

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20230337

PVDF/[Bmim][PF₆]/ZIF-8混合基质膜的 制备及CO₂分离性能

柳静献, 王滨, 朱冕, 赫伟东
(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 混合基质膜因其加工性能好、分离效率高的优势在CO₂分离领域有较大的应用潜力。使用溶剂热法制备ZIF-8颗粒,将其与[Bmim][PF₆]一同作为分散相,聚偏氟乙烯作为连续相,制备混合基质膜。通过比表面积与孔径分析、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、热重分析和力学性能测试对制备材料的物理化学性能表征,研究ZIF-8含量与跨膜压力差对膜CO₂分离性能影响,评估膜长期运行的稳定性。结果表明:当ZIF-8在PVDF上的负载量(质量分数)为15%时,膜的CO₂分离性能达到最优,CO₂渗透系数与CO₂/N₂选择系数分别为679.26×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹与40.33。

关键词: 混合基质膜;CO₂分离;ZIF-8;离子液体;聚偏氟乙烯

中图分类号: TS 174 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)06-0113-09

Preparation and CO₂ Separation Properties of PVDF/[Bmim][PF₆]/ZIF-8 Mixed Matrix Membranes

LIU Jing-xian, WANG Bin, ZHU Mian, HE Wei-dong

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Jing-xian, E-mail: liujingxian@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Mixed matrix membranes (MMMs) have an extensive application prospect in the field of CO₂ separation with good processing property and high efficiency for separation. To prepare mixed matrix membranes, ZIF-8 was prepared through solvothermal methods. ZIF-8 and [Bmim][PF₆] were used as the dispersed phase, and polyvinylidene fluoride (PVDF) was served as a continuous phase. The physical and chemical properties of MMMs were characterized by BET, SEM, TEM, FT-IR, TG and mechanical property testing. The effects of ZIF-8 content and transmembrane pressure on the CO₂ separation performance of the membranes were studied, and the long-time stability of membranes was investigated. The results show that the best CO₂ permeability of MMMs is 679.26×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹ with the CO₂/N₂ selectivity of 40.33 when mass fraction of ZIF-8 loaded on the PVDF is 15%, and it shows excellent CO₂ separation performance.

Key words: mixed matrix membranes (MMMs); CO₂ separation; ZIF-8; ionic liquid; polyvinylidene fluoride(PVDF)

目前化石能源在全球能源消费中占比仍在70%以上,化石燃料燃烧产生的大量CO₂对全球生态环境造成了不可忽视的影响。以目前的CO₂排放速度,预计到21世纪末CO₂浓度将会为现在的2倍,CO₂减排已成为人类可持续发展的重中

之重^[1-2]。碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)是解决碳排放问题的重要手段之一,近年来成为国内外研究的热点。CO₂捕集是CCUS技术发展的基础和前提,传统的CO₂捕集主要采用变压吸附、化学吸收、低

收稿日期: 2023-12-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174215); 辽宁省揭榜挂帅科技攻关专项(2021JH1/10400023); 浙江省重点研发计划项目(2020C03089); 工信部绿色制造项目(2018LSLN001); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2301022)。

作者简介: 柳静献(1966—),男,河北元氏人,东北大学教授,博士生导师。

温蒸馏等方法.与传统的分离方法相比,膜分离法因其环境友好、分离效率较高、制备工艺简单等优势,受到越来越多的关注^[3-4].膜分离法应用的关键是制备渗透性和选择性优越的CO₂分离膜.目前主流CO₂分离膜主要有聚合物膜、无机膜和混合基质膜.聚合物膜技术成熟,加工性能好,但膜的渗透性与选择性相互制约,分离性能普遍不高^[5].无机膜具有规则的孔道,大部分能克服Trade-off效应,分离性能较好,但其制作成本高昂,制备过程复杂,难以制备大面积无缺陷的分离膜^[6].混合基质膜(mixed matrix membranes, MMMs)连续相为高分子聚合物,并将无机多孔材料分散其中,结合二者优点,能够有效提高膜的CO₂分离性能,逐步成为CO₂分离膜研究领域的热点^[7-9].

由于组成混合基质膜的聚合物基质与无机多孔材料物化性质、相互作用各不相同,在形成的混合基质膜中往往会出现界面空洞、聚合物链段僵化等问题,制约了膜分离性能进一步提升,因此制备界面相容性好、分离效率高的混合基质膜成为国内外研究的热点.具有高孔隙率、大比表面积、可调控的孔道尺寸等优点的金属有机骨架材料(MOFs),被广泛地用于混合基质膜的制备.An等^[10]将ZIF-67分散在6FDA-DAM(PI)中制备混合基质膜,与纯PI膜相比,C₃H₆渗透速率与C₃H₆/C₃H₈选择性分别提高105.3%和164.6%.但当ZIF-67质量分数超过30%后,混合基质膜中无机填料出现团聚现象,造成膜内出现非选择性孔隙,导致气体分离性能减弱.Guo等^[11]发现离子液体[Bmim][PF₆]可以减少界面缺陷的产生,使无机填料与聚合物之间拥有更好的亲和性,同时[Bmim][PF₆]自身具有良好的CO₂选择性,可以作为高性能CO₂分离膜的填料应用.Hudiono等^[12]制备了poly(RTIL)/RTIL/SAPO-34三元混合基质膜,发现加入离子液体可以有效地改善SAPO-34在聚合物中的分散效果,消除界面空洞,制备出无缺陷的混合基质膜,使膜的气体分离性能得到提高.Vu等^[13]将离子液体包裹在微米级ZIF-67颗粒表面进行改性,并用于制备混合基质膜.通过实验证明IL(ionic liquid)的存在增强了ZIF-67与聚合物的黏附性,有效地减少了非选择性界面空洞的产生,CO₂的渗透系数从 $501.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 提升到 $1\ 147.49 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$,气体分离性能显著提高.研究发现离子液体的加入可以提高无机分

散相与聚合物连续相的界面相容性,使其分散更均匀,为制备分离性能优越的混合基质膜提供了新的思路.但关于离子液体与纳米无机材料是否存在协同作用,既可以提高无机材料在聚合物中的分散性,又可以增强对CO₂的渗透性和选择性的研究还很少.

