

## PMDA-ODA 型聚酰亚胺炭/碳纳米管杂化膜的制备 及气体分离性能研究

宋成文<sup>1</sup>, 姜大伟<sup>2</sup>, 李 琳<sup>2</sup>, 孙美悦<sup>2</sup>, 王同华<sup>2</sup>

(1. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连 116026; 2. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室炭素研究室, 大连 116012)

**摘 要:** 针对现有气体分离炭膜存在的渗透速率低等问题, 提出并设计在 PMDA-ODA 型聚酰亚胺前驱体中掺杂碳纳米管, 经高温热解后制备炭/碳纳米管杂化膜。分别采用透射电镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)和气体渗透实验对炭/碳纳米管杂化膜的微观结构和分离性能进行表征。实验结果表明, 在 PMDA-ODA 型聚酰亚胺前驱体中掺杂碳纳米管后, 碳纳米管与炭基体之间形成明显的“界面间隙”, 打破了原有炭膜中由乱层炭构成的无序微孔结构, 重新构建了杂化炭膜的孔隙结构。与纯炭膜相比, 杂化炭膜的气体渗透速率大幅增加, 其中 O<sub>2</sub> 的渗透速率增大接近 4 倍(达到 1576 Barrer), 而 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离选择性仅降低 17%。

**关 键 词:** 碳纳米管; 聚酰亚胺; 制备; 气体分离

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Gas Separation Properties of Carbon/Carbon Nanotubes Hybrid Membranes Derived from PMDA-ODA Polyimide

SONG Cheng-Wen<sup>1</sup>, JIANG Da-Wei<sup>2</sup>, LI Lin<sup>2</sup>, SUN Mei-Yue<sup>2</sup>, WANG Tong-Hua<sup>2</sup>

(1. School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Carbon Research Laboratory and State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** A convenient and effective strategy was used to develop a novel carbon/carbon nanotubes (C/CNT) hybrid membrane by incorporating multi-walled carbon nanotubes (MWNT) into PMDA-ODA polyimide precursor through controlled pyrolysis process at 600°C. Transmission electron microscope, X-ray diffraction and gas permeation experiments were employed to investigate the microstructural characteristics and gas separation performance of hybrid carbon membrane. Results show that the as-prepared C/CNT hybrid membrane has excellent gas (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) separation properties as compared with pure carbon membrane, and the O<sub>2</sub> permeability of hybrid carbon membrane increases by nearly 4 times reaching 1576 Barrer, while the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permselectivity decreasing by only 17%. It is believed that carbon membrane doped by MWNT can make effective use of the interfacial gaps formed between MWNT and carbon matrix to reconstruct the pore structure of hybrid carbon membrane, which helps to increase the gas diffusion ability and further improve the gas permeability of hybrid carbon membrane.

收稿日期: 2011-10-20; 收到修改稿日期: 2011-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(20776024, 20836006, 20976021); 国家 863 项目(2009AA03Z215); 辽宁省教育厅高等学校科研计划项目(2009A098); 中央高校基本科研业务费专项基金(2011QN141); 辽宁省海洋与渔业厅海洋环保专题基金(2012-Inhyhbc-0004, 2012-Inhyhbc-0005)

National Natural Science Foundation of China (20776024, 20836006, 20976021); National High-tech Research and Development Project of China (2009AA03Z215); Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department (2009A098); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2011QN141); Special Foundation for Ocean Environmental Protection of Ocean and Fisheries Department of Liaoning Province (2012-Inhyhbc-0004, 2012-Inhyhbc-0005)

作者简介: 宋成文(1975-), 男, 副教授. E-mail: songchengwen\_dmu@yahoo.com.cn

通讯作者: 王同华, 教授. E-mail: wangth@dlut.edu.cn

**Key words:** carbon nanotubes; polyimide; preparation; gas separation

膜分离是 20 世纪 60 年代后迅速崛起的一门多学科交叉的分离技术. 与传统的分离技术如蒸馏、吸附、深冷分离等相比, 膜分离技术具有高效、节能、设备紧凑、过程易控制等优点, 已广泛应用于能源、电子、石油化工等领域, 成为当今分离科学中最重要的技术手段之一. 目前, 用于气体分离的膜材料主要是聚合物膜<sup>[1-2]</sup>, 尽管其生产成本较低, 但是由于聚合物膜耐酸、碱和高温、高压的能力较差, 并且聚合物膜的渗透性和分离选择性之间受 Robeson 上限制约<sup>[3]</sup>, 因此在很多领域的应用受到了一定的限制.

