

4-氟苯乙烯掺杂型季铵基疏水性 CO₂ 变湿吸附剂制备及性能

高云芳, 宋新山*

(东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201600)

摘要: 以 D201 型苯乙烯系强碱性 Cl⁻ 型阴离子交换树脂和醋酸纤维素 (CA) 为原料, 采用相转化法制备了成型的季铵化变湿吸附剂薄膜 (QAM), 通过不同含氟聚合物掺杂进行疏水性调控, 制备了含氟聚合物季铵化变湿吸附剂薄膜 (QAM-氟聚合物)。采用 SEM、FTIR、全自动比表面和孔径分布分析仪和基础性动静态接触角仪对 QAM 和 QAM-氟聚合物进行了表征。通过 CO₂ 吸附和动力学实验、疏水性及干燥性能测试, 考察了 4-氟苯乙烯 (4FS) 掺杂量 ($x\%$, 4FS 质量占 CA 与 4FS 总质量的百分数, 下同) 对 QAM-氟聚合物 (QAM- $x\%$ 4FS) 的 CO₂ 吸附性能及其薄膜性能的影响。对最佳性能的吸附剂进行了相对湿度 CO₂ 吸附响应及循环利用性能测试。结果表明, 4FS 的掺杂能够显著改善 QAM 吸附剂的孔隙结构和疏水性, 提高 CO₂ 吸附性能。QAM-20% 4FS 性能最佳, 在相对湿度 22.5%~90.0% 的条件下, CO₂ 吸附容量保持在 1.03~1.25 mmol/g, 半吸附时间在 4.15~7.30 min。在相对湿度为 90.0% 的条件下, QAM-20% 4FS 吸附容量和峰值吸附速率比 QAM 提高了 37.86% 和 79.75%。QAM-20% 4FS 经过 8 次循环后, 吸附容量仍稳定在 1.15~1.20 mmol/g, 再生程度 >90%。

关键词: CO₂ 捕集; CO₂ 变湿吸附; 掺杂; 疏水性; 吸附性能; 功能材料

中图分类号: X701; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 10-2124-08

Preparation and properties of 4-fluorostyrene doped quaternary ammonium-based hydrophobic CO₂ moisture swing adsorbents

GAO Yunfang, SONG Xinshan*

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

Abstract: Quaternized hygroscopic adsorbent film (QAM) was prepared by phase conversion using D201 styrene strong basic Cl⁻ type anion exchange resin and cellulose acetate (CA) as raw materials, and further doped with different fluoropolymers for hydrophobicity regulation to obtain quaternary ammonium hygroscopic fluoropolymer-containing adsorbent films (QAM-fluoropolymers). QAM and QAM-fluoropolymers were characterized by SEM, FTIR, automatic specific surface and aperture distribution analyzer and basic static and dynamic contact angle instrument. The effects of doping amount of 4-fluorophene (4FS) ($x\%$, the percentage of 4FS mass in the total mass of CA and 4FS, the same below) on CO₂ adsorption and film properties of QAM-fluoropolymers (QAM- $x\%$ 4FS) were evaluated through CO₂ adsorption and kinetic experiments, hydrophobicity and drying performance tests. The CO₂ adsorption response to relative humidity and the recycling performance of the best adsorbent were analyzed. The results showed that the doping of 4FS could significantly improve the pore structure and hydrophobicity of QAM adsorbent, as well as the CO₂ adsorption performance. QAM-20% 4FS displayed the best performance, maintaining the CO₂ adsorption capacity at 1.03~1.25 mmol/g and the half adsorption time at 4.15~7.30 min at relative humidity of 22.5%~90.0%. Under the relative humidity of 90.0%, QAM-20% 4FS increased the adsorption capacity and peak adsorption rate by 37.86% and 79.75%, respectively, in

收稿日期: 2024-09-11; 定用日期: 2024-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240694

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52170152); 上海市科技攻关项目 (21DZ1202402)

作者简介: 高云芳 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: yunfang1112@163.com。联系人: 宋新山 (1972—), 男, 教授, E-mail: newmountain@dhu.edu.cn。

comparison to QAM. After 8 cycles, the adsorption capacity of QAM-20% 4FS was still stable at 1.15~1.20 mmol/g, and the regeneration degree was more than 90%.

Key words: CO₂ capture; CO₂ hygroscopic adsorbents; doping; hydrophobicity; adsorption properties; functional materials

温室效应导致的气候变化是人类当前面临的重大环境挑战, CO₂ 排放是导致温室效应加剧的主要原因之一^[1]。直接空气捕集技术(DAC)作为降低大气中 CO₂ 含量的有效手段, 能够实现对小规模燃烧装置、交通工具等分布式面源和点源的捕集, 具有布点灵活和 CO₂ 传输方便等优点^[2], 其研究受到广泛关注。但是, 目前大多数 DAC 的 CO₂ 吸附剂难以达到完整的循环过程, 必须克服巨大能量障碍才能进行再生^[3-4]。如有机胺类、碱性盐等化学吸附剂解吸需要高温, 金属有机框架(MOFs)物理吸附剂的解吸则需要低压, 吸附过程存在显著的热损失^[5-6]。

