

构建界面兼容的 Por-POF/PIM-1 混合基质膜 用于 CO₂/N₂ 高效分离

王晓楠, 倪 飞, 李海壮, 沈舒欣, 孙腾腾, 王康军*, 于广莉*

(沈阳化工大学 化学工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 混合基质膜(MMMs)在实现优异的 CO₂ 分离方面潜力很大,但其性能往往受到填料与基质之间界面兼容性差的限制. 本研究将卟啉基多孔有机框架(Por-POF)分散在可溶性的固有微孔聚合物(PIM-1)中,制备了一系列高渗透选择性 MMMs. Por-POF 的纯有机属性增强其与纯有机聚合物基质的相互作用,从而制备界面相容性良好的膜材料. 多孔的 Por-POF 可以增加膜的自由体积分数,提高了薄膜的渗透通量. 此外, Por-POF 孔壁上富集了大量氮,对 CO₂ 具有较强的吸附作用,从而提高 CO₂/N₂ 选择性. 气体渗透实验表明,与纯 PIM-1 膜相比, Por-POF/PIM-1 膜的 CO₂ 渗透通量和 CO₂/N₂ 选择性分别提高了 157% 和 64%. 本研究为合理设计和构建高性能的分离膜提供了一种独特的思路.

关键词: 混合基质膜; Por-POF; 界面相容性; CO₂ 分离

中图分类号: TQ050.4+3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0170-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.019

自 18 世纪工业革命以来,全球能源供应一直以化石燃料为主,导致二氧化碳(CO₂)排放量加剧,从而引发气候变暖、海平面上升等一系列环境问题^[1-2]. 在“双碳”背景下,寻求清洁 CO₂ 捕集技术引起了全球关注. 与低温蒸馏、吸收等传统的分离工艺相比,膜分离因易操作、占地面积小、环境友好、节能高效等特点,被认为是最有前途的气体分离技术^[3-5]. 膜材料是膜分离技术的基础和核心,渗透性和选择性是评价膜分离性能的 2 个重要指标. 过去几十年来,商业化的聚酰亚胺、聚砜等传统聚合物膜已被用于从混合气体中分离 CO₂. 然而,聚合物膜在气体渗透性和选择性之间存在博弈关系:高渗透性

通常伴随着低分离选择性,反之亦然,导致聚合物膜的分离性能普遍低于罗伯逊上限值^[6-7]. 因此,设计具有高渗透性和高选择性的膜材料极具挑战性.

混合基质膜(Mixed matrix membrane, MMMs)兼有聚合物的易加工性以及填充物优越的气体传输特性,被认为是一种先进的膜材料. 迄今为止,纳米填料包括沸石^[8]、氧化石墨烯^[9]、二氧化硅^[10]、纳米管^[11]、金属有机框架(MOFs)^[12-14] 和多孔有机框架(POFs)^[15-27]. 在众多填料中,POFs 凭借高比表面积、大的孔隙率、孔道结构多样性、独特的有机组分以及良好的化学稳定性等优势^[28],已被初步用于 MMMs 的制备. 例如, Yu 等^[15] 将 MAPDA

收稿日期: 2024-01-19; 修改稿收到日期: 2024-04-26

基金项目: 大学生创新创业训练项目(202210149011); 辽宁省博士启动基金项目(2022-BS-213); 国家自然科学基金项目(22208224)

第一作者简介: 王晓楠(2002-),女,辽宁省大连市人,本科生,主要研究方向为二氧化碳分离膜材料制备. * 通讯作者,王康军, E-mail: wangkj_dut@syuct.edu.cn; 于广莉, E-mail: yugl0507@163.com

引用本文: 王晓楠,倪 飞,李海壮,等. 构建界面兼容的 Por-POF/PIM-1 混合基质膜用于 CO₂/N₂ 高效分离[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 170-177.

Citation: Wang X N, Ni F, Li H Z, et al. Building interfacial compatible Por-POF/PIM-1 mixed-matrix membranes for efficient CO₂/N₂ separation [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 170-177.

