

碳纳米管/聚氨酯杂化膜的原位聚合构建及气体渗透性能

陈雨霏 赵 丽 丁龙飞 王 挺 吴礼光*

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 混酸处理得到不同氧化程度的多壁碳纳米管(MWCNT-COOH), 再通过与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)的预聚和扩链反应构建碳纳米管/聚氨酯(MWCNT-COOH/PU)杂化膜。利用傅里叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)和透射电子显微镜(TEM)等分析表征多壁碳纳米管结构; 探讨了多壁碳纳米管氧化程度和填充量对 MWCNT-COOH/PU 杂化膜的形貌和 CO_2 、 N_2 渗透性能的影响。结果表明, 混酸处理后的多壁碳纳米管带有一定的含氧基团, 并随氧化程度的提高, 多壁碳纳米管的拉曼光谱 G 峰和 D 峰的强度之比(I_G/I_D)有所增大; 氧化程度对多壁碳纳米管在溶剂和杂化膜中的分散性有较大影响, 氧化程度越高, 分散性越好; 杂化膜的 CO_2 、 N_2 渗透性及 CO_2/N_2 渗透选择性随多壁碳纳米管氧化程度的增加有所增大, 而随多壁碳纳米管填充量的增加表现出先增大后减小的趋势, 当氧化程度较高的多壁碳纳米管(H-MWCNT-COOH)填充量为 1.0wt% 时, H-MWCNT-COOH/PU 杂化膜的 CO_2 渗透系数为 67.8 Barrer, CO_2/N_2 渗透选择性可达 45, 表明适量填充 MWCNT-COOH 能显著提高 MWCNT/PU 杂化膜的 CO_2 渗透性及 CO_2/N_2 的渗透选择性。

关键词: 多壁碳纳米管; 聚氨酯; 原位聚合; 杂化膜; 气体渗透性

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2301-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.322

Gas Permeation Property of MWCNT/Polyurethane Mixed Matrix Membranes Prepared by *In Situ* Polymerization

CHEN Yu-Fei ZHAO Li DING Long-Fei WANG Ting WU Li-Guang*

(School of Environment Science & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were treated by $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mixture, which were then modified by *in situ* polymerization with methylene diphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BDO) to form a MWCNT/polyurethane (PU) mixed matrix membrane. The composition and structure of MWCNT-COOH were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), Raman spectrum, Transmission electron microscopy (TEM). Streaming potential instrument was used to characterize the dispersion of MWCNT-COOH in dimethylformamide (DMF) solvent. The effect of oxidation degree and content of MWCNT-COOH on CO_2 and N_2 permeation of MWCNT-COOH/PU mixed matrix membranes was investigated. The results reveal that higher oxidation degree (H-MWCNT-COOH) could reduce the aggregation of MWCNT-COOH, thus improving their dispersion in the mixed matrix membranes. In addition, the CO_2 , N_2 permeability and CO_2/N_2 permeation selectivity are obviously enhanced with increasing the oxidation degree of MWCNT-COOH. In the mixed matrix membrane with 1.0wt% H-MWCNT-COOH content, the CO_2 permeability is 67.8 Barrer and CO_2/N_2 permeation selectivity is 45, indicating the important role of the MWCNT-based additive in improvement of CO_2 permeability and selectivity to N_2 .

Key words: multi-walled carbon nanotubes; polyurethane; *in-situ* polymerization; mixed matrix membrane; gas permeation

收稿日期: 2014-04-03。收修改稿日期: 2014-06-27。

国家自然科学基金(No.21376218, 21076190)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wulig64@mail.zjgsu.edu.cn; 会员登记号: S060017423M。

0 引言

CO₂ 的分离及脱除是环境保护、石化工业等领域中的重要过程技术,对实现社会和经济的可持续发展具有重要的意义。膜技术被认为是最有效的 CO₂ 分离及脱除技术之一^[1-3]。聚氨酯(PU)是一类由软/硬段交替连接形成、具有微相分离结构的嵌段共聚物,作为一类很有前途的分离膜材料,聚氨酯膜的渗透选择性还有待提高,有机-无机杂化是改善聚氨酯膜渗透选择性的有效方法之一,Shadi 等^[4]将 SiO₂ 粒子与 PU 溶液共混,再通过浇铸涂覆法制备 SiO₂/PU 杂化膜,研究发现有长亲水链段分子修饰的 SiO₂ 粒子能更好的分散在杂化膜, SiO₂ 粒子的填充降低了 PU 分子链的堆积度,增加了 PU 的自由体积,改善了杂化膜的 CO₂ 渗透性和 CO₂/CH₄ 的渗透选择性。Semsarzadeh 等^[5]采用正硅酸乙酯(TEOS)在聚乙烯醇(PVA)溶液中水解获得 SiO₂/PVA 纳米粒子,然后与 PU 溶液共混制备 SiO₂/PU 杂化膜,气体渗透性研究发现,随 SiO₂ 粒子填充量的增加,膜的 CO₂、CH₄、O₂、N₂ 溶解度系数增大,而扩散系数降低, CH₄、O₂、N₂ 的渗透系数减小,但 CO₂ 的渗透系数增加,当膜中 SiO₂ 的填充量为 10wt% 时,杂化膜的 CO₂/CH₄ 的渗透选择性可达 10, CO₂/N₂ 的渗透选择性可达 70 以上。