变湿吸附技术(MSA)是利用相对湿度变化实现 CO₂ 的化学吸附捕集和释放的方法。在相对湿度较低的环境中, 吸附剂的碱性基团结合 CO₂ 生成 CO₃²⁻, 并环境中少量 H₂O 结合生成 HCO₃⁻, 最终完成 CO₂ 的吸附; 在相对湿度较高的环境中, 高 CO₂ 负荷吸附剂中的 HCO₃⁻ 与大量 H₂O 结合, 释放 CO₂, 相对湿度变化驱动了 CO₂ 吸附/解吸循环^[7]。相较于传统的吸附技术, MSA 的水分诱导循环利用了水蒸发释放的自由能, 减少了吸附剂再生所需热量, 在一定条件下, 其能耗仅为市场上现有吸附剂的 10%^[8], 具备较高的能源利用效率。然而, 相对湿度对吸附性能的影响成为限制 MSA 发展的主要瓶颈^[9]。在相对湿度较高的环境中, H₂O 分子会与 CO₂ 分子竞争吸附位点, 增加 CO₂ 扩散和表面反应阻力, 导致吸附剂的 CO₂ 吸附性能下降^[10]。同时, 水分还可能引起材料的结构降解, 影响其长期稳定性^[11]。因此, MSA 的研究主要集中在调节吸附剂的疏水特性以提高其活性, 并以惰性材料为基体增强结构稳定性。研究人员尝试了多种相对湿度调节策略, 如表面改性、疏水涂层等, 以调节吸附剂的疏水特性, 提高其在高湿环境下的活性^[12]。HOU 等^[13]通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合, 开发了一种自下而上合成氟化嵌段疏水吸附剂的策略, 证实通过调整疏水嵌段结构和含量, 可以控制材料的亲水性, 在相对湿度 40% 的环境中, CO₂ 吸附能力达到 2.0 mmol/g。但随着相对湿度的升高, 吸附剂的吸附性能衰减严重, 动力学速率急剧降低, 在实际应用中存在效果不稳定、高相对湿度水平下吸附能力显著下降等问题。如何获得一种高效、经济且稳定的相对湿度调控材料已成为当前此领域研究的重点。

在氟化物材料中, 4-氟苯乙烯(4FS)、聚偏氟乙烯(PVDF)是广泛用于生产疏水微孔膜的疏水材料^[14-16]。氟化物具有较强的疏水性、可加工性和化学稳定性, 被认为是理想的相对湿度调节剂^[17-18]。

本文拟采用 4FS 掺杂进行疏水性调控来制备含氟聚合物的季铵基吸附剂。通过表征和测试, 考察 4FS 掺杂量对季铵基-4FS 变湿吸附剂疏水及干燥性能的影响, 进行吸附性能动力学拟合以确定最佳掺杂量, 评价吸附剂的重复使用性, 测试其在不同相对湿度条件下的 CO₂ 吸附性能。以期为提高 CO₂ 吸附剂在复杂相对湿度环境中的耐受性提供科学支撑。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

大孔阴离子树脂〔D201 型苯乙烯系强碱性 Cl⁻ 型阴离子交换树脂, 密度 0.65~0.73 g/cm³, 活性基团为季铵基团—N⁺(CH₃)₃OH⁻〕, 廊坊沃恒化工有限公司; PVDF (重均相对分子质量 3×10⁵~5×10⁵, 试剂级)、醋酸纤维素(CA, 乙酰基质量分数 39.8%, 羟基质量分数 3.5%, 相对分子质量 4×10⁴)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯)、环己醇(分析纯)、4FS (试剂级), 上海钨铼科技有限公司; 聚偏氟乙烯-三氟乙烯二元聚合物(PVDF-TrFE, 粒径 6.5 μm, 密度 1.77 g/cm³)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP, 粒径 6.5 μm, 密度 1.75 g/cm³)、聚四氟乙烯(PTFE, 粒径 500 nm, 密度 2.1~2.3 g/cm³, 质量分数 99.9%)、氟化乙烯丙烯共聚物(FEP, 粒径 6.5 μm, 密度 2.15 g/cm³), 东莞市樟木头飞弘塑化有限公司; N₂ (体积分数 99.999%)、CO₂ (体积分数 99.990%), 上海浩气气体有限公司; 去离子水, 自制。

SU-8010 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SL200KS 型基础性动静态接触角仪, 美国 Kino 公司; Autosorb-iQ 型全自动比表面和孔径分布分析仪(BET), 美国 Quantachrome 仪器公司; MS600G 型 CO₂ 气体分析仪, 基恩思精密仪器设备(重庆)有限责任公司。

1.2 吸附剂的制备

采用相转化法制备成型吸附剂。将清洗烘干后

的 D201 型苯乙烯系强碱性 Cl^- 型阴离子交换树脂颗粒研磨、过筛 (100 目), 烘干至恒重, 得到 D201 树脂粉末。将 10 g 惰性载体 CA 和 10 g D201 树脂粉末混匀, 加入 20 mL 环己醇和 50 mL NMP, 机械搅拌 5 h, 得到混合交联态的铸膜液。使用手工涂布器, 将铸膜液均匀流延在表面平滑的玻璃板上, 静置 24 h 成膜; 再将其浸入室温去离子水中, 以去除残留的 NMP; 然后, 在水浴锅中 80 °C 水热处理 48 h; 接着, 将膜浸入浓度 1 mol/L Na_2CO_3 水溶液中进行离子交换, 使样品中的 Cl^- 完全置换成 CO_3^{2-} ; 最后, 用大量去离子水清洗吸附剂, 以去除 CO_3^{2-} , 即可得到成型的季铵化变湿吸附剂薄膜, 记为 QAM。

采用制备 QAM 相同的方法和步骤, 将 10 g CA 换成 3 g 4FS 和 7 g CA 的混合物 (载体), 即可制备 4FS 掺杂的 QAM (QAM-4FS), 记为 QAM-30% 4FS (其中, 30% 代表 4FS 的掺杂量, 为其占载体的质量分数, 下同)。

采用制备 QAM-30% 4FS 相同的方法和步骤, 将 10 g CA 换成 2 g 4FS 和 8 g CA (或 5 g 4FS 和 5 g CA), 制得 QAM-20% 4FS (或 QAM-50% 4FS)。

采用制备 QAM-30% 4FS 相同的方法和步骤, 将 4FS 调整为 PVDF、PVDF-TrFE、PVDF-HFP、PTFE、FEP, 将制备的 QAM-氟聚合物分别记为 QAM-PVDF、QAM-PVDF-TrFE、QAM-PVDF-HFP、QAM-PTFE、QAM-FEP。

