

MXene 掺杂的有机硅膜 用于高效醇/水分离

李纲¹,程铃淋²,郭猛²,钟璟^{2*}

(1.中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司,宁夏银川750411;
2.常州大学石油化工学院,江苏常州213164)

摘要:对于醇/水共沸物的分离,渗透汽化由于不受气液平衡限制表现出显著的优势。单层MXene纳米片可以规则地堆叠以创建开放的狭窄纳米通道,使MXene成为制备高效分离膜的有前途的材料。通过物理共混将MXene二维纳米片掺入到1,2-双(三乙氧基硅基)乙炔(BTESA)有机硅溶胶中,制备了BTESA/MXene混合基质膜。利用MXene二维纳米片的亲水性二维通道实现水分子的快速传输以达到提高BTESA膜渗透汽化分离性能的目的。当MXene的掺杂量为0.2%(质量分数)时,分离效果最佳。此时对水含量为5%的正丁醇/水体系在70℃下的通量和分离因子为1.00 kg/(m²·h)和716。

关键词:醇/水分离;有机硅;MXene;渗透汽化

中图分类号: O611.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0149-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.026

MXene-doped organosilica membranes for efficient alcohol/water separation

LI Gang¹, CHENG Ling-lin², GUO Meng², ZHONG Jing^{2*}

(1.Sinopec Great Wall Energy & Chemicals (Ningxia) Co., Ltd., Yinchuan 750411, China;
2.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Pervaporation exhibits distinct advantages for separating such azeotropic mixtures as it is not constrained by vapor-liquid equilibrium. Well-aligned stacks of single-layer MXene nanosheets form open and confined nanochannels, which makes MXene a highly promising candidate for constructing high-efficiency separation membranes. In this study, MXene 2D nanosheets were incorporated via physical blending into a 1, 2-bis (triethoxysilyl) acetylene (BTESA) organosilica sol, and BTESA/MXene mixed-matrix membranes were prepared. The hydrophilic 2D channels of MXene nanosheets facilitate rapid water transport, thereby enhancing the pervaporation separation performance of the BTESA membrane. The optimal separation efficiency was achieved at an MXene loading of 0.2%. Under these conditions, for a 5% water-in-n-butanol mixture at 70°C, the membrane exhibited a flux of 1.00 kg/(m²·h) and a separation factor of 716.

Key words: alcohol/water separation; organosilica; MXene; pervaporation

随着人类社会工业化的进一步发展,人类的能源需求正接近顶峰。化石燃料占全球工业能源消耗的30%以上。但由于化石燃料的不可再生性和二氧化碳的大量排放,我们必须开发可再生能源。近年来生物燃料因其生态友好性和低成本被认为是替代化石燃料的一个有希望的选择^[1]。生物乙醇和丁醇是目前研究的生物燃料中最热门的产品。然而,其较高的成本制约了发展。因此,开发一种经济有效的醇/水分离技术对于降低生产成本至关重要。目前主要的分离技术有特殊精馏(共沸精馏、萃取精馏)^[2-3]、分子筛吸附、膜分离(渗透汽化)^[4]。特

殊蒸馏是工业上目前使用最多的醇/水分离方法,但能耗较高。渗透汽化技术具有能耗低、环境友好和操作条件温和等优点,被认为是替代传统分离技术的理想选择^[5-8]。然而,对于工业级的高效渗透汽化脱水膜的设计开发仍是一项具有挑战性的任务,寻找具有高通量和高选择性的膜材料是成功的关键。有机硅膜材料具有高比表面积、孔径可调、良好的水热稳定性和优异的耐化学性等特征,在醇/水分离上具有一定的优势。其中,1,2-双(三乙氧基硅基)乙炔(BTESA)由于刚性的乙炔桥联基团使桥联基团的旋转受到限制更易形成较大的孔结构,适合

收稿日期:2026-01-12;修回日期:2026-03-02

基金项目:中国石油化工股份有限公司科技部委托项目(223123)

作者简介:李纲(1984-),男,本科,研究方向为精细化工,ligang.nxnh@sinopec.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。

用于开发高通量的醇/水分离膜。然而由于其较大的孔径,对于醇分子的筛分性能也会减弱,这在我们之前的研究中已有报道^[9]。为了克服这一缺点,本研究提出通过掺杂无机填料来改善 BTESA 膜的分离性能。

