

Research
Environmental Engineering—Article

基于一步法制备超高PEO负载的亲CO₂气体分离膜用于高效碳捕集

朱斌^a, 赫蕻珊^a, 吴亚东^a, 李松伟^b, 邵路^{a,*}

^a MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Chemistry and Chemical, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

^b Key Laboratory of Materials Processing and Mold (Zhengzhou University), Ministry of Education, National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 November 2021

Revised 10 March 2022

Accepted 21 March 2022

Available online 12 May 2022

关键词

膜分离

气体分离

CO₂捕集

亲CO₂分离膜

聚环氧乙烷

摘要

针对不断增加的大气CO₂含量,膜技术被认为是一种有前景的碳捕集策略,其中亲CO₂分离膜已经展示出显著的应用潜力,特别是在CO₂/轻质气体分离方面。以聚环氧乙烷(PEO)为代表的CO₂亲和材料与CO₂的特殊偶极-四极矩相互作用而吸引了广泛的关注。本文报道了一种简便的一步合成方案,通过原位聚合高度柔性的小分子PEO来克服其高结晶度和低机械强度的局限性。得益于短链PEO与聚合物基体之间的复杂链缠绕,使线性PEO的负载高达90%(质量分数)。因此,分离性能轻松超过了分离上限。此外,高结构稳定性使得分离膜在高进料压力[高达20 bar(1 bar = 10⁵ Pa)]下表现出更好的CO₂渗透系数和气体选择性。本研究同时改善了全聚合物膜的力学性能和气体分离性能,在工业碳捕集和气体净化领域展现出显著潜力。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

自20世纪以来,由二氧化碳(CO₂)排放量的持续增加而引发的气候变化已成为一项全球性挑战,采取积极措施减缓碳排放已迫在眉睫[1–3]。欧盟委员会已将碳捕集与封存作为电力行业和能源密集型行业去碳化的关键选择。此外,预计到2027年,全球碳捕集与封存市场的净值将达到每年6.13 × 10⁹美元[4–6]。因此,在减缓气候变化方面,发展先进的分离技术来捕集或净化废气是展现大国担当的重要一环。在这方面,膜技术因其高效、低占地面积和高耦合性而成为一个极具潜力的CO₂捕集替代技

术[7–9]。特别是用聚环氧乙烷(PEO)及其衍生物制造的亲CO₂膜,因与CO₂的强偶极-四极矩相互作用而被广泛研究[10–11]。然而,渗透性和选择性之间的制衡极大地阻碍了传统含PEO聚合物的分离性能,并限制了这些聚合物在工业过程中的广泛应用[12]。因此,有必要进一步探索PEO基材料的分离潜力。

解决这一问题的传统策略是制备混合基质膜(MMM),该膜由两部分组成:可加工聚合物(作为基质)和高效的无机颗粒(作为填料)[13–14]。然而,有机材料和无机材料的结合容易导致填料分散不均以及聚合物基体和无机材料之间的不良缺陷[15–17]。考虑聚合物

* Corresponding author.

E-mail address: shaolu@hit.edu.cn (L. Shao).

与填料之间不确定的相容性,为克服MMM的局限性,聚合物共混因操作难度低和具有一定商业潜力而被采用[18–21]。低分子量PEO(LMWPEO)是一类高效添加剂,不仅可与PEO基材料混溶,还可提高聚合物柔韧性,优化自由体积分数(FFV),并最终促进气体传递[22–23]。Yave等[24]报道,当将聚乙二醇二甲醚(PEGDME)作为Pebax基质的添加剂时,PEGDME上的烷基增强了PEO和聚酰胺6(PA6)的相分离。这使得更多的PEO链段形成连续相区,更有利于CO₂的传输。此外,聚合物的玻璃化转变温度(T_g)从220 K降至195 K,进一步证明了链段运动性的改善。因此,Pebax-PEGDME膜的CO₂渗透系数远远高于原始Pebax膜。此外,本研究课题组首次提出交联PEO膜的气体传输性能可以通过简单的浸渍方法得到改善[25]。由于塑化效应,交联PEO膜的FFV随PEG用量的增加而增加。此外,浸入的PEG显著提高了交联PEO膜的CO₂溶解度。

然而,嵌入的LMWPEO容易导致结构不稳定。膜的机械强度主要依赖于高分子聚合物链的缠结和结晶[26–27]。短的线性PEO分子会削弱相邻链之间的相互作用。因此,由于膜的力学性能变差,添加剂的用量受到很大限制,阻碍了膜分离性能的进一步提高。此外,LMWPEO在高操作压力下容易被挤出,破坏膜结构并导致分离性能下降,这限制了膜在苛刻条件下的应用。因此,解决力学性能和分离效率之间的权衡问题是目前的主要研究方向。

本文提出了一种一步法将高环氧乙烷含量的聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯(PEGMEA)加入到Pebax基体中。乙烯基官能化的PEGMEA单体可通过热处理引发原位聚合,而侧链的甲基可降低聚合链段的堆积,便于气体传递。由此产生的高支化聚PEGMEA有助于与基质的聚合物链产生足够的缠结,从而保证即使在高压下也具有足够的机械强度。与简单混合的Pebax/PEGMEA膜不同,这种自聚合膜有望巧妙地将坚固的物理结构与气体分离性能协同起来。因此,本研究将为应对苛刻条件下的超稳定PEO分离膜设计提供新的思路。

2. 材料和方法

2.1. 材料

Pebax[®] MH 1657 (Pebax) 购买自法国Arkema有限公司。PEGMEA(平均分子量 $M_n = 480$),偶氮二异丁腈(AIBN)购买自美国Sigma-Aldrich公司,无水乙醇由天津科茂化学试剂有限公司提供。整个研究中使用的水源为自制去离子水。

2.2. 膜的制备

空白Pebax膜制备:将一定量的Pebax溶解在70%乙醇和30%水的混合物中,将得到的混合物在80 °C下回流2 h,得到3% Pebax均质溶液。冷却至室温后,将溶液浇铸在自制的玻璃模具上,在空气中干燥48 h,然后在40 °C的真空烘箱中加热12 h,以确保溶剂完全蒸发。自聚合结构膜制备:在Pebax溶液中均匀混合PEGMEA,同时加入1%的AIBN作为引发剂。溶剂完全蒸发后,在真空烘箱中加热至80 °C,保持2 h,以保证充分聚合。为了便于区分,得到的自聚合膜记为SPM-A,未经进一步热处理的膜记为PMEA-B,其中A和B为PEGMEA的质量分数。质量分数(w_f)由式(1)计算:

$$w_f = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 和 m_2 分别代表了PEGMEA和Pebax基体的含量。