QAM-氟聚合物的制备过程示意图如图 1 所示。

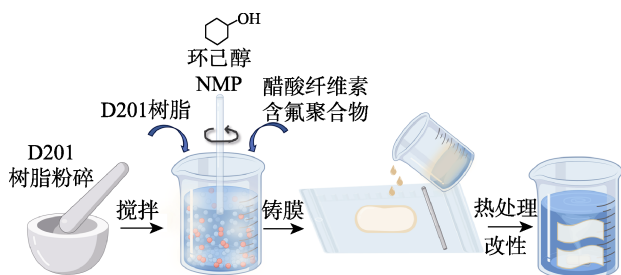


图 1 相转换法制备 QAM-氟聚合物的过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of QAM-fluoropolymer by phase conversion method

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

SEM 测试: 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV, 喷金处理。FTIR 测试: 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 64 次。静态水接触角测定: 以纯水为测试液, 重复测试 3 次, 取算数平均值。BET 测试: N_2 吸附-脱附等温线在 -196 °C 测定, 比表面积在相对压力 (p/p_0) = 0.05~0.30 时使用 BET 方程计算获得, 总孔容在 p/p_0 = 0.99 时计算获得, 孔径分布曲线由 NLDFT 模型估算获得。

1.3.2 性能测试

1.3.2.1 电荷密度测定

树脂吸附剂的 CO_2 理论吸附量由其电荷密度决定。理论上, 2 mol 季铵根离子 (R_4N^+) 可结合 1 mol CO_2 , 而 $n(\text{R}_4\text{N}^+) : n(\text{Cl}^-) = 1 : 1$, 因此, 吸附剂的 CO_2 理论吸附量为其电荷密度的 50%。采用 Mohr 滴定法测定样品的电荷密度^[19], 使用重铬酸钾为指示剂, 在硝酸中和的 Na_2CO_3 洗液中, 用硝酸银标准溶液直接滴定, 测定 Cl^- 浓度。经 7~8 次重复碱洗及滴定后, 直至洗液中无检出 Cl^- , 滴定结束。单位质量材料的滴定结果进行累积可得到该吸附剂的电荷密度, 从而揭示 CO_2 的理论吸附容量。

1.3.2.2 季铵官能团利用率的测定

用式 (1) 计算季铵官能团利用率:

$$\eta/\% = Q_0/Q_\infty \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为季铵官能团利用率, %; Q_0 为 CO_2 实际吸附容量, mmol/g; Q_∞ 为 CO_2 理论吸附容量, mmol/g。

1.3.2.3 干燥性能测定

在干燥过程中, 通过定时称重测量样品中的水分损失, 以确定干燥速率。根据式 (2) 和 (3) 计算含水率和水分子比^[20]:

$$M_t/\% = (m_w - m_d)/m_d \times 100 \quad (2)$$

$$\text{MR} = (M_t - M_e)/(M_0 - M_e) \quad (3)$$

式中: M_t 为干燥时间 t (s) 时的含水量, %; m_w 为干燥时间 t 时的样品湿质量, g; m_d 为样品干质量, g; MR 为水分比; M_e 、 M_0 分别为平衡含水量、初始含水量, %。

1.4 水分变化动力学实验

吸附剂材料干燥过程采用式 (4) 的 Logarithmic 和式 (5) 的 Midilli 薄层干燥动力学模型予以描述^[21]:

$$\text{MR} = a_1 e^{-k_1 t} + c_1 \quad (4)$$

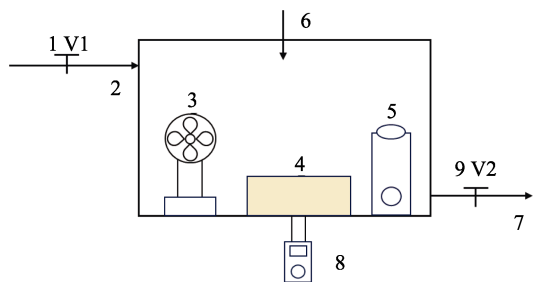
$$\text{MR} = a_2 e^{-k_2 t} + c_2 t \quad (5)$$

式中: t 为吸附剂干燥时间, s; k_1 、 k_2 为干燥速率常数, s^{-1} ; a_1 、 a_2 为无因次干燥常数; c_1 、 c_2 为与温湿度有关的模型参数。

1.5 CO_2 吸附实验

CO_2 的吸附平衡测试是在 CO_2 吸附性能测试系统 (图 2) 上进行。样品室 (33.5 cm × 20.0 cm × 20.0 cm, 13.4 L) 分别与气体吹扫通道及 CO_2 测定系统相连接, 通过温度与湿度控制器实现样品室内部温度 (精度 ±0.5 °C) 与相对湿度 (精度 ±0.02%) 的准确控制。 CO_2 体积分数由 CO_2 气体分析仪 (测量范围 0~0.2%, 分辨率 $1 \times 10^{-6}\%$) 实时测定。

由于反应器内部和外部存在 CO_2 体积分数差, 实验测得 CO_2 泄漏率为 $8.5 \times 10^{-6}\%/\text{min}$, 数据很小, 因此, 泄漏引起的误差可以忽略不计, 表明装置气密性良好。



1—阀门 V1; 2—进气口; 3—风扇; 4—吸附剂; 5—湿度控制器;
6—注水口; 7—排气口; 8—CO₂ 气体分析仪; 9—阀门 V2

图 2 CO₂ 吸附性能测试系统

Fig. 2 CO₂ adsorption performance test system

实验过程: 将 1 g 湿润样品放置到样品室中, 断开阀门 V1 和 V2, 用干燥 N₂ 吹扫整个系统直至 CO₂ 体积分数稳定在 0, 调节吸附室温度及湿度控制器保持在所需值。然后闭合系统, 通过注射器将固定体积的纯 CO₂ 注入吸附室, 待 CO₂ 体积分数稳定, 继续注入一定量 CO₂, 重复此操作直至系统内 CO₂ 体积分数不再下降为止, 可认为样品吸附饱和。根据式 (6) 计算平衡阶段的 CO₂ 吸附容量:

$$Q_e = (q_{inj} - \phi_e \times V_0) / (m \times V_m) \quad (6)$$

式中: Q_e 为平衡阶段的 CO₂ 吸附容量, mmol/g; q_{inj} 为注入系统 CO₂ 总体积, mL; ϕ_e 为平衡状态下的 CO₂ 体积分数, 10⁻⁴%; V_0 为反应器体积, mL; m 为样品质量, g; V_m 为理想气体摩尔体积, 22.4 L/mol。