本文以聚偏氟乙烯(PVDF)作为聚合物基质,以纳米颗粒ZIF-8作为无机填料,选用CO₂/N₂选择性好的离子液体[Bmim][PF₆]作为聚合物与无机填料的增容剂制备混合基质膜.对填料及混合基质膜进行相应表征,探讨膜制备过程中填料含量、跨膜压力差等因素对膜CO₂分离性能的影响,系统研究PVDF/[Bmim][PF₆]/ZIF-8三者之间的协同作用,考察膜长期运行的稳定性,为CO₂/N₂分离膜的制备提供新的方法.

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

甲醇(CH₃OH,分析纯)购于天津市富宇精细化工有限公司;2-甲基咪唑(2-MeIm,98%)购于上海阿拉丁生化科技有限公司;六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O,分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司,均用于制备ZIF-8颗粒.1-丁基-3-甲基-咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆],97%)购于上海麦克林生化科技股份有限公司;聚偏氟乙烯(相对分子质量为 7×10^5)购于Arkema高分子材料有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)购于天津市大茂化学试剂厂;支撑用金属钛板(孔径0.2 μm)购于金锦盛电子科技有限公司,均用于混合基质膜的制备.CO₂,N₂购于沈阳沈标气体有限公司.本文所用水均为去离子水,所用实验药品未经处理,直接使用.

1.2 实验方法

1.2.1 纳米颗粒ZIF-8的制备

使用溶剂热法^[14]制备沸石咪唑酯骨架材料ZIF-8.将1.473 2 g(4.96 mmol)的Zn(NO₃)₂·6H₂O磁力搅拌溶解于60 °C的100 mL甲醇溶液中,标记为溶液A;将3.253 8 g(39.68 mmol)的2-MeIm经磁力搅拌溶解于60 °C的100 mL甲醇溶液中,标记为溶液B.待溶质充分溶解,溶液温度稳定后,将溶液A与溶液B充分混合,搅拌1 h,温度60 °C,离心并使用甲醇洗涤收集样品,重复3次,将样品置于60 °C的烘箱中干燥12 h,最终得到白色粉末ZIF-8.

1.2.2 混合基质膜(MMMs)的制备

实验开始前将PVDF粉末置于60℃的真空烘箱中12 h充分干燥;将制备的ZIF-8粉末置于150℃的真空烘箱中12 h活化;将支撑用金属钛板使用去离子水洗净,固定在光滑干净的玻璃板上,放入真空烘箱中干燥备用。

如图1所示,称取一定质量分数的ZIF-8放入DMF中并超声进行分散,形成均匀的分散液后加入PVDF, [Bmim][PF₆], 密封置于85℃的油浴锅中搅拌12 h使其完全溶解,超声分散后静置过夜脱除气泡,获得所需铸膜液。将铸膜液倾倒在钛板上,使用不锈钢刮刀刮涂成膜。将刮好的膜迅速放于真空烘箱中,于60℃环境下蒸发溶剂12 h,即可得到实验用混合基质膜,分别命名为PBZ-0, PBZ-5, PBZ-10, PBZ-15, PBZ-20。作为对比,采取同样方法制备纯PVDF膜和单纯负载ZIF-8的混合基质膜,分别命名为P-0和PZ-0。各组分配比如表1所示。

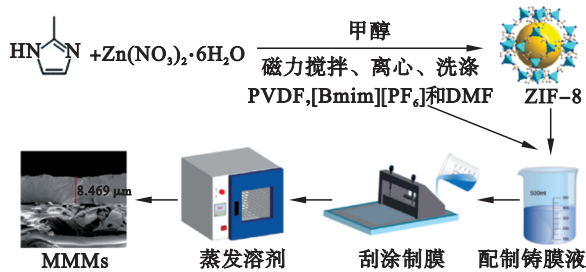


图1 混合基质膜制备流程图

Fig. 1 Preparation schematic of MMMs

表1 铸膜液组成

Table 1 Composition of casting solution

名称	m/g			
	PVDF	[Bmim][PF ₆]	ZIF-8	DMF
P-0	2.8	—	—	17.20
PZ-0	2.8	—	0.42	16.78
PBZ-0	2.8	1.4	—	15.80
PBZ-5	2.8	1.4	0.14	15.66
PBZ-10	2.8	1.4	0.28	15.52
PBZ-15	2.8	1.4	0.42	15.38
PBZ-20	2.8	1.4	0.56	15.24

1.2.3 表征方法

实验主要从微观形貌、热稳定性、化学结构、机械性能以及CO₂分离性能等方面,综合考察[Bmim][PF₆], ZIF-8与PVDF三者之间的相互影响。

使用场发射扫描电子显微镜(ZEISS Gemini 300)观察样品的表面形貌,使用高分辨率透射电子显微镜(日立 Hitachi HT 7700)进一步观察

ZIF-8纳米颗粒的微观结构。使用同步热重分析仪(NETZSCH STA 449F3)对样品热稳定性进行分析,测试气氛为N₂,升温速率为10℃/min,温度为20~900℃。使用傅里叶变换红外光谱仪(BRUKER Tensor 27)测试样品的功能基团,分辨率为4 cm⁻¹,测试光谱的波数范围为400~4 000 cm⁻¹。使用比表面积和孔隙分析仪(Micromeritics ASAP 2460)测试纳米颗粒ZIF-8的比表面积、孔径分布情况,实验温度为77 K,比表面积由BET方法计算,孔径分布由非局部密度泛函理论(NLDFT)计算得出。使用强力拉伸仪(INSTRON 3365)测试分离膜样品的抗拉强度、断裂伸长率,样品尺寸为5 mm×60 mm,拉伸速率为10 mm/min。

使用实验室自制的恒压变体积气体渗透装置^[15]测试所制备膜的气体分离性能,测试气体为CO₂和N₂,测试温度为25℃,跨膜压力差为0~0.6 MPa,测试装置如图2所示。测试开始前,需要打开真空泵和阀门将膜组件抽至真空,并检验装置气密性。测试时需关闭真空泵一侧阀门,调节原料侧压力至压差传感器示数达到待测压力并稳定后,读取皂泡流量计内流量示数。通过计算渗透系数*P*与选择系数*α*综合评价膜的CO₂分离性能,计算结果取3次测试的平均值。

