

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2021.11.014

# 复合膜在 CO<sub>2</sub> 分离领域的研究进展

Advances of composite membranes in CO<sub>2</sub> separation

连少翰<sup>1</sup>, 李润<sup>1</sup>, 张泽洲<sup>1</sup>, 刘庆岭<sup>1</sup>, 韩瑞<sup>1</sup>, 赵军<sup>2</sup>, 宋春风<sup>1\*</sup>  
LIAN Shaohan<sup>1</sup>, LI Run<sup>1</sup>, ZHANG Zezhou<sup>1</sup>, LIU Qingling<sup>1</sup>, HAN Rui<sup>1</sup>,  
ZHAO Jun<sup>2</sup>, SONG Chunfeng<sup>1\*</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津大学 中低温热能高效利用教育部重点实验室, 天津 300350)

(1.School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2.Key Laboratory of Efficient Utilization of Low and Medium Grade Energy(Tianjin University), MOE, Tianjin 300350, China)

**摘要:**为实现“双碳”目标,应积极发展 CO<sub>2</sub>捕集、封存与资源化利用(CCUS)技术,控制 CO<sub>2</sub>的排放。膜分离技术作为最常见的气体分离技术之一,相比于吸收法、吸附法、低温法等,具有能耗低、便于操作、占地面积小、易于放大、运行成本低等优点,被广泛用于燃煤电厂烟气 CO<sub>2</sub>捕集与天然气脱碳纯化等工艺。然而纯无机膜与高分子膜受制于各自的缺点,无法大规模推广应用,开发气体分离性能优越的复合膜成为研究的热点。综述了国内外关于复合膜在 CO<sub>2</sub>捕集领域的研究进展,以膜结构类型进行分类,重点介绍了混合基质膜、支撑液膜等不同复合膜的制备过程及原理。对比了不同复合膜的分离表现,对其优缺点进行了总结,并对制约复合膜发展的关键问题进行了分析讨论。最后,展望了复合膜气体分离技术未来的发展方向。

**关键词:**碳中和;CO<sub>2</sub>捕集、封存与利用;膜分离;混合基质膜;支撑膜;离子液体;碳酸酐酶

**中图分类号:**X 701.7      **文献标志码:**A      **文章编号:**1674-1951(2021)11-0128-10

**Abstract:** In order to achieve carbon peak and carbon neutrality, it is necessary to develop CO<sub>2</sub> capture, storage and resource utilization (CCUS) technology to control CO<sub>2</sub> emissions. As one of the most common gas separation technologies, membrane-based separation has been widely used in the CO<sub>2</sub> capture of flue gas from power plants and the purification of natural gas. It has the advantages of low energy consumption, easy operation, small site area, easy expansion and low operating costs, compared to absorption, adsorption and cryogenic methods. However, pure inorganic membranes and polymer membranes can hardly be used in large-scale applications for their own shortcomings. The development of composite membranes with superior gas separation performance has become the hotspot. The research progress of composite membranes on CO<sub>2</sub> capture was reviewed. Being sorted by their structures, composite membranes include mixed-matrix membranes and supported liquid membranes. The separation performances of different composite membranes were compared. Based on their advantages and disadvantages, the key issues restricting the development of composite membranes were analyzed and discussed. Finally, the development direction of composite membrane-based gas separation technology was also prospected.

**Keywords:** carbon neutrality; CCUS; membrane-based separation; mixed-matrix membrane; supported liquid membrane; ionic liquid; carbonic anhydrase

## 0 引言

目前,全球变暖问题已成为全球关注的焦点。联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)在 2018

年的《全球升温 1.5 °C 特别报告》指出,全球温度相比于工业革命前已升高超过 1.0 °C,并且这一数字预计会在 2030 年达到 1.5 °C。全球各国都已积极行动起来应对气候变化,我们国家更是在 2020 年 9 月 22 日的联合国大会上提出“2030 年实现碳达峰,2060 年争取实现碳中和”的目标,向全世界展示了我国应对气候变化的决心与大国担当。CO<sub>2</sub>捕集、封存与资源化利用(CCUS)技术作为控制 CO<sub>2</sub>排放

收稿日期:2021-07-27;修回日期:2021-09-28

基金项目:国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作/港澳台科技创新合作”重点专项资助项目(2017YFE0127200);国家自然科学基金项目(21878228);天津市研究生科研创新项目(2020YJSB046)

的有效手段,在实现碳中和进程中将发挥重要作用。CO<sub>2</sub>捕集是CCUS中的关键过程,常规的CO<sub>2</sub>捕集技术有吸附法<sup>[1-2]</sup>、吸收法<sup>[3]</sup>、膜分离法、低温法等。

膜分离法是一种常见的气体分离方式,根据不同气体组分透过膜速率的不同实现混合气体的分离。相比于其他CO<sub>2</sub>捕集技术,膜分离法以其成本低、占地面积小、能耗低、易于放大、便于运行、不产生环境污染等优点被广泛用于燃煤电厂温室气体捕集<sup>[4-5]</sup>与天然气纯化<sup>[6]</sup>等过程中的CO<sub>2</sub>分离。

膜分离法的工艺过程相对简单,因此在过去的几十年里,气体膜分离领域的研究主要集中在新型高效膜材料的研发与制备。目前,膜材料基本可以分为三大类:无机膜、高分子膜(聚合膜)、复合膜。无机膜具有气体透过性好、稳定性佳的优点,但其成膜性差、制备成本高;高分子膜虽然制备过程简单、成本低,但分离效果不理想,且高分子膜受制于透过性与选择性间此升彼降的矛盾关系(即“trade-off”效应),无法同时达到两者的理想水平<sup>[7]</sup>。因此,结合不同材料的优点制备气体分离性能优良的复合膜成为当前的研究热点。当前用于CO<sub>2</sub>分离的复合膜根据结构主要分为混合基质膜与支撑液膜2种。目前已有大量文献对混合基质膜在CO<sub>2</sub>捕集中的应用进行了系统总结,但对这2类复合膜的综合介绍与评价很少。本文主要介绍了复合膜用于CO<sub>2</sub>分离领域的最新研究进展,对多种复合膜的气体分离机制以及优缺点进行了综合对比与评价,并展望了复合膜气体分离技术的发展方向。