MXene 是近年来新兴的一种二维材料。单层 MXene 具有类似石墨烯的结构,但比石墨烯具有更丰富和可调节的性能。此外,单层 MXene 纳米片可以规则地堆叠以产生二维层状膜,其中各种 Tx 基团(T 代表 O、OH 和/或 F 基团,而 x 是终止基团的数量)可以在相邻 MXene 纳米片之间创建开放的狭窄纳米通道,使 MXene 成为高效分离膜的有前景的材料^[10]。Li 等^[11]在温和条件下直接制备了具有间隙的 mMXene 纳米片,并掺杂到海藻酸钠(SA)中制备了混合基质膜。当 MXene 的掺杂量为 0.12% (质量分数)时,对乙醇/水(90/10 wt%)溶液进行脱水实验,SA-MXene 的分离因子是原膜的 10 倍,同时渗透通量降低了 24.5%。Wang 等^[12]证明了 $Ti_3C_2T_x$ 的刚性能够独立构建有序的 2 nm 通道以进行快速传输,并且该膜对水和有机物的渗透性分别达到 2 300 L/(m²·h·bar)和 5 000 L/(m²·h·bar)。Xu 等^[13]通过引入单层 MXene 纳米片大幅度提高了壳聚糖(CS)膜的通量和分离因子,CS 膜的总通量从 1.1 kg/(m²·h)增长到 1.4 kg/(m²·h),分离因子从 407 提高到 1 421。由此可见,MXene 二维纳米片是一种理想的渗透汽化脱水膜的掺杂材料。

基于此,本研究拟通过物理共混将 MXene 二维纳米片掺入到 BTESA 有机硅溶胶中,并通过擦涂法涂覆在管状陶瓷膜上,经过高温煅烧制备成 BTESA/MXene 混合基质膜。利用 MXene 二维纳米片的亲水性二维通道实现水分子的快速传输以达到提高 BTESA 膜渗透汽化分离性能的目的。并探究了 MXene 的掺杂量、料液温度、料液组成和醇的碳原子数对膜分离性能的影响。

1 试剂与仪器

1.1 主要试剂

1,2-双(三乙氧基硅基)乙炔(BTESA)由 Gelest 公司提供。MXene 购于江苏先丰纳米材料科技有限公司。正丁醇和 0.2 μm 的 α-Al₂O₃ 粉末购自阿拉丁试剂有限公司。1 μm 的 α-Al₂O₃ 粉末购自杏天纳米科技有限公司。四乙氧基硅烷、盐酸和乙醇购自国药试剂有限公司。异丙醇和正丁醇购自上海凌化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制。

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。渗透汽化装置,实验室自制。傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,赛默飞 IS50 型);接触角测量仪(JC2000D1);X 射线衍射仪(XRD,D8 Advanced 型);场发射扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Gemini 300 型);热重分析仪(TG,TG 209 F3 型);比表面及孔径分析仪(BET,ASAP 2460);智能重量分析仪(IGA 100B)。

2 实验方法

2.1 分离层溶胶和 BTESA/MXene 膜的制备

2.1.1 BTESA/MXene 分离层溶胶的制备

本实验选取了有机硅前驱体 BTESA 作为硅源前驱体,采用溶胶-凝胶法合成了 BTESA/MXene 分离层溶胶。首先,将适量的 BTESA 前驱体溶于乙醇溶液混合均匀,然后将盐酸/水溶液以前驱体:蒸馏水:盐酸摩尔比为 1:60:0.2 的比例加入上述溶液中进行搅拌。并按一定掺杂比例加入 MXene 单层纳米片分散液搅拌均匀。通过调节乙醇溶剂的用量使有机硅溶胶的浓度控制在 5%。最后将以上混合的溶液在 40℃ 水浴下搅拌(500 r/min)反应 2 h 得到分离层溶胶,并放置在冰箱中低温保存。本实验一共配制了 4 种不同 MXene 掺杂含量的 BTESA/MXene 溶胶,记为 BTESA/MXene-X,其中 X 分别为 0.1、0.2、0.3、0.5,表示 BTESA 中掺杂的 MXene 的质量百分数。

