

共轭微孔聚合物-碳纳米管混合基质膜的可控成核生长与PM/CO₂同步捕集机理

徐明伟¹, 杨尚学¹, 刘冠林¹, 汪少振², 王存民², 李佳琪², 李湘³,
张一帆³, 张明明⁴, 何新建², 徐欢³

(1. 北京石油化工学院安全工程学院, 北京 102617;

2. 中国矿业大学安全工程学院, 3. 材料与物理学院, 徐州 221116;

4. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012)

摘要 混合基质膜(MMMs)通过将聚合物的优点与有机/无机填料相结合来提高吸附和分离性能. 共轭微孔聚合物(CMPs)具有层次化的多孔结构和丰富的杂原子吸附位点, 能够在复杂的环境中实现高效、稳定的气体吸附和分离. 本文构建了碳纳米管(CNTs)网络支撑CMPs膜, 该膜以具有三维网络结构的CNTs为柔性基底, 以具有分级多孔结构和丰富杂原子吸附位点的CMPs为吸附活性层, 旨在解决制备过程中多孔聚合物自成膜难的问题. 所制备的CMP-CNTs膜保留了CNTs的三维网络结构和CMPs的分级多孔结构, 在高效吸附颗粒物(PM)和分离二氧化碳/氮气(CO₂/N₂)的同时显著降低了渗透阻力. 在酸碱环境中, CMP-CNTs对PM_{3.0}的拦截效率超过99.9%. 孔隙性质测试结果表明, CMP-CNTs具有与气体分子动力学直径相似的尺寸特征和由氮和氧杂原子引起的极性诱导环境, 因此具有优异的CO₂/N₂分离能力. CMP-CNTs对CO₂/N₂混合组分的选择性高达119 [273 K, 1.0 bar(1 bar = 0.1 MPa)]. 本文将CMPs同轴共价接枝在CNTs表面形成核壳结构的混合基质膜, 这种将多孔聚合物和柔性基底优势互补的加工方法表现出设计灵活性和工艺普适性.

关键词 混合基质膜; 同轴共价接枝; 核壳结构; 酸碱耐受性; 颗粒物/CO₂同步捕集

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240506

Controlled Nucleation Growth and Mechanism of Simultaneous Capture of PM and CO₂ in Conjugated Microporous Polymer-Carbon Nanotube Mixed Matrix Membranes

XU Mingwei¹, YANG Shangxue¹, LIU Guanlin¹, WANG Shaozhen², WANG Cunmin²,
LI Jiaqi², LI Xiang³, ZHANG Yifan³, ZHANG Mingming⁴, HE Xinjian², XU Huan^{3*}

(1. School of Safety Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. School of Safety Engineering, 3. School of Materials Science and Physics,

China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

收稿日期: 2024-11-15. 网络首发日期: 2025-01-15.

联系人简介: 徐欢, 男, 博士, 副教授, 主要从事安全防护高分子材料方面的研究. E-mail: hihuan@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52404195, 52003292, 52174222)、国家重点研发计划项目(批准号: 2023YFC3011704)、北京市教委科技面上项目(批准号: KM202310017002)、中国矿业大学研究生创新计划项目(批准号: 2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL272, 2024WLKXJ140)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2024-10958, 2024-10967)、江苏省研究生科研与实践创新计划项目(批准号: KYCX24_2917, SJCX24_1403, KYCX24_2914)和国家能源集团科技攻关项目(批准号: E210100285)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52404195, 52003292, 52174222), the National Key R&D Program of China (No.2023YFC3011704), the R&D Program of Beijing Municipal Education Commission, China(No.KM202310017002), the Graduate Innovation Program of CUMT, China(Nos. 2024WLKXJ143, 2024WLJCRCZL272, 2024WLKXJ140), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(Nos.2024-10958, 2024-10967), the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China(Nos. KYCX24_2917, SJCX24_1403, KYCX24_2914) and the Key Science and Technology Program of CHN Energy Group(No.E210100285).

4. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

Abstract Mixed matrix membranes (MMMs) are extensively utilized to enhance adsorption and separation performance by integrating the advantageous properties of polymers with organic and inorganic fillers. Conjugated microporous polymers (CMPs), characterized by their hierarchical porous structure and abundant heteroatom adsorption sites, demonstrate efficient and stable gas adsorption and separation capabilities in complex environments. Herein, we constructed a CMPs membrane supported by a carbon nanotubes (CNTs) network, utilizing three-dimensional network structured CNTs as a flexible substrate and CMPs with hierarchical porous structures and abundant heteroatom adsorption sites as the adsorptive active layer, aiming to address the challenge of self-membrane formation in porous polymers during the preparation process. The fabricated CMP-CNTs membrane retains the three-dimensional reticulated structure of CNTs and the hierarchical porous structure of CMPs, ensuring efficient adsorption and separation of particulate matter (PM) and carbon dioxide/nitrogen (CO_2/N_2) while significantly reducing permeation resistance. In acidic and alkaline environments, the interception efficiency of CMP-CNTs for $\text{PM}_{3.0}$ exceeds 99.9%. The pore property characterization indicate that CMP-CNTs have dimensional characteristics similar to the molecular dynamic diameter of gases and a polar-induced environment caused by nitrogen and oxygen heteroatoms, giving them excellent CO_2/N_2 separation capacity. The selectivity of CMP-CNTs for the CO_2/N_2 mixture reaches an impressive value of 119 at 273 K and 1.0 bar (1 bar = 0.1 MPa). This study proposes an MMM formed by coaxially covalently grafting CMPs onto the surface of CNTs to create a core-shell structure, thus demonstrating a processing approach that leverages the complementary advantages of porous polymers and flexible substrates, showcasing design flexibility and process universality.

Keywords Mixed matrix membrane; Coaxial covalent grafting; Core-shell structure; Acid/alkali tolerance; Particulate matter/ CO_2 synchronous capture

大量研究表明^[1], 大气污染治理与温室气体减排之间存在协同效应: (1) 大气污染物与温室气体具有同源性, 即化石燃料的燃烧会将大量颗粒物(PM)与 CO_2 共同排放到大气中; (2) 许多大气污染治理措施同时也是减少温室气体排放的有效措施, 如能源结构更新与优化、产业结构调整及节能降耗等^[2,3]. 因此, 大气污染物控制措施与温室气体减排手段是相互交织、相互作用、相辅相成的, 二者的密切关系指导着同步捕集材料的设计与开发.

