

混合基质膜在 CO₂ 气体分离中的研究进展

冯雨轩*, 耿 康, 曹凯鹏

(中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049)

摘要:传统的聚合物气体分离膜存在渗透系数和选择性之间的“trade-off”关系,即 Robeson 上限,限制了其发展。而混合基质膜(MMMs)结合不同物质的优点,有望突破这一限制。近十多年来,关于诸如金属有机骨架材料(MOFs)、分子筛、氧化石墨烯(GO)、碳纳米管(CNTs)及其有关类似物材料的研究如火如荼。这些材料被广泛用作添加物,与聚合物制成 MMMs,以期获得较强的 CO₂ 分离性能。但是,这些材料大多存在与聚合物的兼容性差和粒子团聚等问题。本综述以这两个问题的解决方法为重点,总结了 MOFs 基、碳纳米材料基以及分子筛基混合基质膜用于 CO₂ 气体分离的最新研究进展,并对 CO₂ 分离混合基质膜今后的发展进行了展望。

关键词:混合基质膜; 二氧化碳分离; 金属有机骨架材料; 碳纳米材料; 分子筛

工业革命以来,伴随化石能源的大量消耗,全球大气中二氧化碳浓度从之前的 280ppm 升至 2017 年 2 月的 406ppm^[1]。这对人类社会产生了严重威胁,因此使得二氧化碳的捕获问题显得尤为重要。气体膜分离技术由于具有低能耗、高渗透系数和不需要高纯气流就可以实现分离等特点,得到了广泛的关注^[2]。但是传统薄膜在气体分离中渗透系数与选择率无法兼顾,并且存在反相关关系,即所谓的 Robeson 上限^[3,4],限制了膜分离的发展。

混合基质膜(MMMs)是通过将填料分散在聚合物基质中,结合不同物质的优点的一种新型膜材料^[5]。如图 1 所示,MMM 同时为突破 Robeson 上限实现“双高”提供了一种可能性。

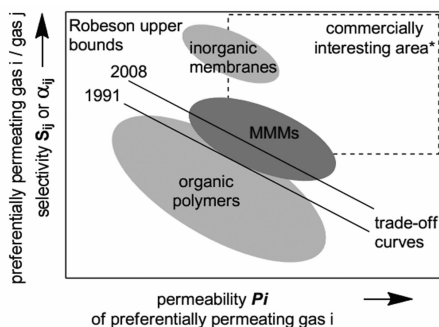


图 1 气体分离膜所面临的渗透系数和选择性之间的“trade-off”关系示意图^[6]

Figure 1 Schematic representation of the trade-off between permeability and selectivity in gas separation membranes^[6]

目前,混合基质膜填料主要有金属有机骨架材料、石墨烯、碳纳米管、分子筛等^[7]。而混合基质膜所面临的主要问题在于粒子与聚合物的兼容性较差以及团聚问题。以下我们将介绍几类当前广泛应用的混合基质膜。

1 基于金属有机骨架材料的混合基质膜

金属有机骨架材料(MOFs)是一类由金属离子或团簇通过有机配体的连接而形成的结晶型纳米多孔材料^[8~10]。其具有超高的比表面积($>6000\text{m}^2/\text{g}$)和空隙率,并且化学性质与孔大小可以通过特定的

需求而进行设计^[11]。这些优点使得 MOFs 材料比传统多孔材料更受关注,至今已经有超过 20,000 种不同的 MOFs 材料被研究和报道^[12]。

研究者提出将 MOFs 粒子填充到价格低廉且稳定性高的聚合物中来制备 MMMs,但由于存在 MOFs 粒子与聚合物的兼容性不好以及 MOFs 粒子的团聚问题^[13],导致膜的选择性和机械性能下降,故研究人员投入大量的精力来解决这些问题。

对于解决兼容性问题,目前研究主要的方向有:(1)选择兼容性好且适用于 CO₂ 分离的 MOFs 和聚合物材料;(2)通过化学修饰或交联来改变二者之间的相互作用;(3)使用纳米尺度的 MOFs 粒子。