2.1.2 BTESA/MXene 膜的制备

使用具有 50% 孔隙率和平均孔径为 1 μm (长度为 100 mm,直径为 10 mm)的多孔 α-氧化铝管作为支撑体。将平均尺寸分别为 0.2 μm 和 1 μm 的 α-氧化铝颗粒以 1:3 的质量比分散在质量分数为 2% 的 SiO₂-ZrO₂ 溶胶中,用于大小粒子层的涂覆。粒子层采用冷涂法制备,涂覆完成后在 200℃ 下煅烧 10 min,然后在 550℃ 下二次煅烧 15 min^[14]。重复此过程 3~4 次,以覆盖所有针孔。将质量分数为 0.5% 的 SiO₂-ZrO₂ 溶胶作为过渡层,采用热涂法擦涂在粒子层上,然后在 550℃ 下煅烧 15 min。重复此步骤,直到表面孔径减小到约 1 nm。最后,用乙醇将 BTESA/MXene 溶胶稀释至 0.25% 以用作分离层。采用热涂法擦涂在中间层上,并在 250℃ 下 N₂ 氛围中煅烧 30 min。重复该步骤几次,以确保形成

完整的分离层。

2.2 分离层溶胶和 BTESA/MXene 膜的表征

将制备好的分离层溶胶置于 60℃ 的烘箱中干燥得到有机硅粉末,并在 250℃ 下煅烧 30 min。采用红外光谱对有机硅的结构进行表征。采用智能重量分析仪对其进行水吸附表征。采用比表面及孔径分析仪对样品进行 N₂ 吸附-脱附表征。在室温下,使用去离子水测试水接触角,并通过接触角测量仪进行评估。将烘干后的 BTESA/MXene 干凝胶粉末在 100℃ 的烘箱中干燥 2 h,以去除样品中吸附的水分和有机溶剂,利用热重分析仪对凝胶的热稳定性进行分析。

2.3 BTESA/MXene 膜的渗透汽化性能测试

渗透汽化分离装置图和文献[9]中所报道的装置图一致。通过水浴加热控制进料温度,温度范围为 50~80℃。进料侧保持在大气压下,渗透侧通过真空泵抽真空。醇/水进料混合物包括乙醇/水、异丙醇/水和正丁醇/水体系,各组分的化学性质列于表 1,其中进料中水的质量分数在 5~20% 范围内变化。在整个实验过程中,保持水和醇的混合物在转速 2 000 r/min 下均匀混合。在测试过程中,间歇加入蒸馏水,以保持进料中的水浓度基本恒定。进料溶液和渗透液的成分分析通过气相色谱仪(A60, PAN, 中国)测定。膜通量(J)和选择性(α)分别由公式(1)、(2)计算。

$$J = W/(A \times t) \quad (1)$$

$$\alpha = (y_i/y_j)/(x_i/x_j) \quad (2)$$

在公式(1)和(2)中, J 为总渗透通量,kg/(m²·h); W 为渗透质量,kg; A 为膜表面积,m²; t 为渗透时间,h; y_i 和 y_j 为渗透液中组分 i 和 j 的质量分数; x_i 和 x_j 为进料液中组分 i 和 j 的质量分数。

表 1 水、乙醇、异丙醇、丁醇的物理化学性质^[15]

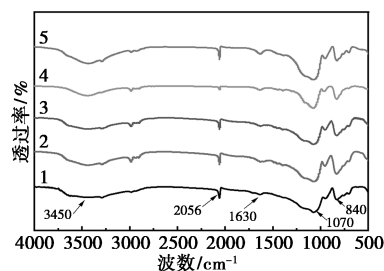
渗透物	分子质量/ (g·mol ⁻¹)	分子尺寸/ 寸/nm	密度/ (g·cm ⁻³)	沸点/ ℃	Hansen 溶解度/ MPa ^{1/2}
水	18.02	0.30	1.000	100.00	47.8
乙醇	46.07	0.43	0.789	78.37	26.5
异丙醇	60.11	0.47	0.786	82.60	23.6
正丁醇	74.12	0.49	0.811	117.70	23.2

3 结果与分析

3.1 BTESA/MXene 干凝胶及膜的表征分析

为了探究 MXene 对 BTESA 膜结构的影响,对

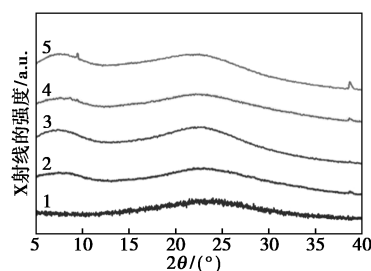
不同掺杂量的 BTESA/MXene 混合基质膜进行了表征和分析。如图 1 所示,在 2 056 cm⁻¹ 左右的峰为 C≡C 的特征峰,在 1 070 cm⁻¹ 的峰是 Si—O—Si 的特征峰,表明产生了无定形二氧化硅网络。MXene 在 3 450 cm⁻¹ 和 1 630 cm⁻¹ 处表现出两个典型的特征峰,对应于—OH 的振动^[11]。由于 BTESA 干凝胶中也存在由水解产生的—OH 峰,与 MXene 结构中的—OH 峰重叠,难以区分。但从图中可以看出,随着 MXene 的掺入,—OH 的特征峰强度增加,间接证明了 MXene 的成功掺入。