2.3. 表征

使用PerkinElmer Spectrum Two(美国)在室温下获得4000~500 cm⁻¹的衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)。利用广角X射线衍射(WAXD)技术在Bruker D8 ADVANCE X射线衍射仪(40 kV, 40 mA, Cu K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$;德国)上测量聚合物链的填充基序。测试条件:室温,扫描速度在5°·min⁻¹,扫描范围为5°~80°。X射线光电子能谱(XPS)分析在Thermo ESCAL-AB 250XI (Al K α , $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$; Thermo Scientific,美国)上进行。差示扫描量热仪(DSC; Q200, TA)用于研究聚合物热性能。初始加热以20 °C·min⁻¹的加热速率进行,以消除加热历史。在N₂气氛下,以10 °C·min⁻¹的扫描速率记录膜从-90 °C到250 °C的放热曲线。将烘干膜(切成直径为2 cm的圆片)浸泡在水中72 h,测定膜的面积膨胀率和吸水率。质量损失根据吸水前后膜的质量差与吸水前干膜的质量差之比进行测量。将膜切成4 cm × 1 cm的小片进行拉伸试验(拉伸试验机为CTM2050;协强仪器制造(上海)有限公司),拉伸速度设定为5 mm·min⁻¹。用千分卡尺测量膜厚度,每张膜测量9次,取平均值。采用Saxesess mc2 (Anton Paar,德国)进行小角X射线散射(SAXS)分析,入射角度为0.08°~5°,温度为室温。使用热重分析仪(TGA; Q500, TA)测试膜的热稳定性,在N₂气氛下以10 °C·min⁻¹的加热速率从20 °C加热到800 °C。使用梅特勒-托利多天平(ME104;瑞士)和密度测定套件,通过浮力法测定聚合物密度。膜密度(ρ_m)的计算公式如下:

$$\rho_m = \frac{m_a}{m_a - m_b} \rho_0 \quad (2)$$

式中, m_a 和 m_b 分别表示膜在空气和辅助液体中的质量。 ρ_0 为硅油辅助液的密度 ($0.968 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

2.4. 气体渗透测试

采用自制的恒容变压法对气体渗透性进行了分析。根据之前的研究, 按照 $\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 的顺序测试气体渗透性[28]。除非另有说明, 测试压力保持在 3.5 bar (1 bar = 10^5 Pa), 测试温度控制在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。有关气体测试的详细信息见附录 A。

3. 结果与讨论

通过在 Pebax 溶液中引入 PEGMEA, 然后在热处理过程中进行原位聚合, 可获得 SPM 膜 (图 1)。聚 PEGMEA 具有高度支化结构, 能够与聚合物链发生动态缠结。对于 PMEa 膜而言, 低分子量 PEGMEA 的链长非常短, 无法形成有效的缠结。因此, PMEa 膜的最大 PEGMEA 负载量为 70% (质量分数), 而 SPM 膜的最大 PEGMEA 负载量为 90%, 为同类膜材料负载量的最高值。

3.1. 自聚合结构的稳定性

为了证实自聚合结构的构建和可靠性, 将 SPM 膜和 PMEa 膜浸泡在纯水中 72 h, 测量了它们的质量损失、吸水率和面积膨胀率[见图 2 (a)、(b) 及附录 A 中的图 S1 和 S2]。如图 2 (a) 所示, 几乎所有的 SPM 膜在水中的凝胶含量都超过了 80%, 表明已成功聚合线性 PEGMEA, 所生成的聚 PEGMEA 与 Pebax 链紧密交织在一起。相反, PMEa 膜的质量损失随 PEGMEA 负载量的增加而增加, 证明大部分 PEGMEA 成分从膜中溶出。吸水率的相反趋势反映了 PMEa 膜中环氧乙烷含量的损失, 而 SPM-90 膜的吸水能力大约是 Pebax 膜的三倍。这是因为引入了大量的亲水性环氧乙烷基团。同样, 面积膨胀的明显差异 (见附录 A 中的图 S1 和图 S2) 也表明形成了一种新的稳定结构, 证明分离膜具有很好的稳定性。

图 2 (c)、(d) 和附录 A 中的图 S3 所示的应力-应变

曲线代表了膜的力学性能。由于塑化效应, PEGMEA 的大量引入会降低 Pebax 基体的机械强度。但是, SPM 膜在断裂强度和最大伸长率方面都比 PMEa 膜表现出更高的性能, 说明热处理成功地将 Pebax 链和支化聚 PEGMEA 交织在一起。这种动态缠结促进了自聚合结构的牢固交锁, 从而提高了聚合物的强度, 防止膜断裂。与传统的 LM-WPEO 复合材料相比, 自聚合膜显示出更好的力学稳定性, 可以适用于更广泛的工业应用。

3.2. SPM 膜的结构表征

SPM 膜的化学结构通过 XPS 和 ATR-FTIR 进行分析。根据 XPS 结果[见图 3 (a) 和附录 A 中的图 S4、表 S1], 286.05 eV 处 C—N 峰的消失和 N 原子百分比的降低证实了 PEGMEA 的引入。SPM-90 的 C 1s 光谱中 283.3 eV 处的峰与脂肪族链相对应, 证实了聚 PEGMEA 的形成[29–31]。在 Pebax 的 ATR-FTIR 光谱中 (见附录 A 中的图 S5), 酰胺基 N—H (3299 cm^{-1}) 和酰胺基羰基 N—H—C=O (1640 cm^{-1}) 的吸收强度降低。相反, Pebax 和 PEGMEA 中 O—C—O 基团 (1730 cm^{-1}) 的吸收强度随着 PEGMEA 的加入而增加[27,32–33]。在约 1100 cm^{-1} 处的强吸收峰表示 C—O—C 单元的不对称伸缩振动[34]。在不同的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 之间没有观察到明显的谱带偏移, 表明这两种聚合物具有相似的化学结构和良好的相容性, 有利于构筑均相膜。