二氧化碳作为一种重要的含碳化合物, 其吸附分离技术在优化资源利用方面发挥着重要作用, 同时也为化石能源的发展提供了重要支撑^[4]. 然而, PM和 CO_2 的高氧化态、热力学稳定性、动力学惰性以及明显不同的分子尺寸使它们的同步深度处理面临重大挑战^[5,6]. 膜分离技术是截留PM和分离多种气体混合物最有效、最直接的方法, 有助于以低能耗快速捕获和分离气体, 同时可在相对紧凑的分离单元内实现集成和自动化. 然而, 工业管道末端废气的组成、比例和环境条件存在极大差异性, 现有的膜工艺往往难以应对废气温度和/或湿度等因素带来的复杂多变的挑战. 混合基质膜(MMMs)结合了无机模板的可加工优势与多孔有机聚合物填料的设计灵活性, 被认为是一种很有前途的PM和 CO_2 协同捕获技术^[7]. MMMs设计的重点是优化膜的结构和制备工艺. 在柔性衬底中掺杂高选择性填料形成复合结构可优化膜的物理和化学性能, 同时增强气体分离性能. 在气体分离领域, 共轭微孔聚合物(CMPs)作为膜填料具有显著的优势和巨大的应用潜力. CMPs具有理想的比表面积和丰富的孔隙空间, 在提供充足气体通道的同时还可加速分离过程. 由于具有可调节的化学成分和功能位点, CMPs可以选择性地吸附特定气体, 从而增强膜的结合特异性和亲和力^[8,9]. 将CMPs与柔性基底有机结合可增强材料的机械强度和耐用性, 同时提高膜分离性能, 是实现高效、可持续气体分离的理想选择.

然而, MMMs的实际应用受到制备工艺的限制, 如填料与衬底之间的界面相容性、填料的均匀分散以及对膜稳定性和可加工性的优化问题^[10,11]. 界面聚合技术可发挥界面化学和聚合化学的协同效应, 可以通过构建块交换、基团接枝等方式形成多种材料的复合体系, 从而优化材料的性能和应用范围^[12,13]. 与传统的聚合技术相比, 结合界面效应的界面聚合技术不仅可以调控聚合物在基底上的接枝

密度、接枝构型和接枝有效率,还可以显著提高分离膜的机械稳定性和加工灵活性^[14].基底表面的活性位点可以增强反应物分子的吸附能,使它们能够同时被两个或多个不同的活性位点激活.这大大减少了非均相界面在微纳尺度上的相容性问题,促进了反应物质在界面上定向、均匀生长,对高价值功能材料的制备具有重要意义^[13].

本文以网状碳纳米管(CNTs)为基底,极性富氮、富氧CMPs为填料,通过在界面定向可控成核生长形成核壳结构的混合基质膜.网状CNTs的引入可以有效地增加膜内的层间间距,从而减轻气体分子的传输阻力,提高对气体的吞吐量和传质效率.CMPs壳层的大比表面积和分级多孔结构为CO₂分子提供了匹配的孔径尺寸和理想的容纳空间,从而实现孔径尺寸的选择性筛分.进一步验证了CMP-CNTs与PM/CO₂发生的强烈偶极-偶极和诱导偶极相互作用促进了有效的库仑作用,从而达到同步捕集效果.本文将CMPs同轴共价接枝到CNTs表面形成核壳结构的混合基质膜材料,实现了有机多孔聚合物和无机柔性基底的优势互补,为制备高附加值产品提供了新的思路.

1 实验部分

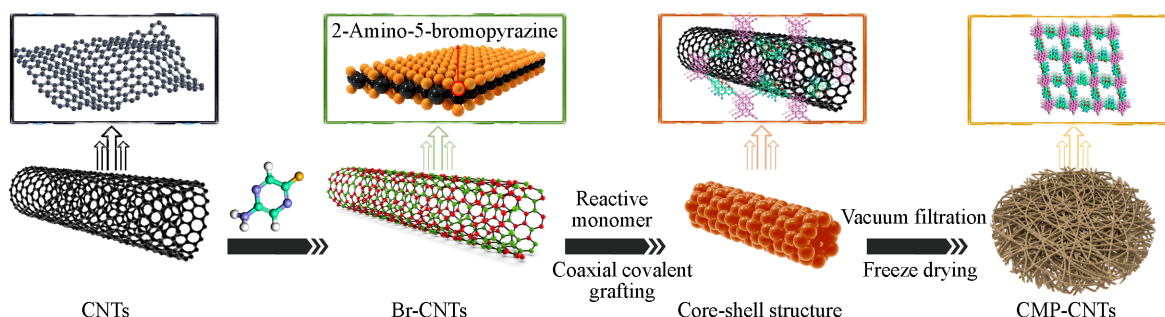
1.1 试剂与仪器

3,8-二溴-1,10-菲啉-5,6-二酮(纯度97%)、1,3,6,8-四乙炔基苊(纯度98%)、2-氨基-5-溴吡嗪(纯度98%)和亚硝酸异戊酯(纯度95%,含0.2%碳酸钠稳定剂),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;碳纳米管(CNTs),成都有机化工有限公司;碘化亚铜(纯度98%)和四(三苯基膦)钨(0)(纯度99.8%),北京百灵威科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺、三乙胺、三氯甲烷、丙酮和甲醇,天津富宇化工有限公司.

SU8220型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;Jeem-2100型场发射透射电子显微镜(TEM),日本JEOL会社;IR-Prestige 21型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),日本Shimadzu公司;D8-Advance型X射线衍射分析仪(XRD),德国布鲁克AXS公司;TGA/DSC 2型热分析仪(TGA),美国Mettler Toledo公司;ASAP 3020型气体吸附仪(CO₂和N₂吸附),美国Micromeritics公司;Oca25型视频光学接触角计(WCA),德国德飞公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher公司;CLJ-3016型激光粉尘粒子计数器,青岛宇丰瑞霖公司;AP800型微压计,美国TSI公司;Testo 450-V1型流量计,德国德图集团;SCIENTZ-10N/A型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 溴功能化碳纳米管(Br-CNTs)的制备 Scheme 1示出了Br-CNTs的制备过程.通过自由基加成反应,利用2-氨基-5-溴吡嗪和亚硝酸异戊酯对CNTs进行表面溴芳基修饰.在氩气氛围下,将30 mg CNTs和1.74 g(10 mmol)2-氨基-5-溴吡嗪加入到装有回流冷凝器和磁性搅拌棒的50 mL圆底烧瓶中;通过注射器缓慢加入2.2 mL(16.4 mmol)亚硝酸盐异戊酯,升温至60 °C并剧烈搅拌反应12 h,形成膏状物;用*N,N*-二甲基甲酰胺溶解膏状物并通过聚四氟乙烯膜(PTFE)(孔径0.22 μm)过滤;将收集的固体超声分散在*N,N*-二甲基甲酰胺中,并通过过滤分离,直到滤液变为无色后在40 °C真空烘箱中干燥



Scheme 1 Schematic diagram of fabrication process of CMP-CNTs membrane

过夜.