吸附测试后, 在 25 °C 下将吸附剂样品浸入去离子水中 48 h, 使吸附剂充分再生后干燥处理, 重复吸附实验。

1.6 吸附动力学测试

拟一阶动力学模型假设吸附剂的吸附速率与固体颗粒表面的吸附活性位点数量成正比, 多用于描述吸附过程的初始阶段^[22]。采用式 (7) 拟一阶动力学模型探究吸附剂的动力学性能:

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

式中: Q_t 为吸附时间 t (s) 时对应的瞬时吸附量, mmol/g; Q_e 为 CO₂ 的平衡吸附量, mmol/g; k 为拟一阶速率常数, s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的物相表征及筛选

2.1.1 理论吸附性能分析

表 1 为 QAM 和 QAM-氟聚合物的电荷密度、CO₂ 吸附容量和季铵官能团利用率。

从表 1 可以看出, QAM 和 QAM-30% 4FS 的 CO₂ 理论吸附容量较为优异, 分别为 1.53 和 1.55 mmol/g, 其 CO₂ 实际吸附容量分别为 1.22 和 1.18 mmol/g。

表 1 QAM 和 QAM-氟聚合物的电荷密度、CO₂ 吸附容量和季铵官能团利用率

Table 1 Charge density, CO₂ adsorption capacity and quaternary ammonium functional group utilization rate of QAM and QAM-fluoropolymers

吸附剂	电荷密度 /(mmol/g)	CO ₂ 理论吸 附容量 /(mmol/g)	CO ₂ 实际吸 附容量 /(mmol/g)	η /%
QAM	3.06	1.53	1.22	80
QAM-30% 4FS	3.10	1.55	1.18	76
QAM-PVDF	2.20	1.10	0.92	84
QAM-PTFE	1.90	0.95	0.61	64
QAM-FEP	2.24	1.12	0.76	68
QAM-PVDF-HFP	2.72	1.36	0.99	73
QAM-PVDF-TrFE	2.20	1.10	0.65	59

注: CO₂ 实际吸附容量是在温度 25 °C、相对湿度 22.5% 的条件下测得。

其他 QAM-氟聚合物 CO₂ 实际吸附容量 (0.61~0.99 mmol/g) 偏低, 这是因为, 尽管含氟聚合物的添加增加了材料的疏水性, 但也可能会堵塞吸附位点, 阻碍 CO₂ 分子的扩散, 进而降低吸附剂的 CO₂ 吸附容量^[23]。QAM-PVDF 的季铵官能团利用率最高, 为 84%。

2.1.2 结构表征分析

图 3 为 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 FTIR 谱图和 SEM 图。

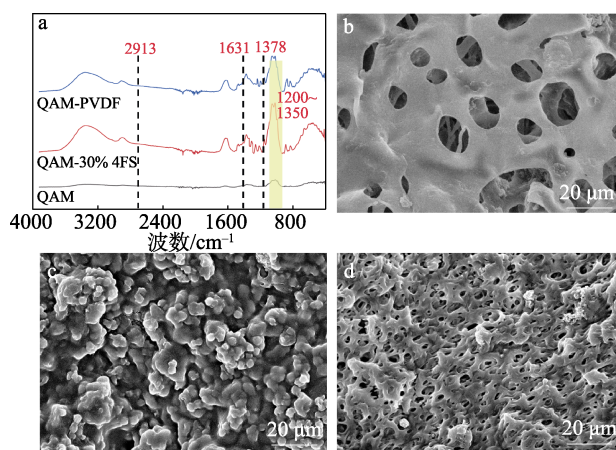


图 3 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 FTIR 谱图 (a); QAM (b)、QAM-30% 4FS (c) 和 QAM-PVDF (d) 的 SEM 图

Fig. 3 FTIR spectra of QAM, QAM-30% 4FS and QAM-PVDF (a); SEM images of QAM (b), QAM-30% 4FS (c) and QAM-PVDF (d)

从图 3a 可见, 1378 cm⁻¹ 处吸收峰为 C—N 键的伸缩振动, 表明样品具有季铵结构^[24]; 2913 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动, 1631 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 键的伸缩振动, 这为纤维素的典型谱带, 表明材料在吸收 CO₂ 后生成了 HCO₃⁻^[25]。

QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 在 $1200\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 范围内观察到多个尖锐吸收峰, 归属于含氟链段中 C—F 键的伸缩振动^[17]。这些特征峰的存在证明含氟嵌段已成功掺杂到吸附剂中。

从图 3b 可以看出, QAM 有明显的大孔结构, 孔径分布在 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 孔洞分布均匀, 表明材料混合均匀。从图 3c 可以看出, QAM-30% 4FS 有复杂且密集的孔隙连通结构, 表面孔隙直径在 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 之间。从图 3d 可以看出, QAM-PVDF 呈现明显的颗粒状结构, 表面粗糙且具有显著的颗粒堆积和聚集。与 QAM 相比, QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 表面具有更多的疏水性功能团, 因此, 出现了均匀分布的密集孔隙网络结构, 能够暴露活性位点, 提高吸附剂的比表面积, 有利于气体分子的传输和扩散, 有助于提升其吸附性能。

