H 的伸缩振动峰; 1636cm^{-1} 和 1732cm^{-1} 处出现的吸收峰为 H—N—C=O 和 O—C—O 基团; 1100cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚环氧乙烷(PEO)软链段的 C—O—C 的伸缩振动峰, 以上均为 PEBA 的特征峰^[20]。从 GOQDs 的 FT-IR 谱图中看出, 3200cm^{-1} 处的宽吸收峰为—OH 特征伸缩振动峰; 1724cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 C=O 的伸缩振动峰; 1400cm^{-1} 附近的吸收峰为—COOH 中—OH 的变形振动峰。除了 PEBA 和 GOQDs 各自的特征峰外, 混合基质膜中并没有出现新的峰, 表明 GOQDs 以物理共混的形式分散于聚合物基质中。

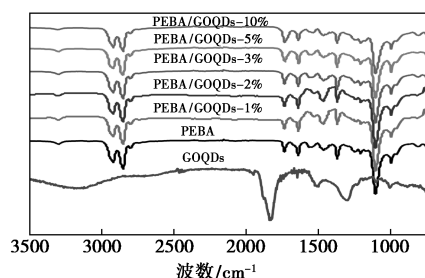


图 1 GOQDs、纯 PEBA 膜及 GOQDs 添加量不同的 PEBA/GOQDs 混合基质膜的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为纯 PEBA 膜及 PEBA/GOQDs-3% 混合基质膜的断面 SEM 图。从图可以看出: 纯 PEBA 膜的断面孔隙较少, 较为平整, 判断该膜为无缺陷的致密膜; 加入 GOQDs 后, 混合基质膜依旧平整, 无明显孔隙, 未出现明显界面缺陷, 表明 GOQDs 与 PEBA 聚合物相容性好, 可均匀分散于聚合物基质中。

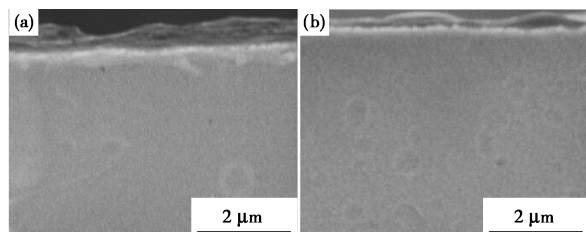


图 2 纯 PEBA 膜及 PEBA/GOQDs-3% 混合基质膜的断面 SEM 图

[(a) 纯 PEBA 膜 ($\times 20000$); (b) PEBA/GOQDs-3% ($\times 20000$)]

2.3 DSC 分析

纯 PEBA 膜及 GOQDs 添加量不同的 PEBA/GOQDs 混合基质膜的 DSC 曲线图见图 3。从图可以看出, 20°C 附近有一个显著的吸收峰, 140°C 附近有一个微小的吸收峰。PEBA 是微相分离的热塑性弹性体, 其聚醚软链段(PE 段)熔融峰的温度范围为 $0\sim 25^\circ\text{C}$, 聚酰胺硬链段(PA 段)熔融峰的温度范围为 $100\sim 150^\circ\text{C}$ ^[21]。从图还可以看出, 随着 GOQDs 添加量的增加, PE 段的峰向高温方向移动, 而 PA 段的峰向低温移动, 这表明 GOQDs 的加入增加了链段运动, 不利于结晶, 因而更有利于气体渗透。

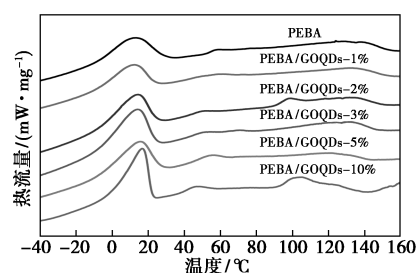


图 3 纯 PEBA 膜及 GOQDs 添加量不同的 PEBA/GOQDs 混合基质膜的 DSC 曲线图

2.4 力学性能研究

PEBA/GOQDs 混合基质膜的力学性能见图 4。从图可以看出, GOQDs 添加量从 0 逐渐增加到 2% 时(wt, 质量分数, 下同), 混合基质膜的力学性能逐渐提高, 拉伸强度从 24.52MPa 增加到 27.97MPa , 说明 GOQDs 的引入有利于提高混合基质膜的力学性能。但 GOQDs 添加量大于 2% 时, 混合基质膜的力学性能逐渐降低, 表明混合基质膜的柔韧性减弱, 这是由 PEBA 聚合物链的活动性减弱引起的。