掺入 PIM-1 基质中制备 MMMs. MAPDA 由于具有永久孔隙率和合适的孔径大小,显著提高了气体分离性能,CO₂ 渗透率为 7861.9 Barrer,CO₂/N₂ 分离指数为 23.9. Biswa 等^[26] 将 2 种不同孔径的 COFs(TpPa-1、TpBD)分别掺杂到 PBI-Bul 基质中,与 MOFs 填料相比,COFs 在聚合物基质中的负载量可高达 50%,且 TpPa-1@PBI-Bul 和 TpBD@PBI-Bul 的渗透通量较纯聚合物膜提高了约 7 倍. 尽管部分 POFs 被作为填充物用于混合基质膜构建,但是仍迫切需要合成具有高渗透选择性的 CO₂ 分离膜材料. 因此,本研究从材料角度出发,制备新型 POFs 混合基质膜材料,并探究其 CO₂ 分离性能.

固有微孔聚合物(PIMs)是一类新型的高分子材料,由于分子内存在刚性、扭曲的结构阻碍了聚合物链间的有效堆积,从而产生大量微孔,使得 PIMs 具有优异的气体透过性. 其中,PIM-1 因合成简单,成膜性能好,被认为是最典型、应用最广泛的膜材料之一. 笔者合成了卟啉基 Por-POF 纳米材料,并将其加入 PIM-1 聚合物中,制备 MMMs(命名为 Por-POF/PIM-1)用于 CO₂/N₂ 分离. Por-POF 是由吡咯与 4,4'-联苯二甲醛通过芳香亲电取代反应聚合而形成,吡咯单体衍生的富氮基团可以通过偶极-四极相互作用增强 Por-POF 对 CO₂ 的亲合力,从而促进 CO₂ 分子在 Por-POF/PIM-1 膜中选择性传输. 此外,高孔隙率和微孔结构的 Por-POF 具有优异的筛分能力,为小分子传输提供快速纳米通道. MMMs 不仅表现出优异的 CO₂ 渗透通量和良好的 CO₂/N₂ 选择性,而且扩展了卟啉基 Por-POF 在气体分离膜领域的应用.

1 实验部分

1.1 实验材料

吡咯(C₄H₅N)、4,4'-联苯二甲醛(C₁₄H₁₀O₂),阿拉丁试剂有限公司;5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺旋联吡啶(TTSBI)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),赛默飞世尔科技公司;无水碳酸钾(K₂CO₃),2,3,5,6-四氟对苯二腈(TFTPN),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;氯仿(CHCl₃),二氯甲烷、丙酮、冰醋酸,国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃、无水甲醇,天津市大茂化学试剂厂 CO₂、N₂、Ar、He,沈阳洪生气体有限公司.

1.2 Por-POF 的合成

首先,在 50 mL 双颈烧瓶中加入 0.3 g 4,4'-联苯二甲醛,然后将反应容器抽真空;随后通入氮气,反复循环 3 次;最后在氮气氛围下分别加入 0.1 mL 吡咯,30 mL 的冰醋酸和 0.3 g 无水氯化铁. 室温搅拌 6 h 后,将反应物转移到反应釜中,在 180 °C 烘箱中反应 72 h. 待冷却至室温,通过抽滤得到粗产品. 将粗产品分别用水、甲醇、四氢呋喃和二氯甲烷进行索式提取 24 h,以去除未反应的单体和无机盐. 最后,将产品在 85 °C 烘箱中干燥 8 h,命名为 Por-POF.

1.3 PIM-1 的合成

0.6 g TFTPN、1.0 g TTSBI 和 0.8 g K₂CO₃ 加入 100 mL 双颈烧瓶中,然后将反应容器抽真空,随后通入氮气,反复循环 3 次. 在氮气氛围下,向双颈烧瓶中注入 20 mL 无水 DMF,65 °C 油浴中反应 72 h. 待降至室温,用蒸馏水洗去无机盐催化剂,抽滤得到黄色粗产品. 再将粗产品分别用三氯甲烷溶解、甲醇沉淀,反复 3 次,最终得到高纯 PIM-1 黄色粉末.

1.4 Por-POF/PIM-1 膜的制备

采用溶液浇铸法制备混合基质膜,命名为 Por-POF/PIM-1-X (X = 8%、12% 和 16%),X 表示 Por-POF 在膜中的质量分数. 以 Por-POF/PIM-1-12 为例说明整个合成过程:0.088 g PIM-1 溶于 1.0 mL CHCl₃ 中,0.012 g Por-POF 分散在 1.2 mL CHCl₃ 中,然后将 Por-POF 溶液滴入 PIM-1 溶液,搅拌过夜得到均一混合液. 在浇铸前,将混合液超声处理去除气泡. 随后取 6~10 滴混和液滴涂在干净玻璃片(直径为 2 cm)上,溶剂完全挥发后,用少量去离子水将膜从玻璃片上剥离,最后储存在干燥器中. 通过改变 PIM-1 与 Por-POF 质量比,采用相同的工艺制备了其他不同 Por-POF 负载的 MMMs. 在所有薄膜中,Por-POF 和 PIM-1 总质量分数保持在 3.0%. 为了比较,采用相同的工艺制备了纯 PIM-1 膜,但没有后续 Por-POF 添加和分散步骤.

