

引用格式: 李浩然, 李晓玉, 赵珂萍, 等. 埃洛石/聚合物混合基质膜及其气体分离性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(2): 184-192.

LI H R, LI X Y, ZHAO K P, *et al.* Research Progress on the Halloysite/Polymer Mixed Matrix Membrane and Its Gas Separation Performances[J]. Materials China, 2025, 44(2): 184-192.

埃洛石/聚合物混合基质膜及其气体分离性能研究进展

李浩然¹, 李晓玉¹, 赵珂萍¹, 赵雪琪¹, 赵延荣¹, 张 博¹, 彭 康²

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

(2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 膜分离技术是最有潜力的高效碳捕集技术之一, 具有成本相对较低、分离过程中无相变、可连续操作、能源效率较高等特点。混合基质膜将聚合物与无机填料有机结合, 发挥协同增强效应, 极大提高了气体分离效率, 从而得到广泛研究和应用。埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)是一种具有特殊中空纳米管状结构的天然黏土矿物, 与其他无机填料相比具有性能优良、价格低廉的优势。在聚合物基质中加入功能化改性 HNTs 可增强膜的渗透性和(或)选择性, 改善膜的力学性能和稳定性。综述了 HNTs/聚合物混合基质膜结构和性质、气体传输机制、制备方法以及气体分离综合性能的最新研究进展, 总结了 HNTs/聚合物混合基质膜在天然气、烟道气脱碳领域的应用现状和未来发展方向, 为促进 HNTs/聚合物混合基质膜的产业化进程提供参考。

关键词: 埃洛石纳米管; 聚合物; 混合基质膜; 功能化改性; 气体分离; 分离性能

中图分类号: TQ051.8⁺93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)02-0184-09

Research Progress on the Halloysite/Polymer Mixed Matrix Membrane and Its Gas Separation Performances

LI Haoran¹, LI Xiaoyu¹, ZHAO Keping¹, ZHAO Xueqi¹,
ZHAO Yanrong¹, ZHANG Bo¹, PENG Kang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Membrane separation technology is one of the most potential high-efficiency carbon capture technologies, with advantages such as relatively low cost, no phase transition during separation, continuous operation, and high energy efficiency. Mixed matrix membranes organically combine polymers and inorganic fillers to exert a synergistic enhancement effect,

which greatly improves the gas separation efficiency, and thus has been widely studied and applied. Halloysite nanotubes (HNTs) are natural clay minerals with a special hollow nanotube-like structure, which have the advantages of excellent performance and low price compared with other inorganic fillers. Incorporation of modified HNTs into polymer matrix is expected to lead to higher permeability and/or selectivity of membranes, and improve long-term stability, mechanical properties, and thermal stability of membranes. This paper reviews the latest research progress on the structure and properties, gas transport mechanism, preparation methods and gas separation comprehensive performance of HNTs/polymer mixed matrix membranes. The application status and future development direction of HNTs/polymer mixed matrix membranes in the field of natural gas and flue gas decarbonization are summarized. This review has guid-

收稿日期: 2022-09-22 修回日期: 2023-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704030, 51804242); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2022JM-144, 2023-JC-YB-357); 长安大学青年学者学科交叉团队建设项目(300104240916); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(300102313108); 大学生创新创业训练计划资助项目(S202210710252, X202210710589)

第一作者: 李浩然, 男, 1999年生, 硕士研究生

通讯作者: 李晓玉, 女, 1989年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: leexy@chd.edu.cn

彭 康, 男, 1989年生, 副教授, 博士生导师,

Email: pengkangtm@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209028

ing significance for promoting the industrialization process of HNTs/polymer mixed matrix membranes.

Key words: halloysite nanotubes; polymer; mixed matrix membranes; functional modification; gas separation; separation performance

1 前言

CO₂ 等温室气体向大气层中排放而导致的温室效应,对人类和自然环境所产生的负面影响已引起世界各国政府的广泛关注^[1]。CO₂ 捕集和分离是当前减污降碳、缓解温室效应的重要技术之一。在众多 CO₂ 捕集技术中,膜分离法具有分离性能高、技术工艺简单、能耗低、环境可持续性高、成本低、占地面积小及重量轻的优势,易于与传统分离方法合并使用,是最有潜力的高效碳捕集技术之一。

膜材料分为聚合物膜、无机膜、促进传递膜和混合基质膜。聚合物膜耐火性、耐化学性低,且气体分离性能受 Robeson 上限限制,存在 trade-off 效应,膜的渗透性和选择性相互制约^[2-4];无机膜脆性大、材料价格昂贵且使用寿命短;促进传递膜因稳定性差而饱受争议。理想混合基质膜的结构如图 1 所示^[5],通过范德华力、共价键或氢键将聚合物与无机填料有机结合,可发挥协同增强效应,具有高渗透选择性和优异的稳定性^[6],极大提高了气体分离效率。

常见的无机填料有碳基填料、沸石填料、硅基填料及金属有机骨架材料。这些填料具备多孔的特性,气体分子在填料孔结构内的传输速率远高于致密的基质膜,因此填料的加入使膜的气体渗透速率得以提升^[7];对于一些特殊的气体分子,无机填料的自身孔结构以及填料与基质膜之间的孔隙会起到一定程度的筛分作用,这将改善膜的气体选择性。

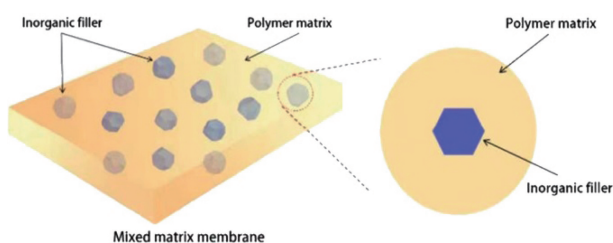


图1 理想混合基质膜的结构示意图^[5]

Fig. 1 Structure illustration of ideal mixed matrix membranes^[5]

埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)是一种具有优异化学稳定性、生物相容性和力学性能的天然黏土矿物。近年来 HNTs 多应用于纳米复合材料的填充物,如药物缓释载体^[8]、污染物吸附剂^[9]以及管状复合材料^[10]。HNTs 具有多层中空纳米管状结构,可作为 CO₂ 传递通道;长径比与比表面积较高、粒径小、微孔丰富;