Yaghi 课题组总结分析了 125 种 MOFs 材料在标准条件下的 CO₂ 吸附能力,如图 2 所示,发现 Mg-MOF-74 材料有最高的吸附性能,这对于 MMMs 的制备是一种启发^[14]。Nguyen 等^[15]将 Mg-MOF-74 粒子填充到固有微孔聚合物(PIM-1)中,该 MOFs 表面的羟基与 PIM 氟化的端基发生交联,完全消除了界面缺陷,同时提高了分离性能。Zhu 等^[16]用氨基硅烷修饰 MIL-53,然后与聚二甲基硅氧烷(PDMS)在中空纤维膜表面形成一层混合基质膜,氨基硅烷的引入不仅利于 CO₂ 吸附,同时 MIL-53 与 PDMS 的兼容性也有提高。Ling 等^[17]在 HKUST-1 表面固定了一层离子液体,然后与含氟聚酰亚胺(6FDA-Durene)制得混合基质膜,消除了界面缺陷,提高了 CO₂ 选择性。不同纳米尺度下的 ZIF-8 粒子与嵌段共聚物所制成的 MMMs 也有相关报道^[18]。Ghalei 等^[19]采用 PIM-1 和 MOFs 纳米颗粒制备了 MMMs,通过降低 MOFs 填料的颗粒尺寸以及对 MOFs 表面氨基功能化来解决分散性和兼容性的问题,并获得了很好的 CO₂ 分离效果。

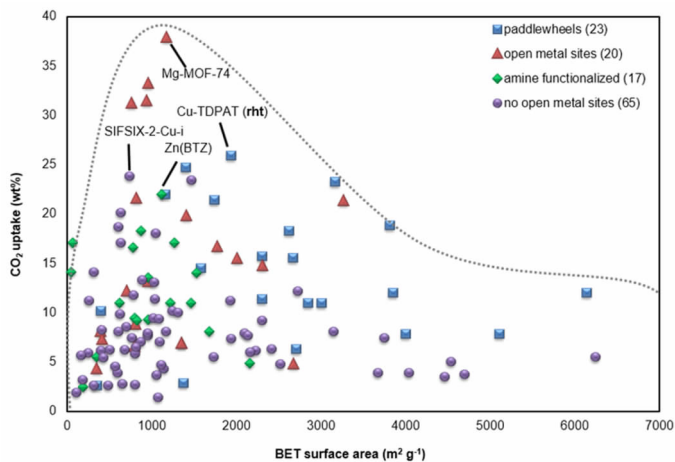


图 2 二氧化碳负载与 BET 比表面积的关系图^[14]

Figure 2 CO₂ uptake versus BET surface area^[14]

对于 MOFs 粒子团聚的问题,最常用且有效的方法是“priming technique”,即先将少量聚合物加入 MOFs 粒子溶液中,在其表面形成一层薄膜,然后再加入剩余的聚合物粉末形成铸膜液,这样就避免了 MOFs 粒子的团聚^[20~22]。此外,研究者还将 MOFs 纳米薄片填充到聚合物中来消除团聚现象^[9,13]。

在实际应用中,MOFs 基 MMMs 还存在寿命较短,MOFs 稳定性差和高压塑化等问题。在燃烧后的烟道气中除了约 75% 的 N₂ 和 15% 的 CO₂,还有约 5%~7% 的水和其它的氮硫氧化物^[23],这样就存在 H₂O 与 CO₂ 在 MOFs 中的竞争性问题,这是由于 MOFs 材料可能含有未配位的金属位点。Yaghi 课题组制备了有伯胺修饰的 IRMOF-74-III,其在有水 and 无水条件下的 CO₂ 分离性能没有差别^[14]。在高压下,聚合物易被 CO₂ 塑化,导致链段运动加快,自由体积增加,使得选择性下降^[20]。Shahid 等^[24]分析了 3 种完全不同的 MOFs 粒子与 PI 制成的 MMMs 的在高压下的分离性能,发现 MOFs 粒子的加入有利于限制链段的运动,提高塑化压力。

除了实际应用情况比实验室条件更加复杂外,在无数 MOFs 材料和聚合物中筛选合适的配体,对研

究人员也是个巨大的挑战,这就需要通过计算机模拟计算,明确 CO₂ 在膜内部的运动情况,准确预测膜的分离性能。Erucar 等^[25]分析了目前计算机在气体分离领域的使用情况,发现还没有相应的模型可以明确膜的结构与性能的关系,而且计算机模拟也局限在对二元混合物的分离上。

