

P25 杂化炭膜的制备及其气体分离性能

孙美悦¹, 李 琳^{1,2}, 张萍萍¹, 徐家家¹, 郁焦竹¹, 王同华^{1,2}

(大连理工大学 化工学院, 1. 精细化工国家重点实验室 炭材料研究室; 2. 膜科学与技术研究开发中心, 大连 116024)

摘 要: 通过在炭膜前驱体中添加纳米二氧化钛-P25 粒子制备了 P25 杂化炭膜, 并采用 TG、SEM、TEM、XRD、气体渗透性能测试等表征方法探讨添加 P25 纳米粒子对杂化炭膜的热解过程、微观结构及气体渗透性能的影响。结果表明, P25 纳米粒子的加入提高了聚合物膜的热稳定性; P25 粒子因团聚形成一定的堆积间隙并与炭基体形成了界面孔隙。气体渗透性能测试表明, P25 的引入显著地提高了气体渗透通量, 并随添加量增加提高而更加明显, 气体选择性略有降低, 分离机理仍以分子筛分为主; 炭化终温的提高可以显著增加气体选择性, 但气体渗透性有所降低。当 P25 添加量为 20wt%, 炭化终温为 700℃ 时, 所制备的杂化炭膜其 H₂、CO₂、O₂、N₂、CH₄ 气体渗透性分别为 1769.2、1558.6、410.2、55.5 和 26.8 Barrer。

关 键 词: 炭膜; 气体分离; 杂化炭膜; 二氧化钛

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Gas Separation Performance of P25 Hybrid Carbon Membranes

SUN Mei-Yue¹, LI Lin^{1,2}, ZHANG Ping-Ping¹, XU Jia-Jia¹, YU Jiao-Zhu¹, WANG Tong-Hua^{1,2}

(1. Carbon Research Laboratory, State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. R&D Center of Membrane Science, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: P25 hybrid carbon membranes were prepared by adding the commercial P25 particles into the precursor. Effects of P25 particles on the pyrolysis, carbon structure and gas separation performance of hybrid carbon membranes were characterized by means of TG, SEM, TEM and XRD. The results indicate that the thermal stability of polymer precursor is improved by the incorporation of P25 particles. Gas separation performances of hybrid carbon membrane are greatly improved with the addition of P25 particles due to the accumulate voids formed by the agglomeration of P25 particles and interfacial pores formed between P25 particles and carbon matrix. Molecular sieve mechanism is still conformed in the gas separation of hybrid carbon membranes. Gas permeability increases and gas selectivity remains with the increase of P25 loading. And the gas permeability reduces and gas selectivity increases as final carbonization temperature rises. The permeabilities of H₂, CO₂, O₂, N₂ and CH₄ are 1769.2, 1558.6, 410.2, 55.5, 26.8 Barrer, respectively, for the hybrid carbon membrane prepared with 20wt% P25 loading and at 700℃ carbonization temperature.

Key words: carbon membrane; gas separation; hybrid carbon membrane; titanium dioxide

近年来, 在气体分离领域, 膜分离方法以其结构简单, 能耗低, 操作方便等优点得到了迅速的发

展。膜分离方法的核心在于分离膜材料, 传统的聚合物分离膜材料由于气体渗透通量较低, 不能在较

收稿日期: 2012-05-16; 收到修改稿日期: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(20776024, 20976021, 20836006, 21176036); 国家 863 计划项目(2009AA03Z215, 2012AA03A611)
National Natural Science Foundation of China (20776024, 20976021, 20836006, 21176036); 863 Program (2009AA03Z215, 2012AA03A611)