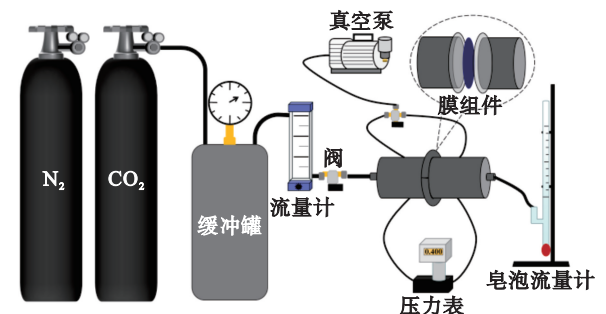


图2 气体分离性能测试装置示意图

Fig. 2 Schematic of gas separation performance testing

气体的渗透系数为

$$P_i = \frac{Q_i L}{\Delta p_i A} \quad (1)$$

式中: P_i 为气体*i*在分离膜中的渗透系数, $10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$; Q_i 为气体*i*单位时间透过分离膜的体积流量, cm^3/s ; L 为分离膜的厚度, cm ; Δp_i 为气体*i*在分离膜两侧的跨膜压力差, MPa ; A 为分离膜的有效面积, cm^2 。

CO₂/N₂选择系数为

$$\alpha = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{N}_2)} \quad (2)$$

式中, $P(\text{CO}_2)$ 与 $P(\text{N}_2)$ 分别为 CO_2 与 N_2 在分离膜中的渗透系数.

2 实验结果与讨论

2.1 ZIF-8 与 [Bmim][PF₆] 的形貌与结构

ZIF-8 的颗粒形貌由扫描电子显微镜和透射电子显微镜表征, 分别如图 3a 与图 3b 所示. ZIF-8 纳米颗粒形貌属于正十二面体结构, 粒径均一, 在 40~80 nm 范围内, 与文献 [16] 中描述相同. 且 ZIF-8 颗粒之间没有明显的团聚现象, 适合作为填料用于混合基质膜的制备.

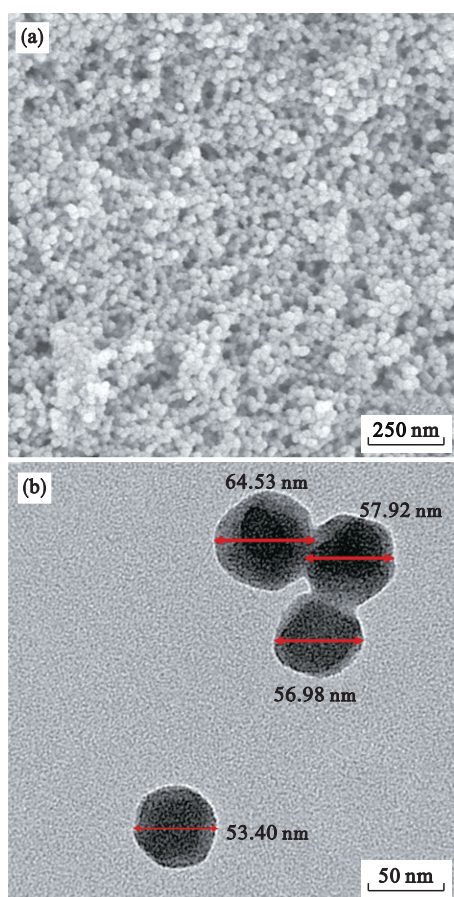


图 3 ZIF-8 的微观形貌

Fig. 3 Microscopic appearance of ZIF-8

(a)—扫描电子显微镜照片; (b)—透射电子显微镜照片.

图 4 为合成的纳米颗粒 ZIF-8 与 [Bmim][PF₆] 的热重曲线. 从图中可以看到, 当温度升高至 200 °C 时, 样品的质量损失 $\leq 1\%$. 200 °C 之前样品的质量损失是由于样品中的客体分子 (如甲醇、水) 会从制备的 ZIF-8 晶体的空腔或者表面脱离, 从而使样品的质量产生少量损失. 200~600 °C, 有机配体开始降解, 样品质量逐步减少. 当样品温度达到 900 °C 时, 样品质量减少了 40.53%, 此时 ZIF-8 晶

体的空腔坍塌, 有机分子链中的化学键被破坏 [17]. 从样品的热重变化曲线可以看出, 在温度低于 200 °C 时, ZIF-8 晶体颗粒状态稳定. [Bmim][PF₆] 在 300 °C 时开始分解, 至 505 °C 完全分解, 热稳定性可以满足混合基质膜的工作环境.

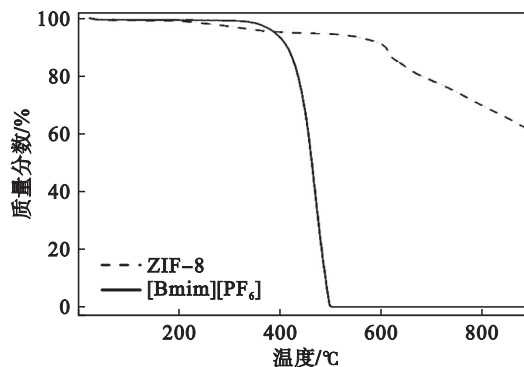


图 4 ZIF-8 与 [Bmim][PF₆] 的热重曲线

Fig. 4 TG curves of ZIF-8 and [Bmim][PF₆]

图 5 为 ZIF-8 与 [Bmim][PF₆] 的傅里叶变换红外光谱表征. 在红外光谱图中, 3 134 cm^{-1} 和 2 929 cm^{-1} 两处的特征峰, 为由纳米颗粒 ZIF-8 中 2-甲基咪唑上的 C—H 的伸缩振动引起的, 1 580 cm^{-1} 为由 C=N 的伸缩振动引起的, 1 458~1 305 cm^{-1} 处的特征峰代表整个环的拉伸振动, 1 143 与 993 cm^{-1} 处为 C—N 的伸缩振动吸收峰, 751 和 693 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰为咪唑环的弯曲振动峰, 420 cm^{-1} 处为典型的 Zn^{2+} 吸收峰. 这些峰与文献 [18] 中的 ZIF-8 红外光谱吸收峰相吻合, 说明成功合成了 ZIF-8.

