

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2022.03.007

二氧化碳捕集用桥架有机硅复合膜的制备

郭 猛, 钱俊明, 徐 荣, 钟 璟

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过共聚合策略在 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)中引入 4,4'-二(三乙氧基硅基)联苯(BTESB-Ph)后制备得到复合有机硅膜(BTESE-BPh)。相对于经典的 BTESE 膜,BTESE-BPh 膜拥有较大的孔径,使得其 CO₂ 捕集能力得到很大提高。N₂ 吸附-脱附以及气体渗透性能测试证实了复合膜的结构演化。使用该复合有机硅膜分离 CO₂/N₂ 时,CO₂ 通量达 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,CO₂/N₂ 选择性为 22.2,这在 CO₂ 捕集应用中表现出极大优势。

关键词:复合有机硅膜;孔径;气体分离

中图分类号:O 611.4

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2022)03-0047-07

Preparation of Bridged Composite Organosilica Membrane for CO₂ Capture

GUO Meng, QIAN Junming, XU Rong, ZHONG Jing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The composite organosilica membrane (BTESE-BPh) is developed by the copolymerization reaction between 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) and 4,4'-bis(triethoxysilyl) biphenyl (BTESBPh). Compared with the classical BTESE membrane, the BTESE-BPh membrane has a larger pore size, which greatly improves its ability to capture CO₂. N₂ adsorption-desorption isotherms and gas permeation tests confirms the structural evolution of the composite membrane. For the separation application of CO₂/N₂, the CO₂ permeance reaches $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, and the CO₂/N₂ selectivity approaches 22.2, exhibiting great advantages in CO₂ capture applications.

Key words: composite organosilica membrane; pore size; gas separation

由二氧化碳等温室气体排放引起的全球气候变化已经成为 21 世纪人类面临的最大挑战之一。中国将采取更加有力的政策和措施,力争于 2030 年前将二氧化碳排放达到峰值,努力争取 2060 年前实现

收稿日期:2022-01-27。

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20210855)。

作者简介:郭猛(1990—),男,江苏徐州人,博士,讲师。通信联系人:钟璟(1972—),E-mail:zjwyz@cczu.edu.cn

引用本文:郭猛,钱俊明,徐荣,等. 二氧化碳捕集用桥架有机硅复合膜的制备[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(3): 47-53.

碳中和^[1]。这是中国作为负责任的大国在应对全球气候变化进程中所做出的郑重承诺,也开启了中国以碳中和为目标驱动整个社会全面向绿色转型的新时代。

传统工业中采用吸收法分离 CO₂,具有吸附能力强等优势,但吸收法工艺流程复杂、耗能大、操作成本高^[2]。因此,新型高效的 CO₂ 分离处理工艺亟待开发。膜分离技术因其固有的节能环保、易于操作等优势在应对传统工业改造升级和环境污染处理等方面得到了广泛应用^[2]。获得兼具高 CO₂ 渗透性和高 CO₂/N₂ 选择性的分离膜,是将膜分离技术有效用于碳捕集的关键。

目前,研究人员已经开发出多种膜材料,如聚合物膜^[3-4]、混合基质膜^[5]、金属有机骨架^[6]、沸石咪唑酯骨架^[7]、碳分子筛^[8]和有机硅膜^[9-10]等。其中具有高水热稳定性、孔径可调和优异分子筛分性能等优点的有机硅膜逐渐引起了人们的研究和关注。其中最经典的有机硅源前驱体为 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE),BTESE 膜被广泛地应用于渗透汽化、蒸汽渗透、反渗透以及气体分离等领域^[11]。BTESE 膜应用于气体分离有较好的选择性,但是通量较低。因此,如何提高 BTESE 膜的通量,并保证其具有中等的 CO₂/N₂ 的选择性是至关重要的。

文章拟在 BTESE 中引入具有较大尺寸刚性桥联结构的有机硅源前驱体 4,4'-二(三乙氧基硅基)联苯(BTESBPh)。引入的 BTESBPh 使得复合有机硅膜的结构支撑性更好,结构更加稳固,有益于构建强键的膜网络结构,增大膜的孔隙率。因此,文中采用共聚合的方法,将 BTESBPh 引入到 BTESE 网络结构中,并考察了 BTESBPh 的引入对复合膜结构以及对 CO₂/N₂ 分离性能的影响。制备出的复合膜在 CO₂ 捕集中表现出极大优势(CO₂ 通量为 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,CO₂/N₂ 选择性为 22.2)。