表 1 基于 MOFs 的混合基质膜的 CO₂ 分离性能比较表
Table 1 Comparison of CO₂ separation performance between some MMMs based on MOFs

膜	CO ₂ 渗透系数 (barrer)	CO ₂ /N ₂ 选择性	CO ₂ /CH ₄ 选择性	测试条件	参考文献
PIM-1/Mg-MOF-74(20%(wt))	21000	—	19.1	2bar 25℃	[15]
6FDA-Durene/IL-HKUST(20%(wt))	1101.6	27.1	29.3	2bar 25℃	[17]
SEBS/ZIF-8-M(30%(wt))	454.6	12.0	5.4	760torr 35℃	[18]
PIM-1/Uio-66(20%(wt))	6981	13.0	9.3	4bar 25℃	[19]
PIM-1/NH ₂ -Uio-66(5%(wt))	2952	26.9	27.0	4bar 25℃	[19]

2 基于氧化石墨烯及类石墨烯材料的混合基质膜

石墨烯(Graphene)^[26]是一种由 sp^2 杂化的单层碳原子组成的二维片层材料。而氧化石墨烯(GO)是石墨粉未经化学氧化并剥离后的产物,这一反应过程可向石墨烯结构中引入大量的含氧官能团^[27]。这些含氧官能团的存在使得氧化石墨烯改性简单,并且具有亲水性,在很多溶剂中都有良好的分散性^[28]。这些都为 GO 在 MMMs 的应用提供了基础。

Pebax MH 1657 是一种商业化的聚醚嵌段酰胺材料。其因为有着良好性能,而被广泛用于制备各种 MMMs。Li 等^[29]通过使用环氧乙烷和胺改性的氧化石墨烯片与 Pebax 共混所制备的混合基质膜材料,理想渗透系数最高能够达到 1330 barrer,同时 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 选择性分别达到 120 和 45。Wu 等^[30]通过氧化石墨烯所引发的环氧化物的原位开环聚合来调节氧化石墨片的表面性质,发现以此作为填料的 Pebax 膜气体分离能力明显加强。此外,采用多巴胺(DA)、锌离子和咪唑对 GO 进行改性制备 MMMs 也有一些文献报道^[31,32]。

除了 Pebax 这类聚醚嵌段酰胺膜材料外,其它膜材料也有相关报道。Xin 等^[33]采用氨基酸改性的氧化石墨烯片与硫化聚醚醚酮(SPEEK)制成膜,机械和热力学稳定性增强的同时,还突破了 Robeson 上限。此外,也有使用聚酰亚胺(PI)与极性改性的 GO 制备 MMMs 的相关报道^[34]。

类石墨烯的石墨化碳氮化物(g-C₃N₄)也有相关应用。Tian 等^[35]发现经乙醇处理过后的 PIM-1/g-C₃N₄ 混合基质膜,g-C₃N₄ 均匀地分散在聚合物基质中,CO₂ 渗透系数最高达到了 10528 barrer,同时 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的选择性分别达到 13.8 和 8.3。基于 GO 的 MMMs 气体分离性能数据已在表 2 中列出。

3 基于碳纳米管及类似物的混合基质膜

碳纳米管(CNTs)是由石墨片层卷成的管体,根据片层的数量分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。CNTs 作为填充材料已成为复合材料的研究热点^[5]。而混合基质膜可以有效集合 CNTs 的高通量和聚合物基质的选择性来实现高效的分离^[36]。

Zhao 等^[37]采用三种不同的 MWNTs 和三乙酸甘油酯(GTA)作为填料,制备了 Pebax/CNTs/GTA MMMs。结果发现,MWNTs-NH₂ 和 GTA 作为填料时,可以明显改善 Pebax 膜的二氧化碳和轻质气体的分离效果。Zhang 等^[38]使用高亲水的异丙基丙烯酰胺(NIPAM)覆盖碳纳米管表面制成 NIPAM-CNTs,并以此作为填料加入 Pebax 膜中制成 MMMs,取得了良好的分离效果。Wang 等^[39]使用咪唑基

