

# Cu-Zn-Al 多金属氧化物杂化炭膜制备及气体分离性能

陆新元<sup>1</sup>, 庄殿铮<sup>2\*</sup>, 张 兵<sup>1\*</sup>, 江 园<sup>1</sup>, 王同华<sup>3</sup>, 宋恩军<sup>4</sup>

(1. 沈阳工业大学 石油化工学院, 辽阳 111003; 2. 沈阳工业大学 化工装备学院, 辽阳 111003;  
3. 大连理工大学 化工学院, 大连 116024; 4. 奥克控股集团股份有限公司, 辽阳 111003)

**摘要:** 以聚酰亚胺为前驱体, Cu-Zn-Al 多金属氧化物(CZA)为掺杂剂, 经成膜和炭化过程制备了气体分离杂化炭膜. 分别采用热重、红外光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜、能谱及氮吸附等技术对前驱体热稳定性、炭膜表面官能团、微观结构与形貌、掺杂剂分布及孔结构进行了表征. 考察了 CZA 含量对炭膜气体分离性能的影响. 结果显示, CZA 一定程度影响了前驱体热稳定性并使炭膜微观结构趋于致密; 改变 CZA 用量能有效调控炭膜的气体分离性能. 当 CZA 掺杂质量分数为 0.1% 时, 所制备的杂化炭膜分离性能最佳,  $H_2$  与  $O_2$  渗透系数分别达到 3746.15 与 610.15 Barrer,  $H_2/N_2$  与  $O_2/N_2$  的选择性分别为 42.8 和 7.0.

**关键词:** 聚酰亚胺; 掺杂剂; 炭膜; 气体分离性能

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0040-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.005

膜技术广泛应用于化工生产、资源利用、节能减排、医疗健康等诸多涉及  $H_2/N_2$ 、 $CO_2/N_2$ 、 $O_2/N_2$  等永久气体分离与净化的国计民生领域<sup>[1]</sup>. 然而, 由于常规聚合物膜材料存在渗透性低、耐热性差、机械强度低、寿命短等不足, 阻碍了更多应用领域的拓展<sup>[2]</sup>. 所以, 开发新型高性能膜材料势在必行. 炭膜是一种新型多孔无机膜, 不仅具有耐高温、耐腐蚀性等特点, 尤其对分子尺度相近的  $O_2/N_2$  等气体混合物具有优异的分性能.

但以单纯聚合物为前驱体所制得炭膜的两个分性能指标(渗透性与选择性)间存在着难以跨越的“相互制约”关系. 因此, 必须要依靠优化膜材料结构

与性能, 从根本上突破此限制. 通过向炭膜基体引入异质掺杂剂构筑杂化体系是一种既简便又有效的策略, 能显著优化膜基体微孔结构与气体分性能. 但此法往往只是针对某种特定气体有效, 通用性较差<sup>[3]</sup>. 为此, 本研究采用了  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  (CZA) 三金属复合物作为掺杂剂改性炭膜, 期望获得兼具  $H_2/N_2$  与  $O_2/N_2$  高效分性能. 其中,  $CuO$  对  $H_2$  有优先吸附性<sup>[4]</sup>;  $ZnO$  对  $H_2$  和  $O_2$  有较高的亲和力<sup>[5]</sup>;  $Al_2O_3$  能增强  $H_2$  表面扩散性<sup>[6]</sup>. 据此, 所制备的炭膜可望凭借三金属元素间协同作用, 大幅提高炭膜的相关分性能, 有助于拓展市场竞争力与应用场景.

收稿日期: 2024-08-12; 修改稿收到日期: 2024-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20906063); 辽宁省自然科学基金项目(2021-MS-238)

第一作者简介: 陆新元(1996-), 男, 辽宁阜新人, 硕士研究生, 研究方向为气体分离炭膜及应用. \* 通讯作者, 庄殿铮, E-mail: zdz81@163.com; 张 兵, E-mail: zhangbing@sut.edu.cn

引用本文: 陆新元, 庄殿铮, 张 兵, 等. Cu-Zn-Al 多金属氧化物杂化炭膜制备及气体分性能 [J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 40-47.

Citation: Lu X Y, Zhuang D Z, Zhang B, et al. Preparation and gas separation performance of Cu-Zn-Al multi-metal oxides hybrid carbon membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 40-47.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基-苯氧基)苯-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(6FAPB-CBDA)型聚酰胺酸(固体质量分数为15%的 $N,N$ -2-甲基乙酰胺溶液,辽宁奥克华辉新材料有限公司),3-水合硝酸铜(分析纯),6-水合硝酸锌(分析纯),9-水合硝酸铝(分析纯),无水碳酸钠(分析纯).按照文献[7],采用共沉淀法制备了Cu-Zn-Al(CZA)多金属氧化物,粒度小于150  $\mu\text{m}$ .

