

## 气体分离炭膜的结构设计、制备及功能化

李琳<sup>1</sup>, 王同华<sup>1</sup>, 曹义鸣<sup>2</sup>, 邱介山<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院 材料化工系 精细化工国家重点实验室 炭素材料实验室, 大连 116012;  
2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023)

**摘要:** 气体渗透性低、机械强度差是炭膜产业化道路上的两大难题. 研究发现, 根源在于炭膜的蠕虫状孔道结构与均质炭膜的特有性质. 为了解决炭膜渗透性低的问题, 通过选择适宜的聚合物前驱体的分子结构与空间构型结合填充纳米粒子为功能基团等手段, 实现对炭膜蠕虫状孔结构有效地调控与重新构建. 在保证高选择性的条件下, 不仅使炭膜的气体渗透性能提高了 2 个数量级以上, 而且还使炭膜对某些气体具有较高分离选择性的功能化效果. 为了改善炭膜的机械强度, 将自主研发的廉价煤基炭膜支撑体与前驱体相复合, 采用简单的制膜工艺, 制备得到复合性能好、气体分离性能高的复合炭膜.

**关键词:** 炭膜; 功能化; 气体分离; 复合炭膜

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Physical Design, Preparation and Functionalization of Carbon Membranes for Gas Separation

LI Lin<sup>1</sup>, WANG Tong-Hua<sup>1</sup>, CAO Yi-Ming<sup>2</sup>, QIU Jie-Shan<sup>1</sup>

(1. Carbon Research Laboratory, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Materials Science and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** Two challenges faced by carbon membrane for application on commercial scale are its low permeability and poor mechanical strength. And it is attributed to the vermiform pore structures and special characteristics of carbon membranes. In order to solve these problems, methods such as choosing the precursors with suitable chemical structure and space mould, incorporating nano-size functional groups into precursors are employed to effectively change and improve the vermiform pore structures of carbon membranes and enhance the gas permeabilities of carbon membranes. The results indicate that the gas permeabilities of hybridized function carbon membranes are increased by 2 orders in magnitude without reducing the gas selectivity obviously. Besides, some functional carbon membranes have also revealed higher gas selectivity for some gases such as CO<sub>2</sub>. The coal-based composite carbon membranes with high gas permselectivity are developed by dip-coating the precursors on the cheap coal-based supports invented by ourselves to improve the mechanical strength of carbon membranes.

**Key words:** carbon membrane; functionalization; gas separation; composite carbon membrane

炭膜是由含炭物质经高温热解炭化所制成的一种新型炭基膜材料. 与聚合物气体分离膜相比, 炭膜具有丰富的、可区分气体分子的纳米级微孔结构, 对分子尺度相近的小分子气体具有很强的选择渗透能力. 此外, 炭膜还具有良好的耐高温、高压、耐腐蚀等

特性<sup>[1-3]</sup>, 是一种有发展潜力与应用前景的新型膜材料, 被称为“最有希望实现大面积工业化生产的高性能气体分离膜”<sup>[4]</sup>. 自上世纪 60 年代炭膜问世以来, 众多研究人员对炭膜进行了大量有针对性的研究, 取得了许多突破性的进展. 然而到目前为止, 炭膜仍然

收稿日期: 2009-07-01 收到修改稿日期: 2009-12-16

基金项目: 国家自然科学基金面上与重点项目(20776024, 20976021, 20836006); 国家 863 项目(2009AA03Z215)

作者简介: 李琳(1982-), 女, 博士研究生. E-mail: Lindalee121@126.com

通讯联系人: 王同华, 教授. E-mail: wangth@chem.dlut.edu.cn

主要局限于实验室内的研究,不能付诸产业化应用.回溯几十年来炭膜的发展历程,不难发现存在于炭膜产业化应用道路上的两大挑战.

尽管炭膜对小分子气体具有非常高的分离选择性,其气体渗透能力也比有机聚合物膜高出1~2个数量级,但是气体渗透通量与分离选择性之间的矛盾仍然没有解决.就实际应用而言,炭膜的渗透性能仍然较低,性价比不高.因此,克服渗透通量与选择性的矛盾,制备出高通量、高分离性的“双高”炭膜,是炭膜产业化应用的挑战之一.其次,按结构划分,炭膜可以分为均质炭膜与复合炭膜<sup>[5]</sup>.均质炭膜的机械性能较差,不具备产业化应用的价值.如何得到强度高、气体分离性能优异的复合炭膜,是炭膜产业化道路上的第二个挑战.

从上世纪九十年代开始,大连理工大学炭素研究室围绕炭膜制备过程中所涉及的科学问题和关键技术,从研究炭膜孔结构形成机制与炭膜分离性能的内在联系出发,对炭膜前驱体、支撑体、均质炭膜、复合炭膜以及炭膜功能化等方面进行了深入系统地研究,取得了一系列的研究成果.

## 1 “双高”炭膜的制备与研究

从图1可以看出,炭膜具有“蠕虫”状孔隙结构,孔径为0.3~0.5nm,它构成了气体在炭膜中的渗透通道.虽然这种独特的孔结构能够提高气体在炭膜中的选择渗透,但是也明显地降低了气体的渗透速率.所以,要研究开发“双高”气体分离炭膜,首先必须研究炭膜的孔结构形成机制,并以此为依据,对孔结构进行针对性调控.调孔的手段包括:对聚合物结构的优化、选择更适宜的制膜工艺、添加功能基团扩充与改善气体渗透通道,并使其功能化等.

