

聚砷/钌纳米簇杂化膜的制备及其性能研究

邓邦超, 张爱清*

(中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以乙二醇为溶剂和还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为前体盐 [$n(\text{PVP}) : n(\text{Ru}^{3+}) = 10 : 1$], 还原制备了高分子稳定的 Ru 纳米簇。通过 TEM、XRD 表征发现, 制得的钌粒径在 2.5 nm 左右; 通过控制钌的负载量制备了一系列聚砷/钌纳米簇杂化膜, 通过 SEM、XPS、TG、透气性能和孔隙率测试对杂化膜的结构及性能进行表征。结果发现, 由于 Ru 和聚砷中的 S、O 元素存在着配位作用而使得杂化膜热稳定性提高, 透气选择性明显提高; 杂化前后, 膜的孔隙率由 21% 增大到 52% 左右, 而负载量的变化对膜的孔隙率影响不大。基于以上基础研究, 通过干湿法纺丝制得 PSF/2% Ru 杂化中空纤维膜并经费托测试发现, 在 190℃ 时, 产物中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 质量分数达到 6.3% 左右, 对费托反应起到一定的催化作用。

关键词:相分离膜; 钌纳米簇; 聚砷/钌杂化膜; 透气选择性

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0141-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.034

Preparation and properties of polysulfone/ruthenium nanocluster hybrid membrane

DENG Bang-chao, ZHANG Ai-qing*

(School of Chemistry and Materials Science, South-Central University For Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: The polymer stabled Ru nano-cluster is prepared by using ethylene glycol as solvent and reducing agent, PVP as protect agent, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as salt precursor [$n(\text{PVP}) : n(\text{Ru}^{3+}) = 10 : 1$]. The diameter of ruthenium is determined as around 2.5 nm by TEM and XRD. By controlling the loading of ruthenium, a series of polysulfone (PSF)/ruthenium (Ru) hybrid membranes are prepared. The structure and performance of hybrid membranes are characterized by SEM, XPS, TGA, permselectivity and porosity test. The results show that the addition of ruthenium can improve the thermal stability and permselectivity of the PSF/Ru hybrid membrane in a certain extent through the coordination between Ru and O, S atoms in PSF. In comparison with pristine PSF membrane, the porosity of PSF/Ru can be increase from 21% to about 52% after doping of ruthenium. Moreover, the porosity is only slightly affected by changing the amount of Ru. Based on these fundamental researches, PSF/2% Ru hybrid hollow fiber membranes are prepared by dry-wet spinning and tested in Fischer-Tropsch synthesis. It is found that the PSF/Ru hybrid fiber membrane exhibits catalytic capability in Fischer-Tropsch Synthesis and the mass fraction of $\text{C}_1 - \text{C}_4$ in products is about 6.3% at 190℃.

Key words: phase separation membrane; ruthenium nanoclusters; polysulfone/ruthenium hybrid membrane; permselectivity

有机/无机杂化技术是将有机物和无机物的良好性能结合起来, 增强机械性能, 提高热稳定性, 可改善聚合物的结构, 使得材料的性能更加良好, 应用范围更加广阔。如一些分子筛和无机氧化物等与聚砷材料进行杂化后, 得到相应的杂化膜材料^[1]。

纳米粒子由于其特殊的比表面积和热力学不稳定性, 极易团聚。为了稳定纳米粒子, 采用了各种稳定剂, 如离子液体、聚合物或固体载体^[2-4]。在制备过程中采用 PVP 稳定剂, 不仅可以有效防止纳米颗粒的团聚, 对钌前体盐的还原也具有一定的催化作用^[5-7]。

聚砷(PSF)是一类主链上含有砷基的高分子聚合物, 20 世纪 60 年代膜技术迅速发展, 聚砷膜具有优良的渗透性、耐温性、耐溶剂性和较高的机械性能等优点, 在超滤、微滤、反渗透、醇/水分离、烯炔/烷烃分离、气体分离、血液透析等方面得到广泛应用^[8-14]。

笔者通过化学还原法合成了钌纳米颗粒, 并将钌纳米颗粒与聚砷进行负载, 合成了一系列 PSF/Ru 杂化膜, 通过 XPS、TGA、SEM 等对杂化膜的性能进行表征, 探讨了钌的负载量对膜结构和性能的影响。同时, 通过干湿法纺丝得到 PSF/Ru 杂化中空纤维

