

硅橡胶复合膜的制备及气体分离性能研究

张艳文¹, 郭 猛¹, 任秀秀¹, 徐 荣¹, 孙云娟^{2*}, 马忠林³, 钟 璟^{1*}

(1.常州大学石油化工学院,常州大学精细石油化工江苏省重点实验室,江苏常州 213164;

2.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏南京 210042;

3.中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院,江苏南京 210048)

摘要:采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷(PDMS-B)2种不同硅橡胶制备成膜,并将其应用于气体分离,探究了2种不同侧基的硅橡胶复合膜对CO₂分离性能的影响。结果表明,与具有甲基侧链的PDMS相比,具有苯基侧链的PDMS-B主链间距扩大,降低了空间位阻,同时,庞大的苯基侧基抑制了聚合物主链的协同运动,使得制备的复合膜网络结构较为疏松。制备的PDMS-B复合膜与PDMS复合膜相比CO₂渗透通量提高了1倍,CO₂/N₂选择性提高了69%,为CO₂分离提供了有利选择。

关键词:CO₂分离;膜分离;苯基;甲基;硅橡胶

中图分类号: O633.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0139-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.027

Preparation of silicone rubber composite membrane and study on its gas separation performance

ZHANG Yan-wen¹, GUO Meng¹, REN Xiu-xiu¹, XU Rong¹, SUN Yun-juan^{2*},
MA Zhong-lin³, ZHONG Jing^{1*}

(1.Jiangsu Provincial Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University,

School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China;

3.Nanjing Research Institute, Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: Polydimethylsiloxane (PDMS) and polydimethylsiloxane-co-diphenyl siloxane (PDMS-B) are respectively used to prepare the membranes that are applied to gas separation. The influence of side groups in silicone rubber on the separation performance of CO₂ is investigated. Compared to PDMS with methyl side chain, PDMS-B with phenyl side chain extends the main chain distance and reduces the steric hindrance itself. Meanwhile, the large phenyl side group inhibits the coordinated movement of the main polymeric chain, which makes the structure of the prepared composite membrane network looser. In comparison with PDMS composite membranes, the CO₂ permeance and CO₂/N₂ selectivity of PDMS-B composite membranes are doubled and increased by 69% respectively, providing another favorable choice for CO₂ separation.

Key words: CO₂ separation; membrane separation; phenyl group; methyl group; silicone rubber

全球的能源供给主要依靠化石燃料的燃烧,过量的CO₂排放带来的温室效应导致气候变暖、冰川融化等问题越来越严重。因此,必须重视对CO₂的捕获和储存^[1]。CO₂的捕获技术主要可分为生物技术捕获、化学技术捕获和物理技术捕获。值得注意的是,高效捕获CO₂的研究集中在胺溶液的吸收、低温分离和膜分离中。与其他技术相比,膜分离技术具有成本低、操作简单、绿色环保等优点^[2]。气体膜分离工艺不产生相变、能耗低、环境污染小^[3]。

PDMS的分子链为直链,形态呈高弹态,是一种分子质量较大的聚合物^[4],如图1(a)所示。PDMS中的直链柔韧性较好,能在130~160°之间变化的Si—O—Si键角使得分子结构为螺旋状^[5]。PDMS中的每个螺旋状结构都有大约6个Si—O—Si键,这使PDMS表现出较好的结构稳定性。并且这种螺旋结构中都存在向外的非极性甲基,使得PDMS中Si—O层之间表现出较弱的相互作用^[6]。

PDMS复合膜性能优异,广泛应用于CO₂等气

收稿日期:2023-03-28;修回日期:2023-06-05

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20210855, BK20200982);江苏省高校自然科学研究重大项目(22KJA530001);常州市科技计划项目(CJ20220140, CE20225057, CZ20220033);中国石油化工股份有限公司科技部委托项目(223155)

作者简介:张艳文(1996-),女,硕士研究生,研究方向为膜分离,1361645269@qq.com;孙云娟(1979-),女,博士,副研究员,研究方向为生物质热化学转化基础与应用,通讯联系人,sunshine990429@163.com;钟璟(1972-),女,博士,教授,研究方向为新型分离技术及化工计算,通讯联系人,zjwyz@cczu.edu.cn。