具有多种表面基团:外表面的硅氧基团、层间内表面的铝氧基团以及内表面的铝羟基团^[11];HNTs 外表面显负电,内表面显正电^[12, 13];HNTs 具有弱碱特性,增强了与温和酸性 CO₂ 分子的范德华作用,其本身具有一定的 CO₂ 吸附能力^[14]。因此,HNTs 与聚合物基质亲和性好,在膜内分散较之其他无机填料更均匀,并且易与聚合物链产生氢键,界面相容性较好且结合力强,此外,其表面基团较多,可通过后期修饰提高作为无机填料的性能。

2 功能化埃洛石纳米管

2.1 HNTs 的结构与性质

HNTs 属单斜晶系的含水层状结构硅酸盐矿物,具有由高岭石的片层在天然地质条件下卷曲形成的特殊多层中空纳米管状结构。其化学成分与高岭石一致,晶体结构类似于层状高岭石,均为层状铝硅酸盐。全球 HNTs 储量丰富,不同地区 HNTs 形态略有不同^[13],经过提纯后的 HNTs 具有较高的长径比,内径在 10~20 nm,外径在 50~100 nm,长度在 100~1500 nm,平均粒径在 300 nm 左右。HNTs 具有内外异质性,结构单元层规则排布,由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体组成,硅铝层间存在有序的孔隙,其通用分子式为 Al₂SiO₅(OH)₄·nH₂O,其中 n=0 或 2,含层间水的 HNTs 层间距为 1 nm,不含层间水的 HNTs 层间距为 0.7 nm。由于晶面缺陷以及等晶取代,HNTs 外表面显负电,内表面显正电。

2.2 HNTs 的功能化方法

2.2.1 热处理改性

热处理可有效改善 HNTs 结构和表面性质。热处理过程中,随着温度的升高,HNTs 的吸附水、层间水和结构水依次脱除,同时 HNTs 中部分硅氧四面体和铝氧八面体被活化。热处理使 HNTs 的微结构和相组成均发生变化,部分基团断裂,产生大量的自由端,达到活化的目的。热处理过程中 HNTs 仍保持管状结构^[15]。煅烧增加了 HNTs 与聚合物基质的接触面积,改善了聚合物基质和 HNTs 之间的界面相容性。

2.2.2 酸/碱浸处理改性

在强酸强碱环境中,HNTs 分别发生脱铝和脱硅反应,溶解部分[SiO₄]四面体层和[AlO₆]八面体层,改变其管壁厚度,可使比表面积和孔容增大,提高了表面粗糙程度^[16]。酸/碱处理后 HNTs 与聚合物基质的接触面积增大,两者间界面相容性得到改善,界面缺陷减少。酸/碱浸有助于调整 HNTs 的支撑性能,额外施加的孔道可

以运输 CO_2 , 增加了 CO_2 运输途径。

2.2.3 表面功能化改性

HNTs 内外表面赋存多种基团, 具有化学活性。表面功能化可有效地降低 HNTs 表面能, 增强 HNTs 与聚合物链的亲合力, 从而避免非选择性界面缺陷形成, 改善 HNTs 在聚合物基质中的界面相容性和分散性。此外, 表面功能化提高了 HNTs 对非极性分子的亲和力^[17]。常使用胺基材料或聚苯乙烯磺酸钠(PSS)对 HNTs 进行表面包覆改性。胺基改性后的 HNTs 可与 CO_2 发生可逆反应^[18]。伯胺/仲胺基可以将 CO_2 以较慢的速率转化为氨基甲酸盐离子(干燥), 也可以将 CO_2 以较快的速率转化为氨基甲酸盐离子(湿润); 叔胺能在水存在下催化 CO_2 水合反应生成碳酸氢盐离子。改性后的 HNTs 会促进 CO_2 从膜的进料侧扩散到渗透侧, 同时聚合物的某些基团可能会与胺基基团通过静电作用形成有机-无机互连网络结构以提高界面相容性; PSS 改性过程发生在内表面, 可有效地降低 HNTs 表面的 ζ 电位, 使得表面能降低, 极大地提高了 HNTs 在聚合物基质中的分散性^[19]。

3 气体分离和气体输送机理

膜分离气体的原理是根据混合气体中各个组分在压力的推动下透过膜时有着不同扩散率、溶解度以及膜的吸附能力的差异, 从而将 CO_2 从混合气体中分离出来, 膜分离过程就是以膜两侧压力差异作为驱动力的压力驱动过程。使用下式对膜的渗透系数和选择性进行测定^[20]。

单位时间(t , s)通过膜系统单位面积(A , cm^2)的气体 a 的量表示为 $J_a(\text{cm}^3)$, 可用式(1)表示:

$$J_a = P_a \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (1)$$

式中: P_a 是对气体 a 的渗透系数(单位定义为 Barrer); p_1 和 p_2 为进料侧和渗透侧的压强(mmHg); d 为膜厚度(cm)。按式(1), 气体 a 渗透系数 P_a 可用以下实验参数值按式(2)计算:

$$P_a(1 \text{ Barrer}) = 10^{-10} \frac{V[\text{cm}^3, \text{STP}] \times d[\text{cm}]}{A[\text{cm}^2] \times t[\text{s}] \times (p_1 - p_2)[\text{mmHg}]} \quad (2)$$

将膜系统对混合气体(快气体 P_a 与慢气体 P_b)的选择性定义为:

$$\alpha = \frac{P_a}{P_b} \quad (3)$$

渗透系数反映了气体分子在膜中的传输速度, 气体选择性反映了膜的分离效率, 这 2 个参数取决于膜材料的固有性质。然而, 温度、压力、气体分子与聚合物之间的相互作用等实验参数会影响膜的性能, 导致膜的渗透系数和选择性发生变化。

在工业应用中, 相比于渗透系数, 渗透速率由于反映了特定膜系统的实际气体传输速率, 比渗透系数更有相关性。气体 a 的渗透速率 G_a (单位定义为 GPU)可按下式计算:

$$G_a = \frac{P_a}{d(\mu\text{m})} = 10^{-6} \frac{V[\text{cm}^3, \text{STP}]}{A[\text{cm}^2] \times t[\text{s}] \times (p_1 - p_2)[\text{mmHg}]} \quad (4)$$