收稿日期: 2016-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51373201)

作者简介: 邓邦超(1993-), 男, 在读硕士, 主要从事功能高分子研究, noxousdeng@163.com; 张爱清(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料, 通讯联系人, aizhang@scuec.edu.cn。

膜并进行费托反应测试,表征了钌负载后的催化能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水合三氯化钌(A. R),阿拉丁试剂有限公司生产;乙二醇(A. R),国药集团化学试剂有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(K30, A. R),国药集团化学试剂有限公司生产;*N,N*-二甲基乙酰胺(A. R),中国医药上海化学试剂公司生产。

TECNAI G2 20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM);SU8010 型扫描电子显微镜(SEM);TG 203F3 型热重分析仪(TGA);MULTILAB2000 型 X-射线光电子能谱仪(XPS);D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪(XRD)。

1.2 钌纳米簇的制备

称取 0.029 g $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 0.118 g PVP [$n(\text{PVP}): n(\text{Ru}^{3+}) = 10:1$], 在圆底烧瓶中用 25 mL 乙二醇溶解后,得到深红色溶液。油浴加热到 160℃ 还原约 5 h,至颜色不再变化,得到黑褐色钌纳米簇溶液。用丙酮破乳沉淀(体积比为 3:1)处理可得到钌纳米颗粒。

1.3 聚砜/钌纳米簇杂化膜的制备

1.3.1 聚砜相分离膜的制备

相分离平板膜的制备流程如图 1 所示。

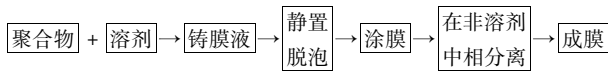


图 1 相分离平板膜的制备流程

采用聚砜、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和水体系制膜。取一定量 PSF 溶于 DMAc 中,于 80℃ 搅拌 12 h,并在该温度下静置脱泡处理。在玻璃板上进行平板膜刮制,最后将初生膜浸入蒸馏水中进行相分离成膜。

1.3.2 聚砜/钌纳米簇杂化膜的制备

取一定量的钌纳米颗粒于三口瓶中,加入 DMAc 超声溶解后,再按比例加入 PSF,80℃ 搅拌均匀并脱泡处理,得到混合有钌纳米粒子的聚砜铸膜液。按 1.3.1 所述方法制备 PSF/Ru 杂化膜。

2 结果与讨论

2.1 钌纳米簇的表征

2.1.1 TEM 分析

得到还原完成的钌纳米溶液后,用透射电镜对

钌纳米颗粒的形貌和尺寸大小进行表征,结果如图 2 及表 1 所示。由图 2 可以看出,所制备的钌纳米颗粒分散较好,由表 1 可以看出,钌纳米颗粒尺寸大小在 2.5 nm 左右。

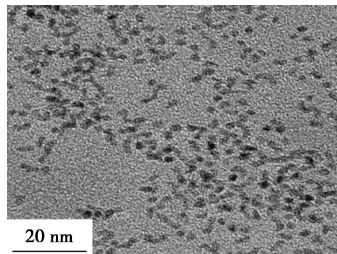


图 2 钌纳米颗粒的透射电镜

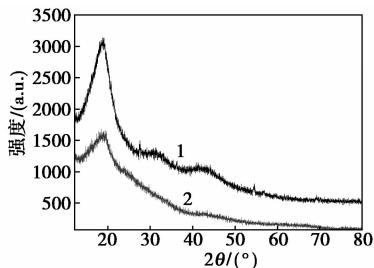
表 1 钌纳米颗粒的粒径分布

粒径分布/nm	平均粒径/nm	数量/个	频率/%
1~1.5	1.25	1	2.1
1.5~2	1.75	8	17.0
2~2.5	2.25	18	38.4
2.5~3	2.75	9	19.1
3~3.5	3.25	7	14.9
3.5~4	3.75	2	4.3
4~4.5	4.25	1	2.1
4.5~5	4.75	0	0
5~5.5	5.25	1	2.1