### 1.1 炭膜前驱体的研究

炭膜是由无数炭微晶无序堆积而成的多孔炭基

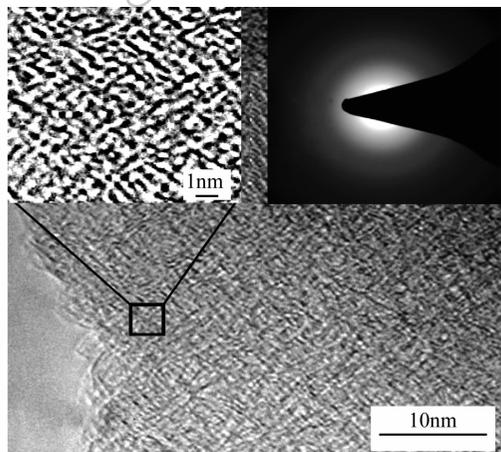


图1 均质炭膜的透射电镜照片(蠕虫状孔结构)<sup>[6]</sup>

Fig.1 TEM images of unsupported carbon membrane<sup>[6]</sup>

膜材料.其整体炭结构为无定形的乱层石墨结构,具有近程有序、远程无序的结构特征.炭膜的孔隙结构是由超微孔(炭微晶的无序堆积产生的间隙)与极微孔(炭层之间的间隙)构成的.前者对气体在炭膜中的渗透能力起决定性作用,而后者则主导炭膜对气体的分离选择性.炭膜的孔结构形态取决于炭膜前驱体的化学结构、组成以及炭膜的制备工艺条件.因此,选择适宜的前驱体化学结构是制备高性能炭膜的前提;在此基础上进一步优化制备工艺条件,调控炭膜的孔结构,则是成功制备“双高”炭膜的重要步骤.

适宜的炭膜前驱体应该具有热稳定性好,残炭量高,自由体积分数大,分子链堆积密度小、分子结构存在一定刚性等特点<sup>[7-9]</sup>.为了选择适宜的前驱体结构,本课题组考察了不同的聚合物作为炭膜前驱体的适用性;研究了聚合物的不同化学结构在炭化过程中化学结构的变化规律,探讨了聚合物的化学结构与所形成炭膜的炭结构、孔结构的内在联系及对炭膜气体分离性能的影响,揭示了气体分离炭膜孔结构形成机制.

#### 1.1.1 PMDA-ODA 型聚酰亚胺(PI)、HQDPA-ODA 型聚酰亚胺(PEI)

聚酰亚胺(PI)是一类环链化合物,最早是由 Bogert 和 Renshaw 在 1906 年合成的.聚酰亚胺具有优良的热稳定性和化学稳定性,同时又具有高的渗透性和选择性,是目前研究最多、性能最好的炭膜前驱体材料.1997 年,Suda 等<sup>[7]</sup>在 1000℃炭化 Kapton 型聚酰亚胺薄膜得到了 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离系数高达 36 的高分离性能炭膜.Lee 等<sup>[3]</sup>选用三种在二胺单元中具有不同数量甲基基团的聚酰亚胺为前驱体制备出炭膜,并分别测量前驱体的密度、自由体积和玻璃化转变温度,研究了它们对炭膜气体分离性能的影响.Chung 等<sup>[9]</sup>采用四种不同化学结构的聚酰亚胺,研究了前驱体的化学性质与炭膜结构和气体分离性能的关系.研究表明,较低的炭化温度下,制备高渗透性的炭膜应选用分子链中带有不稳定侧基的前驱体;而在高的炭化温度下,制备高选择性的炭膜应选用带有共面芳环的线性聚合物.

本课题组首先采用了 PI 及衍生物 PEI 为前驱体材料制备炭膜,研究探讨了得到炭膜的气体分离性能如表 1 所示,可以看出,两种炭膜均具有较高的气体分离选择性,而 PEI 比 PI 具有更高的气体渗透能力.结合两种聚合物的结构差异、热解机理、制得炭膜的孔结构,进一步分析了作为炭膜前驱体的 PI 和 PEI 之间性能的同异.

PEI 和 PI 都是非平面分子结构,它们的分子链具有较大的自身扭曲变形趋势,从而具有较大的刚性和自由体积分数.从结构上来说,两种聚合物具有相同的二胺结构,但是 PEI 的二酐中多了一个对苯二酐,

使得分子链产生较大的扭曲,并且使左、右两侧的苯环结构分别向内外两个面弯曲,从而具有较大的自由体积分数,有利于提高炭膜的渗透性。

图2为真空400℃预处理得到的PI、PEI热失重微分(DTG)曲线图。可以看出,在PEI中苯二醚键的作用下,PEI的起始失重温度比PI低,失重量大,900℃时得到残炭量要比PI低;因而使得PEI在热解炭化后会形成密度较小的碳结构,孔隙相对发达的孔结构,因此,PEI基气体分离炭膜表现出较高的气体渗透能力和分离选择性<sup>[12,14]</sup>。