体混合物分离。吴学谦等^[7]将 ZIF-67 晶体填充到 PDMS 中制备出 PDMS/聚醚酰亚胺复合膜,结果表明 ZIF-67 晶体的引入使得复合膜的 CO₂ 捕集率以及捕集浓度均有显著改善。Kim 等^[8]将聚乙二醇或聚丙二醇和 PDMS 这 2 种聚合物与体积较大的金刚烷共聚制备聚合物膜,结果表明,所制备的聚合物膜对 CO₂ 虽然具有较高的溶解性和扩散性,但是对 PDMS 的含量以及交联程度难以准确调控。现有研究工作主要还是集中在甲基侧基的 PDMS 复合膜,对其他不同侧基的硅橡胶复合膜的研究较少, Pan 等^[9]用对二苯基取代 PDMS 中的一些对二甲基侧基,在聚硅氧烷链中充当刚性分子间隔基,在分子尺度上重建了聚合物片段的堆积,制备出构象更加松散的硅橡胶膜,并将其应用到芳香族化合物的分离中,在分离苯酚/水体系时总通量达到 11 798 g/(m²·h),苯酚的选择性为 12.3。苯基基团的存在可以抑制硅橡胶链段的移动,增强膜结构的稳定性。针对 CO₂/N₂ 分离来说,苯环的空间位阻会抑制 N₂ 的渗透,进而增强 CO₂/N₂ 分离性能。

笔者选择 PDMS、PDMS-B(图 1)与有机硅前驱体在催化条件下反应生成铸膜液,然后将其涂覆到 Al₂O₃ 陶瓷管上制备成复合膜,并将其应用于气体分离。

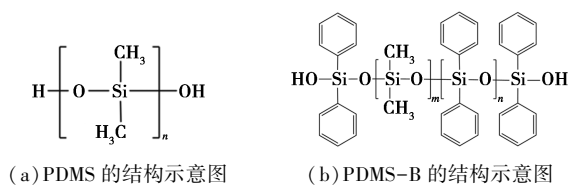


图 1 PDMS 和 PDMS-B 的结构示意图

1 试剂与仪器

1.1 主要试剂

聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚(二甲基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷)(PDMS-B)、1,2-双(三乙氧基硅基)苯(96%)、2-月桂酸-2-丁基锡(95%),阿拉丁试剂有限公司生产;正庚烷,98.5%,上海凌峰化学试剂有限公司生产;去离子水(H₂O),实验室自制;多孔管式氧化铝支撑体(α -Al₂O₃),孔隙率 35%,平均孔径 1 μ m,长度 100 mm。

1.2 主要仪器

AR522CN 型电子天平,常州奥豪斯仪器有限公司生产;HJ-6 型多功能搅拌器,金坛杰瑞尔电器有限公司生产;XMTD-8222 型烘箱,精宏仪器有限公司生产;KTF-4-16 型高温管式炉,宜兴市前锦炉业

有限公司生产。

2 实验方法

2.1 铸膜液和复合膜的制备

2.1.1 铸膜液的制备

将 PDMS 或 PDMS-B 溶解于正庚烷溶剂中,向混合溶液中依次加入催化剂和交联剂,并在室温下的密闭玻璃瓶中连续搅拌 8~10 h 进行聚合反应,即可得到 PDMS、PDMS-B 铸膜液。在此过程中 PDMS 或 PDMS-B、交联剂、催化剂加入的质量比为 1:0.1:0.01。硅橡胶铸膜液的质量分数为 5%。