图 4 为 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的静态水接触角 (θ_c) 测试结果。

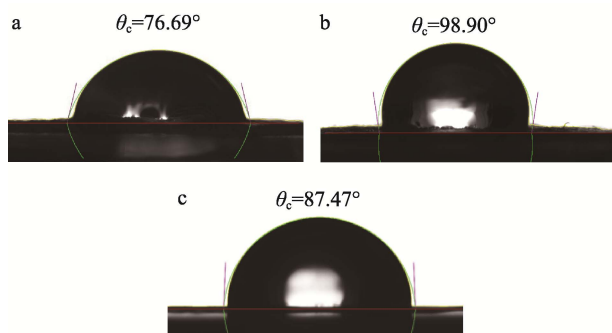


图 4 QAM (a)、QAM-30% 4FS (b) 和 QAM-PVDF (c) 的静态水接触角

Fig. 4 Static water contact angle of QAM (a), QAM-30% 4FS (b) and QAM-PVDF (c)

从图 4 可以看出, QAM 的水接触角为 76.69° (图 4a), 表明其不具备疏水性; QAM-30% 4FS (图 4b) 和 QAM-PVDF (图 4c) 的水接触角分别为 98.90° 和 87.47° , 其中, QAM-30% 4FS 具备疏水性, 表明 4FS 的掺杂有效提升了 QAM 的疏水性。这是因为, 4FS 中的氟原子具有高电负性, 可以显著降低材料表面能, 从而减少水分子的吸附; 此外, 4FS 引入的疏水基团增加了表面的化学惰性, 形成微纳米级的粗糙结构, 能够在表面和水滴之间形成空气层, 阻止水分子的浸润^[26]。

图 5 为 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。表 2 为其孔特征参数。

从图 5 和表 2 可以看出, QAM 的比表面积 (S_{BET}) 为 $15.34\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容积 (V_{DFT}) 为 $0.13\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 (D_{DFT}) 为 40.82 nm 。

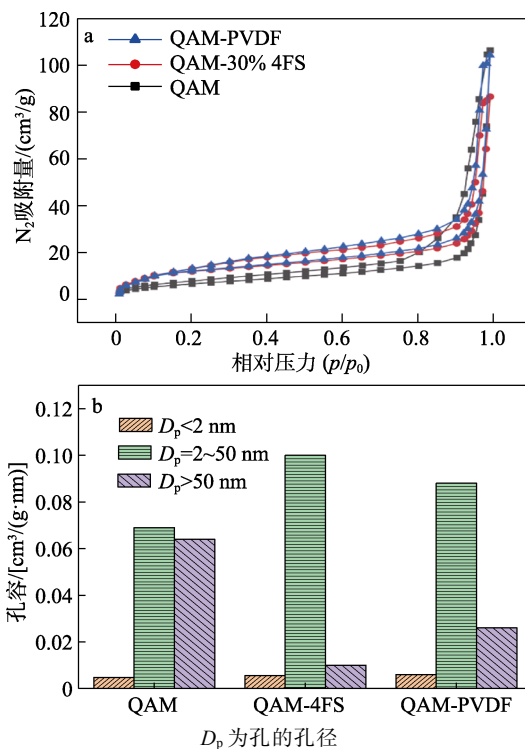


图 5 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 N_2 吸附-脱附曲线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of QAM, QAM-30% 4FS and QAM-PVDF

表 2 吸附剂的孔特征参数

Table 2 Pore characteristic parameters of adsorbents

吸附剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{DFT}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	D_{DFT}/nm
QAM	15.34	0.13	40.82
QAM-30% 4FS	19.64	0.11	30.24
QAM-PVDF	18.21	0.12	34.43

QAM-30% 4FS 的 S_{BET} 增至 $19.64\text{ m}^2/\text{g}$, V_{DFT} 小幅降至 $0.11\text{ cm}^3/\text{g}$, D_{DFT} 降至 30.24 nm (表 2)。孔结构的变化表明, QAM-30% 4FS 生成了微孔。这是因为, 4FS 的掺杂使 QAM 原始大孔隙 ($D_p > 50\text{ nm}$) 塌陷成微孔 (图 5b), 促进了吸附剂孔结构的调整。QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 N_2 吸附-脱附曲线均为 IV 型吸附等温线, QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 在低 N_2 分压区仍存在吸附行为 (图 5a), 证实了微孔的形成。

2.1.3 吸附动力学分析

图 6 为 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 CO_2 吸附动力学实验结果。

从图 6a 可以看出, QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 对 CO_2 的吸附均表现出典型的两阶段行为, 初始阶段吸附容量急剧增加, 随后吸附速率逐渐降低, 这与吸附过程中 CO_2 扩散阻力的增加有关^[27]。QAM 的 CO_2 最大吸附容量为 1.22 mmol/g , QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 CO_2 最大吸附容量

分别为 1.18 和 0.92 mmol/g, 未明显降低。在吸附的初始阶段, QAM-30% 4FS 和 QAM- PVDF 的吸附剂速率均优于 QAM(图 6b)。其中, CO₂ 饱和度为 0.16 时, QAM-30% 4FS 的吸附速率为 0.00357 mmol/(g·s), 近似于 QAM 吸附速率 [0.00212 mmol/(g·s)] 的 1.7 倍, 且在 CO₂ 饱和度为 0.5 时仍保持较高速率。经计算, QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的半吸附时间 ($t_{1/2}$) 分别为 4.59 和 6.30 min, 明显低于 QAM 的 8.30 min, 表明氟聚合物的掺杂可使 CO₂ 较快达到吸附饱和, 具有显著的 CO₂ 吸附动力学优势。

动力学性能的差异主要来源于吸附剂表面亲水性的不同, QAM-30% 4FS 具有疏水性, 更易促进 H₂O 分子在内部孔隙结构中逸出, 减小了 CO₂ 气体分子到达活性吸附点位需要克服的阻力, CO₂ 的吸附性能更强。表明在 QAM 本身丰富孔隙结构基础上, 掺杂含氟聚合物后形成亲水-疏水微相分离结构, 以促进离子传递, 是吸附剂吸附动力学性能提升的重要途径^[17]。