1—BTESA;2—BTESA/MXene-0.1%;3—BTESA/MXene-0.2%;
4—BTESA/MXene-0.3%;5—BTESA/MXene-0.5%

图 1 BTESA/MXene 和纯 BTESA 干凝胶的
红外光谱图(250℃)

图 2 是不同 MXene 掺杂量的 BTESA/MXene 粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出,纯 BTESA 膜在 22.5° 左右有一个宽的衍射峰,说明 BTESA 膜呈现无定形的网络结构。与纯 BTESA 膜相比,MXene 掺杂后的 BTESA/MXene 膜在 $2\theta = 7^\circ$ 左右有一个明显的宽峰,且随着 MXene 掺杂量的增加强度增大,推测对应于 MXene 材料中的(002)衍射峰^[10]。此外,相较于 MXene 材料本身在 7° 左右尖锐的衍射峰^[16],掺杂后的峰变宽,说明 BTESA 破坏了 MXene 原有的层间堆叠结构,证明了 MXene 的成功掺杂。此外,MXene 仅有(002)这一个特征峰被观察到而

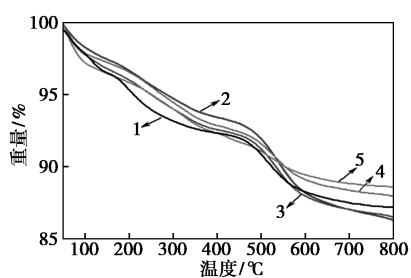


1—BTESA;2—BTESA/MXene-0.1%;3—BTESA/MXene-0.2%;
4—BTESA/MXene-0.3%;5—BTESA/MXene-0.5%

图 2 BTESA/MXene 和纯 BTESA 干凝胶的
XRD 表征图

其他特征峰难以分辨,这可能是因为 BTESA 中的 Si—O—Si 的特征峰分布范围较广且峰形较大,与 MXene 的其他特征峰交错在一起,难以辨认。

在有机硅膜的制备过程中,往往需要通过高温煅烧来完成从 Si—OH 到 Si—O—Si 的缩合反应,提高有机硅网络的强度。但过高的温度有可能造成 Si—O—Si 和 C≡C 结构的分解。为了确定适合 BTESA/MXene 混合基质膜的煅烧温度,通过 TGA 来表征 BTESA 和 BTESA/MXene 干凝胶的热稳定性,测试结果如图 3 所示。两种干凝胶在 N₂ 气氛下的失重大体上可以分为 3 个阶段:第一阶段,在 100℃ 下的失重可能是由于未完全去除的水分和溶剂挥发。在第二阶段 100~400℃ 之间的失重,可能是由于 BTESA 网络中 Si—OH 脱水缩合形成了 Si—O—Si 网络。但在这一阶段可以明显看出 BTESA/MXene 膜的失重率明显小于纯的 BTESA 膜,这可能是因为 MXene 二维纳米片的引入限制了 BTESA 的热运动,提高了膜的热稳定性。第三阶段的 450~600℃ 范围内的急剧失重可能是因为 BTESA 网络中 C≡C 结构的分解导致整个硅网络结构的坍塌,以及 MXene 结构的分解。通过以上分析可知,所有干凝胶在 250℃ 都保持稳定,因此将膜的制备温度控制在 250℃,在保证有机硅网络形成的同时 MXene 也不会分解。



1—BTESA; 2—BTESA/MXene-0.1%; 3—BTESA/MXene-0.2%;
4—BTESA/MXene-0.3%; 5—BTESA/MXene-0.5%

图 3 BTESA/MXene 和纯 BTESA 干凝胶的热重表征图

通过静态水接触角测试评价 BTESA/MXene 膜的表面亲水性。在每张膜上取 3 个不同位置进行水接触角测试并取其平均值。如图 4 所示,随着 MXene 含量从 0% 逐渐增加到 0.5%,水接触角从 58.9° 减小到 47.7°。说明随着 MXene 掺杂量的增加,BTESA/MXene 混合基质膜变得更加亲水。这种亲水性的增加可归因于 MXene 纳米片表面的—OH^[16]。

