

综述

二氧化碳膜分离材料及其性能研究进展

岳庆友, 王宝珠, 李存磊, 赵然磊, 乔雨朋

(辽宁石油化工大学 石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 碳捕集、利用与封存技术是能源行业绿色发展的重要途径。与化学吸收法、变压吸附法和低温蒸馏法等传统工艺相比, 膜分离法具有低能耗、高效率、小型化、环境友好、易与其他技术集成等优势。目前, 膜材料的选择、改性以及对膜结构的重构是提高膜材料分离性能的关键。该文总结对比了有机聚合物膜、无机膜及混合基质膜的研究进展, 并对其分离机理、材料及性能进行了介绍, 重点综述了材料的改性研究及用于制备混合基质膜的填充材料, 展望了 CO₂ 分离膜材料性能改进的研究方向及膜分离技术所面临的挑战。

关键词: 二氧化碳; 膜分离法; 有机聚合物膜; 无机膜; 混合基质膜; 改性

中图分类号: TQ051.8; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1230-16

Research progress on carbon dioxide membrane separation materials and their properties

YUE Qingyou, WANG Baozhu, LI Cunlei, ZHAO Ranlei, QIAO Yupeng

(College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Carbon capture, utilization and storage technology is an important way for the green development of energy industry. Compared with traditional processes such as chemical absorption, pressure swing adsorption, and cryogenic distillation, membrane separation has the advantages of low energy consumption, high efficiency, miniaturization, environmental-friendliness and easy integration with other technologies. At present, the selection and modification of membrane materials along with the reconstruction of membrane structure are key to improvement in their separation performance. Herein, the research progress on organic polymer membranes, inorganic membranes and mixed matrix membranes was summarized and compared. The separation mechanism, materials and properties were then introduced, especially the modification of materials and the filling materials used in mixed matrix membranes. Finally, the research directions to improve the performance of CO₂ separation membrane materials and the existing challenges were discussed.

Key words: carbon dioxide; membrane separation methods; organic polymer membranes; inorganic membranes; mixed matrix membranes; modification

化石能源过量消耗所排放的 CO₂ 会引起温室效应与海水酸化等问题^[1-2], 根据国际能源署 (IEA) 发布《2022 年二氧化碳排放报告》, 2022 年, 全球 CO₂ 排放量已达到 368 亿 t, 中国 CO₂ 排放量为 121 亿 t, 占全球总排放量的 32.88%^[3]。在中国经济快速增长的背景下, 工业发展面临着巨大的 CO₂ 减排

压力。2020 年, 中国正式提出“双碳”战略目标, 2021 年, 提出“推进规模化碳捕集利用与封存技术研发、示范和产业化应用”, 明确了碳捕集、利用与封存 (CCUS) 技术的未来发展方向^[4], 《“十四五”规划和 2035 年远景目标纲要》将 CCUS 技术作为重大示范项目进行引导支持, CCUS 技术将会在中国实现

收稿日期: 2023-06-26; 定用日期: 2023-09-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230515

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究经费项目 (LJKZ0394); 辽宁省海洋经济发展项目 (HYZX202110); 辽宁省教育厅青年项目 (LJKQZ20222320)

作者简介: 岳庆友 (1987—), 男, 博士, 讲师, E-mail: yueqingyou@lnpu.edu.cn。

碳中和目标、促进经济社会发展全面绿色转型、保障国家能源安全、推进生态文明建设过程中发挥更为重要的作用^[5]。

CCUS 技术是指将 CO₂ 从工业过程、能源利用或大气中分离出来, 注入地层或直接利用, 以实现 CO₂ 永久减排的过程, 该技术是实现碳减排目标的重要途径^[6]。碳捕集是 CCUS 技术发展的基础和前提, 碳捕集方法主要包括燃烧前捕集、富氧燃烧捕集和燃烧后捕集。燃烧前捕集已处于商业化应用阶段; 富氧燃烧捕集技术发展较慢, 处于中试阶段; 燃烧后捕集处于中试或工业示范阶段, 距商业化应用阶段差距明显。目前, 燃烧后捕集方法较多, 主要包括化学吸收法^[7-9]、变压吸附法^[10-12]、低温蒸馏法^[13-14]和膜分离法^[15-17]等。化学吸收法对低分压的 CO₂ 吸收效果好, 捕集在 95%~99%, 浓缩后甚至能达到 99.99%, 且反应稳定, 该技术已达到工业化示范阶段^[18]。化学吸收法具有投资费用大、吸收剂再生能耗高、腐蚀设备、环境污染, 无法小型化撬装等缺点^[19]。变压吸附法是利用吸附剂对混合气中 CO₂ 的选择性可逆吸附作用来分离回收 CO₂, 通过加压实现混合气体的有效分离, 降压使得吸附剂充分再生。该法具有适应性强、低能耗、无溶剂损失、自动化程度高、环境友好等优点, 同时, 该法存在吸附剂容量有限、CO₂ 分离纯度较低, 气体处理量较小等缺点, 主要应用于高压混合气体的分离^[20]。低温蒸馏法(深冷分离法)是将含有 CO₂ 的混合气体低温冷凝, 使 CO₂ 发生相变, 达到分离和提纯 CO₂ 的目的, 该法能耗高、设备昂贵、分离效果较差, 适用于高摩尔分数(待分离混合气体中 CO₂ 摩尔分数>60%) CO₂ 的捕获^[21]。膜分离法是利用 CO₂ 气体在膜两侧的分压和浓度差为驱动力, 使 CO₂ 分子迅速穿过分离膜, 并在膜的另一侧富集, 膜分离法对 CO₂ 的分离能力由膜材料对 CO₂ 的渗透性和选择性决定^[22]。相对于其他燃烧后捕集方法, 膜分离法具有投资费用少、环境友好、低能耗、易小型化撬装等优势, 但膜材料的分离性能和稳定性制约着膜分离技术市场化应

用, 目前仍处于实验室研究阶段^[23]。膜分离法若实现商业化应用, 膜材料需具备以下性质: ①较高的 CO₂ 渗透率; ②较好的 CO₂ 选择性; ③抗化学腐蚀; ④耐高温; ⑤抗塑化; ⑥抗老化; ⑦制造成本低廉; ⑧在不同膜组件制备过程中, 有较好的通用性^[24]。膜分离法可与传统的碳捕集方法相结合以提高碳捕集效率, 如化学吸收+分离膜联合法^[25]、膜接触器法^[26]、变压吸附+分离膜联合法^[27]等。近 20 年来, 碳捕集与分离技术已成为绿色工业改革的关键技术之一, 受到世界科研人员的高度重视, 其中 CO₂ 膜分离技术商业化应用已成为碳捕集领域的研究热点(图 1), 目前, 膜分离技术已广泛应用于烟道气(CO₂/N₂)、天然气(CO₂/CH₄)及合成气〔CO₂/H₂或 H₂/CO₂(H₂优先透过)〕气体分离提纯工艺中。

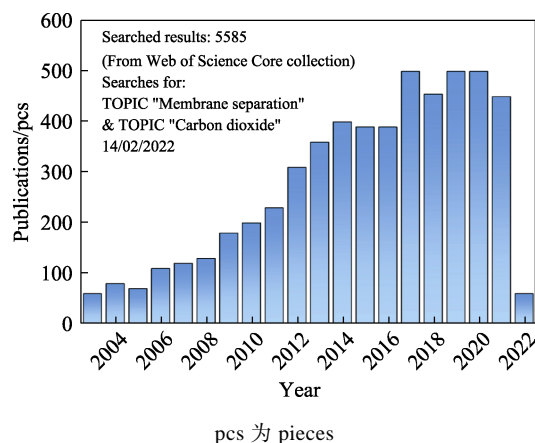


图 1 近 20 年来 CO₂ 分离膜论文发表情况^[28]

Fig. 1 Papers published on CO₂ separation membranes in recent 20 years^[28]

膜分离技术市场化应用还存在较多问题, 如膜材料成本高, 渗透性和选择性之间的相互制约, 膜材料稳定性较差等。目前, 研究最为广泛的气体分离膜材料主要包括有机聚合物膜材料、无机膜材料、混合基质膜材料(表 1)。本文综合对比不同膜材料的性能稳定性、分离效率及经济价值等, 并对其商业化发展前景进行展望。

表 1 3 种主要膜材料性能对比

Table 1 Comparison of properties of the three main membrane materials

膜分离材料	优点	缺点	参考文献
有机聚合物膜	来源广泛、低成本、易制造、良好的气体分离性能、易于扩展、易实现规模化生产	渗透性及稳定性普遍较差、易塑化、耐温性差、孔径不可控、易污染、渗透性和选择性相互制约	[29-30]
无机膜	优良的机械及化学稳定性、优异韧性、耐高温高压、孔径可调、良好的扩散性和选择性、长使用寿命	加工性能差、制造成本偏高、难以扩大规模	[31-32]
混合基质膜	高的成膜性, 较高的机械及热稳定性、减少塑化, 较低能耗的, 较高的选择性和渗透性	填料与聚合物基质相容性差、填料成本较高、制备难度大、规模化生产较难	[33-34]

1 有机聚合物膜

有机聚合物膜在低能耗下具有更好的气体选择性和透过性，能对多组分气体中的 CO₂ 进行分离和捕集，但其渗透性和选择性受权衡 (Trade-off) 效应限制，且存在 Robeson 上限^[35]、抗塑性差、热稳定性差等缺点^[29,36]。有机聚合物膜按照制备温度可分为橡胶态 [高于玻璃化转变温度 (T_g)] 和玻璃态 (低于 T_g)，传统的有机聚合物膜通常都是致密的无孔膜。橡胶态聚合物膜具有高度链迁移性，对渗透性气体溶解具有快速的响应，表现为高渗透性，但其

气体选择性较差，在高压下易膨胀而发生形变^[37]。常见的橡胶态有机聚合物膜有天然橡胶膜、聚 4-甲基-1-戊烯 (PMP) 膜、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜、聚丙烯酸 (PAA) 膜、聚丁二烯 (PB) 膜、聚环氧乙烯 (PEO) 膜等^[38]，常用于天然气脱氮提质；玻璃态聚合物膜的分子链堆砌紧密，与橡胶态聚合物膜相比，具有较低的链迁移能力，气体渗透性略低，但结构稳定，同时具有较高的选择性，在气体分离膜技术中应用广泛。常用的玻璃态有机聚合物膜有聚酰亚胺 (PI) 膜、醋酸纤维素 (CA) 膜和聚砜 (PSF) 膜。典型有机聚合物膜性能见表 2。

表 2 典型有机聚合物膜性能
Table 2 Properties of typical organic polymer membranes

有机聚合物膜	状态	渗透系数 (30 °C时) /Barrer				选择性		$T_g/°C$	塑化压力/MPa	参考文献
		CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄			
PMP	橡胶态	84.6	6.7	14.9	125	12.6	5.68	30	—	[39-40]
PDMS	橡胶态	2700	250	800	550	10.8	3.38	-123	—	[39-40]
PI (Matrimid®)	玻璃态	10.7	0.32	0.25	28.1	33.4	42.8	317	1.2	[39-40]
CA	玻璃态	6.3	0.21	0.21	2.63	30	30	187	1.1	[39,41]
EC	玻璃态	26.5	8.4	19	87	3.15	1.39	130	—	[39]
PSF	玻璃态	5.6	0.25	0.25	14	22.4	22.4	190	3.4	[39-40]
PC	玻璃态	4.23	0.18	0.13	32.3	23.5	32.5	150	3.1	[39-40]
PPO	玻璃态	75.8	3.81	11	113	19.9	6.89	210	1.4	[39-40]

注：1 Barrer=1×10⁻¹⁰ (STP) cm³·cm/(cm²·s·cm Hg)；选择性被定义为两种气体组分在膜中渗透速率或渗透系数的比值；EC 为乙基纤维素；PC 为聚碳酸酯；PPO 为聚苯醚膜；“—”代表未给出相关数据，下同。