作者简介: 孙美悦(1987—), 女, 硕士研究生。通讯作者: 王同华, 教授。E-mail: wangth@dlut.edu.cn

高温使用, 容易塑化等缺点阻碍了其在实际分离过程中的广泛应用。炭膜是将聚合物材料经惰性氛围炭化后^[1], 得到的以碳元素为主的含有丰富孔隙结构的炭基膜材料。研究表明, 炭膜的气体渗透性较前驱聚合物材料提高 1~3 个数量级, 气体选择性也有较大提高(针对小分子气体)^[2-3], 并且热稳定性好, 无塑化现象, 是一种极有发展前景的气体分离膜材料。炭膜的孔道尺度在极微孔量级, 主要通过分子筛分机理进行气体分离, 其气体渗透性虽然高于聚合膜, 但较实际应用仍具有一定差距。近年来, 研究者通过引入硅氧烷、PVP 等易分解聚合物来提高炭膜的孔隙率^[4-5], 或者对前驱体进行溶胀处理以增加分子链间距离来改善炭膜的孔隙结构, 以及炭化后氧化扩孔^[6]等方法, 对炭膜的孔隙结构进行调控, 进一步提高炭膜的气体渗透性能。本研究组将沸石、介孔炭、碳纳米管等多孔材料引入到炭膜中^[7-12], 通过共混在炭膜中形成界面孔, 增加和改善炭膜的孔隙结构, 在提高炭膜的气体渗透性能方面也取得良好的效果。

研究表明, 掺杂材料的粒度越小, 相同质量含量下, 形成的界面表面积越大, 气体渗透系数提高得也越多^[11]。本研究选用已批量生产, 容易获得的纳米二氧化钛-P25 为添加物, 以 PMDA-ODA 型聚酰胺酸为前驱体聚合物, 制备 P25 杂化炭膜, 考察添加纳米 P25 粒子对炭膜气体渗透性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

PMDA-ODA 型聚酰胺酸(PAA), 天津天缘电工材料有限公司生产, 冷藏保存; P25, 德固萨公司, 平均粒径 25 nm; DMAc(N, N-二甲基乙酰胺), 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司生产。测试所用的 H₂、CO₂、O₂、N₂、CH₄ 等均为高纯气体(99.9999%), 大连化物所气体站提供。

1.2 P25 杂化炭膜的制备

分别称取 0.189、0.4、0.635、0.9 g P25 粉末于 DMAc 中, 经超声波分散 1 h, 形成均相分散溶液后, 各加入 15 g 固含量为 24% 的聚酰胺酸溶液, 经机械搅拌 2 h, 静置脱泡后, 用玻璃棒将溶液在玻璃板上铺展成薄膜, 置于 40℃ 水平恒温台上干燥 24 h。所得干燥薄膜中 P25 的质量分数分别为 5%、10%、15% 和 20%。将薄膜剪成 φ5 cm 的圆片, 在 Ar 气氛下, 置于管式炭化炉中按照一定程序升温炭化^[11]。得到的炭膜样品置于干燥器中储存备用。

1.3 杂化炭膜的表征

使用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 TGA/SDTA851e 型热重分析仪对聚合物薄膜作热失重测试, 分析炭化过程中失重规律; 使用日本理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪分析炭膜的炭层结构; 使用 FEI 公司 NOVANanoSEM 450 型高分辨扫描电镜(SEM)及 Philips Tecnai GZ 20 的高倍透射电镜(TEM)观察炭膜中 P25 颗粒与炭层的复合情况; 并通过自行研制的气体渗透性能测试系统表征 P25 杂化炭膜的气体渗透性能。

气体渗透性能测试采用恒压力变体积法^[12]。装置流程如图 1 所示:

气体渗透系数及选择性通过以下公式计算:

$$P = \frac{F}{A \cdot \Delta p / L} \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

其中, P : 气体渗透系数, Barrer [$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; F : 渗透气体的流量, $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{min}$; A : 样品膜有效面积, cm^2 ; Δp : 样品膜上下两侧分压差, cmHg ; L : 膜厚度, cm ; $\alpha_{A/B}$: 气体 A 和 B 的选择性。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 2 是 PAA 及 P25 杂化 PAA 膜的热失重及热失重速率曲线。由图可知, PAA 在 300℃ 以前有较大失重, 这是由于薄膜内残余溶剂的脱除及亚胺化过程中 PAA 发生脱水反应转变成聚酰亚胺(PI)的缘故。在 300~500℃ 范围内 PI 失重量很小, 表现出了良好的热稳定性。从 500℃ 开始, 失重量加快, 570℃