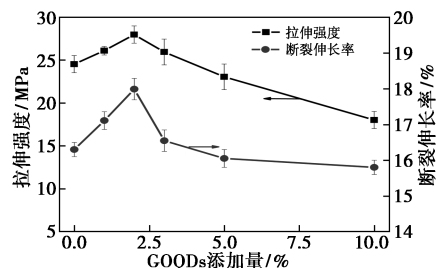


图 4 PEBA/GOQDs 混合基质膜的力学性能

2.5 密度和自由体积分析

膜的密度和自由体积与气体的渗透密切相关。一般而言, 膜密度越小, 聚合物链越疏松, 膜内自由体积越大, 故其渗透系数越大。GOQDs 添加量对 PEBA/GOQDs 混合基质膜密度和自由体积的影响

见图5。从图可以看出,随着GOQDs添加量从0逐渐增加到2%,混合基质膜的密度逐渐下降,其自由体积呈逐渐增加的趋势。这是因为GOQDs能够均匀分散在聚合物基质中,使聚合物分子链的有效堆积程度降低。而当GOQDs添加量大于2%时,混合基质膜的自由体积逐渐减小,这是由于GOQDs的继续引入使聚合物链的活动性减弱。

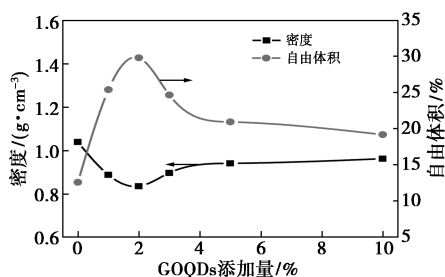


图5 GOQDs添加量对PEBA/GOQDs混合基质膜密度和自由体积的影响

2.6 CO₂/N₂ 渗透性能研究

在温度25℃、压力0.2MPa条件下,考察GOQDs添加量对PEBA/GOQDs混合基质膜CO₂/N₂渗透性能的影响(见图6)。由图6(a)看出:随着GOQDs添加量从0逐渐增加到2%,CO₂渗透系数呈明显增加的趋势。这是由于GOQDs的引入,削弱了PEBA聚合物链的堆积,使其自由体积增大,从DSC分析结果(见图3)可以推测GOQDs的引入增加了链段运动,不利于结晶,从而有利于气体在膜中的扩散。此外,由于GOQDs含有大量极性的羟基和羧基,对CO₂具有强吸附作用,根据溶解扩散

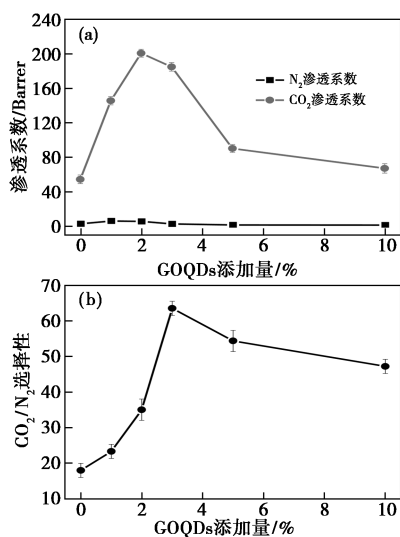


图6 GOQDs添加量对PEBA/GOQDs混合基质膜CO₂/N₂渗透性能的影响
[(a)渗透性;(b)CO₂/N₂选择性]

规则,CO₂的渗透系数增加。当GOQDs添加量大于2%时,CO₂渗透系数逐渐减小,这是由于GOQDs的继续增加使得混合基质膜的韧性减弱,导致PEBA聚合物链的活动性减弱,自由体积逐渐减小。当GOQDs添加量为3%时,CO₂渗透系数为184.32Barrer,比纯PEBA膜提高了241%。

从图6(b)可以看出,CO₂/N₂选择性呈先增加后降低的趋势,这是由于随着GOQDs含量的增加,CO₂、N₂的渗透系数均先增加后减小,且变化趋势一致。当GOQDs添加量为3%时,CO₂/N₂选择性为63.56,比纯PEBA膜提高了253%。因此,将GOQDs引入PEBA聚合物基质中,能显著提高PEBA/GOQDs混合基质膜的气体渗透性能。

2.7 PEBA/GOQDs混合基质膜分离性能评价

纯PEBA膜及PEBA/GOQDs混合基质膜的Robeson上限图见图7。从图可以看出:随着GOQDs添加量从0逐渐增加到3%,混合基质膜的CO₂渗透系数及CO₂/N₂选择性均明显提高;当GOQDs添加量为3%时,PEBA/GOQDs混合基质膜的CO₂/N₂选择性突破了Robeson上限,意味着此时混合基质膜兼具良好的渗透性和选择性。相较于纯PEBA膜,PEBA/GOQDs混合基质膜的CO₂/N₂分离性能显著提高,因此GOQDs的引入实现了高渗透性能混合基质膜的制备。

