

· 综述 ·

高分子气体分离膜技术研究进展

安少杭, 陈占营*, 李奇, 常印忠, 刘蜀疆, 王世联
(禁核试北京国家数据中心与北京放射性核素实验室, 北京 100085)

摘要: 从纳米材料掺杂改性和新型制备工艺发展两方面, 综述了高分子气体分离膜技术的研究进展。总结了不同纳米材料(GO、MOFs 和 CNTs)与高分子膜界面相容性的主要改善方法; 介绍了具有超薄选择层的高分子复合膜制备工艺新进展并对高分子气体分离膜技术的研究重点和发展方向进行了展望。

关键词: 高分子; 气体分离膜; “trade-off”效应; 纳米材料掺杂; 复合膜

Research Progress of Polymer Gas Separation Membrane Technology

AN Shao-hang, CHEN Zhan-ying*, LI Qi, CHANG Yin-zhong, LIU Shu-jiang, WANG Shi-lian
(CTBT Beijing National Data Center and Beijing Radionuclide Laboratory, Beijing 100085, China)

Abstract: In this paper, the research progress of polymer gas separation membrane technology is reviewed from the aspects of nanomaterial doping modification and new preparation technology development. The main methods for improving the interfacial compatibility between different nanomaterials (GO, MOFs, and CNTs) and polymer membranes are summarized. The new progress in the preparation of polymer composite membranes with ultrathin selective layers is introduced. The research focus and development direction of polymer gas separation membrane technology are prospected.

Keywords: Macromolecule; Gas separation membrane; “Trade-off” effect; Nanomaterial doping; Composite membrane

膜分离技术是一种新型气体分离技术, 广泛应用于石油化工、能源电力、医疗卫生等行业, 主要包括氢气的分离回收、空气分离(富氧、富氮)、二氧化碳分离、有机蒸气的净化回收等。膜分离过程不发生相变, 不需要加入分离剂, 具有节能高效、成本低廉等特点。膜分离技术被公认为 21 世纪最具发展前景的气体分离技术。

膜分离技术的关键是膜材料, 理想的膜材料应具有良好的气体分离性能、较好的耐热性能和化学稳定性、较高的机械强度以及优异的成膜特性。用于气体分离膜的材料种类有无机材料、金属材料和高分子材料^[1~3]。高分子材料因其优异的气体选择性和良好的成膜性, 已经广泛应用于

气体膜分离领域^[4~6]。聚合物链段刚性和分子间强相互作用使得其链段堆积紧密, 导致高分子膜的气体渗透性能较差。工业的不断发展对高分子膜的气体分离性能提出了更高要求, 开发兼具优异气体选择性与渗透性的高分子气体分离膜已经成为重要的研究方向。

1 高分子膜气体渗透机理

气体在气体分离膜中的渗透行为与气体分子的性质和膜材料的化学结构密切相关。根据气体分子是否与膜发生相互作用, 其渗透机理可以分为溶解-扩散和促进传递两种。

溶解-扩散机理常发生于致密膜的气体分离过

收稿: 2022-01-23; 修回: 2022-04-18

作者简介: 安少杭(1995-), 男, 助理工程师, 硕士, 主要从事放射性核素核查技术研究。E-mail: anshaohang274@163.com

* 通讯联系人: 陈占营(1977-), 男, 研究员, 博士, 主要从事放射性核素核查技术研究。E-mail: 13426135535@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.01.001

程,包括气体分子溶解、扩散和解吸三种行为。如图 1 所示,气体透过致密膜的过程分三个阶段:第一阶段混合气体接触到高分子膜,其中某一组分气体优先吸附到高分子膜表面并溶解;第二阶段,气体分子在膜两侧浓度差或压力差的作用下在膜内发生扩散;第三阶段,气体分子扩散到高分子膜另一侧并解吸。制约溶解-扩散效率的主要因素为气体分子在致密膜中的扩散速度^[3]。

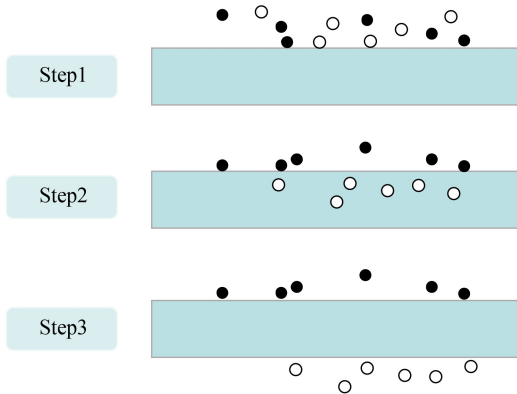


图 1 溶解扩散机理示意图

Figure 1 The schematic diagram of the dissolution-diffusion mechanism

当气体分子与高分子膜的化学结构存在相互作用时,其渗透行为就会遵循促进传递机理。其过程如图 2 所示^[7],在促进传递过程中,气体在膜上游侧与膜内作用位点发生化学反应生成中间产物,中间产物在浓度差的驱动下在膜内扩散,最终在膜下游侧解析脱附,完成传递。当分离的气体组分复杂时,在气体渗透高分子气体分离膜的过程中会同时发生溶解-扩散机理和促进传递机理。

2 高分子气体分离膜面临的关键问题——“trade-off”效应

理想的高分子气体分离膜应同时具备较好的选择性和渗透性,但大量研究^[4~12]表明,高分子膜在气体分离过程中普遍存在选择性和渗透性此升彼降的“trade-off”效应。即当高分子膜的气体选择性能提高时,其气体渗透性能会下降;当高分子膜的气体渗透性能提高时,其气体选择性能会下降。换言之,高分子气体分离膜当前面临的技术难题为,受“trade-off”效应影响,只能具备相对平衡的选择性与渗透性,而无法同时兼具优异的选择性与渗透性,其直观表现为 Robeson 上限^[8~10]。

对于某特定气体组分,所有已知的高分子聚

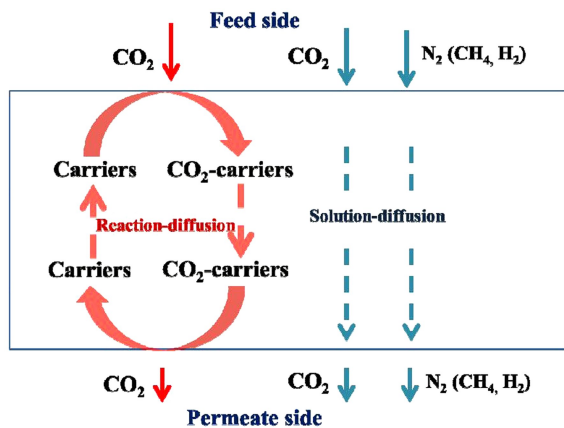


图 2 促进传递机理示意图^[7] (2016 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 2 The schematic diagram of the mechanism of facilitated delivery (Reprinted with permission from Ref. [7]; Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry)