注:以上为 47 个纳米颗粒的统计数据。

2.1.2 XRD 分析

将负载尺寸为 2.5 nm 钌纳米簇的 PSF/Ru 杂化膜通过 XRD 表征,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,负载钌纳米簇后,在 30、43° 左右出现钌特征峰,表明钌负载成功。



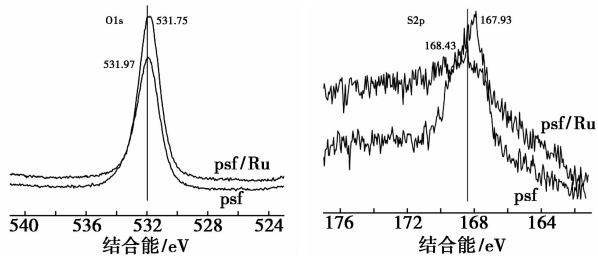
1—0.6% Ru/PSF;2—PSF

图 3 PSF/Ru 杂化膜的 XRD 图谱

2.1.3 XPS 分析

为了进一步了解 Ru 纳米粒子在 PSF 膜中的分散情况,对聚砜和聚砜/Ru 杂化膜进行了 X-射线光电子能谱分析,如图 4 所示。纯 PSF 膜中 O1s 的电

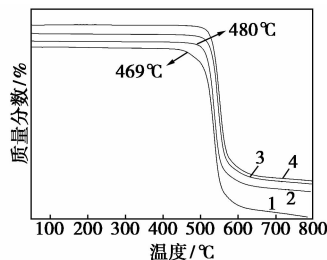
子结合能是 531.97 eV,与 Ru 杂化后,电子结合能变为 531.75 eV,说明 Ru 杂化后的聚砜膜 O 原子的电子向 Ru 发生了部分转移;纯聚砜膜中的 S2p 电子的结合能是 168.43 eV,杂化后为 167.93 eV,说明 Ru 杂化后的聚砜膜中 S 原子的电子也向 Ru 发生了部分转移。因此,在 PSF/Ru 杂化膜中,Ru 与 PSF 中的 S 和 O 有着一定配位作用。



(a) O1s 电子结合能 (b) S2p 电子结合能
图 4 PSF 和 PSF/Ru 杂化膜的 XPS 图谱

2.1.4 TG 分析

对不同钌负载量的 PSF/Ru 杂化膜进行 TG 表征。PSF 及 PSF/Ru 纳米簇杂化膜的热重分析如图 5 所示。从图 5 可以看出,所有聚合物膜的初始分解温度均在 469℃ 以上,且加入 Ru 纳米簇后,杂化中空纤维膜的 T_d 比相应 PSF 的 T_d 值增加,如当 Ru 纳米簇的质量分数为 1.5% 时,杂化膜的分解温度提高了 11℃。由 XPS 可知,Ru 与 PSF 中的 O 和 S 有着一定的配位作用,这种作用的存在使得 PSF 分子链的热运动更加困难,因此杂化膜的热稳定性得到了提高。



1—PSF;2—PSF/Ru(1.5%);3—PSF/Ru(2.5%);
4—PSF/Ru(5.0%)

图 5 聚砜/钌纳米簇杂化膜的热重分析图谱

但是随着 Ru 纳米簇质量分数的增加, T_d 值增加的并不显著。原因是 Ru 纳米簇和 PSF 间的相互作用有限。在一定程度内添加一定量的 Ru 纳米粒子会提高 PSF 的热稳定性,但是由于没有发生明显的化学反应,对 PSF 的整体结构没有太大的影响,所以添加 Ru 负载量继续增加,杂化膜的热稳定性不会发生明显变化。