碳纳米管自发现以来,因其优异的物理、化学和机械性能,成为 21 世纪最有前途的功能纳米材料之一。原子、分子动力学模拟研究表明,和已知的无机材料相比,碳纳米管作为分离膜材料具有极高的渗透性和选择性。美国国家能源实验室的 Johnson 等^[6]利用原子模拟研究了 CO₂ 和 N₂ 在单壁碳纳米管中的吸附和扩散行为,结果表明 CO₂ 和 N₂ 在单壁碳纳米管中的传递扩散系数要比在其它多孔材料中大得多;和 N₂ 相比碳纳米管对 CO₂ 具有优先吸附作用。肯塔基大学(University of Kentucky)应用能源研究中心的 Andrew^[7]系统研究了不同温度、压力下基于多壁碳纳米管的 CO₂/N₂ 分离性能,结果表明,多壁碳纳米管膜非常适合高温、高压下烟道气中 CO₂ 的脱除,膜脱除 CO₂ 性能随烟道气温度和 CO₂ 浓度的增加而提高。目前基于碳纳米管的有机-无机杂化 CO₂ 分离膜的研究报道也日益增多,如 Ahmad 等^[8]向醋酸纤维素膜(CA)中添加 β 环糊精(β -CD)修饰的碳纳米管(CNT),通过共混和湿法相转化法制得 β -CD-CNT/CA 杂化膜,用于 CO₂/N₂

分离,研究发现当膜中碳纳米管填充量小于 0.1wt% 时,杂化膜的 CO₂、N₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 的渗透选择性随填充量的增加而增大,在碳纳米管填充量为 0.1wt% 时, CO₂/N₂ 的渗透选择性可达 40,而当填充量超过 0.2wt% 时,碳纳米管在 CA 中的分散性变差,杂化膜的 CO₂、N₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 的渗透选择性均降低。Khan 等^[9]首先采用聚乙二醇(PEG)功能化修饰多壁碳纳米管(MWCNT),然后通过共混和湿法相转化制备了一种新型的 PEG-MWCNT/PIM (polymers of intrinsic microporosity) 杂化膜,用于 CO₂/N₂ 分离,研究发现由 PEG 修饰的碳纳米管制备的杂化膜气体渗透性能明显高于未被修饰的碳纳米管杂化膜,原因是 PEG 链段与 CO₂ 之间的相互作用导致 CO₂ 在杂化膜中的溶解度系数增加。目前普遍认为,基于碳纳米管的有机-无机杂化膜的分离性能显著提高的主要原因是:① 碳纳米管的加入,在一定程度上破坏了高分子链的聚集态结构,从而有效松弛了高分子链的堆积密度,增加了膜的自由体积;② 在杂化膜中,部分碳纳米管空腔可为小分子提供扩散传递通道。目前基于碳纳米管的有机-无机杂化膜大多是通过共混方法制备,这种方法虽简便易行,但存在填充量较高时碳纳米管在聚合物中分散性差的问题,为此人们通过碳纳米管的功能化修饰改性以增加和聚合物的相容性。

本工作利用混酸处理得到了羟基和羧基化的多壁碳纳米管,再通过原位共聚法构建 MWCNT/PU 杂化膜,研究杂化膜的 CO₂、N₂ 气体渗透性。

1 实验部分

1.1 试剂

多壁碳纳米管(*p*-MWCNT),长度 0.5~10 μ m,纯度不低于 95%,购自南京先锋纳米材料有限公司;硫酸(H₂SO₄),硝酸(HNO₃),*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-Dimethylformamide,DMF),1,4-丁二醇(1,4-Butanediol, BDO),二月桂酸二丁基锡(Dibutyltin dilaurate, DBTDL),以上试剂均为分析纯,购自 Aladdin 化学试剂有限公司。