1 实验部分

1.1 原料试剂

1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE),纯度 95%,Gelest 公司;4,4'-二(三乙氧基硅基)联苯(BTESBPh),纯度 95%,Gelest 公司;盐酸(HCl),纯度 36%~38%,国药试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),纯度 99.5%,国药试剂有限公司;去离子水(H₂O),实验室自制;多孔管式氧化铝支撑体,南京工业大学膜科技研究所。

1.2 复合有机硅 BTESE-BPh 的溶胶制备与膜制备方法

复合有机硅溶胶是由硅源前驱体 BTESE 与 BTESBPh 通过在含 H₂O 和 HCl 的乙醇溶液中进行水解和聚合反应制得。反应物的组成为 $n(\text{复合有机硅前驱体}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HCl})=1:240:0.01$,复合有机硅前驱体质量分数为 5%,复合有机硅前驱体中 $n(\text{BTESE}):n(\text{BTESBPh})=5:5$ 。在 50 °C 水浴条件下,反应物在密闭玻璃瓶中连续搅拌 2 h。

采用多孔 α 氧化铝管(孔隙率 35%,平均孔径 1 μm ,长度 100 mm)作为支撑体制备复合有机硅膜。复合膜制备分为 3 个步骤:首先,将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒(0.2 μm)分散在 SiO₂-ZrO₂ 溶胶中,并涂覆在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管的外表面,然后在 550 °C 下煅烧 20 min。重复该步骤 3~4 次,以获得能够将大孔完全覆盖的均匀粒子层,同时避免在最终分离膜中产生针孔或缺陷。随后,将 SiO₂-ZrO₂ 溶胶涂覆到粒子层上以形成平均孔径约为 1 nm 的中间层。最后,将乙醇稀释的复合有机硅溶胶(质量分数为 0.25%)进一步涂覆在中间层上,并在 300 °C, N₂ 气氛下煅烧 30 min。N₂ 是惰性气体,充当保护气的作用,防止煅烧过程中,空气中的氧气等对膜结构产生影响,该过程重复 2 次以形成均匀且无缺陷的分离层。在氮气气氛下将自然冷却至室温后的复合有机硅膜从炉中取出进行气体渗透性能测试。

1.3 有机硅凝胶粉末和膜的结构表征

使用动态光散射仪(DLS,ZEN3600,英国马尔文)评估复合有机硅溶胶的粒径大小及分布情况。通过 FT-IR 光谱仪(FT-IR,Nicolet iS50,美国 Thermo fisher)表征复合有机硅膜的化学结构。为了进一步探索复合有机硅膜的微观结构,通过表面孔径吸附仪(ASAP2010C,美国 Micromeritics)评估其 N₂ 吸附-脱附(−196 ℃)行为。在测量前,将复合有机硅凝胶粉末在 200 ℃ 下脱气 12 h 以去除吸附的水分子,防止水分子对表征结果产生影响。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM,SUPRA55,德国蔡司)观察膜的形态和结构。

1.4 复合有机硅膜的气体渗透性能测试

在 25~200 ℃ 条件下,使用气体渗透实验装置^[12]对复合有机硅膜进行单气体渗透性能表征。将高纯度的单组分气体(He,H₂,CO₂,Ar,N₂,CH₄,C₃H₈,SF₆)分别引入不锈钢膜组件的上游,通过背压阀调节膜表面气体压力,膜的渗透侧维持在大气压环境下,使用薄膜流量计测量气体渗透量。

2 结果与讨论

2.1 粒径测试和傅里叶红外光谱

图 1 为 BTESE,BTESE-BPh 溶胶的粒径分析。BTESE 的平均粒径为 1.74 nm,BTESE-BPh 溶胶的平均粒径为 2.01 nm。在 BTESE 中引入带有刚性桥联基团 BTESBPh 后,使得复合有机硅溶胶的粒径增大。一般来说,溶胶在水解-聚合反应过程中形成无定型网络结构,且小粒径、窄分布的溶胶有利于制备出超薄的微孔分离层^[13],因为溶胶粒径过大会增加分离层厚度并使膜更容易产生缺陷。但是溶胶粒径通常需要大于 1.5 nm,这是为了避免过小粒径的溶胶会渗透到硅锆中间层中。