聚合物的 FFV 与其密度有关。在此, 测量了不同 PEGMEA 含量的膜密度, 并将其与添加模型的结果进行了比较, 如图 3 (b) 所示。添加模型由以下公式 (3) 定义:

$$\rho = \Phi_1 \rho_1 + (1 - \Phi_1) \rho_2 \quad (3)$$

式中, Φ_1 表示 Pebax 体积分数, 可以用实验密度进行估计; ρ_1 为 Pebax 密度; ρ_2 分别表示 PMEa 膜和 SPM 膜中 PEGMEA 和聚 PEGMEA 的密度。聚 PEGMEA 的密度取自 Freeman 的研究[35]。值得注意的是, 根据公式 (3), 复合膜的密度仅取决于系统中的聚合物组分。因此, 实验数据和理论值之间的密度差异可能是由聚合物的结构变化

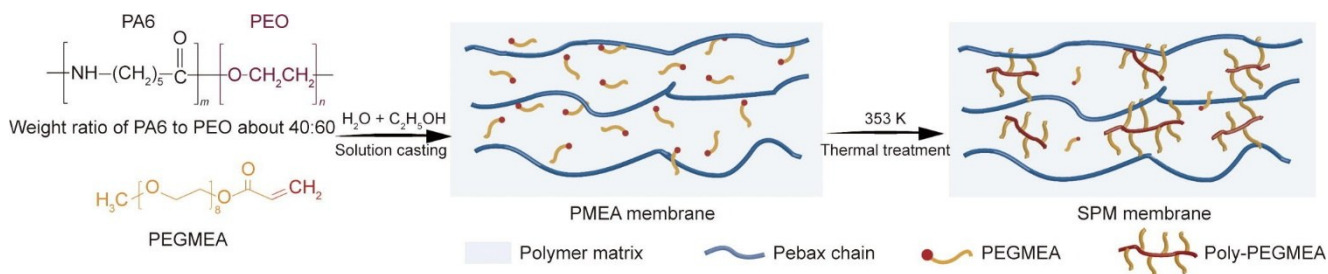


图 1. SPM 膜的合成过程示意图。

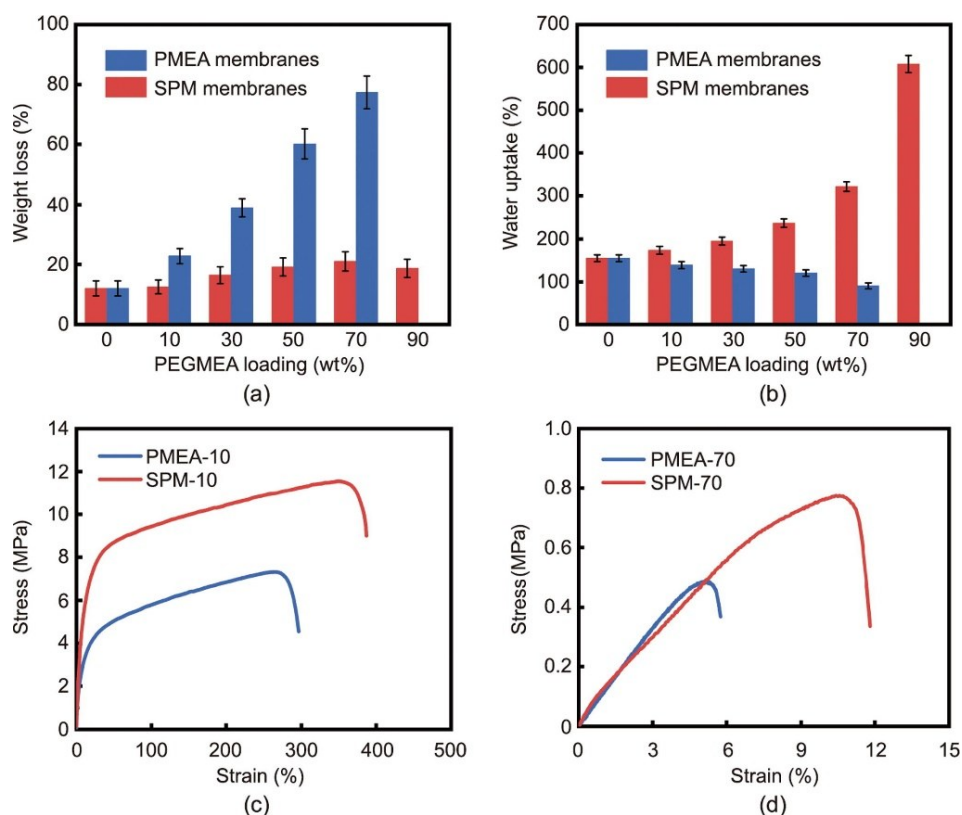


图2. PMEA膜和SPM膜的宏观特性比较。浸水72 h后膜的质量损失 (a) 和吸水率 (b)。(c)、(d) 应力-应变曲线。

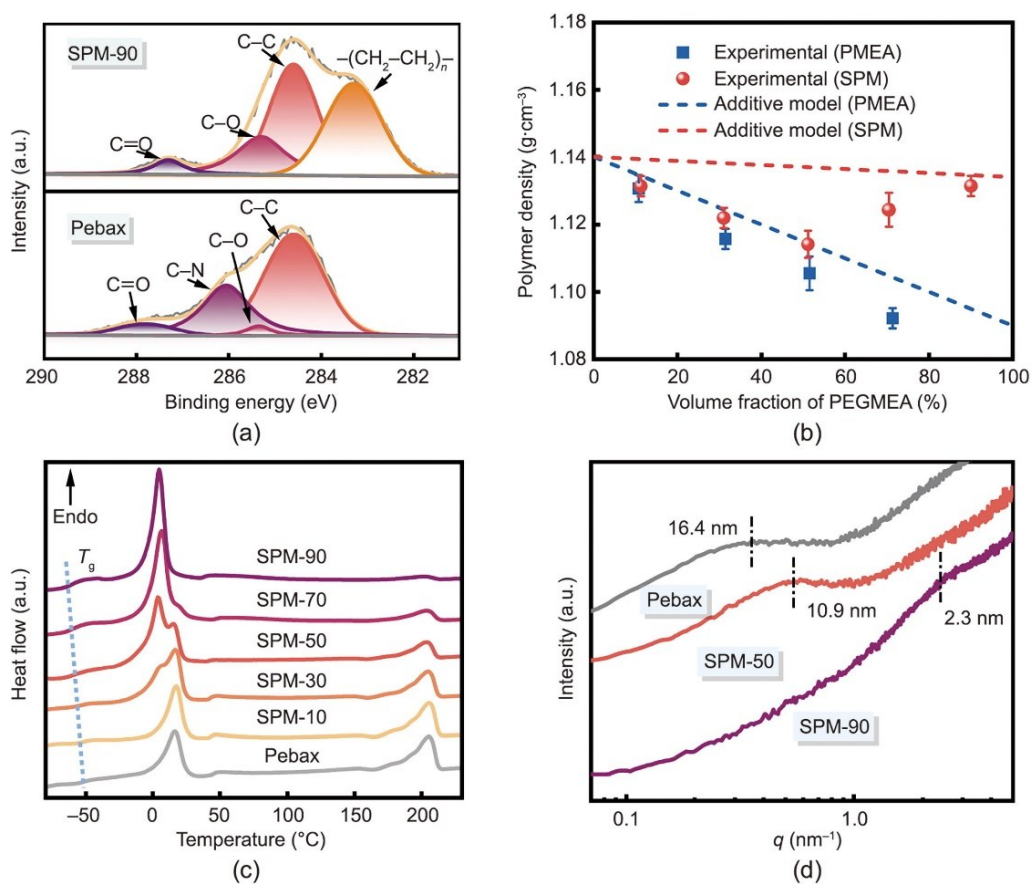


图3. 膜的结构特征。(a) C 1s光谱；(b) 密度；(c) DSC热特征曲线；(d) SAXS图，其中 q 代表散射矢量。

(即FFV的变化)造成的。如图3(b)所示,SPM膜的密度值高于PMEA膜,表明PEGMEA在SPM膜中发生了自聚合,这与XPS结果一致。此外,SPM膜和PMEA膜的实验密度均低于使用添加模型得到的密度。具体而言,当PEGMEA的体积分数小于50%时,SPM膜的密度甚至低于使用添加模型得到的PMEA膜的密度。这证明聚PEGMEA可以有效地干扰Pebax的聚合物结构。Pebax是一种典型的由PEO和PA6段组成的共聚物,酰胺键和环氧乙烷单元之间存在明显的氢键相互作用。在SPM膜中,聚PEGMEA可能插入PEO和PA6链之间,甲氧基端基将提供空间位阻,减弱氢键相互作用。因此,得到的共混聚合物具有较大的分子间运动空间。玻璃化转变温度的降低也支持了这一推测,这将在下一节中讨论。

使用DSC测试了SPM膜的热性能[图3(c)]。在16.5°C和205.5°C处有两个明显的吸热峰,分别对应PEO和PA6段的熔融,表明Pebax膜中存在微相分离。结晶度(X_c)可以通过熔融焓得到(表1)[20]。PEO的 X_c 随着PEGMEA负载量的增加而增加(环氧乙烷量越高)。相反,对于PA6相,低分子量的PEGMEA会使晶体结构变差,出现小的不完全结晶,从而导致熔化温度(T_m)和 X_c 降低。虽然PEO相的结晶度随着PEGMEA的添加而逐渐增加,但 T_m 却从16.5°C降至4.7°C,表明PEO相在常规工作温度条件下处于熔融状态。因此,共混聚合物中的无定形比例增加。此外,随着添加量的增加,SPM膜的 T_g 从-49.1°C逐渐降低到-58.5°C。这是因为PEGMEA作为Pebax基体的增塑剂,可以加强链的运动性。 T_g 的变化与聚合物的FFV有关[36]。对于橡胶聚合物来说,随着 T_g 的降低,FFV也会增加。因此,随着无定形比例和自由体积的增加,气体扩散性和溶解性可能会提高。此外,根据TGA结果(见附录A中的图S6),所有SPM膜在300°C时仍保持稳定,表明它们适合高温环境。