气体分离的主要输运机制有努森扩散、分子筛分、表面扩散、毛细管凝聚、溶液-扩散和促进传递。相对于纯聚合物膜最主要依赖溶液-扩散传递机制, HNTs/聚合物混合基质膜还额外增加了努森扩散机制。若对 HNTs 进行表面功能化, 促进传递机制也会对气体分离产生影响。因此 HNTs/聚合物混合基质膜气体分离和输送机理以努森扩散、溶液-扩散机制为主, 协同以促进传递机制, 3 种机制协同作用。

3.1 努森扩散机制

HNTs 为天然管状结构, 酸碱处理后具有分级介孔结构, 因此在 HNTs/聚合物混合基质膜中, 增加的输运机制主要为努森扩散。努森扩散被解释为: 在多孔膜中发生努森扩散, 其中孔直径大于分子的大小, 但小于分子的平均自由程, 孔壁与分子间的相互作用比分子间的碰撞更频繁。这些碰撞本质上是有弹性的, 分子不会与其相碰撞的表面发生相互作用(如图 2a 所示)。努森扩散机制主要发生在 HNTs 之间的孔隙和 HNTs 与基质形成的界面孔隙中。在分离过程中, CO_2 与其他气体分子的大小不同从而影响了其在混合基质膜孔隙中的弹性碰撞。因此当不同气体分子与孔隙发生碰撞时, 它们的运动将受到不同程度的限制。相比于 N_2 和 CH_4 , CO_2 分子直径较小, 更有利于在存在努森扩散机制的 HNTs/混合基质膜中的扩散, 从而提高了 HNTs/混合基质膜对 CO_2 的选择性^[21, 22]。

3.2 溶液-扩散机制

溶液-扩散机制是基于特定气体的溶解度及其在膜基质中的扩散^[23, 24]。气体在膜的进气侧被吸收溶解, 并通过扩散在膜上移动, 最后在膜的渗透侧解吸出来(如图 2b 所示)。不同气体的扩散通量与选择层两侧的化学势差成正比。不同气体的分离是通过它们在膜中的溶解度和扩散率的差异来实现的。气体的渗透系数取决于膜材料的化学和物理性质、气体性质(直径、极性、形状、可压缩性等)和膜材料与气体分子间的相互作用。 CO_2 与 N_2 和 CH_4 的分离依赖于 CO_2 具有较高的溶解度和扩散率。对于给定的气体种类和特定的膜材料, 膜材料的性质和气体性质决定气体在膜中的扩散行为, 而膜材料与气体分子之间的相互作用决定气体在膜中的溶解度。因

此,对气体 a 的渗透系数 P_a 与扩散率 D_a 和溶解度 S_a 之间的关系可以表述为:

$$P_a = D_a \times S_a \quad (5)$$

选择性可以表述为:

$$\alpha = \frac{D_a S_a}{D_b S_b} \quad (6)$$

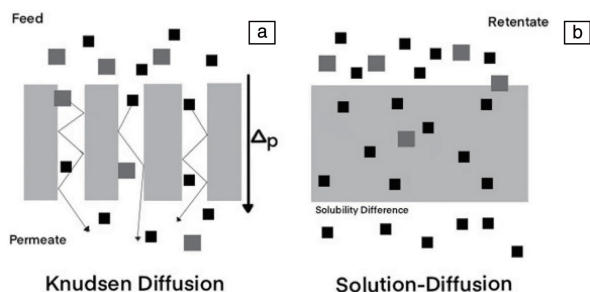


图2 努森扩散机制(a)和溶液-扩散机制(b)示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Knudsen diffusion mechanism (a) and solution-diffusion mechanism (b)

3.3 促进传递机制

促进传递机制是基于气体分子和负载在膜的通道壁的活性载体之间的可逆化学反应^[23, 25],从而提高目标气体分子的选择性和渗透性。可逆化学反应包含质子转移反应、亲核加成反应、 π -络合反应、电化学反应4种。质子转移反应是酸碱反应的一种,可促进质子本身转运,也可促进Brønsted酸性或碱性小分子如 H_2S 、 NH_3 的转运,反应载体为Brønsted碱酸对。亲核加成反应有利于 CO_2 和 SO_2 运输。在 CO_2 易转运情况下, OH^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 COO^- 、胺基和水都可作为 CO_2 的载体。因此氨基功能化HNTs作无机填料会为膜附加额外的亲核加成反应。例如,用带有伯胺、仲胺和叔胺的聚乙二醇功能化HNTs,那么 CO_2 会与胺基发生可逆的化学反应,从而促进了 CO_2 在膜中的传输。 π -络合反应可促进不饱和小分子迁移,如烯烃、芳香族化合物、 O_2 和 CO_2 。电化学反应用来促进 O_2 输送,电子和 O^{2-} 常作为 O_2 运输的反应性载流子。反应性气体可以很容易地穿过膜,而非反应性气体的传输则受到抑制。不同的反应载体可以提高反应气体的渗透系数和选择性。促进传递机制的特点是气体分子与活性载体的可逆化学反应,这是该机制与努森扩散机制以及溶液-扩散机制的主要区别。当活性载体通过表面功能化被引入到HNTs上时,可与混合气体中的 CO_2 发生可逆反应,从而促进 CO_2 在膜中传输,同时载体并没有改变膜的物理结构。

综上,功能化HNTs的复合对有机膜系统有5种可能的影响:①利用离散的HNTs的孔结构,改变薄膜的渗透性;②HNTs与聚合物基质基团之间的氢键作用或

静电作用促使形成界面通道,可作为高速的 CO_2 输送通道;③HNTs可以破坏聚合物基质,影响聚合物链的空间排布,导致微孔结构增加,使聚合物基质自由体积分数提高;④HNTs本身具备一定的 CO_2 吸附能力,胺基基团与 CO_2 发生可逆反应,促进 CO_2 在膜中的传输,从而提高渗透与选择性能;⑤HNTs均匀分散在聚合物基质中,影响膜的结构,并通过分子键、氢键或静电作用的形式相互作用,增加了膜的力学性能^[26]。