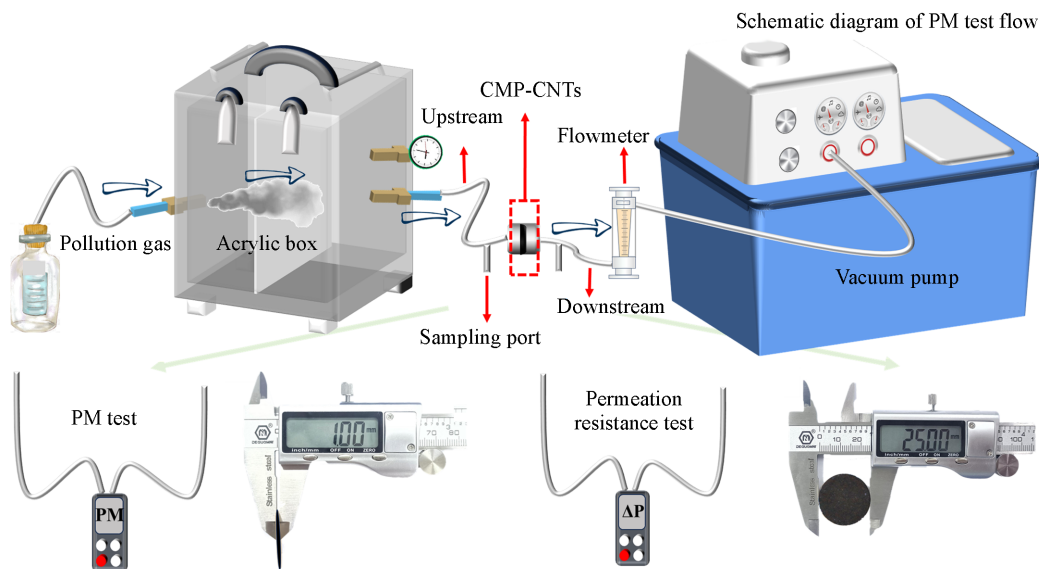
1.2.2 苈基共轭微孔聚合物-碳纳米管(CMP-CNTs)混合基质膜的制备 Scheme 1 示出了CMP-CNTs的制备过程. 采用Sonogashira偶联反应在Br-CNTs表面可控成核生长苈基CMPs. 将45 mg Br-CNTs、66.24 mg(0.18 mmol)3,8-二溴-1,10-菲啰啉-5,6-二酮和57.38 mg(0.15 mmol)2,4,6-三(4-乙基苯基)-1,3,5-三嗪充分溶解在60 mL无水*N,N*-二甲基甲酰胺中,将上述混合物置于装有回流冷凝器和磁力搅拌棒的圆底烧瓶中;密封后在氩气净化系统中动态脱气20 min;随后加入30 mL(215.84 mmol)干燥的三乙胺、12.48 mg(0.0108 mmol)四(三苯基膦)钯(0)和20.57 mg(0.108 mmol)碘化亚铜;反应混合物在90 °C、氩气气氛下连续反应72 h后自然冷却至室温,过滤后滤液依次用三氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、去离子水和甲醇进行溶剂置换,直至溶液变为无色;以甲醇为溶剂对样品进行48 h索氏萃取以进行深度纯化;通过真空过滤将产物制备成表面光滑、厚度均匀的混合基质膜,并进一步冷冻干燥10 h以固定形状,得到CMP-CNTs混合基质膜.

1.2.3 烟气净化性能测试 Scheme 2 示出了烟气测试的装置及测试过程. 在定制的亚克力箱(20 cm×20 cm×30 cm)中,将φ25 mm×1 mm的CMP-CNTs混合基质膜嵌入自组装的可更换的膜支撑器中. 利用水循环真空泵将香烟燃烧产生的烟雾模拟工业末端废气运输穿过膜材料,通过改变气流环境测试膜组件在复杂条件下的颗粒物拦截性能. 使用激光粉尘粒子计数器检测膜组件上游和下游的PM浓度,使用微压计测量膜组件的渗透阻力(Δ*p*, Pa),使用流量计调控气流量. 每组数据重复测试3次,得到平均过滤效率和标准差. 颗粒物去除效率(*E*, %)和质量因子(QF, Pa⁻¹)按下式计算:

$$E = \frac{N_0 - N}{N} \times 100\% \quad (1)$$

$$QF = -\frac{\ln(1 - E)}{\Delta p} \quad (2)$$

式中, *N*₀和*N*分别为膜组件上游和下游的PM数量.



Scheme 2 Homemade test device for evaluating the air filtration performance

1.2.4 气体吸附及理想溶液吸附理论(IAST)选择性计算 采用Micromeritics ASAP 2020型分析仪对CO₂和N₂进行吸附试验. 高纯度CO₂(99.999%)和N₂(99.999%)气体用于吸附测量,而自由空间用氦气(99.999%)测量. 在273 K(冰水浴)和298 K(水浴)下进行等温吸附. 根据273和298 K条件下的CO₂吸附等温线,按下式计算等量吸附热(*Q*_{st}, kJ/mol)和选择性(*S*):

$$Q_{st} = \frac{R(\ln p_1 - \ln p_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (3)$$

$$S = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (4)$$

式中： R [J/(mol·K)] 为气体通用常数； p_1 和 p_2 (Pa) 分别为 273 和 298 K 下时的吸附平衡压力； T_1 和 T_2 (K) 为吸附平衡温度 ($T_1=273$ K, $T_2=298$ K)； x 和 y 分别为吸附相和气相中吸附物的摩尔分数，下标 i 和 j 分别代表 CO_2 和 N_2 。

2 结果与讨论

2.1 CMP-CNTs 膜的表征分析

2.1.1 CMP-CNTs 膜的形态学特征 通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察 Br-CNTs 和 CMP-CNTs 膜的微观形貌。由图 1(A) 和 (B) 可见，纯 CNTs 为管壁表面光滑的纳米管，通过随机排列和编织形成三维网络结构；Br-CNTs 的形貌基本保持不变，在 EDS 图谱 [图 1(C)~(E)] 中观察到大量氮和溴元素，表明 2-氨基-5-溴吡嗪在碳纳米管表面成功接枝。