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)纯化:将购买的 MDI 投放到三口烧瓶中,加入 1%的 Fe₂O₃,再将三口烧瓶置于 200 $^{\circ}$ C 恒温油浴中,通 N₂ 处理 40 min 后减压蒸馏,纯化的 MDI 于 4 $^{\circ}$ C 下冷藏保存。

氮气、二氧化碳,纯度不低于 99.9%,购自杭州特种气体厂。实验用水为去离子水。

1.2 多壁碳纳米管的混酸处理

将若干 *p*-MWCNT 放入 500 mL 单口烧瓶中,加入浓硝酸/浓硫酸混酸若干。将烧瓶放入 30 ℃ 恒温水浴中超声分散 60 min,调节恒温水浴使温度上升至 70 ℃,继续超声 210 min。用大量去离子水稀释混合物,静置一段时间,倾倒上层清液,再用大量去离子水稀释,反复多次后,离心并淋洗至溶液 pH>5,所得固体于 70 ℃ 真空干燥 24 h,得到混酸处理后的羧基化多壁碳纳米管 MWCNT-COOH,通过

浓硝酸/浓硫酸混酸的添加量及处理时间可以获得不同氧化程度的多壁碳纳米管,分别标记为较高氧化程度的多壁碳纳米管(*H*-MWCNT-COOH)、较低氧化程度的多壁碳纳米管(*L*-MWCNT-COOH)。

1.3 杂化膜的制备

称取 15.75 g MDI 溶于 37.5 mL 的 DMF 中,超声使其完全溶解后转入 45 ℃ 的水浴中,然后加入 4.78 g BDO 搅拌反应得到 PU 预聚体,标记为 HO-PU-NCO。预聚体结构示意图如图 1 所示。

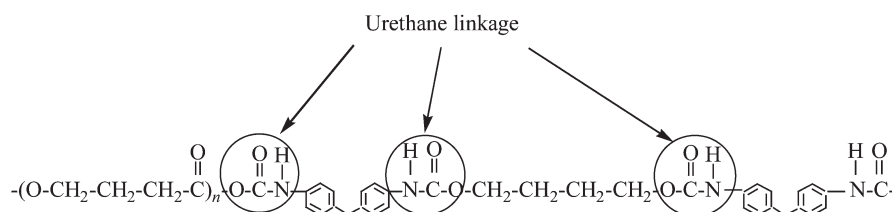


图 1 PU 预聚体结构示意图

Fig.1 Structure schematics of PU pre-polymer

分别称取 144.4 mg、288.8 mg、433.2 mg、577.6 mg 的 *H*-MWCNT-COOH (或 *L*-MWCNT-COOH、*p*-MWCNT)加入到盛有 37.5 mL DMF 的烧杯中,超声 20 min 使其均匀分散。

将上述分散液分别加入到 PU 预聚体中,再加入 50 μ L 引发剂 DBTDL,充分搅拌,当反应至体系黏度为 0.15 Pa·s 左右时,将获得的粘稠液倒置在

玻璃板上刮膜(控制湿膜厚度 0.1 mm),之后将玻璃板放入 45 ℃ 的烘箱处理 10 h,获得不同氧化程度及不同填充量的 MWCNT/PU 杂化膜,对应杂化膜的 MWCNT/(MDI+BDO) 质量之比分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,所制备的杂化膜的膜厚为 50 ± 3 μ m 左右。