### 1.2 炭膜的制备

取适量6FAPB-CBDA型聚酰亚胺的预聚体聚酰胺酸溶液,加入占其质量分数为0.1%~1%的CZA粉末,经充分搅拌分散制得成膜液.脱泡后,在水平玻璃板上刮成均匀膜.随后,分别在60、100、200  $^{\circ}\text{C}$ 下各恒温干燥24 h.冷却至室温,取下固化并部分亚胺化的前驱体膜,并标记为PM- $x$ (PM表示前驱体膜, $x$ 为CZA质量分数).

最后,将所得前驱体膜裁剪为直径3 cm的圆片,水平放入炭化炉,在 $\text{N}_2$ 氛围(流量100 mL/min)下进行热解(以2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度从室温分别升至100、200、300及400  $^{\circ}\text{C}$ ,各恒温30 min;继续以1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至650  $^{\circ}\text{C}$ ,恒温60 min后,自然降至室温),最终得到厚度为60~80  $\mu\text{m}$ 的炭膜,记为CM- $x$ .

### 1.3 样品表征

采用TGA-4000型热重分析仪测定了前驱体膜的热稳定性.利用Bruke TENSOR II型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析了膜表面官能团.通过

RINT2000型X射线粉末衍射仪(XRD)测定了膜的微观结构.分别采用Hitachi TM-3000型扫描电镜(SEM)和ULTIM Max 65型能谱仪观察了炭膜的微观形貌和掺杂剂分布.采用ASAP2425型气体吸附分析仪测定了炭膜的吸附等温线与孔结构参数.采用恒压力变体积法[8]测定了炭膜在跨膜压差为0.02 MPa和温度为30  $^{\circ}\text{C}$ 时纯组分气体 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的渗透分离性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体膜热稳定性

图1是PM- $x$ 膜热失重(TG)和热失重速率(DTG)曲线.由图1可知,所有前驱体膜的热分解过程都包含3个主要失重阶段:室温~150  $^{\circ}\text{C}$ ,为水分和残余溶剂挥发;200~350  $^{\circ}\text{C}$ ,为膜内发生分子间或分子内亚胺化衍生水的脱除[9-10];400~650  $^{\circ}\text{C}$ ,为所生成聚酰亚胺主链官能团发生热分解,同时释放 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NO}_x$ 等气体[11].而当热解温度达650  $^{\circ}\text{C}$ 以上时TG曲线趋于平缓,表明热解反应基本完成,逐步形成了炭结构与孔结构[12].

另外,从图1(a)可见,PM-1%膜在800  $^{\circ}\text{C}$ 时失重超过了78%,比纯膜残碳量低了10%,这是由于嵌入的CZA削弱了前驱体分子链间内聚能[13],使热稳定性下降.由图1(b)可知,随前驱体膜中CZA含量增加,200~350  $^{\circ}\text{C}$ 区间DTG曲线变宽,并向高温偏移,也说明了CZA影响了前驱体膜内分子间或分子内的亚胺化程度.此外,400~650  $^{\circ}\text{C}$ 区间,DTG曲线向低温偏移,且随掺杂量增加更明显,表明CZA加剧了聚合物主链的热降解程度,将更倾向于形成致密的微观结构.

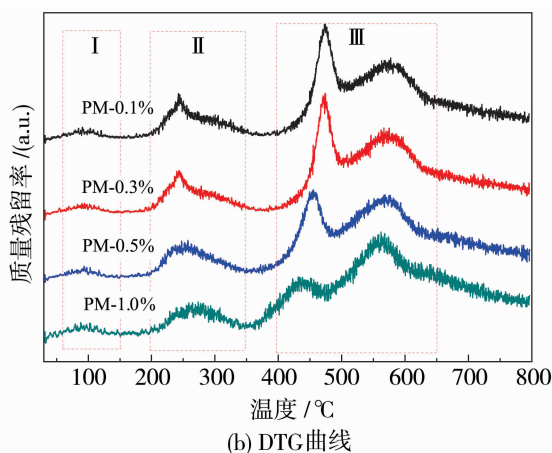
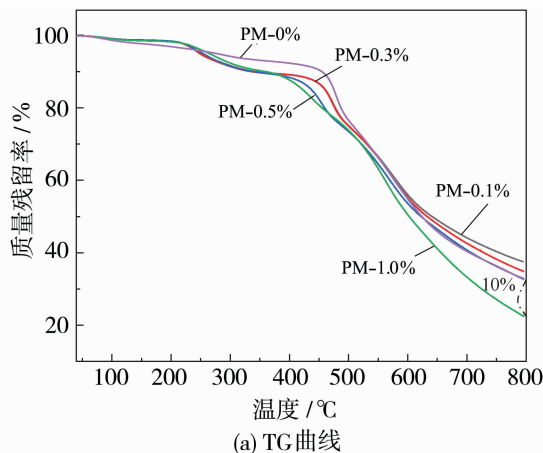


图1 前驱体膜的热失重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric analysis curves of precursors