4 埃洛石/聚合物混合基质膜的合成和性能

4.1 HNTs/聚合物混合基质膜的合成方法

HNTs/聚合物混合基质膜的合成方法有溶液混合法、溶液凝胶法及原位聚合法。其中最常用的方法是溶液混合法,制备过程共分5步: HNTs在溶剂中的分散、超声处理溶液使HNTs颗粒保持悬浮状态、将聚合物与HNTs溶液混合、溶液的浇注和膜的干燥。

4.2 HNTs/聚合物混合基质膜的综合性能

4.2.1 分离性能

分离膜针对 CO_2 /其他气体的分离特性用渗透性和选择性表征。HNTs/聚合物混合基质膜常用 CO_2/N_2 或 CO_2/CH_4 进行分离性能测试。

4.2.1.1 分离 CO_2/CH_4

Hashemifard等^[27]和Ismail等^[28]最早将HNTs作为无机填料,使用聚醚酰亚胺作为聚合物基质制备混合基质膜,具体是以HNTs为载体接枝3-氨丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS),并将其嵌入聚醚酰亚胺中。分离性能测试结果表明,混合基质膜的 CO_2/CH_4 选择性提升1.08倍, CO_2 渗透系数提升1.27倍。Afshoun等^[29]将HNTs包埋在聚醚嵌段酰胺(Pebax-1657)中并以聚醚酰亚胺作为多孔支撑层制备复合膜,测试结果表明,在25℃和0.4 MPa的条件下,适量添加HNTs可提高 CO_2/CH_4 选择性和 CO_2 渗透速率。随HNTs负载量增加,膜渗透速率增加,膜选择性先增加后降低。当HNTs添加量(质量分数,下同)达2%时,对 CO_2/CH_4 的选择性达到峰值32,渗透速率为3.25 GPU;当HNTs添加量增加到5%时,对 CO_2/CH_4 的选择性从32降低到18, CO_2 的渗透速率从3.25增加到4.20 GPU。Gunasakaran等^[30]将HNTs和活性炭分别掺杂在聚砜聚合物(PSF)中并在表面涂覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层,制备出2种混合基质膜。结果表明在0.2 MPa条件下,纯膜 CO_2 渗透速率为0.99 GPU, CO_2/CH_4 气体选择性为11.93;掺杂活性炭膜的 CO_2 渗透速率为0.60 GPU, CO_2/CH_4 气体选择性为7.06;掺杂HNTs膜的气体选择性最高为15.83, CO_2 渗透速率为0.76 GPU。

Ahmadi等^[31]以Pebax-1657为聚合物基质,掺杂不

同质量分数的 HNTs 并探究了该混合基质膜气体分离性能。结果表明, 在 25 °C 和 0.4 MPa 的条件下, HNTs 含量为 2% 的混合基质膜的 CO_2 渗透系数为 101.23 Barrer, 相比之下, 纯膜渗透系数仅为 76.50 Barrer。Ahmadi 等^[32]利用 AEPTMS 对 HNTs 进行表面改性, 后将改性 HNTs 掺杂于 Pebax-1657 中制备混合基质膜。结果表明, 含有 1.5% 改性 HNTs 的膜具有最佳的 CO_2/CH_4 分离性能, 在 25 °C 和 0.4 MPa 的条件下渗透系数和选择性分别

提高 37% 和 24%。Habibi 等^[33]以碱浸改性 HNTs 为填料、Pebax-1657 为聚合物基质制备了混合分离膜。研究表明, 在 35 °C 和 0.5 MPa 的条件下, 负载 10% 碱浸 HNTs 膜的 CO_2 渗透系数为 144.4 Barrer, CO_2/CH_4 选择性为 27.2, 而纯膜的渗透系数和选择性分别为 98.4 Barrer 和 13.6; 负载 10% 原始 HNTs 膜的渗透系数和选择性分别为 132.1 Barrer 和 18.6。Ge 等^[34]对 HNTs 进行碱浸处理和 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 接枝改性 (如图 3a 所示), 将