## 1 混合基质膜

混合基质膜是由聚合物高分子作为连续相、辅以填料作为分散相的复合膜。在制备过程中,通常先将连续相和分散相的材料混合起来,通过溶剂挥发或相转化的方式制成膜材料,制备出的膜材料同时具有无机膜与高分子膜的优点<sup>[8]</sup>。CO<sub>2</sub>在膜中的传递一般遵循“溶解”“扩散”“促进传递”机制,而在无机膜中的传递则属于“努森扩散”“表面扩散”“毛细管凝聚”“分子筛分”机制<sup>[9]</sup>。由于混合基质膜综合了2种膜的特性,传输机制通常也包含上述2种及以上的机制。气体分子在混合基质膜中从高压侧向渗透侧的扩散效率主要由气体分子在膜中的传质阻力决定,合适的填料能降低传质阻力,提供较快的气体分子传输通道,从而提升透过性。因此,在混合基质膜制备过程中,选择合适的聚合物与填料是保证膜分离性能的前提。常见的用于制备混合基质膜的聚合物有:聚砜、聚醚砜

(PES)、聚酰亚胺以及嵌段共聚物(如Pebax)等。这些聚合物能提供了很好的成膜性,同时具有一定程度的选择性。根据混合基质膜中的填料相态,填料可分为固态填料、液态填料与同时含有固液2类填料的三元混合基质膜。

### 1.1 固态填料在混合基质膜中的应用

混合基质膜中的固态填料通常有无孔和多孔2类。无孔填料包括金属氧化物(如CuO, ZnO, MgO等)以及二维片层材料(如氧化石墨烯(GO)、MoS<sub>2</sub>等);多孔材料包含金属有机骨架(MOF)<sup>[10]</sup>、共价有机骨架(COF)、分子筛、碳纳米管等<sup>[11]</sup>。表1对比了几种常见二元混合基质膜的气体分离性能,其中1 Barrer=10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·s·cmHg), 1 cmHg=1 333 Pa。

表1 固态填料混合基质膜气体分离性能对比

Tab. 1 Comparison of mixed matrix membranes with solid fillers on CO<sub>2</sub> separation

填料/聚合物基质	CO <sub>2</sub> 的渗透性/ Barrer	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性	参考文献
GO/HCM	474	56.0	[12]
ZIF-8/Pebax	100	60.0	[13]
ZIF-67/Pebax	162	81.0	[14]
MIL-101/Pebax	71	47.0	[15]
MIL-53/Pebax	129	58.0	[16]
OH-ZIF/Pebax	273	38.0	[17]
NH <sub>2</sub> -MIL-101/Pebax	74	43.0	[15]
NH <sub>2</sub> -MIL-53/CA	53	23.0	[18]
NH <sub>2</sub> -MIL-53/Pebax	149	55.0	[16]
COF-5/Pebax	493	49.0	[19]
SNW-1/PIM-1	7 954	20.0	[20]

#### 1.1.1 无机固态填料

气体分子在进入膜材料后,通过致密聚合物的速率远不如在多孔填料的空腔或填料周围空隙中的传递速率。因此,将填料加入到聚合物中能提升混合基质膜的气体透过性。此外,填料本身的孔结构尺寸及其与聚合物间的空隙会产生一定程度上的筛分作用,提供额外的气体选择性。Shahid等<sup>[21]</sup>分别以3种MOF材料(MIL-53, ZIF-8, Cu<sub>3</sub>BTC<sub>2</sub>)为填料制备了混合基质膜,发现MOF材料的加入不仅可以提升膜的透过性,还可以抑制塑化效应,从而提升膜分离效果。其中,以ZIF-8为填料的膜具有最高的气体透过性,以Cu<sub>3</sub>BTC<sub>2</sub>为填料的膜具有最高的选择性。Majumdar等<sup>[22]</sup>得到了类似的结论,由于填料Mg-MOF-74对CO<sub>2</sub>具有较强的选择性吸附作用,同时提升了混合基质膜的CO<sub>2</sub>透过性与CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>选择性,且抑制了聚合物聚醋酸乙烯的塑化效应。

Quan 等<sup>[12]</sup>将 GO 作为填料合成混合基质膜,发现 GO 的加入可以打断交联聚合物(HCM)链间的连接,从而提升空间自由体积比,促进气体分子传递,提升膜分离性能。Zheng 等<sup>[13]</sup>通过改变原料中  $Zn^{2+}$  的比例,制备出不同比表面积的 ZIF-8 纳米颗粒,将其用于混合基质膜制备,发现 ZIF-8 的引入可以显著提升  $CO_2$  透过性,且  $CO_2/N_2$  选择性随着 ZIF-8 比表面积的增加而增强,说明 ZIF-8 材料可额外提升膜材料的气体选择性。Meshkat 等<sup>[14]</sup>对比了分别以 ZIF-8 与 ZIF-67 为填料制备的 ZIF/Pebax 1657 混合基质膜的性能,发现以孔径较小的 ZIF-67 作填料制得的膜具有更好的分离效果,其在  $CO_2/N_2$  分离测试中突破了 Robeson 上限。

### 1.1.2 功能化固态填料

膜材料本身与  $CO_2$  分子间的亲和性对于气体分离过程有着至关重要的作用。因此,通过接枝或改性等手段制备功能化填料成为提升填料  $CO_2$  亲和性与膜性能的有效途径。Ahmad 等<sup>[23]</sup>发现氨基改性后的 MOF 材料( $UiO-66-NH_2$ )对  $CO_2$  的吸附能力提升到了 44%。较高的吸附能力标志着以其制成的膜材料分离性能有大幅提升。Gao 等<sup>[17]</sup>对比了不同官能团改性的 ZIF-7 制备出的混合基质膜在  $CO_2$  分离方面的表现,发现 OH-ZIF-7/Pebax 的分离表现最好,  $CO_2$  透过性达到 273 Barrer,  $CO_2/N_2$  选择性达到 38.0。Song 等<sup>[24]</sup>对 MIL-101 进行氨基改性后得到  $NH_2$ -MIL-101,并分别采用改性前后的 MIL-101 为填料制备混合基质膜,发现氨基改性填料对混合基质膜的  $CO_2/N_2$  选择性的提升效果显著,选择性提高到 95.6。Mubashir 等<sup>[18]</sup>采用  $NH_2$ -MIL-53 为填料、醋酸纤维素(CA)为聚合物基质制备出的混合基质膜具有比改性前更好的分离性能,  $CO_2$  透过率提升 3 倍以上,同时  $CO_2/N_2$  选择性提升近 3 倍,实现了选择性与透过性的同步大幅提升。此外,Meshkat 等<sup>[16]</sup>发现采用氨基改性的 MOF 材料制备出的混合基质膜在低浓度  $CO_2$  气体的分离中更有优势。Anjum 等<sup>[25]</sup>制备了氨基改性  $UiO-66$ /Matrimid 混合基质膜,通过对 MOF 材料  $UiO-66$  进行氨基改性,使膜材料的气体透过性提升了 5 倍以上。