2.1.2 复合膜的制备

复合膜的支撑体为 α -Al₂O₃ 陶瓷管。复合膜制备分 Al₂O₃ 粒子层的制备、过渡层的制备以及分离层的制备 3 个步骤。首先将 Al₂O₃ (颗粒规格为 0.2 μ m 和 1 μ m) 粒子分散至 SiO₂-ZrO₂ 溶胶(实验室自制)中,并将所得悬浮液均匀擦涂至 α -Al₂O₃ 支撑体的外表面,然后在 550℃ 下煅烧 15 min,重复该程序 3~4 次,以获得表面大孔被完全均匀覆盖的粒子层,以此来避免膜缺陷的形成;随后,将 SiO₂-ZrO₂ 溶胶用去离子水稀释后涂覆到粒子层上,同样在 550℃ 煅烧 15 min,重复该程序 8~10 次,形成过渡层;最后,将 PDMS 或 PDMS-B 铸膜液质量分数稀释至 0.25% 涂覆在过渡层上,室温下晾干 2~4 h 后在 120℃ 下烘干 10~12 h,形成分离层。即制备得到 PDMS、PDMS-B 复合膜。

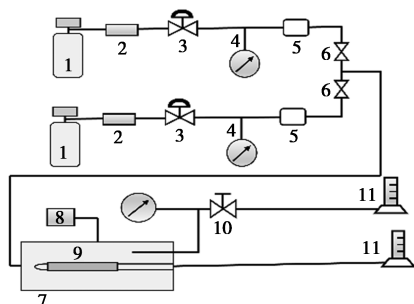
2.2 铸膜液和复合膜表征

利用动态光散射仪(DLS, Zen3600)评估 PDMS、PDMS-B 铸膜液的粒径大小及分布情况;通过变换红外光谱仪(FT-IR, Tensor 27)表征 PDMS、PDMS-B 铸膜液的化学结构;利用热重分析仪(TG, Pyris 1TGA)对 PDMS、PDMS-B 薄膜的热稳定性及热降解行为进行分析;利用原子力显微镜(AFM, Nanoman VS)观察 PDMS、PDMS-B 复合膜的表面粗糙度;利用扫描电镜(SEM, Supra 55)观察 PDMS、PDMS-B 复合膜断面的形貌。

2.3 气体分离性能测试

在 25~100℃ 条件下对复合膜进行气体分离性能测试,测试装置如图 2 所示^[10]。测试开始前先将膜接入膜组件中,将进气侧压力调到 100 kPa,将烘箱温度升温到 100℃,持续通入 N₂ 活化 6~12 h。将高纯度的单组分气体(H₂、CO₂、N₂、C₃H₈、SF₆)分别通入膜组件中,背压阀调节膜表面气体压力,渗透侧压力为大气压。各组分气体渗透通量用皂泡流量计

测量。



1—气瓶;2—干燥器;3—压力控制器;4—压力计;
5—质量流量计;6—截止阀;7—管式炉;8—温度控制器;
9—膜;10—背压阀;11—皂泡流量计

图2 气体分离性能测试实验装置图

通过渗透通量(P_i)和气体选择性(α)评价膜的性能,为了综合考虑2个指标的影响,引入表观渗透活化能(E_p)。其中:

$$P_i = F_i / (A \times \Delta P) \quad (1)$$

$$\alpha = P_i / P_j \quad (2)$$

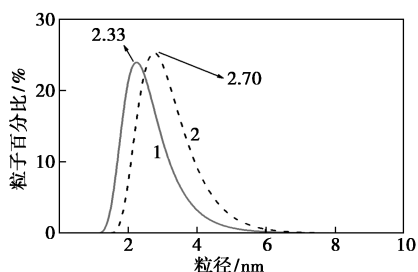
$$P = P_0 \exp(-E_p / RT) \quad (3)$$

式中: P_i 、 P_j 分别为组分*i*、*j*的渗透通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; F_i 为组分*i*的气体流率, mol/s ; A 为有效膜面积, m^2 ; ΔP 为膜两侧压力差, Pa ; P_0 为指前因子(无因次); E_p 为表观渗透活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; P 为渗透通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