1.1 有机聚合物膜的 CO₂ 分离机理

从宏观上讲，气体通过分离膜的渗透速率主要由气体分子在膜表面吸附/溶解的热力学平衡性质不同和在膜内扩散的传质动力学差异所决定；从微观上讲，致密有机聚合物膜的分离机理主要包括溶解扩散机理和促进传递机理^[28]。

1.1.1 溶解扩散机理

CO₂ 分子通过分离膜的过程，包含吸附溶解、扩散、解吸脱附 3 个步骤：(1) 当混合气体接触到有机聚合物膜时，CO₂ 分子优先吸附在膜表面上并溶解；(2) 分离膜两侧产生浓度差，CO₂ 分子在驱动力 (如外部压力或浓度差) 作用下向膜内扩散；(3) CO₂ 分子扩散到膜另一侧，在膜表面解吸脱附并因溶解度/扩散度差异而分离。CO₂ 分子在有机聚合物膜表面的吸附溶解和解吸脱附过程能在短时间内达到平衡，因此，CO₂ 气体分离速率取决于 CO₂ 分子在有机聚合物膜内的扩散速率^[42]。基于溶解扩散机理的有机聚合物膜方面的研究，更多关注如何通过改变 CO₂ 分子在分离膜表面的扩散系数、溶解度以及 CO₂ 分子在膜内部的扩散速率来提高 CO₂ 分离能力。

1.1.2 促进传递机理

当 CO₂ 通过促进传递膜 (FTM) 时，主要依靠 CO₂-载体复合物的形成与解离过程来实现 CO₂ 气体的分离。促进传递机理的具体步骤 (图 2)^[43]是：(1) 混合气体中的 CO₂ 分子在膜表面吸附溶解；(2) 在浓度差的作用下，CO₂ 气体分子和膜内的载体形成 CO₂-载体复合物，并以复合物的形式扩散到分离膜的另一侧；(3) 复合物解离成 CO₂ 分子和载体，CO₂ 分子被释放到膜外。

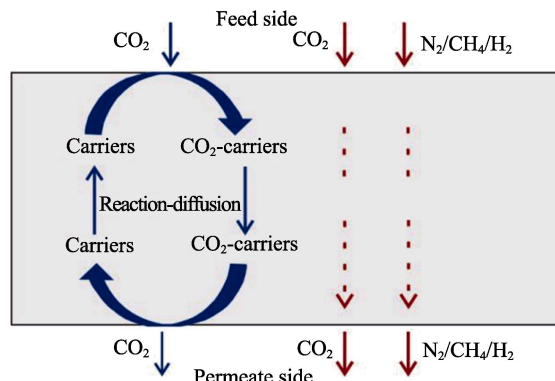


图 2 气体通过促进传递膜过程示意图^[43]
Fig. 2 Gas permeation through CO₂ selective facilitated transport membranes^[43]

促进传递膜需要根据待分离目标气体选择载体,由于 CO_2 是弱酸酐^[44],易与羧基、氨基等碱性基团和 Zn^{2+} 等部分金属离子发生反应,多选用氨基和羧基作为分离 CO_2 分子的载体。常见的以氨基为载体的促进传递膜有聚乙烯亚胺(PEI)膜、聚乙烯基胺(PVAm)膜、聚烯丙基胺(PAAm)膜和聚酰胺-胺(PAMAM)膜等。相比于基于溶解扩散机理的分离膜,促进传递膜往往具有更高的选择性和渗透性。由于膜内载体数量有限,促进传递膜仅适用于 CO_2 分压较低条件下,当 CO_2 分压较高时,大量的 CO_2 分子和载体发生可逆结合,使可结合的载体数量急剧下降,大量 CO_2 分子无法通过促进传递机理透过分离膜。制备促进传递膜时需要向膜材料中加入载体,该过程会增大分离膜的厚度,在一定程度上会降低促进传递膜的渗透速率,可利用含有类似于载体的化学物质对膜材料进行适当的改性^[45]。

1.2 有机聚合物膜材料及性能

PI、PA、PVAm、PSF、CA、PC、聚醚砜(PES)、聚丙烯酸酯(PAAS)等高分子材料常被用于制备 CO_2 分离膜,由于PI膜和CA膜具有完善的合成工艺和可开发成各种结构(如螺旋缠绕和中空纤维)的灵活性,是目前使用较为广泛的商品膜^[29]。除了以上传统致密有机聚合物膜,自具微孔有机聚合物(PIM)膜、共价有机骨架(COF)膜以及热重排聚合物(TR)膜等新型微孔有机聚合物膜因其高渗透性和高选择性,也备受关注。

1.2.1 PI膜

PI是由芳香族或脂环族四酸二酐和二元胺通过缩聚反应制备而成,膜材料分子间隙致密,具有良好的选择性、高热稳定性(可在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下长期使用)、高机械强度、结构多样性、良好的成膜性、耐化学腐蚀性等优点^[46],也是有机聚合物膜中综合性能最为优异的膜材料,已用于工业化分离 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 等混合气体。PI膜具有渗透性偏低、易塑化、溶解度较差等缺点^[47-48],且受限于Robeson上限,一定程度上限制了PI膜的大规模工业化应用。前人在增大PI膜选择性和渗透性,以及提高其 T_g 、溶解性、抗塑化性等方面进行了大量研究,认为对PI膜进行结构改性、共混或共聚改性均可有效提高其 CO_2 渗透性。目前,对PI膜进行结构改性的方法主要有:引入立体非共面结构、对PI膜进行交联处理、合成超支化PI、对PI分子链进行热重排、引入大空间位阻侧链^[49-50]。

引入立体非共面结构使主链无法有效堆积,从而形成本征的自由体积(自聚微孔结构),提高了PI膜的 CO_2 选择性和渗透性。IAN等^[51]通过引入立体非共面结构[四甲基四氢化萘(TMN)],制备了

一种超渗透性自具微孔超渗透性PI膜(PIM-TMN-Trip),该膜的二维(2D)链低效堆积产生了高浓度的小($<0.7\text{ nm}$)和大($0.7\sim 1.0\text{ nm}$)微孔,前者提高了选择性,后者提高了渗透性。该膜的 CO_2 渗透系数高达 48400 Barrer , CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 渗透率均高于2008年的Robeson上限。对PI膜进行交联处理能增大PI分子链紧密堆积程度,从而提高其 CO_2 选择性和抗塑化性。KAMMAKAKAM等^[52]将具有 CO_2 亲和性且含有离子基团的哌嗪盐作为交联剂,对6FDA-Durene[以四甲基对苯二胺(TMPD)和4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)为单体合成的PI]进行交联处理,其塑化压力从 1.52 MPa 提高至 2.53 MPa ;该膜还具有较高的 CO_2 渗透性(475.5 Barrer)、高 CO_2/CH_4 (34.5)和 CO_2/N_2 (18.0)选择性。KITA等^[53]以6FDA和二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)制备了一种PI膜,该膜的自由空间随着紫外线交联时间的增加而减小,同时, CO_2 、 H_2 以及 CH_4 气体的渗透速率逐渐减小,选择性逐渐增大。超支化PI(HBPI)是一种内部具有大量孔隙的新型有机聚合物,内部的空隙为 CO_2 分子提供了传输通道,该膜具有较高的 CO_2 渗透性。DENG等^[54]以6FDA、1,1'-联萘-2,2'-二胺(BNDA)和1,3,5-三-(4-氨基苯基)苯(TAPB)为单体,通过BNDA共聚单体在聚合物主链上引入扭曲结构,合成了一系列扭曲超支化聚酰亚胺(HBPI),扭曲结构的引入减小了分子链紧密堆积程度,增大了分离膜渗透性。

对PI分子链进行热重排、引入大空间位阻侧链构建自聚微孔结构,不仅能提高PI膜抗塑化性,还能克服有机聚合物膜渗透性与选择性的权衡(Trade-off)效应,使PI膜具有较高的选择性和渗透性。对PI分子链进行热重排增大了PI膜的分子链刚性,能有效提高PI膜的抗塑化性;通过对热重排工艺进行优化并选择合适的PI前体,能同时提高PI膜的 CO_2 选择性和渗透性。YERZHANKYZY等^[55]以二氨基三蝶烯(DAT1-OH)和6FDA制备了自具微孔羟基官能化聚酰亚胺(PIM-PI),将PIM-PI热重排得到了聚苯并噁唑(PBO),热重排过程使自由体积显著增加, CO_2 渗透率提高了20倍。TIAN等^[56]以二氨基甲苯(2,6-DAT)修饰羧基合成2种三蝶烯二胺(DATCA),与6FDA聚合反应制备了6FDA-DAT、6FDA-DAT/DATCA[$n(6\text{FDA-DAT}) : n(\text{DATCA})=9 : 1$]、6FDA-DAT/DATCA[$n(6\text{FDA-DAT}) : n(\text{DATCA})=8 : 2$]3种PI,将2种含羧基的PI在低于其 T_g 下加热进行脱羧交联反应,2种含羧基的共聚PI的老化速度较未交联的慢,在其 T_g 下,表现为温度越高老化越慢。引入大空间位阻侧链能打乱PI分子的规则程度,降低PI分子链的紧密堆积程度,从而提高PI膜渗透

性。MAYA 等^[57]将金刚烷醇和含有羧基的 PI (PI-A) 通过化学改性得到了含有金刚烷酯侧链的 PI-ADA-2 膜, 侧链的引入降低了 PI-A 分子链的紧密堆积程度, 增大了膜内的自由体积, 该膜的 CO₂ 渗透系数是 PI-A 膜的 2.97 倍, 达到 16.06 Barrer。

另外, 利用共混改性制备的混合基质膜能结合有机聚合物膜与无机膜的优势, 克服有机聚合物膜选择性和渗透性的权衡 (Trade-off) 效应, 同时提高 PI 膜的选择性和渗透性。AFRAMEHR 等^[58]以 NiO 纳米粒子为分散相, PI (Matrimid 5218) 作为连续相制备了 PI 混合基质膜, 在不影响其 CO₂ 渗透性的前提下, 随着 NiO 纳米粒子的加入, 该膜的 CO₂/CH₄ 选择性明显增强。共聚改性合成的 PEO-PI (PEO 为聚环氧乙烷) 共聚物的 CO₂ 渗透性随着 PEO 链段长度和含量的增加而增大, 其 CO₂/N₂ 选择性受上述因素影响较小。MAYA 等^[59]将含有 PEO 的 PI 进行共聚改性, 经 200 °C 热处理后, 该膜的 CO₂、N₂ 渗透速率分别从 23.87 和 0.39 Barrer 提高至 57.25 和 1.05 Barrer, 在其渗透速率增大的同时, 选择性下降了 10%。

以上方法能一定程度上改善 PI 膜渗透性差、易塑化等缺点, 提高 PI 膜的 CO₂ 分离性能, 但其工业化还需考虑制膜材料价格、制膜工艺、能否规模化生产以及长期稳定运行等问题。

1.2.2 CA 膜

CA 是纤维素与醋酸酯化而成的一种衍生物, 可选择木材纤维或棉花纤维作为纤维素原料, 是制备有机膜常见的原材料^[60]。CA 膜具有较低成本、原料可再生、可生物降解、易加工、较高的抗塑化、机械强度等优点。目前, 三醋酸纤维素 (CTA) 膜已用于工业分离 CO₂/CH₄, 也是最早用于天然气脱酸 (CO₂ 和 H₂S) 的膜。

为了提高 CA 膜的 CO₂ 分离性能, 常常通过共混、复合等方法对其进行改性^[45]。RAZA 等^[61]以 CTA 和二醋酸纤维素 (CDA) 制备了共混膜, 与单一的 CTA 膜相比, 该膜的 CO₂/CH₄ 选择性提高了 98%, 达到了 18.55, 其 CO₂ 渗透性仅降低 6%, 为 17.32 Barrer, 在天然气工业脱碳中表现出巨大的潜力。MUBASHIR 等^[62]以 CA 和 ZIF-62 (沸石咪唑骨架-62) 金属有机骨架 (MOF) 制备了复合膜, 该膜的 CO₂/CH₄ 选择性提高了 189.3%, 达到了 35.3, 其 CO₂ 渗透性提高了 436.7%, 达到了 84.4 Barrer, 同时, 该膜的抗塑性也明显增强。将醋酸纤维素膜制备成复合膜, 有利于其工业化应用。