### 1.1.3 有机固态填料

采用 MOF 等无机填料制备混合基质膜,尽管可以大幅提升气体透过性,但通常伴随着选择性的降低。这是由于无机填料与有机连续相之间不能很好地连接在一起,导致界面相容性差,即出现非选择性空隙、聚合物链段硬化等问题。

为提升界面相容性,研究人员尝试采用与聚合物亲和性更好的材料作为填料制备混合基质膜。

Duan 等<sup>[19]</sup>认为将 COF 材料作为有机填料,纯有机的属性能更好地同聚合物基质结合在一起,同时在一定程度上减少填料的团聚现象。Wu 等<sup>[20]</sup>利用 COF 材料 SNW-1 制备混合基质膜,通过 SNW-1 中的氨基官能团与聚合物形成氢键,实现了很好的界面相容性,同时提升膜材料的  $CO_2$  选择性与透过性。Zhai 等<sup>[26]</sup>利用三维的多孔 COF 材料与聚乙烯亚胺制备混合基质膜,COF 材料的纯有机属性促进了填料与聚合物间的亲和性,同时丰富的孔结构促进了气体透过性的提升。Wang 等<sup>[27]</sup>采用二维共价有机纳米片(CONs)作为填料制备混合基质膜,利用 CONs 本身的有机属性来避免膜中非选择性空隙的产生。Khan 等<sup>[28]</sup>以生物质为原料制备了羧酸功能化碳纳米片,借助碳纳米片与聚合物之间的氢键作用避免了界面缺陷的产生,使混合基质膜的  $CO_2$  透过性从 1.29 GPU (1 GPU= $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ )提升到 1.84 GPU,  $CO_2/CH_4$  选择性从 23.0 提升到 43.0。Cheng 等<sup>[29]</sup>通过制备 COF@MOF 复合材料来提升填料与聚合物之间的界面相容性,通过在 MOF 表面包覆 COF 材料有效避免了 MOF 与聚合物的直接接触,避免了非选择性缺陷的产生。此外,Jia 等<sup>[30]</sup>通过合成  $GO@UiO-66$  复合材料,利用 GO 的片状结构与表层丰富官能团很好地改善了填料分散的问题,避免了无机填料在混合基质膜中含量较高时会发生的团聚问题,保障膜分离性能的提升。

## 1.2 液态填料在混合基质膜中的应用

### 1.2.1 离子液体

离子液体是一类室温下呈液态的有机熔融盐,具有不挥发、结构可设计、稳定性强、电化学窗口宽等特点。自 Blanchard 等<sup>[31]</sup>在 2001 年提出将离子液体作为  $CO_2$  分离介质以来,有大量关于离子液体在 CCUS 领域应用的研究<sup>[32-34]</sup>。值得注意的是,离子液体可以实现高效选择性吸收  $CO_2$ ,因此将离子液体复合到膜中能显著提升膜分离表现。

将离子液体固定在聚合物中制备聚合物/离子液体复合膜能充分利用离子液体的特殊性质提升气体分离效果。被固定在聚合物内部的离子液体仍能保持一定程度上的液态性质,  $CO_2$  分子在液态介质中的传质阻力要远小于在固体介质中的传质阻力<sup>[35]</sup>。此外,离子液体由于其本身与  $CO_2$  的高亲和性,还提供了额外的促进传输通道。根据此类复合膜中聚合物的类型,可以将其分为 2 类:一类采用常规聚合物(聚砜、聚酰亚胺、PES、Pebax 等)作为基质;另一类采用离子液体通过交联形成的聚合物作为基质。

Klepčić 等<sup>[36]</sup>将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑二

氰酰胺([EMIM][DCA])混合到聚合物聚乙烯醇(PVA)中,制备出用于 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>分离的二元复合膜,发现复合膜的气体跨膜传输属于溶解扩散机制,CO<sub>2</sub>气体在低离子液体含量的复合膜与纯聚合物膜中的传输属于扩散控制型,而在高离子液体含量的复合膜中属于溶解控制型。文献[37]中将 2 种咪唑类离子液体分别混合到 PES 中,由于选用的离子液体具有极高的 CO<sub>2</sub>溶解度,复合膜的 CO<sub>2</sub>透过性相比于纯 PES 膜提升了 23.5 倍。Tomé 等<sup>[38]</sup>人将含有氰基离子的吡咯烷酮聚合物通过离子交换的方式制备成聚离子液体,并在膜制备过程中加入液态离子液体,得到 CO<sub>2</sub>分离性能极佳的混合基质膜,顺利突破了 Robeson 上限。Teodoro 等<sup>[39]</sup>考察了氰基官能团在制备聚离子液体/离子液体复合膜中的作用,发现聚离子液体和液态离子液体中含有 [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 和 [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 2 种官能团的混合基质膜具有最好的气体分离性能。Dai<sup>[40]</sup>将咪唑类离子液体加入到一种嵌段聚合物(Nexar)中制备复合膜,离子液体的加入导致了聚合物形貌从层状变为圆柱状,并提升了膜分离性能(CO<sub>2</sub>透过率达到 200 Barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性高达 130.0)。Bernardo 等<sup>[41]</sup>采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸与 Pebax 1657 制备复合膜,发现离子液体的加入能明显提升 CO<sub>2</sub>透过性,同时选择性只有很小的降低。Farrokhara 等<sup>[42]</sup>制备了聚砜/离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的复合膜用于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离,这种亲 CO<sub>2</sub>的离子液体大幅提升了膜材料对气体的选择性,其中离子液体质量分数为 30% 的复合膜具有最好的分离表现,CO<sub>2</sub>透过性达到 550 Barrer,选择性达到 22.4。