SAXS是研究聚合物微观结构的有效方法,可以直接反映嵌段共聚物的微相分离。如图3(d),所有的SAXS曲线都表现出一个宽峰,表明膜形成了具有短程有序的微

域。根据布拉格(Bragg)方程[37],原始Pebax显示出微相分离结构,纳米域尺寸为16.4 nm。随着PEGMEA含量的增加,峰位逐渐右移,强度逐渐降低,表明微相分离结构被破坏。同样,根据WAXD曲线(见附录A中的图S7), $2\theta = 24^\circ$ 处的PA6峰强度逐渐降低。这表明聚PEGMEA对PA6相的结晶行为产生了不利影响,导致SPM膜的结晶度降低,无定形域增加,从而证实了DSC和SAXS的结果。

3.3. SPM膜的结构表征

图4(a)和(b)显示了Pebax膜和SPM膜在3.5 bar和35°C下的纯气分离性能。随着PEGMEA含量从0增加到90%,所有气体的渗透性都显著提高。具体而言, CO_2 的渗透率从原始Pebax膜的100.6 Barrer [$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})^{-1} = 7.5006 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$]提高到SPM-90膜的672.4 Barrer,提高了568%。结合DSC数据,气体渗透性的增加主要归功于自由体积的优化。首先,PEGMEA的引入改变了原始Pebax链的堆积,增强了其运动性。其次,游离的未反应 $-\text{OCH}_3$ 末端基团可作为间隔物,进一步扩大膜的自由体积分数。此外,PEGMEA的环氧乙烷含量高于Pebax,使得 CO_2 溶解过程更加密集。加入PEGMEA后, CO_2/N_2 选择性从44略微升至47, CO_2/H_2 选择性提高了51.8%(至12.9)。

为了说明PEGMEA引入后分离性能发生变化的原因,采用时滞法研究了气体溶解系数和扩散系数。采用归一化研究了PEGMEA含量对气体传输性能的影响[见图4(c)、(d)及附录A中的表S2]。所有气体的溶解度和扩散率均呈上升趋势。结晶聚合物由于结构规整且紧密,通常气体溶解度较低[38]。然而,PEGMEA的引入降低了膜中结晶相的比例,增加了无定形相,从而提高了膜的气体溶解度。此外,由于偶极-四极矩相互作用,膜中环氧乙烷单元的增加提高了膜对 CO_2 的溶解度,最终实现了溶解选择性的提高。气体扩散性通常与聚合物FFV有关。因此,气体扩散率随着PEGMEA含量的增加而增加。值得注意的是,当膜的FFV增加时,动力学直径较大的气体分子受到的影响更大,因此气体扩散系数按照 $\text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{H}_2$ 的顺序增加。这导致 CO_2/H_2 和 CO_2/N_2 扩散选择性分别增加和减少。因此, CO_2/H_2 的选择性显著增加, CO_2/N_2 选择性变化较小。