### 1.1.2 聚醚砜酮(PPESK)

尽管聚酰亚胺可以制备出高性能的气体分离炭膜,但是较高的制造成本限制了其大规模产业化应用。选择廉价的炭膜前驱体是炭膜产业化应用的关键。PPESK是大连理工大学自主开发的高性能膜材料,具有相对较低的价格。PPESK是由砜基和酮基构成的共聚体,分子链有较大的扭曲和伸张趋势,分子链两端形成了垂直于中间链段的丁字形;所以具有较高的FFV和刚性,更低的分子堆积密度。因此,从分子结构上看,PPESK是比较理想的炭膜前驱体材料<sup>[15]</sup>,而且可根据砜段和酮段对PPESK的FFV、刚性及密度等性质的贡献不同,通过改变砜酮比(S/M)来调节PPESK的性质,调控和构建炭膜的孔隙结构。为此,本课题组以PPESK为前驱体开展了相关炭膜的系统研究工作。通过研究不同砜酮比的PPESK在热解炭化过程中化学结构的变化规律,探讨了PPESK基炭膜的炭结构、孔结构的形成过程;前驱体的化学结构对得到的PPESK基炭膜的微观结构和气体渗透性的影响。发现随着PPESK化学结构中砜酮比的提高,PPESK的热稳定性和刚性显著提高。PPESK的分子链刚性与其选择性之间遵循一般无定型玻璃态聚合物的关系,即分子链刚性越大,膜的选择性越高<sup>[16]</sup>。随着砜酮比的增大,聚合物膜的自由体积分数和分子链间距增大,聚合物膜的渗透性增强。热解后得到的炭膜的气体分离性能基本保留了这种变化趋势,因此,可以从该前驱体的化学结构和性质出发,预

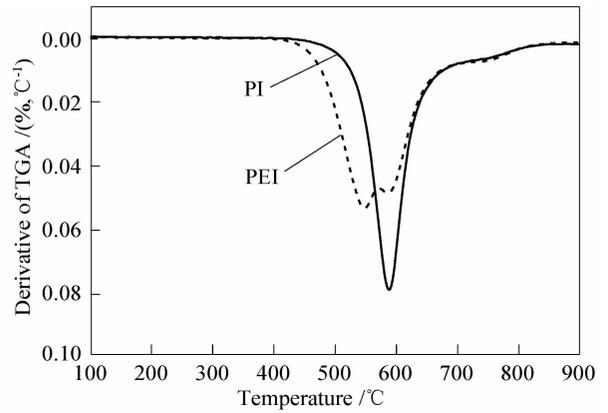


图2 PI和PEI的热失重速率曲线<sup>[6]</sup>

Fig. 2 DTG curves of PI and PEI<sup>[6]</sup>

测和调控炭膜的孔结构和气体分离性能<sup>[17]</sup>。

表1给出了两种PPESK产品(中试产品与实验室合成产品)所制备的PPESK基炭膜的气体分离性能。可以看出,采用中试产品制备的气体分离炭膜,在保持较高的分离选择性的情况下,炭膜的气体渗透通量较高,这可能是由于中试产品中含有少量小分子链段聚合物,在热解炭化过程中析出起到造孔作用,提高了炭膜的气体渗透通量<sup>[18]</sup>。可见,采用价格相对低廉的PPESK为炭膜前驱体材料可以制备出气体分离性能比较优异的炭膜。

### 1.1.3 聚糠醇(PFA)

PFA是一种廉价的热固性聚合物,具有较高的残炭量和难石墨化的炭结构,是炭膜制备中比较理想的前驱体材料。然而PFA本身的成膜性较差,不易制成均质膜,通常用于制备复合膜。在聚糠醇基炭膜研究中,比较突出的是Foley研究组。他们以商品化的聚糠醇为前驱体材料。在早期的研究中,Foley等<sup>[19]</sup>在多孔的不锈钢支撑体上采用喷涂技术制备炭膜,得到的O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的分离系数可达到4。Foley等<sup>[20-21]</sup>还采用超声波沉积法,使聚合物溶液能够均匀地分布在支撑体上。通过超声波沉积法制备出的炭膜重复性较好,O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分离系数最大可达到30。Wang等<sup>[22]</sup>采用蒸汽沉积聚合(VDP)制备聚糠醇基炭膜。VDP制备的

表1 PI膜与均质炭膜的气体渗透性和理想分离系数(测定温度25℃)

Table 1 Gas permeability and selectivity of PI and unsupported carbon membranes (25℃)

Sample	Permeability /Barrer*				Ideal selectivity		
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PI <sup>[10]</sup>	4.420	3.500	0.160	0.038	116.3	92.1	4.2
PI-Carbon <sup>[11]</sup>	253.00	158.00	12.00	0.81	312.5	195.1	14.9
PEI-Carbon 700℃ <sup>[12]</sup>	1077.00	742.00	109.00	7.66	140.7	96.9	14.2
PEI-Carbon 850℃ <sup>[12]</sup>	228.00	246.00	65.10	2.01	113.2	122.4	32.4
PPESK in pilot plant-Carbon <sup>[13]</sup>	1016.0	710.0	188.0	13.9	73.1	51.1	13.5
PPESK in lab-Carbon <sup>[13]</sup>	118.00	85.00	10.80	0.68	266.1	171.7	24.6