团和锌离子作为 CO₂ 载体加入到 Matrimid 5218 膜材料中。由于聚乙烯基咪唑(PVI)覆盖在 CNTs 表面,使得 CNTs 未出现明显的团聚现象。该材料 CO₂/CH₄ 选择性优于大多数使用 Matrimid 的 MMMs,同时保持了较高的渗透系数。

表 2 基于 GO 的混合基质膜的 CO₂ 分离性能比较表
Table 2 Comparison of CO₂ separation performance between some MMMs based on GO

膜	CO ₂ 渗透系数 (barrer)	CO ₂ /N ₂ 选择性	CO ₂ /CH ₄ 选择性	测试条件	参考文献
Pebax-PEG-PEI-GO-10	1330	45	120	2bar 35℃	[29]
Pebax-GO-g-PEP(2.0%(wt))	110	42	—	25℃	[30]
Pebax/1%(wt) GO-DA-Zn ²⁺	137.9	—	28.8	2bar 30℃	[31]
ImGO 0.8/PEBAX	64	90.3	—	8bar 25℃	[32]
SPEEK/GO-DA-Cys-8 wet	1247.6	114.5	81.8	1.5bar 25℃	[33]
GO-HMDI/PI(4%(wt)GO)	251.13	37.59	—	10bar 30℃	[34]
GO-TDI/PI(4%(wt)GO)	322.95	45.81	—	10bar 30℃	[34]
PIM-1/g-C ₃ N ₄ (1.0)	10,528	13.8	8.3	2bar 30℃	[35]
PIM-1/g-C ₃ N ₄ (2.0)	5221	18.6	11.5	2bar 30℃	[35]

Sun 等^[40]采用酸改性的 MWNTs 和聚酰亚胺原位聚合制成 MMMs。由于羟基和羧基的存在, MWNTs 表面与极性气体有较强的相互作用,这使得 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的选择性都显著提高。Saeed 等^[41]采用 MWNTs 与聚乙烯醇(PVA)制成 MMMs,并研究了 pH 对膜性能的影响,其改进的分离膜稳定运行一个月以上。

为了兼容聚合物材料和提高分散性,碳管需要经过额外的化学处理^[42]。而钛纳米管不需要额外处理就能具有较好的分散性,因此 Zulhairun 等^[43]使用了不同形貌的钛纳米管制备了聚砜中空纤维混合基质膜,其分离性能高于之前文献所报道的聚砜膜。上述基于 CNTs 的混合基质膜的气体分离性能列于表 3 中。

表 3 基于 CNTs 的混合基质膜的 CO₂ 分离性能比较表
Table 3 Comparison of CO₂ separation performance between some MMMs based on CNTs

膜	CO ₂ 渗透系数 (barrer)	CO ₂ /N ₂ 选择性	CO ₂ /CH ₄ 选择性	测试条件	参考文献
P10CN1G25	1408	15	—	0.7bar 35℃	[37]
Pebax-NIPAM-5%(wt)CNTs	567	70	35	2bar 25℃	[38]
PI+3%(wt)acid-treated MWNTs	9.06	37.74	24.49	0.1bar 15℃	[40]
Zn-PVI@CNT	12	—	70	2bar 30℃	[41]
PVI@CNT	83	—	51	2bar 30℃	[41]

4 基于沸石的混合基质膜

沸石分子筛通常是由[SiO₄]₄及[AlO₄]₄四面体单元通过氧桥键相连而成的结晶态化合物,其骨架具有规则的孔道结构。如图 3 所示由于这些孔道的存在,气体可以借助于此进行扩散。而图 4 中所示的四种分子筛对 CO₂ 吸附热适中,从而有利于气体的选择性分离^[44]。因此,分子筛也被广泛应用在 MMMs 中。

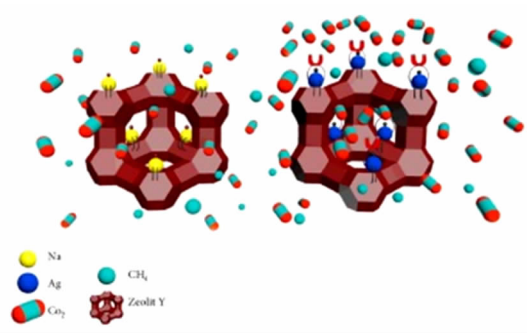


图 3 CO₂ 分子在分子筛孔道中的扩散示意图^[44]