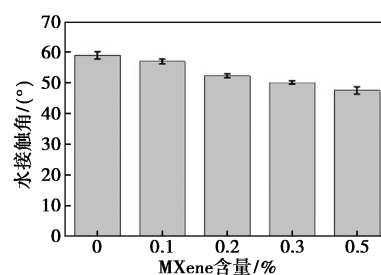
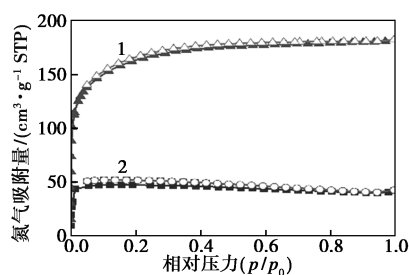


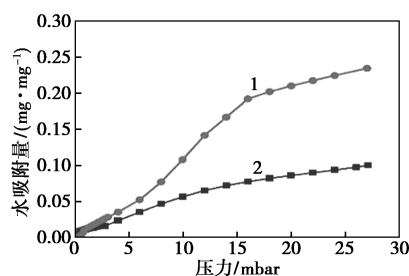
图 4 BTESA/MXene 和纯 BTESA 膜的水接触角

图 5(a) 为 250℃ 煅烧后的 BTESA 和 BTESA/MXene-0.2% 的 N₂ 吸附脱附曲线。从图中可以看出,BTESA 和 BTESA/MXene 都符合 I 型等温吸附曲线,是典型的微孔材料,N₂ 吸附曲线和脱附曲线几乎重合,说明两种膜结构中都是微孔结构占主导^[17]。在 BTESA 中掺入 MXene 后膜的比表面积急剧减小,这可能是因为 MXene 在 BTESA 膜中的不规则排列在形成更致密结构的同时由于本身的无孔结构也遮盖了部分孔,从而减少了 N₂ 的吸附量。图 5(b) 为 250℃ 煅烧后的 BTESA 和 BTESA/MXene 的水吸附曲线图。从图中可以看出,随着 MXene 纳米片的掺入,混合基质膜的水吸附量相对于纯 BTESA 膜减少。这是因为 MXene 的掺入虽然提高了膜的亲水性,但由于 MXene 在 BTESA 膜基质中的不规则排列和 MXene 的近似无孔的结构^[18],使得 BTESA/MXene 的孔容急剧减少,与水分子的接触面减少因



(a) 氮气吸附脱附曲线图

(实心的为吸附曲线,空心的为脱附曲线)



(b) 水蒸气吸附图

1—BTESA; 2—BTESA/MXene-0.2%

图 5 纯 BTESA 与 BTESA/MXene 干凝胶的吸附性能

而水蒸气的吸附量下降。

3.2 BTESA/MXene 膜的渗透性能测试

为了探究 MXene 掺杂量对 BTESA/MXene 混合基质膜的分离性能的影响,分别制备了 4 种不同掺杂量的 BTESA/MXene 膜,并将其应用于正丁醇/水体系的渗透汽化脱水实验。从图 6 可以看出,随着 MXene 的掺杂量的增加,BTESA/MXene 混合基质膜的通量先减小再增加,分离因子先增大后减小。当 MXene 掺杂量在 0.1% 到 0.3% 之间时,BTESA/MXene 的分离因子增加,渗透通量降低。这可能是因为 MXene 二维纳米片的引入增强了水分子溶解性和优先吸附。MXene 具有良好的亲水性,这一点在前面的水接触角的分析中已经被证实。此前有报道称,亲水性越高,越有利于水的吸附,亲水性 MXene 的掺杂增加了膜的亲水性,使得水优先渗透膜,即溶解选择性增加^[19]。此外,MXene 的层间纳米通道的存在限制了大分子的扩散,几乎不允许正丁醇通过,提高了膜的分子筛分能力,因此分离因子增加^[20]。但同时掺杂的 MXene 会使渗透分子的传输路径增长,在提高选择性的同时通量也会降低。此外,通过前面的 N₂ 吸附脱附表征可知,MXene 的掺入使得膜的比表面积下降,侧面印证了 BTESA/MXene 膜的总通量下降。当 MXene 的掺杂量进一步升高时,受相容性问题影响,MXene 在膜表面团聚形成了非选择性缺陷,导致分离因子下降,渗透通量增加。