醋酸纤维素因适合大规模制造, 是最早成功用于制备非对称气体分离膜的材料。另外, CA 膜还表现出良好的 CO₂/N₂、CO₂/H₂ 选择性, 但其耐热性差、

易受微生物污染和通量较小等缺点限制了 CA 膜的发展及进一步应用。

1.2.3 PSF 膜

PSF 可分为聚芳砜 (PASF)、双酚 A 型聚砜 (PSF) 以及聚醚砜 (PES), 是分子主链中含有烷基-砜基-亚芳基链节的有机高分子聚合物, 由于聚砜分子中的硫原子处于最高氧化态, 砜基的共轭效应使该膜具有优异的抗氧化性和热稳定性, 其中, 醚键和芳环分别提高了聚砜的韧性和机械性能。聚砜膜具有高机械强度、优良的热稳定性、抗氧化性、抗化学腐蚀, 无毒、价格便宜等优点, 适用于 CO₂/CH₄、CO₂/N₂ 等混合气体的分离, 另外, 聚砜还常作为商品复合膜的支撑层材料。

PSF 膜渗透性较差, 常通过表面改性 (接枝、涂覆改性)、共混、共聚改性等方法来提高其 CO₂ 渗透性, 同时对其选择性也有一定的改善。李晓翠等^[63]以 PSF、氯甲基辛基醚 (CMOE) 和 1-甲基咪唑为原料, 通过氯甲基化和咪唑鎓化反应, 合成了接枝型聚离子液体-咪唑鎓化聚砜 PSF-g-[MIm][Cl], 以其为分离层制备了 PSF-g-[MIm][Cl] 膜。该膜具有较好的压力稳定性, 随着咪唑鎓化程度 (Dim) 升高, 膜内 MIm 基团不断形成连续的气体分子传递通道, 其 CO₂ 渗透性和选择性显著提高, 当 Dim 为 172%, 该膜对 CO₂ 渗透率达到 66.4 Barrer, 其 CO₂/N₂ 选择性为 118.4。KIM 等^[64]合成了多种含有羟基或羧基的聚酰亚胺 6FDA-2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷 (BAPAF)、6FDA-2,4-二氨基 (DAP) 和 6FDA-3,5-二氨基苯甲酸 (DABA) 作为表面复合改性的材料, 并以 PES 为支撑层, 采用浸渍-涂覆技术制成复合膜, 该膜的 CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 选择性高于普通的 PES 膜。BAROOAH 等^[65]将哌嗪甘氨酸盐 (PG) 和聚乙烯醇 (PVA) 嵌入到沸石咪唑酯骨架-8 (ZIF-8) 中作为填充剂, 并以 PES 作为基质制备了一种混合基质膜, 该膜 CO₂ 渗透率达到 82.2 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 370, 具有良好 CO₂ 分离性能。和小奇等^[66]以聚二甲基硅氧烷 (PDMS 4200)、六氟双酚 A 及 4,4'-二氟二苯砜为单体, 通过缩聚反应制备了 PSF-PDMS 膜, 当 PDMS 摩尔分数为 10% 时, 该膜对 CH₄ 的渗透速率是 PSF 膜的 11.78 倍, 对 CO₂ 的渗透速率是 PSF 膜的 3.98 倍。

聚砜膜厚度薄、膜内孔隙规则且密度大, 常用于早期工业气体分离, 但其渗透性较差, 使其工业化应用受到限制。聚砜膜的渗透性和选择性均低于 PI 膜和 CA 膜, 但其塑化压力较高 (3.4 MPa), 适用于 CO₂ 分压较高的情况下。

1.2.4 PIM 膜

2005 年, BUDD 等^[67]设计并合成了第一个 PIM

材料,命名为PIM-1,它是最具典型的PIM材料,其CO₂渗透性高达8000 Barrer,CO₂/N₂、CO₂/CH₄选择性分别为16和10。PIM材料还包括PIM-SBF(一种具有螺双苄基的PIM,SBF为螺双苄)、PIM-Trip-TB[一种将三蝶烯(Trip)单元与朝格碱(TB)结构结合而成的PIM]、PIM-EA-TB(乙醇葱(EA)为单元的TBPIM)、PIM-TMN-Trip(一种含有四甲基四氢化萘的三蝶烯基PI)等。PIM具有刚性、扭曲的分子骨架,但其主链无法自由转动,阻碍了大分子链的有效堆积,使膜内形成连续的微孔结构(大部分微孔<2 nm),表现出极高的气体渗透性,同时,PIM还具有较高的机械强度、良好的热稳定性以及优良的成膜性,常用于气体吸附、氢气存储等领域,但其选择性较差。

为了提高PIM膜的选择性和稳定性,常常通过结构改性(引入侧链取代基、交联)、共混改性等方法。PIM-1侧链氰基具有一定的活性,引入侧链取代基后,体积较大的侧链取代基会降低膜内自由体积,从而提高PIM的CO₂选择性。DU等^[68]向PIM-1膜中引入亲和CO₂的四唑基团,取代侧链氰基,制备的膜对CO₂/CH₄和CO₂/N₂选择性均提高200%,且抗塑化性明显提高,但其CO₂渗透性降低40%;交联改性可增强分子链间的相互作用,进而抑制分子链运动,在提高PIM稳定性(抗塑化性和抗老化性)的同时,还能提高其分离选择性。DU等^[69]将自具微孔聚合物PIM-1进行热交联处理,交联后PIM-1膜选择性明显提高,且具有优异的抗塑化性。向PIM膜中引入合适功能和结构的填充剂可使制备的混合基质膜具有良好的分离性能和长期操作稳定性。WU等^[70]将含大量氨基共价有机框架(SNW-1)引入到PIM-1中,制备了SNW-1/PIM-1混合基质膜,其CO₂/CH₄和CO₂/N₂选择性比PIM-1分别提高了27.4%和37.6%,其渗透性也提高了116%。

尽管PIM膜具有高渗透性和良好的热稳定性,但PIM材料易老化且难溶于普通溶剂,一定程度限制了其在气体分离膜中的应用,如何提高PIM膜的选择性并保证其内部微孔结构的长期稳定性,是PIM膜的研究重点。

1.2.5 共价有机骨架(COF)膜

COF是一类由有机结构单元通过可逆共价键结合而成的多孔晶体材料,2005年,COTE等^[71]将苯基二硼酸和六羟基苯进行聚合反应,合成了COF材料,命名为COF-1。COF材料具有优良的热稳定性、高孔隙率、大比表面积等优点,适合用于高温条件下气体的分离,可作为沸石分子筛膜的替代物,但COF材料孔径普遍较大(0.8~4.7 nm),远大于CH₄

(0.380 nm)、N₂(0.364 nm)、CO₂(0.330 nm)、H₂(0.289 nm)等气体分子的动力学直径,一定程度限制了其在气体分离方面的应用。

为了将COF材料用于CO₂分离,可通过减小COF孔径以及将其作为填充剂来制备混合基质膜等方法来制备适合CO₂分离的气体分离膜。FAN等^[72]利用不同的COF材料合成了层状堆叠的COF-COF复合膜,膜内形成的交错孔网格使该复合膜H₂/CO₂选择性明显提高,该膜还表现出更高的热稳定性。FAN等^[73]将属有机骨架(MOF)作为填充剂引入到COF中,制备了MOF-in-COF混合基质膜,利用MOF极小的晶胞占据COF膜的大孔径,使该膜的H₂/CO₂选择性显著增强。另外,二维COF材料的层间距为0.3~0.4 nm,是适合气体分离的尺寸,利用COF的层间距进行CO₂气体的分离。

尽管COF具有良好的热稳定性和大比表面积,但COF材料的合成条件相对苛刻,制备COF材料的单体价格昂贵,难以规模化生产,使得其工业化生产受限。

除了通过对有机聚合物膜改性的方法提高其分离性能,还可以通过引入氨基等载体来制备促进传递膜,其选择性高于遵循溶解扩散机理的普通有机聚合物膜,能克服Robeson上限。但促进传递膜的操作压力不宜过高(<2 MPa),过高的压力会使膜内载体饱和,从而降低膜分离性能,促进传递膜不适用于CO₂/CH₄混合气体分离,常见的CO₂促进传递膜有PEI膜、PVAm膜等。

2 无机膜

无机膜具有优异的热、机械稳定性,一般可在400 °C下操作,最高操作温度可达800 °C以上,已成为烟气CO₂分离领域的热点。无机膜可分为致密(无孔)和多孔无机膜。多孔无机膜是指由无机材料制备而成的一种多孔分子筛膜,主要包括碳分子筛膜、沸石膜、多孔陶瓷膜以及MOF膜等;多孔无机膜具有规则且连续的孔道结构,气体分离性能不受权衡(Trade-off)效应制约,并具有耐高温、耐高压、耐腐蚀,机械强度大,热稳定性好、化学性质稳定,使用寿命长等优点。但无机膜材料加工性较差(质地脆),难以在大规模的生产中制作出均匀且无缺陷的超薄高性能无机膜,同时其制作成本昂贵,约为相同面积有机聚合物膜的10倍^[4]。一般来说,无机膜越薄,其渗透率越高,但限于当前制膜技术和膜材料的限制,制备的无机膜较厚,如何制备无缺陷超薄无机膜是当前的研究热点。典型无机膜对比见表3。

表 3 典型无机膜性能对比
Table 3 Comparison of typical organic membranes

无机膜	渗透系数/Barrer				选择性			参考文献		
	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂			
碳分子筛膜 (右边为所用 前驱体)	PI 为前驱体	0.5	0.0041	—	19.4	122	—	38.8	[74]	
	BPDA-ODA/PI	600	—	—	—	—	100	—	[75]	
	Fe/C/PI	1039	31.01	8.02	—	33.5	129.5	—	[76]	
	PF/SPF(质量比为 45 : 55)	2800	161.538	103.7	6740.5	17.333	27	2.41	[77]	
	P25/PAA	1558.6	55.5	26.8	1769.2	28.1	58.1	1.14	[78]	
沸石膜	NaZSM-5	44775	824.586	—	—	54.3	—	—	[79]	
	Sil-1	298500	—	119400	—	—	2.5	—	[80]	
	Sil-1	11340	—	—	136080	—	—	12	[81]	
	ZSM-5	11501	244.702	—	—	47	—	—	[82]	
	NAY	8058	206.615	—	—	39	—	—	[83]	
	NAY	3885	57.985	—	—	67	—	—	[84]	
	MFI	—	—	—	—	—	—	10	[85]	
	HZSM-1	—	—	—	—	75	—	—	[86]	
	MOF	IRMOF-1	39200	—	—	2266152000	—	—	5781	[87]
		ZIF	3.76	—	—	1094.16	—	—	291	[88]
ZIF-8		358	27.751	30.084	11527.6	12.9	11.9	32.2	[89]	
ZIF-8		40	—	—	1680	—	—	42	[90]	
MIL-53(Al)-NH ₂		88560	4278.261	3705.439	2736504	20.7	23.9	30.9	[91]	

注：BPDA 为 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐；ODA 为 4,4'-二氨基二苯醚；PF 为甲阶酚醛树脂；SPF 为酚醛树脂；Sil-1 为硅沸石-1；NAY 为纳米 Y 分子筛；MFI (Mobil Five) 为 MFI 结构的沸石；IRMOF-1 为网状金属-有机骨架材料；MIL 为拉瓦希尔骨架。