3 结果与分析

3.1 PDMS、PDMS-B 的结构表征和热稳定性分析

PDMS、PDMS-B 铸膜液的粒径分析结果如图3所示。

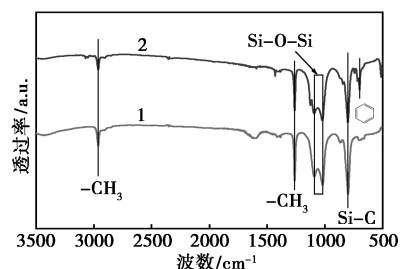


1—PDMS;2—PDMS-B

图3 PDMS、PDMS-B 铸膜液的粒径分析

由图3可知,PDMS、PDMS-B 铸膜液的平均粒径分别为2.33 nm和2.70 nm。一般来说,铸膜液在聚合反应过程中形成无定型网络结构^[11],且小粒径、窄分布的铸膜液有利于制备出超薄的分离层。但过小会渗透到过渡层中难以起到分离的效果^[12]。

利用变换红外光谱对所制备的PDMS、PDMS-B铸膜液进行分析,结果如图4所示。

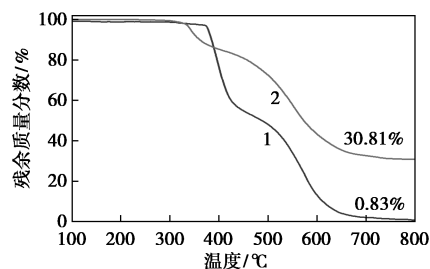


1—PDMS;2—PDMS-B

图4 PDMS、PDMS-B 铸膜液的红外分析

由图4中可以看出,波数在 2967 cm^{-1} 和 1261 cm^{-1} 左右分别是 $-\text{CH}_3$ 的非对称拉伸和 $-\text{CH}_3$ 的变形振动峰^[13]。同时,在 $1082 \sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ 之间有多个特征峰,这是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团的峰^[14],表明有机硅作交联剂使PDMS或PDMS-B发生聚合反应制备出的铸膜液具有较高的聚合度。在 808 cm^{-1} 左右的峰是 $\text{Si}-\text{C}$ 键的拉伸振动峰^[13],波数在 694 cm^{-1} 左右的峰是PDMS-B中苯环的特征峰^[9]。

为了探究在高温条件下复合膜的热稳定性,对所制备的复合膜进行高温热解测试,结果如图5所示。在样品测试前,将复合膜在 100°C 下加热60 min以除去膜表面的部分水分,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将温度升高到 800°C 。



1—PDMS;2—PDMS-B

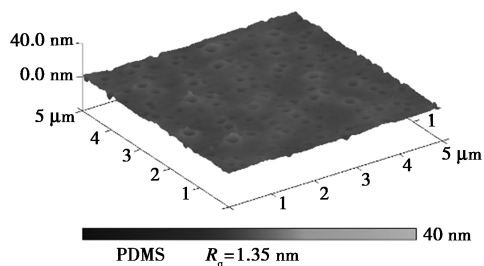
图5 PDMS、PDMS-B 薄膜的热重分析

从图5中可以看出,当温度小于 350°C 时,2种复合膜质量损失主要是由于部分残留的溶剂和水分的挥发^[8],这部分质量损失较小;当温度达到 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 时,质量残渣逐渐减少,发生失重现象,主要是由于硅橡胶链中 $\text{Si}-\text{C}$ 键的断裂和有机硅网络结构中 $\text{C}-\text{C}$ 骨架的分解^[13]; $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 时,复合膜的质量损失逐渐趋于稳定状态。PDMS-B复合膜的残余质量明显高于PDMS复合膜,这是由于链段的刚性明显提升,增强了材料的耐热性能所致。