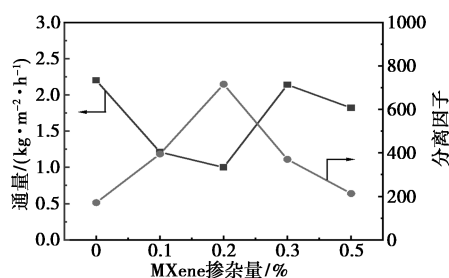
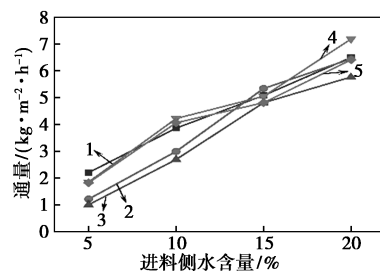


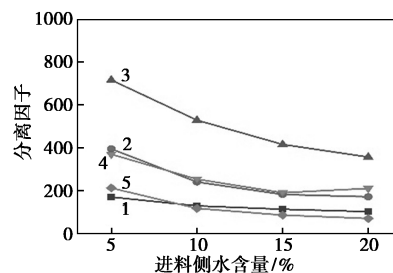
图 6 在 70°C 时,不同 MXene 掺杂量的 BTESA/MXene 膜的渗透汽化性能图

除了 MXene 掺杂量,料液浓度也会对膜的分离性能产生影响。从图 7 中可以看出,随着料液中水含量的增加,渗透通量增加,分离因子下降。这是因为随着进料液中水含量的增加,水的分压增加。BTESA/MXene 是亲水膜,水的分压增加导致更多的水分子聚集在膜表面,渗透通量增加。正丁醇分子由于分子尺寸较大,且受蒸汽压影响较小,渗透通量几乎不变,所以总通量增加。对于分离因子来说,可

能的原因是当水含量较低时,膜表面的一OH 会吸附一部分正丁醇分子,当吸附的正丁醇分子足够多时,可能会导致膜的有效孔径减小,膜的分子筛分作用增强。由于 *n*-BuOH 是一个比水大的分子,并且可能渗透通过 BTESA 网络中的少量大孔,因此随着有效孔径的减小大分子的渗透率降低更为明显^[21],且 MXene 的层内二维通道也会限制醇分子的传输。



(a) 渗透通量



(b) 分离因子

1—BTESA;2—BTESA/MXene-0.1%;3—BTESA/MXene-0.2%;
4—BTESA/MXene-0.3%;5—BTESA/MXene-0.5%

图 7 在 70°C 时,BTESA 膜和 BTESA/MXene 混合基质膜用于不同水含量的正丁醇/水体系分离的渗透汽化性能图

图 8 是 MXene 掺杂量为 0.2% 时对原料液中水含量为 5% 的乙醇/水、异丙醇/水、正丁醇/水 3 种醇/水体系的分离性能图。从图中可以看出渗透通量变化趋势为乙醇/水>异丙醇/水>正丁醇/水。这种趋势与醇的分子大小的顺序刚好相反,因为分子尺寸较小的醇可以更容易、更快地通过膜扩散。因此,乙醇/水体系显示出最高通量,而正丁醇/水体系具有最低的通量。同时,分离因子的变化遵循正丁醇/水体系>异丙醇/水体系>乙醇/水体系的趋势。这种趋势遵循醇分子大小的顺序,因为分子尺寸较大的醇更容易分离。此外,乙醇可以与水形成团簇一起穿过膜^[22]。这种耦合效应降低了 BTESA/MXene 混合基质膜用于乙醇脱水的分离效率。总之,除了乙醇/水体系外,制备的 BTESA/MXene 混合基质膜对于异丙醇和正丁醇脱水效率的提升较为明显,分离因子分别提高了 3.4 倍和 3.2 倍。

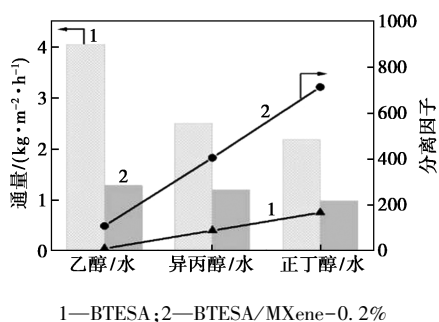


图 8 在 70℃ 时, BTESA 膜和 BTESA/MXene-0.2% 膜用于不同醇/水体系的渗透汽化性能图

图 9 为 BTESA/MXene 混合基质膜对不同温度下的正丁醇/水 (95/5%) 体系的渗透汽化脱水性能。随着温度从 50℃ 升高到 80℃, 渗透通量从 0.54 kg/(m²·h) 增加到 1.42 kg/(m²·h), 提高了近 2 倍, 但渗透侧水含量仅从 97.4% 提高到 97.6%, 变化较小。渗透通量的提高是因为随着温度的升高, 进料侧的饱和蒸气压增加, 而渗透侧始终保持在真空状态, 导致膜两侧蒸气压差增加, 驱动力增大, 溶液透过膜的扩散速率加快。渗透侧水浓度变化不大表明 BTESA/MXene 混合基质膜在高温下也有一定的应用潜力。