炭膜是由含碳聚合物在惰性气体氛围或真空条件下, 经过高温热解制备而成的一种新型无机膜材料. 它主要利用聚合物在热解过程中形成的丰富超微孔结构, 对具有不同分子动力学直径的气体进行分离. 近二、三十年来, 炭膜以其优异的气体分离性能, 得到科学家们的广泛关注, 已经成为当前气体分离膜技术的研究热点之一<sup>[4-5]</sup>. 但到目前为止, 炭膜仍然局限于实验室研究, 这主要是由于目前所制备炭膜的结构属乱层炭结构, 分布于其中的孔隙结构比较致密, 气体的渗透扩散阻力较大, 导致炭膜对气体分子的渗透能力仍然无法满足实际应用的要求<sup>[6]</sup>. 进一步提高炭膜的气体渗透性能已成为实现炭膜产业化应用的关键.

在前驱体中掺杂无机纳米材料重新构建炭膜的孔隙结构, 是打破炭膜原有的无序孔结构, 提高炭膜的气体渗透性能的一种有效方法<sup>[7-12]</sup>. 碳纳米管(CNT)是日本科学家 Iijima 发现的准一维管状纳米材料<sup>[13]</sup>, 虽然碳纳米管特殊的力学、电学、热学、磁、储氢性能受到广泛关注<sup>[14-15]</sup>, 但是基于准一维纳米孔道结构特点方面的应用还有待开发. 针对现有气体分离炭膜存在的问题, 本工作在 PMDA-ODA 型聚酰亚胺前驱体中掺杂碳纳米管制备成炭/碳纳米管杂化膜, 对现有炭膜的孔结构实现重建, 制备出具有高选择性、高渗透通量的炭膜分离材料.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

杂化炭膜的聚合物前驱体选用天津绝缘材料有限公司生产的 PMDA-ODA 型聚酰亚胺的预聚体聚酰胺酸(PAA); 多壁碳纳米管(MWNT)是由大连理工大学炭素材料研究室提供.

### 1.2 炭膜的制备

#### 1.2.1 纯聚酰亚胺炭膜的制备

将聚酰胺酸加入到 N, N-二甲基乙酰胺溶剂中, 配成浓度为 11% 的聚酰胺酸溶液, 搅拌 2 h 后静置脱泡, 然后倾倒在带有加热器的水平玻璃板上用刮刀展平溶液成膜, 在 40℃ 条件下干燥 24 h 后, 将膜剪成  $\phi 5$  cm 的圆形膜, 并夹在石墨板间, 放入管式程序升温炭化炉中. 在氩气的保护下, 以 2℃/min 的升温速率升温至 100℃、200℃、350℃, 分别恒温 1 h, 然后再以 2℃/min 的升温速率升至 600℃, 并恒温 2 h. 待其自然冷却至 50℃ 以下时, 将膜取出. 整个炭化过程中保持氩气流速在 100 mL/min.

#### 1.2.2 炭/碳纳米管杂化膜的制备

将碳纳米管分散到 N, N-二甲基乙酰胺溶剂中, 放入超声波清洗器中利用超声波分散 2 h. 将上述碳纳米管与 N, N-二甲基乙酰胺混合液加入到聚酰胺酸中, 保证聚酰胺酸浓度为 11%, 搅拌 2 h 后静置脱泡. 然后倾倒在带有加热器的水平玻璃板上用刮刀展平溶液成膜. 在 40℃ 条件下干燥 24 h 后, 将膜剪成  $\phi 5$  cm 的圆形膜, 并夹在石墨板间, 放入管式程序升温炭化炉中在氩气的保护下, 以 3℃/min 的升温速率升温至 100℃、200℃、350℃, 分别恒温 1 h, 然后再以 2℃/min 的升温速率升至 600℃, 并恒温 2 h. 待其自然冷却至 50℃ 以下时, 将膜取出, 整个炭化过程中保持氩气流速在 100 mL/min.

### 1.3 炭膜的渗透性能测试

复合炭膜的气体渗透性能采用恒压变体积法测定<sup>[16]</sup>. 气体的渗透系数( $P$ )及分离系数( $\alpha_{12}$ )计算公式如下:

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

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

式中  $F$  为气体渗透通量;  $\Delta P$  是膜上下游的压差;  $A$  是气体透过膜的有效面积;  $l$  是膜的厚度.

### 1.4 炭膜结构性能表征

采用 Philips Tecanai GZ20 型高倍透射电镜观察炭膜及分散其中的碳纳米管的微观形貌. 取微量样品粉末溶入乙醇, 超声分散 20 min 后, 取几滴样品液滴在铜网上, 吹风机吹干后置入分析仪器中, 脱气后进行观察.