2.1.5 扫描电镜分析

不同钌负载量 PSF/Ru 杂化膜的断面结构如图 6 所示。由图 6 可以看出,PSF/Ru 纳米簇杂化膜的由皮层、细胞腔状大孔亚层及海绵状底层构成。同时,负载钌之后[比较图 6(a)、图 6(b)],杂化膜的孔隙增多,原因是由于 PVP-Ru 的加入,部分 PVP 溶解在 DMAc 中,铸膜液在凝固浴中进行相分离时,随着 DMAc 向膜外扩散,PVP 起到助孔剂的作用,从而促进了大孔的形成;另外,随着钌负载量的增多[比较图 6(b)、图 6(c)、图 6(d)],大孔的尺寸变小,并由腔状大孔逐渐向球形圆孔转变,同时,孔的数量有所增多。原因是加入 PVP 保护的 Ru 纳米颗粒后,由于 PVP 和 DMAc 之间溶解度参数更接近,使得 DMAc 对 PVP 的相互作用增强,从而削弱了对 PSF 的溶解力,导致聚砜分子链的缠绕和聚集,最终铸膜液体系黏度有所增大^[15]。这样,在水组成的凝固浴中相分离时,黏度的增大会导致铸膜液体系与非溶剂之间进行溶剂交换的速率变慢,体系倾向于延迟相分离,使得大孔的出现得到抑制。

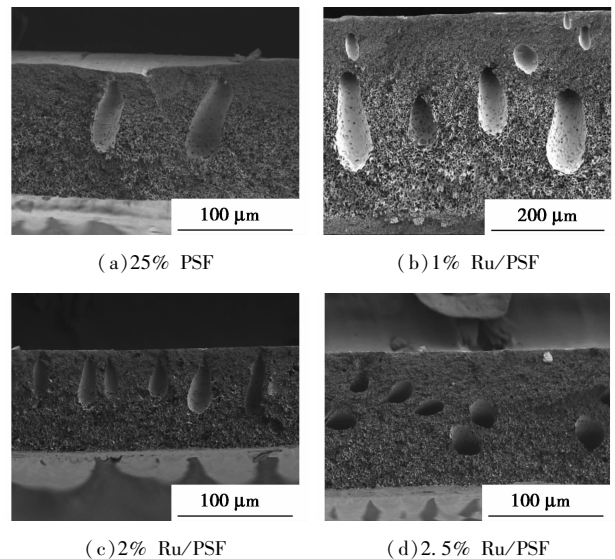


图 6 不同负载量的 PSF/Ru 杂化膜的断面结构

2.1.6 孔隙率测定

不同负载量的 PSF/Ru 杂化膜的孔隙率的测定结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,当钌的负载量由 1.00% 增加到 2.50%,杂化膜的孔隙率在 52% ~ 56% 之间,并无明显变化,但与纯 PSF 孔隙率(21%)相比,孔隙率明显增加。结合 SEM 图分析,负载钌纳米颗粒后,杂化膜断面腔状孔的数量有所增多,表现为孔隙率的增加;另外,随着钌负载量的增大,虽然孔的尺寸变小,但球形孔的数量有所增多,两方面共同作用

使得杂化膜孔隙率基本不变。

表 2 不同负载量杂化膜的孔隙率

钉负载量/%	膜湿质量/g	膜干质量/g	差值/g	孔隙率 $\epsilon/\%$
0	0.6243	0.5122	0.1121	21.34
1.00	0.4475	0.2345	0.2130	52.97
1.75	0.3120	0.1557	0.1563	55.46
2.00	0.3785	0.1864	0.1921	56.10
2.50	0.3020	0.1567	0.1453	53.49

2.1.7 透气性能测试

不同负载量 PSF/Ru 杂化膜的透气性测试结果如表 3 所示。

表 3 不同负载量 PSF/Ru 杂化膜的透气性测试

钉负载量/%	CO 渗透率/ Barrer ^①	H ₂ 渗透率/ Barrer	气体选择性 H ₂ / CO
0	373.33	1009.22	2.70
1.00	226.26	694.76	3.07
1.50	194.14	749.39	3.86
2.00	176.44	994.07	5.63

注:①1Barrer = $7.5 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。

由表 3 可以看出,不同负载量对杂化膜的透气选择性会产生影响。负载 Ru 后的杂化膜透气性能都有一定程度的下降,另外,随着钉负载量的增加,PSF/Ru 杂化膜的透气选择性 H₂/CO 逐渐增加。结合 XPS 元素分析,Ru 与 PSF 中 S 和 O 存在着配位作用,而这种作用类似于形成交联点,会使聚砜分子链活性减少,气体选择性提高。