合物在给定渗透性下,所具备的最高选择性均位于一条直线上或其附近,该直线称为 Robeson 上限。图 3 为实验测定的不同聚合物对 N₂/NF₃ 渗透性和选择性的关系曲线^[9],其渗透性与选择性存在 Robeson 上限。

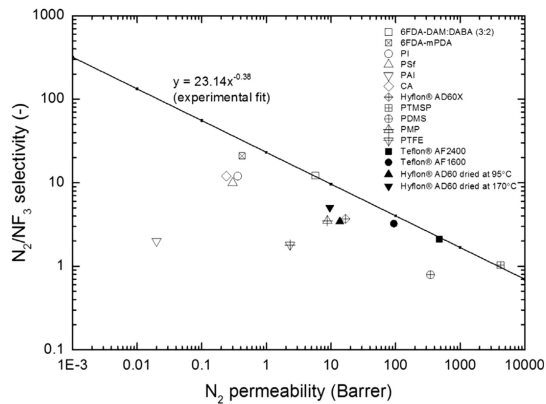


图 3 不同聚合物对 N₂/NF₃ 渗透性和选择性的关系^[9] (2015 Elsevier B. V. 版权许可)

Figure 3 The relationship between the permeability and selectivity of different polymers to N₂/NF₃ (Reprinted with permission from Ref. [9]; Copyright 2015 Elsevier B. V.)

“trade-off”效应是高分子材料本身的结构和性质决定的,气体在致密高分子膜中的渗透过程与高分子链段柔顺性和自由体积密切相关,高分子链段柔顺性越大,其活动性越大,对气体扩散阻力越小,气体扩散越容易,导致对气体的选择性小,最终表现出气体渗透性和选择性的相反趋势。

国内外学者为克服高分子气体分离膜的“trade-off”效应做了大量探索工作,在材料改性和制备工艺优化方面都取得了长足进步。

3 高分子气体分离膜纳米材料掺杂改性

适当引入刚性基团,控制链段的活动性,可以提高高分子膜的气体分离系数^[11,12]。传统的改性手段诸如涂覆^[13]、接枝^[14]、共聚^[15]等,都可以使高分子膜的气体分离性能得到一定改善,但不足以使其渗透性和选择性大幅突破 Robeson 上限。

先进纳米材料结构可设计性良好、孔隙率高、比表面积大,具有优异的气体渗透性能和分离性能,但成膜性较差。将纳米材料掺杂到高分子膜中^[16,17],可提高其气体分离性能。其中,纳米材料为分散相,高分子膜为连续相,二者结合可以充分发挥各自优势,在保持较好加工性能和优异力学性能的同时,提高膜气体分离性能^[18,19]。

图 4 为不同种类掺杂物对高分子膜气体分离性能的影响趋势。掺杂纳米材料可以使高分子膜的渗透性和选择性同时增加,纳米材料掺杂最有望突破“trade-off”效应限制,提高 Robeson 上限。这是由于纳米材料掺杂降低了高分子聚合物的结晶度,同时有效增加了高聚物结构的自由体积^[20],在保持优异气体选择性的同时,使气体渗透性大幅提高。

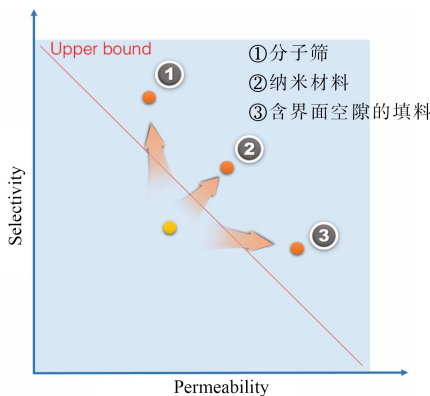


图 4 掺杂不同种类纳米材料对高分子膜气体分离性能影响趋势^[20](2016 AAAS 版权许可)

Figure 4 The effect of doping different kinds of nanomaterials on the gas separation performance of polymer membranes (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2016 AAAS)

常用的纳米材料有碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、氧化石墨烯(graphene oxide,

GO)、金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)、纳米凝胶(nanogel)等。但纳米材料与高分子材料的界面相容性较差^[21,22],使得二者界面间隙尺寸大,同时纳米材料易发生团聚,造成分散不均匀,最终导致气体分离膜的性能低于理论值^[23]。提高二者的界面相容性,使纳米材料在膜中分散均匀,是突破“trade-off”效应的关键。针对不同纳米材料的特性,国内外专家学者提出了不同的界面相容性改善方法。

3.1 基于 GO 掺杂的界面相容性改善方法

GO 是一种二维材料,其机械性能和热稳定性优异,具有大于 1000 的超高长径比,是一种理想的气体分离材料,GO 掺杂的高分子膜对 CO₂ 分离效果显著,但由于 GO 与高分子膜之间结合力差,且 GO 易发生团聚,使得该种膜的气体分离性能仍有较大提升空间。GO 表面含有大量含氧基团^[24],可以通过表面修饰的方法提高其与高分子聚合物的结合力,有效改善界面缺陷^[25]。当在 GO 表面引入某些极性基团^[26~28]诸如氨基、羧基、过渡金属原子等时,还可以有效提升其对气体的吸附和输运能力,提高气体分离性能。其增强机理主要包括两种,一是在含苯环的高分子中,利用 GO 表面修饰物与苯环形成 $\pi-\pi$ 配位键,提高 GO 与高聚物的界面相互作用;二是依靠 GO 表面的修饰官能团与高聚物之间形成氢键,提高界面相互作用。

Yuan 等^[21]采用异氰酸盐(MDI)和乙二胺四乙酸(EDTA)对 GO 表面进行修饰,得到片层状的 GO-MDI-EDTA 复合材料,将之掺杂进聚酰亚胺基体中,制备得到聚酰亚胺气体分离膜。透射电镜结果表明,与纯 GO 相比,GO 表面经 MDI 和 EDTA 修饰后,其在聚酰亚胺中的分布更加均匀,片层无团聚,且褶皱更多,与聚酰亚胺的界面相容性明显改善。且掺杂质量分数为 0.5% 的 GO-MDI-EDTA 时,聚酰亚胺气体分离膜性能最佳,此时 CO₂ 渗透性能为 12.85, CO₂/N₂ 选择性为 47.59, CO₂/CH₄ 选择性为 53.54。