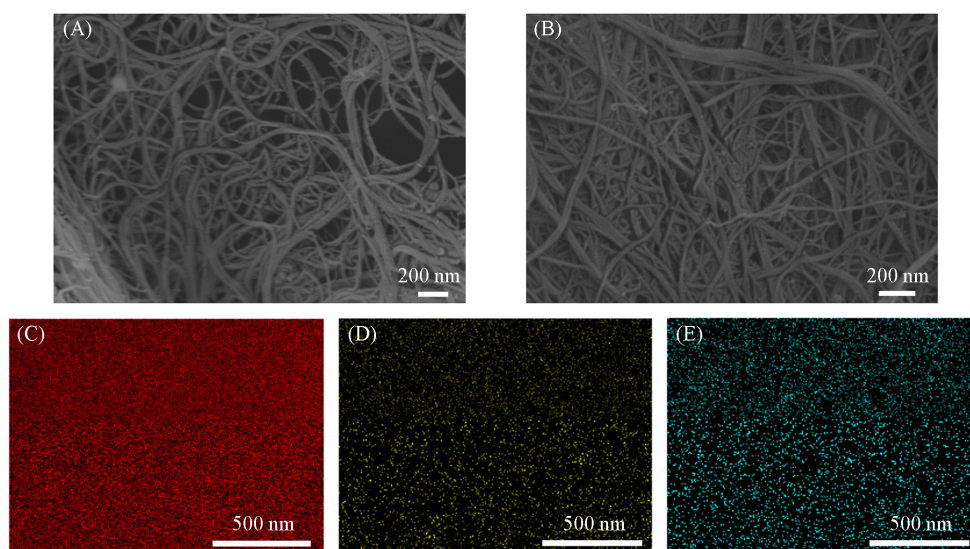


Fig. 1 SEM images of pure CNTs(A) and Br-CNTs(B) and EDS spectra of Br-CNTs(C—E)
(C) C; (D) N; (E) Br.

图 2 为 CMP-CNTs 膜的 TEM 照片。可以看出，CMP-CNTs 膜保留了纯 CNTs 的原始三维网络形貌，一维纳米管结构堆积形成了不同尺寸的孔隙。在图 2 中未观察到游离的 CMPs，表明形成了 CMPs 吸附活性层均匀包裹中空 CNTs 的独特结构。CMPs 壳层内微孔结构分布广泛，接枝的 CMPs 层厚度为 3~5 nm。空心纳米管具有末端开放、壁厚均匀、表面光滑的特点。这种随机的排列、编织和组合形成了一个均匀而高度紧密的三维网络，有利于 CMP-CNTs 力学性能和捕获客体分子能力的提高。同时，三维网状结构的存在还可以有效增加膜内的层间间距，从而减轻气体分子的运输阻力，提高对气流的吞吐量和传质效率。

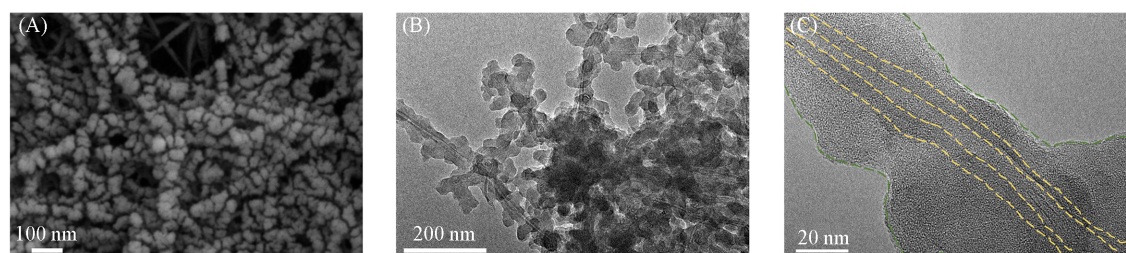


Fig. 2 SEM image(A) and TEM images(B, C) of CMP-CNTs membrane with different magnifications

2.1.2 CMP-CNTs 膜的结构组成和孔隙性质 通过 FTIR 光谱和 XRD 谱分别对 CMP-CNTs 膜的功能基团

和晶型结构进行分析. 图3(A)中未在3037和658 cm^{-1} 处出现归属于3,8-二溴-1,10-菲啰啉-5,6-二酮单体和1,3,6,8-四乙基苊单体的 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 基团和 $\text{C}-\text{Br}$ 基团的信号峰, 表明Sonogashira偶联反应的充分发生^[15]; 在3082和804 cm^{-1} 处出现归属于苯环内 $\text{C}-\text{H}$ 键的拉伸和弯曲振动峰^[16]; 在1660 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的信号峰. 由图3(B)可以看出, CNTs在28°和43°处出现2个衍射峰, 分别对应于CNTs的(002)和(100)晶面^[17]. CMP-CNTs膜的XRD谱中出现了以15°为中心的宽峰, 表明CMP-CNTs膜具有无定形结构^[18,19]. 图3(B)中还出现了CNTs(002)晶面对应的弱衍射峰. FTIR光谱和XRD谱图出峰位置表明所制备的样品与最初设计的目标产物一致. 通过热重分析(TGA)研究了CMP-CNTs膜在 N_2 气氛中的热稳定性, 以阐明其在高温下的热分解过程. CMP-CNTs膜在300 °C之前的质量损失极小, 到500 °C时的质量损失也仅为18%. 在700 °C的高温下, CMP-CNTs膜的最终质量保持率为70% [图3(C)]. CMP-CNTs膜优异的热稳定性可大大拓展其应用范围.