\* 1Barrer = 1 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg)

炭膜与浸涂法制备的炭膜相比,对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  具有较高的选择性,但  $\text{CO}_2$  的渗透性较低。

商业化产品 PFA 一般聚合度大、粘度高,直接成膜效果差,若要制性能良好的复合炭膜,通常需要加入大量溶剂稀释,并要多次重复涂覆-炭化制膜过程,制备工艺比较繁琐.为简化 PFA 基复合炭膜的制备工艺,本课题组从 PFA 的合成出发,采用新型催化剂,在温和条件下合成了聚合度可控的低粘度 PFA,利用该 PFA 在煤基炭管支撑体上经过一次涂覆就可以制备出分离性能良好复合炭膜<sup>[23]</sup>.此外,本课题组还采用不同的催化剂制备了不同结构的 PFA,探讨了 PFA 在热解炭化过程中的化学结构及炭结构的变化规律,研究了 PFA 的分子结构与炭膜气体分离性能之间的内在联系<sup>[24]</sup>.从表 2 的气体分离性能数据可以看出,采用两种不同催化剂合成的低粘度 PFA 作为制膜液,在煤基炭管上涂膜制备的复合炭膜均表现出良好的气体分离性能,其中 PFA-catalyst B 制备的复合炭膜的气体渗透通量小于 PFA-catalyst A 所制备的炭膜,而分离选择性的规律则相反.其原因是两种催化剂合成的 PFA 化学结构不同,前者的化学结构稳定性差,容易发生热分解反应,释放出更多的小分子气体,得到的炭膜残炭量较低,孔隙结构比较发达。

## 1.2 炭膜的功能化

通过调控设计聚合物前驱体的结构,可以制备具有丰富超微孔的炭膜.但是受炭膜“蠕虫状”孔结构的限制,气体在炭膜中的渗透通量和选择性无法摆脱气体分离膜中普遍存在的矛盾.因此,要制备同时具有高渗透量与高选择性的“双高”炭膜,必须对气体在炭膜中的渗透通道进行进一步的调控。

为此,从炭膜的孔结构出发,通过在聚合物中融合具有特殊功能的无机纳米粒子或规则有序孔道结构的分子筛等功能基团,利用它们规则的孔道,纳米粒子的界面和尺度效应,在介微观层面上调控和重新构建炭膜的超微孔尺度与分布,并使其功能化,来提高炭膜的气体渗透能力.所制备得到复合炭膜被称为杂化功能炭膜.其制备过程示意图如图 3 所示。

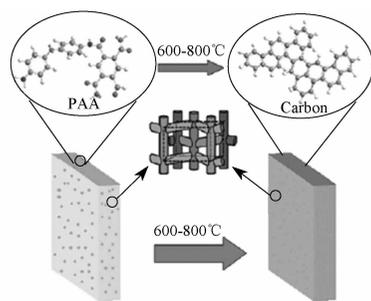


图 3 杂化功能炭膜的制备过程示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 3 The fabrication process of hybridized function carbon membranes<sup>[27]</sup>

如前所述,纯炭膜具有独特的蠕虫状孔隙结构,气体在炭膜中的“渗透通道”(孔道)窄而冗长,“分离关卡”密而不疏,使得纯炭膜对气体表现出较高的分离选择性,较小的渗透能力.在杂化炭膜中,引入的功能基团如纳米粒子或分子筛与炭的母体形成了包裹结构或双连续的互穿网络结构.功能基团的界面和尺度效应,使炭母体与功能基团之间因微相分离形成了大量的具有纳米尺度的微相界面,即炭膜的超微孔道.这些微相界面的形成增加了气体在炭膜中的“渗透通道”,加上功能基团如分子筛本身所具有的规则孔通道,改变和缩短了气体分子在炭膜中的渗透扩散路径和距离,从而提高了气体的渗透通量.由于功能基团均匀分散在炭母体中,炭结构中的炭层间隙即炭膜的极微孔仍然是控制杂化功能炭膜气体分离选择性的关键因素,如图 4(a)所示.但如果功能基团的掺杂量太高,则有可能在炭膜母体内形成功能基团连续相产生连续通孔,使炭膜的气体选择性有一定的降低,如图 4(b)所示.而功能粒子的尺度及分散程度也对功能炭膜的气体分离选择性有很大的影响.因此,为了保证在提高炭膜的气体渗透通量的同时保持炭膜分离选择性基本不变,必须有效地控制功能基团的掺杂量、粒子的尺度及分散程度等工艺条件,以此调控功能炭膜所形成的微相界面尺度和分布,保证在杂化功能炭膜中“大通道”与“小关卡”交错存在,使掺杂的功能基团产生的超微孔不能成为连续的通孔而减低炭膜的气体分离选择性<sup>[26]</sup>。