2.2 膜的官能团演变

图 2 为膜样品的红外光谱图. 从图 2(a)可见, CZA 的特征峰有位于  $425\text{ cm}^{-1}$  处 CuO,  $480$  与  $836\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[14]</sup>, 及  $446\text{ cm}^{-1}$  处 ZnO 伸缩振动峰. 此外, 聚酰亚胺的特征峰有:  $\text{C}=\text{O}$  的不对称和对称伸缩振动( $1\,780$ 、 $1\,710\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,  $-\text{NH}_2$  的弯曲振动( $1\,610\text{ cm}^{-1}$ )及摇摆振动( $795\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动( $1\,380$ 、 $1\,325\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CF}_3$  中的  $\text{C}-\text{F}$  伸缩振动( $1\,160\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动( $1\,050\text{ cm}^{-1}$ ), 苯环骨架振动及环上氢的面外弯曲振动( $1\,231$ 、 $740\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[15]</sup>. 而  $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$  处较宽峰则是掺杂剂中结合水或环境中  $\text{H}_2\text{O}$  造成<sup>[16]</sup>.

另外, 从图 2(a)可知, 杂化前驱体膜的 FTIR 谱图中, 不仅有纯膜 PM-0% 所有特征峰, 也有显著的 CZA 特征峰, 说明杂化膜制备成功. 但随 CZA 掺

杂量增加, 峰强度减弱, 部分峰在  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  处几乎消失, 反映了 CZA 对膜内有机官能团振动的限制. 从图 2(b)可见, 炭膜中原聚酰亚胺的特征峰几乎都已消失, 表明相关官能团已分解, 同时演变成了类石墨化碳结构. 这与前面 TG 结论一致. 此外, 杂化炭膜在低波数附近的弯曲振动随掺杂量的增加而变强, 表明 CZA 掺杂剂经高温炭化后仍完好存在于膜基体中.

2.3 微观结构分析

如图 3(a)所示, 掺杂剂 CZA 在衍射角  $2\theta$  为  $35.5^\circ$ 、 $38.7^\circ$  和  $48.5^\circ$  等处出现了 CuO<sup>[17]</sup>,  $31.7^\circ$  和  $67.8^\circ$  处出现了 ZnO 特征峰<sup>[18]</sup>. 而由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量太小、高度分散及无定形结构等原因, 所以未出现明显  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特征峰<sup>[19]</sup>. 在 PM-0.3% 膜中只有  $35.5^\circ$  及  $38.7^\circ$  两处微弱 CZA 特征峰, 反映其在膜中分布均