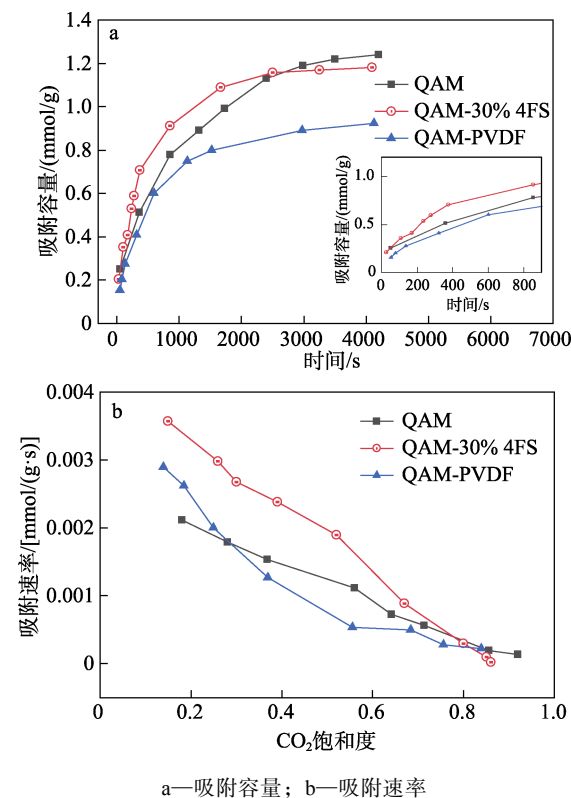


图 6 QAM、QAM-30% 4FS 和 QAM-PVDF 的 CO₂ 吸附动力学实验结果
Fig. 6 Experimental results of CO₂ adsorption kinetics of QAM, QAM-30% 4FS and QAM-PVDF

2.2 4FS 掺杂量对吸附性能的影响

2.2.1 疏水性及干燥性能分析

图 7 为 QAM-20% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的静态水接触角测试结果。

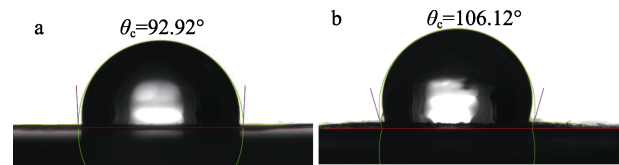


图 7 QAM-20% 4FS (a) 和 QAM-50% 4FS (b) 的静态水接触角
Fig. 7 Static water contact angle of QAM-20% 4FS (a) and QAM-50% 4FS (b)

从图 7 可以看出, QAM-20% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的静态水接触角分别为 92.92°和 106.12°。而 QAM 和 QAM-30% 4FS 的水接触角分别为 76.69°和 98.90°。可以发现, 随着 4FS 掺杂量的增加, 吸附剂的水接触角逐渐增加, 表明 4FS 的掺杂量与吸附剂的疏水性呈正相关, 因此, 可以通过调节添加量以调控其疏水性能。

吸附剂的干燥性能是吸附过程中的重要参数, 干燥时间越短, 变湿再生工艺的整体循环时间越短, 单位时间吸附剂所能捕集再生的 CO₂ 的数量越多。表 3 为 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的两种薄层干燥模型拟合结果。

表 3 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的薄层干燥模型的拟合结果
Table 3 Thin layer drying model fitting results of QAM, QAM-20% 4FS, QAM-30% 4FS and QAM-50% 4FS

吸附剂	模型参数			
	Logarithmic		Midilli	
	k_1/s^{-1}	R^2	k_2/s^{-1}	R^2
QAM	0.016	0.998	0.017	0.997
QAM-20% 4FS	0.020	0.996	0.021	0.995
QAM-30% 4FS	0.023	0.998	0.024	0.997
QAM-50% 4FS	0.031	0.998	0.031	0.998

从表 3 可以看出, QAM-20% 4FS~QAM-50% 4FS 的 Logarithmic 模型线性相关系数 ($R^2=0.996\sim0.998$) 普遍稍大于或等于 Midilli 模型 ($R^2=0.995\sim0.998$), 更适合描述吸附剂的干燥过程, 并反映出水分的迁移主要受到扩散机制的控制, 干燥速率随时间的推移而减小。

图 8 为 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的水分比及 Logarithmic 模型拟合曲线。

从图 8 可以看出, 随着吸附剂中 4FS 掺杂量的增加, 其干燥过程所需时间缩短, 干燥速率常数 k_1 从 QAM 的 0.016 s⁻¹ 增至 QAM-50% 4FS 的 0.031 s⁻¹ (表 3)。这是因为, 随着吸附剂中 4FS 掺杂量的增加, 其疏水性增强, 水分子与吸附剂表面的相互作用力减弱, 从而更容易从表面蒸发。

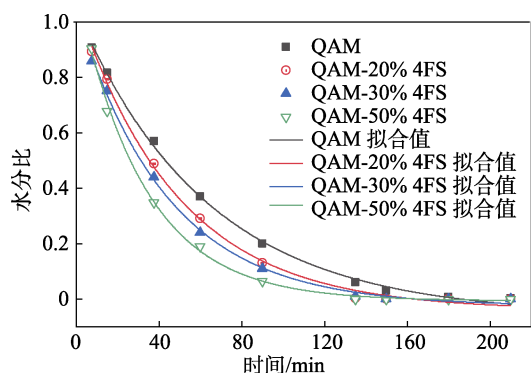


图 8 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的水分比及 Logarithmic 模型拟合曲线

Fig. 8 Moisture ratio of QAM, QAM-20% 4FS, QAM-30% 4FS and QAM-50% 4FS and Logarithmic model fitting curves

2.2.2 吸附性能及重复利用性分析

图 9 为 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的 CO_2 吸附速率及拟一阶动力学模型拟合曲线, 以及 QAM-20% 4FS 的循环吸附性能测试结果, 拟一阶动力学模型相关参数见表 4。