表 2 复合炭膜的气体渗透分离性能

Table 2 Gas separation performance of composite carbon membranes

Sample	Permeation rate/ $(\times 10^{-10}, \text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa})$					Selectivity			
	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2/\text{N}_2$	$\text{CO}_2/\text{N}_2$	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$
Tubular PFA-carbon/catalyst A <sup>[24]</sup>	211.0	19.3	13.9	1.4	0.7	146.5	13.4	9.7	26.6
Tubular PFA-carbon/catalyst B <sup>[24]</sup>	130.00	11.70	4.70	0.40	0.09	347.0	31.4	12.5	134.0
Tubular PFA-carbon1 <sup>[20]</sup>	6.10	-	0.56	0.02	-	178.0	-	30.0	-
Tubular PPESK-carbon <sup>[14]</sup>	75.20	14.80	6.63	1.82	-	104.3	21.8	13.7	-
Plate PAA-carbon <sup>[25]</sup>	456.0	88.7	49.9	4.8	-	94.3	18.3	10.3	-
Tubular PFA-carbon2 <sup>[21]</sup>	25.60	1.87	6.20	1.24	0.04	20.6	1.5	5.0	45.1

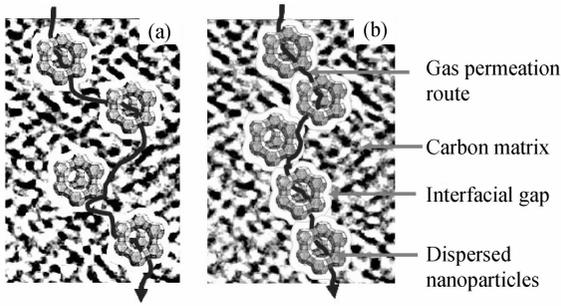


图4 杂化功能炭膜气体渗透路径示意图

Fig.4 The gas permeation routes in hybridized function carbon membranes

表3给出了本课题组以纳米粒子如  $\text{TiO}_2$ , 微孔分子筛如 4A、ZSM-5、Y 型、T 型, 介孔分子筛如 SBA-15、MCM-48, 介孔炭 CMK-3 等为功能基团, 分别采用溶胶-凝胶法、超声波分散辅助共混法等把它们掺混到炭膜前驱体中, 制备得到的功能炭膜的气体分离性能. 如表3所示, 各种杂化功能炭膜的气体渗透系数较均质炭膜都有大幅度的提高, 但它们的气体分离选择性则有不同程度的降低. 这是因为引入的功能基团在粒子尺度、形态、掺入量及混合方式上有所不同. 研究表明, 功能基团的颗粒尺度越小, 相应的功能炭膜的气体渗透通量越大, 分离选择性越高, 如 ZSM-5 的颗粒尺度为 20 ~ 30nm, 其渗透通量和选择性都比较高, 而 4A 和 SBA-15 的颗粒尺度分别为  $2\mu\text{m}$  和  $1\mu\text{m}$ , 所以它们的气体渗透通量和分离选择性都相对较小. 这是因为颗粒尺度较小的功能基团, 加入相同的掺杂量, 其粒子的数量较多, 产生的界面(超微孔)量大, 界面尺度较小, 所以制备得到的功能炭膜的气体通量

大, 选择性高. 此外, 分子筛的孔道形式对所制备的功能炭膜的气体渗透能力也有很大的影响. 具有三维孔道分子筛如 MCM-48 比二维孔道的分子筛如 SBA-15 所制备的功能炭膜的气体渗透能力大. 某些功能杂化炭膜还会对特定的气体表现出特殊的渗透分离作用, 例如由于  $\text{TiO}_2$  与 T 型分子筛对  $\text{CO}_2$  具有较强的吸附性能, 所制备的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  和 T/C 杂化功能炭膜对  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的分离选择性均比其他功能炭膜的高, 特别是混合气体, 因存在着气体分子在通过膜时相互之间的“竞争”现象<sup>[28]</sup>, 尺寸较大的气体分子在竞争透过膜时处于劣势不容易透过膜层, 其混合气的分离选择性被进一步提高.

## 2 复合炭膜的制备

均质炭膜因机械强度差, 一般仅用于实验室中研究炭膜的结构性能. 将炭膜前驱体溶液涂覆到支撑体上制备复合炭膜是改善炭膜机械强度的重要手段<sup>[29]</sup>.

Acharya 等<sup>[19]</sup>在不锈钢支撑体的表面, 用喷涂聚糠醇的方法成膜, 炭化制备了纳滤炭膜. Shiflett 等<sup>[20]</sup>采用超声波沉积成膜法在多孔不锈钢管上负载聚糠醇, 在氮气保护下炭化制得纳米孔级支撑炭膜. Wang 等<sup>[22]</sup>在三氧化二铝管内负载聚糠醇制备支撑炭膜. Fuertes 等<sup>[29]</sup>用浸渍涂层技术将酚醛树脂涂敷在支撑体陶瓷管内部, 在真空下经  $700^\circ\text{C}$  炭化, 制备了分子筛炭膜. 若在炭化之后, 在  $300\sim 400^\circ\text{C}$  的空气中氧化, 则可得到吸附-选择炭膜.