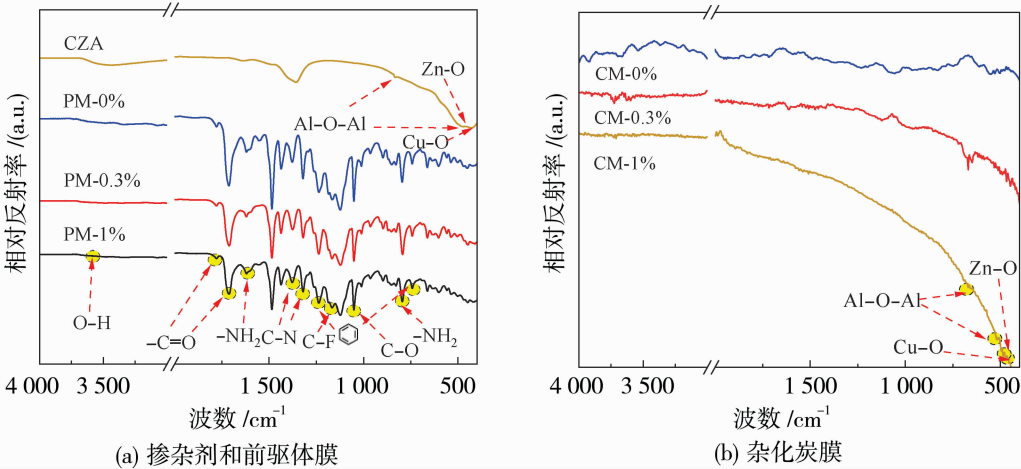


图 2 膜的 FTIR 图  
Fig. 2 FTIR spectra of membranes

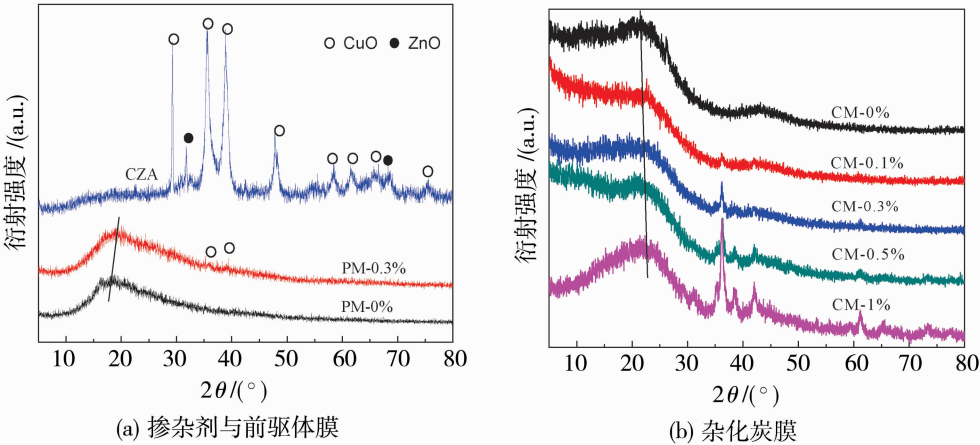


图 3 膜的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of membranes

匀而且含量很少. PM-0%与 PM-0.3%膜分别在 18.59°和 19.09°处出现象征聚合物无定型非晶结构特征峰. 根据 Bragg 公式,其  $d_{002}$  值分别为 0.476 9 和 0.464 5 nm,说明 CZA 的引入有效降低了聚合物分子链间距,使膜微观结构更紧凑<sup>[20]</sup>.

从图 3(b)可见,随 CZA 掺杂量提高,其在杂化炭膜中的特征衍射峰越发明显,且炭膜的(002)面衍射峰出现平移,对应  $d_{002}$  值分别为 0.417 6、0.400 5、0.395 4、0.393 3、0.391 6 nm 依次减小,表明 CZA 缩小了杂化炭膜的层间距,有利于促进形

成更致密的类石墨化结构. 这与上述 TG 及文献中所制备的杂化炭膜 XRD 分析结果一致<sup>[21-22]</sup>.

2.4 炭膜的微观形貌

图 4(a)~4(f)为杂化炭膜的表面与断面 SEM 图. 可知炭膜表面很致密,未见裂缝与针孔等缺陷. 另外,图中白色颗粒即为 CZA 掺杂剂<sup>[7]</sup>,从图 4(g) EDS 中可知,CZA 均匀分散在炭膜基体内,无明显团聚现象. 随 CZA 掺杂量增大,炭膜内 CZA 掺杂剂明显增多且更密集,因此势必会在一定程度上改变炭膜的微观结构与性能.

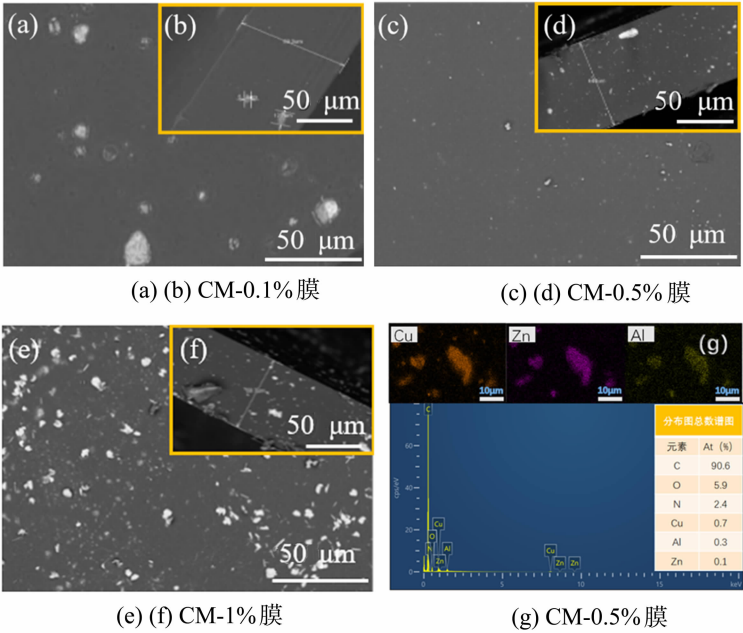


图 4 杂化炭膜的 SEM 与 EDS 图片  
Fig. 4 SEM and EDS images of hybrid carbon membranes

2.5 炭膜的孔结构

图 5 给出了炭膜的气体吸脱附等温线,表 1 给出了孔结构参数( $S_{BET}$ 、孔体积、平均孔径). 可知,3 个炭膜均呈典型微孔材料的 I 型等温曲线. 即在低相对压力下, $N_2$  吸附量急剧增加;而随压力升高,吸附量逐渐饱和,最后在高压力下孔道才逐渐填满<sup>[23]</sup>. 说明炭膜内含有大量的较大  $N_2$  分子不易扩散进入的微观孔隙结构,只有在较高压力下方能克服该扩散阻力,从而填充极小的微孔隙. 事实上,从未完全闭合的吸附-脱附曲线也证明了这点.

由表 1 可知,随 CZA 掺杂量增大,杂化炭膜的  $N_2$  吸附量、 $S_{BET}$  和孔体积降低,表明炭膜基体的微观结构趋于致密,这与前面的分析结果一致. 但同时增大的平均孔径,可能会对以分子筛分机理为主导的气体分离过程造成不利影响. 然而,由于所采用的

$N_2$  吸附技术不能完全反映极微孔等微孔隙全貌,造成测定的平均孔径比实际偏大<sup>[21]</sup>;尽管如此,在掺杂剂的优先吸附作用下,有望弥补上述矛盾,甚至同时提高气体的渗透性与选择性<sup>[22]</sup>.