GO-MDI-EDTA 的分子结构及其在气体渗透过程中的作用机理^[21]如图 5 所示。一方面,GO 表面具有大量褶皱,增加了聚酰亚胺气体分离膜内部空隙,为气体分子的渗透提供了通路;经过修饰后,GO 表面增加的羧基官能团对 CO₂ 有良好的吸引作用,同时促进了 CO₂ 的渗透。另一方面,

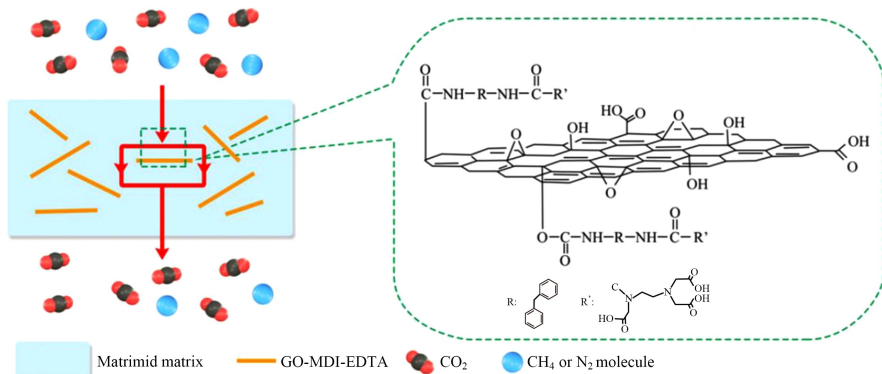


图 5 GO-MDI-EDTA 分子结构及其在气体渗透过程中的作用机理^[21] (2021 SAGE Publications 版权许可)

Figure 5 The molecular structure of GO-MDI-EDTA and its mechanism of action during gas permeation (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2021 SAGE Publications)

片层状结构增加了气体传输距离,不利于大动力学直径气体分子的扩散,从而提升了气体分离性能。羧基在 CO₂ 的渗透过程中主要发挥两种作用,第一种是羧基中的氢原子与 CO₂ 中的氧原子形成氢键,第二种是羧基中氧原子与 CO₂ 中碳原子间由于极性相反而产生的静电作用。这两种相互作用都会促进 CO₂ 在聚酰亚胺膜中的渗透。

3.2 基于 MOFs 掺杂的界面相容性改性方法

MOFs 是由金属离子或金属离子团簇和刚性有机配体配位而成的一种新型杂化材料,具有高度有序的多孔结构和超高比表面积。大小可调的晶体微孔和易于官能化的有机配体,使得 MOFs 对次纳米级的气体分子具有极高的分离能力^[29],是极具潜力的气体分离膜材料。MOFs 掺杂的高分子膜气体分离性能良好^[30],但仍有较大提升空间,这是由于 MOFs 材料与高分子材料间界面相容性较差,二者形成较大间隙,对气体渗透性提升明显,但对气体选择性增益有限。减小 MOFs 材料尺寸有助于提高其在高分子材料中的均匀分布^[31~33],但效果有限。针对 MOFs 与高分子膜的界面相容性难题,当前取得良好效果的改善方法主要有 MOFs 接枝和离子液体负载。

对 MOFs 进行接枝改性^[31]是改善其与高分子膜界面相容性的有效方法之一,其原理是通过在纳米材料表面接枝活性基团,通过活性基团与高分子链段的键合作用提高界面结合能力,如 Zhu 等^[34]采用氨基硅烷对纳米多孔 MOFs (MIL-53(Al))进行了接枝改性,并制备了改性 MOFs (MIL-53(Al))掺杂的高分子气体分离膜,所得气体分离膜表现出优异的气体分离性能,膜结构示意图如图 6 所示。一方面,通过氨基功能化,MIL-

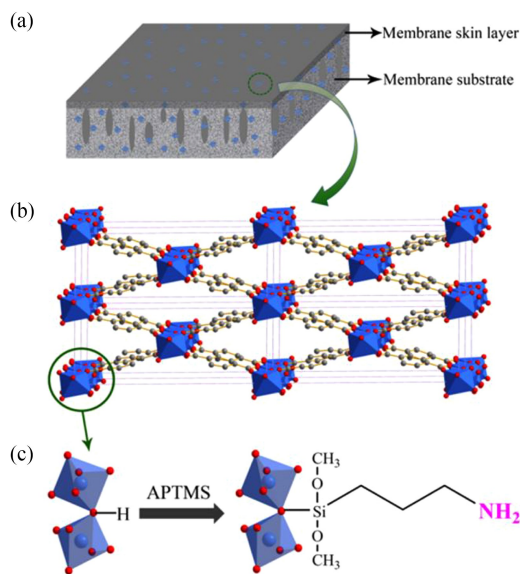


图 6 纳米多孔 MOFs (MIL-53(Al))经氨基硅烷接枝改性所得膜结构^[34] (2016 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 The membrane structure of nanoporous MOFs (MIL-53(Al)) modified by aminosilane grafting (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2016 American Chemical Society)

53(Al)与高分子链形成氢键,增强与高分子连续相结合力,在-NH₂的强偶极-四极相互作用下,MOFs (MIL-53(Al))对 CO₂的吸附增强,提升了分离膜的气体选择性;另一方面,MIL-53(Al)本身为多孔材料,其孔道可为小尺寸气体分子提供扩散通路,而氨基功能化对孔径的构造作用抑制了大尺寸气体分子的扩散,从而提升了分离膜对小尺寸气体分子的渗透性。Huang 等^[35]利用亚胺与纳米 MOFs (ZIF-90)中的游离醛基发生亚胺缩合反应的机理,采用乙醇胺实现了对 ZIF-90 的共价功能化,改善了聚酰亚胺与 ZIF-90 的界面

相容性,所得气体分离膜对 H_2 在 CO_2 、 N_2 、 CH_4 三种混合气体中的分离系数分别达到 15.7、16.6、19.3,远高于纯聚酰亚胺膜的分离系数 4.7、3.7、2.8,取得良好的界面改性效果。