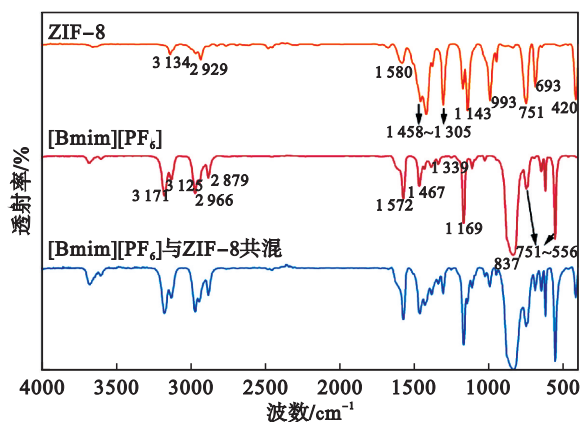


图 5 ZIF-8 和 [Bmim][PF₆] 的 FT-IR 表征

Fig. 5 FT-IR characterization of ZIF-8 and [Bmim][PF₆]

同时, 还对 [Bmim][PF₆] 以及 [Bmim][PF₆] 与 ZIF-8 共混后混合物进行 FT-IR 表征. 从图 5 可以看出, C—H 的伸缩振动在 3 300~2 800 cm^{-1} 范围内可以观察到明显谱带, 其中 3 171 和 3 126 cm^{-1} 吸收峰是由咪唑环上的 C—H 伸缩振动引起的, 而

3 000~2 800 cm⁻¹是典型的饱和C—H伸缩振动峰.1 572 cm⁻¹和1 467 cm⁻¹是由材料中咪唑环骨架振动引起的;1 339 cm⁻¹处的吸收峰是由甲基C—H变形振动引起的;1 169 cm⁻¹处是由咪唑环的伸缩振动引起的;1 000 cm⁻¹以下是由各种C—H面内弯曲振动引起的;837 cm⁻¹出现了P—F典型的特征吸收峰^[19].将2种材料共混后,红外光谱中出现了ZIF-8和[Bmim][PF₆]的特征峰,没有新的吸收峰出现,证明二者仅为物理混合,没有发生化学反应.

ZIF-8的氮气吸附曲线与孔径分布如图6所示.从图6a可以看出,ZIF-8吸附曲线为典型的I型吸附曲线.在相对压力 p/p_0 小于0.01时,可以观察到N₂吸附体积迅速上升,表明ZIF-8纳米颗粒中含有大量微孔结构,当相对压力在0.01~0.90之间时,曲线比较平缓.孔径主要分布在3 nm以下,其平均孔径为0.90 nm,通过氮气吸/脱附分析得到比表面积为1 559 m²/g,非局部密度泛函理论计算的总孔容为0.73 cm³/g,证明ZIF-8纳米颗粒中主要孔隙为微孔结构.

2.2 膜的形貌及结构

为了探究ZIF-8对混合基质膜形貌的影响,利用场发射扫描电镜观察了制备的CO₂分离膜表面结构,如图7所示.可以看出,纯PVDF膜表面致密光滑,此时PVDF晶粒呈紧密排列聚集的形态.加入[Bmim][PF₆]后,由于[Bmim][PF₆]有抑制PVDF结晶、阻碍PVDF晶粒生长聚集的作用,混合基质膜无定形区增加,表面开始变得粗糙.加入ZIF-8后可以看到,在不同ZIF-8负载量下,

大部分混合基质膜没有明显的界面缺陷,填料在其中均匀地分散.由图7f可以看到,ZIF-8在混合基质膜PBZ-15中有轻微的团聚现象,但没有破坏膜结构.在图7g中,ZIF-8开始大量聚集,混合基质膜PBZ-20表面产生凸起并有孔洞出现,可能会形成非选择性孔道,降低膜的气体分离性能.

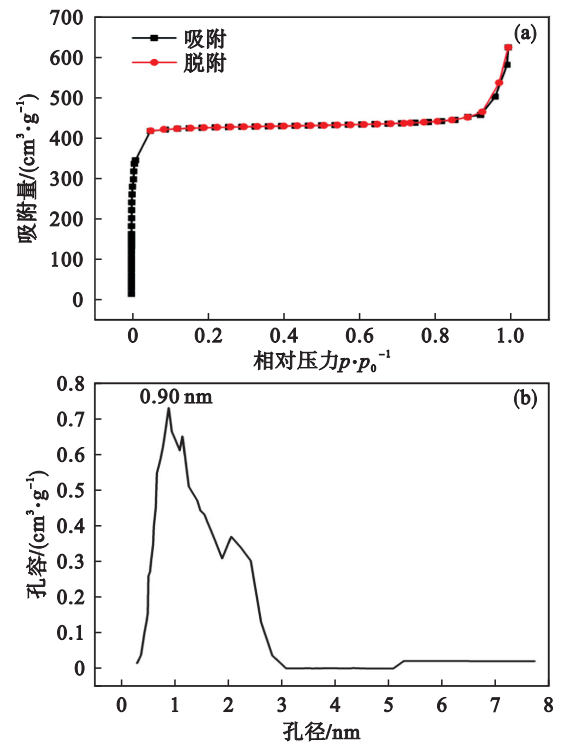


图6 ZIF-8的氮气吸附曲线及孔径分布

Fig. 6 N₂ sorption isotherm and pore size distribution of ZIF-8

(a)—ZIF-8的氮气吸附曲线;(b)—ZIF-8孔径分布.