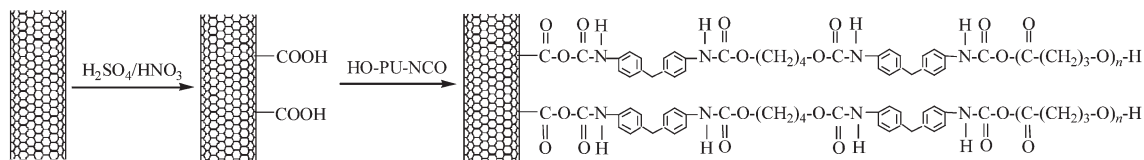


图 2 MWCNT-COOH/PU 杂化膜制备示意图

Fig.2 Preparation schematics of MWCNT-COOH/PU mixed matrix membranes

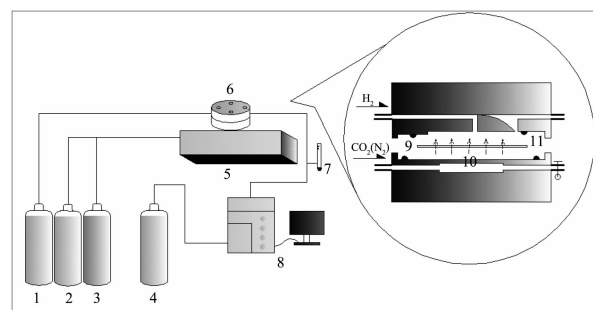
1.4 仪器与装置

1.4.1 分析仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR,Thermo Nicolet IR200);紫外可见近红外高分辨激光拉曼光谱(Lab RAM HR UV),法国 JOBIN YVON 公司;透射电子显微镜 (TEM,JEM-1230,JEOL); ζ 电位仪(SurPASS 固体表面电位,Anton Paar),采用 KOH 溶液测试杂化膜表面 ζ 电位。

1.4.2 气体渗透性测试

气体渗透性测试装置示意图如图 3 所示,气体透过膜的渗透通量的测试及计算方法参见文献^[10]。将杂化膜装入到气体渗透测试装置的渗透池中,膜的有效面积为 19.625 cm^2 ,膜上游侧(CO_2 或 N_2 侧)



(1) H_2 ; (2) CO_2 ; (3) N_2 ; (4) H_2 ; (5) Thermostatic water bath; (6) Permeation cell; (7) Soap-film flow-meter; (8) GC; (9) Membrane; (10) Porous metal disk; (11) O-ring (seal)

图 3 气体渗透性测试装置示意图

Fig.3 Schematics of gas permeation experimental setup

压力为 0.15 MPa, 下游侧 (H_2 吹扫气侧) 为 0.10 MPa, 分别测试和计算 CO_2 、 N_2 透过膜的渗透通量 (J_{CO_2} 、 J_{N_2}), 再计算气体透过膜的渗透系数 (P_{CO_2} 、 P_{N_2}) 和渗透选择性 α_{CO_2/N_2} 。

2 结果与讨论

2.1 多壁碳纳米管的结构

2.1.1 红外光谱

图 4 分别是 p -MWCNT 和混酸处理后的两种氧化程度多壁碳纳米管 (H -MWCNT-COOH、 L -MWCNT-COOH) 的 FTIR 图谱。

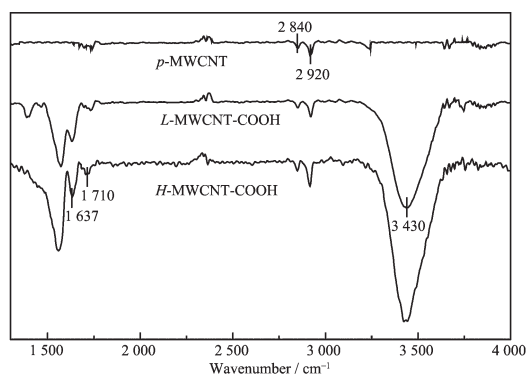


图 4 MWCNT 的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of MWCNT

从上图中可以看出, p -MWCNT 仅在 2 920 和 2 840 cm^{-1} 处存在较弱的 sp^2 C-H 和 sp^3 C-H 吸收峰, 这是由于碳纳米管侧壁和端口处的缺陷所致。两种氧化程度的 MWCNT 特征吸收峰类似, 其中 3 400 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 MWCNT 中-OH 的伸缩振动和未烘干水分子的吸收峰, 1 637 cm^{-1} 处为 O-H 的弯曲振动峰, 1 710 cm^{-1} 处归属于 MWCNT 中 -C=O-伸缩振动峰^[11], 可以认为通过酸化确实在 MWCNT 表面产生了 -COOH 基团。比较两种氧化程度 MWCNT 的红外谱图发现, H -MWCNT-COOH 中 -C=O-伸缩振动吸收峰强度高于 L -MWCNT-COOH, 说明 H -MWCNT-COOH 中带有更多的含氧基团, 具有更高的氧化程度。

2.1.2 拉曼光谱

采用拉曼光谱进一步分析了多壁碳纳米管混酸处理前、后的结构变化。碳纳米管层片多为完好的碳原子六边形组成, 当有局部缺陷存在时, 会在 1 340 cm^{-1} 左右产生缺陷峰(D 峰), 主要由 MWCNT 六元环中 sp^3 杂化或无序的 C 原子振动产生。1 577 cm^{-1} 左右产生晶体碳的特征峰(G 峰)^[12]。图 5