3 聚砜/钉纳米簇中空纤维膜的制备及其在费托合成中的催化测试

3.1 聚砜/钉中空纤维膜的制备

基于 PSF/Ru 杂化膜的制备和性能研究,以传统干湿法纺丝制得 PSF/Ru 中空纤维膜,纺丝装置如图 7 所示,纺丝参数如表 4 所示。

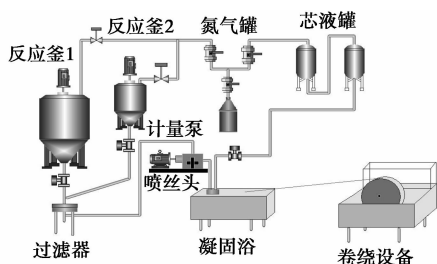


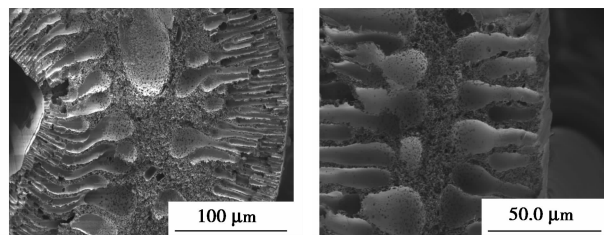
图 7 纺丝装置示意图

表 4 中空纤维膜的纺丝参数

	PSF	PSF/2 wt% Ru
纺丝液成分	PSF/DMAc	PSF/Ru/DMAc
芯液成分	H ₂ O	H ₂ O
凝固浴	H ₂ O	H ₂ O
凝固浴温度/°C	24.5	24.5
纺丝温度/°C	60	60
纺丝液流速/(mL·min ⁻¹)	16.8	16.8
芯液流速/(mL·min ⁻¹)	6	6
卷绕速率/(m·min ⁻¹)	15	15
空气距/mm	150	150
外径/mm	1.4	1.4
内径/mm	0.8	0.8

3.2 PSF/Ru 中空纤维膜的表征

将纺丝所得中空纤维膜在水中浸泡 48 h,除尽残留溶剂后取样并进行 SEM 表征,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,负载钉后中空纤维膜断面结构中指状(针状)孔的数量得到抑制,只在皮层附近出现互相独立、不连通的细胞腔状大孔,且在亚层底部出现明显的海绵状结构。由于在成膜过程中,铸膜液中的孔结构的产生是热力学和动力学共同影响的结果。因此,纺丝液的热力学不稳定性 and 低的流变阻碍是生成大孔的原因。另外,根据平板膜体系分析可知,加入钉后,铸膜液体系黏度增大,导致孔的数量减少和海绵状结构的出现。



(a) PSF 膜 (b) PSF/Ru 杂化纤维膜

图 8 纯 PSF 纤维膜和 PSF/Ru 杂化纤维膜的 SEM 图

3.3 PSF/Ru 中空纤维膜在费托合成中的催化性能测试

3.3.1 反应器组装

取 15 ~ 20 束 PSF/2% Ru 中空纤维膜,按图 9 所示组装反应器,两端用高温胶固定。设计反应器的原理:H₂ 和 CO 混匀后从纤维的内孔进入,透过纤维壁并与催化剂钉纳米簇作用,生成的产物透出纤维壁,冷却并经 GC 检测。

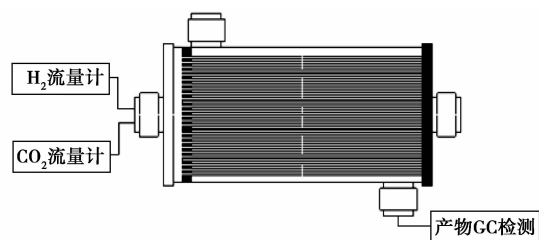


图9 中空纤维膜反应器

3.3.2 费托测试结果

设定反应条件(流量: H_2 为 10 mL/min; CO 为 5 mL/min; 压力为 0.2 MPa), 在 150 ~ 190℃ 进行费托测试, 结果如表 5 所示。

表 5 PSF/Ru 杂化中空纤维膜费托反应测试结果

反应温度/℃	CO 转化率/%	H_2 转化率/%	CO_2 质量分数/%	$C_1 \sim C_4$ 质量分数/%	C_{5+} 质量分数/%
150	2.430	3.097	1.949	4.461	95.539
160	4.661	5.463	1.026	4.821	95.179
170	5.158	4.402	1.064	5.268	94.732
180	4.844	4.938	0.931	5.466	94.534
190	5.880	6.134	0.804	6.321	92.157