将离子液体通过交联剂的作用制备成聚合物,并用其作为聚合物/离子液体复合膜中的基质也是一类常见的膜制备形式。Yin 等<sup>[43]</sup>采用含醚交联剂制备出聚离子液体,并将其制成膜材料,膜材料的 CO<sub>2</sub>透过性达 170 Barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为 36.0。在将聚离子液体膜中加入相应的离子液体单体后,复合膜的 CO<sub>2</sub>透过性达到 2 070 Barrer,选择性为 24.6。Lim 等<sup>[44]</sup>在交联等过程采用聚氯乙烯与离子液体(丁基咪唑双(三氟甲烷)磺酰亚胺)制备聚离子液体,再引入亲 CO<sub>2</sub>的离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺)制备出复合膜,其 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性达到 37.1, CO<sub>2</sub>透过性为 25.4 GPU。可将该膜分离性能的提升归因于聚离子液体的低渗透交联结构。

### 1.2.2 醇类

将醇引入到聚合物中制备复合膜,可提供促进 CO<sub>2</sub>传输的通道。其原理同离子液体/聚合物复合膜

基本一致,气体分子在液态介质中的传递更快,且小分子聚合态的醇由于醚基官能团的存在,具有一定程度的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性。此外,尽管醇类物质与 CO<sub>2</sub>分子间的亲和性在一般情况下不如离子液体,但醇类物质的制备过程较离子液体更加简单、便捷。

Dai 等<sup>[45]</sup>制备了 Nafion/聚乙二醇二甲醚(mPEG)复合膜,发现向聚合物 Nafion 中加入质量分数为 40% 的 mPEG 能显著提升 CO<sub>2</sub>透过性(57.4 Barrer, 约为纯 Nafion 膜的 36.0 倍),但继续增加填料添加量会导致复合膜形貌出现缺陷。Sanaeepur 等<sup>[46]</sup>通过将丙三醇加入到聚合物 Pebax 中大幅提升了膜的气体分离选择性(从 82.0 到 223.0),但透过性有所降低(从 65 Barrer 到 50 Barrer),其原因是丙三醇分子的占位作用降低了聚合物链间的空间自由体积,因而损失了一部分透过性。Azizi 等<sup>[47]</sup>探究了不同分子质量的聚乙二醇(PEG 400 和 PEG 1000)同 Pebax 制备出的复合膜在 CO<sub>2</sub>分离效果上的差异,发现小分子质量的 PEG 400 能显著提升气体透过性,但对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>选择性影响不大;而大分子质量的 PEG 1000 会使复合膜透过性降低,同时选择性会大幅升高。

对比不同聚合物/离子液体复合膜,其气体分离性能见表 2。

表 2 液态填料混合基质膜气体分离性能对比  
Tab. 2 Comparison of mixed matrix membranes with liquid fillers on CO<sub>2</sub> separation

填料/聚合物基质	CO <sub>2</sub> 的渗透性/ Barrer	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性	参考文献
Glycerol/Pebax	50	233.0	[46]
[BMIM][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]/Pebax	300	40.0	[41]
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]/Nexar	200	130.0	[40]
Poly([Pyr11][C(CN)3][C2mim][C(CN)3]	439	64.0	[38]
Poly([Pyr11][C(CN)3][C2mim][B(CN)4]	472	54.0	[39]
mPEG/Nafion	446	31.0	[45]

### 1.3 三元混合基质膜

混合基质膜的填料与聚合物之间的界面相容性以及高掺杂量填料产生的团聚问题是制约混合基质膜性能提升的主要因素,解决这类问题的方案通常是对填料进行功能化改性或制备复合材料。近年来,采用添加第 3 组分的方式制备性能优良的混合基质膜受到越来越多的关注<sup>[48]</sup>。通过添加 CO<sub>2</sub>亲和性强或选择性强的第 3 组分对填料与聚合物间的缺陷进行填充,可改善界面相容性,提升分离效果。相比于材料改性和制备复合材料,添加第 3 组

分的方式操作更加简单,有利于工业化推广。目前,对于第3组分的研究主要集中在液态的醇类与离子液体类物质。将离子液体作为第3组分引入混合基质膜制备过程中可以产生以下作用<sup>[49]</sup>:(1)优化填料与聚合物间的界面缺陷;(2)调节填料孔结构;(3)提升膜材料与CO<sub>2</sub>分子间的亲和性。

Vu等<sup>[50]</sup>发现在制备混合基质膜过程中,采用离子液体包覆处理MOF材料的方式,对混合基质膜中填料与聚合物间界面相容性的提升有显著效果。Huang等<sup>[51]</sup>通过引入离子液体1-(3-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴化合物来提升GO纳米片与Pebax间的界面联系,提出离子液体与Pebax中的氨基基团之间会形成氢键,从而促进了填料在聚合物中的均匀分散。Rhyu等<sup>[52]</sup>制备了离子液体/聚环氧乙烷(PEO)/ZnO三元混合基质膜,发现离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF<sub>4</sub>])中大量存在的BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子增加了CO<sub>2</sub>在膜中的透过性。Lee等<sup>[53]</sup>制备了高选择性的聚环氧乙烷/离子液体([BMIM][BF<sub>4</sub>])/CrO<sub>3</sub>三元混合基质膜,发现离子液体处理过的CrO<sub>3</sub>颗粒有助于提升CO<sub>2</sub>在膜中的溶解度,离子液体在膜中起到了促进传输介质的作用。Kamble等<sup>[54]</sup>制备了二维填料(MoS<sub>2</sub>,h-BN)/聚砜/离子液体三元混合基质膜,发现二维填料与离子液体同时作为填料时制备的分离膜具有最佳分离表现,相比纯聚合膜透过性提升15~20倍,选择性也显著提升(以MoS<sub>2</sub>,h-BN为填料的离子液体制备出的混合基质膜选择性分别提升18%,124%)。Ding等<sup>[55]</sup>采用离子液体、层状双金属氢氧化物与聚合物Pebax制备混合基质膜用于CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离,发现离子液体在笼状填料的表面以及笼内同时存在,通过协同作用在填料内部构建了CO<sub>2</sub>快速传输机制。Kalantari等<sup>[56]</sup>将NiZnFe<sub>4</sub>O<sub>4</sub>纳米粒作为填充物制备了含离子液体的三元混合基质膜,最优配比的膜具有300 Barrer的透过性以及高达248的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性,远超Robeson上限。Yasmeen等<sup>[57]</sup>考察了具有高气体选择性的离子液体与ZIF-67填料在混合基质膜分离CO<sub>2</sub>过程的协同作用,发现离子液体的氨基官能团、ZIF-67的纳米孔结构以及较大的比表面积共同促进了三元混合基质膜气体分离性能的提升。Ma等<sup>[58]</sup>制备了含NH<sub>2</sub>-MIL-101与离子液体的三元混合基质膜,发现离子液体在气体分离过程起到了选择性传输介质的作用,促进了CO<sub>2</sub>透过性和CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性的提升。