针对纳米材料和高分子膜界面相容性差的难题,Lin 等^[36]提出了采用离子液体负载 MOFs 的方法,如图 7 所示。离子液体是一种室温下呈液态、完全由阴阳离子组成的盐,是一种新兴的绿色溶剂。离子液体与 MOFs 和高分子材料均有较强相互作用,能有效减少二者之间的非选择性孔隙,提高 MOFs 与高聚物的界面相容性。此外,离子液体充满 MOFs 的孔道,可以有效提高高分子膜的气体分离性能。刘冰等^[37]采用离子液体负载 MOFs 的方法,将接枝改性的 MOFs(IL@Uio-66-NH₂)纳米材料进行离子液体负载,而后对聚酰亚

胺膜进行掺杂,通过涂覆法制备了聚酰亚胺气体分离膜。结果表明,纳米材料与高分子膜之间的相容性得到明显改善,纳米颗粒在聚酰亚胺基质中分散均匀,膜中未出现非选择性孔隙;当膜中纳米粒子负载量为 15% 时, CO_2 的渗透系数为 26.3, CO_2/CH_4 的分离系数为 53.91,相比纯聚酰亚胺膜的相应性能分别提高了 46.55% 和 26.23%。在此类分离膜中,气体跨膜扩散的方式有三种,分别为在聚酰亚胺膜中的扩散、在多孔 MOFs 材料中的扩散以及在 MOFs 与聚酰亚胺膜间隙中的扩散。相比纯聚酰亚胺分离膜,MOFs 材料掺杂增加了膜内部的孔隙率,提高了气体渗透性能,而离子液体的引入,增加了 MOFs 与聚酰亚胺的结合力,减小了二者界面空隙,一定程度改善了气体选择性。

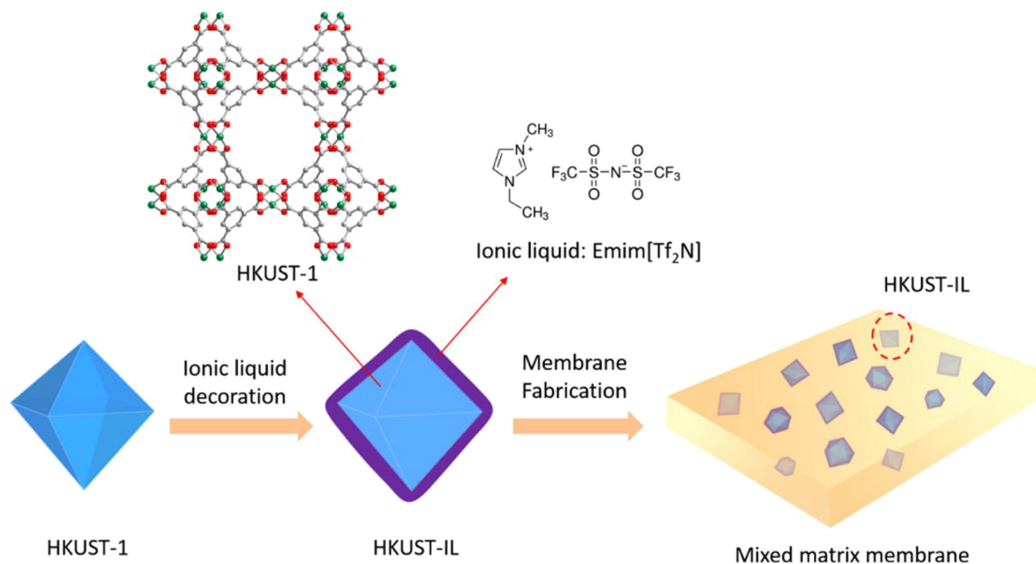


图 7 离子液体负载 MOFs 掺杂高分子膜示意图^[36](2016 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 The schematic diagram of ionic liquid-supported MOFs-doped polymer membrane (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2016 American Chemical Society)

3.3 基于 CNTs 掺杂的界面相容性改性方法

CNTs 为片状石墨烯卷曲而成的具备管道结构的一种纳米材料,根据石墨烯的层数不同,又可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管^[38]。CNTs 比表面积大,长径比高,其特有的纳米级中通道管内壁光滑,在显著降低气体分子输运阻力的同时,可为气体扩散提供通道,在气体分离膜领域有重要应用前景。该领域的研究众多,其核心均在于构建优异的三维结构以充分发挥 CNTs 的性能优势,为气体扩散构筑通路,因此,CNTs 掺杂高分子膜的气体分离性能改善主要得

益于气体渗透性能的提高。然而 CNTs 呈表面惰性,且分子间范德华力较强,在高聚物中极易团聚^[39,40],由此还带来界面相容性差和取向无规则的问题^[41~43]。

当前缓解 CNTs 团聚的主要手段是对其进行功能化处理,利用功能基团的空间位阻效应或者 π - π 堆积效应实现 CNTs 的均匀分布^[44,45]。Khan 等^[46]采用聚乙二醇(PEG)对多壁 CNTs 进行了功能化接枝,并针对其掺杂的高分子气体分离膜开展了系列研究,结果表明功能化处理有效降低了 CNTs 在膜中的团聚。此外,CNTs 掺杂增

加了界面空隙,使高分子膜的自由体积增加;多壁 CNTs 的中通管道结构,也有助于气体跨膜运输;PEG 功能基团的引入则使高分子膜对极性气体分子的溶解度增加。利用功能基团修饰 CNTs,使之与芳香族聚合物之间形成 π - π 堆积效应,可以实现二者的界面调控^[41,42,47]。张倩^[48]从理论和实验角度构建多尺度模型,结合实验和分子动力学模拟验证,阐明了 π - π 堆积效应对于取向 CNTs/聚酰亚胺界面的调控作用。Karnati 等^[49]研究证明,CNTs 除了与芳香族聚合物形成 π 共轭体系外,CNTs 之间也存在 π - π 堆积效应,这一发现为 CNTs 改性研究提供了新思路。但功能化处理对 CNTs 与高分子膜界面相容性以及气体渗透行为的影响机理尚未得到更加深入的研究;此外,鲜有成熟的理论或实验能够准确解释 π - π 堆积效应的机理,对形成该效应的主导力尚有争论^[50,51]。

4 高分子气体分离膜新型制备工艺

先进制备工艺是充分发挥高分子气体分离膜优异性能的必要条件。国内外专家学者围绕高分子材料化学结构与气体渗透性能的关系开展了大量研究^[52~56],推动了高分子气体分离膜制备工艺的发展,其中具有超薄选择层的高分子复合膜制备工艺取得了长足进步。