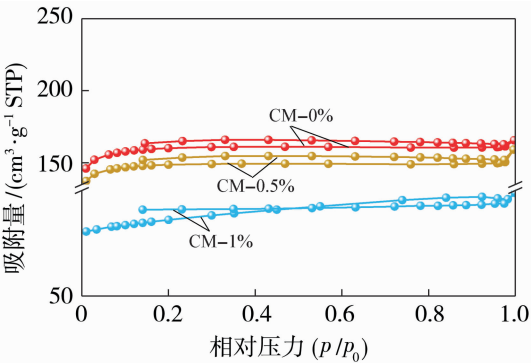


图 5 炭膜的氮气吸脱附等温线  
Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms



表 1 孔隙结构参数

Table 1 Porous structure parameters of carbon membranes

膜编号	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
CM-0%	618.53	0.25	2.34
CM-0.5%	575.13	0.24	3.45
CM-1%	326.22	0.15	14.51

2.6 气体分离性

表 2 给出了本工作及文献中典型聚酰亚胺及炭膜的气体分离性能数据<sup>[24-28]</sup>。由表 2 可知,本工作所制杂化炭膜的气体分离选择性优于绝大部分文献值,尤其是 H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 的渗透性更是远高于文献,甚至超出 1 个数量级。表明该掺杂剂显著改善了炭膜的分离性。另外,所制备炭膜的气体渗透性遵循 H<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> 顺序,恰与气体分子动力学直径呈相反关系,即 H<sub>2</sub>(0.298 nm),O<sub>2</sub>(0.346 nm),N<sub>2</sub>(0.364 nm),表明此炭膜渗透气体时为分子筛分机理主导。

表 2 膜样品气体分离性能的比较

Table 2 Comparison of the gas separation performance of membrane samples

膜基质	掺杂剂	渗透系数/Barrer			选择性		参考文献
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	
6FDA/BIDA 与 DAM 共聚型聚酰亚胺	—	238	37	9.0	26.4	4.1	[24]
APAF 与 HAB 共聚型聚酰亚胺	—	285	43	10	28.5	4.2	[25]
6FAP 型聚酰亚胺	—	271.4	46.6	11.45	23.7	4.1	[26]
炭膜	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	760	72	13	59	5.6	[27]
炭膜	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 581	196	31	51	6.3	[27]
炭膜	FeO	280	30	8.3	33.7	3.6	[28]
炭膜	MgO	110	5.5	4.4	25	1.25	[28]
炭膜	—	2 622.4	—	5.0	524.48	—	[31]
炭膜	—	1 638.91	70.29	32.93	49.8	2.1	本文
炭膜	CZA(0.1%)	3 746.15	610.15	87.60	42.8	7.0	本文
炭膜	CZA(0.3%)	1 725.31	446.47	73.30	23.5	6.1	本文
炭膜	CZA(0.5%)	1 151.70	615.21	100.92	11.4	6.1	本文
炭膜	CZA(1%)	—	—	722.90	—	—	本文

注:测试条件为跨膜压差 0.02 MPa,温度 30 ℃;1 Barrer=10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·s·cmHg)。

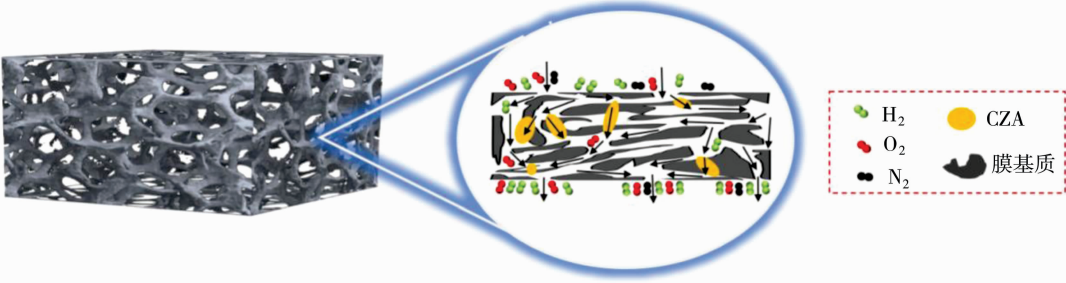


图 6 CZA 强化炭膜分离性的示意图

Fig. 6 Illustration of the intensified separation property of carbon membranes with CZA