同时,麦克斯韦(Maxwell)模型被用于估算SPM膜中的气体渗透系数,该模型已被证明在整个均匀分散的组成范围内有效。混合基质膜的渗透系数可用以下公式描述:

表1 Pebax和SPM膜的热性能

Sample	T_g (°C)	PEO phase			PA6 phase	
		T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Pebax	-49.1	—	16.5	27.3	205.5	37.7
SPM-10	-50.6	—	17.4	28.9	205.7	31.8
SPM-30	-53.0	5.2	16.9	30.1	204.9	30.7
SPM-50	-55.1	4.1	15.5	34.6	203.8	27.0
SPM-70	-56.7	4.7	—	37.7	203.8	25.3
SPM-90	-58.5	4.7	—	38.4	201.0	17.0

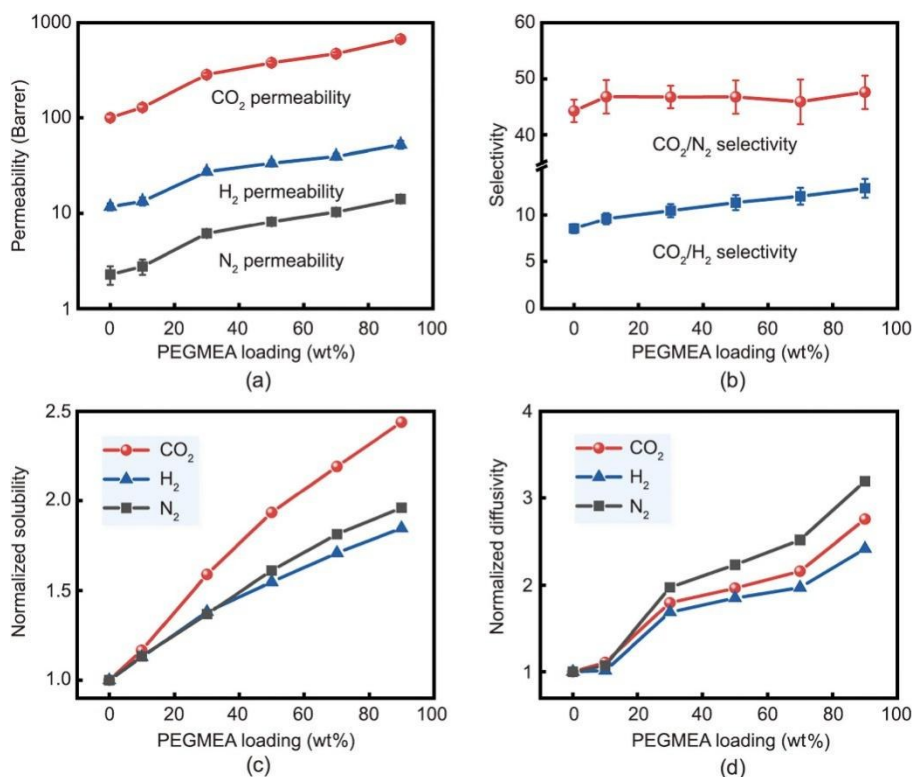


图4. Pebax膜和SPM膜在3.5 bar和35 °C下的气体分离性能。(a) 渗透性[1 Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; (b) 选择性; (c) 归一化溶解系数; (d) 归一化扩散系数。

$$P_b = P_c \frac{P_d + 2P_c - 2\phi(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi(P_c - P_d)} \quad (4)$$

式中, P_b 、 P_c 和 P_d 分别为混合基质膜、聚合物相和填料相的气体渗透系数。填料相的体积分数用 ϕ 表示。其中, P_c 和 P_d 分别为Pebax和聚PEGMEA的本征渗透率。 P_d 的值来自Freeman的研究[35]。图5显示了SPM膜中气体渗透率的实验值和理论值, 观察到实验值和Maxwell模型值之间存在明显偏差, 这可能是因为引入PEGMEA后改变了Pebax基体的结构。尽管该模型仅提供了聚合物共混物渗透性与组成之间联系的粗略估计, 但结果支持气体渗透性的显著提高与添加PEGMEA后膜FFV变化有关的结论。

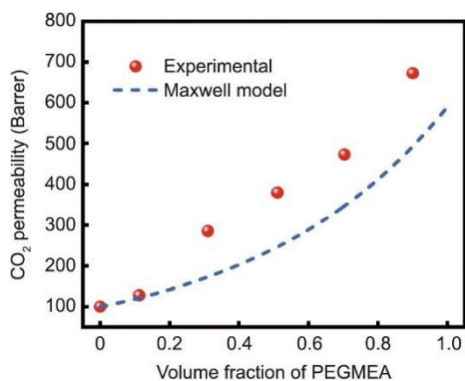


图5. 不同PEGMEA体积分数下CO₂渗透系数变化的实验值和麦克斯韦模型估计值。

为了进一步研究膜的操作稳定性, 进行了压力测试。如图6 (a) 所示, 随着进料压力从3.5 bar增加到20 bar, SPM-90膜的CO₂渗透系数和CO₂/N₂选择性都逐渐增加。因为高压可以促进气体在聚合物中的溶解, 所以CO₂渗透率的增加主要是由于CO₂的溶解性提高。因此, 膜中大量的CO₂会促进聚合物链的运动, 从而增加FFV, 这就是所谓的塑化效应。相反, 由于N₂溶解度低, 塑化效应不会发生, 在高进料压力下膜压缩会导致FFV损失[28], 从而使N₂的渗透系数下降(见附录A中的图S8)。因此, 两者共同导致了CO₂/N₂选择性提高。对于PMEA-70膜, 随着压力的增加, CO₂渗透系数从916.1 Barrer降低到710.3 Barrer。其原因可从附录A中的图S9推断, 线性PEGMEA在压力测试后被挤出, Shin等[39]也报道了这一现象, 并称之为“浸出”(leaching out)效应。因此, 当气体压力从20 bar下降到3.5 bar时, SPM-90膜的分离性能是可逆的, 恢复到了644.7 Barrer; 而PMEA-70膜由于PEGMEA的损失, 性能显著下降到449.3 Barrer。SPM膜在压力测试中性能的提高展现了自聚合结构的重要优势, 该结构允许较高的PEGMEA负载, 同时保持优异的结构稳定性。