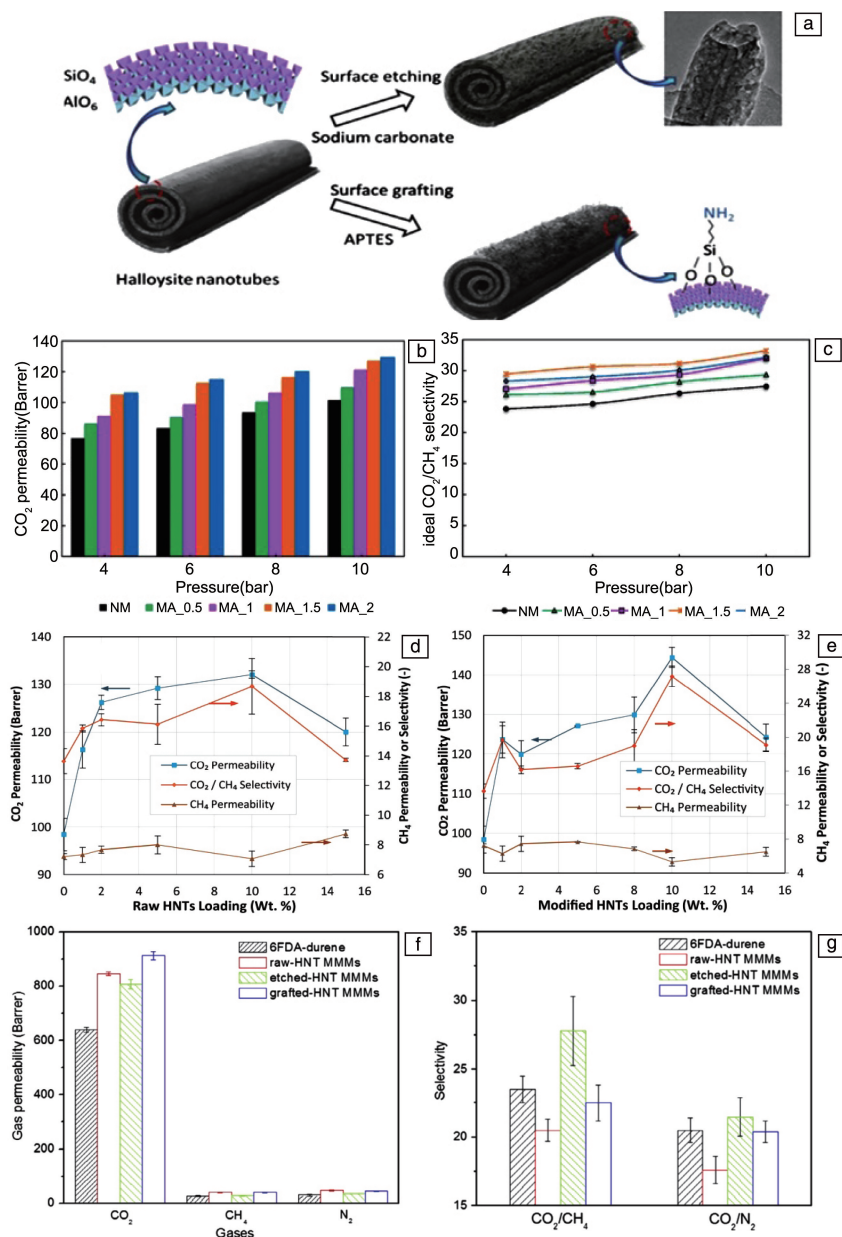


图 3 表面蚀刻或 APTES 接枝 HNTs 工艺示意图 (a)^[34]; 部分 HNTs/聚合物混合基质膜对 CO_2/CH_4 的分离性能: (b, c) AEPTMS 改性 HNTs/Pebax-1657^[32], (d) HNTs/Pebax-1657^[33], (e) NaOH 改性-HNTs/Pebax-1657^[33], (f, g) HNTs、碱浸 HNTs 和 APTES 嫁接 HNTs 与 6FDA-durene 复合的混合基质膜^[34]

Fig. 3 Schematic of surface modification process to obtain surface etched or APTES grafted HNTs (a)^[34]; CO_2/CH_4 separation performance of some HNTs/polymer mixed matrix membranes; (b, c) AEPTMS modified HNTs/Pebax-1657^[32], (d) raw HNTs/Pebax-1657^[33], (e) NaOH modified-HNTs/Pebax-1657^[33], (f, g) membranes mixed by 6FDA-durene polymer and raw HNTs, alkali etched-HNTs, and APTES grafted-HNT, respectively^[34]

2 种 HNTs 分别包埋在 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)-杜烯(durene)膜中,考察其 CO₂ 分离性能。结果表明,碱浸改善了 HNTs/聚合物的界面亲和力和填料的分散性。与纯膜(CO₂ 渗透系数 639.3 Barrer, CO₂/CH₄ 选择性 23.5)相比,含有 10%碱浸 HNTs 填料的混合基质膜表现出优异的分离性能,其 CO₂ 渗透系数为 807.7 Barrer,理想 CO₂/CH₄ 选择性为 27.8; APTES 改性的 HNTs 可显著改善混合基质膜的 CO₂ 渗透系数,达到 913.3 Barrer。图 3b~3g 对比了改性 HNTs 与原始 HNTs 作无机填料对混合基质膜分离性能的影响^[32~34],可知改性 HNTs 作填料可显著改善混合基质膜的分离性能。

Ismail 等^[35]研究了将 APTES 改性的 HNTs 嵌入到 PSf

中,以 PDMS 作涂层制备分离膜,与纯膜和含原始 HNTs 的分离膜作对比,在 0.2 MPa 的条件下,纯膜、含原始 HNTs 的膜和含改性 HNTs 的膜的 CO₂/CH₄ 选择性分别为 1.929、4.609 和 10.158。孙延勇等^[36]使用硫酸、盐酸分别对 HNTs 进行选择刻蚀,随后将 2 种 HNTs 分别包埋在 Pebax-1657 基质内制备混合基质膜,结果表明,在 30 ℃和 0.2 MPa 的条件下,当硫酸、盐酸改性 HNTs 添加量分别为 6%和 8%时,膜的分离性能达到最优,CO₂ 渗透系数分别增加 97.8%和 125.3%,CO₂/CH₄ 选择性分别增加 69.7%和 40.0%。

本节提及的部分混合基质膜的 CO₂/CH₄ 分离性能总结于表 1。

表 1 HNTs/聚合物混合基质膜 CO₂/CH₄ 分离性能对比

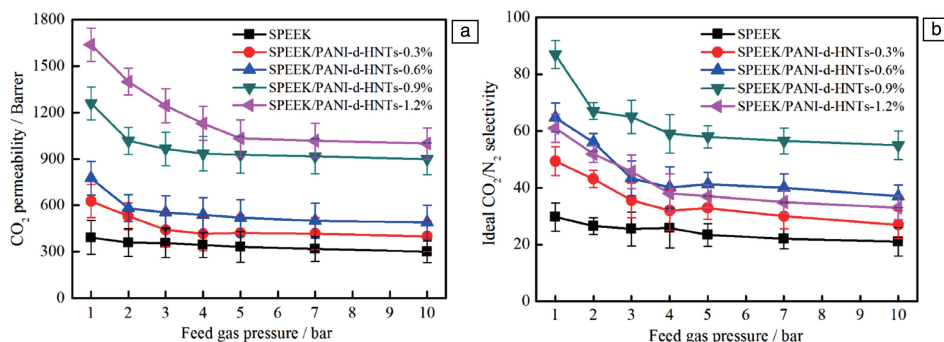
Table 1 Comparison of CO₂/CH₄ separation performance of halloysite nanotubes (HNTs)/polymer mixed matrix membranes