2.1 无机膜 CO₂ 分离机理

CO₂ 在无机膜中的传递一般遵循微孔扩散机理^[92]，根据被分离组分、膜孔径以及两者间的相互作用不同，主要分为“Knudsen 扩散”、“表面扩散”、“多层扩散和毛细管冷凝”与“分子筛分”：(1) 当气体分子的运动自由程 (λ) 大于膜孔径 (r) 时，气体分子与膜孔壁的碰撞几率远大于气体分子间的碰撞，此时发生 Knudsen 扩散，相对分子质量越小的气体分子扩散越快；(2) 当气体分子与膜表面发生化学作用，被吸附在孔壁上，分子将沿孔壁表面移动，产生表面扩散流；(3) 当一种物质在介质上发生多层吸附时，发生多层扩散，这是单层扩散的扩展。当多孔膜的孔径略大于分子筛孔径 (0.1~0.2 nm)，且孔的密度很高时，在高压或低温条件下，易凝聚性气体在膜孔内产生毛细管凝聚现象，阻碍其他分子通过，从而产生分离作用，即毛细管凝聚；(4) 当膜孔径介于不同分子直径之间时，直径小的分子能通过膜孔，而直径大的分子则被挡住，分离膜的表面可看成具有无数的微孔，像筛子一样根据分子的直径大小实现气体分离，从而具有筛分的效果，即分子筛分。

Knudsen 扩散机理适用于分离相对分子质量相差较大的气体；表面扩散机理适用于分离与膜表面

存在相互作用的气体组分；多层扩散和毛细管冷凝机理适用于分离冷凝温度差异明显的气体；分子筛分机理适用于分离气体分子大小相差较大的气体。

2.2 无机膜材料及性能

致密无机膜主要是各类金属、合金膜 (如 Pd 及 Pd 合金膜) 及致密固体电解质膜，往往具有极高的选择性，但其渗透性较低，常用于工业氢气分离。商业化应用的多孔无机膜有陶瓷膜^[93] (Al₂O₃ 和 TiO₂)、多孔玻璃 (SiO₂) 和多孔金属 (如不锈钢和银)，不同于致密膜，多孔无机膜具有高渗透性和略低的选择性。目前，沸石、氧化石墨烯等二维材料的无缺陷超薄膜备受关注^[94]。无机分子筛和 ZIF 膜具有优异的热稳定性和化学稳定性、良好的抗侵蚀性和对可凝气体的高可塑性，在气体分离方面表现出优异的分选性能和高效率、高生产力的气体分离潜力。

2.2.1 陶瓷-碳酸盐双相膜

致密陶瓷-碳酸盐双相膜是一种在致密固体电解质膜的基础上发展起来的膜，由陶瓷支撑层和碳酸盐分离层组成，具有优异的化学稳定性、耐温性、耐腐蚀性和机械强度。CHUNG 等^[10]在碳酸盐双相膜的基础上，构建了金属-碳酸盐双相膜，该膜由多孔金属支撑体和熔融碳酸盐两相组成，在温度为 650 °C

时, 其 CO_2 渗透速率达到 74 GPU (GPU 为渗透速率单位, 由于复合膜选择层厚度无法测量, 用渗透速率描述其渗透性), 且 CO_2/N_2 选择性为 16。如图 3a 所示, 气相待分离气体中的 CO_2 与 O_2 以及存在于金属支撑体中的 e^- , 在进料侧膜表面生成 CO_3^{2-} ($\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$), CO_3^{2-} 通过膜中碳酸盐相后, 在渗透侧膜表面分解为 CO_2 、 O_2 以及 e^- 。该过程以进料侧和渗透侧的 CO_2 压差作为驱动力, 且 CO_3^{2-} 与 e^- 的传输方向相反, 以保持膜在高温下的内部电化学平衡。

由于高温下 O_2 的存在, 金属-碳酸盐双相膜中的多孔金属只能从贵金属 (金、银、铂、钯) 中选择, 由于成本太高, 需要其他成本较低的材料来代替金属作复合膜的基底。同时, 用金属材料作为支撑体存在较多问题, 如金属支撑体在高温下易烧结, 导致熔融碳酸盐流失, 从而使膜的稳定性变差等。

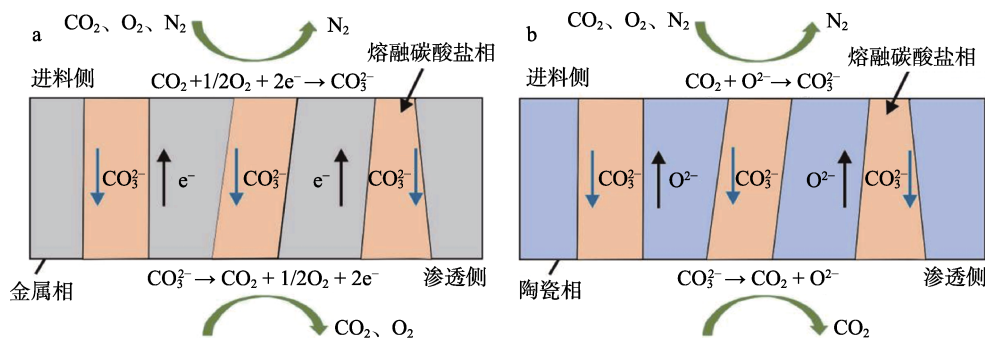


图 3 金属 (a) 和陶瓷-碳酸盐 (b) 双相膜分离 CO_2 的原理示意图^[98]

Fig. 3 Schematic diagrams of CO_2 separation mechanism by metal (a) and ceramic-carbonate (b) dual phase membrane^[98]

2.2.2 沸石膜

沸石膜是最常见的一类无机膜, 其孔径均匀、硅铝比和表面性质可调, 可以制备出不同结构、孔径和表面性质的沸石膜。HIMENO 等^[99]采用水热法在多孔 R-氧化铝管外表面制备了高疏水性 DDR 型沸石膜, 在 25 °C、进料压力 0.2 MPa、渗透压 0.1 MPa 的条件下, 该膜的 CO_2 和 CH_4 渗透系数分别为 1243.00 和 3.55 Barrer, CO_2/CH_4 的选择性为 350。WANG 等^[100]将沸石膜生长在有机聚合物基质上, 得到柔性的沸石-聚合物复合材料, 随后在该复合材料上涂覆一层聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 制备的复合膜 CO_2 渗透速率为 1600~2200 GPU, CO_2/N_2 渗透性为 35~45。

尽管沸石膜孔隙结构均匀可调, 成本低, 热、化学稳定性高, 但制备的沸石膜往往存在裂缝, 难以形成无缺陷大面积膜, 且其机械强度较低, 高温高压下易破裂, 基本无法实现工业化。

2.2.3 氧化石墨烯 (GO) 膜

GO 片层间具有纳米级的二维选择性通道, 其表面存在羟基、羧基以及选择性的纳米缺陷, 给 CO_2

ANDERSON 等^[95]利用陶瓷材料替代金属, 制备了陶瓷-碳酸盐双相膜。FABIAN-ANGUIANO 等^[96]发现, 陶瓷-碳酸盐双相膜既能促进膜的进料侧和渗透侧之间 CO_2 和 O_2 的化学梯度, 又能保持长时间 (>300 h) 稳定性。CHEN 等^[97]以陶瓷材料 (SDC) 和陶瓷膜制备了 SDC-碳酸双相中空纤维膜, 该膜具有极好的 CO_2 渗透性, 能保持长达 85 h 的稳定性。如图 3b 所示, 混合气体中的 CO_2 与来自陶瓷相的 O^{2-} 反应生成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 在碳酸盐相中向渗透侧移动, 到达膜渗透侧表面发生反应 ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$) 释放 CO_2 , O^{2-} 又通过陶瓷相传输到进料侧与新的 CO_2 分子结合。

陶瓷-碳酸盐双相膜在使用过程中不需要气相 O_2 的参与, 拓宽了其使用范围, 该膜能在高温下直接分离 CO_2 , 省去了降温过程, 降低了能耗。但陶瓷-碳酸盐双相膜具有制备过程复杂、渗透性较差、高温条件下碳酸盐易流失等缺点。

分子提供了通道, 可用于气体的选择性分离提纯, GO 结构缺陷对于 H_2/CO_2 和 H_2/N_2 混合物分离选择性高达 3400 和 900。LI 等^[101]以真空抽滤法制备了超薄氧化石墨烯膜。SHEN 等^[102]将 GO 纳米片设计成具有分子选择性分离通道的层状结构, 膜内的分离通道使得 CO_2 优先通过, 该膜的 CO_2 渗透系数为 100 Barrer, CO_2/N_2 选择性为 91, 具有极大的 CO_2 捕获应用前景。KIM 等^[103]研究了多层 GO 膜气体分离特性, 发现可以通过控制 GO 片层不同的方式堆叠来控制气流的孔道, 堆叠结构互锁程度较高的 GO 膜具有优异的 CO_2/N_2 选择性。

膜中二维纳米片的本征性质及其堆叠方式和层间间距等是决定 GO 膜分离性能的主要因素, 可通过改变纳米片的化学物理性质, 获得高分离性能的 CO_2 分离膜, 但氧化石墨烯膜加工难度大、成本高, 稳定性相对较差、易发生层间聚合, 使其工业应用受到一定限制。

2.2.4 碳分子筛 (CMSM) 膜

根据分离机理可分为吸附选择性碳膜和碳分子筛膜。CMSM 适用于 CO_2 分离, 其是由有机

聚合物前驱体高温热解制备而成,是一种新型的无机多孔膜,目前常选用 6FDA 型聚酰亚胺类材料和商业化 Matrimid[®]聚酰亚胺作为前驱体制备 CMSM 膜^[104],CMSM 膜具有性质稳定、可设计性强、分子筛分能力强等优点。与目前已经工业化的沸石分子筛膜相比,CMSM 膜的孔道呈狭缝形,具有更高选择性,且气体透过效率更高。ZHANG 等^[105]在高温 (>800 °C) 下热解 Matrimid[®]聚酰亚胺,得到的 CMSM 膜具有大量超微孔,且其吸附选择性明显提高,对大分子气体 (CH₄) 具有强筛分效应,该膜具有超高 CO₂/CH₄ 和 H₂/CH₄ 选择性。

CMSM 膜具有远高于有机聚合物膜的选择性,在制备过程中不易形成缺陷结构,制备工艺较沸石分子筛膜简单,但 CMSM 膜脆性较大,且制备高性能 CMSM 膜所用的前驱体成本昂贵等缺点极大地限制了其工业化应用。

2.2.5 MOF 膜

MOF 是一类新兴的多孔无机膜,由金属离子和有机配体配位形成,常见的 MOF 材料有 MOF-5、Cu₃(BTC)₂、沸石咪唑酯骨架 (ZIF) 等,其中,ZIF 是研究较多的用于 CO₂ 分离的 MOF 材料。ZIF 材料具有四面体型三维网状结构,是一种与沸石结构类似的多孔晶态材料,是一种特殊 MOF 材料^[106-109]。许多 ZIF 材料均可用于 CO₂ 气体的分离,ZIF-8 是最常用于 CO₂ 分离的 MOF 材料之一,ZIF-8 骨架中丰富的 N 位点能对 CO₂ 产生较强的吸附作用^[110-111],同时,ZIF-8 骨架中的孔径 (0.34 nm) 介于 CO₂ (0.33 nm) 和 N₂ (0.36 nm) 的动力学直径之间,对 CO₂/N₂ 具有很好的筛分效应,是一种用于 CO₂/N₂ 分离的多孔材料。ZIF-8 可用于制备促进传递膜、混合基质膜以及复合膜。冯孝权等^[112]用 PSF 超滤膜为底膜、PDMS 为过渡层,在制备 PVAm-PEA 选择层时加入 ZIF-8 纳米颗粒,制备了高选择性 CO₂/N₂ 新型固定载体复合膜,该膜的 CO₂/N₂ 选择性增加了 220%,为 202,CO₂ 渗透速率仅降低了 3%,为 59 GPU。ZHANG 等^[113]以 ZIF-8 和羧基化碳纳米管 (CNT) 为原料,制备了一维链状复合材料 ZIF-8@CNTs,并将其分散到聚醚嵌段聚酰胺 (Pebax-1657) 基质中,制成了一种复合混合基质膜 (MMM),ZIF-8@CNTs 的加入增大了膜内自由体积,提高了 CO₂ 吸附性能,该膜的 CO₂ 渗透系数为 225.5 Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 48.9。