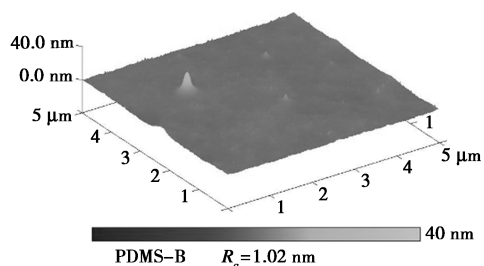
3.2 PDMS、PDMS-B 复合膜的形貌分析

复合膜表面的原子力显微镜和断面的扫描电镜

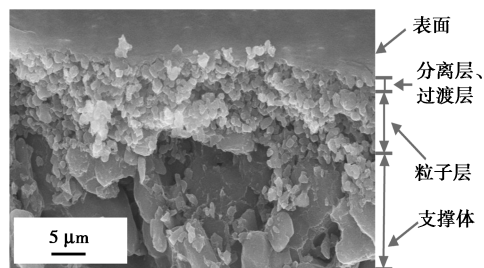
图如图 6 所示。



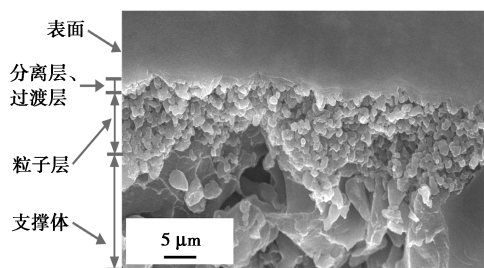
(a) PDMS 膜表面的原子力显微镜图



(b) PDMS-B 膜表面的原子力显微镜图



(c) PDMS 膜断面的扫描电镜图



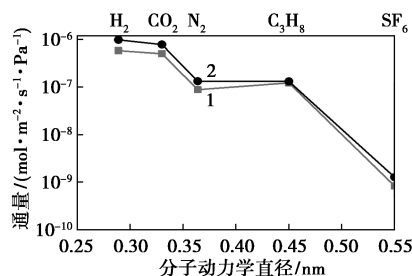
(d) PDMS-B 膜断面的扫描电镜图

图 6 复合膜表面的原子力显微镜图和断面的扫描电镜图

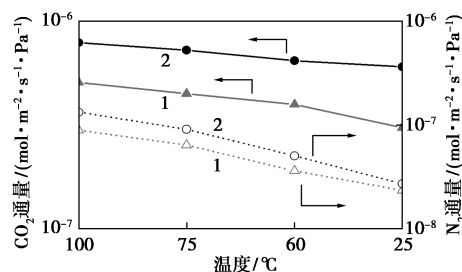
由图 6(a)、图 6(b) 中可以看出, PDMS、PDMS-B 复合膜表面平整光滑, 表明制备的复合膜致密且连续。2 种复合膜的表面粗糙度大概在 1.02 ~ 1.35 nm 之间, 没有较大差别。从图 6(c)、图 6(d) 中可以看出复合膜的分离层和过渡层、粒子层和氧化铝陶瓷支撑体层。然而, 由于分离层很薄, 而且与过渡层紧密结合, 很难清晰的区分过渡层和分离层之间的边界。PDMS、PDMS-B 复合膜均在过渡层的顶部形成连续的无缺陷的分离层, 这对之后的气体渗透性能测试具有十分重要的意义^[15]。

3.3 PDMS、PDMS-B 复合膜的气体分离性能测试与分析

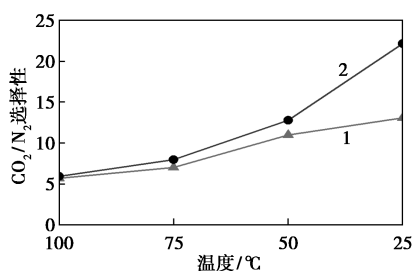
PDMS、PDMS-B 复合膜的气体分离性能测试结果如图 7 所示。



(a) 气体渗透性能随分子动力学直径的变化



(b) CO₂、N₂ 通量随温度的变化



(c) CO₂/N₂ 气体选择性随温度的变化

1—PDMS; 2—PDMS-B

图 7 气体分离性能测试结果

从图 7(a) 中可以看出, 随着气体分子动力学直径的增大气体通量呈现出下降趋势。PDMS-B 复合膜的 H₂ 通量高达 $9.9 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H₂/SF₆ 选择性为 776, PDMS 复合膜的 H₂ 通量为 $5.8 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H₂/SF₆ 选择性为 705。高 H₂/SF₆ 选择性表明制得的复合膜完整且无缺陷^[16]。2 种膜都具有较高的透气性和良好的分子筛分性能。对于 CO₂/N₂ 体系, 在 100°C 测试温度下 PDMS-B 复合膜的 CO₂ 通量为 $7.9 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO₂/N₂ 气体选择性为 5.9; PDMS 复合膜的 CO₂ 通量为 $5.1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO₂/N₂ 气体选择性为 5.7, 二者选择性差距较小。PDMS-B 复合膜的 CO₂ 通量明显高于 PDMS 复合膜, 这是由于苯基作为刚性基团抑制了主骨架的协同运动, 使得聚合物