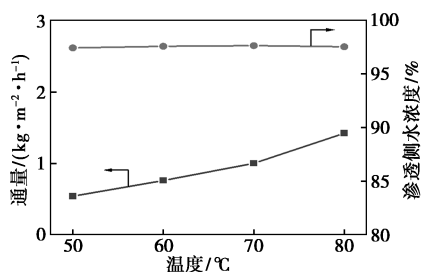


图 9 不同温度下 BTESA/MXene-0.2% 混合基质膜对正丁醇/水体系的渗透汽化性能

3.3 不同类型膜的渗透汽化有机溶剂分离性能比较

将本研究中制备的 BTESA/MXene 膜的渗透汽化分离性能与文献中报道的其他膜进行对比, 详见表 2。对于正丁醇/水体系, BTESA/MXene 膜表现出令人满意的分离性能。具体而言, 当进料液温度为 70℃ 时, 对于水含量为 5% 的正丁醇/水混合物, 分离因子达到 716, 渗透通量为 1.00 kg/(m²·h), BTESA/MXene 膜的分离性能与其他膜相比具有一定的竞争优势, 显示了其在正丁醇/水混合物分离上的潜在适用性。此外, 从表 2 中可以明显看出, 本研究中制备的有机硅膜在乙醇/水体系中往往表现出更高的通量, 但选择性略低。低的分离性能可能归

因于 MXene 二维纳米片在 BTESA 基质中的不规则排列, 导致膜局部存在缺陷。在未来的工作中, 可以通过引入特定的结构诱导 MXene 二维纳米片在 BTESA 中规则排列来提高膜的分离性能。

表 2 正丁醇/水体系膜的渗透汽化性能比较

膜	分离体系	温度/℃	进料侧水含量/%	总通量/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	分离因子	参考文献
GO-PA _{0.5} Fe ³⁺ /PTFE	正丁醇/水	80	10	10.600	1059.0	[23]
CS/GO	正丁醇/水	70	10	10.000	1523.0	[7]
SiO ₂ xerogel/CS MMMs	正丁醇/水	75	10	0.817	285.0	[24]
PVDF/BTMSPA	正丁醇/水	70	4	2.130	6.0	[25]
silicalite-1	正丁醇/水	50	10	0.290	37.7	[26]
PVA-TMC/HPAN	正丁醇/水	70	10	0.722	5794.0	[27]
PVA-SA	正丁醇/水	45	10	0.585	606.0	[28]
PVA/UiO-66	正丁醇/水	70	10	1.210	2110.0	[29]
BTESA	正丁醇/水	70	10	3.860	130.0	[9]
BTESA/MXene-0.2	正丁醇/水	70	5	1.000	716.0	本研究

4 结论

本研究在 BTESA 的基础上, 通过物理共混将 MXene 二维纳米片掺入了 BTESA 分离层溶胶中, 并通过高温煅烧制备了 BTESA/MXene 混合基质膜。通过 FT-IR 和 XRD 表征证实了 MXene 的掺入并没有破坏原有有机硅网络的形成。通过 N₂ 吸附脱附和水吸附表征验证了 MXene 二维纳米片的引入可以调控杂化膜的网络结构和表面化学性质。将制备好的 BTESA/MXene 混合基质膜用于正丁醇/水体系的渗透汽化测试, 探究了 MXene 掺杂量, 操作参数和醇的碳原子数对膜分离性能的影响。随着 MXene 二维纳米片的掺杂量增加, 渗透通量先减小再增大, 分离因子先增大再减小。当 MXene 二维纳米片的掺杂量为 0.2% 时, BTESA/MXene 膜在 70℃ 下对水含量为 5% 的正丁醇/水体系的通量和分离因子为 1.00 kg/(m²·h) 和 716。

参考文献

[1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484-489.