ZIF 膜具有极大的比表面积和孔隙率、出色的稳定性及丰富的功能性,在 CO₂ 分离领域受到了极大关注,但 ZIF 膜稳定性较差且制造成本较高,

尽管目前已能制备出无缺陷且分离性能优异的 ZIF 膜,但其规模化生产仍面临很大挑战。另外,ZIF 也是一种良好的制备混合基质膜的填充材料。

综上所述,通过构建适当的筛分孔径所制备的多孔无机膜适用于 CO₂/CH₄、CO₂/N₂ 和 H₂/CO₂ 体系 (H₂ 优先透过);另外,多孔有机聚合物也能用于 H₂/CO₂ 体系 (气体分子动力学直径由大到小顺序为:CH₄>N₂>CO₂>H₂)。与有机聚合物膜相比,无机膜具有更高的选择性和渗透性,且耐高温、高压,但无机膜价格昂贵、强度大不易加工。将有机膜材料与无机膜材料结合制备的混合基质膜能综合以上 2 种膜的优势,具有很大的发展潜力。

3 混合基质膜 (杂化膜)

传统的有机聚合物膜易塑化、性能受 Robeson 上限的限制,难以同时具备高渗透性和选择性^[114]。无机膜具有孔道规整,孔径大小和亲疏性可调、机械强度高、耐腐蚀性等优点,依靠分子筛分和表面扩散机理实现分离,能突破 Robeson 上限,但无机膜制膜成本较高、加工性能差且制备过程中易出现结构缺陷,限制了其在 CO₂ 分离中的工业化应用^[115]。混合基质膜 (MMM) 也称杂化膜^[116] (其结构示意图见图 4^[117]),混合基质膜这一概念于 20 世纪 80 年代中期被提出,即将无机粒子、有机材料以及有机金属骨架等作为填充材料,均匀分散到有机聚合物基体中,以制备气体分离膜^[118-119]。混合基质膜兼具良好的成膜性 (有机聚合物膜) 和优异的分性能 (无机膜),同时具有高渗透性和选择性;又能克服二者的不足,已成为 CO₂ 分离膜领域的研究热点^[120-121]。由于混合基质膜综合了有机聚合物膜和无机膜的特性,CO₂ 在混合基质膜中的传递一般具有 2 种及以上的传递机理。CO₂ 在混合基质膜中的扩散速率主要由 CO₂ 在膜中的传质阻力决定,合适的填料能降低 CO₂ 在膜内传质阻力,提供较快的传输通道,从而提高其渗透性。典型混合基质膜对比见表 4。

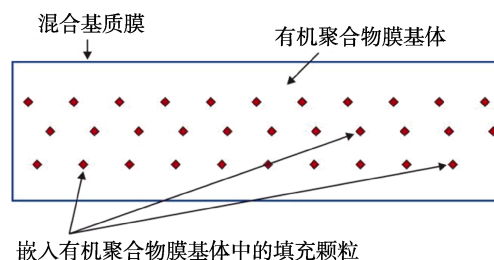


图 4 混合基质膜结构示意图^[117]

Fig. 4 Schematic diagram of mixed matrix membrane^[117]

表 4 典型混合基质膜性能对比
Table 4 Comparison of membrane properties of typical mixed matrix

填料	负载聚合物	掺杂量 (质量分数) /%	渗透系数/Barrer			选择性		参考文献	
			CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄		
无机	CSM-18.4	Matrimid	30	37.7/38.9	0.99	0.928	38.1	41.9	[122]
	CNTs/GO	Matrimid	CNTs (50) /GO (50)	38.07	0.47	0.45	81	84.6	[123]
	CNTs/GO	Matrimid	CNTs (0) /GO (100)	8.84	0.27	0.26	32.74	34	[123]
	CNTs/GO	Matrimid	CNTs (100) /GO (0)	10.29	0.39	0.37	27.81	26.38	[123]
有机	PEGSS	Matrimid	20	8.21	0.134	0.163	61.24	50.29	[124]
MOF	CuBTC	PVDF	0	0.915	0.056	0.043	16.34	21.27	[125]
	CuBTC	PVDF	10	2.002	0.058	0.048	34.5	41.7	[125]
	CuBDC	PVDF	15	1.987	0.06	0.044	33.12	45.15	[125]
	MIL-53(Al)	PVDF	5	1.21	0.074	0.057	16.35	21.22	[125]
	NH ₂ -MIL-53(Al)	PVDF	10	1.406	0.072	0.054	19.52	26.03	[125]
	NH ₂ -UiO-66-ABA	PI	30	19.4	—	0.4067	—	47.7	[126]
	MIL-125	Matrimids 9725	15	18	—	0.409	—	44	[127]
	NH ₂ -MIL-125	Matrimids 9725	30	50	—	1.35	—	37	[127]
	NH ₂ -MIL-125	PSF	30	40	—	1.37	—	29.2	[128]
	UiO-66	Pebax	20	139.7	2.286	—	61.1	—	[129]
	ZIF-8	Pebax	35	1287	39.85	143	32.3	9	[130]
	UiO-66-NH ₂	6FDA-DAM	16	243	—	25.579	—	9.5	[131]
	UiO-66-COCH ₃	6FDA-DAM	16	193	—	10.604	—	18.2	[131]
	ZIF-8@GO-NH ₂	PVAm	20	108	0.837	—	129	—	[132]
	ZIF-8(M)	SEBS	3	454.6	37.883	84.185	12	5.4	[133]
	NH ₂ -MIL-53	CA	15	52.6	2.3	1.833	23.4	28.7	[134]

注: CSM 为硅酸钙微球; Matrimid 和 Matrimids 9725 为 PI 膜; PEGSS 为聚乙二醇基聚合物微球; BTC 为 1,3,5-苯三羧酸酯; CuBTC 为 1,3,5-苯三羧酸铜; BDC 为 1,4-苯二羧酸酯; CuBDC 为 1,4-苯二甲酸铜; MIL-53(Al) 为一种由铝元素和有机配体构成的金属有机骨架材料; PVDF 为聚偏氟乙烯; UiO-66 为对苯二甲酸钴; ABA 为 4-氨基; UiO-66-NH₂ 为含氨基的 UiO-66; UiO-66-COCH₃ 为含乙酰基 UiO-66; ZIF-8@GO-NH₂ 为 ZIF-8 原位生长在胺化 GO 片层之间制备的复合物; DAM 为 2,4,6-三甲基间苯二胺; Pebax 为聚醚嵌段聚酰胺; SEBS 为聚苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 下同。

3.1 混合基质膜材料及性能

常用于混合基质膜连续相的有机聚合物主要包括 PI、PES、CA、PVAm、PEI 等。以上有机聚合物膜都具有高渗透性和高选择性、化学稳定性及良好的机械性能和加工性能。为了减少或者避免混合基质膜制备过程中出现颗粒聚集、孔洞形成、孔隙堵塞、聚合物硬化等情况, 用于填充的颗粒需要具备以下条件^[37]: (1) 能断开相邻有机聚合物链之间的连接, 改变有机聚合物的结晶度和自由体积, 提高膜的气体渗透性; (2) 引入的纳米填料使混合基质膜具备新的传递机理(如表面扩散机理、分子筛分机理), 同时对有机聚合物基质进行修饰, 使得多孔材料具有与 CO₂ 分子强相互作用的基团, 提高 CO₂ 分子在膜内的优先吸附能力, 提高膜的气体选择性; (3) 混合基质膜局部形成高速传递通道, 减小 CO₂

分子在膜中的传递路径。

3.1.1 基于无机粒子填充剂的混合基质膜

用来作为混合基质膜中的无机填充剂需具备以下条件: (1) 填充的颗粒尽可能小, 以便制备得到的混合基质膜选择性层厚度 ≤ 100 nm; (2) 填充的无机粒子和有机聚合物之间具有良好的相容性; (3) 对于分离过程中的待分离气体要与混合基质膜的输运特性匹配。目前, 用于填充的无机粒子通常有碳纳米管、分子筛以及二氧化硅等。无机填充剂主要通过其结构来控制膜的分离性能。但无机填充剂与聚合物膜基质相容性较差, 制得的混合基质膜易出现团聚, 使得膜的分离性能降低。开发与聚合物膜相容性好的新型无机粒子是目前亟待解决的问题。无机填充剂按照形貌不同可分为球形、片状、管状(部分无机粒子材料及其特性见表 5)。

表 5 部分无机粒子材料的特性

Table 5 Characteristics of some inorganic particle materials

形状	无机材料	特性	参考文献
球形	空心沸石微球	具有空心结构、比表面积较大,能极大缩短气体扩散路径,稳定性好	[135]
	介孔 SiO ₂	具有孔径分布窄、孔隙直径长、比表面积大、机械强度高等优点	[136-137]
片状	GO	具有比表面积大 (>1000 m ² /g)、机械强度高、热稳定性好、与有机聚合物基质相容性好等优点	[138]
	分子筛薄片	具有高纵横比,能产生高度曲折的气体运输路径,制得的混合基质膜具有高分离性能	[139]
管状	CNT	具有长径比高 (>1000)、热稳定性良好及机械强度高、表面光滑等优点	[139]

JUSOH 等^[140]将 T 型沸石分散到聚酰亚胺基体中制备了混合基质膜,该膜 CO₂ 渗透率和 CO₂/CH₄ 选择性分别提高了 80% 和 172%。ANSALONI 等^[141]将氨基功能化多壁碳纳米管作为机械增强填料分散到聚乙烯醇-聚硅氧烷中制备了混合基质膜,该膜 CO₂ 的渗透系数为 957 Barrer, CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 和 CO₂/H₂ 选择性分别为 384、264 和 56。尚景宏等^[142]将 GO、还原氧化石墨烯 (rGO) 分别分散到聚酰亚胺中,制备了聚酰亚胺/混合基质膜 (PI-GO) 和聚酰亚胺混合基质膜 (PI-rGO),其渗透系数和分离因子比纯聚酰亚胺膜分别提高了 13.52% 和 24.34%。将无机粒子分散到有机聚合物膜中制备的混合基质膜,其选择性和渗透性明显增强,其机械强度也明显提高。

3.1.2 基于有机填充剂的混合基质膜

有机填充剂能在一定程度上避免无机填充剂存在的一些问题。其结构可控并且具有良好的柔韧性,与聚合物基体极易相容,但制备的膜耐溶剂性和耐腐蚀性较差,在苛刻条件下无法保持良好的气体分离性能。常见的有机填充剂包括多孔有机聚合物 (POP)、COF 等。

POP 具有结构可调节、比表面积大、热和化学稳定性高等优点。多孔聚苯并咪唑是 POP 的一种,具有高孔隙率和含量丰富的咪唑官能团,用于混合基质膜填充剂时,能提高气体在分离膜中溶解度。SHAN 等^[143]利用界面聚合法制备了无缺陷聚苯并咪唑混合基质膜,该膜在 149.85 °C 下的 H₂/CO₂ 选择性高达 40,并具有耐高压性和长期稳定性 (在水蒸气存在下 >800 h)。

COF 主要由 C、N、H、B 等元素组成,并且由强共价键连接,其密度小且具有较高的热稳定性。LIU 等^[144]将经过聚乙二醇单甲醚改性的 COF 空心微球填充到商用 Pebax 有机聚合物中,制备了混合基质膜,其 CO₂/CH₄ 分离性能超过了 Robeson 上限 (2008 年)。杨占雷^[145]制备了 COF-105 和 COF-108 2 种膜,其渗透系数分别为 1.15×10⁶ 和 1.00×10⁶ Barrer,膜内有序的孔隙结构为气体的扩散提供了传输通道,该膜具有良好的渗透性和选择性。将有机