主链形成的网络结构较为疏松所致^[9]。从图 7(b) 中可以看出,无论是 PDMS 复合膜还是 PDMS-B 复合膜,CO₂、N₂ 气体渗透量均随着温度的降低而降低,表明 CO₂ 和 N₂ 在膜中的渗透主要由活化扩散机制控制^[17]。

由图 7(c) 可知,在 100℃ 到 25℃ 的温度范围内,PDMS-B 复合膜的 CO₂/N₂ 气体选择性从 5.9 上升到 22.1,PDMS 复合膜的 CO₂/N₂ 气体选择性从 5.7 上升到 13.1,PDMS-B 复合膜的 CO₂/N₂ 气体选择性明显高于 PDMS 复合膜。这是由于疏松的网络结构提高了 CO₂ 的渗透通量,虽然 N₂ 的渗透通量也有一定程度的提高,但是刚性基团苯环的加入对 N₂ 的渗透起到一定的抑制作用,故 PDMS-B 复合膜对 CO₂/N₂ 气体对的分离选择性有明显的提高作用。复合膜的 CO₂/N₂ 的选择性随温度的降低而增大,原因是受活化扩散影响,温度降低使 CO₂ 和 N₂ 这 2 种气体的渗透通量均降低,但是 N₂ 渗透通量的降低幅度比 CO₂ 大^[17],这种现象可通过图 7(b) 解释得到。

观察图 7(a)、图 7(b) 可发现,PDMS-B 复合膜的气体通量明显高于 PDMS 复合膜,这是因为 PDMS 的链段较为柔软,易于交叠缠绕导致形成的网络结构较为致密,如图 8(a) 所示。相对于文献 [9,13] 中报道的 PDMS 膜的网络结构,苯基基团降低了链段的柔韧性,使得 PDMS-B 复合膜的网络结构更为疏松,如图 8(b) 所示,这有利于提高 CO₂ 的渗透通量。

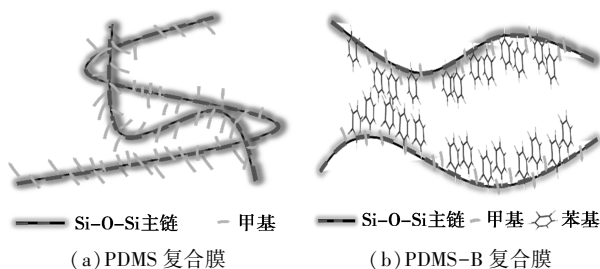


图 8 复合膜网络结构示意图

3.4 PDMS、PDMS-B 复合膜的活化能分析

2 种复合膜的表现气体渗透活化能如表 1 所示。

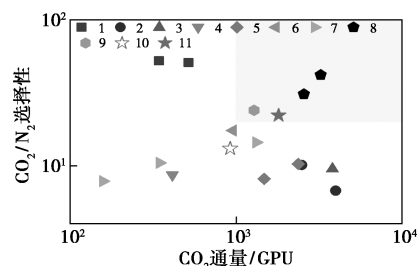
表 1 2 种复合膜的表现气体渗透活化能

单气体	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	
	PDMS	PDMS-B
H ₂	13.8	17.0
CO ₂	6.1	3.4
N ₂	16.9	19.9