工作温度对CO₂渗透率和CO₂/N₂选择性的影响见图6 (b) 和附录A中的图S10。随着温度的升高, 由于分子热

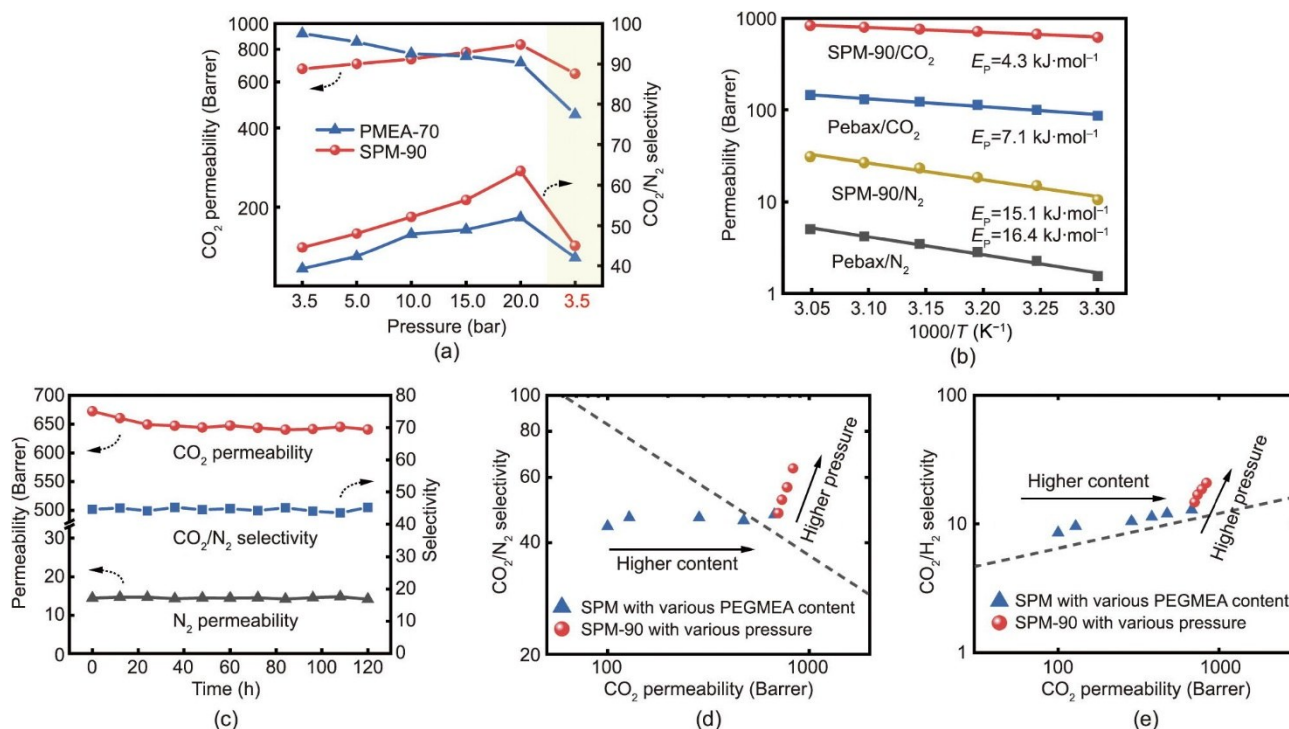


图6. 进料压力 (a) 和温度 (b) 对分离性能的影响。(c) SPM-90膜在3.5 bar和35 °C下连续分离120 h的长期稳定性。(d)、(e) SPM膜的分离性能与分离上限的比较。

运动加剧, 聚合物链的平均动能增强, CO_2 的渗透系数明显提高[40]。然而, 观察到 CO_2/N_2 选择性呈下降趋势, 这与 CO_2 溶解度下降相对应[41]。此外, 活化能通常用于解释膜分离性能的温度依赖性, 这可以用阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation)来描述:

$$P_A = P_{A0} e^{\left(\frac{-E_p}{RT}\right)} \quad (5)$$

式中, P_A 为渗透系数(Barrer); P_{A0} 为指前因子; R 为通用气体常数($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为热力学绝对温度(K); E_p 为活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。计算结果见附录A中的表S3。SPM-90的 CO_2 和 N_2 活化能值都小于原始Pebax膜, 揭示了SPM膜较低的气体渗透能垒。

随后, 研究了SPM-90膜在3.5 bar和35 °C下连续分离120 h的长期稳定性。如图6(c)所示, CO_2 渗透系数在前24 h略有下降, 这可能是由于游离PEGMEA的损失。120 h后, 该值最终稳定在650 Barrer。这个微小的变化对膜的选择性没有显著影响, 表明本研究中SPM膜具有出色的长期稳定性。

图6(d)和(e)将SPM膜的 CO_2/N_2 和 CO_2/H_2 分离性能与Robeson上限进行了比较[47]。随着PEGMEA含量的增加, SPM膜的分离性能逐渐接近分离上限, 当含量超过90%时(即SPM-90膜), 其 CO_2/N_2 气体的分离性能已经超过Robeson上限。对于 CO_2/H_2 分离, 研究表明渗透系数和选择性同时增加, 克服了著名的“trade-off”效应。

此外, 较高的测试压力使膜的性能提高到更高的水平, 这有利于亲 CO_2 膜的实际应用。

最后, 将SPM膜的综合性能与其他Pebax基聚合物共混膜进行了对比(表2)[19–20,24,32,39,42–46]。SPM添加剂的含量高于之前报道的值, 高达90%, 这得益于聚PEGMEA和Pebax链之间充分的缠结。同时, 大量的环氧乙烷单元增加了膜对 CO_2 分子的亲和力, 特别是在塑化效应的驱动下, 与其他聚合物共混膜相比, 具有优越的分离性能。因此, 本研究认为自聚合全聚合物亲 CO_2 膜由于简单的合成策略和优异的性能而更适用于气体分离膜商业化过程。

4. 结论

综上所述, 通过简单的一步法成功制备了具有超稳定性的自聚合SPM膜。与传统膜相比, 该膜由于含有高含量的无定形PEO相, 表现出优异的 CO_2 气体分离性能。聚PEGMEA和Pebax链之间错综复杂的缠结所产生的坚固结构使膜具有优异的力学性能, 并可实现极高的PEGMEA负载量(高达90%)。因此, 分离性能超过了著名的Robeson上限。此外, 良好的结构稳定性使 CO_2 渗透系数在20 bar的高进料压力下得到进一步提高, 高达832 Barrer, CO_2/N_2 选择性高达63.5和 CO_2/H_2 选择性高达20.8。最后,