图 2 为 BTESE,BTESE-BPh 凝胶粉末的傅里叶红外光谱。2 900 cm^{−1}和 1 270 cm^{−1}左右的峰分别属于 C—H 拉伸振动和 C—H 弯曲振动^[14],这在 BTESE,BTESBE-BPh 粉末红外谱图中都可以观察到。BTESE-BPh 粉末红外谱图中观察到在 1 400~1 600 cm^{−1}存在多个特征峰,可以证实苯环的存在^[15]。BTESE 中引入 BTESBPh 进行共聚合反应后,复合膜 BTESE-BPh 被同时赋予来自 BTESE 与 BTESBPh 2 个前驱体的特征官能团。此外,位于 1 050 cm^{−1}左右的 Si—O—Si 基团表明了 BTESE,BTESE-BPh 两者的高聚合度^[16]。

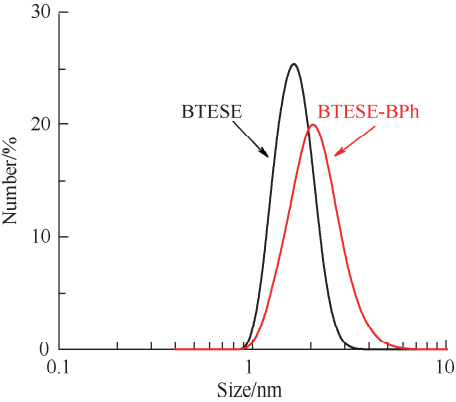


图 1 BTESE,BTESE-BPh 溶胶的粒径分析
Fig.1 Size analysis of BTESE and BTESE-BPh sols

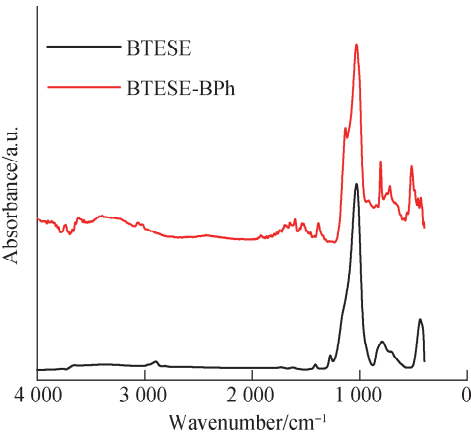


图 2 BTESE,BTESE-BPh 凝胶粉末的傅里叶红外光谱分析
Fig.2 FT-IR spectra of BTESE, BTESE-BPh gel powders

2.2 N₂ 吸附-脱附等温线

图 3 是 BTESE, BTESE-BPh 粉末的 N₂ 吸附-脱附曲线, 根据国际纯粹与应用化学联合会的分类, 两者都是第 I 类吸附等温线, 这表明 BTESE 和 BTESE-BPh 均为微孔结构。当相对压力小于 0.05 时, 吸附量随着相对压力的增加急剧增大, 随后进一步增加相对压力, 吸附量缓慢增加直至饱和。可以看出, BTESE 与 BTESE-BPh 共聚合后, 吸附量大幅提高。BTESE, BTESE-BPh 凝胶的比表面积和孔体积见表 1, 在 BTESE 中引入 BTESE-BPh 后使得复合有机硅材料比表面积增大, 孔体积增大。这表明通过共聚合方法可以有效调节复合有机硅膜的微观结构。

2.3 SEM 分析

图 4 为 BTESE-BPh 膜表面和截面的 SEM 图。从图 4 中可以看出, 在中间层的顶部很好地形成了连续且无缺陷的分离层, 这对之后的气体渗透性能测试具有十分重要的意义。然而, 由于分离层很薄, 很难通过 SEM 清晰的区分分离层和中间层之间的边界。

2.4 单气体渗透性能测试

图 5 是 200 °C 时 BTESE, BTESE-BPh 膜的单气体渗透性能图。与 BTESE 膜相比, 由 BTESE 与 BTESE-BPh 共聚合反应后制得的 BTESE-BPh 膜结构更加疏松, 使得各种气体的渗透量显著增加。BTESE-BPh 膜的 CO₂ 通量得到了很大提高, 而相对应地 CO₂/N₂ 的选择性略微降低。此外, BTESE-BPh 膜的 H₂ 通量高达 $2.65 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, H₂/SF₆ 选择性为 1 245, 高 H₂/SF₆ 选择性表明制得的复合有机硅膜完整且无缺陷^[17]。通过这种共聚合的方法, 在 BTESE 中引入具有刚性桥联结构的 BTESE-BPh 这一方法改变了 BTESE 膜在气体分离应用中低通量的问题, 这为高渗透性膜的发展和研究提供了一种思路。