除了离子液体外,醇的加入也能有效提升膜分离性能。小分子醇的羟基官能团能与CO<sub>2</sub>分子形成氢键,但不会与N<sub>2</sub>分子间产生相互作用,从而实现

气体分子在液相中的高通量、选择性传递。Sanaeepur等<sup>[46]</sup>合成了Pebax 1657/丙三醇/铜纳米粒三元混合基质膜,发现丙三醇的加入大大提升了混合基质膜与CO<sub>2</sub>分子间的亲和性,构建了选择性促进传输通道。Loloei等<sup>[59]</sup>发现在ZSM-5/Matrimid 5218二元混合基质膜中加入少量的聚乙二醇(PEG 200)(质量分数<5%),可以提高多孔填料与聚合物基质间的相容性,并且能改善填料分散性,形成均一无缺陷的微观形貌。Dilshad等<sup>[60]</sup>制备了聚乙烯醇/PEG 600/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三元混合基质膜,通过加入PEG 600大幅提升了分离过程中膜与CO<sub>2</sub>分子的相互作用。Azizi等<sup>[61]</sup>选择含有大量醚基的PEG 400作为第3组分混合TiO<sub>2</sub>与Pebax制备了混合基质膜,并通过扫描电镜对微观形貌进行观察,发现加入PEG 400后没有明显的界面缺陷。

对比部分典型三元混合基质膜,其气体分离性能见表3。

表3 三元混合基质膜气体分离性能对比  
Tab.3 Comparison of ternary mixed matrix membranes on CO<sub>2</sub> separation

成分	CO <sub>2</sub> 的渗透性/Barrer	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 选择性	参考文献
Pebax/ILs/NiZnFe <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	300	248.0	—	[56]
Pebax/Glycerol/Cu	64	200.0	—	[46]
Matrimid/PEG 200/ZSM-5	11	—	60.0	[59]
Pebax/[Hmim][NTf <sub>2</sub> ]/LDHN	644	—	34.0	[55]
PES/[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]/h-BN	747 252	—	1.8	[54]
PES/[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]/MoS <sub>2</sub>	153 112	—	1.4	[54]

## 2 支撑液膜

支撑液膜是一种借助微孔的毛细作用力将溶液固定在多孔支撑体中以实现高效气体分离的膜材料。支撑液膜结构中起气体分离作用的主成分为液体,但挥发、高压渗透等问题会导致支撑膜的稳定性及分离效果不理想。新型的支撑液膜中的功能组分通常为离子液体或CO<sub>2</sub>快速转化酶。

### 2.1 离子液体支撑液膜

离子液体作为一类新型CO<sub>2</sub>吸收液,具有吸收量大、稳定性好、几乎不挥发等优点,在CO<sub>2</sub>吸收领域具有极大潜力,但黏度大、制备过程复杂的缺点也阻碍了其发展。将离子液体与膜材料结合起来用于气体分离,一方面可以充分发挥其CO<sub>2</sub>亲和性高、稳定性强、不挥发等优点;另一方面,制作膜材料消耗的离子液体量远小于直接将其用作CO<sub>2</sub>吸收液的使用量,间接降低了制造成本,一定程度上削弱了制造过程复杂这一缺点带来的不利影响。

离子液体支撑膜作为一种典型的基于离子液体材料的复合膜在近几年广受关注。将离子液体作为新型液体膜材料利用毛细作用力填充/固定多孔材料的孔道中<sup>[62]</sup>,制备出高分离性能的离子液体支撑膜。Iarikov等<sup>[63]</sup>采用直接浸渍法制备离子液体支撑膜:将离子液体溶解在乙醇中降低黏度,然后将其填充进商用的 $\alpha$ -氧化铝膜的孔道中,待乙醇挥发后再次填充离子液体溶液直至膜透过性发生明显改变。制得的离子液体支撑膜具有高于聚合膜体系的透过性和相当的选择性。Schott等<sup>[64]</sup>将含有超级碱基团的离子液体填充进PES膜孔道中制备离子液体支撑膜,成功超越了Robeson上限。文献还提出小分子量、高自由体积比的离子液体更适合合成离子液体支撑膜,用于CO<sub>2</sub>分离。Karousos等<sup>[65]</sup>制备了基于介孔陶瓷材料的离子液体支撑膜,该支撑膜的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性达到47.6。Liu等<sup>[66]</sup>研究了不同阴离子的1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体复合聚偏氟乙烯(PVDF)材料制成的离子液体支撑膜在气体分离过程的差异,发现阴离子为醋酸根的离子液体支撑膜效果最好。Shamair等<sup>[67]</sup>合成了一种新型离子液体[Benz][Ac],并将其固定在聚酰亚胺(PI)基底上制备离子液体支撑膜,并利用密度泛函理论计算揭示了离子液体与CO<sub>2</sub>间的相互作用机制,发现乙酸根离子在CO<sub>2</sub>分离过程中起到了关键作用。

近年来,将离子液体固定在二维无孔材料的层间通道中制备离子液体支撑膜以其独特优势成为研究热点。二维片层材料可以通过堆叠形成具有一定厚度的膜,气体分子在这类膜中的传递只能通过层间通道,使得这种膜材料通常不需要很大的厚度就能构建出较长的传递路径<sup>[68]</sup>。但这类二维纳米片合成的膜通常只能通过筛分作用实现气体分离,对于直径相差不大的混合气体筛分效果不明显,将离子液体引入这类膜的层间通道制备新型离子液体支撑膜成为一种有效的膜分离性能提升手段。Chen等<sup>[69]</sup>将离子液体束缚在MoS<sub>2</sub>纳米片堆叠形成的二维膜材料中,用于CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气体分离,发现层间的离子液体促进了CO<sub>2</sub>的传递。之后其课题组成员先后研究了WS<sub>2</sub>纳米片叠层混合离子液体膜<sup>[70]</sup>、GO纳米片/离子液体复合膜<sup>[71]</sup>、云母石纳米片/离子液体复合膜<sup>[72]</sup>等基于2D纳米片堆叠混合离子液体的混合支撑膜。研究证实了通过纳米通道束缚离子液体分子的方式,可以有效提升膜的抗压性能和气体分离性能。Polat等<sup>[73]</sup>采用分子模拟和试验结合的方式研究了CuBTC/离子液体支撑膜的气体分离性能,证明了离子液体的加入对膜性能的促进作