分别是原始和混酸处理后的 MWCNT 拉曼光谱图, 从图中可以看出, 酸氧化处理后的多壁碳纳米管 (MWCNT-COOH) 的 D 峰强度远大于 p -MWCNT, 说明 p -MWCNT 经强酸氧化处理后产生了较多的缺陷, 相比之下, 高氧化程度的多壁碳纳米管 (H -MWCNT-COOH) 产生的缺陷多余低氧化程度的多壁碳纳米管 (L -MWCNT-COOH)。

G 峰和 D 峰的强度之比 ($R=I_D/I_G$) 可以定性的表征碳纳米管的晶化情况。采用峰面积积分法计算 G 峰和 D 峰的强度, 对于 p -MWCNT, R 值约为 0.93, 而低氧化程度的碳纳米管 (L -MWCNT-COOH) R 值为 1.02, 高氧化程度的多壁碳纳米管 (H -MWCNT-COOH) R 值为 1.13。这是因为经过混酸处理后, 碳纳米管中部分 sp^2 杂化的碳原子转化成 sp^3 的碳原子^[13], 表示碳纳米管管壁带有一定的含氧活性基团, 氧化程度越高, 带有的含氧活性基团越多。

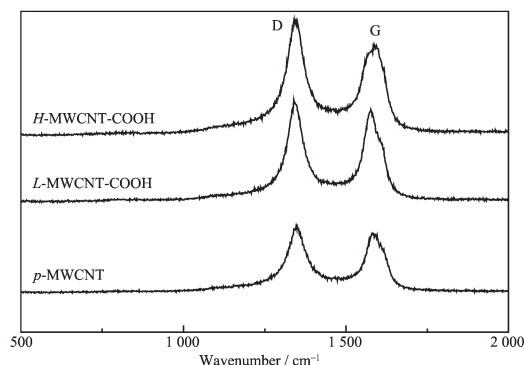


图 5 MWCNT 的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of MWCNT

2.1.3 透射电镜

图 6 是所制备的两种氧化程度碳纳米管和原始碳纳米管的 TEM 照片。从照片中可以看出, 原始碳纳米管之间有较严重的缠绕现象, 经酸化处理后 MWCNT 的端头数目增多, 管长变短。

2.2 多壁碳纳米管的在溶剂中的分散性

将原始碳纳米管和所制备的两种氧化程度碳纳米管超声分散于 DMF 中, 碳纳米管的含量均为 1.0wt%。图 7 是分散液静置一星期后的数码照片, 从图中可以看出, p -MWCNT 分散在 DMF 中的上清液呈浅棕色, L -MWCNT-COOH 分散在 DMF 中的上清液颜色加深, 而 H -MWCNT-COOH 分散在 DMF 中的上清液颜色最深, 呈棕墨色, 说明有较多的 H -MWCNT-COOH 分散在 DMF 中。DMF 是一种极性的溶剂, MWCNT-COOH 中带有一定的含氧基团后, 也具有一定的极性, MWCNT 的氧化程度越高, 带有

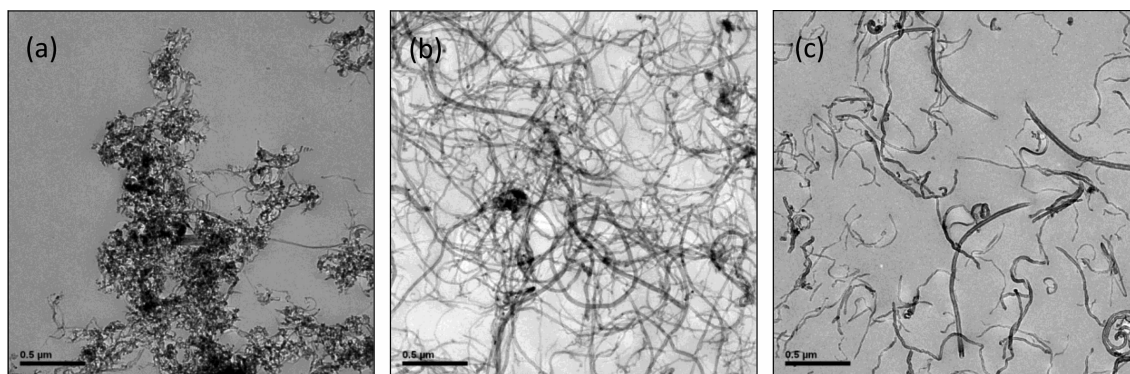
(a) *p*-MWCNT; (b) *L*-MWCNT-COOH; (c) *H*-MWCNT-COOH