2.5 CO₂ 和 N₂ 的气体渗透温度依存性

图 6(a) 是 BTESE-BPh 膜在 25~200 °C 的 CO₂, N₂ 通量随温度的变化关系。CO₂ 渗透通量随着测试温度的降低而呈现上升趋势。200 °C 时, BTESE-BPh

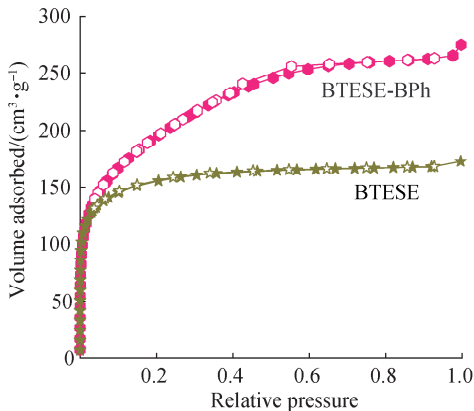


图 3 BTESE, BTESE-BPh 粉末的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.3 N₂ sorption isotherms for BTESE and BTESE-BPh powders

表 1 BTESE, BTESE-BPh 粉末的比表面积和孔体积

Table 1 Surface area and pore volume of BTESE and BTESE-BPh powders

材料	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
BTESE	450	0.25
BTESE-BPh	600	0.35

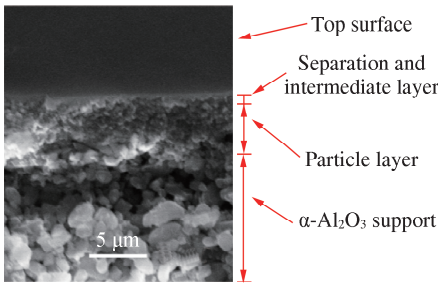


图 4 BTESE-BPh 膜表面和截面的 SEM 图

Fig.4 SEM image of surface and cross-section of BTESE-BPh

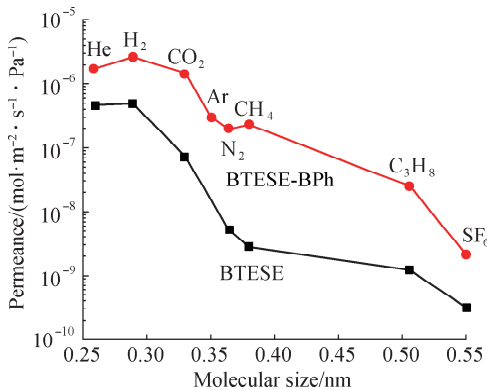


图 5 BTESE, BTESE-BPh 膜的单气体渗透性能

Fig.5 Single-gas permeance for BTESE and BTESE-BPh membranes

膜 CO_2 通量为 $1.17 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 随着温度的降低, CO_2 通量反而得到了提高, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO_2 通量为 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 这表明 CO_2 在膜中的渗透主要由表面扩散机制控制。当 CO_2 气体分子渗透过膜时, 随着温度降低 CO_2 在膜表面吸附不断增加, 表面扩散增加。相反, N_2 的渗透受活化扩散机制影响, 这表现为 N_2 渗透通量随着测试温度的降低而降低^[18]。因此, CO_2/N_2 的选择性随着温度的降低而提高。图 6(b) 是 BTESE-BPh 膜在 $25 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2/N_2 选择性随温度的变化关系。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO_2/N_2 选择性为 5.9, 而 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO_2/N_2 选择性为 22.2。复合有机硅膜 BTESE-BPh 网络结构示意图, 如图 7 所示。相对于文献中所报道的 BTESE 膜的网络结构^[19], 由于联苯基团的存在, 复合有机硅膜 BTESE-BPh 拥有更加疏松的孔结构, 这有利于获得 CO_2 的高渗透性。