从表 1 中可以看出,2 种复合膜气体的活化能大小为: $E_p(\text{CO}_2) < E_p(\text{H}_2) < E_p(\text{N}_2)$,这是 H₂、CO₂、N₂ 的扩散率和溶解度共同作用的结果,H₂ 和 N₂ 气体在膜基质中的溶解度相对较低,扩散系数取决于渗透气体的运动直径。N₂ 的渗透气体分子动力学直径越大, E_p 值越大^[18]。据报道, $E_p(\text{CO}_2)$ 和 $E_p(\text{CO}_2)$ 与 $E_p(\text{N}_2)$ 的差值分别表示 CO₂ 的渗透势和 CO₂/N₂ 的分离势^[15]。PDMS、PDMS-B 复合膜的 $E_p(\text{CO}_2)$ 分别为 6.1 kJ/mol 和 3.4 kJ/mol, $E_p(\text{CO}_2)$ 、 $E_p(\text{N}_2)$ 分别为 -10.8 kJ/mol 和 -16.5 kJ/mol。为了筛选出最适用于分离 CO₂ 的复合膜,一般要求该复合膜具有较低渗透势和分离势,结合表 1 的具体数据可知,PDMS-B 复合膜更适用于 CO₂ 的分离。

3.5 不同类型膜的性能对比

制备的复合膜与其他类型膜的 CO₂/N₂ 分离性能对比图如图 9 所示。



- 1—PEG/PPG-PDMS; 2—PAN-PDMS; 3—PDMS-FILM;
 4—CERALIC-PDMS; 5—PAN/APTES-PDMS;
 6—PLASMA-PDMS; 7—PDMS-CNT; 8—BTESA-APTES;
 9—SNPs-TFC; 10—PDMS; 11—PDMS-B

图 9 制备的复合膜与其他类型膜的 CO₂/N₂ 分离性能对比

气体分离膜材料要想实现工业化和产业化,其 CO₂/N₂ 选择性要高于 20,CO₂ 通量大于 1 000 GPU [1GPU=3.35×10⁻¹⁰ mol/(m²·s·Pa)]^[19]。与文献 [8,11,15,18,20-26] 中报道的膜相比,制备的 PDMS 复合膜分离 CO₂/N₂ 时,CO₂/N₂ 选择性为 13.1,CO₂ 通量为 913 GPU,PDMS-B 复合膜的 CO₂/N₂ 选择性为 22.1,CO₂ 通量为 1 800 GPU,这在 CO₂ 捕集应用中表现出一定优势。

4 结论

采用 PDMS 和 PDMS-B 2 种不同硅橡胶制备复合膜;从气体测试性能图可观察到 25℃ 时 PDMS 复合膜的 CO₂ 渗透通量为 913 GPU,CO₂/N₂ 选择性为 13.1;PDMS-B 复合膜的 CO₂ 渗透通量为 1 800 GPU,CO₂/N₂ 选择性为 22.1。即 PDMS-B 复合膜更适用

于 CO₂/N₂ 的分离。PDMS-B 复合膜的 CO₂ 分离性能已经达到工业化的最低标准,为 CO₂ 分离提供了又一有利选择。后期的工作重心应放在如何继续提高 CO₂/N₂ 选择性等方面。