与纯炭膜相比,CZA 杂化炭膜的气体渗透性显著提高。如图 6 所示,掺杂 CZA 能从两个方面强化气体渗透通过炭膜:一是 CZA 与炭膜间形成了大量有利气体渗透的界面孔隙结构;二是 CZA 中 CuO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 ZnO 分别强化了杂化炭膜对 H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 的表面吸附性及 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性<sup>[4-6]</sup>。另外,随 CZA 质量分数由 0.1% 提高到 0.5%,炭膜对 H<sub>2</sub> 渗透性单调下降,而对 O<sub>2</sub> 渗透性先降后升,这是由于当炭膜中 CZA 含量较低时,膜基体与 CZA 相界面形成的微孔结构与 CZA 表面扩散,促进气体渗透通过。但当 CZA 质量分数超过 0.3% 时,过多的掺杂剂会提高气体在膜内的扩散通道曲折度,延长了扩散路径,从而增大了扩散阻力,使炭膜气体渗透系数大幅降低<sup>[29]</sup>。此外,XRD 结果显示,CZA 掺杂使炭膜整体微结构趋于致密化,增大了渗透阻力,必然导致气体渗透性能降低。而当 CZA 掺杂量过高达 1% 时,大量掺杂剂在炭化过程中由于热膨胀,导致

粒间堆积在膜内产生大孔等缺陷,甚至出现裂缝,超出仪器测量范围,从而完全丧失了分离选择性<sup>[30]</sup>

## 2.7 分离性能综合评价

由于膜材料的渗透性与选择性间存在相互影响的“trade-off”关系,所以研究者普遍使用 Robeson 上限图来直观评价膜材料的综合分离性能。将现有数据与文献[24—28]进行比较,结果如图7所示。由

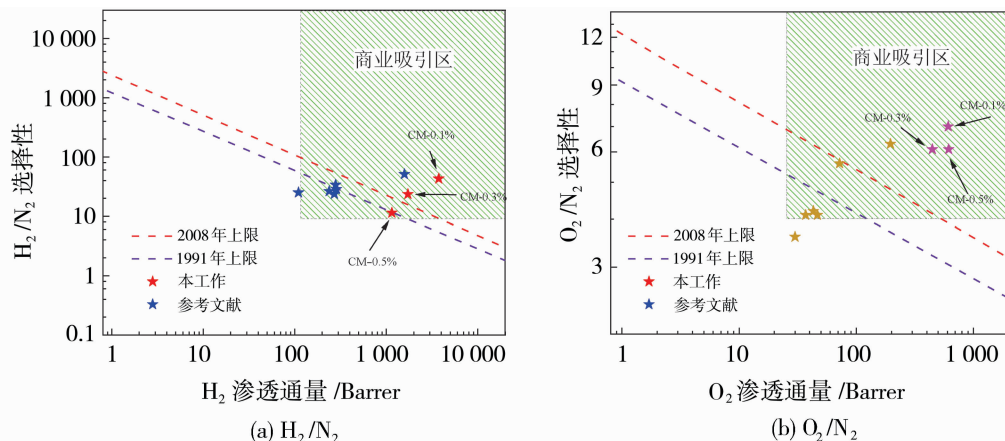


图7 Robeson 上限图

Fig. 7 Plots of Robeson's upper-bound

## 3 结论

通过以 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三金属复合物为掺杂剂、6FAPB-CBDA 型聚酰亚胺为前驱体制备了杂化炭膜。研究结果表明,CZA 的引入影响了前驱体热解进程,使炭膜微观结构趋于致密,同时为炭膜提供了更多的气体渗透孔隙及表面扩散通道,从而改善了炭膜的气体分离性能。当 CZA 质量分数为 0.1% 时,杂化炭膜的气体分离性能最佳:H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 渗透量分别可达 3 746.15 与 610.15 Barrer;H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性分别可达 42.8 与 7.0,远超 Robeson 上限,有望在新能源、炼厂气回收、合成氨、空分氧气等领域得到应用与发展。

## 参考文献:

- [1] Jiao K, Xuan J, Du Q, *et al.* Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Nature*, 2021, 595(7867): 361—369.
- [2] Liang C Z, Chung T S, Lai J Y. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production[J]. *Prog Polym Sci*, 2019, 97:101141.
- [3] Wang Y, Sheng L, Zhang X, *et al.* Hybrid carbon molecular sieve membranes having ordered Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8-

图7可见,本研究中通过 CZA 掺杂得到的杂化炭膜在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离性能方面远超文献报告值和 Robeson 上限,尤其是 CZA 质量分数为 0.1% 杂化炭膜的数据点最靠近右上角,显示出极高的商业前景价值和优异的气体分离性能。

总之,本工作所开发的 CZA 杂化炭膜极有望用于涉及 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 背景的诸多分离领域。

derived microporous structure for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 666: 121127.

- [4] Guo C, Li M, Guo W, *et al.* Quench-induced Cu-ZnO catalyst for hydrogen production from methanol steam reforming[J]. *Chem Eng J*, 2024, 486: 150331.
- [5] Lu M P, Chen C W, Lu M Y. Charge-separation kinetics of photoexcited oxygen vacancies in ZnO nanowire field-effect transistors [J]. *Phys Rev Appl*, 2016, 6 (5): 054018.
- [6] Tsai T, Lu Y, Fang J, *et al.* Ultrasound assistance in the sensitization and activation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports for improving the hydrogen separation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2024, 55: 1007—1016.
- [7] 汪尔文, 张 兵, 李欣明, 等. 催化炭膜制备及其强化甲醇水蒸气重整制氢反应[J]. *材料导报*, 2023, 37 (17): 256—260.
- [8] Zhang B, Dang X, Wu Y, *et al.* Structure and gas permeation of nanoporous carbon membranes based on RF resin/F-127 with variable catalysts[J]. *J Mater Res*, 2014, 29(23): 2881—2890.
- [9] 侯旻辰, 李 琳, 鲁云华, 等. 石墨烯/聚酰亚胺炭膜的制备及其气体分离性能[J]. *新型炭材料*, 2020, 35 (6): 762—768.