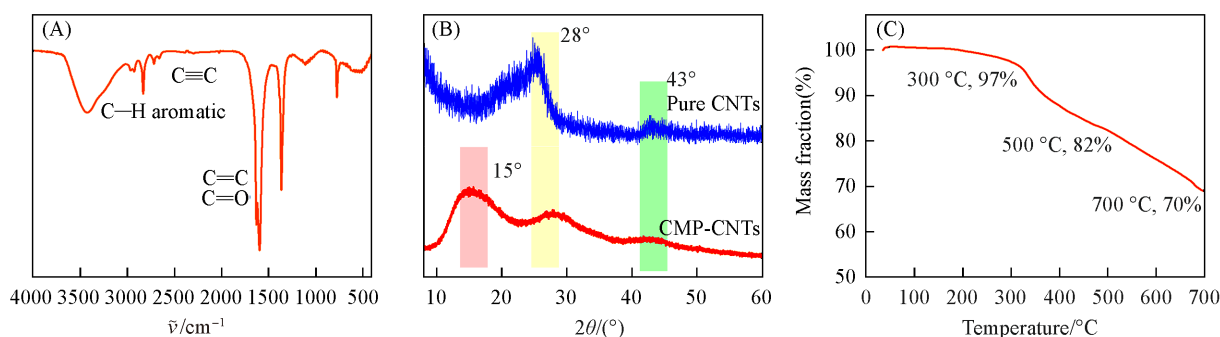


Fig. 3 FTIR spectrum(A), XRD pattern(B) and TGA curve(C) of CMP-CNTs membrane

在77.3 K下通过 N_2 吸附-脱附实验对CMP-CNTs膜的比表面积和孔隙性能进行表征. 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类, CMP-CNTs膜的吸附-脱附等温线表现为IV型等温线特征 [图4(A)]. 在较低的相对压力($p/p_0 \leq 0.01$)下, CMP-CNTs膜对 N_2 气的吸附明显增强, 表明结构框架内存在丰富的微孔^[20]. 在中等相对压力($0.1 < p/p_0 < 0.9$)下, 在脱附分支中出现轻微滞后环, 为介孔结构的存在提供了有力的证据. 在 $0.9 < p/p_0 < 1.0$ 的高压范围内, N_2 气的吸附量显著增加, 表明存在大孔结构. 材料的孔径分布曲线 [图4(B)]进一步证实了CMP-CNTs膜中存在分级多孔结构. 微孔的形成可归因于CMPs多孔活性层的贡献, 而中孔和大孔主要形成于碳纳米管诱导CMPs成核的界面处^[21,22]. 采用基于吸附分支的多点Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型, 测定CMP-CNTs的BET比表面积(S_{BET})为292 m^2/g , 微孔比表面积占比为54%. 采用Barrett-Joyner-Hallender(BJH)方法得到CMP-CNTs的总孔容和微孔占比分别为0.39 cm^3/g 和28%. CMP-CNTs膜独特的分级多孔结构和连续共轭框架增强了单位体积气流的分散和传输, 同时提供了广阔的容纳空间和吸附位点.

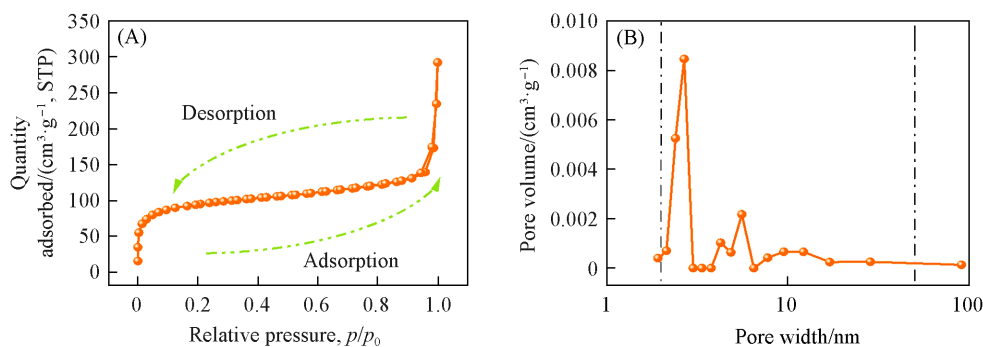


Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and aperture distribution curve(B) of CMP-CNTs membrane

2.2 CMP-CNTs膜的性能

2.2.1 CMP-CNTs膜的过滤性能

由于CMP-CNTs膜具有独特的核壳形态、分级多孔结构和丰富的

氮氧杂原子,进一步探究了吸附剂材料中竞争性吸附位点、环境耐受性和高再生能耗等相关问题. 烟气流量不可避免地会对吸附膜材料的PM过滤性能和气体渗透阻力产生显著影响^[23]. 由图5(A)可见,在烟气流速为0.2 L/min时,测得CMP-CNTs膜的渗透阻力为16 Pa;当烟气流速增加到1.0 L/min时,气体渗透阻力显著增加至147 Pa. 压降的增加是由于气体的快速穿透加剧了PM在复杂气流通道内的碰撞,导致空气阻力增大. 同时,CMP-CNTs膜对PM_{0.3}的捕集效率由(98.43±0.14)%下降到(95.09±0.11)%. 对于较大颗粒物,特别是PM_{3.0}和PM₁₀的截留效率均超过99.87%. 随着烟气流速的增加,小颗粒在膜内部通道内的运输和停留时间减少,从而导致微量PM从膜中渗透穿过. QF是评价多孔吸附剂材料捕集效率和气体渗透能力的综合指标^[24,25],QF为0.67 Pa⁻¹的CMP-CNTs膜(0.2 L/min, PM_{3.0})在综合性能上具有一定优势[图5(B)]. 空气净化的长期稳定性能是评价吸附膜材料性能的重要参数. 图5(C)示出了CMP-CNTs膜对不同粒径PM在72 h内的捕集效率变化曲线. 可见,CMP-CNTs膜对PM_{0.3}的捕获效率保持在(95.43±0.11)%以上,对PM_{3.0}和PM₁₀的捕获效率超过99.69%. 在捕获过程中,由于重力沉降、惯性冲击、拦截及分级孔结构提供的容纳空间的共同作用,CMP-CNTs膜表现出持续且稳定的PM捕获效率^[26].

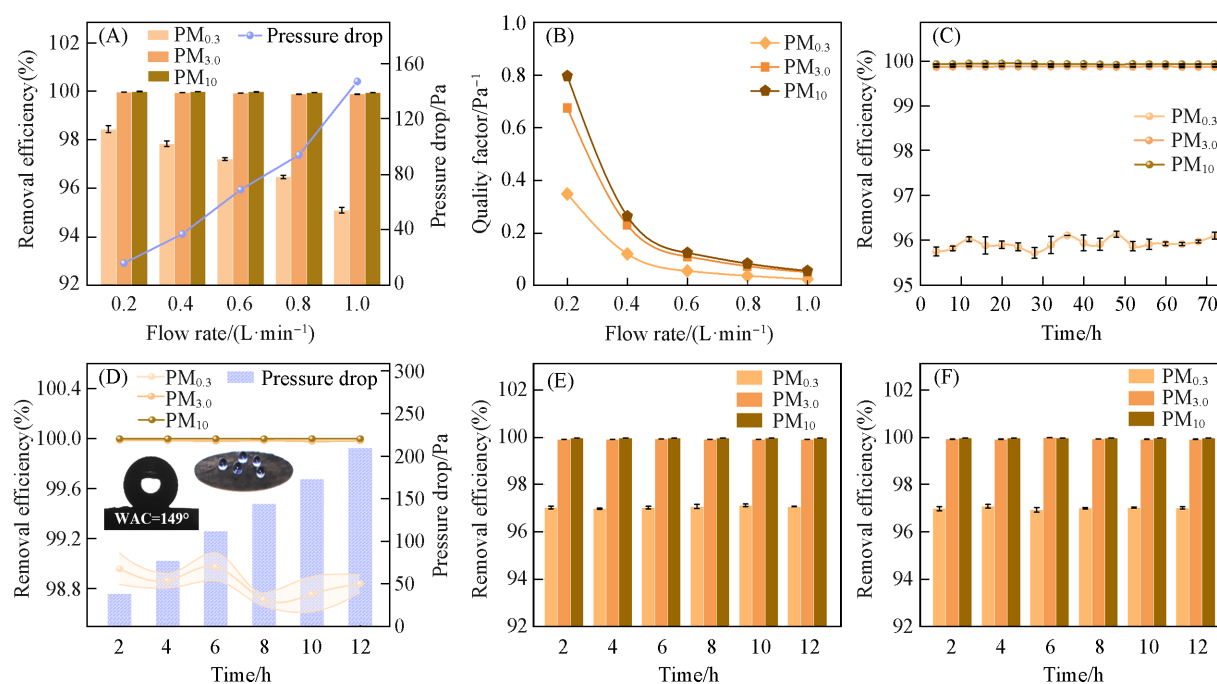


Fig. 5 PM removal performance for CMP-CNTs membrane at different flow rates(A), time(C) and under high humidity(D), acidic(E) and alkaline(F) conditions and quality factors at different flow rates(B)