高分子复合膜是目前工业上用于气体分离的主要高分子膜种类之一,包括平板膜和中空纤维复合膜^[57]。高分子复合膜的结构包括选择层与多孔基底。选择层为厚度较薄的高选择性分离膜,在气体分离过程中起选择作用,厚度一般小于 $1\ \mu\text{m}$,较薄的厚度使其在有效降低气体渗透阻力的同时可以显著降低生产成本;多孔基底为机械性能较好的其他种类高分子膜,具有孔隙率高、孔径小、孔径范围窄的特点,主要起支撑作用。常见的基底材料^[58,59]有聚丙烯、聚砜、聚丙烯腈等。高

分子复合膜的优点在于能够将不同性能的材料复合到一起,实现气体高选择性和高渗透性的有机结合,从而有效克服高分子气体分离膜“trade-off”效应。

气体在高分子复合膜选择层中的渗透方程^[60]为:

$$J = \frac{P}{L_e} = \frac{N}{A(p_1 - p_2)} \quad (1)$$

其中, J 代表气体在复合膜表面选择层的渗透通量, P 为气体在选择层的渗透率, L_e 为气体在选择层的有效扩散距离, N 为气体的稳态扩散通量, A 为分离膜的表面积, p_1 和 p_2 分别为膜两侧的压强。根据渗透方程(1)可知,渗透通量与气体有效扩散距离呈反比关系,即降低选择层厚度在理论上有利于提升气体的渗透通量,从而提升复合膜的渗透性能。

具有超薄(厚度小于 $100\ \text{nm}$)选择层的复合膜已成为当前研究的热点和难点^[61,62]。超薄选择层复合膜对膜制备工艺提出了更高要求,高分子复合膜的传统制备工艺^[63,64]主要有浸涂、旋涂、界面聚合、溶液浇铸和化学气相沉积等,但上述工艺均存在一定的不足,无法制备出无缺陷的膜结构。探索无缺陷的超薄选择层高分子复合膜的制备工艺仍是当前国内外学者研究的重点。

关于超薄选择层复合膜的研究大多集中在有限元分析方面。Roman 等^[65]的研究表明当复合膜表层为超薄选择层时,气体的渗透率反而降低。这是因为气体通过基底的扩散机理为微孔扩散,当选择层厚度很薄时,基底几何形貌对气体渗透性能的影响程度增加,随着选择层厚度的降低,气体分子极易堆积在孔周围,使有效扩散距离增加,致使渗透性能下降^[66,67]。Kattula 等^[68]针对该现象在基底与选择层之间设计了一层导流层,如图 8 所示,导流层对气体分子具有高渗透性和低选择

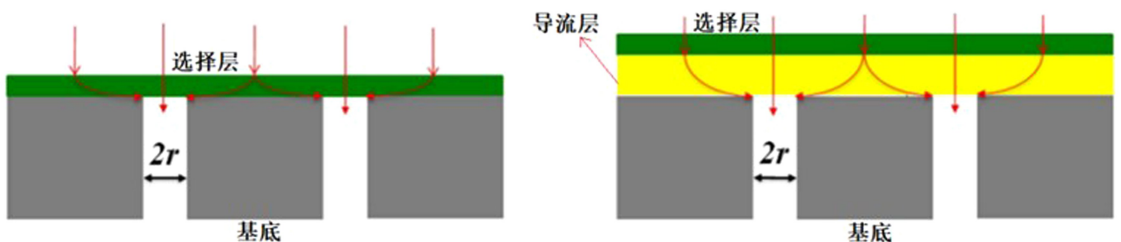


图 8 超薄选择层复合膜导流层结构设计^[68] (2015 Springer Nature 版权许可)

Figure 8 The structural design of diversion layer of ultrathin selective layer composite membrane (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright 2015 Springer Nature)

性^[69],可以促进气体分子的输运过程,提高复合膜的渗透性能。Wijmans 等^[66]采用计算流体力学软件(computational fluid dynamics,CFD)针对导流层对复合膜气体分离影响效果进行了数值模拟,结果表明,高渗透性的导流层可以显著提高复合膜对气体的渗透性能,同时会轻微降低复合膜的气体选择性。纽约州立大学 Zhu 等^[70]开发了一种新型复合膜制备方法,率先从工艺上实现了超薄选择层复合膜结构。其首先在多孔聚苯并咪唑(PBI)载体上涂覆一层厚度为 1 μm 的聚二甲基硅

氧烷(PDMS),而后利用氧等离子体在 PDMS 表面处理 2 min,形成厚度为 3 nm、粗糙度为 0.8 nm 的类二氧化硅层,最终制备得到高分子复合膜 POSi。POSi 的制备过程及结构如图 9 所示,类二氧化硅层为超薄选择层,PDMS 膜为导流层,PBI 为基底。该复合膜气体分离性能之优异远超同类型商用气体分离膜,其在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下 H_2 的渗透率高达 930 GPU, H_2/CO_2 选择性高达 93,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下可以稳定运行 340 天。