粒子分散到有机聚合物膜中,制备的混合基质膜选择性和渗透性均有提高,有机粒子填充剂和有机聚合物相容性高。

3.1.3 基于金属有机骨架填充剂的混合基质膜

MOF 具有多孔网状结构,是一类由金属阳离子或团簇通过有机配体连接而成的结晶型纳米多孔材料。ZIF 是 MOF 的一子类,其孔径均匀、较高的热稳定性和化学稳定性适用于制备混合基质膜。MOF 具有大的比表面积 (>6000 m²/g)、高孔隙率、结构多样、孔径均匀可调、低密度、易化学修饰等特点。截止目前,已报道的 MOF 材料已超过 2 万种,由于气体分离膜在应用中对膜的稳定性、孔径、气体选择性、溶解性和扩散性等要求,仅少数能用于混合基质膜的制备^[146]。MOF 综合了无机填料和有机填料的优点,与有机聚合物之间存在优异的亲和力,可有效避免两相之间非选择性间隙等问题,在有机聚合物基体中填充 MOF,可明显提高膜的气体分离性能,MOF 的分类和特性见表 6。

JUSOH 等^[150]在 6FDA-durene (通过六氟二酐与四甲基对苯二胺缩聚得到的含氟聚酰亚胺) 中掺入纳米 ZIF-8 制备了混合基质膜,其 CO₂ 渗透系数达到 687.2 Barrer, CO₂/CH₄ 选择性为 8.92。填料与有机聚合物之间相容性会对混合基质膜的机械性、分离性能造成影响,可在 MOF 表面引入氨基基团,并通过热交联等化学方法来提高聚合物与填料之间的相互作用,从而增大有机聚合物链刚性以及膜稳定性。TIEN-BINH 等^[151]将 UiO-66-NH₂ 加入到 PIM-1 (一种具有刚性和扭曲聚合物链的自具微孔聚合物) 中,UiO-66-NH₂ 与 PIM-1 基体产生原位交联反应,QIAN 等^[152]将聚酰亚胺的二胺单体和氨基混合,通过二酐反应形成聚酰亚胺键,使用纳米尺度的 MOF 填料,利于其在有机聚合物基体中均匀分散,提高了 MOF 和聚合物基体之间的相容性。万超等^[153]以 Zn²⁺、Cu²⁺ 为配位金属,合成了双金属沸石咪唑酸酯骨架纳米粒子 (Cu-Zn-ZIF),将其分散到聚醚嵌段共聚酰胺 (PEBA 2533) 中,制备了 PEBA/Cu-Zn-ZIF 混合基质膜。当 Cu-Zn-

ZIF 质量分数为 15% 时, 该膜的 CO_2 渗透系数为 320 Barrer, CO_2/N_2 选择性为 47, 比相同质量分数 (ZIF-8 质量分数为 15%) 下的 PEBA/ZIF-8 混合基质膜分别提高了 38% 和 36%, 接近 Robeson 分离上限。PEREZ 等^[154]用纳米 MOF-5 制备了混合基质膜, 随着 MOF-5 用量的增加, 该膜的 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 渗透系数均逐渐提高, 当用量为 10% 时, 该膜的 H_2/CH_4 选择性达到 137。除了对填充粒子和有机聚合物进行化学处理外, 外加作用也

能提高混合基质膜两相的界面相容性。CHEN 等^[155]制备了一种 MOF-801/离子液体的 PIM 基混合基质膜, 与单一的 PIM 膜相比, 该膜 CO_2 渗透系数提高了 129%, 达到 9420 Barrer, CO_2/N_2 选择性提高了 45%, 达到 29, 其表现出优良的气体分离性能、抗老化性、抗塑化性和稳定性。MOF 填充剂和有机聚合物基体具有较好的相容性, 可通过引入基团、化学处理和外加作用等方法进一步提升两相相容性。

表 6 MOF 的分类和特性
Table 6 Classification and characteristics of MOF

分类	特性	典型代表	参考文献
ZIF	类沸石的 MOF 材料, 具有较高的热稳定性 (高达 400 °C) 和化学稳定性等	ZIF-7、ZIF-8、ZIF-11 等	[120]
拉瓦希尔骨架 (MIL)	一类多孔金属羧酸化合物。由金属 (Al、Cr、Ti 等) 离子与有机连接体以角度共享方式形成三维结构。MIL 具有比表面积大、孔体积大、气体吸附能力强等特点, 同时具有单向菱形孔隙通道的骨架 (独特的结构呼吸特性)	MIL-53(Al)、MIL-100(Cr)、MIL-101(Cr) 等	[147]
铜基 MOF	以 Cu^{2+} 为金属中心, 采用六配位, 在空间结构单元中 4 个羧基上的 8 个氧原子与 2 个 Cu^{2+} 配位, 在轴向上 2 个水分子与 Cu^{2+} 配位连接	Pebax-NH ₂ -CuBTC、Cu ₃ (BTC) ₂ -Ultem 等	[139]
锆基 MOF	MOF 的亚科, 由 Zr 为金属中心与 BDC 接头连接, 形成孔径为 0.6 nm 的面心立方 (fcc) 晶体结构骨架	UiO-66	[148-149]

注: Ultem 为聚醚酰亚胺。

综上所述, 用于制备混合基质膜的无机填充剂种类较多, 但与有机聚合物基体相容性较差; 有机填充剂与有机聚合物基体相容性较好, 但基于有机填充剂的混合基质膜无法在苛刻的环境下稳定工作; 而金属有机骨架填充剂综合了无机填料和有机填料的优点, 制备的膜具有较好的稳定性和良好的分离性能, 具有极大的工业化潜力, 但制膜工艺复杂较难实现规模化生产, 目前处于实验室研究阶段。

4 结束语与展望

膜分离材料工业化应用还存在较多的问题, 在工业实际应用中, 渗透性和选择性之间的相互制约, 开发具有“高渗透性、高选择性、耐高温、抗化学腐蚀性、高机械强度”的膜材料一直是 CO_2 膜分离技术领域的重点攻关方向。近年来, 基于有机聚合物膜、无机膜和混合基质膜的研发也取得了重要进展, 其中有机聚合物膜通过交联改性等方式在保持较好的渗透性和选择性的基础上, 一定程度提高了膜材料的抗塑性和热稳定性, 但仍无法满足其规模化应用和长期稳定运行; 无机膜适合用于高温、高压的苛刻条件, 操作温度较高时 (>400 °C), 则选用致密 (无孔) 无机膜分离 CO_2 气体, 与有机聚合

物膜相比, 无机膜具有更高的选择性和渗透性, 且耐高温、高压, 稳定性较好, 但考虑制备和商业化应用价格昂贵; 混合基质膜常用原位聚合法、物理共混法以及溶胶-凝胶法制备, 不仅具有较好的分离性能, 还具有良好的稳定性, 目前仍处于实验室研究阶段, 但展现了较好的工业化应用远景。现阶段, 国内气体膜行业与传统过滤分离行业以及国外气体膜行业存在很大的竞争关系, 因此, 分离膜的价格的控制也极为重要。

CO_2 膜分离技术应用需要根据不同的分离场景和分离要求, 考虑不同膜材料, 优化膜结构并选择合适膜组件, 在满足其较好的分离性能、长期稳定运行、商业化应用价值并存的条件下, 仍面临巨大挑战, 未来膜材料研究主要集中在以下 4 个方面:

(1) 寻找新型填充剂和改性剂, 提高混合基质膜中填料粒子含量, 并使其均匀分散, 制备出成本和性能均衡的分离膜; (2) 对膜组件进行优化; (3) 开发新型膜材料, 例如: 将变压吸附法脱碳所用的硅胶、分子筛等吸附剂与分离膜材料结合; 将生物膜和分离膜结合; 向分离膜中加入合适的催化剂, 实现对 CO_2 的吸附和催化 (如光催化) 转化; (4) 将风能、太阳能、烟道气热量等综合利用为膜分离脱碳提供能量, 解决膜技术工业化应用中的能耗问题。

参考文献:

- [1] DENG Y R (邓一荣), WANG Y H (汪永红), ZHAO Y J (赵岩杰), *et al.* Carbon dioxide storage in China: Current status, main challenges, and future outlooks[J]. *Earth Science Frontiers (地学前缘)*, 2023, 30(4): 429-439.
- [2] YU L (于雷), LI S Z (李三忠), SUO Y H (索艳慧), *et al.* Carbon cycling in costal ocean and CO₂ negative emissions[J]. *Journal of Marine Sciences (海洋学研究)*, 2023, 41(1): 14-25.
- [3] International Energy Agency. CO₂ emissions in 2022[R]. Paris: IEA, 2023.
- [4] WEN H (温嵩), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.* Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [5] ZHANG X (张贤), LI Y (李阳), MA Q (马乔), *et al.* Development of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. *Strategic Study of CAE (中国工程科学)*, 2021, 23(6): 70-80.
- [6] GAN M G (甘满光), ZHANG L W (张力为), LI X C (李小春), *et al.* Development status of CCUS technology in Europe and the enlightenment to China[J]. *Thermal Power Generation (热力发电)*, 2023, 52(4): 1-13.
- [7] ZHUANG S J (庄淑娟), SONG F (宋峰). Preparation of inorganic membrane for CO₂ separation in flue gas of thermal power plant[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2020, 20(28): 11706-11710.
- [8] YAMAGUCHI T, NIITSUMA T, NAIR B N, *et al.* Lithium silicate based membranes for high temperature CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294(1): 16-21.
- [9] ZHAO R L (赵然磊), MA W T (马文涛), XU X (徐晓), *et al.* Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide capture[J]. *Fine Chemical (精细化工)*, 2023, 40(1): 1-9.
- [10] CHUNG S J, PARK J H, LI D, *et al.* Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature carbon dioxide separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(21): 7999-8006.
- [11] DINDA S. Development of solid adsorbent for carbon dioxide capture from flue gas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 109: 64-71.
- [12] TONG S Q (佟思琦), JIAN W W (建伟伟), HAI Q Y (海秋岩), *et al.* Research progress of porous solid materials for CO₂ adsorption and removal[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2022, 42(2): 30-37.
- [13] SHERMAN S R, GRAY J R, BRINKMAN K S, *et al.* Combustion-assisted CO₂ capture using MECC membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401/402: 323-332.
- [14] LU S J (陆诗建), CAO W (曹伟), SUN Y T (孙岳涛), *et al.* Progress in CO₂ recycling technology for CO₂ flooding produced gas of oilfields[J]. *Low-carbon Chemistry and Chemical Engineering (低碳化学与化工)*, 2016, 41(6): 105-109, 114.
- [15] XU N S, LI X, FRANKS M A, *et al.* Silver-molten carbonate composite as a new high-flux membrane for electrochemical separation of CO₂ from flue gas[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401/402: 190-194.
- [16] RUI Z B (芮泽宝). Application of ceramic membrane and sorbent in high temperature gases separation and CO₂ capture[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2010.
- [17] TONG J J (童菁菁). Fabrication, performance and applications of CO₂ electrochemical membrane[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2015.
- [18] LU S J (陆诗建), GONG Y P (贡玉萍), LIU L (刘玲), *et al.* Research status and future development direction of CO₂ absorption technology for organic amine[J]. *Clean Coal Technology (洁净煤技术)*, 2022, 28(9): 44-54.
- [19] WU B (吴彬), HUANG K R (黄坤荣), LIU Z J (刘子健). Research progress on carbon dioxide capture by chemical absorption[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2017, 45(11): 11-14.
- [20] ZHANG Y D (张屹东). Application of the technology of extracting pure carbon dioxide by pressure swing absorption[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality (中国石油和化工标准与质量)*, 2013, 33(18): 32.
- [21] YANG Z X (杨支秀), LU B (鲁博), GUO D D (郭丁丁), *et al.* Research status and progress of CO₂ capture and separation methods[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2020, 49(18): 62-64.
- [22] GUO Z (郭智), ZHANG X M (张新妙), ZHANG C L (章晨林), *et al.* Research development of membrane materials for separation of CO₂ from flue gas[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2016, 36(6): 42-45, 47.
- [23] ZHANG K (张凯), CHEN Z X (陈掌星), LAN H F (兰海帆), *et al.* Status and prospects of carbon capture, utilization and storage technology[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs (特种油气藏)*, 2023, 30(2): 1-9.
- [24] MATSUYAMA H, TERAMOTO M, SAKAKURA H, *et al.* Facilitated transport of CO₂ through various ion exchange membranes prepared by plasma graft polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 117(1/2): 251-260.
- [25] LING F (凌凡), ZHANG Z X (张忠孝), FAN J J (樊俊杰), *et al.* Experimental study on CO₂/CH₄ separation respectively by membrane, chemical and the combined method[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering (动力工程学报)*, 2015, 35(3): 245-250.
- [26] LU S S (鹿莎莎), HUANG C (黄川), SHEN Y D (申亚栋), *et al.* Research progress of membrane contactor technology on CO₂ capture[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2021, 40(4): 1088-1099.
- [27] LI S (李飒), LIN Q G (林千果), XU D (徐冬), *et al.* Simulation of low-concentration carbon dioxide captured by synergic process of membrane separation and pressure swing adsorption[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(9): 201-205.
- [28] WANG J M (王佳铭), RUAN X H (阮雪华), HE G H (贺高红). Research progress of membrane separation materials for different industrial CO₂-containing mixtures[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2022, 73(8): 3417-3432.
- [29] CAI M W (蔡铭威), LIN J R (林金荣), ZHAO W T (赵文通), *et al.* Research progress of polymer membranes in CO₂ capture[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2022, (23): 169-173.
- [30] HAO J H (郝继华). CO₂ selective separation membrane polymer membrane material (I)[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2000, 9: 35.
- [31] TAN Y (谭洋), LU C J (逯春晶), LUAN P F (栾鹏飞). Study on preparation of a zeolite membrane and its CO₂ separation performance[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2022, 51(3): 509-512.
- [32] GONG Z B (龚之宝), SUN W Z (孙伟振), LI P Z (李朋洲), *et al.* Inorganic membrane separation technology and its research progress[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(8): 1985-1989.
- [33] RYBAK A, RYBAK A, BONCEL S, *et al.* Hybrid organic-inorganic membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) matrix and iron-encapsulated carbon nanotubes and their application in CO₂ separation[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(21): 13367-13380.
- [34] LIAN S H (连少翰), LI R (李润), ZHANG Z Z (张泽洲), *et al.* Advances of composite membranes in CO₂ separation[J]. *Integrated Intelligent Energy (华电技术)*, 2021, 43(11): 128-137.
- [35] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1): 390-400.
- [36] TSAPATSIS M. Materials science. Toward high-throughput zeolite membranes[J]. *Science*, 2011, 334(6057): 767-768.
- [37] YANG J G (杨敬国), LI J (李敬), CUI N (崔娜), *et al.* Research progress of CO₂ gas separation membrane[J]. *Coal and Chemical Industry (煤炭与化工)*, 2019, 42(11): 119-125.
- [38] CHEN L (陈雷), LI D Z (李东泽), LIU G (刘刚), *et al.* Research progress and prospect of CH₄/N₂ separation membranes[J]. *Natural Gas Industry (天然气工业)*, 2022, 42(5): 120-130.
- [39] NUNES S P. Membrane technology: In the chemical industry[M]. PEINEMANN K V. 2nd, Revised and Enlarged Edition. 2006.
- [40] BSAU S, KHAN A L, CANO-ODENA A, *et al.* Membrane-based technologies for biogas separations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(2): 750-768.