用。Karunakaran等<sup>[74]</sup>制备了超薄氧化石墨烯(uGO)/离子液体混合支撑膜,其在CO<sub>2</sub>透过性为37 GPU的情况下,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性达到130.0。

表4-5分别列举了几种离子液体支撑膜和基于2D材料的离子液体支撑膜的CO<sub>2</sub>分离表现。

表 4 支撑液膜气体分离性能

Tab. 4 Performances of supported liquids membranes on CO<sub>2</sub> separation

成分	CO <sub>2</sub> 的渗透性/ Barrer	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性	参考 文献
[Benz][Ac]/PI	19	40.0	[67]
[BMIM][AC]/PVDF	520	22.0	[66]
[EtDBN][B(CN)4]/PES	1 583	48.0	[64]
SspCA/[C4mim][Tf2N]/ PVDF	734	36.0	[75]

表 5 基于 2D 材料的支撑液膜气体分离性能

Tab. 5 Performances of 2D material-based supported liquid membranes on CO<sub>2</sub> separation

成分	CO <sub>2</sub> 的渗透性/ GPU	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 选择性	参考 文献
Mico/[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	80	87.0	[72]
GO/[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	68	382.0	[71]
WS <sub>2</sub> /[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	47	153.0	[70]
MoS <sub>2</sub> /[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	47	131.0	[69]
uGO/[EMIM][Ac]	37	130.0	[74]

## 2.2 酶基支撑液膜

在脊椎动物的呼吸系统中,生物体的红细胞能利用碳酸酐酶(如SspCA)快速地选择性溶解生物体组织活动产生的CO<sub>2</sub>,并将其转运至肺部进行酶再生,释放出CO<sub>2</sub>。基于这一理念,研究人员尝试将CO<sub>2</sub>转化酶结合到复合膜制备过程中,以实现高效CO<sub>2</sub>分离。Fu等<sup>[76]</sup>制备了基于碳酸酐酶的超薄复合膜用于CO<sub>2</sub>分离,以商业化的阳极氧化铝滤膜为支撑体,通过亲水性改造将碳酸酐酶通过毛细作用固定在滤膜的孔结构内。这种形式的复合膜能充分利用碳酸酐酶可高速转化CO<sub>2</sub>成H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的优点。膜中的液态酶介质,从加速CO<sub>2</sub>进出膜的速率、提升进出膜气体的选择性以及加快膜内气体分子传输速率3个方面,大幅提升了气体总体分离效果。为了使膜材料更适合用于高温烟气中CO<sub>2</sub>的分离,Abdelrahim等<sup>[75]</sup>将一种具有嗜热性和热活性的碳酸酐酶引入到离子液体支撑膜制备过程中,以多孔材料提供机械支撑,利用离子液体溶液提供完美的富CO<sub>2</sub>环境,结合这种特殊的碳酸酐酶在高热环境下的高活性,使复合膜在温度373 K下的CO<sub>2</sub>透过性达到734 Barrer,选择性达到36.0。

### 3 结论与展望

相比于纯无机膜与高分子膜,通过将单一材料的优势结合起来制备复合膜有利于弥补膜材料的缺陷,突破 Robeson 上限,提升膜材料的气体分离性能。当前对于 CO<sub>2</sub> 分离复合膜的研究方向主要包含混合基质膜、离子液体支撑膜以及由这 2 种膜结构衍生出的其他复合膜。其中,影响混合基质膜发展的瓶颈问题为:填料与聚合物相容性差,导致非选择性缺陷产生;填料负载量高时易产生填料团聚,导致透过性提升不明显;而离子液体支撑膜面临的关键问题则是高压稳定性差、离子液体制备复杂等。

通过对填料进行改性或者在混合基质膜合成过程中引入第 3 组分,能有效减少填料与聚合物之间的非选择性缺陷,进而提升气体选择性;利用复合填料替代传统填料能改善填料分散度,对提升混合基质膜的性能有着显著效果。离子液体由于具有 CO<sub>2</sub> 亲和性强、不挥发、物理化学稳定性强的优点,在复合膜设计合成中扮演着重要角色。基于离子液体的复合膜主要有离子液体支撑膜、聚离子液体膜等。但支撑膜高压下稳定性差、聚离子液体膜气体透过性不够高等问题仍需要继续改进。

此外,考虑到 CO<sub>2</sub> 分离的成本及产生的经济效益,简化膜材料制备过程、降低膜材料成本以及膜分离过程的运行成本是推动 CCUS 大规模发展的重要前提,也是复合膜发展的主要方向。