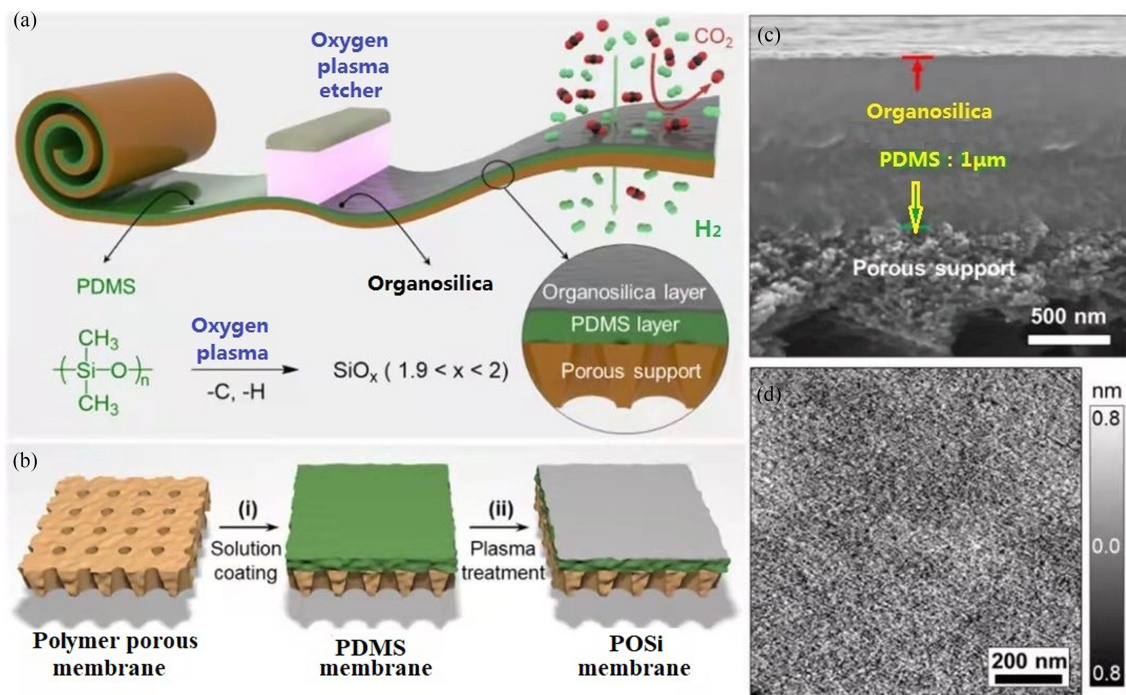


图 9 POSi 超薄选择层复合膜结构(2021 American Chemical Society 版权许可)^[70]

(a)氧等离子体对 PDMS 进行表面处理,(b)POSi 复合膜制备过程,(c)复合膜 SEM 图片,(d)复合膜 AFM 图片

Figure 9 The structure of POSi ultra-thin selective layer composite membrane:

(a) Surface treatment of PDMS by oxygen plasma, (b) POSi composite membrane preparation process, SEM image (c) and AFM image (d) of the composite membrane

(Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright 2021 American Chemical Society)

5 展望

高分子气体分离膜在气体分离领域已经有较为成熟的应用。目前,制约其气体分离性能的主要因素是高分子聚合物本身的“trade-off”效应。国内外学者为克服高分子气体分离膜的“trade-off”效应做了大量探索工作,在材料改性和制备工艺优化方面都取得了长足进步,目前已经大大提高了高分子膜渗透性和选择性的 Robeson 上限,但基于高分子材料的气体分离膜仍旧有巨大的发

展潜力。

未来高分子气体分离膜的研究仍将聚焦于兼具优异选择性和渗透性膜结构的设计与实现,而气体渗透机理研究是实现该目标的根本途径。高分子膜经多孔纳米材料掺杂后,气体的渗透机理更加复杂,不同纳米材料对气体渗透性能的增益机理还未得到透彻研究。如 MOFs 作为填料时,气体在跨膜运输过程中占据主导作用的扩散方式还没有得到确凿的实验验证;纳米填料改性和功能化修饰对气体分离性能的影响机理,也有待更

加深入的研究,如关于“ π - π 堆积效应”的机理在学术界至今存在争论。此外,高分子膜结构优化和新型膜制备工艺探究仍旧是未来研究重点。例如,基于当前高分子复合膜的选择层与基底层结构,实现其微观结构优化、调控与宏观制备,是提高膜气体分离性能的必要条件。

参考文献:

- [1] 司鹤,贾宏葛,姜鹏飞,赵士君,张帅. 新型聚酰亚胺气体分离膜的制备研究. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), **2021**, 37(5), 77-80.
- [2] 林刚,陈晓惠,金石,蔺恕昌. 气体膜分离原理、动态与展望. 低温与特气, **2003**, 21(2), 13-18.
- [3] 黄晓磊,吴旭飞,宋新巍. 膜分离技术在气体分离纯化中的应用. 化学推进剂与高分子材料, **2018**, 16(6), 23-28.
- [4] 冯孝权,赵倩倩,张亚涛. 基于 ZIF-8 固定载体复合膜的制备及 CO₂ 分离性能研究. 膜科学与技术, **2021**, 41(4), 35-41.
- [5] Schuur, B.; Iliev, B. Editorial special issue of separation and purification technology for ILSEPT-4, the fourth conference on ionic liquids in separation and purification technology. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 258, 117947.
- [6] Lee, W. H.; Seong, J. G.; Hu, X. F.; Lee, Y. M. Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: pushing performance limits and revisiting trade-off lines. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(18), 2450-2466.
- [7] Wang, S. F.; Li, X. Q.; Wu, H.; Tian, Z. Z.; Xin, Q. P.; He, G. W.; Peng, D. D.; Chen, S. L.; Yin, Y.; Jiang, Z. Y.; Guiver, M. D. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(6), 1863-1890.
- [8] Park, H. B.; Kamcev, J.; Robeson, L. M.; Elimelech, M.; Freeman, B. D. Maximizing the right stuff: the trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, **2017**, 356(6343), eaab0530.
- [9] Park, S.; Kang, W. R.; Kwon, H. T.; Kim, S.; Seo, M.; Bang, J.; Lee, S. H.; Jeong, H. K.; Lee, J. S. The polymeric upper bound for N₂/NF₃ separation and beyond; ZIF-8 containing mixed matrix membranes. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 486, 29-39.
- [10] Liu, W.; Jiang, S. D.; Yan, Y. G.; Wang, W. S.; Li, J.; Leng, K.; Japip, S.; Liu, J. T.; Xu, H.; Liu, Y. P.; Park, I. H.; Bao, Y.; Yu, W.; Guiver, M. D.; Zhang, S.; Loh, K. P. A solution-processable and ultra-permeable conjugated microporous thermoset for selective hydrogen separation. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 1633.
- [11] Xu, Z.; Croft, Z. L.; Guo, D.; Cao, K.; Liu, G. L. Recent development of polyimides: synthesis, processing, and application in gas separation. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(11), 943-962.
- [12] 孟凡宁,张新妙,邴和生,魏昕. 聚酰亚胺基气体分离膜的研究进展. 化工新型材料, **2020**, 48(5), 7-11.
- [13] 朱同贺,陈思浩,楼建中,王继虎,徐善中. 硅橡胶基复合富氧膜的制备工艺研究. 现代化工, **2014**, 34(5), 89-92.
- [14] Chittrakarn, T.; Tirawanichakul, Y.; Sirijarakul, S.; Yuenyao, C. Plasma induced graft polymerization of hydrophilic monomers on polysulfone gas separation membrane surfaces. *Surf. Coat. Technol.*, **2016**, 296, 157-163.
- [15] 张鹏军. 聚酰亚胺杂化膜的制备/表征及应用. 抚顺: 辽宁石油化工大学, **2019**.
- [16] Jusoh, N.; Yeong, Y. F.; Lau, K. K.; Shariff, A. M. Mixed matrix membranes comprising of ZIF-8 nanofillers for enhanced gas transport properties. *Procedia Eng.*, **2016**, 148, 1259-1265.
- [17] Park, C. Y.; Kim, E. H.; Kim, J. H.; Lee, Y. M.; Kim, J. H. Novel semi-alicyclic polyimide membranes: synthesis, characterization, and gas separation properties. *Polymer*, **2018**, 151, 325-333.
- [18] 郭欣,衣华磊,袁玮良,郝蕴,段翠佳,陈赞. GO-TSC/聚酰亚胺混合基质膜的制备及气体分离性能研究. 无机盐工业, **2021**, 53(10), 74-80.
- [19] 薛佳佳,徐瑞松,李琳,侯蒙杰,鲁云华,王同华. UiO-66/PI 混合基质气体分离膜的研究. 膜科学与技术, **2020**, 40(6), 71-78.
- [20] Bachman, J. E.; Smith, Z. P.; Li, T.; Xu, T.; Long, J. R. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal-organic framework nanocrystals. *Nat. Mater.*, **2016**, 15(8), 845-849.
- [21] Yuan, W. L.; Zhu, L. Z.; Luo, C.; Liu, H. G.; Chen, Z.; He, Y. Z.; Han, E. S. Enhanced CO₂ separation properties by incorporating acid-functionalized graphene oxide into polyimide mem-