表3 PI 炭膜与杂化功能炭膜的气体渗透性和分离系数(测定温度  $25^\circ\text{C}$ )Table 3 Gas permeabilities and selectivities of hybridized function carbon membranes ( $25^\circ\text{C}$ )

Sample	Permeability/Barrer					Selectivity			
	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2/\text{N}_2$	$\text{CO}_2/\text{N}_2$	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$
$\text{SiO}_2/\text{C}$ <sup>[10]</sup>	3530	1107	293	54	-	65.3	20.5	5.4	-
$\text{TiO}_2/\text{C}$ <sup>[10]</sup>	5263	3039	520	62	23.0	84.8	48.9	8.4	132.0
4A/C <sup>[10]</sup>	2700	1968	646	75	-	36.0	26.2	8.6	-
Beta /C <sup>[10]</sup>	2313	1567	277	32	-	72.6	49.2	8.7	-
ZSM-5/C700 $^\circ\text{C}$ <sup>[27]</sup>	5399	3020	671	59	-	91.5	51.2	11.4	-
ZSM-5/C600 $^\circ\text{C}$ <sup>[27]</sup>	1078	984	431	30	-	36.0	33.0	14.4	-
Y/C <sup>[11]</sup>	2280	1022	501	32	-	71.0	31.8	15.6	-
T/C <sup>[28]</sup>	4230	1773	486	37	13.0	113.7	44.7	13.1	136.0
T/C(M*) <sup>[28]</sup>	-	1532	347	23	8.6	-	-	15.0	178.0
SBA-15/C <sup>[10]</sup>	1807	1410	246	37	14.5	49.0	38.0	6.7	97.0
SBA-15/C (M) <sup>[10]</sup>	-	1618	292	34	9.5	-	-	8.6	170.0
MCM-48 /C <sup>[10]</sup>	3838	2508	527	64	25.0	60.0	39.2	8.2	100.3
MCM-48 /C (M) <sup>[10]</sup>	-	2358	758	67	17.0	-	-	11.0	139.0
MCNTs/C <sup>[10]</sup>	4461	3465	718	101	-	44.0	34.2	7.1	-
CMK-3/C <sup>[10]</sup>	4319	2224	548	64	-	68.0	35.0	8.6	-

M\* : Mixed-gas permeability;  $n(\text{O}_2):n(\text{N}_2) = 21:79$ ;  $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4) = 50:50$ ; the others are pure gas permeabilities

支撑体的选择对制备复合炭膜十分重要. 适宜的支撑体应具有发达、均一的孔隙结构, 较高的机械强度, 对前驱体有良好的亲和作用, 并且还应该具有较低廉的制备成本和价格. 文献中普遍采用的复合炭膜支撑体主要是酚醛树脂基炭管、多孔石墨板与管、不锈钢烧结板与管、陶瓷微滤或超滤膜等, 均具有较高的制造成本和价格, 所制备的复合炭膜尽管具有较高的气体渗透选择性, 但其性价比无法与聚合物膜竞争. 为了降低支撑体的制备成本, 本课题组以资源丰富, 价格低廉的煤炭作为原料, 制备管状与平板状煤基炭膜支撑体<sup>[24-25, 30]</sup>. 与其它支撑体相比, 煤基炭膜支撑体具有孔结构发达、孔尺寸可控, 与前驱体的复合效果好等特点, 并且制备工艺简单, 重复性好, 成本低廉. 其孔结构特性如表4所示, 结构形态如图5所示. 可以看到, 制备的管状和平板支撑体的孔隙结构

表4 煤基炭膜支撑体的孔结构性质

Table 4 Pore structure characteristics of coal based supports

Support	Average pore size/ $\mu\text{m}$	Porosity /%	Maximum pore diameter / $\mu\text{m}$
Tube <sup>[30]</sup>	0.10-0.52	42.4-53.4	0.95-0.78
Plate <sup>[25]</sup>	0.23-0.38	27.6-40.3	1.70-0.48

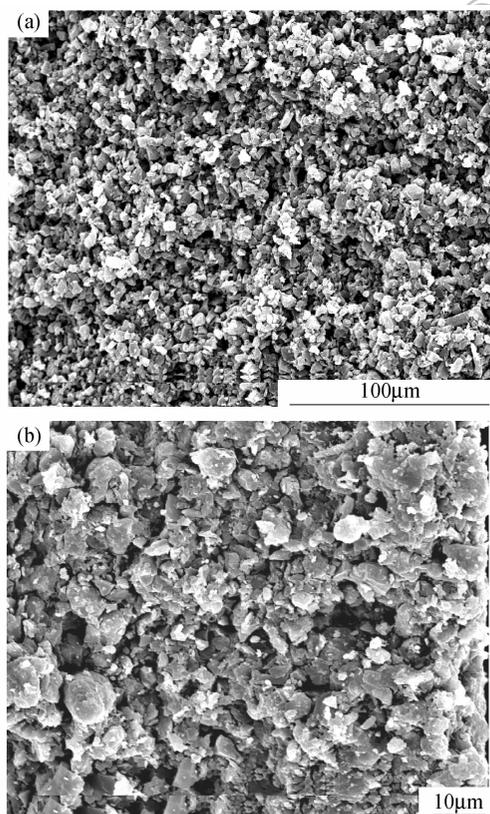


图5 煤基炭膜支撑体的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of coal-based supports

(a) Cross section of coal-based carbon tube<sup>[30]</sup>; (b) Cross section of coal-based carbon plate<sup>[25]</sup>

都非常发达, 孔径比较均匀, 煤粉颗粒间基本呈现连续无界面, 结合牢固, 致密性好.