Figure 3 The diffusion of CO₂ molecules in the molecular sieve channels^[44]

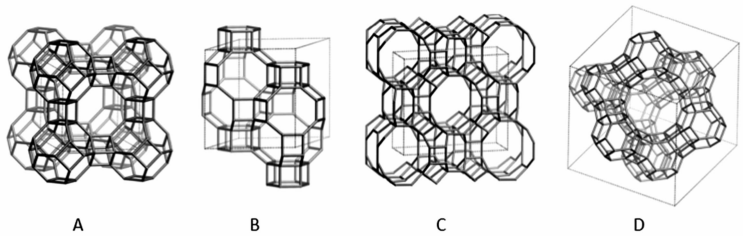


图 4 四种有利于气体分离的分子筛结构图

A: LTA; B: CHA; C: MOR; D: FAU

Figure 4 Four kinds of zeolites which are in favor of gas separation

A: LTA; B: CHA; C: MOR; D: FAU

Pebax 和 Matrimid 商业产品同样也在此领域有应用。Xiang 等^[45]和 Zarshenas 等^[46]分别使用绿坡缕石(ATP)和纳米级 NaX 分子筛与 Pebax MH 1657 来制备 MMMs。较之纯聚合物膜性能有所提升,特别是越过了 Robeson 上限。在 Matrimid 膜材料方面,Gong 等^[47]通过将 5Å 分子筛沸石表面上的修饰 Mg(OH)₂ 纳米结构,增强了填料与 Matrimid 基底的兼容性,有效减少了复合膜内部界面缺陷,增强了 CO₂/CH₄ 的选择性,同时具有较高的渗透系数。纳米级 NaY 分子筛和钛硅分子筛与 Matrimid 系列制备 MMMs 也有相关报道^[48,49]。

Sanaeepur 等^[50]将经 Co²⁺ 交换的 NaY 沸石引入到醋酸纤维素(CA)膜中以形成新的 MMMs,结果显示,相对于纯 CA 和 CA/NaY 膜,CO₂/N₂ 的理想选择性有一定提高。Jusoh 等^[51]将 T 分子筛颗粒嵌入含氟聚酰亚胺(6FDA-durene)以制备 MMMs,在 1%(wt)负载时 CO₂ 的渗透系数为 843.6 barrer,CO₂/CH₄ 的理想选择性为 19.1,远高于纯聚合物膜,同时显示出更强的抗 CO₂ 塑化能力。部分文献报道基于分子筛的 MMMs 二氧化碳分离性能列于表 4 中。

表 4 基于分子筛的混合基质膜的 CO₂ 分离性能比较表

Table 4 Comparison of CO₂ separation performance between some MMMs based on zeolite

膜	CO ₂ 渗透系数(barrer)	CO ₂ /N ₂ 选择性	CO ₂ /CH ₄ 选择性	测试条件	参考文献
ATP/Pebax	104	84	—	10bar 35℃	[45]
NaX/Pebax	32.3	98	—	3bar 25℃	[46]
5A/Matrimid	31	—	45.81	1bar 40℃	[47]
NaY/Matrimid	17.52	—	43.3	2bar 35℃	[48]
TS-1/Matrimid	7.9	—	114.5	8bar 35℃	[49]
NaY/CA	3.28	29.9	—	4bar 25℃	[50]
T/6FDA-durene	843.6	—	37.59	3.5bar 30℃	[51]

5 结语

对于气体膜分离技术来说,首先,如何突破 Robeson 上限,并能同时使成本和寿命处于合理水平的新型膜材料,依旧是研发的重点内容;其次,成膜过程的理论研究还需深入探讨,以开发具有合适结构的膜材料;最后,考虑到各类气体分离方法的优缺点,未来可以将气体膜分离与其它气体分离技术结合,以开发新型的集成分离技术。

参考文献:

- [1] Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- [2] Brunetti A, Scura F, Barbieri G, Drioli E. *J Membr Sci*, 2010, 359(1/2): 115~125.
- [3] Robeson L M. *J Membr Sci*, 2008, 320(1/2): 390~400.
- [4] Robeson L M. *J Membr Sci*, 1991, 62(2): 165~185.
- [5] 赵丹, 李晖, 邱永涛, 任吉中, 邓麦村. *高分子材料科学与工程*, 2015, (12): 115~119.
- [6] Dechnik J, Gascon J, Doonan C, Janiak C, Sumby C J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(32): 9292~9310.
- [7] Wong K C, Goh P S, Ismail A F. *J Mater Chem A*, 2016, 4(41): 15726~15748.
- [8] Choi S, Watanabe T, Bae T H, Sholl D S, Jones C W. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(9): 1136~1141.
- [9] Rodenas T, Luz I, Prieto G, Seoane B, Miro H, Corma A, Kapteijn F, Xamena F, Gascon J. *Nat Mater*, 2015, 14(1): 48~55.
- [10] 侯丹丹, 刘大欢, 阳庆元, 仲崇立. *化工进展*, 2015, (8): 2907~2915.
- [11] Carrington E J, Meanally C A, Fletcher A J, Thompson S P, Warren M, Brammer L. *Nat Chem*, 2017, 9(9): 882~889.
- [12] Furukawa H, Cordova K E, O'keeffe M, Yaghi O M. *Science*, 2013, 341(6149): 974~986.
- [13] Kitao T, Zhang Y, Kitagawa S, Wang B, Uemura T. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(11): 3108~3133.
- [14] Schoedel A, Ji Z, Yaghi O M. *Nat Energy*, 2016, 1: 13.
- [15] Nguyen T B, Hoang V T, Chen X Y, Rodrigue D, Kaliaguine S. *J Membr Sci*, 2016, 520: 941~950.
- [16] Zhu H T, Jie X M, Wang L N, Liu D D, Cao Y M. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(26): 10.
- [17] Ling R J, Ge L, Diao H, Rudolph V, Zhu Z H. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(46): 32041~32049.
- [18] Chi W S, Hwang S, Lee S J, Park S, Bae Y S, Ryu D Y, Kim J H, Kim J. *J Membr Sci*, 2015, 495: 479~488.
- [19] Ghalei B, Sakurai K, Kinoshita Y, Wakimoto K, Isfahani Ali P, Song Q, Doitomi K, Furukawa S, Hirao H, Kusuda H, Kitagawa S, Sivaniah E. *Nat Energy*, 2017, 2: 17086.
- [20] Zhang Y Y, Feng X, Yuan S, Zhou J W, Wang B. *Inorg Chem Front*, 2016, 3(7): 896~909.
- [21] Dorosti F, Omidkhah M, Abedini R. *Chem Eng Res Des*, 2014, 92(11): 2439~2448.
- [22] Lim S Y, Choi J, Kim H Y, Kim Y, Kim S J, Kang Y S, Won J. *J Membr Sci*, 2014, 467: 67~72.
- [23] Granite E J, Pennline H W. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(22): 5470~5476.
- [24] Shahid S, Nijmeijer K. *J Membr Sci*, 2014, 470: 166~177.
- [25] Erucar I, Keskin S. *Chem Rec*, 2016, 16(2): 703~718.
- [26] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306(5696): 666~669.
- [27] 全帅. CO₂ 捕集用高性能 PEO 基气体分离膜的制备及性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2015.
- [28] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, Li X S, Suk J W, Potts J R, Ruoff R S. *Adv Mater*, 2010, 22(35): 3906~3924.
- [29] Li X Q, Cheng Y D, Zhang H Y, Wang S F, Jiang Z Y, Guo R L, Wu H. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(9): 5528~5537.
- [30] Wu Y, Jia P, Xu L L, Chen Z Y, Xiao L H, Sun J H, Zhang J, Huang Y, Bielawski C W, Geng J X. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(5): 4998~5005.
- [31] Peng D, Wang S, Tian Z, Wu X, Wu Y, Wu H, Xin Q, Chen J, Cao X, Jiang Z. *J Membr Sci*, 2017, 522: 351~362.
- [32] Dai Y, Rusn X, Yan Z, Yang K, Yu M, Li H, Zhao W, He G. *Sep Purif Technol*, 2016, 166: 171~180.
- [33] Xin Q P, Li Z, Li C D, Wang S F, Jiang Z Y, Wu H, Zhang Y, Yang J, Cao X Z. *J Mater Chem A*, 2015, 3(12): 6629~6641.
- [34] Wang T, Cheng C, Wu L G, Shen J, Van Der Bruggen B, Chen Q, Chen D, Dong C. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(11): 6202~6210.
- [35] Tian Z Z, Wang S F, Wang Y T, Ma X R, Cao K T, Peng D D, Wu X Y, Wu H, Jiang Z Y. *J Membr Sci*, 2016, 514: 15~24.
- [36] Gusev A A, Guseva O. *Adv Mater*, 2007, 19(18): 2672~2676.