参考文献

- [1] 钱狄鑫,周轩宇.中国碳排放变化的因素分解与减排途径分析[J].能源与节能,2022,2:67-68.
- [2] 肖筱瑜,谷娟平,梁文寿,等.二氧化碳捕集、封存与利用技术应用状况[J].广州化工,2022,50(3):26-29.
- [3] 于海江,苏志远.气体膜分离技术的应用[J].油气田环境保护,2005,1:34-36,61.
- [4] 李光亮.有机硅高分子化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [5] Rao H X, Liu F N, Zhang Z Y. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 303(1-2): 132-139.
- [6] 由涛,陈龙祥,张庆文,等.聚二甲基硅氧烷膜在渗透汽化技术中的研究进展[J].化工新型材料,2009,9:1-4.
- [7] 吴学谦,张井鲁,李学成,等.利用聚二甲基硅氧烷/聚醚酰亚胺改性膜分离二氧化碳研究[J].中外能源,2022,27(9):83-89.
- [8] Kim D, Hossain I, Kim Y, et al. PEG/PPG-PDMS-adamantane-based crosslinked terpolymer using the ROMP technique to prepare a highly permeable and CO₂ selective polymer membrane[J]. Polymers (Basel), 2020, 12(8): 1674.
- [9] Pan Y, Guo Y, Liu J, et al. PDMS with tunable side group mobility and its highly permeable membrane for removal of aromatic compounds[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2022, 61(6): e202111810.
- [10] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 584: 56-65.
- [11] Hu L, Cheng J, Li Y, et al. Amino-functionalized surface modification of polyacrylonitrile hollow fiber-supported polydimethylsiloxane membranes[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 27-34.
- [12] 郭猛,钱俊明,徐荣,等.二氧化碳捕集用桥架有机硅复合膜的制备[J].常州大学学报(自然科学版),2022,34(3):47-53.
- [13] Xu R, Zou L, Lin P, et al. Pervaporative desulfurization of model gasoline using PDMS/BTESE-derived organosilica hybrid membranes[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 154: 188-196.
- [14] Xu R, Wang J, Kanezashi M, et al. Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis[J]. Langmuir, 2011, 27(23): 13996-13999.
- [15] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Amino-decorated organosilica membranes for highly permeable CO₂ capture[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118328.
- [16] Li J Y, Wang D K, Tseng H H, et al. Solvent effects on diffusion channel construction of organosilica membrane with excellent CO₂ separation properties [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118758.
- [17] Kanezashi M, Sasaki T, Tawarayama H, et al. Experimental and theoretical study on small gas permeation properties through amorphous silica membranes fabricated at different temperatures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(35): 20323-20331.
- [18] Yu L, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Fabrication and CO₂ permeation properties of amine-silica membranes using a variety of amine types [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 447-456.
- [19] Merkel T C, Lin H, Wei X, et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359(1-2): 126-139.
- [20] Chen J T, Fu Y J, Tung K L, et al. Surface modification of poly (dimethylsiloxane) by atmospheric pressure high temperature plasma torch to prepare high-performance gas separation membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 440: 1-8.
- [21] Liu S N, Liu G P, Wei W, et al. Ceramic supported PDMS and PEGDA composite membranes for CO₂ separation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21(4): 348-356.
- [22] Berean K, Ou J Z, Nour M, et al. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 96-104.
- [23] Orme C J, Stewart F F. Separation of dimethyl ether from syn-gas components by poly (dimethylsiloxane) and poly (4-methyl-1-pentene) membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 178-183.
- [24] Park J, Ha H, Yoon H W, et al. Gas sorption and diffusion in poly (dimethylsiloxane) (PDMS)/graphene oxide (GO) nanocomposite membranes [J]. Polymer, 2021, 212: 123185.
- [25] Gurr P A, Scofield J M P, Kim J, et al. Polyimide polydimethylsiloxane triblock copolymers for thin film composite gas separation membranes [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(23): 3372-3382.
- [26] Fu Q, Wong E H H, Kim J, et al. The effect of soft nanoparticles morphologies on thin film composite membrane performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(42): 17751-17756. ■
- [27] BoopathiRaja R, Parthibavarma M. Desert rose like heterostructure of NiCo₂O₄/NF@PPy composite has high stability and excellent electrochemical performance for asymmetric super capacitor application [J]. Electrochimica Acta, 2020, 346: 136270.
- [28] He X, Li R, Liu J, et al. Hierarchical FeCo₂O₄@NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1573-1583.
- [29] 倪亮亮,盛绍顶,田恐虎. NiCo₂O₄/Co₃O₄ 纳米材料的球磨法制备及电化学性能 [J]. 功能材料, 2022, 53(1): 1161-1168.
- [30] Dai Z, Ren P G, Guo Z, et al. Silver nanoparticles as a conductive bridge for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor [J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(2): 1813-1825.
- [31] 吴宗键,马婷婷,陈江东,等. 钴酸镍/泡沫镍复合材料组装不对称超级电容器的研究 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(8): 91-95.
- [32] Liu H, Zhu J, Li Z, et al. Fe₂O₃/N doped rGO anode hybridized with NiCo LDH/Co(OH)₂ cathode for battery-like supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126325.
- [33] Yewale M A, Kadam R A, Kaushik N K, et al. Hydrothermally synthesized microrods and microballs of NiCo₂O₄ for supercapacitor application [J]. Ceramics International, 2022, 48(15): 21996-22005. ■

(上接第 138 页)