从图 9a 可以看出, QAM-20% 4FS 和 QAM-30% 4FS 在整个过程中保持较高的吸附速率, 特别是在初始阶段 (CO_2 饱和度 0.1) 时 QAM-20% 达到 $0.00417 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{s})$, 并较快达到吸附饱和 ($t_{1/2} = 4.80 \text{ min}$)。相比之下, QAM 和 QAM-50% 4FS 虽然初始吸附速率较高, 但随着 CO_2 饱和度的增加, 其吸附速率显著下降, 显示出吸附位点的有效利用率较低。

从图 9b 和表 4 可以看出, 4 种吸附剂的 CO_2 吸附拟一阶动力学模型相关系数 ($R^2 > 0.99$), 且拟合出的平衡吸附量与实验值较为接近, 更适合用来描述其对 CO_2 气体的吸附过程。QAM-20% 4FS 的吸附速率常数 $k = 2.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 高于 QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS, 与实验结果吻合。尽管 4FS 掺杂量的增加增强了 QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的疏水性, 可以有效阻碍 H_2O 的吸附, 但对惰性载体层损害更大。载体层大部分被聚集的 4FS 颗粒覆盖, 这可能会阻止一些吸附 CO_2 活性位点的暴露, 导致吸附容量略有下降, 半吸附时间略有增加。从成本和效果考虑, QAM-20% 4FS 是最佳的 4FS 掺杂吸附剂。

从图 9c 可以看出, 在 8 次循环过程中, QAM-20% 4FS 对 CO_2 均保持 $1.15 \sim 1.20 \text{ mmol/g}$ 的稳定工作吸附容量, 再生程度均 $> 90\%$, 性能没有明显下降, 表明 QAM-20% 4FS 在循环使用过程中具有良好的稳定性和耐久性, 具有实际应用的潜力。

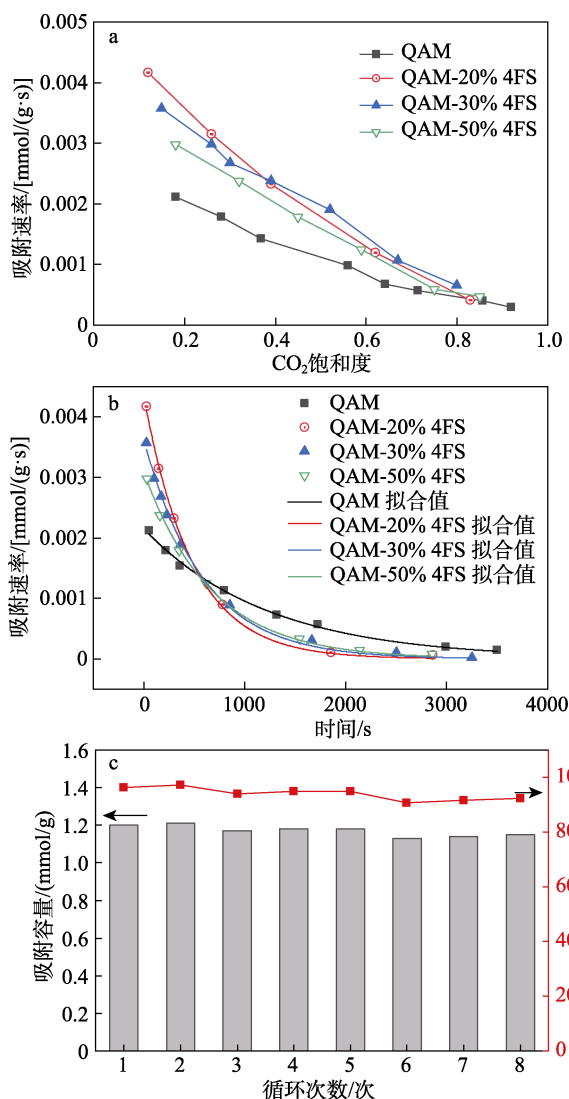


图 9 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的吸附速率 (a)、拟一阶动力学模型拟合曲线 (b); QAM-20% 4FS 的循环吸附性能 (c)

Fig. 9 Adsorption rate (a) and pseudo-first-order kinetic model fitting curves (b) of QAM, QAM-20% 4FS, QAM-30% 4FS and QAM-50% 4FS; Cyclic adsorption performance of QAM-20% 4FS (c)

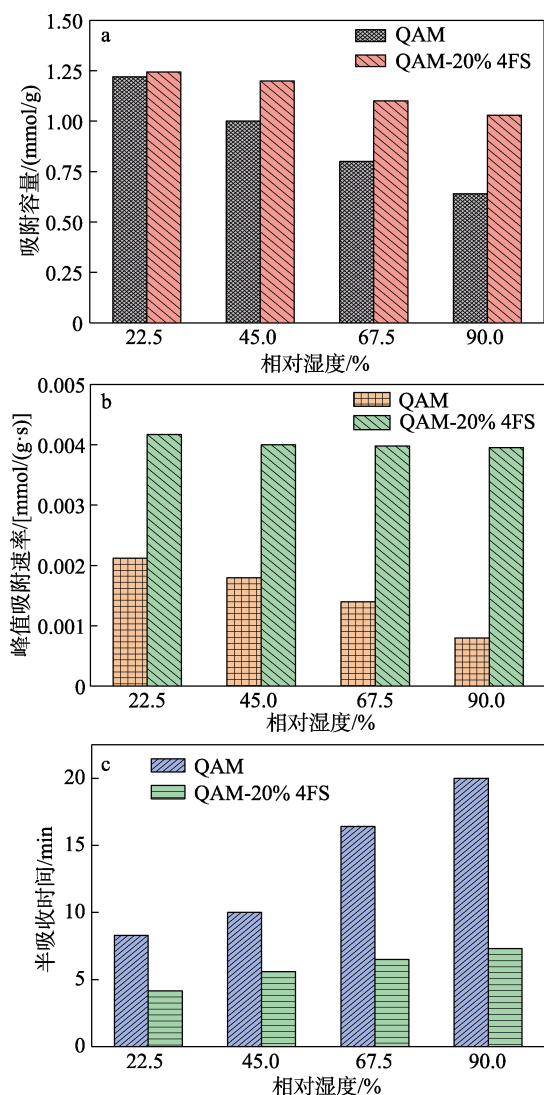
表 4 QAM、QAM-20% 4FS、QAM-30% 4FS 和 QAM-50% 4FS 的吸附动力学拟合结果