表2 基于聚合物共混的Pebax复合膜的性能比较

Additive	Content (wt%)	Test condition (bar·°C ⁻¹)	P(CO ₂) (Barrer)	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /N ₂	Ref.
PBE	5	1/35	175.3	—	48.2	[19]
PGP-POEM	40	1/35	236.6	—	38.8	[20]
PEGDME	50	0.3/30	606	15.2	43	[24]
PEG400/POP	1.5/1	1/30	392	—	112	[32]
PEG-MEA/GO	50/0.3	1/35	595	—	55.8	[39]
PEG200	50	0.6/30	151	10.8	47	[42]
PTMEG	80	4/25	245	12	62	[43]
PDMS-PEG	50	4/35	532	10.6	36.1	[44]
L-61	50	5/25	304	—	26	[45]
PDMS-g-POEM	50	1/35	475	—	41.7	[46]
SPM	90	3.5/35	672.4	12.9	47.0	This study
SPM	90	20/35	832	20.8	63.5	This study

PBE: poly(2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4hydroxyphenyl]ethyl methacrylate)-graft-poly(oxyethylene methacrylate); PGP: poly(glycidyl methacrylate-g-polypropylene glycol); POEM: poly(oxyethylene methacrylate); PEGDME: polyethylene glycol dimethyl ether; POP: porous organic polymer; GO: graphene oxide; PT-MEG: Poly(tetramethylene ether) glycol; PDMS: Polydimethylsiloxane; L-61: Pluronic L-61; g: graft

在长达 120 h 的长期稳定性测试中, 气体分离性能的衰减几乎可以忽略不计。这种典型的自聚合结构将有助于提高聚合物的可操作性, 从而实现膜的实际应用, 解决各种能源和环境问题。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金(21878062、21878062、22111530113)、黑龙江省杰出青年自然科学基金(JQ2020B001)、黑龙江头雁团队(HITY-20190033)和哈尔滨工业大学城市水资源与环境国家重点实验室(2020DX02)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Bin Zhu, Shanshan He, Yadong Wu, Songwei Li, and Lu Shao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.016>.

References

- [1] Seneviratne SI, Donat MG, Pitman AJ, Knutti R, Wilby RL. Allowable CO₂ emissions based on regional and impact-related climate targets. *Nature* 2016; 529(7587):477–83.
- [2] Chen X, Fan Y, Wu L, Zhang L, Guan D, Ma C, et al. Ultra-selective molecular-sieving gas separation membranes enabled by multi-covalent-crosslinking of microporous polymer blends. *Nat Commun* 2021;12(1):6140.
- [3] He S, Zhu B, Jiang X, Han G, Li S, Lau CH, et al. Symbiosis-inspired *de novo* synthesis of ultrahigh MOF growth mixed matrix membranes for sustainable carbon capture. *Proc Natl Acad Sci USA* 2022;119(1):e2114964119.
- [4] Pulselli RM, Broersma S, Martin CL, Keeffe G, Bastianoni S, van den Dobbelen A. Future city visions. The energy transition towards carbon-neutrality: lessons learned from the case of Roeselare, Belgium. *Renew Sustain Energy Rev* 2021;137:110612.
- [5] He X. Polyvinylamine-based facilitated transport membranes for post-combustion CO₂ capture: challenges and perspectives from materials to processes. *Engineering* 2021;7(1):124–31.
- [6] Zeng H, He S, Hosseini SS, Zhu B, Shao L. Emerging nanomaterial incorporated membranes for gas separation and pervaporation towards energetic-efficient applications. *Adv Membr* 2022;2:100015.
- [7] Wang Y, Wang X, Guan J, Yang L, Ren Y, Nasir N, et al. 110th anniversary: mixed matrix membranes with fillers of intrinsic nanopores for gas separation. *Ind Eng Chem Res* 2019;58(19):7706–24.
- [8] Liang CZ, Chung TS, Lai JY. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Prog Polym Sci* 2019;97:101141.
- [9] Han W, Zhang C, Zhao M, Yang F, Yang Y, Weng Y. Post-modification of PIM-1 and simultaneously *in situ* synthesis of porous polymer networks into PIM-1 matrix to enhance CO₂ separation performance. *J Membr Sci* 2021;636:119544.
- [10] Zhu B, Jiang Xu, He S, Yang X, Long J, Zhang Y, et al. Rational design of poly(ethylene oxide) based membranes for sustainable CO₂ capture. *J Mater Chem A* 2020;8(46):24233–52.
- [11] Meshkat S, Kaliaguine S, Rodrigue D. Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Sep Purif Technol* 2020;235:116150.
- [12] Liu W, Jiang SD, Yan Y, Wang W, Li J, Leng K, et al. A solution-processable and ultra-permeable conjugated microporous thermoset for selective hydrogen separation. *Nat Commun* 2020;11(1):1633.
- [13] Ebadi Amooghini A, Mashhadikhan S, Sanaeepour H, Moghadassi A, Matsuura T, Ramakrishna S. Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): a new horizon for efficient CO₂ separation. *Prog Mater Sci* 2019;102:222–95.
- [14] He S, Zhu B, Li S, Zhang Y, Jiang X, Hon Lau C, et al. Recent progress in PIM-1 based membranes for sustainable CO₂ separations: polymer structure manipulation and mixed matrix membrane design. *Sep Purif Technol* 2022;284:120277.
- [15] Shen L, Yi M, Japip S, Han C, Tian L, Lau CH, et al. Breaking through permeability–selectivity trade-off of thin-film composite membranes assisted with crown ethers. *AIChE J* 2021;67(6):e17173.
- [16] Deng J, Dai Z, Hou J, Deng L. Morphologically tunable mof nanosheets in mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Chem Mater* 2020; 32(10):