#### 参考文献:

- [1]胡小夫,沈建永,王桦,等.氨基修饰多孔固体吸附剂吸附 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J].华电技术,2020,42(10):36-40.  
HU Xiaofu, SHEN Jianyong, WANG Hua, et al. Research progress in amino-modification porous solid adsorbents applied in CO<sub>2</sub> adsorption[J]. Huadian Technology, 2020, 42(10): 36-40.
- [2]赵睿恺,赵力,赵军.面向碳中和目标的变温吸附碳捕集效能与技术经济性分析[J].华电技术,2021,43(6):41-46.  
ZHAO Ruikai, ZHAO Li, ZHAO Jun. Effectiveness and techno-economic analysis on temperature swing adsorption for CO<sub>2</sub> capture targeting at carbon neutrality [J]. Huadian Technology, 2021, 43(6): 41-46.
- [3]邢晨健,钱煜,周燃,等.太阳能聚光光伏-余热碳捕集利用方式分析[J].华电技术,2020,42(4):84-88.  
XING Chenjian, QIAN Yu, ZHOU Ran, et al. Analysis of utilization modes combining concentrating photovoltaic power generation and photovoltaic residual heat driving carbon capture [J]. Huadian Technology, 2020, 42(4): 84-88.
- [4]YAN X, ANGUILE S, BENDAHAN M, et al. Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 222: 230-253.
- [5]郭智,张新妙,章晨林,等.膜分离法分离烟气中 CO<sub>2</sub> 材料及应用研究进展[J].现代化工,2016,36(6):42-45,47.  
GUO Zhi, ZHANG Xinmiao, ZHANG Chenlin, et al. Research development of membrane materials for separation of CO<sub>2</sub> from flue gas [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(6): 42-45, 47.
- [6]ZHAN T, WU T, SHI Y, et al. Influence of synthesis parameters on preparation of AlPO-18 membranes by single DIPEA for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601: 117853.
- [7]LIN R, VILLACORTA B, GE L, et al. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(2): 293-312.
- [8]冯雨轩,耿康,曹凯鹏.混合基质膜在 CO<sub>2</sub> 气体分离中的研究进展[J].高分子通报,2018(8):105-111.  
FENG Yuxuan, GENG Kang, CAO Kaipeng. Recent advances of mixed matrix membranes in CO<sub>2</sub> separation [J]. Polymer Bulletin, 2018(8): 105-111.
- [9]王少飞.聚氧乙烯基碳捕集膜的多级结构调控与传递机制强化[D].天津:天津大学,2016.
- [10]TRICKETT C A, HELAL A, AL-MAYTHALONY B A, et al. The chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture, regeneration and conversion [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(8): 1-16.
- [11]VINOBA M, BHAGIYALAKSHMI M, ALQAHEEM Y, et al. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 188: 431-450.
- [12]QUAN S, LI S W, XIAO Y C, et al. CO<sub>2</sub>-selective mixed matrix membranes (MMMs) containing graphene oxide (GO) for enhancing sustainable CO<sub>2</sub> capture [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 56: 22-29.
- [13]ZHENG W, DING R, YANG K, et al. ZIF-8 nanoparticles with tunable size for enhanced CO<sub>2</sub> capture of Pebax based MMMs [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 214: 111-119.
- [14]MESHKAT S, KALIAGUINE S, RODRIGUE D. Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116150.

- [15] MAJUMDAR S, TOKAY B, MARTIN-GIL V, et al. Mg-MOF-74/Polyvinyl acetate (PVAc) mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116411.
- [16] MESHKAT S, KALIAGUINE S, RODRIGUE D. Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53 (Al) in Pebax®MH-1657 for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200: 177-190.
- [17] GAO J, MAO H, JIN H, et al. Functionalized ZIF-7/Pebax® 2533 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 297: 110030.
- [18] MUBASHIR M, YEONG Y F, LAU K K, et al. Efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)/cellulose acetate (CA) mixed matrix membranes [J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 199: 140-151.
- [19] DUAN K, WANG J, ZHANG Y, et al. Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 588-595.
- [20] WU X, TIAN Z, WANG S, 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.
- [21] SHAHID S, NIJMEIJER K. Performance and plasticization behavior of polymer-MOF membranes for gas separation at elevated pressures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 470: 166-177.
- [22] MAJUMDAR S, TOKAY B, MARTIN-GIL V, et al. Mg-MOF-74/Polyvinyl acetate (PVAc) mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116411.
- [23] AHMAD M Z, NAVARRO M, LHOTKA M, et al. Enhanced gas separation performance of 6FDA-DAM based mixed matrix membranes by incorporating MOF UiO-66 and its derivatives [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 558: 64-77.
- [24] SONG C, LI R, FAN Z, et al. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of Pebax/MIL-101 and Pebax/NH<sub>2</sub>-MIL-101 mixed matrix membranes and intensification via sub-ambient operation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 11650016.
- [25] ANJUM M W, VERMOORTELE F, KHAN A L, et al. Modulated UiO-66-based mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25193-25201.
- [26] CHENG Y, ZHAI L, YING Y, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by mixed matrix membranes containing three-dimensional covalent organic framework fillers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(9): 4549-4560.
- [27] WANG M, QUAN K, ZHENG X, et al. Facilitated transport membranes by incorporating self-exfoliated covalent organic nanosheets for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237(135): 116457.
- [28] YUSUF M, KHAN A, ADEWOLE J K, et al. Biomass derived carboxylated carbon nanosheets blended polyetherimide membranes for enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 75: 103156.
- [29] CHENG Y, YING Y, ZHAI L, et al. Mixed matrix membranes containing MOF@COF hybrid fillers for efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 97-106.
- [30] JIA M, FENG Y, QIU J, et al. Amine-functionalized MOFs@GO as filler in mixed matrix membrane for selective CO<sub>2</sub> separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213: 63-69.
- [31] BLANCHARD L A, GU Z, BRENNECKE J F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(12): 2437-2444.
- [32] ZENG S, ZHANG X, BAI L, et al. Ionic-liquid-based CO<sub>2</sub> capture systems: Structure, interaction and process [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9625-9673.
- [33] ZHANG X, ZHANG X, DONG H, et al. Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress [J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(5): 6668 - 6681.
- [34] AGHAIE M, REZAEI N, ZENDEHBOUDI S. A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Current status and future prospects [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 96: 502-525.
- [35] GAO H, BAI L, HAN J, et al. Functionalized ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(90): 12671-12685.
- [36] KLEPIĆ M, SETNIČKOVÁ K, LANČ M, et al. Permeation and sorption properties of CO<sub>2</sub>-selective blend membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) and 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([EMIM][DCA]) ionic liquid for effective CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 597: 117623.
- [37] ZIA-UL-MUSTAFA M, MUKHTAR H, NORDIN N A H M, et al. Effect of imidazolium based ionic liquids on PES membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 16: 1976-1982.
- [38] TOMÉ L C, ISIK M, FREIRE C S R, et al. Novel pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane*