Mixed matrix membranes	Support	HNTs content, w/%	Thickness/ μm	Separation performance					Ref.
				T/℃	P/MPa	Atmosphere	CO ₂ Permeability/ Barrer	CO ₂ /CH ₄ Selectivity	
AEAPTMS-HNTs/Polyetherimide	Polyetherimide	1	150~175	25	1.5	CO ₂ /CH ₄	0.8	86	[28]
HNTs-Pebax-1657/Polyetherimide	Pebax-1657/ Polyetherimide	2	—	25	0.4	CO ₂ /CH ₄	3.25 GPU	32	[29]
HNTs/PSf	PSf	1	—	25	0.2	CO ₂ /CH ₄	0.76 GPU	15.83	[30]
HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	2	50~60	25	0.4	CO ₂ /CH ₄	101.23	—	[31]
AEAPTMS-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	1.5	50~60	25	0.4	CO ₂ /CH ₄	105	29	[32]
NaOH modified-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	10	—	35	0.5	CO ₂ /CH ₄	144.4	27.2	[33]
alkali etched-HNTs/6FDA-durene	6FDA-durene	10	20~40	25	0.2	CO ₂ /CH ₄	807.7	27.8	[34]
APTES-HNTs/PSf	PSf	1	—	25	0.2	CO ₂ /CH ₄	—	10.158	[35]
H ₂ SO ₄ etched-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	—	50~80	30	0.2	CO ₂ /CH ₄	89	18	[36]
HCl etched-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	—	50~80	30	0.2	CO ₂ /CH ₄	102	15	[36]

4.2.1.2 分离 CO₂/N₂

Murali 等^[37]采用聚苯胺(PANI)浸渍后的 HNTs 作无机填料,以 PSf 作聚合物基质制备混合基质膜,结果表明,在 0.5 MPa 的条件下,负载 1%改性 HNTs 的膜气体分离性能最佳,CO₂ 渗透速率为 46.5 GPU,CO₂/N₂ 选择性为 27.3。Wang 等^[38]将 PANI 修饰的 HNTs 包埋在磺化聚醚醚酮(SPEEK)中合成分离膜,分离性能测试结果如图 4 所示,在 25 ℃和 0.1 MPa、混合气条件下,负载 0.9%改性 HNTs 的膜的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别为 1250 Barrer 和 82;纯气条件下,膜的分离性能与混合气条件下相差不大,CO₂ 渗透系数为 1260 Barrer,气体选择性为 87。侯蒙杰^[39]的类似研究验证了这一结果。Dong 等^[40]将 PSS 改性 HNTs 和多孔还原氧化石墨烯(porous reduced graphene oxide, PRG)组装在 Pebax-1657

中,考察了膜在干湿混合气环境下的 CO₂ 分离性能。研究表明,随着 HNTs/PRG 质量比的增加,CO₂ 渗透系数逐渐增大,但理想气体选择性呈现先增大后减小的趋势。最佳的 HNTs/PRG 质量比为 7.5,膜在 30 ℃和 0.3 MPa、干混合气条件下,理想 CO₂/N₂ 气体选择性最高可达 118,同时 CO₂ 渗透系数达到 124 Barrer;另一方面,对于湿式进料,CO₂ 渗透系数提高近 500%,但其气体选择性不如干式进料。Zhang 等^[41]将 PSS 改性后的 HNTs 嵌入到 Pebax-1657 中,并以 PSf 作为支撑膜制备了混合基质膜,考察其在干湿混合气条件下 CO₂ 分离性能。结果表明,在 0.3 MPa 和干态纯气体的条件下,膜的渗透速率较纯膜下降,但选择性得到较大的提升。分离潮湿进料气体时,与干燥条件相比,渗透速率高,但选择性略低。

图4 PANI-HNTs/磺化聚醚醚酮(SPEEK)混合基质膜 CO₂/N₂ 分离性能^[38]Fig. 4 CO₂/N₂ separation performance of PANI-HNTs/SPEEK mixed matrix membranes^[38]

Shi 等^[42]选用 MXene 或氧化石墨烯(GO)纳米片填料分别与非二维填料二氧化硅(SiO₂)或 HNTs 配对,以 Pebax-1657 作为聚合物基质制备了 4 组混合基质膜。研究表明通过调节二元填料的质量比,可使得各组间发挥最大协同效应。GO 与改性 HNTs 的结合效果优于与 SiO₂ 结合,而 Mxene 和 SiO₂ 结合后效果更好。同时,复合 GO-HNTs 的基质膜的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性提升最大。与纯膜相比,负载量为 1%(GO-HNTs, 0.5/0.5)时,在 30 ℃ 和 0.2 MPa 的条件下,CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性分别提高 131% 和 74%。Guo 等^[43]研究了以 UiO-66 与 HNTs 作为复合填料,将其分散到 Pebax-1657 基质中制备混合基质膜。结果表明,膜的 CO₂ 渗透系数和气体选择性随着 UiO-66-HNTs 的负载量的增加而得到提升。在 25 ℃ 和 0.5 MPa 的条件下,当 UiO-66-HNTs 的负载量为 20% 时,膜的 CO₂ 渗透系数为 119.08 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 76.26。

侯蒙杰^[39]将聚乙烯亚胺(PEI)修饰的 HNTs 加入到聚乙烯胺(PVAm)中,选择 PSf 作为支撑膜制备混合基

质膜,考察其 CO₂ 分离性能。结果表明在 25 ℃ 和 0.1 MPa 的条件下,当改性 HNTs 含量为 1% 时,该膜的 CO₂ 渗透速率为 228 GPU, CO₂/N₂ 选择性为 143.0。赵晴^[44]利用多巴胺(DA)和 PEI 对 HNTs 进行表面包覆改性,将改性 HNTs 包埋在 Pebax-1657 基质中制备混合基质膜,考察不同负载量(0%~2%)的膜的 CO₂ 分离性能。结果表明,随着改性 HNTs 含量的增加,膜的 CO₂ 渗透系数由 73.8 增加至 111 Barrer,而 CO₂/N₂ 选择性无明显变化。

本节提及的部分混合基质膜的 CO₂/N₂ 分离性能总结于表 2。由表 1 和表 2 可知,大多数膜由于 HNTs 的复合,渗透系数和选择性均得到显著提高,突破了 Robeson 上限,缓解了纯聚合物膜渗透系数和气体选择性之间的矛盾。

4.2.2 长期稳定性

Wang 等^[38]以 PANI 修饰 HNTs 作为无机填料并将其包埋在 SPEEK 中合成混合基质膜,后进行长达 120 h 的稳定性试验,结果表明,负载 0.9% 改性 HNTs 的膜展现出稳定的 CO₂ 分离性能。Dong 等^[40]以 PSS-HNTs 和 PRG

表 2 HNTs/聚合物混合基质膜 CO₂/N₂ 分离性能对比Table 2 Comparison of CO₂/N₂ separation performance of halloysite nanotubes (HNTs)/polymer mixed matrix membranes