- [10] 张兵, 江园, 吴永红, 等. 高氢渗透分离性的沸石杂化支撑炭膜的制备[J]. 无机材料学报, 2016, 31(3): 257—262.
- [11] Zhang B, Wu Y, Lu Y, *et al.* Preparation and characterization of carbon and carbon/zeolite membranes from ODP-ODA type polyetherimide[J]. J Membr Sci, 2015, 474: 114—121.
- [12] Butnaru I, Varganici C D, Pinteala M, *et al.* Thermal decomposition of polyimides containing phosphine-oxide units[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2018, 134: 254—264.
- [13] Li C, Strachan A. Cohesive energy density and solubility parameter evolution during the curing of thermoset[J]. Polymer, 2018, 135: 162—170.
- [14] Gholizadeh Z, Aliannezhadi M, Ghominejad M, *et al.* High specific surface area  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by facile and low-cost co-precipitation method[J]. Sci Rep, 2023, 13(1): 6131.
- [15] Gu J, Zhang X, Bai Y, *et al.* ZSM-5 filled polyether block amide membranes for separating EA from aqueous solution by pervaporation[J]. Int J Polym Sci, 2013, 2013: 1—10.
- [16] Zhao J, Zhang G, Liu H, *et al.* Improved charge transfer and morphology on Ti-modified Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al catalyst enhance the activity for methanol steam reforming[J]. Int J Hydrogen Energ, 2022, 47(42): 18294—18304.
- [17] Baydir E, Aras Ö. The role of CO adsorption and CuO formation on the catalyst deactivation during the long-term performance evaluation of methanol steam reforming process for hydrogen production: Comparison of sono-coprecipitation and spray pyrolysis method[J]. Int J Hydrogen Energ, 2022, 47(91): 38594—38608.
- [18] Jia X, Zhang H, Ren B, *et al.* Fe-Ni-Ce-Zr-modified CuO-ZnO catalyst for methanol steam reforming[J]. J Energ Inst, 2023, 110: 101316.
- [19] Bagherzadeh S B, Haghighi M. Plasma-enhanced comparative hydrothermal and coprecipitation preparation of CuO/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming[J]. Energ Convers Manage, 2017, 142: 452—465.
- [20] 李欣明, 黄鹤鸣, 吴永红, 等. NaY沸石杂化炭膜的制备及气体分离性能的研究[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(3): 24—28.
- [21] Yang C, Zhang B, Zhang S, *et al.* Highly permeable and selective sepiolite hybrid mixed matrix carbon membranes supported on plate carbon substrates for gas separation[J]. Chem Eng Res Des, 2021, 174: 319—330.
- [22] Wang F, Zhang B, Liu S, *et al.* Investigation of the attapulgite hybrid carbon molecular sieving membranes for permanent gas separation[J]. Chem Eng Res Des, 2019, 151: 146—156.
- [23] Zhang B, Yang C, Liu S, *et al.* The positive/negative effects of bentonite on  $\text{O}_2/\text{N}_2$  permeation of carbon molecular sieving membranes[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 285: 142—149.
- [24] Xie W, Jiao Y, Cai Z, *et al.* Highly selective benzimidazole-based polyimide/ionic polyimide membranes for pure- and mixed-gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation[J]. Sep Purif Technol, 2022, 282: 120091.
- [25] Hu X, Lee W H, Bae J Y, *et al.* Thermally rearranged polybenzoxazole copolymers incorporating Tröger's base for high flux gas separation membranes[J]. J Membr Sci, 2020, 612: 118437.
- [26] Kong J, Liu J, Jia P, *et al.* Synergistic effect of thermal crosslinking and thermal rearrangement on free volume and gas separation properties of 6FDA based polyimide membranes studied by positron annihilation[J]. J Membr Sci, 2022, 645: 120163.
- [27] Yoshimune M, Fujiwara I, Suda H, *et al.* Gas transport properties of carbon molecular sieve membranes derived from metal containing sulfonated poly(phenylene oxide)[J]. Desalination, 2006, 193(1): 66—72.
- [28] Lie J A, Hägg M B. Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose[J]. Carbon, 2005, 43(12): 2600—2607.
- [29] Guo F, Xiao W, Ma C, *et al.* Constructing gas transmission pathways in two-dimensional composite material ZIF-8@BNNS mixed-matrix membranes to enhance  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  separation performance[J]. Membranes, 2023, 13(4): 444.
- [30] Sabantina L, Rodríguez-Cano M Á, Klöcker M, *et al.* Fixing PAN nanofiber mats during stabilization for carbonization and creating novel metal/carbon composites[J]. Polymers, 2018, 10(7): 735.
- [31] Hou M, Li L, Song J, *et al.* Polyimide-derived carbon molecular sieve membranes for high-efficient hydrogen purification: The development of a novel phthalide-containing polyimide precursor[J]. Sep Purif Technol, 2022, 301: 121982.