- brane. *High Perform. Polym.*, **2021**, 33(4), 405-416.
- [22] Wang, Z. G.; Ren, H. T.; Zhang, S. X.; Zhang, F.; Jin, J. Polymers of intrinsic microporosity/metal-organic framework hybrid membranes with improved interfacial interaction for high-performance CO₂ separation. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(22), 10968-10977.
- [23] Karunakaran, M.; Shevate, R.; Kumar, M.; Peinemann, K. V. CO₂-selective PEO-PBT (Poly-Active™)/graphene oxide composite membranes. *Chem. Commun.*, **2015**, 51(75), 14187-14190.
- [24] Li, X. Q.; Jiang, Z. Y.; Wu, Y. Z.; Zhang, H. Y.; Cheng, Y. D.; Guo, R. L.; Wu, H. High-performance composite membranes incorporated with carboxylic acid nanogels for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 495, 72-80.
- [25] Jia, M. M.; Feng, Y.; Zhang, X. F.; Yao, J. F. Amine-functionalized MOFs@GO as filler in mixed matrix membrane for selective CO₂ separation. *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 213, 63-69.
- [26] Li, X. Q.; Ma, L.; Zhang, H. Y.; Wang, S. F.; Jiang, Z. Y.; Guo, R. L.; Wu, H.; Cao, X. Z.; Yang, J.; Wang, B. Y. Synergistic effect of combining carbon nanotubes and graphene oxide in mixed matrix membranes for efficient CO₂ separation. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 479, 1-10.
- [27] Sergeeva, M. S.; Mokhnachev, N. A.; Shablykin, D. N.; Vorotyntsev, A. V.; Zarubin, D. M.; Atlaskin, A. A.; Trubyanov, M. M.; Vorotyntsev, I. V.; Vorotyntsev, V. M.; Petukhov, A. N. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2021**, 86, 103740.
- [28] Peng, D. D.; Wang, S. F.; Tian, Z. Z.; Wu, X. Y.; Wu, Y. Z.; Wu, H.; Xin, Q. P.; Chen, J. F.; Cao, X. Z.; Jiang, Z. Y. Facilitated transport membranes by incorporating graphene nanosheets with high zinc ion loading for enhanced CO₂ separation. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 522, 351-362.
- [29] Schmitt, S.; Shishatskiy, S.; Krolla, P.; An, Q.; Begum, S.; Welle, A.; Hashem, T.; Grosjean, S.; Abetz, V.; Bräse, S.; Wöll, C.; Tsotsalas, M. Synthesis, transfer, and gas separation characteristics of MOF-templated polymer membranes. *Membranes*, **2019**, 9(10), 124.
- [30] Choi, E.; Hong, S. J.; Chen, J. H.; Kim, Y. J.; Choi, Y.; Kwon, O.; Eum, K.; Choi, J. I.; Jang, S. S.; Han, B.; Kim, D. W. CO₂-selective zeolitic imidazolate framework membrane on graphene oxide nanoribbons: experimental and theoretical studies. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(45), 25595-25602.
- [31] Ge, L.; Yang, Y.; Wang, L.; Zhou, W.; de Marco, R.; Chen, Z. G.; Zou, J.; Zhu, Z. H. High activity electrocatalysts from metal-organic framework-carbon nanotube templates for the oxygen reduction reaction. *Carbon*, **2015**, 82(C), 417-424.
- [32] Rodenas, T.; van Dalen, M.; García-Pérez, E.; Serra-Crespo, P.; Zornoza, B.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Visualizing MOF mixed matrix membranes at the nanoscale: towards structure-performance relationships in CO₂/CH₄ separation over NH₂-MIL-53(Al)@PI. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(2), 249-256.
- [33] Song, Q. L.; Nataraj, S. K.; Roussenova, M. V.; Tan, J. C.; Hughes, D. J.; Li, W.; Bourgoin, P.; Alam, M. A.; Cheetham, A. K.; Al-Muhtaseb, S. A.; Sivaniah, E. Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5(8), 8359-8369.
- [34] Zhu, H. T.; Wang, L. N.; Jie, X. M.; Liu, D. D.; Cao, Y. M. Improved interfacial affinity and CO₂ separation performance of asymmetric mixed matrix membranes by incorporating postmodified MIL-53(Al). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(34), 22696-22704.
- [35] Huang, A. S.; Caro, J. Covalent post-functionalization of zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **2011**, 50(21), 4979-4982.
- [36] Lin, R. J.; Ge, L.; Diao, H.; Rudolph, V.; Zhu, Z. H. Ionic liquids as the MOFs/polymer interfacial binder for efficient membrane separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(46), 32041-32049.
- [37] 刘冰, 姚杰, 李丹, 孙浩. [bmim][Tf₂N]@UiO-66-NH₂/聚酰亚胺混合基质膜的制备及气体分离性能. *膜科学与技术*, **2020**, 40(2), 14-21.
- [38] 张文鹏. 氧化石墨烯/碳纳米管分子筛膜从高炉煤气中分离 CO₂ 和 N₂ 性能研究. 兰州: 兰州理工大