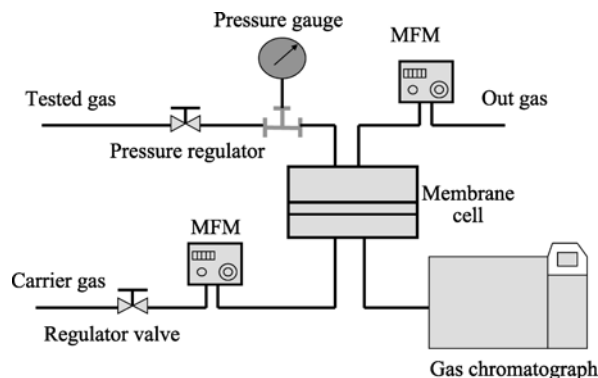


图 1 恒压力变体积法气体渗透性能测试装置图

Fig. 1 Gas permeability test instrument by constant pressure-variable volume method

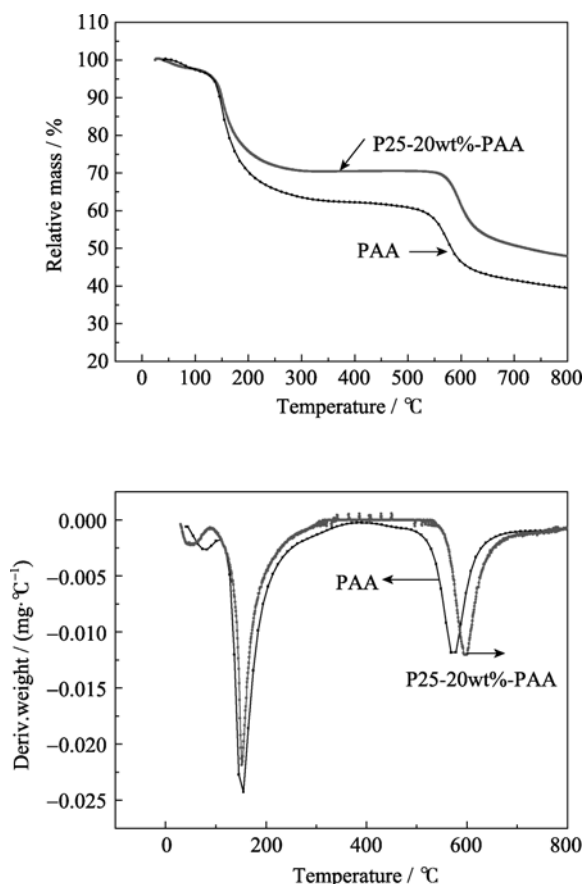


图2 聚酰胺酸及P25杂化膜的热失重曲线图

Fig. 2 Thermal gravimetry curves of polyamic acid film and P25 hybrid polyamic acid film

时失重速率达到最大值。主要是因为此期间PI发生了热解及缩聚成炭反应^[13],包括链分解、环化、芳构化等反应释放出 H_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 、 NO 及 CH_4 等气体,形成孔隙结构,并进一步转化形成芳香族平面网络结构。而对于P25杂化PAA膜,在约550℃发生热解,在600℃达到失重速率峰值,明显地高于聚合物膜,表明P25纳米粒子的加入提高了膜的热稳定性,并对杂化膜的热解炭化过程及炭膜孔结构的形成产生影响。这是因为P25纳米粒子的加入,分散在PAA分子链的周围,限制了聚合物网络结构中分子链和链段间的运动,使玻璃化温度升高,提高了热稳定性及分解温度。并有利于缓和杂化膜的炭化过程,形成更发达的孔隙结构,进一步提高杂化炭膜的气体渗透性能。

2.2 XRD 分析

图3为纯炭膜及P25杂化炭膜的XRD图谱。纯炭膜在 $2\theta=24^\circ$ 左右的宽强衍射峰为炭微晶(002)面的特征峰,反映了炭层间距的大小,说明炭膜的炭结构主要是乱层炭结构;在 43° 左右的弱衍射峰是炭微晶(100)面的衍射峰,该峰的出现及强度反映

了炭微晶的形成及尺寸的大小。由Bragg和Scherrer方程^[12]可以计算出炭膜炭层间距 $d_{(002)}$ 值、炭微晶厚度 L_c 和炭微晶尺寸 L_a ,分别为0.396、1.14和5.82 nm。P25杂化炭膜中纳米二氧化钛在炭化后以金红石相和锐钛矿相混合存在^[14],但以金红石相为主;在添加P25后,(002)面衍射峰的强度降低,可能是因为P25粒子的存在影响了无定形炭衍射峰的强度。