Mixed matrix membranes	Support	HNTs content, w/%	Thickness/ μm	Separation performance					Ref.
				T/℃	P/MPa	Atmosphere	CO ₂ Permeability/ Barrer	CO ₂ /CH ₄ Selectivity	
PANI-HNTs/PSf	PSf	1	—	25	0.5	CO ₂ /N ₂	46.5 GPU	27.3	[37]
PANI-HNTs/SPEEK	SPEEK	0.9	30~45	25	0.1	CO ₂ /N ₂	1250	82	[38]
PSS-HNTs-PRG/Pebax-1657	Pebax-1657	0.15	54	30	0.3	CO ₂ /N ₂	124	118	[40]
PSS-HNTs/Pebax-1657/PSf	Pebax-1657/PSf	0.1	—	25	0.3	CO ₂ /N ₂	80 GPU	245	[41]
GO-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	0.05	80~100	30	0.2	CO ₂ /N ₂	244	71	[42]
UIO-66-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	20	75~90	25	0.5	CO ₂ /N ₂	119.08	76.26	[43]
DA-PEI-HNTs/Pebax-1657	Pebax-1657	2	—	25	0.2	CO ₂ /N ₂	111	—	[44]

作复合无机填料,嵌入在 Pebax-1657 基质中,在 0.1 MPa 的条件下循环测试 120 h 后, HNTs/PRG 质量比为 7.5 的膜的 CO_2 渗透系数保持在 140 Barrer, 气体选择性也几乎没有变化,表明膜具有良好的稳定性。Guo 等^[43]以 Pebax-1657 为聚合物基质,将 HNTs 和 UiO-66 作为双填料包埋在其中制备混合基质膜,在 0.5 MPa 进料压力下作用 168 h, UiO-66-HNTs 填充量为 20% 的混合基质膜表现出稳定的 CO_2 渗透性和气体选择性,说明其具有良好的抗老化性能和结构稳定性。

4.2.3 热稳定性

Ahmadi 等^[32]对 AEAPTMS-HNTs/Pebax-1657 混合基质膜的热稳定性进行测试,结果表明,改性 HNTs 填料添加量为 1% 和 2% 时,混合基质膜的起始降解温度仍保持在 350 $^{\circ}\text{C}$ 左右。Habibi 等^[33]以 Pebax-1657 为聚合物基质,将碱浸后的 HNTs 作为无机填料制备 HNTs/聚合物混合基质膜,负载量为 10% 的混合基质膜的热稳定性有了轻微提升,膜的起始降解温度从 350 升高到 368 $^{\circ}\text{C}$,这可以归结于 HNTs 在 Pebax-1657 基质中的均匀分散以及它们与聚合物基质分子链的有效相互作用。Guo 等^[43]以 Pebax-1657 为聚合物基质,将 HNTs 和 UiO-66 作为双填料包埋在其中制备混合基质膜并进行 TGA 测试,结果表明,添加 HNTs 后膜热稳定性未发生较大变化。

4.2.4 力学性能

膜的力学性能与其承受物理缺陷的能力有关,包括拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率等。HNTs 填料与聚合物基质的界面相互作用是影响膜拉伸强度和弹性模量的关键因素,若 HNTs 与聚合物基质两者相容性较好,加入 HNTs 后,膜的抗拉强度和弹性模量得到一定程度提升;同时两者相容性好时,聚合物基质结构会发生改变,断裂伸长率会随之降低。Gunasakaran 等^[30]制备了 HNTs/PSf 混合基质膜,并考察了力学性能。结果表明,1% HNTs 添加量的膜的各项力学性能相比纯膜发生了一定变化,抗拉强度从 7.99 提升至 8.09 MPa,弹性模量从 231.95 提升至 246.78 MPa,最大负载从 45.06 提升至 46.78 N,断裂伸长率从 16.70% 下降至 14.80%。Wang 等^[38]制备了 PANI-HNTs/SPEEK 混合基质膜并测试了膜的力学性能,结果表明随着改性 HNTs 负载量从 0.3% 增加到 0.9%,膜的抗拉强度和弹性模量分别从 50.48 MPa 和 0.88 GPa 增加到 72.39 MPa 和 1.35 GPa。

5 结 语

HNTs/聚合物混合基质膜现处于实验室研究阶段,未来有望应用于天然气和烟道气脱碳。天然气中含有 CO_2 和 N_2 等杂质^[45],如果不及时分离出 CO_2 ,它与水发

生反应产生碳酸,会降低天然气热值,并腐蚀天然气管道;化石燃料发电厂的烟道气则是当前 CO_2 最大的排放源。目前应用于两者的气体分离技术存在能耗高以及投资成本高等缺点。相反,膜分离技术具有资金和操作费用低、节能、操作灵活性高、应用领域广等优点。

HNTs 是一种具有前景的无机填料, HNTs/聚合物混合基质膜的 CO_2 透过性及气体选择性较聚合物膜均有提升。但非理想形态对膜性能的不良影响仍需要攻克。在制备理想混合基质膜时,应选择适合的改性方法、HNTs 排列方式,进一步改善聚合物与 HNTs 填料的相容性,具体可在以下方向加强研究。

(1) 应筛选出合适的聚合物以提高 HNTs 在聚合物基质中的分散性,改善界面相容性。

(2) 应尝试更多 HNTs 改性方法,进一步改善 HNTs 在基质中的分散性和相容性,得到高性能的混合基质膜。

(3) 发展双组分甚至多组分填料的混合基质膜,利用多组分的联合作用提高膜的综合性能。

(4) HNTs 具有一端开口的空心纳米管结构,封闭管内对气体的阻力小于管外,是一种优良的分子输运通道。因此若能使 HNTs 排列方向垂直于气体渗透方向,膜的分离性能将得到大幅度提高。

(5) 当前 HNTs/聚合物混合基质膜分离性能评估的标准是针对单组份气体而不是混合气体,实验测试结果也只是室温条件下的理想气体选择性。而在工业化过程中,膜分离法处理的混合气包括 2 种及以上,且操作环境在高温高压下,因此性能评估标准有待调整。