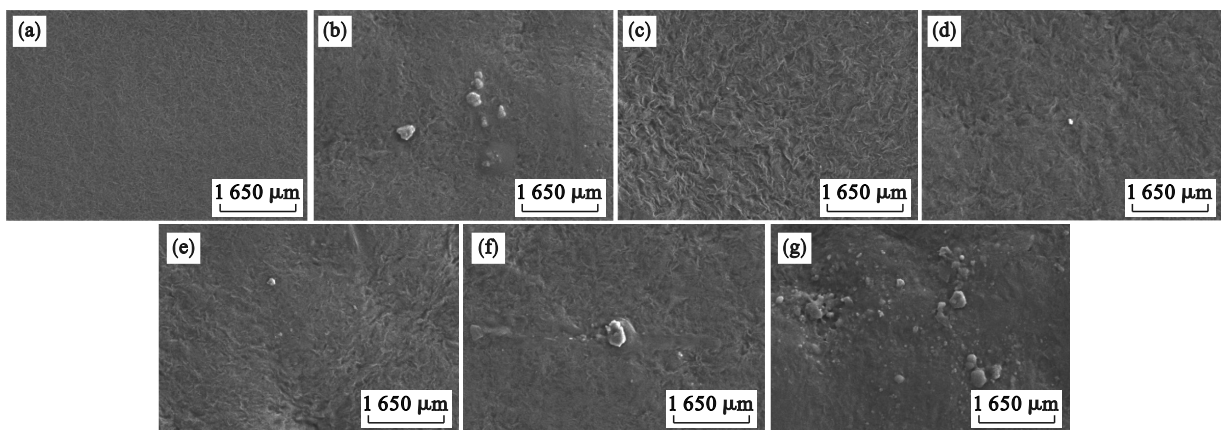


图7 混合基质膜表面的SEM图像

Fig. 7 SEM image of MMMs surface

(a)—P-0;(b)—PZ-0;(c)—PBZ-0;(d)—PBZ-5;(e)—PBZ-10;(f)—PBZ-15;(g)—PBZ-20.

将ZIF-8含量相同的PZ-0和PBZ-15对比,含有[Bmim][PF₆]的PBZ-15中ZIF-8分散效果更好,说明[Bmim][PF₆]改善了ZIF-8在PVDF

中的分散效果,减少材料内部界面缺陷的产生,提高了分散相与连续相的相容性,这有利于提高混合基质膜的气体分离性能.

通过 TG/DTG 研究混合基质膜的热分解过程,分析连续相与分散相相互作用与膜材料热稳定性之间的关系.图 8 为纯 PVDF 膜和混合基质膜的 TG 及 DTG 曲线.从图中可以看出,纯 PVDF 膜有良好的耐热性能,分解温度在 400 °C 以上仅有 1 个热解峰,这与 PVDF 中碳氢键与碳氟键断裂脱除有关.加入 [Bmim][PF₆] 后,混合基质膜 PBZ-0 的热分解温度向低温移动,且 DTG 曲线出现 2 个热解峰,表明 PBZ-0 热解过程经过 2 个阶段,第 1 阶段发生在 297~414 °C,与 [Bmim][PF₆] 开始分解温度相符,可归因于 [Bmim][PF₆] 的分解,第 2 阶段发生在 414~473 °C,为 PVDF 的分解.由于 [Bmim][PF₆] 与 PVDF 相容性好,[Bmim][PF₆] 的加入削弱了 PVDF 分子链间的相互作用,使 PVDF 分子有序排列空间减少,从而使 PVDF 热稳定性下降,但仍满足工业应用的需求.ZIF-8 的引入对聚合物基质几乎没有影响,加入 ZIF-8 后,混合基质膜表现出几乎相同的分解趋势,热解峰变为 3 个,分别对应 ZIF-8, [Bmim][PF₆], PVDF 开始受热分解,且随着 ZIF-8 添加量的增加,第 1 个分解峰的强度也显著增加.

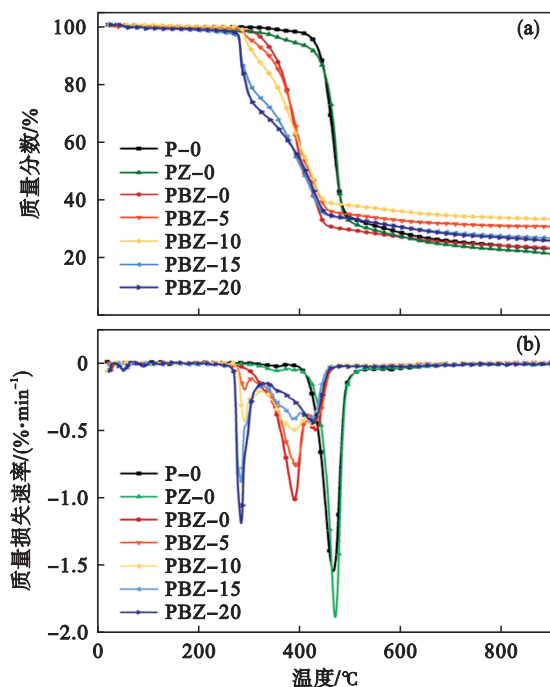


图 8 混合基质膜的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 8 TG and DTG curves of MMMs
(a)—TG 曲线; (b)—DTG 曲线.

为了更好地分析 ZIF-8 纳米颗粒、[Bmim][PF₆] 与 PVDF 之间的相互作用,测定了纯 PVDF 膜与混合基质膜的红外谱图,如图 9 所示.所有分离膜

均在 1 673 cm⁻¹ 附近产生吸收峰,对应 C=C 伸缩振动峰.在红外光谱中,PVDF 不同的晶型对应不同的吸收峰,如 764 cm⁻¹ 处的吸收峰为 CF₂ 及聚合物骨架弯曲振动峰,973 cm⁻¹ 处为 CH₂ 摇摆振动峰,均对应 α 晶型.β 晶型由于 CH₂ 的摇摆振动、CF₂ 的伸缩振动及 C—C 骨架的伸缩振动,在 840 cm⁻¹ 处会产生明显吸收峰,以及由于 CF₂ 对称伸缩振动在 1 278 cm⁻¹ 处产生吸收峰^[20].可以确定制备的 CO₂ 分离膜中聚合物 PVDF 为 α 晶型和 β 晶型共存的状态.