图 6 MWCNT 的 TEM 照片

Fig.6 TEM image of the MWCNT

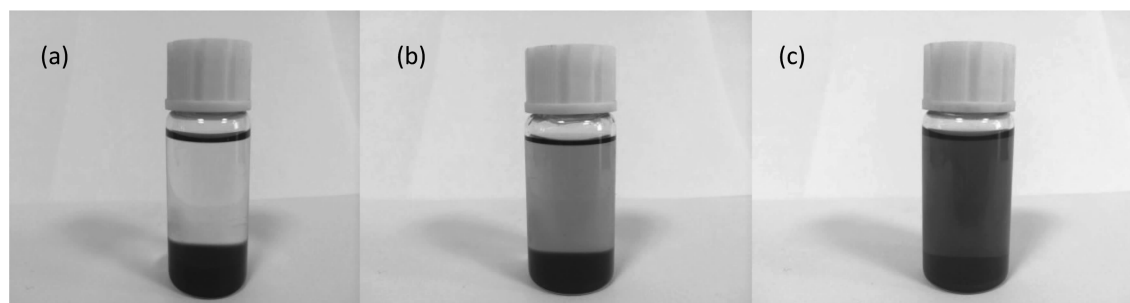
(a) *p*-MWCNT; (b) *L*-MWCNT-COOH; (c) *H*-MWCNT-COOH

图 7 MWCNT 分散在 DMF 中的数码照片

Fig.7 Digital photo of MWCNT dispersion in DMF

的含氧基团越多,极性越强,在 DMF 中的分散性越好。

2.3 杂化膜的结构

2.3.1 TEM

图 8 分别是原始碳纳米管和所制备的两种氧化程度碳纳米管经原位聚合制备的杂化膜透射电镜照片。从图中可以看出,原始碳纳米管在杂化膜内的团聚现象较严重,经酸化处理后的碳纳米管在

杂化膜内的分散性明显改善。*L*-MWCNT-COOH/PU 杂化膜中可以看到单根碳纳米管;而 *H*-MWCNT-COOH/PU 杂化膜中可以清晰的看到碳纳米管的管状结构。

2.3.2 ζ 电位

ζ 电位反映了膜表面的荷电特性,杂化膜表面的荷电特性与 MWCNT 在杂化膜中填充量和分散性密切相关。MWCNT-COOH 具有一定的荷电性,若

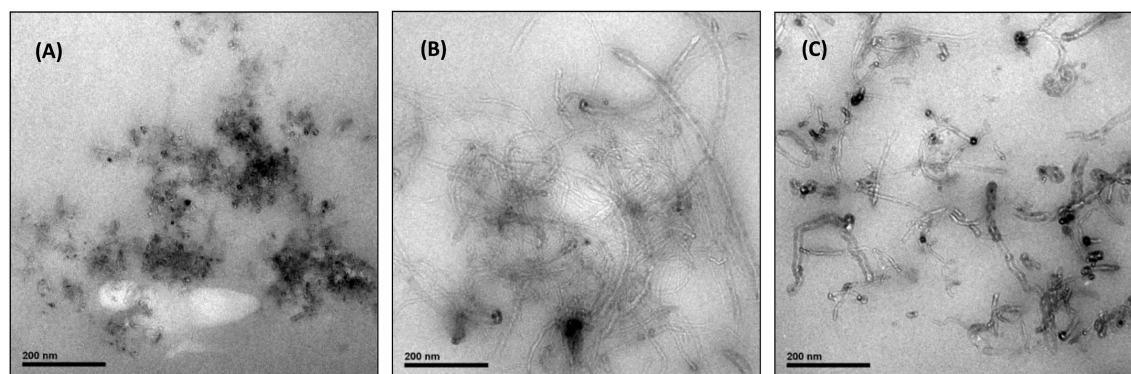
(A) *p*-MWCNT/PU; (B) *L*-MWCNT-COOH/PU; (C) *H*-MWCNT-COOH/PU