- [41] BOS A, PUNT I G M, WESSLING M, *et al.* CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 155(1): 67-78.
- [42] HUANG X L (黄晓磊), WU X F (吴旭飞), SONG X W (宋新巍). Application of membrane separation technique in gas separation and purification[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料)*, 2018, 16(6): 23-28, 40.
- [43] WANG S F, LI X Q, WU H, *et al.* Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1863-1890.
- [44] ZHANG W F (张卫风). Experimental study on separation carbon dioxide from flue gases using hollow fiber membrane contactor[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2006.
- [45] WANG Z (王卓), LIU X (刘霞), LI X J (李雪娇), *et al.* Research progress of organic membrane materials for CO₂ separation[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2021, 50(18): 74-75, 79.
- [46] ZHAO S J (赵士君), JIA H G (贾宏葛), LI J (李俊), *et al.* Polyimide membrane structure and gas permeability[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2022(5): 27-37.
- [47] HSIAO S H, LIN K H. A comparative study on the properties of aromatic polyamides with methyl- or trifluoromethyl substituted triphenylamine groups[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 188: 33-42.
- [48] CHO Y J, PARK H B. High performance polyimide with high internal free volume elements[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(7): 579-586.
- [49] GENG H B (耿慧彬), YAN B Y (闫博雅), CHANG N (常娜), *et al.* Progress of modification and preparation of polyimide gas separation membranes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2022, 38(4): 174-182.
- [50] DING L M (丁黎明), ZHANG X M (张新妙), WANG Y J (王玉杰), *et al.* Research progress in application of polyimide membrane materials for CO₂ separation[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2022, 51(8): 993-1002.
- [51] IAN R, GRAZIA B C, MARIOLINO C, *et al.* Polymer ultrapermeability from the inefficient packing of 2D chains[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(9): 932-937.
- [52] KAMMAKAKAM I, YOON H W, NAM S Y, *et al.* Novel piperazinium-mediated crosslinked polyimide membranes for high performance CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 487: 90-98.
- [53] KITA H, INADA T, TANAKA K, *et al.* Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 87(1): 139-147.
- [54] DENG G X, LUO J Z, LIU S, *et al.* Low-temperature synthesis and gas transport properties of novel contorted hyperbranched polyimides containing binaphthyl structures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117088.
- [55] YERZHANKYZY A, GHANEM B S, WANG Y G, *et al.* Gas separation performance and mechanical properties of thermally-rearranged polybenzoxazoles derived from an intrinsically microporous dihydroxyl-functionalized triptycene diamine-based polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595(C): 117512.
- [56] TIAN Z K, CAO B, LI P. Effects of sub-*T_g* cross-linking of triptycene-based polyimides on gas permeation, plasticization resistance and physical aging properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 560: 87-96.
- [57] MAYA E M, GARCIA-YOLDI I, LOZANO A E, *et al.* Synthesis, characterization, and gas separation properties of novel copolyimides containing adamantyl ester pendant groups[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2780-2790.
- [58] AFRAMEHR W M, MOLKI B, BAGHERI R, *et al.* Characterization and enhancement of the gas separation properties of mixed matrix membranes: Polyimide with nickel oxide nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 153(C): 789-805.
- [59] MAYA E M, MUOZ D M, CAMPA J G D L, *et al.* Thermal effect on polyethylene oxide-containing copolyimide membranes for CO₂/N₂ separation[J]. *Desalination*, 2006, 199(1): 188-190.
- [60] ZHANG J (张婧), BAO Y (鲍艳), WANG Y (王莹). Research status and prospect of cellulose acetate[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2021, 50(8): 1931-1938.
- [61] RAZA A, FARRUKH S, HUSSAIN A, *et al.* Performance analysis of blended membranes of cellulose acetate with variable degree of acetylation for CO₂/CH₄ separation[J]. *Membranes*, 2021, 11(4): 245.
- [62] MUBASHIR M, DUMEE F F, FONG Y Y, *et al.* Cellulose acetate-based membranes by interfacial engineering and integration of ZIF-62 glass nanoparticles for CO₂ separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125639.
- [63] LI X C (李晓翠), RUAN X H (阮雪华), HOU Y (侯勇), *et al.* Synthesis and performance of grafted polysulfone membrane for CO₂ separation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 625-630.
- [64] KIM K J, PARK S H, SO W W, *et al.* CO₂ separation performances of composite membranes of 6FDA-based polyimides with a polar group[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 211(1): 41-49.
- [65] BAROOAH M, MANDAL B. Synthesis, characterization and CO₂ separation performance of novel PVA/PG/ZIF-8 mixed matrix membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 198-209.
- [66] HE X Q (和小奇), ZHU T Y (朱腾阳), WANG S M (王淑敏), *et al.* Preparation of polysulfone membrane containing PDMS and its application in CO₂/CH₄ separation[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2018, 46(9): 91-94.
- [67] BUDD P M, MSAYIB K J, TATTERSHALL C E E, *et al.* Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 251(1): 263-269.
- [68] DU N Y, DAL-CIN M M, PINNAU I, *et al.* Azide-based cross-linking of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) for condensable gas separation[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(8): 631-636.
- [69] DU N Y, DAL-CIN M M, ROBERTSON G P, *et al.* Decarboxylation-induced cross-linking of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) for membrane gas separation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(12): 5134-5139.
- [70] WU X Y, TIAN Z Z, WANG S F, *et al.* Mixed matrix membranes comprising polymers of intrinsic microporosity and covalent organic framework for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 528: 273-283.
- [71] COTE A P, BENIN A I, OCKWING N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [72] FAN H W, MUNDSTOCK A, FELDHOFF A, *et al.* Covalent organic framework-covalent organic framework bilayer membranes for highly selective gas separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(32): 10094-10098.
- [73] FAN H W, PENG M H, STRAUSS I, *et al.* MOF-in-COF molecular sieving membrane for selective hydrogen separation[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-10.
- [74] SUDA H, HARAYA K. Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(20): 3988-3994.
- [75] HAYASHI J I, YAMAMOTO M, KUSAKABE K, *et al.* Simultaneous improvement of permeance and permselectivity of 3,3,4,4-biphenyltetracarboxylic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide membrane by carbonization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(12): 4364-4370.
- [76] ZHAO X Y (赵选英), WANG T H (王同华), LI L (李琳), *et al.* Fabrication of Fe/C hybrid carbon membranes for gas separation[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2009, 60(9): 2232-2236.
- [77] ZHOU W L, YOSHINO M, KITA H, *et al.* Carbon molecular sieve membranes derived from phenolic resin with a pendant sulfonic acid group[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(22): 4801-4807.
- [78] SUN M Y (孙美悦), LI L (李琳), ZHANG P P (张萍萍), *et al.* Preparation and gas separation performance of P25 hybrid carbon membranes[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2013, 28(5): 485-490.
- [79] SHIN D W, HYUN S H, CHO C H, *et al.* Synthesis and CO₂/N₂ gas

- permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 85(3): 313-323.
- [80] BROEKE L J P V D, KAPTEIJN F, MOULIJN J A. Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane-II. Variable separation factor[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(2): 259-269.
- [81] BAKKER W J W, KAPTEIJN F, POPPE J, *et al.* Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 117(1): 57-78.
- [82] LIU Q L (刘庆岭), WANG T H (王同华), WANG N (王楠), *et al.* Functionalization of carbon membranes and their applications for gas separation[J]. Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2008, 4: 91-96.
- [83] HASEGAWA Y, WATANABE K, KUSAKABE K, *et al.* The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22: 319-325.
- [84] KUSAKABE K, KURODA T, UCHINO K, *et al.* Gas permeation properties of ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes[J]. AIChE Journal, 1999, 45(6): 1220-1226.
- [85] ALSHEBANI A, PERA-TITUS M, LANDRIVON E, *et al.* Nanocomposite MFI-ceramic hollow fibres: Prospects for CO₂ separation[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2008, 115(1): 197-205.
- [86] GUO H L, ZHU G S, LI H, *et al.* Hierarchical growth of large-scale ordered zeolitesilicalite-1 membranes with high permeability and selectivity for recycling CO₂[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(42): 7053-7056.
- [87] RUI Z B, JAMES J B, LIN Y S. Highly CO₂ perm-selective metal-organic framework membranes through CO₂ annealing post-treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 97-104.
- [88] PENG Y, LI Y S, BAN Y J, *et al.* Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes[J]. Science, 2014, 346(6215): 1356-1359.
- [89] XU G S, YAO J F, WANG K, *et al.* Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 385: 187-193.
- [90] HOU J M, WEI Y Y, ZHOU S, *et al.* Highly efficient H₂/CO₂ separation via an ultrathin metal-organic framework membrane[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 182: 180-188.
- [91] ZHANG F, ZOU X Q, GAO X, *et al.* Hydrogen selective NH₂-MIL-53(Al) MOF membranes with high permeability[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3583-3590.
- [92] CHEN Y (陈勇), WANG C H (王从厚), WU M (吴鸣). Technology and application of gas film separation[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2013: 99-100.
- [93] CHEN T J, XU Y Y, ZHANG Y M, *et al.* Double-layer ceramic-carbonate hollow fiber membrane with superior mechanical strength for CO₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 658: 120701.
- [94] MI B X. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. Science, 2014, 343(6172): 740-742.
- [95] ANDERSON M, LIN Y S. Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 357(1): 122-129.
- [96] FABIAN-ANGUIANO J A, MENDOZA-SERRATO C G, GOMEZ-YANEZ C, *et al.* Simultaneous CO₂ and O₂ separation coupled to oxy-dry reforming of CH₄ by means of a ceramic-carbonate membrane reactor for *in situ* syngas production[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 210(C): 115250.
- [97] CHEN T J, WANG Z G, HU J W, *et al.* High CO₂ permeability of ceramic-carbonate dual-phase hollow fiber membrane at medium-high temperature[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 597(C): 117770.
- [98] WU H Y (武和遥), WANG D (王迪), XU Y Y (许艳阳), *et al.* Recent developments in ceramic carbonate dual phase membrane for carbon dioxide separation[J]. Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2023, 43(2): 155-163, 172.
- [99] HIMENO S, TOMITA T, SUZUKI K, *et al.* Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO₂/CH₄ gaseous mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(21): 6989-6997.
- [100] WANG B, HO W S W, FIGUEROA J D, *et al.* Bendable zeolite membranes: Synthesis and improved gas separation performance[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2015, 31(24): 6894-6901.
- [101] LI H, SONG Z N, ZHANG X J, *et al.* Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. Science, 2013, 342(6154): 95-98.
- [102] SHEN J, LIU G P, HUANG K, *et al.* Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(2): 578-582.
- [103] KIM H W, YOON H W, YOON S M, *et al.* Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. Science, 2013, 342(6154): 91-95.
- [104] FAN Y F (樊燕芳), WANG Q X (王启祥), CUI J W (崔峻巍). Recent progress of tailoring microstructure and gas separation performance of carbon molecular sieve membranes[J]. Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2021, 41(2): 117-126.
- [105] ZHANG C, KOROS W J. Ultraselective carbon molecular sieve membranes with tailored synergistic sorption selective properties[J]. Advanced Materials, 2017, 29(33): 1701631.
- [106] HUANG X C, ZHANG J P, CHEN X M. [Zn(bim)₂](H₂O)_{1.67}: A metal-organic open-framework with sodalite topology[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(15): 1531-1534.
- [107] HAYASHI H, COTE A P, FURUKAWA H, *et al.* Zeolite a imidazolate frameworks[J]. Nature Materials, 2007, 6(7): 501-506.
- [108] BANERJEE R, PHAN A, WANG B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939.
- [109] NORBERT S, BISWAS S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 933-969.
- [110] ZHAO Z X (赵祯霞), XU F (许锋), LI Z (李志). Gas separation properties of zeolitic imidazolate framework-8 membranes prepared by secondary synthesis[J]. CIESC Journal (化工学报), 2014, 65(5): 1673-1679.
- [111] SANCHEZ-LAINEZ J, ZORNOZA B, TELLEZ C, *et al.* Asymmetric polybenzimidazole membranes with thin selective skin layer containing ZIF-8 for H₂/CO₂ separation at pre-combustion capture conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 427-434.
- [112] FENG X Q (冯孝权), ZHAO Q Q (赵倩倩), ZHANG Y T (张亚涛). Study on preparation of fixed carrier composite membrane based on ZIF-8 and CO₂ separation performance[J]. Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2021, 41(4): 35-41, 48.
- [113] ZHANG Y H, TONG Y P, LI X Y, *et al.* Pebax mixed-matrix membrane with highly dispersed ZIF-8@CNTs to enhance CO₂/N₂ separation[J]. ACS Omega, 2021, 6(29): 18566-18575.
- [114] WANG Z (王志), YUAN Y (原野), SHENG M L (生梦龙), *et al.* Membrane technology for carbon capture-Research status and prospects[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2022, 41(3): 1097-1101.
- [115] ROBESON L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 62(2): 165-185.
- [116] LIU Y, LIU G P, ZHANG C, *et al.* Enhanced CO₂/CH₄ separation performance of a mixed matrix membrane based on tailored MOF-polymer formulations[J]. Advanced Science, 2018, 5(9): 1800982.
- [117] AROON M A, ISMAIL A F, MATSUURA T, *et al.* Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75(3): 229-242.
- [118] LI X Q, CHENG Y D, ZHANG H Y, *et al.* Efficient CO₂ capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(9): 5528-5537.
- [119] CHUNG T S, JIANG L Y, LI Y, *et al.* Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers

- for gas separation[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(4): 483-507.
- [120] YANG K (杨凯), RUAN X H (阮雪华), DAI Y (代岩), *et al.* Optimized fabrication of mixed matrix membranes based on amino-MIL-101(Cr) for highly efficient CO₂ separation[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(1): 329-336.
- [121] ZHANG J J (张晶晶), ZHANG Y T (张亚涛). Research progress in applications of MOFs-based mixed matrix membrane in gas separation[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2019, 39(8): 38-42.
- [122] ANJUM M W, CLIPPEL F D, DIDDEN J, *et al.* Polyimide mixed matrix membranes for CO₂ separations using carbon-silica nanocomposites fillers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 495: 121-129.
- [123] LI X Q, MA L, ZHANG H Y, *et al.* Synergistic effect of combining carbon nanotubes and graphene oxide in mixed matrix membranes for efficient CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 479: 1-10.
- [124] WANG S F, TIAN Z Z, FENG J Y, *et al.* Enhanced CO₂ separation properties by incorporating poly(ethylene glycol)-containing polymeric submicrospheres into polyimide membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 310-317.
- [125] FEIJANI E A, MAHDAVI H, TAVASOLI A. Poly(vinylidene fluoride) based mixed matrix membranes comprising metal organic frameworks for gas separation applications[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 96: 87-102.
- [126] ANJUM M W, VERMOORTELE F, KHAN A L, *et al.* Modulated UiO-66-based mixed-matrix membranes for CO₂ separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25193-25201.
- [127] ANJUM M W, BUEKEN B, VOS D D, *et al.* MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 502: 21-28.
- [128] GUO X Y, HUANG H L, BAN Y J, *et al.* Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 478: 130-139.
- [129] SHEN J, LIU G P, HUANG K, *et al.* UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513: 155-165.
- [130] NAFISI V, HAGG M B. Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 459: 244-255.
- [131] AHMAD M Z, PETERS T A, KONNERTZ N M, *et al.* High-pressure CO₂/CH₄ separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115858.
- [132] WANG Q (王倩). Preparation of modified GO/PVAm membrane by adjusting GO interlayer spacing for CO₂ separation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2017.
- [133] CHI W S, HWANG S, LEE S J, *et al.* Mixed matrix membranes consisting of SEBS block copolymers and size-controlled ZIF-8 nanoparticles for CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 495: 479-488.
- [134] MUBASHIR M, YEONG F Y, LAU K K, *et al.* Efficient CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation using NH₂-MIL-53(Al)/cellulose acetate (CA) mixed matrix membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 199: 140-151.
- [135] ZHUO Z X (卓佐西), DU K M (杜凯敏), QI Z F (祁志福), *et al.* Latest advances in the synthesis of hollow-structured zeolites[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2022, 30(2): 13-22.
- [136] HUANG X X (黄肖星), ZHANG K (张珂), WU L G (吴礼光), *et al.* Mixed matrix membrane containing ionic liquid immobilized by mesoporous silica for selective CO₂ separation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2022, 42(11): 406-415.
- [137] HU Z H (胡智辉), GONG X K (宫秀坤), ZHANG D H (张东辉). Amino-functionalized silica for CO₂ and N₂ separation[J]. *Low-carbon Chemistry and Chemical Engineering (低碳化学与化工)*, 2009, 34(5): 1-4.
- [138] YAN J J (彦晶晶), CHEN B C (陈丙晨), BAI Y X (白云翔), *et al.* Preparation and performance of PEBA/GOQDs MMMs for CO₂/N₂ separation[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2020, 48(5): 90-94.
- [139] HOU J P (侯进鹏), ZHANG Q Y (张秋艳), XU Z (徐壮), *et al.* Research progress in fillers of mixed matrix membrane based on CO₂ separation[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2018, 81(5): 402-408.
- [140] JUSOH N, YEONG Y F, LAU K K, *et al.* Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 175-186.
- [141] ANSALONI L, ZHAO Y N, JUNG B T, *et al.* Facilitated transport membranes containing amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for high-pressure CO₂ separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 18-28.
- [142] SHANG J H (尚景宏), ZANG Y H (臧毅华), LUO L J (罗林军), *et al.* Preparation of mixed matrix membrane with modified graphene doped polyimide for CO₂/N₂ separation[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2021, 41(3): 98-104.
- [143] SHAN M X, LIU X L, WANG X R, *et al.* Facile manufacture of porous organic framework membranes for precombustion CO₂ capture[J]. *Science Advances*, 2018, 4(9): eaau1698.
- [144] LIU Y T, WU H, WU S Q, *et al.* Multifunctional covalent organic framework (COF)-based mixed matrix membranes for enhanced CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118693.
- [145] YANG Z L (杨占雷). Molecular simulation of gases adsorption, diffusion, and separation in porous organic framework materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2013.
- [146] GONG L L (巩莉丽), BAI J (白菊), WANG C (王璨), *et al.* Research review in regulating interfacial interaction on MOF-based mixed matrix membranes for gas separation[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报)*, 2023, 23(4): 489-500.
- [147] MA Y N (马英楠), HE X Y (何兴艳), TANG S H (唐少华), *et al.* Preparation and CO₂ separation performance of MOFs/PEI mixed matrix membranes[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2023, 40(3): 84-95.
- [148] WAQAS A M, FREDERIK V, ASIM L K, *et al.* Modulated UiO-66-based mixed-matrix membranes for CO₂ separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25193-25201.
- [149] AIJAZ A, FUJIWARA N, XU Q. From metal-organic framework to nitrogen-decorated nanoporous carbons: High CO₂ uptake and efficient catalytic oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(19): 6790-6793.
- [150] JUSOH N, YEONG Y F, LAU K K, *et al.* Transport properties of mixed matrix membranes encompassing zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) nanofiller and 6FDA-durene polymer: Optimization of process variables for the separation of CO₂ from CH₄[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149: 80-95.
- [151] TIEN-BINH N, RODRIGUE D, KALIAGUINE S. *In-situ* cross interface linking of PIM-1 polymer and UiO-66-NH₂ for outstanding gas separation and physical aging control[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 429-438.
- [152] QIAN Q H, WU A X, CHI W S, *et al.* Mixed-matrix membranes formed from imide-functionalized UiO-66-NH₂ for improved interfacial compatibility[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 31257-31269.
- [153] WAN C (万超), KANG X T (康雪婷), JIN T (金腾), *et al.* Preparation of mixed matrix membrane based on PEBA/Cu-Zn-ZIF and its performance in separation of CO₂/N₂[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(3): 89-93.
- [154] PEREZ E V, BALKUS K J, FERRARIS J P, *et al.* Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 328(1): 165-173.
- [155] CHEN W B, ZHANG Z G, YANG C C, *et al.* PIM-based mixed-matrix membranes containing MOF-801/ionic liquid nanocomposites for enhanced CO₂ separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636: 119581.