Table 4 Adsorption kinetic fitting results of QAM, QAM-20% 4FS, QAM-30% 4FS and QAM-50% 4FS

吸附剂	$k/(\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$Q_e/(\text{mmol/g})$	R^2
QAM	0.82	2.24	0.997
QAM-20% 4FS	2.08	2.08	0.999
QAM-30% 4FS	1.71	2.12	0.998
QAM-50% 4FS	1.49	2.07	0.998

2.2.3 相对湿度响应分析

图 10 为 QAM 和 QAM-20% 4FS 的 CO_2 吸附性能对相对湿度变化的响应。



a—吸附容量; b—峰值吸附速率; c—半吸收时间

图 10 相对湿度对 QAM 和 QAM-20% 4FS 的 CO₂ 吸附性能的影响Fig. 10 Effect of relative humidity on CO₂ adsorption performance by QAM and QAM-20% 4FS

从图 10 可以看出,随着相对湿度由 22.5%升至 90.0%,QAM 的 CO₂ 吸附容量由 1.22 mmol/g 降至 0.64 mmol/g,峰值吸附速率由 2.12×10^{-3} mmol/(g·s) 降至 8.00×10^{-4} mmol/(g·s),下降了 62.26%,表明环境水气分压的提高对 QAM 的动力学性能产生了较大的负面作用。这是因为,相对湿度的增加使大量 H₂O 分子取代 CO₂ 经扩散作用涌入材料内部孔隙,同时吸附剂材料内部微孔结构的毛细凝聚作用加剧,增加了气体扩散的传质阻力,导致 CO₂ 吸附速率降低。从图 10 还可以看出,QAM-20% 4FS 湿度耐受性明显增强,其 CO₂ 吸附容量在相对湿度测试点上大致恒定在 1.03~1.25 mmol/g, $t_{1/2}$ 在 4.15~7.30 min。即使相对湿度为 90.0%,仍能保持优异的吸附性能,吸附容量仅略有下降,其吸附容量和峰值吸附速率较 QAM 提高了 37.86%和 79.75%。这是

因为,QAM-20% 4FS 具有强疏水性,界面水分子受到吸附的 CO₂ 分子驱赶可迅速逸散至气相,从而对后续 CO₂ 扩散-反应的影响较弱。

3 结论

以 D201 阴离子交换树脂和 CA 为原料,采用相转化法制备了成型的季铵化变湿吸附剂薄膜 QAM,以 4FS 掺杂制备了 QAM 吸附剂,并用作 CO₂ 吸附剂。

(1) 4FS 掺杂可以显著改善 QAM 吸附剂的孔隙结构和疏水性,提高 CO₂ 吸附性能。

(2) 随着 4FS 掺杂量的增加,吸附剂疏水性及干燥性能逐渐增强。QAM-20% 4FS 具有最佳的吸附性能,其峰值吸附速率可达到 0.00417 mmol/(g·s), $t_{1/2}$ 仅为 4.80 min。

(3) QAM-20% 4FS 在高湿(相对湿度 90.0%)下的吸附性能稳定,吸附容量和峰值吸附速率相较于 QAM 分别提高了 37.86%和 79.75%。

(4) 在 8 次吸附再生循环中,QAM-20% 4FS 再生程度均>90%,表现出良好的循环稳定性和耐久性。

参考文献:

- [1] LI F Y (李方园), LUO Z Q (罗中秋), ZHOU X T (周新涛), *et al.* Research progress on typical industrial calcium-based solid wastes for carbon dioxide capture[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2025, 42(5): 993-1009.
- [2] GOEPPERT A, CZAUN M, SURYA P G K, *et al.* Air as the renewable carbon source of the future: An overview of CO₂ capture from the atmosphere[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7833-7853.
- [3] SHI X Y, XIAO H, AZARABADI H, *et al.* Sorbents for the direct capture of CO₂ from ambient air[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(18): 6984-7006.
- [4] JIN S (金宋), YIN S W (尹少武), TONG L G (童莉葛), *et al.* Research progress in physical solvent type phase change adsorbents for CO₂ capture[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(8): 1625-1636.
- [5] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, VALDERAS V, *et al.* Capture of ambient air CO₂ from municipal wastewater mineralization by using an ion-exchange membrane[J]. Science of the Total Environment, 2021, 790: 148136.
- [6] WANG J W (汪静雯), WANG D C (王德超), XIN Y Y (辛洋洋), *et al.* Research progress on porous liquids for CO₂ capture and utilization[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(1): 1-12, 60.
- [7] LACKNER K S. Capture of carbon dioxide from ambient air[J]. The European Physical Journal Special Topics, 2009, 176(1): 93-106.
- [8] SHI X Y. Study of a humidity-swing carbon dioxide sorbent[D]. New York: Columbia University, 2017.
- [9] GOEPPERT A, CZAUN M, JONES J P, *et al.* Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(23): 7995-8048.
- [10] SHI X Y, XIAO H, LIAO X, *et al.* Humidity effect on ion behaviors of moisture-driven CO₂ sorbents[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 149(16): 164708.
- [11] SHI X Y, XIAO H, CHEN X, *et al.* Humidity effect on diffusion and structure of a moisture-swing CO₂ sorbent[J]. Chemical Physics, 2017, 325: 156523.

(下转第 2149 页)