由表 5 可以看出, 在 190℃ 时, $C_1 \sim C_4$ 质量分数达到 6.3% 左右, 所制备的 PSF/Ru 杂化中空纤维膜在费托测试中在一定程度上起到了催化反应的作用。

3 结论

用乙二醇还原制备了高分子稳定的钌纳米颗粒, 粒径在 2.5 nm 左右, 同时将钌纳米簇负载于 PSF 上, 制备 PSF/Ru 杂化膜。在杂化膜中, 钌颗粒与聚砜的 O、S 存在着配位作用, 从而使杂化膜的热稳定性和透气选择性 H_2/CO 均有所提高。另外, 基于平板膜的研究, 利用干湿法纺丝制得 PSF/Ru 杂化中空纤维膜, 并在费托合成中测试, 在 190℃ 时, $C_1 \sim C_4$ 质量分数达到 6.3% 左右。因此, 将钌负载到聚砜材料中, 对费托反应起到一定的催化作用。

参考文献

[1] 王忠明, 王喆, 郑业灿. 溶胶-凝胶法制备磺化聚砜/二氧化钛超滤膜[J]. 塑料工业, 2011, 39(6): 91-94.

[2] Prechtl H G, Scariot M, Scholten J D, *et al.* Nanoscale $Ru^{(0)}$ particles: Arene hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids [J]. *Inorg Chem*, 2008, 47(19): 8995-9001.

[3] Kim D, Lee J, Oh C, *et al.* A novel preparation route for platinum-polystyrene heterogeneous nano-composite particles using alcohol-reduction method [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 297(1): 365-369.

[4] Peng S, Gao Q, Liu H, *et al.* Catalytic activity and stability of magadiite-immobilized myoglobin in organic solvents [J]. *Chin J Catal*, 2008, 29(5): 458-462.

[5] Zhao C, Gan W, Fan X, *et al.* Aqueous-phase biphasic dehydroaromatization of bio-derived limonene into *p*-cymene by soluble Pd nano cluster catalysts [J]. *J Catal*, 2008, 254(2): 244-250.

[6] Hsin Y L, Hwang K C, Yeh C T. Poly(vinylpyrrolidone)-modified graphite carbon nano-fibers as promising supports for Pt-Ru catalysts in direct methanol fuel cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(32): 9999-10010.

[7] Xiao C, Cai Z, Wang T, *et al.* Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with ruthenium nano cluster catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(4): 746-749.

[8] 马莎莎, 陈泽志, 龚惠娟, 等. 壳聚糖/聚砜复合中空纤维膜的制备及其 CO_2/N_2 分离性能研究 [J]. *现代化工*, 2013, 33(6): 50-53.

[9] 廖家友, 王志, 王明, 等. PEIE-HT/PSF 复合膜渗透选择性能的影响因素研究 [J]. *石油化工*, 2015, 44(7): 791-797.

[10] Ganpant J Dahe, Rohit S Teotia, Jayesh R Bellare. The role of zeolite nanoparticles additive on morphology, mechanical properties and performance of polysulfone hollow fiber membranes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197(15): 398-406.

[11] Afismail, Rnorida, Wawabul Rahman, *et al.* Preparation and characterization of hyperthin-skinned and high performance asymmetric polyethersulfone membrane for gas separation [J]. *Desalination*, 2011, 273(1): 93-104.

[12] Sh Saedi, Ss Madaeni, Aarabi Shamsabadi, *et al.* The effect of surfactant on the structure and performance of PES membrane for separation of carbon dioxide from methane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 99: 104-119.

[13] 刘雷良, 潘志娟, 张露. 聚砜的静电纺丝工艺及其产品的热处理 [J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(6): 840-845.

[14] Rohit S Teotia, Dhruvajyoti Kalita, Atul K Singh, *et al.* Biofunctional polysulfone-chitosan composite hollow fiber membrane for bioartificial liver [J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2015, 1: 372-381.

[15] Song Zhao, Zhi Wang, Xin Wei, *et al.* Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using well-dispersed polyamine-poly(vinylpyrrolidone) nanocomposite as the additive [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 4661-4672. ■