实现潮湿环境中高效稳定捕获PM对膜材料的结构和性能提出严格要求. 图5(D)示出了CMP-CNTs膜的润湿性及高湿环境中的PM拦截效率随时间变化趋势. 可以看出,水滴悬浮在材料表面,未进一步渗透,测得水接触角(WCA)为149°. 吸附材料的理想疏水特性是其在潮湿和酸/碱环境中高效和稳定捕获PM的先决条件. CMP-CNTs膜对PM_{0.3}的拦截效率从正常湿度条件下的(95.63±0.08)%提高到(98.12±0.05)%,对PM_{3.0}和PM₁₀等较大颗粒的截留效率可达到(99.98±0.01)%. 即使在潮湿环境中,CMP-CNTs膜的长时间低渗透阻力仅为214 Pa,表现出优异的传质效率. CMP-CNTs膜中相互交织的三维网络分布、相互连接的分层多孔结构和高度离域的 π - π 共轭多孔框架的综合作用提高了PM的拦截效率,同时缓解了结构坍塌变形问题^[27,28].

工业废气中的酸性或碱性蒸汽会被可吸入PM吸附并扩散,从而导致污染范围扩大和环境退化,因此测定吸附膜在酸性和碱性环境中捕捉可吸入颗粒物的能力非常重要. 将CMP-CNTs膜在浓度为6 mol/L的盐酸或氢氧化钠溶液中浸泡100 h,期间膜表面未观察到腐蚀或损坏迹象. 在酸性蒸汽中,

CMP-CNTs 膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 的捕获效率超过 $(97.01 \pm 0.9)\%$; 在碱性蒸汽中, CMP-CNTs 膜对 $\text{PM}_{0.3}$ 的捕获效率超过 $(96.81 \pm 0.13)\%$. CMP-CNTs 膜在酸性或碱性环境中对 $\text{PM}_{3.0}$ 和 PM_{10} 的捕获效率均超过 $(99.87 \pm 0.01)\%$ [图 5(E) 和 (F)]. 在酸性条件下, CMPs 表现出质子化倾向, 诱导表面电荷状态发生变化, 从而有利于吸附带负电荷的可吸入 PM. 在碱性环境中, CMPs 表现出卓越的质子供应能力, 电荷状态发生逆转, 有利于吸附带正电荷的 PM^[29].

2.2.2 CMP-CNTs 膜的气体吸附性能 CMP-CNTs 具有独特的核壳结构、分级多孔结构以及氮、氧杂原子诱导的非极性环境, 有望应用于气体吸附和分离领域. 本文利用具有平面共轭结构的芘基功能位点, 通过气体吸附实验和理论计算研究了 CMP-CNTs 膜在混合组分吸附过程中的亲和度和选择性.

图 6(A) 和 (B) 示出了 CMP-CNTs 膜在 273 和 298 K、0~1 bar (1 bar=0.1 MPa) 压力条件下对单组分 CO_2 和 N_2 的吸附能力. 随着实验压力的扩大, CO_2 的吸附能力迅速增大, 并未达到平衡或饱和状态. 0.15 bar 时的 CO_2 吸附能力对于实际应用具有重要意义, 因为该条件非常接近废气 (N_2 : 75%, CO_2 : 15%, H_2O : 5%, O_2 : 3%~4%, SO_2/NO_x : 1%) 中 CO_2 的分压^[30]. 在 298/273 K 和 0.15 bar 的条件下, CMP-CNTs 膜的 CO_2 吸附量为 0.42/0.66 mmol/g. 在 273 K 和 1.0 bar 条件下, CMP-CNTs 膜对 CO_2 的最大吸附量为 3.01 mmol/g. 由于 CO_2 吸附时放热, CMP-CNTs 膜对 CO_2 的吸附能力随着平衡温度的升高而略有下降. 在 298 K 和 1.0 bar 的标准条件下, CMP-CNTs 膜对 CO_2 的吸附量为 2.38 mmol/g. 值得注意的是, CMP-CNTs 膜对 N_2 的吸附能力较低, 表现出较差的 N_2 亲和力.

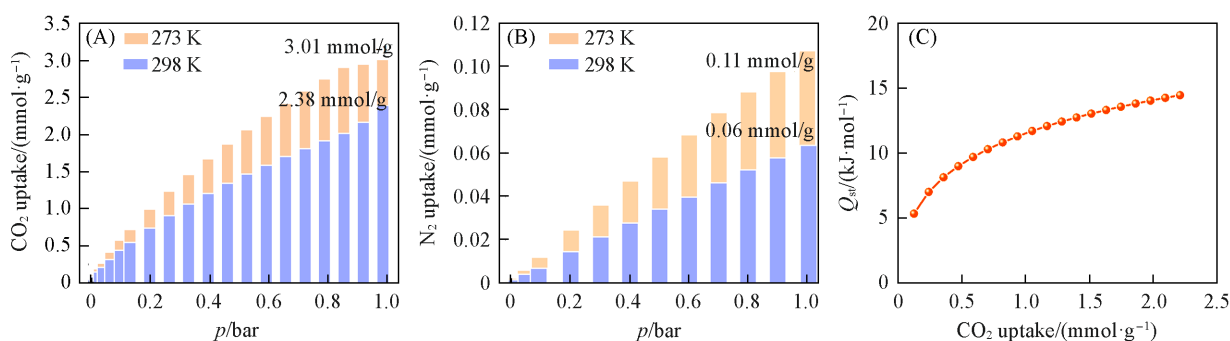


Fig. 6 Adsorption capacity of CO_2 (A), N_2 (B) and isosteric heat(C) of CMP-CNTs membrane

CO_2 的 Q_{st} 是评价 CO_2 分子与吸附剂相互作用强度的重要指标. 图 6(C) 中较低的 Q_{st} 值表明 CMP-CNTs 膜主要通过材料表面的范德华力对 CO_2 进行物理吸附^[31]. 随着 CO_2 吸附量的增加, CO_2 的 Q_{st} 逐渐趋于平稳, 为增强 CO_2 吸附创造了有利条件. CMP-CNTs 膜在温和条件下再生的可行性与低能耗可通过其相对较低的 CO_2 等量吸附热来证明. 多孔吸附剂材料的 CO_2 吸附性能主要取决于其微孔隙度、比表面积和表面化学吸附位点. CMP-CNTs 膜的微孔大小与 CO_2 分子的动力学直径相称, 有利于通过范德华力将 CO_2 分子限制在微孔环境中^[32]. 大的比表面积可以为 CO_2 分子提供增强的微孔环境, 从而为 CO_2 捕获建立理想的存储空间.