图4是不同炭化温度下杂化炭膜的XRD图谱。可以看出,随炭化温度升高,二氧化钛衍射峰强度增加,颗粒的结晶度增大;同时炭层(002)面衍射峰强度增加,说明炭膜的炭母体中形成的炭微晶数量增多,炭层间距变小,炭结构致密度增加。

2.3 形貌分析

炭膜是一种多孔膜,是由乱层炭结构中炭微晶无序堆积形成的超微孔及炭层间距所形成的极微孔构成的。图5给出纯炭膜和杂化炭膜断面的SEM照片。其中黑色基底为炭基体,白色颗粒是添加的P25

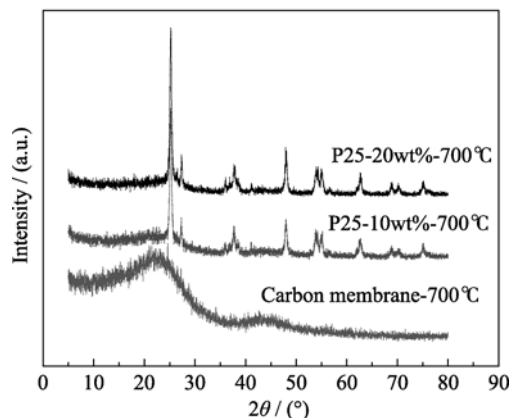


图3 不同浓度P25杂化炭膜XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of P25 hybrid carbon membrane with different P25 loadings

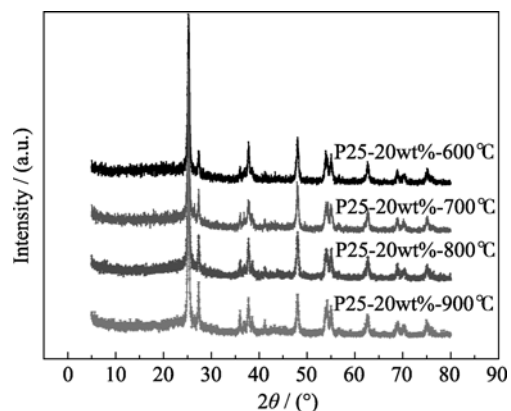


图4 不同炭化终温P25杂化炭膜XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of P25 hybrid carbon membrane carbonized at different temperatures

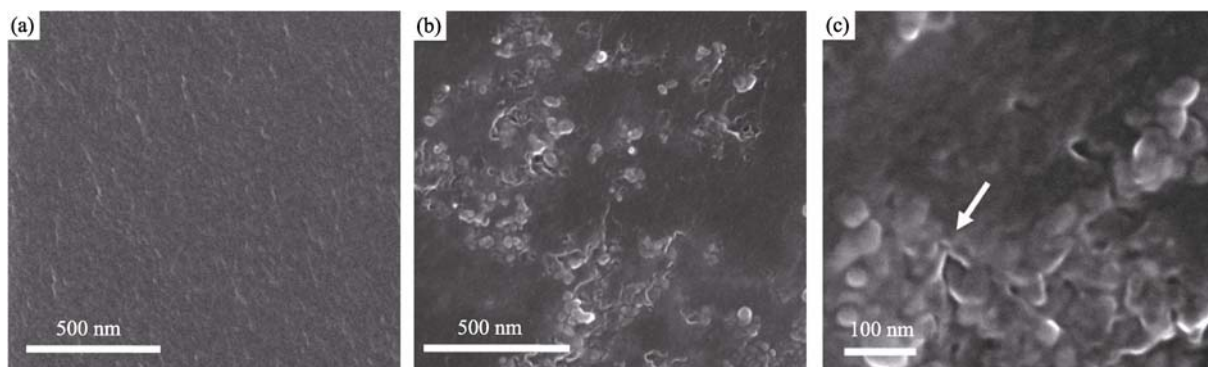


图 5 杂化炭膜断面 SEM 照片

Fig. 5 Cross sectional SEM images of P25 hybrid carbon membrane

(a) Pure carbon membrane; (b) 20wt% P25 loading; (c) Magnification of 20wt% P25 loading. Arrow shows gap formation