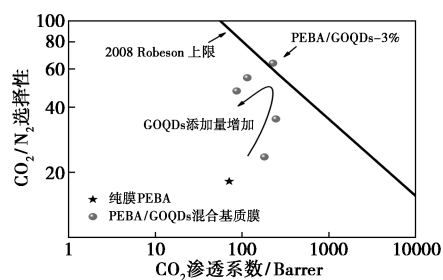


图7 纯PEBA膜及PEBA/GOQDs混合基质膜的Robeson上限图

3 结论

将GOQDs引入到PEBA聚合物基质中制备了PEBA/GOQDs混合基质膜。结果表明,GOQDs可均匀分散于聚合物基质中,同时GOQDs的引入提高了混合基质膜的力学性能。GOQDs对CO₂具有优异的吸附作用,显著提高了混合基质膜的CO₂渗透系数及CO₂/N₂选择性;当GOQDs添加量为3%时,混合基质膜的CO₂/N₂的分离性能超过Robeson上限。因此,引入新型填充物GOQDs

制备高性能混合基质膜有望实现高效分离酸性 CO₂ 气体。

参考文献

- [1] Arrhenius S A. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground[J]. Philosophical Magazine, 1896, 41(251): 237-276.
- [2] Yan S, Fang M, Zhang W, et al. Comparative analysis of CO₂ separation from flue gas by membrane gas absorption technology and chemical absorption technology in China[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(11): 3188-3197.
- [3] Ribeiro Jr C P, Freeman B D. Sorption, dilation, and partial molar volumes of carbon dioxide and ethane in cross-linked poly (ethylene oxide) [J]. Macromolecules, 2008, 41 (23): 9458-9468.
- [4] Wang S, Shen H, Fan S, et al. Enhanced CO₂ adsorption capacity and stability using CaO-based adsorbents treated by hydration[J]. AIChE Journal, 2013, 59(10): 3586-3593.
- [5] Balat H, Öz C. Technical and economic aspects of carbon capture and storage a review[J]. Energy Exploration and Exploitation, 2007, 25(5): 357-392.
- [6] Yang H Q, Xu Z H, Fan M H, et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 14-27.
- [7] Shafeeyan M S, Daud W M A W, Houshmand A, et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89(2): 143-151.
- [8] Mannan H A, Mukhtar H, Murugesan T, et al. Recent applications of polymer blends in gas separation membranes[J]. Chemical Engineering and Technology, 2013, 36 (11): 1838-1846.
- [9] Sridhar S, Smitha B, Aminabhavi T M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes—a review[J]. Separation and Purification Reviews, 2007, 36(2): 113-174.
- [10] Armstrong S, Freeman B, Hiltner A, et al. Gas permeability of melt-processed poly (ether block amide) copolymers and the effects of orientation [J]. Polymer, 2012, 53 (6): 1383-1392.
- [11] Chen J C, Feng X, Penlidis A. Gas permeation through poly (ether-b-amide) (PEBAX 2533) block copolymer membranes [J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(1): 149-164.
- [12] 杨超. 聚醚共聚乙酰胺膜的溶胀及渗透汽化性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2008.
- [13] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1): 390-400.
- [14] Dong L, Chen M, Li J, et al. Metal-organic framework-graphene oxide composites: a facile method to highly improve the CO₂ separation performance of mixed matrix membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 801-811.
- [15] Yuan Jianwei, Zhu Haipeng, Sun Jiajia, et al. Novel ZIF-300 mixed-matrix membranes for efficient CO₂ capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(44): 38575-38583.
- [16] 郝娅男. 石墨烯量子点氮掺杂石墨烯量子点的制备及性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2015.
- [17] Song X, Zhou Q, Zhang T, et al. Pressure-assisted preparation of graphene oxide quantum dot-incorporated reverse osmosis membranes: antifouling and chlorine resistance potentials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(43): 16896-16905.
- [18] Dong Y, Shao J, Chen C, et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid [J]. Carbon, 2012, 50 (12): 4738-4743.
- [19] Bondi A. Van der Waals volumes and radii [J]. Journal of Physical Chemistry, 1964, 68: 441-451.
- [20] Ghadimi A, Amirilargani M, Mohammadi T, et al. Preparation of alloyed poly (ether block amide)/poly (ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO₂/H₂ (syngas application) [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 458: 14-26.
- [21] Bernardo P, Jansen J C, Bazzarelli F, et al. Gas transport properties of pebaxs/room temperature ionic liquid gel membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 97: 73-82.

收稿日期: 2018-12-28

修稿日期: 2020-01-06

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org