表2给出了分别以 PPEsk、PFA、PAA 等聚合物为炭膜前驱体, 采用浸渍法和旋转涂覆法, 制备的管状和平板煤基复合炭膜的气体分离性能. 可以看出, 所制备的复合炭膜均具有良好的气体渗透性和分离选择性. 图6给出了复合炭膜的复合效果和表面形态. 可以看出, 复合炭膜由支撑体和分离层两部分构成. 二者结合紧密, 没有剥离和龟裂, 支撑体以大孔为主, 分离层平整致密, 厚度大约4~5 $\mu\text{m}$ , 保证了气体的分离选择性.

### 3 炭膜的分离机理与性能的评价

图7描述了炭膜的气体渗透系数与气体分子动力学直径间的关系. 气体分子在纯炭膜和功能炭膜中的渗透系数随着气体分子尺寸的增大而降低, 这一变化趋势通常被认为具有“分子筛分”的分离特征. 可见, 炭膜对气体分子的分离机理一般基于“分子筛分”机理. 炭膜由此也被称为“分子筛炭膜”.

Robeson 曲线通常被用于评价一个气体分离膜的气体分离性能及其潜在的商业应用价值. 图8给出了本课题组制备的纯炭膜与功能的 Robeson 曲线. 可以看出, 所制备炭膜的气体分离性能已远远地超过了

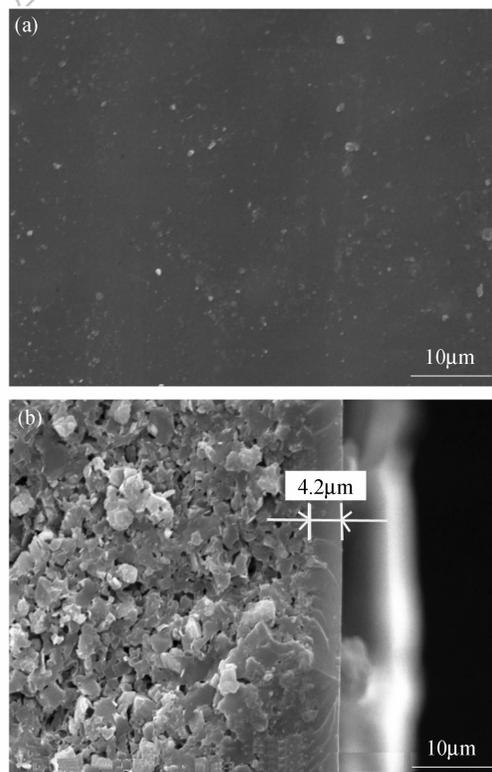


图6 煤基复合炭膜的扫描电镜照片<sup>[25]</sup>

Fig. 6 SEM images of coal-based composite carbon membranes<sup>[25]</sup>

(a) Surface; (b) Cross section

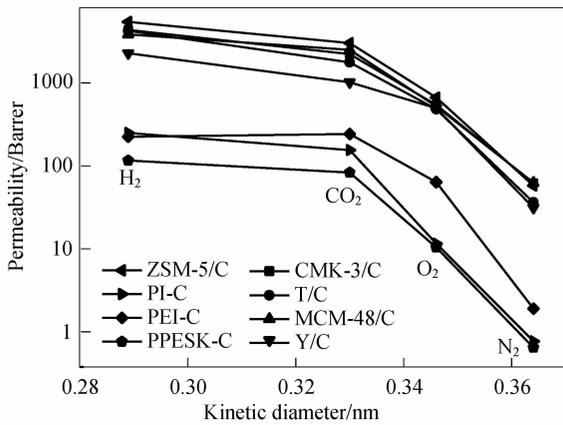


图7 炭膜中气体渗透系数与分子动力学直径的关系  
Fig.7 The relationship curves between permeabilities in carbon membranes and kinetic diameters of gas molecules

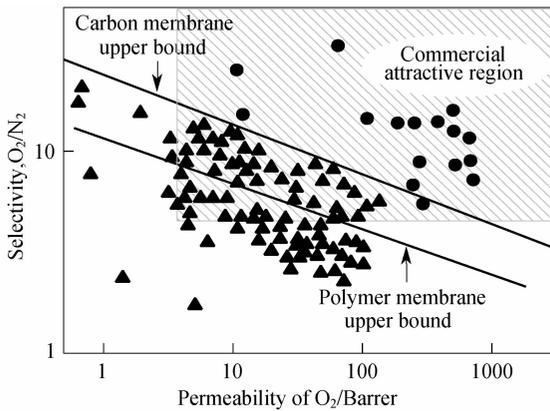


图8 炭膜的气体分离性能  
Fig.8 Gas separation properties of carbon membranes

聚合物膜的 Robeson 上限,并且绝大部分也超过了目前所制备炭膜的 Robeson 上限,位于 Robeson 所期望的具有商业应用价值的区域,表明本课题组制备的炭膜和功能炭膜有商业化应用的潜力。