## Preparation and gas separation performance of Cu-Zn-Al multi-metal oxides hybrid carbon membranes

LU Xinyuan<sup>1</sup>, ZHUANG Dianzheng<sup>2</sup>, ZHANG Bing<sup>1</sup>, JIANG Yuan<sup>1</sup>,  
WANG Tonghua<sup>3</sup>, SONG Enjun<sup>4</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. School of Chemical Equipment, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

4. Oxiran Holding Group Co., Ltd., Liaoyang 111003, China)

**Abstract:** Hybrid carbon membranes for gas separation were prepared by the processes of membrane formation and carbonization using polyimide as precursor and Cu-Zn-Al (CZA) multi-metal oxides as dopant. The thermal stability of the precursors, surface functional groups, microstructure, micromorphology, surface element distribution and pore structure of carbon membranes were characterized by the techniques of thermogravimetry, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscope, energy spectroscopy and nitrogen adsorption analysis, respectively. The effect of the CZA content on the gas separation performance of carbon membranes was mainly investigated. The results showed that the introduction of CZA affected the thermal stability of the precursor to a certain extent and densified the microstructure of carbon membranes. The variation in changing the amount of CZA amount could effectively regulate the gas separation performance of the carbon membrane. The optimal separation performance of the prepared hybrid carbon membranes is achieved when the doping mass fraction of CZA was 0.1%, i. e.,  $H_2$  and  $O_2$  permeabilities could correspondingly reach to 3 746.15 and 610.15 Barrer, together with the selectivity of  $H_2/N_2$  and  $O_2/N_2$  being 42.8 and 7.0, respectively.

**Key words:** polyimide; doping agent; carbon membranes; gas separation performance

## 科研成果从“书架”走向“货架”——南京工业大学积极推动膜技术转化

“以前要要么是无机膜材料,要么是有机膜材料,我们团队全球首创了有机-无机复合膜材料!”近日,在南京工业大学(以下简称“南工大”)材料化学工程国家重点实验室,2023 年度国家科学技术进步奖二等奖项目“气体净化膜材料的创制及应用”主持人、该校化工学院教授金万勤介绍。

“瞧,这就是我们气体净化膜材料项目中的核心产品之一。”金万勤手握一根长约 80 cm、管壁均匀涂覆了有机膜材料的陶瓷管说,“从最初实验室里 5 cm 的样品到 80 cm 的产品,我们花了 10 年才实现气体净化膜材料从实验走向中试”。

2015 年,得益于南工大相关政策支持,气体净化膜材料启动了产业化工作,目前已在 200 余套工程中实现应用,累计处理工业气体超 3 000 亿  $m^3$ ,新增高附加值粉体和有机溶剂回收价值超 10 亿元。

从“书架”走向“货架”的,不只是气体净化膜材料。创建“研究所+专业孵化器”一体化科技成果转化新模式,打造市场化运行的孵化器“江苏膜科技产业园”……近年来,聚焦膜技术与膜产业应用,南工大巧织“膜网”,做足“膜文章”。

南工大校长蒋军成说,该校创新实行科技成果使用权、处置权和收益权“先确权、后转化”的模式,赋予成果完成人全部所有权,鼓励科研人员以职务科技成果作价入股或创办学科型公司,“做到依托一个优势学科,聚集一批人才团队,产出一批原创成果,孵化一批产业化公司,形成战略性新兴产业集聚”。

随着科技成果转化渠道的畅通,一项项南工大膜技术正实现“落地生花”。

“学校积极探索‘膜法+’产业发展方式,陶瓷膜、分子筛膜、水处理膜、气体净化膜、气血交换膜等膜材料及装备,目前已实现产业化,并在化工、医药、食品等行业‘大显身手’。”南工大副校长顾学红说,“一直以来,膜科学技术团队在中国工程院院士徐南平带领下,邢卫红、范益群等一批批科技工作者持续聚力攻关,不断开辟膜领域研究的新天地”。

未来,南工大将面向高端化学品、生命健康等领域,实施“组织科研+有组织成果转化”加强膜材料产业全链条布局,开辟零碳能源用膜材料及电池、节能减排型膜材料的创制与应用、生物医用膜及器件、膜法高纯化学品工艺与装备等膜材料领域新赛道。

“持续推动膜技术落地转化的同时,紧扣江苏打造具有全球影响力的产业科技创新中心的重大使命,学校将积极作为,通过实施‘创新链聚能、产业链赋能、人才链蓄能、制度链效能、生态链焕能’5 大计划和 25 项重点任务,不断提升产业科技创新能力。”南工大党委书记芮鸿岩表示。