- 学, 2019.
- [39] 李强, 殷新意, 于妍妍, 杨文刚, 吕卫帮. 取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征. *复合材料学报*, **2021**, 38(9), 2759-2767.
- [40] Tjong, S. C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Mater. Sci. Eng. R*, **2013**, 74(10), 281-350.
- [41] Rudyak, V. Y.; Gavrillov, A. A.; Guseva, D. V.; Tung, S. H.; Komarov, P. V. Accounting for π - π stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2020**, 5(6), 1137-1146.
- [42] Gupta, M. L.; Sydlík, S. A.; Schnorr, J. M.; Woo, D. J.; Osswald, S.; Swager, T. M.; Raghavan, D. The effect of mixing methods on the dispersion of carbon nanotubes during the solvent-free processing of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2013**, 51(6), 410-420.
- [43] 李雪娃. 电场定向多壁碳纳米管-聚苯乙烯复合膜的气体分离性能研究. 天津: 天津大学, **2013**.
- [44] Chan, W. F.; Chen, H. Y.; Surapathi, A.; Taylor, M. G.; Shao, X. H.; Marand, E.; Johnson, J. K. Zwitterion functionalized carbon nanotube/polyamide nanocomposite membranes for water desalination. *ACS Nano*, **2013**, 7(6), 5308-5319.
- [45] Zhang, Y. Y.; Peng, J. S.; Li, M. Z.; Saiz, E.; Wolf, S. E.; Cheng, Q. F. Bioinspired supertough graphene fiber through sequential interfacial interactions. *ACS Nano*, **2018**, 12(9), 8901-8908.
- [46] Khan, M. M.; Filiz, V.; Bengtson, G.; Shishatskiy, S.; Rahman, M. M.; Lillepaerg, J.; Abetz, V. Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM). *J. Membr. Sci.*, **2013**, 436, 109-120.
- [47] Chun, K. Y.; Oh, Y.; Rho, J.; Ahn, J. H.; Kim, Y. J.; Choi, H. R.; Baik, S. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver. *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, 5(12), 853-857.
- [48] 张倩. π - π 堆积效应对取向碳纳米管/聚酰亚胺复合材料界面结构与性能的调控机理研究. 天津: 天津工业大学, **2021**.
- [49] Karnati, K. R.; Wang, Y. X. Understanding the co-loading and releasing of doxorubicin and paclitaxel using chitosan functionalized single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(14), 9389-9400.
- [50] Chen, Z. J.; Lohr, A.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F. Self-assembled pi-stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38(2), 564-584.
- [51] Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. Estimates of the ab initio limit for π - π interactions: the benzene dimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(36), 10887-10893.
- [52] Liu, Z. Y.; Liu, Y.; Qiu, W. L.; Koros, W. J. Molecularly engineered 6FDA-based polyimide membranes for sour natural gas separation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2020**, 59(35), 14877-14883.
- [53] Yoshioka, T.; Kojima, K.; Shindo, R.; Nagai, K. Gas-separation properties of amine-crosslinked polyimide membranes modified by amine vapor. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(10), 44569-44578.
- [54] Jung, C. H.; Lee, Y. M. Gas permeation properties of hydroxyl-group containing polyimide membranes. *Macromol. Res.*, **2008**, 16(6), 555-560.
- [55] Rogan, Y.; Malpass-Evans, R.; Carta, M.; Lee, M.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Tocci, E.; Friess, K.; Lanc, M.; McKeown, N. B. A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(14), 4874-4877.
- [56] Jiang, X.; Li, S. W.; Bai, Y. P.; Shao, L. Ultra-facile aqueous synthesis of nanoporous zeolitic imidazolate framework membranes for hydrogen purification and olefin/paraffin separation. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(18), 10898-10904.
- [57] 张杰, 秦颖, 张元晶. 聚酰亚胺中空纤维的制备及应用研究进展. *化工新型材料*, **2022**, 50(4), 11-16.
- [58] Lalia, B. S.; Kochkodan, V.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship. *Desalination*, **2013**, 326, 77-95.
- [59] 贺志敏, 汤志刚, Ataievarjovi Ebrahim, 郭栋, 赵志军, 李红伟, 邢潇. 用于从 CO₂-DMC 体系分离

- CO₂ 的 PDMS 复合膜制备与分离性能. 高校化学工程学报, **2017**, 31(5), 1042-1051.
- [60] Liang, C. Z.; Chung, T. S.; Lai, J. Y. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 97, 101141.
- [61] Dai, Z. D.; Ansaloni, L.; Deng, L. Y. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: a review. *Green Energy Environ.*, **2016**, 1(2), 102-128.
- [62] Xie, K.; Fu, Q.; Qiao, G. G.; Webley, P. A. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 572, 38-60.
- [63] Chen, H. Z.; Xiao, Y. C.; Chung, T. S. Multi-layer composite hollow fiber membranes derived from poly(ethylene glycol) (PEG) containing hybrid materials for CO₂/N₂ separation. *J. Membr. Sci.*, **2011**, 381(1-2), 211-220.
- [64] 曹倩倩, 唐永富, 蔡钦兴, 丁晓莉, 赵红永, 张玉忠. PDMS/聚酰亚胺中空纳米微球/PEI 混合基质复合膜的制备及气体分离性能研究. 膜科学与技术, **2021**, 41(4), 42-48.
- [65] Ramon, G. Z.; Wong, M. C. Y.; Hoek, E. M. V. Transport through composite membrane, part 1: is there an optimal support membrane? *J. Membr. Sci.*, **2012**, 415-416, 298-305.
- [66] Wijmans, J. G.; Hao, P. J. Influence of the porous support on diffusion in composite membranes. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 494, 78-85.
- [67] Ramon, G. Z.; Hoek, E. M. V. Transport through composite membranes, part 2: impacts of roughness on permeability and fouling. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 425-426, 141-148.
- [68] Kattula, M.; Ponnuru, K.; Zhu, L. X.; Jia, W. G.; Lin, H. Q.; Furlani, E. P. Designing ultrathin film composite membranes: the impact of a gutter layer. *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 15016.
- [69] Baker, R. W.; Low, B. T. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromolecules*, **2014**, 47(20), 6999-7013.
- [70] Zhu, L. X.; Huang, L.; Venna, S. R.; Blevins, A. K.; Ding, Y. F.; Hopkinson, D. P.; Swihart, M. T.; Lin, H. Q. Scalable polymeric few-nanometer organosilica membranes with hydrothermal stability for selective hydrogen separation. *ACS Nano*, **2021**, 15(7), 12119-12128.