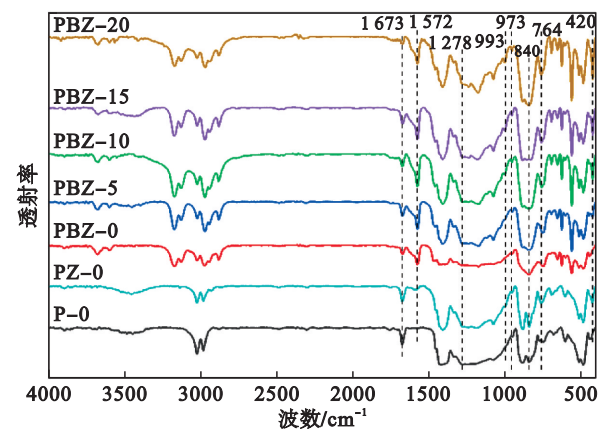


图 9 混合基质膜的 FT-IR 谱图
Fig. 9 FT-IR spectrogram of MMMs

此外,1 572 cm⁻¹ 处 [Bmim][PF₆] 的特征吸收峰及 420 cm⁻¹ 处与 993 cm⁻¹ 处 ZIF-8 的特征吸收峰都得到保留.随着 ZIF-8 添加量的增多,这些峰的强度也有明显提高.因此混合基质膜的特征峰为 ZIF-8, [Bmim][PF₆] 与 PVDF 特征峰的叠加,无其他明显的新的特征峰出现,ZIF-8 与 [Bmim][PF₆] 的添加对聚合物 PVDF 的官能团形成没有产生太大影响,仅为物理混合.

混合基质膜的力学性能与其操作条件和使用寿命相关联,为了评估膜的机械性能,对制备的纯 PVDF 膜和混合基质膜进行力学性能测试,结果如图 10 所示.纯 PVDF 膜抗拉强度为 36.80 MPa,断裂伸长率在 155.84% 左右.当向 PVDF 基质中添加质量分数为 50% 的 [Bmim][PF₆] 后,混合基质膜 PBZ-0 的抗拉强度明显降低,为 13.75 MPa,其断裂伸长率显著提高,达到 259.18%.一方面 [Bmim][PF₆] 与 PVDF 有较好的相容性;另一方面由于 [Bmim][PF₆] 能够与 PVDF 的分子链上的极性键相互作用,削弱其分子间作用力,分子链缠绕随之减弱,分子与分子之间自由体积变大,对 PVDF 起到增塑作用,导致混合基质膜的断裂伸长率提高.

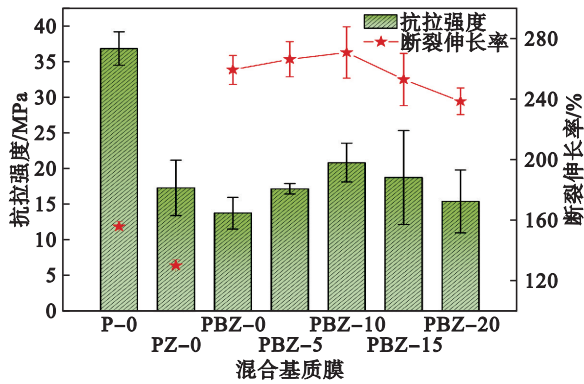


图10 混合基质膜的力学性能表征

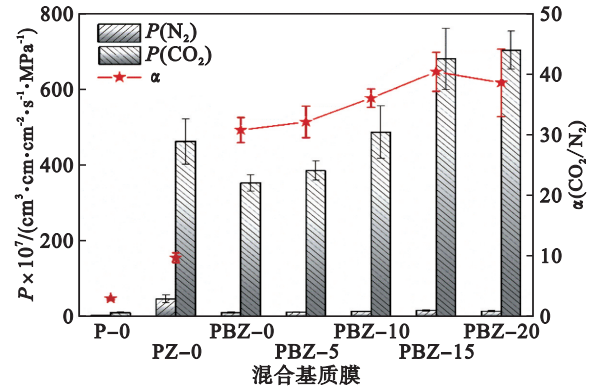
Fig. 10 Characterization of mechanical property of MMMs

加入纳米颗粒ZIF-8后,混合基质膜的抗拉强度与断裂伸长长的趋势.混合基质膜力学性能的提高是由于ZIF-8结构稳定,自身具有良好的力学性能,在拉伸时ZIF-8可以承受部分荷载.此外由于[Bmim][PF₆]改善界面相容的作用,ZIF-8在PVDF基质中的分散效果得到改善,因团聚产生的界面缺陷减少,拉伸时应力集中点减少,力学性能提高.当ZIF-8在PVDF上的负载量超过10%时,抗拉强度与断裂伸长率降低,归因于分散相的添加量达到阈值,在PVDF中产生团聚,混合基质膜内部产生缺陷,在受力时便产生应力集中点,从而在承受较低的拉力时会断裂.

2.3 膜的气体分离性能

对纯PVDF膜和混合基质膜的CO₂选择分离性能进行研究,测试温度为25℃,膜两侧压力差为0.4 MPa,如图11所示.加入[Bmim][PF₆]后,由于[Bmim][PF₆]对CO₂具有良好的选择渗透作用,PBZ-0的渗透性与选择性均有明显的提升.加入ZIF-8后,PZ-0的CO₂与N₂渗透性能有较大提升,但选择性增加有限,此时ZIF-8在PVDF基质里团聚,产生非选择性界面缺陷,气体从缺陷处通过从而导致选择性不高.[Bmim][PF₆]与ZIF-8同时加入,随着ZIF-8在PVDF上的负载量从0%增加到20%,混合基质膜对N₂和CO₂的渗透性不断增加,CO₂的渗透系数增加明显,从352.83×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹增长到702.06×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹,N₂的渗透系数增加相对缓慢,从11.48×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹增长到16.67×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹.CO₂/N₂选择性呈现先增加后减小的趋势.当ZIF-8质量分数达到15%时,选择系数达到最大值40.33,此

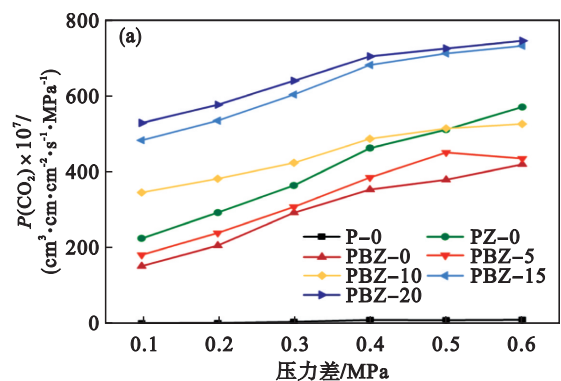
时对应CO₂渗透系数为679.26×10⁻⁷ cm³·cm·cm⁻²·s⁻¹·MPa⁻¹,相对于PBZ-0,选择系数和渗透系数分别增加了31.22%和92.52%,随后CO₂/N₂选择性下降.