1.5 表征方法

利用扫描电子显微镜(SEM)表征纳米颗粒和膜的形貌、尺寸;利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征样品的官能团;利用 N₂ 吸附仪表征样品的孔结构,测试前,将样品在 120 °C 真空条件下脱气 10 h;利用固体核磁共振分析仪(NMR)表征样品的

化学结构;利用热重分析仪(TGA)表征样品的稳定性,测试条件:在空气氛围下以 10 ℃/min 升温速率从 30 ℃ 升至 800 ℃. 利用搭建的膜分离装置和气相色谱仪测试 Por-POF/PIM-1 膜的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性.

1.6 气体渗透性能测试

采用实验室自己搭建的气体分离装置测试薄膜对 CO₂/N₂ 的分离性能,步骤如下:将薄膜固定在自制的膜组件中,向膜组件的进料侧通入单组分气体(100 mL/min CO₂ 或 100 mL/min N₂)或者混合气体(50 mL/min CO₂ : 50 mL/min N₂),用针阀控制薄膜前后的压差,另一侧用氦气(120 mL/min)作为吹扫气,将渗透侧的气体带入色谱中在线检测气体成分. 根据公式(1)计算气体渗透通量:

$$P = \frac{F \times l}{\Delta p \times S} \tag{1}$$

式中: $P(\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$, 1.0 Barrer = $3.35 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 是 CO₂ 或 N₂ 的渗透通量, $F(\text{mol/s})$ 和 $\Delta p(\text{Pa})$ 分别是 CO₂ 或 N₂ 的

摩尔流量和压差, $l(\text{m})$ 和 $S(\text{m}^2)$ 分别是膜的厚度和面积.

根据公式(2)计算 CO₂/N₂ 选择性(α):

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \tag{2}$$

式中: P_i 和 P_j 分别是 CO₂、N₂ 渗透通量.

2 结果与讨论

2.1 Por-POF 的结构分析

图 1(a) 是 Por-POF 和 4,4'-联苯二甲醛的 FTIR 图谱. 与 4,4'-联苯二甲醛相比, Por-POF 中 1 689 cm⁻¹ 处的一 CHO 振动吸收峰消失, 并在 1 001 cm⁻¹ 处检测到新的铁卟啉(Fe-N)特征峰, 表明形成了卟啉环. 图 1(b) 是 Por-POF 的 ¹³C NMR 谱图. Por-POF 在 127.6 和 137.9 处的化学位移对应苯环上的碳原子(2 和 3), 110.0 和 154.3 处的化学位移对应卟啉环上的碳原子(1 和 4), 谱图中未显示出游离的醛基或吡咯碳对应的化学位移. FTIR 和 ¹³CNMR 结果证实吡咯和 4,4'-联苯二甲醛单体成