- 4174–84.
- [17] Ma L, Svec F, Lv Y, Tan T. *In situ* bottom-up growth of metal-organic frameworks in a crosslinked poly(ethylene oxide) layer with ultrahigh loading and superior uniform distribution. *J Mater Chem A* 2019;7(35):20293–301.
- [18] Lilleby Helberg RM, Dai Z, Ansaloni L, Deng L. PVA/PVP blend polymer matrix for hosting carriers in facilitated transport membranes: synergistic enhancement of CO₂ separation performance. *Green Energy Environ* 2020;5(1):59–68.
- [19] Lee JH, Park CH, Jung JP, Kim JH, Kim JH. Dual-phase all-polymeric membranes with graft copolymer filler for CO₂ capture. *Chem Eng J* 2018;334:939–47.
- [20] Kim NU, Park BJ, Park MS, Park JT, Kim JH. Semi-interpenetrating polymer network membranes based on a self-crosslinkable comb copolymer for CO₂ capture. *Chem Eng J* 2019;360:1468–76.
- [21] Yang X, Martinson ABF, Elam JW, Shao L, Darling SB. Water treatment based on atomically engineered materials: atomic layer deposition and beyond. *Matter* 2021;4(11):3515–48.
- [22] Brinkmann T, Lillepär J, Notzke H, Pohlmann J, Shishatskiy S, Wind J, et al. Development of CO₂ selective poly(ethylene oxide)-based membranes: from laboratory to pilot plant scale. *Engineering* 2017;3(4):485–93.
- [23] Lau CH, Liu S, Paul DR, Xia J, Jean YC, Chen H, et al. Silica nanohybrid membranes with high CO₂ affinity for green hydrogen purification. *Adv Energy Mater* 2011;1(4):634–42.
- [24] Yave W, Car A, Peinemann KV. Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation. *J Membr Sci* 2010;350(1–2):124–9.
- [25] Quan S, Tang YP, Wang ZX, Jiang ZX, Wang RG, Liu YY, et al. PEG-embedded PEO membrane developed by a novel highly efficient strategy toward superior gas transport performance. *Macromol Rapid Commun* 2015;36(5):490–5.
- [26] Li F, Zhang C, Weng Y. Preparation and gas separation properties of triptycene-based microporous polyimide. *Macromol Chem Phys* 2019;220(10):1900047.
- [27] Yan L, Yang X, Zhao Y, Wu Y, Motilhaletsi Moutloali R, Mamba BB, et al. Bio-inspired mineral–hydrogel hybrid coating on hydrophobic pvdf membrane boosting oil/water emulsion separation. *Separ Purif Technol* 2022;285:120383.
- [28] Jiang X, He SS, Li SW, Bai YP, Shao L. Penetrating chains mimicking plant root branching to build mechanically robust, ultra-stable CO₂-philic membranes for superior carbon capture. *J Mater Chem A* 2019;7(28):16704–11.
- [29] Zhang C. Synthesis and characterization of bis(phenyl)fluorene-based cardo polyimide membranes for H₂/CH₄ separation. *J Mater Sci* 2019;54(14):10560–9.
- [30] Hong H, Gao L, Zheng Y, Xing X, Sun F, Liu T, et al. A path of multi-energy hybrids of concentrating solar energy and carbon fuels for low CO₂ emission. *ES Energy Environ* 2021:1–7.
- [31] Pellessier J, Gang Y, Li Y. A sustainable synthesis of nickel–nitrogen–carbon catalysts for efficient electrochemical CO₂ reduction to CO. *ES Mater Manuf* 2021;13:66–75.
- [32] He R, Cong S, Xu S, Han S, Guo H, Liang Z, et al. CO₂-philic mixed matrix membranes based on low-molecular-weight polyethylene glycol and porous organic polymers. *J Membr Sci* 2021;624:119081.
- [33] Wang W, Sun J, Zhang Y, Zhang Y, Hong G, Moutloali RM, et al. Mussel-inspired tannic acid/polyethyleneimine assembling positively-charged membranes with excellent cation permselectivity. *Sci Total Environ* 2022;817:153051.
- [34] Shi F, Sun J, Wang J, Liu M, Yan Z, Zhu B, et al. Mxene versus graphene oxide: investigation on the effects of 2D nanosheets in mixed matrix membranes for CO₂ separation. *J Membr Sci* 2021;620:118850.
- [35] Lin H, Wagner E, Swinnea J, Freeman B, Pas S, Hill A, et al. Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers. *J Membr Sci* 2006;276(1–2):145–61.
- [36] Zhang C, Li P. Preparation and gas separation properties of spirobichroman-based polyimides. *Macromol Chem Phys* 2018;219(16):1800157.
- [37] Magana S, Sudre G, Gouanvé F, Cousin F, Espuche E. Influence of the film-forming process on the nanostructuring of Pebax®/1-ethyl-3-methylimidazolium triflate ionic liquid: consequences on the thermal, mechanical, gas, and water transport properties. *J Polym Sci, B, Polym Phys* 2017;55(10):778–88.
- [38] Reijerkerk SR, Wessling M, Nijmeijer K. Pushing the limits of block copolymer membranes for CO₂ separation. *J Membr Sci* 2011;378(1–2):479–84.
- [39] Shin JE, Lee SK, Cho YH, Park HB. Effect of PEG-MEA and graphene oxide additives on the performance of Pebax®1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation. *J Membr Sci* 2019;572:300–8.
- [40] Kim JH, Ha SY, Lee YM. Gas permeation of poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) copolymer. *J Membr Sci* 2001;190(2):179–93.
- [41] Liu J, Zhang S, Jiang D, Doherty CM, Hill AJ, Cheng C, et al. Highly polar but amorphous polymers with robust membrane CO₂/N₂ separation performance. *Joule* 2019;3(8):1881–94.
- [42] Car A, Stropnik C, Yave W, Peinemann KV. PEG modified poly(amide-*b*-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation. *J Membr Sci* 2008;307(1):88–95.
- [43] Rabiee H, Ghadimi A, Abbasi S, Mohammadi T. CO₂ separation performance of poly(ether-*b*-amide6)/PTMEG blended membranes: permeation and sorption properties. *Chem Eng Res Des* 2015;98:96–106.
- [44] Reijerkerk SR, Knoef MH, Nijmeijer K, Wessling M. Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): combining their advantages into efficient CO₂ gas separation membranes. *J Membr Sci* 2010;352(1–2):126–35.
- [45] Didden J, Thür R, Volodin A, Vankelecom IFJ. Blending PPO-based molecules with Pebax MH 1657 in membranes for gas separation. *J Appl Polym Sci* 2018;135(27):46433.
- [46] Kim SJ, Jeon H, Kim DJ, Kim JH. High-performance polymer membranes with multi-functional amphiphilic micelles for CO₂ capture. *Chem Sus Chem* 2015;8(22):3783–92.
- [47] Robeson LM. The upper bound revisited. *J Membr Sci* 2008;320(1–2):390–400.