纳米颗粒。由图可知, 纯炭膜内部只有致密炭层; 而杂化炭膜内部 P25 颗粒或小聚集体均匀地分散在炭基体内。放大图 5(c)显示, P25 颗粒间的堆积形成了间隙, 这些间隙相较于炭层间的孔隙大得多(图 5(c)中箭头处)。堆积间隙的引入丰富了炭膜的孔隙结构, 为气体渗透提供了通道, 降低了气体通过炭膜的阻力, 因此, 添加无机掺杂物后, 气体渗透通量会显著增加。

图 6 为 P25 纳米粒子及 P25 杂化炭膜的 TEM 照片。可以看出, P25 粒径为 25 nm 左右, 主要呈团聚态分散; 杂化炭膜中 P25 与炭层复合良好, 从箭头处可以看出除了 P25 颗粒间的堆积间隙以外, P25 与炭母体间存在一定的界面间隙。这是由于 P25 与聚合物间的相分离所形成的间隙, 在炭化后成为界面孔隙。这些界面孔隙增加了炭膜内部的超微孔的数量及孔体积, 减少了气体渗透阻力, 有利于提高炭膜的气体渗透通量。炭基体的 TEM 照片表明炭膜的炭结构为无序乱层炭结构。

2.4 P25 添加量对炭膜气体分离性能的影响

图 7 为不同 P25 添加量对杂化炭膜的气体分离

性能的影响。可以看出, 加入 P25 纳米粒子明显地提高了炭膜气体渗透性能, 并随着 P25 添加量的增加, 气体渗透通量提高更加显著(图 7(a)), 而气体选择性则略有降低或者不变(图 7(b))。当 P25 添加量为 20%时, H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 的气体渗透通量分别为 1769.2、1558.6、410.2、55.5 和 26.8 barrer, H_2/CO_2 、 O_2/N_2 、 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的选择性分别为 1.14、7.4、58.1 和 28.1。这表明 P25 的加入所形成的界面孔隙与堆积间隙丰富了炭膜的孔结构, 形成更多的气体传质通道, 减少气体扩散阻力, 提高了炭膜的气体渗透性能。同时, 气体在膜中的渗透是逐步通过孔隙和炭层的过程, 所以, 并未损失气体选择性。这从另一个角度说明, 所增加的界面孔隙与堆积孔隙并未完全连通, 构成大孔缺陷, 从而保证了炭膜良好的气体分离性能。

2.5 炭化终温对炭膜气体分离性能的影响

炭化终温是炭膜制备中的重要影响因素^[15]。由 XRD 的分析可知, 随炭化终温的提高, 聚合物热解所形成的乱层炭结构会进一步致密化, 炭层间距降低, 碳微晶尺寸增加, 炭基体的孔隙率降低, 这将

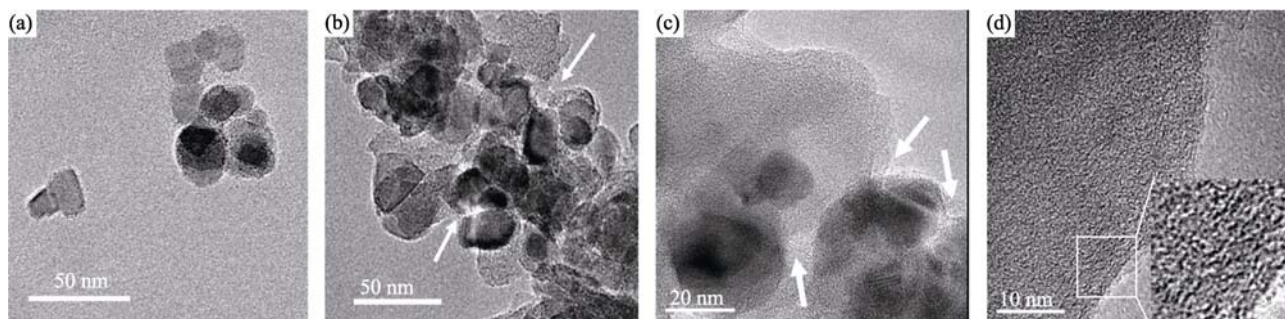


图 6 杂化炭膜 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of P25 particles and P25 hybrid carbon membrane

(a) P25 particles, (b, c) P25 hybrid carbon membrane with 20wt% P25 loading. Arrows show the piled pores between P25 particles and interfacial pores between P25 and carbon matrix, respectively, (d) carbon matrix in P25 hybrid carbon membrane