2.2.3 CMP-CNTs 膜的分离吸附性能 从图 6(A) 和 (B) 可以看出, CMP-CNTs 膜对 CO_2 和 N_2 的吸附能力和亲和力存在显著差异. 因此, 采用 IAST 法评估 CMP-CNTs 膜在 CO_2/N_2 混合气流 ($V_{\text{CO}_2}:V_{\text{N}_2}=15:85$) 中的分离性能. 在 273 K 和 1.0 bar 条件下, CMP-CNTs 的 CO_2/N_2 选择性为 119. 在相同压力下, 温度升高至 298 K 时, CMP-CNTs 的 CO_2/N_2 选择性降至 101 [图 7(A)]. 含有芘基的 CMP-CNTs 具有共轭效应及较高的电子丰度, 有利于借助于分子间的 π - π 相互作用与缺电子的气体分子 (如 CO_2) 发生吸附. 由表 1 可见, 由于芘基单体具有刚性平面共轭结构, 减少了单体聚合过程中的节点旋转, 促进了连续均匀孔道的形成, 进而形成更致密和狭小的孔隙, CMP-CNTs 膜与同类型多孔吸附材料在 CO_2/N_2 混合组分分离选择性方面表现出一定优势.

CMP-CNTs 作为一种有机/无机杂化材料, 由形成致密纤维网络的碳纳米管内核和具有高捕获能力的 CMPs 外壳组成. 在纯化过程中, CMP-CNTs 膜会阻挡 PM 和 CO_2 的运输, 通过碰撞、拦截和黏附实现

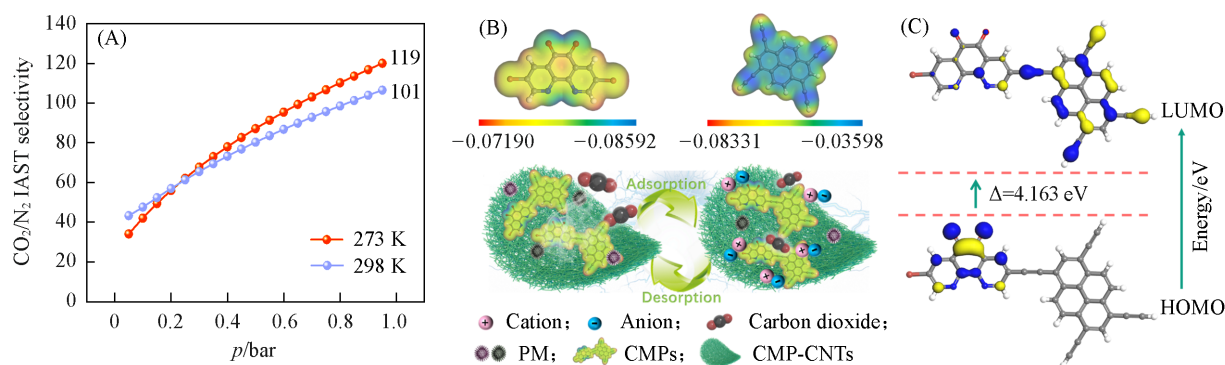


Fig. 7 IAST selectivity(A), surface electrostatic potential distribution(B) and HOMO and LUMO energy level orbital map(C) of CMP-CNTs

Table 1 Comparison of the selectivity of different porous materials for CO₂/N₂ separation under 273 K/1.0 bar

Capture material	IAST Selectivity	Ref.
AC-CMPs	15	[20]
O-CMPs	40	[19]
N-CMPs	79	[18]
Ta-CMP-CNTs	87	[21]
CMP-CNTs	119	This work

对PM和CO₂的捕获. 对于微米大小的PM, 布朗运动引起颗粒的不稳定运动致使它们偏离既定的气流轨迹, 截留过程成为净化较大颗粒(如PM₁₀)的主要因素^[33]. 事实上, 通过化学键和静电吸引进行主动捕获的实际意义会高得多. PM(C—O, C—N, —NO₃和—SO₃H)和CO₂(C=O)的外表面富含高极性官能团^[34]. 由图7(B)和(C)可见, CMP-CNTs具有高偶极矩, 并与这些官能团表现出强的偶极-偶极和诱导偶极相互作用, 从而促进有效的库仑捕获^[35]. 由于静电引力的有效范围比范德华力的有效范围大几个数量级, 从而显著提高了CMP-CNTs膜的空气净化、吸附及分离性能. 此外, CMPs壳的大比表面积和分层多孔结构也为CO₂分子提供了更大的容纳空间和更匹配的孔径, 为CO₂的捕获和封存做出了重要贡献. 在PM和CO₂的分子大小范围内, 不同水平的CMP-CNTs的孔隙特性得到有效利用, 从而促进PM和CO₂的进入和吸附.

3 结 论

通过将CMPs同轴共价接枝到CNTs表面, 实现高效的核壳结构可控生长, 制备了一种新型的混合基质膜材料. 该复合材料由具有紧密相互连接的三维网络的CNTs为内核, 具有分级多孔结构和富氮、富氧杂原子的CMPs为外壳组成. 这种结合多孔吸附活性层和柔性基底优势的复合膜显著增强了对PM的拦截, 促进了CO₂/N₂混合组分的分离. 得益于CMP-CNTs膜的疏水特性, 该膜在高湿环境中对PM_{0.3}的捕获效率达到98.12%, 对较大颗粒始终保持99.98%的超高拦截水平. CMP-CNTs膜通过连续共价键连接的高度离域共轭多孔骨架有效解决了多孔材料在潮湿和酸碱环境中因结构降解而导致捕获效率显著降低的问题. CMP-CNTs膜在273 K和1.0 bar条件下的CO₂吸附量为3.01 mmol/g, IAST计算进一步证实了具有分级多孔结构和氮、氧吸附位点的CMP-CNTs膜对CO₂/N₂混合气流的特殊选择性. 本文中采用的方法可为制备基于CMPs的混合基质膜提供参考.