采用日本理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪对

样品的微晶结构进行表征, 实验采用 Cu 靶辐射源, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围  $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 扫描速率  $0.6^{\circ}/\text{min}$ , X 光波长  $\lambda=0.154055\text{ nm}$ , 步长为  $0.02^{\circ}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭/碳纳米管杂化膜的微观结构分析

用于制备杂化膜的碳纳米管微观形貌如图 1(a) 所示, TEM 分析显示, 碳纳米管呈一维束状结构, 管直径约为 10 nm, 比较均一, 部分碳纳米管顶端呈“开孔”状态. 为了进一步考察掺杂碳纳米管后制备的炭/碳纳米管杂化膜的微观形貌特征以及碳纳米管在其中的分散情况, 对杂化膜也进行了 TEM 观察和分析, 其结果如图 1(b),(c) 所示. 从图 1(b,c) 可以看出, 部分碳纳米管以单根形式分散在炭基体中. 碳纳米管管壁是由高度有序的石墨炭层构成, 而杂化膜的基体为聚酰亚胺经高温热解而成的, 由无数小颗粒的微晶组成的乱层炭结构, 各微晶颗粒间的空隙以及微晶层片间距便是炭膜中起分离作用的纳米孔道<sup>[16]</sup>. 从透射电镜照片还可看出, 碳纳米管与炭基体之间存在明显的间隙, 说明并未形成 C-C 化学键. 碳纳米管与无定型炭基体间的“相界面”为杂化膜进行气体分离创造了更多有利于气体分子扩散的空隙.

对于掺杂碳纳米管后炭膜的微结构特征, 还结合 XRD 进行了分析. 如图 2 所示, 对于纯炭膜而言, 存在较宽的(002)及(100)衍射峰, 表明采用聚酰亚胺为前驱体经高温热解后制备的纯炭膜主要是由无数小颗粒的微晶组成的乱层炭结构<sup>[17]</sup>. 而对于炭/碳纳米管杂化膜, 可以明显看出(002)和(100)衍射峰变得比较尖锐, 这表明杂化膜中有石墨化炭层存在, 而这主要是由于杂化炭膜中掺杂的碳纳米管管

壁的石墨层片所致.

### 2.2 炭/碳纳米管杂化炭膜的气体分离性能

掺杂碳纳米管前后, 炭膜的气体渗透性的变化分别如图 3(a)所示. 对于纯炭膜, 其孔结构主要是由聚酰亚胺前驱体发生热分解反应产生的超微孔隙组成<sup>[18]</sup>, 气体的渗透速率仍遵循着  $\text{H}_2>\text{CO}_2>\text{O}_2>\text{N}_2>\text{CH}_4$  的变化顺序, 即随着分子动力学直径的递增( $\text{H}_2$ : 0.289 nm,  $\text{CO}_2$ : 0.33 nm,  $\text{O}_2$ : 0.346 nm,  $\text{N}_2$ : 0.364 nm,  $\text{CH}_4$ : 0.38 nm)呈现逐渐降低的趋势, 说明纯炭膜进行气体分离时所遵循的分离机理是“分子筛分机理”. 当掺杂碳纳米管后, 由于碳纳米管的介入使得在碳纳米管与炭基体间产生明显的“界面间隙”. 与纯炭膜相比, 由于这种“界面间隙”结构的存在, 大大增加了杂化炭膜的自由体积, 降低了气体分子在杂化炭膜中的渗透扩散阻力, 从而使杂化炭膜表现出较高的渗透速率<sup>[19]</sup>. 可见, 在现有炭膜中掺杂碳纳米管可以有效地利用碳纳米管与炭基体之间形成的“界面间隙”, 打破纯炭膜所具有的由单纯乱层炭堆积形成的致密超微孔结构, 重新构建具有高分离性能的杂化炭膜的孔结构. 另外, 值得注意的是,  $\text{CO}_2$  气体的渗透速率在所有气体分子中增幅最大, 而且超过了比其分子动力学直径还要小的  $\text{H}_2$ , 这主要是由于由相界面间隙所构成的较大微孔结构提高了  $\text{CO}_2$  的“表面扩散”作用, 从而大大提高了  $\text{CO}_2$  的渗透速率<sup>[4,7]</sup>.