- [2] Zuo J, Hua D, Maricar V, *et al.* Dehydration of industrial isopropanol (IPA) waste by pervaporation and vapor permeation membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(24):45086.
- [3] Klinov A V, Malygin A V, Khairullina A R, *et al.* Alcohol dehydration by extractive distillation with use of aminoethers of boric acid [J]. *Processes*, 2020, 8(11):1466.
- [4] Rahimalimamaghani A, Tanaka D P, Tanco M L, *et al.* New hydrophilic carbon molecular sieve membranes for bioethanol dehydration via pervaporation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435:134891.
- [5] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, *et al.* Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1):1–21.
- [6] Huang Y, Baker R W, Vane L M J I, *et al.* Low-energy distillation-membrane separation process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(8):3760–3768.
- [7] Huang K, Liu G, Shen J, *et al.* High-efficiency water-transport channels using the synergistic effect of a hydrophilic polymer and graphene oxide laminates [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(36):5809–5815.
- [8] Vane L M. *Biotechnology: International research in process E, technology C. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes* [J]. *Environmental & Clean Technology*, 2005, 80(6):603–629.
- [9] Cheng L, Guo M, Zhong J, *et al.* Network engineering of organosilica membranes for efficient pervaporation dehydration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344:127105.
- [10] Ding L, Wei Y, Wang Y, *et al.* A two-dimensional lamellar membrane: MXene nanosheet stacks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7):1825–1829.
- [11] Li S, Dai J, Geng X, *et al.* Highly selective sodium alginate mixed-matrix membrane incorporating multi-layered MXene for ethanol dehydration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235:116206.
- [12] Wang J, Chen P, Shi B, *et al.* A regularly channeled lamellar membrane for unparalleled water and organics permeation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(23):6814–6818.
- [13] Xu Z, Liu G, Ye H, *et al.* Two-dimensional MXene incorporated chitosan mixed-matrix membranes for efficient solvent dehydration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563:625–632.
- [14] Yu X, Nagasawa H, Kanezashi M, *et al.* Improved thermal and oxidation stability of bis (triethoxysilyl) ethane (BTESE)-derived membranes, and their gas-permeation properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46):23378–23387.
- [15] Van Leeuwen M E. Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 99:1–18.
- [16] Li Y, Wang S, He G, *et al.* Facilitated transport of small molecules and ions for energy-efficient membranes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1):103–118.
- [17] Wang J, Gong G, Kanezashi M, *et al.* Pervaporation performance and characterization of organosilica membranes with a tuned pore size by solid-phase HCl post-treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 441:120–128.
- [18] Amiri A, Chen Y, Teng C B, *et al.* Porous nitrogen-doped MXene-based electrodes for capacitive deionization [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25:731–739.
- [19] He C, Yang T, Wang Z, *et al.* Preparation and characterization of DA@SA catalytic composite membranes strengthened by two-dimensional MXene nanomaterials [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 679:121661.
- [20] Ding L, Wei Y, Li L, *et al.* MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):155.
- [21] Yang J, Yoshioka T, Tsuru T, *et al.* Pervaporation characteristics of aqueous-organic solutions with microporous SiO₂-ZrO₂ membranes: Experimental study on separation mechanism [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284(1/2):205–213.
- [22] Ong Y K, Wang H, Chung T S. A prospective study on the application of thermally rearranged acetate-containing polyimide membranes in dehydration of biofuels via pervaporation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 79:41–53.
- [23] Shao L, Li Y, Pan F, *et al.* Graphene oxide membranes tuned by metal-phytic acid coordination complex for butanol dehydration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638:119736.
- [24] Lin Y, Wu C, Liu T, *et al.* Synthesis of mesoporous SiO₂ xerogel/chitosan mixed-matrix membranes for butanol dehydration [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57:297–303.
- [25] Hu S, Fu Z, Chen Y, *et al.* One-step fabrication of PVDF/BTMSPA composite membranes for enhanced n-butanol/water separation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025:117251.
- [26] Wang Q, Qian C, Li Y, *et al.* Preparation and application of highly oriented MFI zeolite membranes for efficient pervaporation recovery of organic solvents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 709:123117.
- [27] Mendoza R A, Gallardo M R, Huang S, *et al.* Poly (vinyl alcohol)-crosslinked thin-film composite pervaporation membrane with robust butanol dehydration performance [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, 168:105932.
- [28] Dong Y, Zhang L, Shen J, *et al.* Preparation of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures [J]. *Desalination*, 2006, 193(1/3):202–210.
- [29] Lecaros R L G, Valbuena R E, Tayo L L, *et al.* Tannin-based thin-film composite membranes integrated with nitrogen-doped graphene quantum dots for butanol dehydration through pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 623:119077. ■