- Science, 2015, 483: 155–165.
- [39] TEODORO R M, TOMÉ L C, MANTIONE D, et al. Mixing poly(ionic liquid)s and ionic liquids with different cyano anions: Membrane forming ability and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552: 341–348.
- [40] DAI Z, ANSALONI L, RYAN J J, et al. Incorporation of an ionic liquid into a midblock-sulfonated multiblock polymer for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117193.
- [41] BERNARDO P, JANSEN J C, BAZZARELLI F, et al. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 97: 73–82.
- [42] FARROKHARA M, DOROSTI F. New high permeable polysulfone/ionic liquid membrane for gas separation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020.
- [43] YIN J, ZHANG C, YU Y, et al. Tuning the microstructure of crosslinked Poly(ionic liquid) membranes and gels via a multicomponent reaction for improved CO<sub>2</sub> capture performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 593: 117405.
- [44] LIM J Y, LEE J H, PARK M S, et al. Hybrid membranes based on ionic-liquid-functionalized poly(vinyl benzene chloride) beads for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 365–373.
- [45] DAI Z, ABOUKEILA H, ANSALONI L, et al. Nafion/PEG hybrid membrane for CO<sub>2</sub> separation: Effect of PEG on membrane micro-structure and performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 214: 67–77.
- [46] SANAEPUR H, AHMADI R, EBADI AMOOGHIN A, et al. A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly(ether-block-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 234–246.
- [47] AZIZI N, MAHDAVI H R, ISANEJAD M, et al. Effects of low and high molecular mass PEG incorporation into different types of poly(ether-b-amide) copolymers on the permeation properties of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> [J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 24(9): 141.
- [48] DAI Z, NOBLE R D, GIN D L, et al. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 497: 1–20.
- [49] GUO X, QIAO Z, LIU D, et al. Mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: Role of the third component [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(43): 24738–24759.
- [50] VU M T, LIN R, DIAO H, et al. Effect of ionic liquids (ILs) on MOFs/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117157.
- [51] HUANG G, ISFAHANI A P, MUCHTAR A, et al. Pebax/ionic liquid modified graphene oxide mixed matrix membranes for enhanced CO<sub>2</sub> capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 370–379.
- [52] RHYU S Y, CHO Y, KANG S W. Nanocomposite membranes consisting of poly(ethylene oxide)/ionic liquid/ZnO for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020(2019): 2–7.
- [53] LEE W G, KANG S W. Highly selective poly(ethylene oxide)/ionic liquid electrolyte membranes containing CrO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 312–317.
- [54] KAMBLE A R, PATEL C M, MURTHY Z V P. Polyethersulfone based MMMs with 2D materials and ionic liquid for CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> separation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 262: 110256.
- [55] DING S, LI X, DING S, et al. Ionic liquid-decorated nanocages for cooperative CO<sub>2</sub> transport in mixed matrix membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116539.
- [56] KALANTARI S, OMIDKHAH M, EBADI AMOOGHIN A, et al. Superior interfacial design in ternary mixed matrix membranes to enhance the CO<sub>2</sub> separation performance [J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100491.
- [57] YASMEEN I, ILYAS A, SHAMAIR Z, et al. Synergistic effects of highly selective ionic liquid confined in nanocages: Exploiting the three component mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 155: 123–132.
- [58] MA J, YING Y, GUO X, et al. Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal-organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7281–7288.
- [59] LOLOEI M, OMIDKHAH M, MOGHADASSI A, et al. Preparation and characterization of Matrimid® 5218 based binary and ternary mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 225–235.
- [60] MUHAMMAD R D, ISLAM A, HAMIDULLAH U, et al. Effect of alumina on the performance and characterization of cross-linked PVA/PEG600 blended membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 627–635.
- [61] AZIZI N, MOHAMMADI T, MOSAYEBI R. Synthesis of a new nanocomposite membrane (PEBAX-1074/PEG-400/TiO<sub>2</sub>) in order to separate CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> [J]. *Journal of*

- Natural Gas Science and Engineering, 2017, 37: 39–51.
- [62] YOON K W, KIM H, KANG Y S, et al. 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/zinc oxide composite membrane for high CO<sub>2</sub> separation performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 50–54.
- [63] IARIKOV D D, HACARLIOGLU P, OYAMA S T. Supported room temperature ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(1): 401–406.
- [64] SCHOTT J A, DO-THANH C, MAHURIN S M, et al. Supported bicyclic amidine ionic liquids as a potential CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 203–212.
- [65] KAROUSOS D S, LABROPOULOS A I, SAPALIDIS A, et al. Nanoporous ceramic supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> removal from flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 777–790.
- [66] LIU Z, LIU C, LI L, et al. CO<sub>2</sub> separation by supported ionic liquid membranes and prediction of separation performance [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 53: 79–84.
- [67] SHAMAIR Z, HABIB N, GILANI M A, et al. Theoretical and experimental investigation of CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> through supported ionic liquid membranes [J]. Applied Energy, 2020, 268: 115016.
- [68] LU P, LIU Y, ZHOU T, et al. Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) as two-dimensional membrane materials for gas and liquid separations [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 567: 89–103.
- [69] CHEN D, YING W, GUO Y, et al. Enhanced gas separation through nanoconfined ionic liquid in laminated MoS<sub>2</sub> membrane [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9(50): 44251–44257.
- [70] CHEN D, WANG W, YING W, et al. CO<sub>2</sub>-philic WS<sub>2</sub> laminated membranes with a nanoconfined ionic liquid [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16566–16573.
- [71] YING W, CAI J, ZHOU K, et al. Ionic liquid selectively facilitates CO<sub>2</sub> transport through graphene oxide membrane [J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 5385–5393.
- [72] YING W, HAN B, LIN H, et al. Laminated mica nanosheets supported ionic liquid membrane for CO<sub>2</sub> separation [J]. Nanotechnology, 2019, 30(38): 38570.
- [73] POLAT H M, ZEESHAN M, UZUN A, et al. Unlocking CO<sub>2</sub> separation performance of ionic liquid/CuBTC composites: Combining experiments with molecular simulations [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 1179–1189.
- [74] KARUNAKARAN M, VILLALOBOS L F, KUMAR M, et al. Graphene oxide doped ionic liquid ultrathin composite membranes for efficient CO<sub>2</sub> capture [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(2): 649–656.
- [75] ABDELRAHIM M Y M, MARTINS C F, NEVES L A, et al. Supported ionic liquid membranes immobilized with carbonic anhydrases for CO<sub>2</sub> transport at high temperatures [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 528: 225–230.
- [76] FU Y, JIANG Y B, DUNPHY D, et al. Ultra-thin enzymatic liquid membrane for CO<sub>2</sub> separation and capture [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1–12.

(本文责编:陆华)

#### 作者简介:

连少翰(1993—),男,河北邢台人,在读博士研究生,从事 CO<sub>2</sub>分离膜材料的研发工作(E-mail: shaohan\_lian@163.com)。

宋春风\*(1985—),男,河北承德人,教授,博士生导师,博士,从事大气污染控制、碳捕集与资源化技术的研发工作(E-mail: chunfeng.song@tju.edu.cn)。