图 8 MWCNT/PU 杂化膜的透射电镜照片

Fig.8 TEM image of the MWCNT/PU hybrid membranes

MWCNT-COOH 在杂化膜中分散较好, 应表现出随 MWCNT-COOH 填充量的增加, MWCNT-COOH/PU 杂化膜表面的 ζ 电位增大的趋势。MWCNT/PU 杂化膜表面 ζ 电位的实测结果如图 9 所示。从图中可以看出, 对 *H*-MWCNT-COOH, 在填充量小于 1.5wt% 的范围内, *H*-MWCNT-COOH/PU 杂化膜表面的 ζ 电位随 *H*-MWCNT-COOH 填充量的增加表现出明显增加趋势, 说明 *H*-MWCNT-COOH 在杂化膜的分散性较好; 在填充量大于 1.0wt% 后, *H*-MWCNT-COOH/PU 杂化膜表面的 ζ 电位随 *H*-MWCNT-COOH 填充量的增加有所减小, 说明 *H*-MWCNT-COOH 在杂化膜的分散性变差。而对 *L*-MWCNT-COOH 来说, 在填充量小于 1.0wt% 的范围内, *L*-MWCNT-COOH/PU 杂化膜表面的 ζ 电位随 *L*-MWCNT-COOH 填充量的增加表现出明显增加趋势, 说明 *L*-MWCNT-COOH 在杂化膜的分散性较好; 在填充量大于 1.0wt% 后, *L*-MWCNT-COOH/PU 杂化膜表面的 ζ 电位随 *L*-MWCNT-COOH 填充量的增加有所减小, 说明 *L*-MWCNT-COOH 在杂化膜的分散性变差。杂化膜表面的 ζ 电位与 TEM 分析结果是一致的。

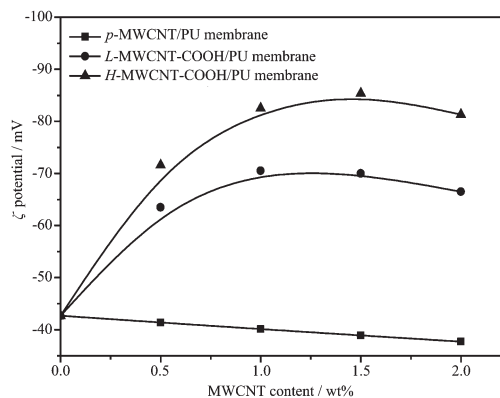


图 9 MWCNT/PU 杂化膜的 ζ 电位

Fig.9 ζ potential of MWCNT/PU mixed matrix membranes

2.4 MWCNT/PU 杂化膜的气体渗透性

图 10、图 11 分别是原始碳纳米管和两种氧化程度碳纳米管经原位聚合制备的 MWCNT/PU 杂化膜的气体渗透性。从图 10、图 11 中可以看出, 碳纳米管的加入提高了 MWCNT/PU 杂化膜的 CO_2 、 N_2 渗透系数及 CO_2/N_2 渗透选择性。MWCNT 的比表面积非常大, 具有优异的 CO_2 吸附性能, 另外 MWCNT 本身的纳米孔隙及有机/无机杂化后形成的界面空隙也能有效促进 CO_2 、 N_2 的渗透性能和 CO_2/N_2 渗透

选择性^[14-15]。随着 MWCNT 填充量的增加, 杂化膜的 CO_2 、 N_2 渗透系数及 CO_2/N_2 渗透选择性表现出先增大再减小的趋势, 这是因为填充量增加, MWCNT 在杂化膜中的分散性变差, 增加到一定程度后