图 3(b)给出了掺杂碳纳米管后杂化膜对  $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2$  的气体分离选择性的变化. 由图 3(b)可知, 掺杂碳纳米管后,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的分离选择系数均下降, 但降幅并不太大, 这主要是由于掺杂的碳纳米管与炭基体间形成的相界面增大了杂化膜的平均孔径, 削弱了杂化炭膜的“分子筛分”作用, 从而使其选择性降低. 而对于  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , 其分离选择系数则稍有增加,

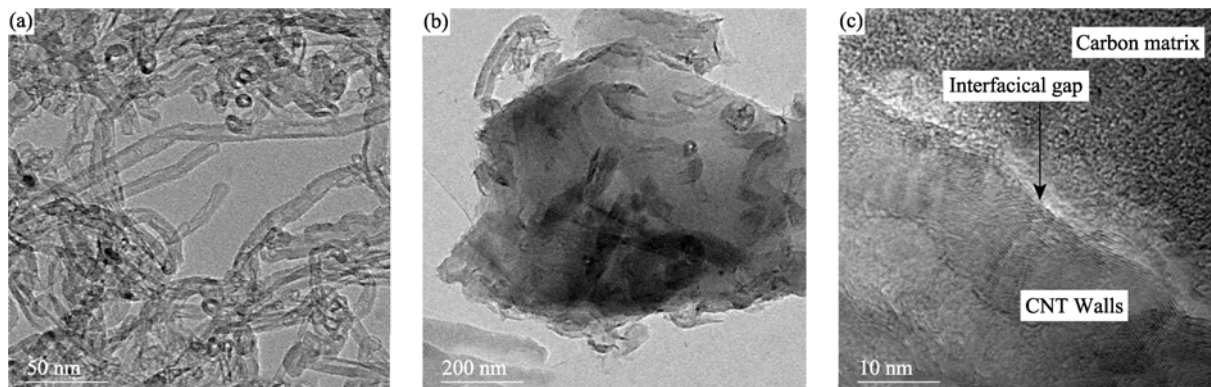


图 1 (a)碳纳米管, (b)炭/碳纳米管复合膜和(c)炭基体与碳纳米管形成的“界面间隙”透射电镜照片  
Fig. 1 TEM images of (a) CNT, (b) C/CNT membrane and (c) interlayer gap between carbon matrix and CNT

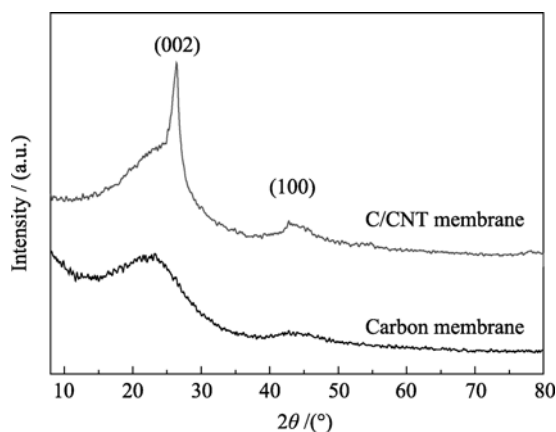


图 2 纯炭膜和炭/碳纳米管膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of pure carbon membrane and C/CNT membrane

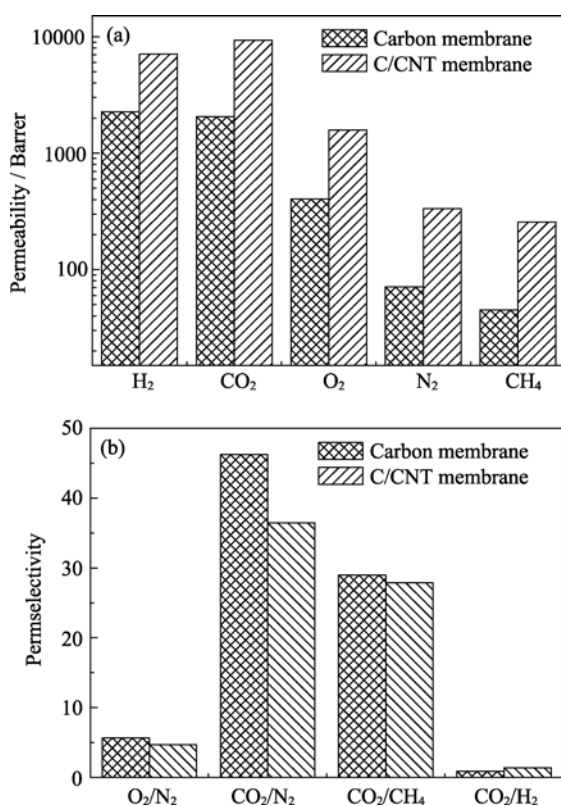


图 3 纯炭膜和炭/碳纳米管膜的气体渗透性能(a)和气体分离选择性(b)