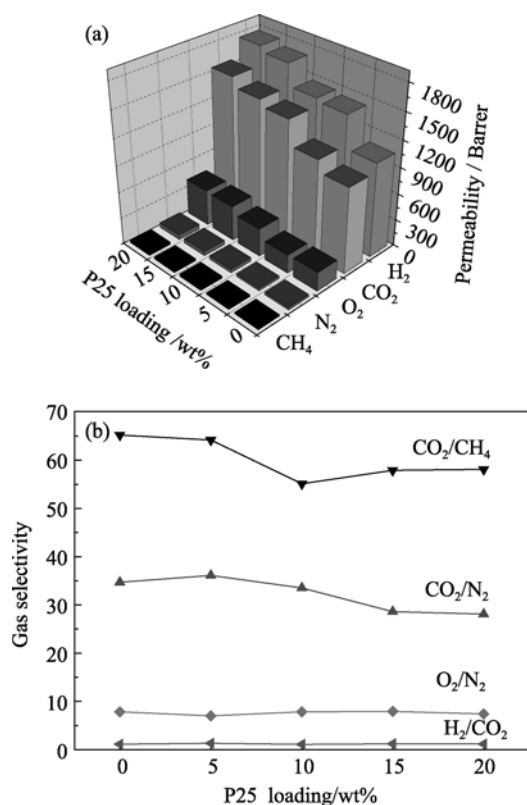


图7 不同P25添加量杂化炭膜气体分离性能

Fig. 7 Gas separation performance of carbon membrane with different P25 loadings

(a) Gas permeability; (b) Gas selectivity

导致气体渗透性能的变化。图8是P25含量为20wt%，炭化终温为600~900℃的杂化炭膜的气体分离性能。由图8(a)可见，随分子动力学直径的增加，炭膜的气体渗透通量均逐渐减小，说明P25杂化炭膜的分离机理依然遵循分子筛分机理。随着炭化终温的提高，炭膜的气体渗透通量逐渐下降，而气体选择性不断提高(图8(b))。900℃炭化时H₂、CO₂、O₂、N₂、CH₄的气体渗透通量分别为447.6、387.4、72.5、7.5、0.6 Barrer；H₂/CO₂、O₂/N₂、CO₂/N₂、CO₂/CH₄的选择性分别为0.86、9.7、51.6、929.2。而600℃炭化膜中分子动力学直径为0.33 nm的CO₂渗透量高于动力学直径为0.289 nm的H₂。这是因为600℃炭化时，热分解反应已基本结束，但芳环缩合反应进行得较为缓慢，此时形成的炭层结构较为疏松，层间孔隙相对较大，炭膜内可能存在一定量的含氮类官能团容易吸附偶级矩相对较大的CO₂分子，增加了CO₂在膜孔内的浓度，导致CO₂的气体渗透通量高于氢气。对于700℃以上制备的炭膜，因炭层间距的减小，炭结构更加致密，使CO₂在孔道表面的吸附性降低。因此，它们的气体渗透通量均随分子动力学直径的增加而减小，表现了分子筛分的功能。

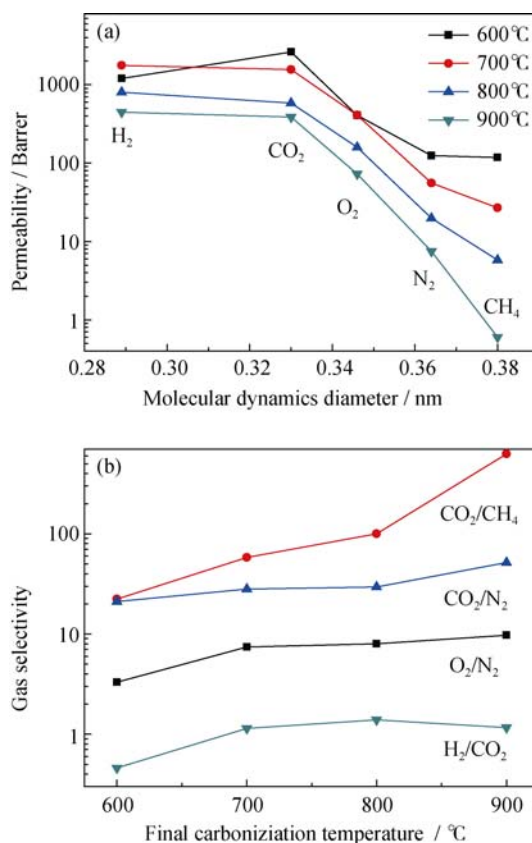


图8 不同炭化终温P25杂化炭膜气体分离性能

Fig. 8 Gas separation performance of P25 hybrid carbon membrane with different carbonization temperatures