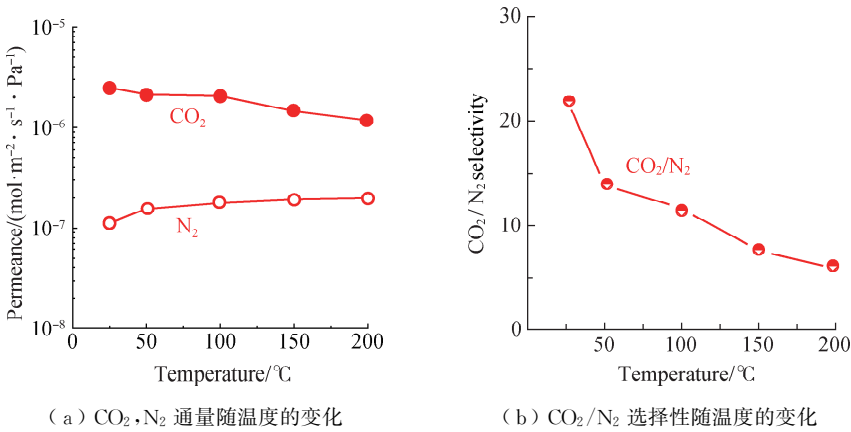


图 6 BTESE-BPh 膜在 $25 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时气体渗透性能随温度的变化关系

Fig.6 Temperature dependence of gas permeation properties of BTESE-BPh membrane within $25\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$

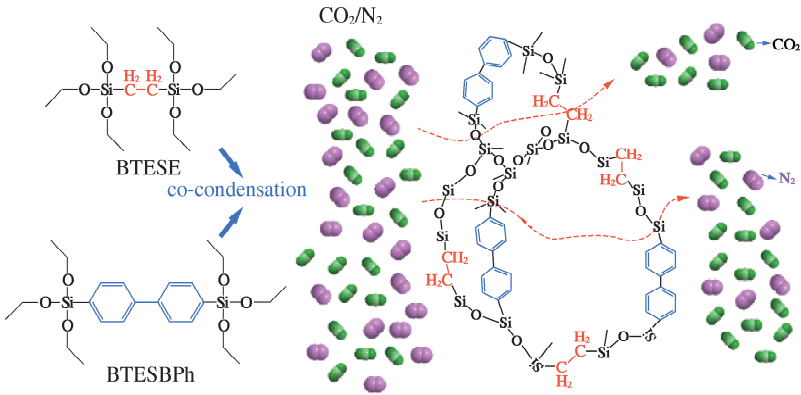


图 7 复合有机硅膜的网络结构示意图

Fig.7 Schematic diagram of network structure for composite organosilica membrane

2.6 不同类型膜的性能对比

图 8 是 BTESE-BPh 膜与文献中所报道膜的 CO_2/N_2 分离性能对比图。对于 CO_2/N_2 分离, CO_2 通量大于 $3.348 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, CO_2/N_2 选择性大于 20 才有可能实现工业化^[20]。由图 8 可见, 与其他膜相比^[3,5,10,21], 采用共聚合策略, 通过在 BTESE 中引入具有刚性桥联基团的 BTESBPh 制备得到的复合有机硅膜, 其 CO_2 通量得到了显著地提高。这表明采用共聚合策略进行膜结构的调节是有效果的, 这为高渗透性 CO_2 捕集膜的研究提供了一种思路。美国迈特尔研发中心开发的用于 CO_2

捕集的 Polaris™ 膜^[20] 表现出较高的 CO₂ 通量 ($3.348 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) 和 CO₂/N₂ 选择性(50), 已在中国多个公司得到推广使用。而在本研究中使用的复合有机硅膜分离 CO₂/N₂ 时, CO₂ 通量达 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, CO₂/N₂ 选择性为 22.2, 这在 CO₂ 捕集应用中表现出极大优势。

3 结 论

描述了一种简便有效的共聚合策略, 通过该策略制备出高性能的 CO₂ 捕集膜。这种方法制备的复合膜具有较大的孔径和高的 CO₂ 通量, 并通过 N₂ 吸附-脱附、气体渗透性能测试验证。在分离 CO₂/N₂ 时, 复合有机硅膜表现出极高的 CO₂ 捕获能力, 通量高达 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, CO₂/N₂ 选择性为 22.2。其性能优于所报道的大多数膜, 彰显出较大的工业应用前景。鉴于复合有机硅膜优异的 CO₂ 捕集性能以及共聚合策略的高度可调性, 本研究可为开发高性能分子分离膜提供参考。

参考文献:

- [1] 徐南平, 赵静, 刘公平. “双碳”目标下膜技术发展的思考[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1091-1096.
- [2] PERA-TITUS M. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: present and prospects[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(2): 1413-1492.
- [3] STAUDT-BICKEL C, KOROS W J. Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 170(2): 205-214.
- [4] 徐荣, 林鹏, 邹琳, 等. GO/PDMS 复合膜的绿色合成及渗透汽化分离甲醇/碳酸二甲酯的性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(2): 29-34.
- [5] CHUNG T S, JIANG L Y, LI Y, et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 483-507.
- [6] SHENG L Q, WANG C Q, YANG F, et al. Enhanced C₃H₆/C₃H₈ separation performance on MOF membranes through blocking defects and hindering framework flexibility by silicone rubber coating[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2017, 53(55): 7760-7763.
- [7] WEI R C, CHI H Y, LI X, et al. Aqueously cathodic deposition of ZIF-8 membranes for superior propylene/propane separation[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(7): 1907089.
- [8] KIM S J, KIM J F, CHO Y H, et al. Aging-resistant carbon molecular sieve membrane derived from pre-crosslinked Matrimid® for propylene/propane separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119555.
- [9] REN X X, TSURU T. Organosilica-based membranes in gas and liquid-phase separation[J]. Membranes, 2019, 9(9): 107.
- [10] 马文中, 王诗婷, 曹峥, 等. 相转化结合溶胶凝胶法制备 PVDF/SiO₂ 杂化微孔膜[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 25-34.
- [11] KANEZASHI M, YADA K, YOSHIOKA T, et al. Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009,

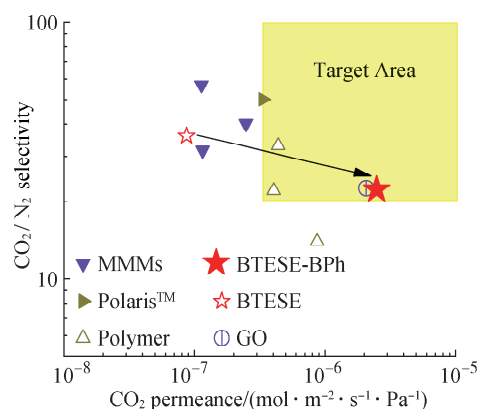


图 8 制备的 BTESE-BPh 复合膜与其他类型膜的 CO₂/N₂ 分离性能比较

Fig.8 Comparison of CO₂/N₂ separation performance between composite BTESE-BPh and the reported membranes

- 131(2): 414-415.
- [12] GUO M, KANEZASHI M, NAGASAWA H, et al. Pore subnano-environment engineering of organosilica membranes for highly selective propylene/propane separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 603: 117999.
- [13] YAMAMOTO K, OHSHITA J, MIZUMO T, et al. Synthesis of organically bridged trialkoxysilanes bearing acetoxymethyl groups and applications to reverse osmosis membranes[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2017, 31(3): e3580.
- [14] YAMAMOTO K, OHSHITA J, MIZUMO T, et al. Efficient synthesis of SiOC glasses from ethane, ethylene, and acetylene-bridged polysilsesquioxanes[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 408: 137-141.
- [15] YANDEK G R, MOORE B M, RAMIREZ S M, et al. Effects of peripheral architecture on the properties of aryl polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(31): 16755-16765.
- [16] KANEZASHI M, YONEDA Y, NAGASAWA H, et al. Gas permeation properties for organosilica membranes with different Si/C ratios and evaluation of microporous structures[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(10): 4491-4498.
- [17] NIIMI T, NAGASAWA H, KANEZASHI M, et al. Preparation of BTESE-derived organosilica membranes for catalytic membrane reactors of methylcyclohexane dehydrogenation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 455: 375-383.
- [18] KANEZASHI M, SASAKI T, TAWARAYAMA H, et al. Experimental and theoretical study on small gas permeation properties through amorphous silica membranes fabricated at different temperatures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(35): 20323-20331.
- [19] GUO M, KANEZASHI M, NAGASAWA H, et al. Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 56-65.
- [20] MERKEL T C, LIN H Q, WEI X T, et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 359(1/2): 126-139.
- [21] KARUNAKARAN M, VILLALOBOS L F, KUMAR M, et al. Graphene oxide doped ionic liquid ultrathin composite membranes for efficient CO₂ capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(2): 649-656.

(责任编辑:谭晓荷)