## 4 结束语

炭膜是一种新颖的炭基膜材料,它把炭材料的优点(丰富的极微孔结构、均一的孔径分布)与膜材料的优势有机融合为一体,展示出较好的气体渗透能力和分离选择性,是替代现有气体分离技术的重要技术。近年来,大连理工大学针对炭膜产业化应用所面临的关键性问题如气体渗透性低、机械强度差等开展了系统的研究工作,取得了一些突破性成果。今后,本课题组将依托自主研发的炭膜制备技术,努力探索具有产业化前景的高性能气体分离炭膜,早日实现炭膜的产业化应用。

致谢 感谢为本职工作提供 PPESK 的大连理工大学蹇锡高教授以及提供 PEI 的长春应化所的丁孟贤研究员。

## 参考文献:

- [1] 朱桂茹,王同华,李家刚,等. 聚醚砜酮薄膜在炭化过程中化学结构的变化. 炭素技术,2002,121(4): 22-27.
- [2] Kim Y K, Park H B, Lee Y M. Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties. *J. Membr. Sci.*, 2004,243(1):9-17.
- [3] Park H B, Jung C H, Kim Y K, et al. Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imide siloxane) the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases. *J. Membr. Sci.*, 2004, 235(1/2):87-98.
- [4] 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.
- [5] Saufi S M, Ismail A E. Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. *Carbon*, 2004, 42(2):241-259.
- [6] 张兵. 分子筛炭膜的制备、微结构及气体分离性能. 大连:大连理工大学博士论文, 2007.
- [7] 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.
- [8] Singh-Ghosal A, Koros W J. Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000, 174(8): 177-188.
- [9] Xiao Y, Chung T S, Chang M L, et al. Structure and properties relationships for aromatic polyimides and their derived carbon membranes experimental and simulation approaches. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(40): 18741-18748.
- [10] 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.
- [11] 王楠,王同华,李琳,等. Y型沸石/炭杂化膜的制备及其气体分离性能. 高校化学工程学报, 2009, 23(1): 126-130.
- [12] 王同华,呼立红,刘庆岭,等. 预氧化处理对聚醚砜胺基炭膜结构与气体分离性能的影响. 新型炭材料, 2008, 23(03):264-258.
- [13] 刘诗丽. 聚醚砜酮基气体分离炭膜的制备及改性研究. 大连:大连理工大学博士论文, 2008.
- [14] Zhang B, Wang T H, Zhang S, et al. Preparation and characterization of carbon membranes made from poly(phthalazinone ether sulfone ketone). *Carbon*, 2006, 44(13): 2764-2769
- [15] 蹇锡高,孟跃忠,郑海滨,等. 含二氮杂萘结构的聚醚砜及制备法. 中国, C08G75/23 CN93109180.2, 1995.02.01.
- [16] Zhang B, Wang T H, Liu S L, et al. Structure and morphology of microporous carbon membrane materials derived from poly(phthalazinone ether sulfone ketone). *Micro. Mesopor. Mater.*, 2006, 96(1/2/3): 79-83.
- [17] Liu S L, Wang T H, Liu Q L, et al. Gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes derived from novel poly(phthalazinone ether sulfone ketone). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(3): 876-880.
- [18] Zhang B, Wang T H, Wu Y H, et al. Preparation and gas permeation of composite carbon membranes from poly(phthalazinone ether sulfone ketone). *Sep. Purif. Tech.*, 2008, 60(3): 259-263.

- [19] Acharya M, Foley H C. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. *J. Membr. Sci.*, 1999, **161**(1/2):1-5.
- [20] Shiflett M B, Foley H C. Ultrasonic deposition of high-selectivity nanoporous carbon membranes. *Science*, 1999, **285** (5435): 1902-1905.
- [21] Shiflett M B, Foley H C. On the preparation of supported nanoporous carbon membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000, **179** (1/2):275-282.
- [22] Wang H T, Zhang L, Gavalas G R. Preparation of supported carbon membranes from furfuryl alcohol by vapor deposition polymerization. *J. Membr. Sci.*, 2000, **177**(1/2):25-31
- [23] Song C W, Wang T H, Wang X Y, *et al.* Preparation and gas separation properties of poly (furfuryl alcohol) based-C/CMS composite membranes. *Sep. Purif. Tech.*, 2008, **58** (3): 412-418.
- [24] 王秀月, 王同华, 宋成文, 等. (WANG Xiu-Yue, *et al*) 前驱体分子结构对聚糠醇基碳膜微结构及气体分离性能的影响. 高等学校化学学报(Chem. Res. Chinese U.), 2007, **28**(6):1143-1146.
- [25] 郑青春. 平板复合碳膜的制备及其气体分离性能. 大连: 大连理工大学硕士论文, 2008.
- [26] 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. Commun.*, 2006 (11): 1230-1232.
- [27] Liu Q L, Wang T H, Liang C H, *et al.* Zeolite married to carbon: a new family of membrane materials with excellent gas separation performance. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(26): 6283-6288.
- [28] 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. *Micro. Mesopor. Mater.*, 2009, **120** (3): 460-466.
- [29] Fuenes A B, Centeno T A. Preparation of supported carbon molecular sieve membranes. *Carbon*, 1999, **37**(4):679-684.
- [30] 宋成文. 煤基碳膜的制备、孔结构调控及应用. 大连: 大连理工大学博士论文, 2006.