图11 ZIF-8含量对混合基质膜的CO₂/N₂分离性能的影响Fig. 11 Effect of ZIF-8 content on CO₂/N₂ separation performance of the MMMs

混合基质膜分离性能提升的主要原因如下:

①分散相与PVDF的相容性良好,[Bmim][PF₆]与ZIF-8的添加扰乱了PVDF分子链的有序排列,使分子间自由体积增大;②[Bmim][PF₆]自身对CO₂有良好的选择渗透作用,并且改善ZIF-8在聚合物内相容性,减少界面缺陷的产生;③ZIF-8的孔隙结构为CO₂通过混合基质膜提供新的传递通道,提高了混合基质膜的渗透性和选择性.

以CO₂和N₂纯气为原料气,考察了跨膜压力差对气体分离性能的影响.如图12a所示,混合基质膜CO₂渗透性随着跨膜压力差的升高不断增大.这是由于在分离CO₂时,随着操作压力变大,膜内溶解的CO₂会增加PVDF分子链的柔顺程度,产生塑化作用,促进CO₂在膜内的渗透.由图12b可知,相同ZIF-8负载量下,跨膜压力差增大,选择性呈现先增加后降低的趋势.在跨膜压力差为0.4 MPa时,膜的选择渗透作用达到饱和,此时混合基质膜的选择性达到峰值.



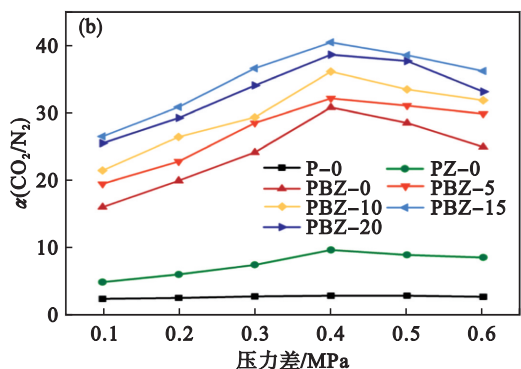
图 12 跨膜压力差对混合基质膜的 CO₂/N₂ 分离性能的影响

Fig. 12 Effect of transmembrane pressure on CO₂/N₂ separation performance of the MMMs

(a)—CO₂ 渗透性; (b)—CO₂/N₂ 选择性.

为了考察所制备的 CO₂ 分离膜的稳定性,对混合基质膜 PBZ-15 进行了长时间(360 h)高压环境(0.4 MPa)下的稳定性测试,结果如图 13 所示. PBZ-15 在长达 360 h 的测试后,平均 CO₂ 渗透系数仍保持在 $703.56 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, 并且其 CO₂/N₂ 选择系数同样保持在 42 左右,表明膜的 CO₂ 渗透性和选择性在实验期间保持相当稳定的性能. PBZ-15 卓越的长期稳定性得益于填料与聚合物 PVDF 良好的相容性以及 ZIF-8 稳定的结构和化学性能,可以考虑将 PBZ-15 应用于工业 CO₂/N₂ 分离中.

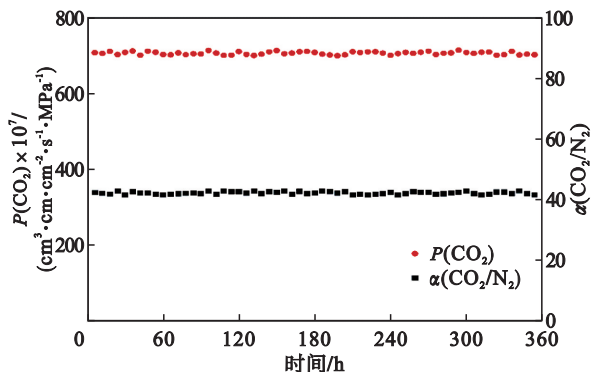


图 13 混合基质膜 PBZ-15 的稳定性

Fig. 13 The stability of PBZ-15 MMMs

图 14 将本文的混合基质膜与其他膜的 CO₂ 分离性能绘制在 Robeson 上限图^[21]中进行比较. PVDF/[Bmim][PF₆]/ZIF-8 混合基质膜 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性优于大部分其他添加材料:如单离子液体[TMGH][Im]^[22], PIM-1-ILs^[23]; ZIF-8^[24], ZIF-94^[25] 以及其他杂化材料 ZIF-8@GO^[26], P[vbim][NTf₂]/[emim][B(CN)₄]/ZIF-8^[27], IL@ZIF-8^[11] 的混合基质膜,此外本文制备的 PBZ-15

与 PBZ-20 均超过 Robeson 提出的上限值,表明此种方法制备的混合基质膜在 CO₂ 捕集分离领域有光明的应用前景.

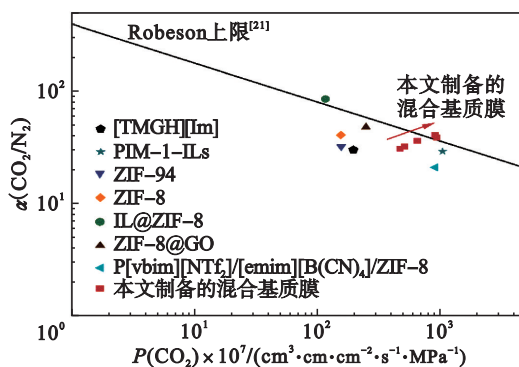
图 14 混合基质膜的 CO₂/N₂ 分离性能对比

Fig. 14 Comparison of CO₂/N₂ separation performance of the MMMs

3 结 论

使用溶剂热法合成 ZIF-8 纳米颗粒,将其与离子液体[Bmim][PF₆]一起作为分散相, PVDF 溶液作为连续相制备混合基质膜,探究三者之间相互作用以及对膜的 CO₂ 分离性能的影响. 研究表明,三者仅为物理混合,分散相的加入没有引起化学反应. 随着[Bmim][PF₆]与 ZIF-8 的添加,混合基质膜热稳定性和机械性能有所下降,但仍满足分离膜工业应用的场景. ZIF-8 纳米颗粒在 PVDF 中的相容性由于离子液体[Bmim][PF₆]的加入得到增强,界面缺陷减少,进而提高了膜的 CO₂ 分离性能. 混合基质膜 PBZ-15 的 CO₂ 分离性能达到最优, ZIF-8 与[Bmim][PF₆]均匀分散在 PVDF 中,未形成界面缺陷,此时 CO₂ 渗透系数达到 $679.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, CO₂/N₂ 选择系数达到 40.33,分离性能突破 Robeson 上限值,并且在 360 h 长期运行过程中膜的 CO₂ 分离性能稳定,在碳捕集分离领域的应用具有潜力.