- [37] Zhao D, Ren J Z, Wang Y, Qiu Y T, Li H, Hua K S, Li X X, Ji J M, Deng M C. J Membr Sci, 2017, 521: 104~113.
- [38] Zhang H Y, Guo R L, Hou J P, Wei Z, Li X Q. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(42): 29044~29051.
- [39] Wang S F, Liu Y, Zhang M W, Shi D D, Li Y F, Peng D D, He G W, Wu H, Chen J F, Jiang Z Y. J Membr Sci, 2016, 505: 44~52.
- [40] Sun H X, Wang T, Xu Y Y, Gao W, Li P, Niu Q J. Sep Purif Technol, 2017, 177: 327~336.
- [41] Saeed M, Rafiq S, Bergersen L H, Deng L Y. Sep Purif Technol, 2017, 179: 550~560.
- [42] Park C H, Tocci E, Fontananova E, Bahattab M A, Aljlil S A, Drioli E. J Membr Sci, 2016, 514: 195~209.
- [43] Zulhairun A K, Subramaniam M N, Samavat I A, Ramli M K N, Krishparao M, Goh A S, Ismail A F. Sep Purif Technol, 2017, 180: 13~22.
- [44] Amooghin A E, Omidkhah M, Sanaeepur H, Kargari A. J Nat Gas Chem, 2016, 25(3): 450~462.
- [45] Xiang L, Pan Y C, Zeng G F, Jiang J L, Chen J, Wang C Q. J Membr Sci, 2016, 500: 66~75.
- [46] Zarshenas K, Raisi A, Aroujalian A. J Membr Sci, 2016, 510: 270~283.
- [47] Gong H Q, Lee S S, Bae T H. Microporous Mesoporous Mat, 2017, 237: 82~89.
- [48] Amooghin A E, Omidkhah M, Kargari A. Rsc Adv, 2015, 5(12): 8552~8565.
- [49] Martin G V, Lopez A, Hrabanek P, Mallada R, Vankelecom I F J, Fila V. J Membr Sci, 2017, 523: 24~35.
- [50] Sanaeepur H, Kargar I A, Nasernejad B, Amooghin A E, Omidkhah M. J Taiwan Inst Chem E, 2016, 60: 403~413.
- [51] Jusoh N, Yeong Y F, Lau K K, Shariff A M. J Membr Sci, 2017, 525: 175~186.

Recent Advances of Mixed Matrix Membranes in CO₂ Separation

FENG Yu-xuan* , GENG Kang, CAO Kai-peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: In the field of gas separation membranes, the performance of polymeric membranes undergoes a trade-off limitation between permeability and selectivity, defined as Robeson upper bound. Mixed matrix membranes (MMMs) can combine the advantages of different materials to develop new membrane materials which have the potential to break through the Robeson upper bound. Research into extended materials, such as metal organic frameworks (MOFs), zeolites, graphene oxide (GO), carbon nanotubes (CNTs) and their analogues, has blossomed over the last decade. In this context, they have also been identified as promising filler components to prepare MMMs with high CO₂ separation performance. But there still are two problems, aggregation and poor dispersion of fillers, in their applications. Thus, this review focuses on the solutions to the two problems concisely based on recent researches. Recent advances and future development of the mixed matrix membranes, based on MOFs, carbon nano-materials and zeolites, in CO₂ separation were summarized.

Key words: Mixed matrix membranes; CO₂ separation; Metal organic frameworks; Carbon nano-materials; Zeolites