参 考 文 献

- [1] Fu D. L., Davis M. E., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(22), 9340—9370
- [2] Zhang S. C., Liu H., Tang N., Ge J. L., Yu J. Y., Ding B., *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 1458
- [3] Sumida K. J., Rogow D. L., Mason J. A., McDonald T. M., Bloch E. D., Herm Z. R., Bae T. H., Long J. R., *Chem. Rev.*, **2011**, 112(2), 724—781

- [4] Ding M. L., Liu X., Ma P., Yao J. F., *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *465*, 214576
- [5] Hao Q., Tao Y., Ding X. S., Yang Y. J., Feng J., Wang R. L., Chen X. M., Chen G. L., Li X. M., Ouyang H., Hu X. L., Tian J., Han B. H., Zhu G. S., Wang W., Zhang F., Tan B. E., Li Z. T., Wang D., Wan L. J., *Sci. China Chem.*, **2023**, *66*(3), 620—682
- [6] Zhu J. T., Liang C. Y., Zhu G. Y., Wang C. M., Xu H., Wang L., *J. China Coal Soc.*, **2024**, *49*(4), 1952—1963(朱金佗, 梁琛裕, 朱桂英, 王存民, 徐欢, 王亮. 煤炭学报, **2024**, *49*(4), 1952—1963)
- [7] Schmidt J., Weber J., Epping J. D., Antonietti M., Thomas A., *Adv. Mater.*, **2009**, *21*(6), 702—705
- [8] Shi X. Y., Xiao H., Azarabadi H., Song J. Z., Wu X. L., Chen X., Lackner K. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(18), 6984—7006
- [9] Nugent P. S., Rhodus V. L., Pham T., Forrest K., Wojtas L., Space B., Zaworotko M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(30), 10950—10953
- [10] Zhao K. Y., Huang J. Y., Mao J. J., Bao Z. W., Chen Z., Lai Y. K., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *395*, 125086
- [11] Bao L. L., Sun H. X., Zhu Z. Q., Liang W. D., Mu P., Zang J. K., Li A., *Mater. Lett.*, **2016**, *178*, 5—9
- [12] Zhang K., He Y. F., Dai Y., Shi Y. L., Li L. J., Zhang Z. X., Xia F., Zhang X. J., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *492*, 152165
- [13] Raaijmakers M. J. T., Benes N. E., *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, *63*, 86—142
- [14] Cui J. Y., Qiu Z. S., Yang L. F., Zhang Z. Q., Cui X. L., Xing H. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(39), e202208756
- [15] Zhao L., Wang S. Z., Yu J., Li Z., Jiang Y. L., Cui M. J., Li Y., Ma J. X., Lei Y., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *358*, 129889
- [16] Jia Y. C., Gong W. B., Fan X. Y., Chen S., Meng X. D., Meng Y. Q., Zhou J., Cao Y. W., Hong S., Zheng L. R., Wang Z., Bielawski C. W., Geng J. X., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *444*, 136546
- [17] Cao Y. W., Jia Y. C., Meng X. D., Fan X. Y., Zhang J., Zhou J., Matoga D., Bielawski C. W., Geng J. X., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *446*, 137365
- [18] Lei Y., Wang S. Z., Jiang Y. L., Li Z., Liu N. N., Xu Y., Yu J., Cui M. J., Li Y., Zhao L., *Sci. Total Environ.*, **2024**, *946*, 174463
- [19] Lei Y., Li Z., Wang S. Z., Jiang Y. L., Chai B. D., Cui M. J., Guo Y., Li Y., Ma J. X., Zhao L., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *495*, 153538
- [20] Chai B. D., Wang S. Z., Li Z., Jiang Y. L., Liu X. R., Cui M. J., Yu X., Xu Y., Lei Y., Zhao L., *Fuel*, **2024**, *369*, 131776
- [21] Zhao L., Liu X. R., Wang S. Z., Li Z., Jiang Y. L., Xu Y., Yu J., Lei Y., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *341*, 126825
- [22] Zhao L., Wang S. Z., Li Z., Jiang Y. L., Liu X. R., Ouyang H., Xiong Z. S., Guo Y., Li Y., Lei Y., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *468*, 133826
- [23] Li J. Q., He X. J., Ke L., Wang C. M., Chen Y. Y., Zhu G. Y., Shao J., Zhang Y. F., Zhang M. M., Gao J. F., Xu H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(39), 52476—52486
- [24] Liu H., Zhang S. C., Liu L. F., Yu J. Y., Ding B., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(39), 1904108
- [25] Zhang R. F., Liu C., Hsu P. C., Zhang C. F., Liu N., Zhang J. S., Lee H. R., Lu Y. Y., Qiu Y. C., Chu S., Cui Y., *Nano Lett.*, **2016**, *16*(6), 3642—3649
- [26] Shang H., Xu K. K., Li T., Yang H. R., Gao J. F., Li S. H., Zhu J. T., He X. J., Zhang S. H., Xu H., Shen B. L., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *458*, 132010
- [27] Jiang L., Zhu X. J., Li J. Q., Shao J., Zhang Y., Zhu J. T., Li S. H., Zheng L. N., Li X. P., Zhang S. H., Li H. G., Zhong G. J., Xu H., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *339*, 126708
- [28] Huang R. T., Zhu G. Y., Li X. Y., Tang D. Y., Zhang Y., Wang B., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230353(黄荣廷, 朱桂英, 李欣雨, 唐道远, 张勇, 王斌, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230353)
- [29] Song X. Y., Tang M. K., Wang C. M., Li X. Y., Zhu J. T., Shao J., Huang S., Wang B., Li X. P., Li H. G., Xu H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, *12*(9), 3554—3564
- [30] Li Y. Z., Wang G. D., Lu S. J., Xu F., Zhang H., Sui Y. W., Hou L., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *484*, 149494
- [31] Wang Y. X., Hu X. D., Guo T., Tian W. G., Hao J., Guo Q. J., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *416*, 129007
- [32] Wen C. H., Qiu Z. L., Zhao G., Wei X. W., Zhu Z. Y., Wang Y. L., Cui P. Z., Zhong L. M., *Fuel*, **2024**, *373*, 132292
- [33] Cheng Y., Li L. K., He W. J., Chen W., Deng G. F., Song Y. F., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *263*, 118312
- [34] Li X. C., Tang M. K., Zhu J. T., He X. J., Xu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230311(李小川, 唐梦珂, 朱金佗, 何新建, 徐欢. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230311)
- [35] Singh G., Lee J., Karakoti A., Bahadur R., Yi J. B., Zhao D. Y., Albahily K., Vinu A. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(13), 4360—4404

(Ed.: W, K, M)