Fig. 3 Gas permeability (a) and permselectivity (b) of pure carbon membrane and C/CNT membrane

这主要是由于 CO<sub>2</sub> 的“表面扩散”作用增强使得 CO<sub>2</sub> 气体的渗透速率超过 H<sub>2</sub> 渗透速率而引起的特殊现象。由图 3(b)还可以看出, 主要标识杂化膜气体分离性能的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离系数下降并不显著, 结合图 3(a)可知, 掺杂碳纳米管后 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的渗透速率都得到了成倍的提高, 因此, 在聚酰亚胺前驱体中掺杂碳纳米管后制备的炭/碳纳米管杂化膜可以有

效地提高炭膜的气体分离性能。

### 3 结论

在 PMDA-ODA 型聚酰亚胺中掺杂多壁碳纳米管, 经高温热解后制备出炭/碳纳米管杂化膜。掺杂后的碳纳米管能够均匀地分散在炭基体中, 使得在碳纳米管与炭基体之间产生明显的“界面间隙”, 改变了纯炭膜所具有的由单纯乱层炭堆积形成的致密超微孔结构, 增强了气体分子在杂化炭膜中的扩散能力, 与纯炭膜相比, 杂化炭膜的气体渗透速率大幅增加。但是, 由于碳纳米管与炭基体间形成的“界面间隙”的存在也在一定程度上削弱了杂化炭膜的“分子筛分”作用, 从而使其选择性稍有下降。

### 参考文献:

- [1] Widjojo N, Chung T, Kulprathipanja S. The fabrication of hollow fiber membranes with double-layer mixed-matrix materials for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2008, **325**(1): 326–335.
- [2] Powell C E, Qiao G G. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 2006, **279**(1/2): 1–49.
- [3] Robeson L M. Polymer membranes for gas separation. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 1999, **4**(6): 549–552.
- [4] Ismail A F, David L I B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2001, **193**(1): 1–18.
- [5] Saufi S M, Ismail A F. Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review. *Carbon*, 2004, **42**(2): 241–259.
- [6] LI Lin, WANG Tong-Hua, CAO Yi-Ming, *et al.* Physical design, preparation and functionalization of carbon membranes for gas separation. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 449–456.
- [7] 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. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **120**(3): 460–466.
- [8] Park H B, Suh I Y, Lee Y M. Novel pyrolytic carbon membranes containing silica: preparation and characterization. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(7): 3034–3046.
- [9] Yoda S, Hasegawa A, Suda H, *et al.* Preparation of a platinum and palladium/polyimide nanocomposite film as a precursor of metal-doped carbon molecular sieve membrane via supercritical impregnation. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(12): 2363–2368.

- [10] Lie J A, Hagg M B. Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose. *Carbon*, 2005, **43**(12): 2600–2607.
- [11] ZHAO Xuan-Ying, WANG Tong-Hua, LI Lin, *et al.* Polyimide/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -carbonized membranes for gas separation. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(1): 47–52.
- [12] PANG Jing, WANG Tong-Hua, LI Lin, *et al.* Effect of different drying methods on PPESK carbon membrane. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(2): 165–169.
- [13] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56–58.
- [14] Kaneko T, Li Y, Nishigaki S, *et al.* Azafullerene encapsulated single-walled carbon nanotubes with n-type electrical transport property. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(9): 2714–2715.
- [15] Peng H J. Aligned carbon nanotube/polymer composite films with robust flexibility, high transparency, and excellent conductivity. *Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(1): 42–43.
- [16] 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. *Separation and Purification Technology*, 2008, **58**(3): 412–418.
- [17] Song C W, Wang T H, Jiang H W, *et al.* Gas separation performance of C/CMS membranes derived from poly(furfuryl alcohol) (PFA) with different chemical structure. *Journal of Membrane Science*, 2010, **361**(1/2): 22–27.
- [18] SONG Cheng-Wen, WANG Tong-Hua, WANG Xiu-Yue. Preparation and  $\text{O}_2/\text{N}_2$  separation performance of carbon molecular sieve membranes derived from poly(furfuryl alcohol). *Acta Polymerica Sinica*, 2010, **1**(5): 609–612.
- [19] Tseng H, Kumar I A, Weng T, *et al.* Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes for gas separation-the effect of incorporated multi-wall carbon nanotubes. *Desalination*, 2009, **240**(1/2/3): 40–45.