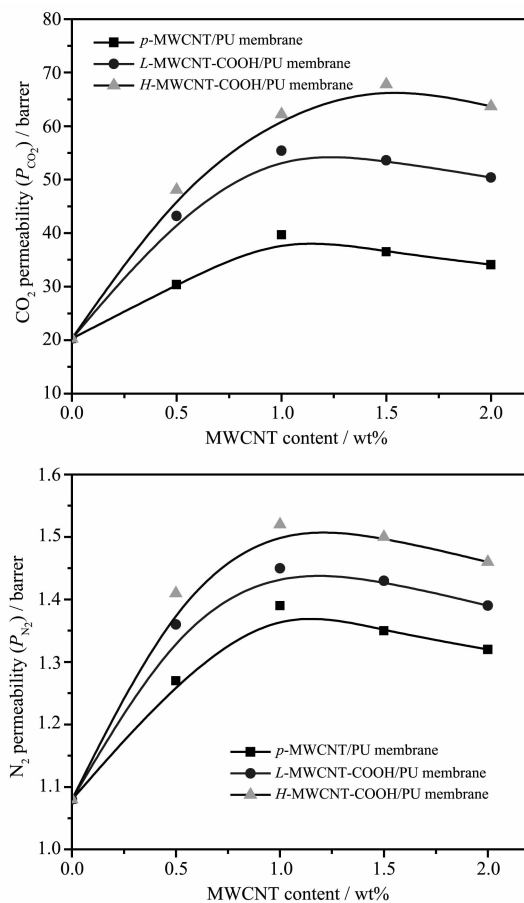


图 10 MWCNT/PU 杂化膜的气体渗透性

Fig.10 Gas permeability of MWCNT/PU mixed matrix membranes

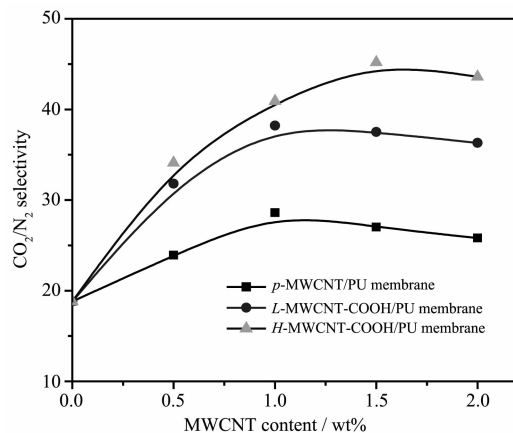


图 11 MWCNT/PU/PU 杂化膜的 CO_2/N_2 渗透选择性

Fig.11 Permeation selectivity of MWCNT/PU mixed matrix membranes for CO_2/N_2

MWCNT 在杂化膜中会出现严重的团聚,造成气体渗透性下降。从图 10 和 11 还可以发现,同一 MWCNT 填充量下 MWCNT-COOH/PU 杂化膜 CO_2 、 N_2 的渗透性能和 CO_2/N_2 渗透选择性均优于 p -MWCNT/PU 杂化膜,这得益于氧化程度更高的 H-MWCNT-COOH 在杂化膜中具有更好的分散性。当 H-MWCNT-COOH 在杂化膜中的填充量为 1.0wt% 时,杂化膜的 CO_2 渗透系数为 67.8 Barrer, CO_2/N_2 渗透选择性可达 45.2。

3 结 论

多壁碳纳米管经混酸氧化处理,进而通过原位聚合制备 MWCNT-COOH/PU 杂化膜,这是一种改善 PU 气体分离膜性能的有效方法。MWCNT-COOH 的加入能有效提高杂化膜的 CO_2 、 N_2 的渗透性能和 CO_2/N_2 渗透选择性,但 MWCNT-COOH 的填充量及其分散性是影响杂化膜气体渗透性能的关键因素。高氧化程度的 MWCNT-COOH 在杂化膜具有较好的分散性;随 MWCNT-COOH 填充量的增加,杂化膜的 CO_2 、 N_2 渗透系数及 CO_2/N_2 渗透选择性表现出先增大再减小的趋势,当 H-MWCNT-COOH 在杂化膜中的填充量为 1.0wt% 时,杂化膜的 CO_2 渗透系数为 67.8 Barrer, CO_2/N_2 渗透选择性可达 45。

参考文献:

- [1] Bhowan A S, Freeman B C. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45** (20):8624-8632
- [2] Scholes C A, Stevens G W, Kentish S E. *Fuel*, **2012**,**96**:15-28
- [3] Basu S, Khan A L, Cano-Odena A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**(2):750-768
- [4] Hassanajili S, Khademi M, Keshavarz P. *J. Membr. Sci.*, **2014**,**453**:369-383
- [5] Semsarzadeh M A, Ghalei B. *J. Membr. Sci.*, **2013**,**432**:115-125
- [6] Anastasios I S, Davis S S, Karl J J. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**:054708(7 pages)
- [7] Andrews Rodney. *Separation of CO_2 from Flue Gases by Carbon-multiwall Carbon Nanotube Membranes, Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-FG26-00NT40825, Final Technical Progress Report for Period. September 2000, August 2001, November 2001.*
- [8] Ahmad A L, Jawad Z A, Low S C, et al. *J. Membr. Sci.*, **2014**,**451**:55-66
- [9] Muntazim M K, Volkan F, Gisela B, et al. *J. Membr. Sci.*, **2013**,**436**:109-120
- [10] Yuan F, Wang Z, Li S, et al. *J. Membr. Sci.*, **2012**,**421**:327-341
- [11] Zhao H Y, Qiu S, Wu L G, et al. *J. Membr. Sci.*, **2014**,**450**: 249-256
- [12] Kalbac M, Hsieh Y P, Farhat H, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10** (11):4619- 4626
- [13] GUO Bing-Zhi(郭冰之), ZHAO Yun(赵芸), LI Han-Sheng (黎汉生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**:1825-1829
- [14] Hassanajili S, Masoudi E, Karimi G, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**,**116**:1-12
- [15] Sadeghi M, Mehdi T M, Ghalei B, et al. *J. Membr. Sci.*, **2013**,**427**:21-29