参考文献 References

- [1] BURKE M, DAVIS W M, DIFFENBAUGH N S. *Nature*[J], 2018, 557(7706): 549-553.
- [2] ROBESON L M. *Journal of Membrane Science*[J], 2008, 320(1/2): 390-400.
- [3] SANDERS D F, SMITH Z P, GUO R, *et al.* *Polymer*[J], 2013, 54(18): 4729-4761.
- [4] ROBESON L M, SMITH Z P, FREEMAN B D, *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2014, 453: 71-83.
- [5] LIN R, HERNANDEZ B V, GE L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(2): 293-312.
- [6] JAJA J, ANISSUZAMAN S M, CHIAM C K, *et al.* *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [J], 2020, 778(1): 012163.
- [7] CHUNG T S, LAN Y J, YI L, *et al.* *Progress in Polymer Science* [J], 2007, 32(4): 483-507.
- [8] 杨方, 张冰, 刘金盾, 等. *硅酸盐学报*[J], 2008, 36(6): 862-865.
- YANG F, ZHANG B, LIU J D, *et al.* *Journal of the Chinese Ceram-*

- ic Society[J], 2008, 36(6): 862-865.
- [9] 郭斌斌, 欧阳静, 杨华明. 硅酸盐学报[J], 2016, 44(11): 1655-1661.
- GUO B B, OUYANG J, YANG H M. Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2016, 44(11): 1655-1661.
- [10] 赵明远, 杨绍斌, 董伟, 等. 硅酸盐学报[J], 2021, 49(7): 1457-1465.
- ZHAO M Y, YANG S B, DONG W, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2021, 49(7): 1457-1465.
- [11] NIU M, YANG H, ZHANG X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(27): 17312-17320.
- [12] SANTOS A C, FERREIRA C, VEIGA F, *et al.* Advances in Colloid and Interface Science[J], 2018, 257: 58-70.
- [13] LI L Y, ZHOU Y M, GAO R Y, *et al.* Biomaterials[J], 2019, 190: 86-96.
- [14] RAMADASS K, SINGH G, LAKHI K S, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2019, 277: 229-236.
- [15] 景瑞芳. 埃洛石纳米管及高岭土纳米管脱硫性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- JING R F. Study on Desulfurization Performance of Halloysite Nanotubes and Kaolin Nanotubes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.
- [16] WANG Q, WANG Y, ZHAO Y, *et al.* CrystEngComm[J], 2015, 17(16): 3110-3116.
- [17] LAZZARA G, CAVALLARO G, PANCHAL A, *et al.* Current Opinion in Colloid & Interface Science[J], 2018, 35: 42-50.
- [18] JEAMJUMNUNJA K, CHEYCHAROEN O, PHONGZITTHIGANAN, *et al.* ACS Applied Nano Materials[J], 2021, 4(4): 3686-3695.
- [19] QIN L, ZHAO Y, LIU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(50): 34914-34923.
- [20] XIE K, FU Q, QIAO G G, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 572: 38-60.
- [21] SETIAWAN W K, CHIANG K Y. Sustainable Environment Research[J], 2019, 29(1): 1-21.
- [22] HASHEMIFARD S A, ISMAIL A F, MATSUURA T. Chemical Engineering Journal[J], 2011, 172(1): 581-590.
- [23] LI Y, WANG S, HE G, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2015, 44(1): 103-118.
- [24] VALAPPIL R, GHASEM N, AL-MARZOUQI M. Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2021, 98: 103-129.
- [25] LI G, KUJAWSKI W, VÁLEK R, *et al.* International Journal of Greenhouse Gas Control[J], 2021, 104: 103195.
- [26] CAO L, HE X, JIANG Z, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2017, 46(22): 6725-6745.
- [27] HASHEMIFARD S A, ISMAIL A F, MATSUURA T. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2011, 359(2): 359-370.
- [28] ISMAIL A F, HASHEMIFARD S A, MATSUURA T. Journal of Membrane Science[J], 2011, 379(1): 378-385.
- [29] AFSHOUN H R, POURAFSHARI CHENAR M, MORADI M R, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2020, 137(28): 48860.
- [30] GUNASAKARAN A, JAJA J, SAALAH S, *et al.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering[J], 2021, 1142(1): 012012.
- [31] AHMADI S M A, MOHAMMADI T, AZIZI N. Korean Journal of Chemical Engineering[J], 2021, 38(1): 104-113.
- [32] AHMADI S M A, MOHAMMADI T, AZIZI N. Journal of Applied Polymer Science[J], 2021, 138(31): 50749.
- [33] HABIBI R, BAKHTIARI O. Chemical Engineering Research and Design[J], 2021, 174: 199-212.
- [34] GE L, LIN R, WANG L, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2017, 173: 63-71.
- [35] ISMAIL N M, YUSAINI N A, JAJA J, *et al.* Jurnal Teknologi[J], 2020, 82(3): 91-100.
- [36] 孙延勇, 朱伟芳, 侯敏敏, 等. 材料导报[J], 2021, 35(6): 6174-6179.
- SUN Y Y, ZHU W F, HOU M M, *et al.* Materials Reports[J], 2021, 35(6): 6174-6179.
- [37] MURALI R S, PADAKI M, MATSUURA T, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2014, 132: 187-194.
- [38] WANG Y, ZHANG X, LI J, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2019, 573: 602-611.
- [39] 侯蒙杰. 掺杂低维纳米材料的混合基质膜的制备及 CO₂ 分离研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- HOU M J. Preparation of Mixed Matrix Membrane Incorporated with Low-Dimensional Nanomaterial for CO₂ Separation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [40] DONG G, ZHANG X, ZHANG Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(7): 8515-8524.
- [41] ZHANG Y, SHEN Y, HOU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(23): 20006-20013.
- [42] SHI F, SUN J, WANG J, *et al.* Frontiers in Chemistry[J], 2020, 8: 58.
- [43] GUO F, LI B, DING R, *et al.* Membranes[J], 2021, 11(9): 693.
- [44] 赵晴. 聚醚共聚酰胺 CO₂ 分离膜的制备及气体分离性能研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2020.
- ZHAO Q. Preparation and Gas Separation Properties of Polyether Copolyimide CO₂ Separation Membrane[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2020.
- [45] JUSOH N, YEONG Y F, CHEW T L, *et al.* Separation & Purification Reviews[J], 2016, 45(4): 321-344.