(a) Gas permeability; (b) Gas selectivity

3 结论

本研究制备了P25杂化气体分离炭膜，可以在保持炭膜气体选择性的前提下，有效地增加炭膜的气体渗透通量，改善气体渗透性能。通过对杂化炭膜的微结构及气体渗透性能进行表征，得出以下结论：

1) 纳米粒子P25的引入，提高了PAA膜在炭化过程中的热稳定性和热分解温度，减缓了炭化过程的进行；

2) P25添加到炭膜中，其颗粒间形成堆积间隙，颗粒与炭基体间形成一定的界面孔隙，可以显著增加气体渗透通量，同时保持气体选择性；

3) 随着提高P25添加量，气体渗透性能增加，气体选择性略有降低；

4) 通过炭化温度可以调节杂化炭膜的气体渗透性能，炭化温度提高，炭结构变得更加致密。气体渗透性能降低，气体选择性增加。其中600℃炭化得到的炭膜由于孔隙较高而具有表面扩散的性质，CO₂的通量高于H₂，而700℃以上炭化得到的炭膜

则表现了分子筛分的功能。

参考文献:

- [1] Hagg M B, Lie J A, Lindbrathen A. Carbon molecular sieve membranes, a promising alternative for selected industrial applications. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 2003, **984**: 329–345.
- [2] Suda H, Haraya K. Gas Permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101(20)**: 3988–3994.
- [3] Anshu S G, Koros W J. Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000, **174(2)**: 177–188.
- [4] Tin P S, Xiao Y C, Chung T S. Polyimide-carbonized membranes for gas separation: structural, composition, and morphological control of precursors. *Sep. & Pur. Re.*, 2006, **35(1)**: 285–318.
- [5] Lee L L, Tsai D S. Synthesis and permeation properties of silicon-carbon-based inorganic membrane for gas separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40(2)**: 612–616.
- [6] Kusakabe K, Yamamoto M, Morooka S. Gas permeation and micropore structure of carbon molecular sieving membranes modified by oxidation. *J. Membr. Sci.*, 1998, **149(1)**: 59–67.
- [7] LI Lin, WANG Tong-Hua, CAO Yi-Ming, *et al.* Physica design, preparation and functionalization of carbon membranes for gas separation. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(5)**: 449–456.
- [8] WANG Nan, WANG Tong-Hua, LI Lin, *et al.* Fabrication and gas separation properties of zeolite Y/carbon hybrid membranes. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2009, **23(1)**: 126–130.
- [9] Liu Q L, Wang T H, Qiu J S, *et al.* A novel carbon/ZSM-5 nanocomposite membrane with high performance for oxygen/nitrogen separation. *Chem. Comm.*, 2006, **6(11)**: 1230–1232.
- [10] ZHAO Xuan-Ying, WANG Tong-Hua, LI Lin, *et al.* Polyimide/Fe₃O₄-carbonized membranes for gas separation. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(1)**: 47–52.
- [11] Liu Q L, Wang T H, Guo H C, *et al.* Controlled synthesis of high performance carbon/zeolite T composite membrane materials for gas separation. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **120(3)**: 460–466.
- [12] 刘庆岭. 功能炭膜的设计、制备及其气体分离性能. 大连: 大连理工大学博士论文, 2008.
- [13] Lua A C, Su J C. Structural changes and development of transport properties during the conversion of a polyimide membrane to a carbon membrane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113(1)**: 235–242.
- [14] WU la-Ying, LI Chang-Jiang. The synthesis of nano-TiO₂ powder by Sol-Gel method and the phase transformation. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **18(4)**: 399–403.
- [15] Steel K M, Koros W J. Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties. *Carbon*, 2003, **41(2)**: 253–266.