参考文献:

- [1] Karakurt I, Aydin G. Development of regression models to forecast the CO₂ emissions from fossil fuels in the BRICS and MINT countries[J]. *Energy*, 2023, 263: 125650.
- [2] Singh G, Lee J, Karakoti A, et al. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49 (13): 4360-4404.
- [3] 柳静献, 郭颖赫, 赫伟东. 碳捕集用烟尘超净滤料现状及研究进展[J]. *纺织导报*, 2022(3): 41-46.
(Liu Jing-xian, Guo Ying-he, He Wei-dong. Status quo and research progress of ultra-clean filter media for carbon capture[J]. *China Textile Leader*, 2022(3): 41-46.)

- [4] Ding L, Wei Y Y, Li L B, et al. MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):155.
- [5] 巩莉丽,白菊,王璨,等.MOF基混合基质气体分离膜界面作用调控研究进展[J].过程工程学报,2023,23(4):489-500.
(Gong Li-li, Bai Ju, Wang Can, et al. Research review in regulating interfacial interaction on MOF-based mixed matrix membranes for gas separation [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(4): 489-500.)
- [6] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 869-932.
- [7] Zeng S J, Zhang X P, Bai L, et al. Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9625-9673.
- [8] 靳卓,王永洪,张新儒,等.Pebax/a-MoS₂/MIP-202混合基质膜的制备及CO₂分离性能[J].化工学报,2022,73(10):4527-4538.
(Jin Zhuo, Wang Yong-hong, Zhang Xin-ru, et al. Preparation of Pebax/a-MoS₂/MIP-202 mixed matrix membranes for CO₂ separation [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(10): 4527-4538.)
- [9] Jia Q, Lasseguette E, Lonzińska M M, et al. Hybrid benzimidazole-dichloroimidazole zeolitic imidazolate frameworks based on ZIF-7 and their application in mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(41): 46615-46626.
- [10] An H, Park S, Kwon H T, et al. A new superior competitor for exceptional propylene/propane separations: ZIF-67 containing mixed matrix membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 526: 367-376.
- [11] Guo Z X, Zheng W J, Yan X M, et al. Ionic liquid tuning nanocage size of MOFs through a two-step adsorption/infiltration strategy for enhanced gas screening of mixed-matrix membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 605: 118101.
- [12] Hudiono Y C, Carlisle T K, LaFrata A L, et al. Novel mixed matrix membranes based on polymerizable room-temperature ionic liquids and SAPO-34 particles to improve CO₂ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 370(1/2): 141-148.
- [13] Vu M T, Lin R J, Diao H, et al. Effect of ionic liquids (ILs) on MOFs/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117157.
- [14] Liu L J, Chen G E, Mao H F, et al. High performance polyvinylidene fluoride (PVDF) mixed matrix membrane (MMM) doped by various zeolite imidazolate frameworks [J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(3): 309-325.
- [15] Wang J, Xu Y H, Qu H Q, et al. A highly permeable mixed matrix Membrane containing a vertically aligned metal-organic framework for CO₂ separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(42): 50441-50450.
- [16] 王焕君,靳归,李野,等.基于不同粒径ZIF-8多孔液体的二氧化碳捕集性能[J].精细化工,2023,40(3):572-583.
(Wang Huan-jun, Jin Gui, Li Ye, et al. Carbon dioxide capture performance of porous liquids based on ZIF-8 with different particle sizes [J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(3): 572-583.)
- [17] Abdul H R M, Park S, Kim J S, et al. Synthesis of ultrathin zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes on polymer hollow fibers using a polymer modification strategy for propylene/propane separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(32): 14947-14953.
- [18] 冯孝权,赵倩倩,张亚涛.基于ZIF-8固定载体复合膜的制备及CO₂分离性能研究[J].膜科学与技术,2021,41(4):35-41,48.
(Feng Xiao-quan, Zhao Qian-qian, Zhang Ya-tao. Study on preparation of fixed carrier composite membrane based on ZIF-8 and CO₂ separation performance [J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(4): 35-41, 48.)
- [19] 邱永涛,任吉中,赵丹,等.Pebax/[Bmim][PF₆]共混膜的制备及性能研究[J].膜科学与技术,2016,36(5):9-15,30.
(Qiu Yong-tao, Ren Ji-zhong, Zhao Dan, et al. Gas permeation properties of Pebax/[Bmim][PF₆] blend membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2016, 36(5): 9-15, 30.)
- [20] Cai X M, Lei T P, Sun D H, et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(25): 15382 - 15389.
- [21] Robeson L M. The upper bound revisited [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1/2): 390-400.
- [22] Jiang H Y, Bai L, Yang B B, et al. The effect of protic ionic liquids incorporation on CO₂ separation performance of Pebax-based membranes [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 43(3): 169-176.
- [23] Guiver M D, Yahia M, Dal-Cin M M, et al. Gas transport in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) substituted with pseudo-ionic liquid tetrazole-type structures [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(20): 8951-8959.
- [24] Zheng W J, Ding R, Yang K, et al. ZIF-8 nanoparticles with tunable size for enhanced CO₂ capture of Pebax based MMMs [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 214: 111-119.
- [25] Hasan M R, Paseta L, Malankowska M, et al. Synthesis of ZIF-94 from recycled mother liquors: study of the influence of its loading on postcombustion CO₂ capture with pebax based mixed matrix membranes [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(1):2100317.
- [26] Dong L L, Chen M Q, 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.
- [27] Hao L, Li P, Yang T X, et al. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 436:221-231.