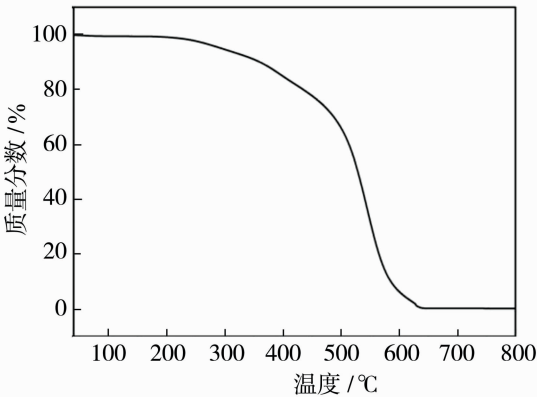
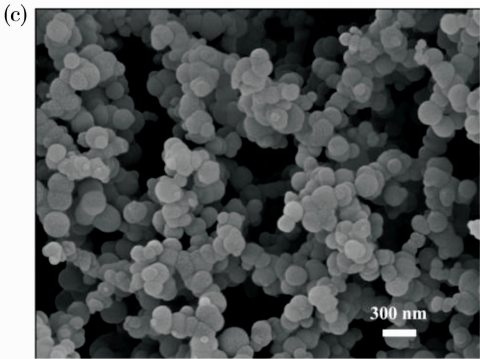
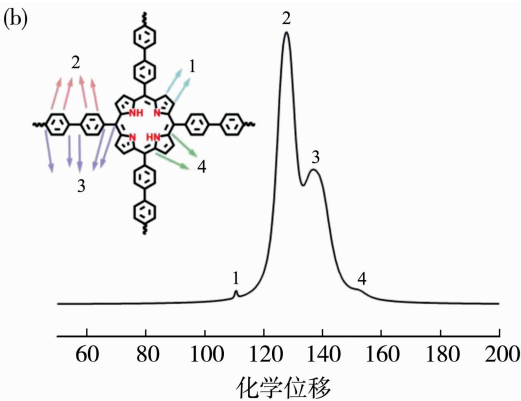
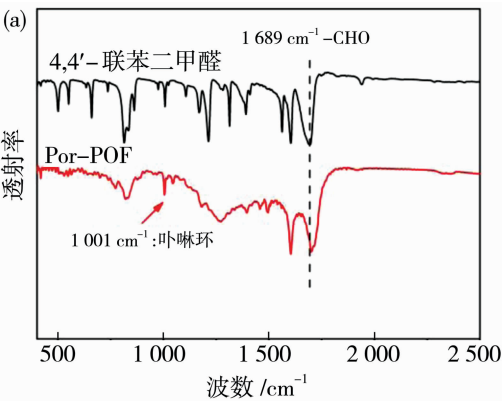


图 1 (a) Por-POF 和 4,4'-联苯二甲醛的 FTIR 图谱; Por-POF 的 (b) ¹³C 固体核磁共振谱图; (c) SEM 图和 (d) TG 图
Fig. 1 FTIR spectra of Por-POF and 4,4'-biphenyldicarboxaldehyde (a), ¹³C solid-state NMR spectrum (b), SEM image (c), and TG curve (d) of Por-POF

功聚合. 图 1(c)是 Por-POF 的 SEM 图. 从图中可以看出, Por-POF 呈球形, 尺寸大小均匀, 约为 200 nm; 均匀的纳米颗粒是制备无裂纹混合基质膜的良好填料. 采用热重法来评估 Por-POF 的热稳定性 [图 1(d)]. 从热重曲线可以看出, 250 °C 后材料开始发生失重, 归因于有机框架的坍塌, 说明 Por-POF 的热稳定性可达 250 °C.

通过 77 K N₂ 吸附-脱附等温线测定 Por-POF 的比表面积和孔隙率, 如图 2(a)所示, 在低压区 ($p/p_0 < 0.01$) 快速吸附 N₂, 表明 Por-POF 具有永久微孔性质. 在中压区 ($p/p_0 = 0.2 \sim 0.8$) 吸附量趋于稳定, 且吸附和脱附曲线重合, 说明 N₂ 吸附-脱附过程是完全可逆的. 在高压区 ($p/p_0 = 0.9 \sim 1.0$) 缓慢吸附 N₂, 可能是由于纳米颗粒间堆积产生的孔隙. 根据等温线, 计算出 Por-POF 的比表面积为 901 m²/g. 利用非定域密度泛函理论 (NLDFT) 计算孔容和孔径分布, Por-POF 的孔体

积为 0.49 cm³/g; 孔径分布较为集中, 主要分布在 1.0 nm [图 2(b)]. 高的比表面积和微孔结构可为小分子吸附、分离提供快速传质路径. 为了探究 Por-POF 对 CO₂ 的吸附性能, 测试了 273 K 和 298 K 下的 CO₂ 吸附等温线, 如图 2(c)所示, Por-POF 在 273 K 和 298 K 时的饱和吸附量分别为 69.9 和 47.5 cm³/g, 均高于 PIM-1 (273 K: 53.7 cm³/g; 298 K: 34.2 cm³/g), 说明 Por-POF 的引入可以提高 PIM-1 分离能力. 为了定量计算 Por-POF 对 CO₂ 的吸附亲和力, 基于 2 个温度 (273 K 和 298 K) 的单组分吸附等温线, 计算 CO₂ 吸附热 (Q_{st}). 在低 CO₂ 吸附量时, Por-POF 的 CO₂ 吸附热是 31.6 kJ/mol [图 2(d)]; 高的吸附量和吸附热说明 Por-POF 对 CO₂ 具有较强的亲和力. 超强的 CO₂ 吸附能力主要源于 Por-POF 骨架中含有丰富的碱性氮, 可以与酸性 CO₂ 分子发生强烈的相互作用.

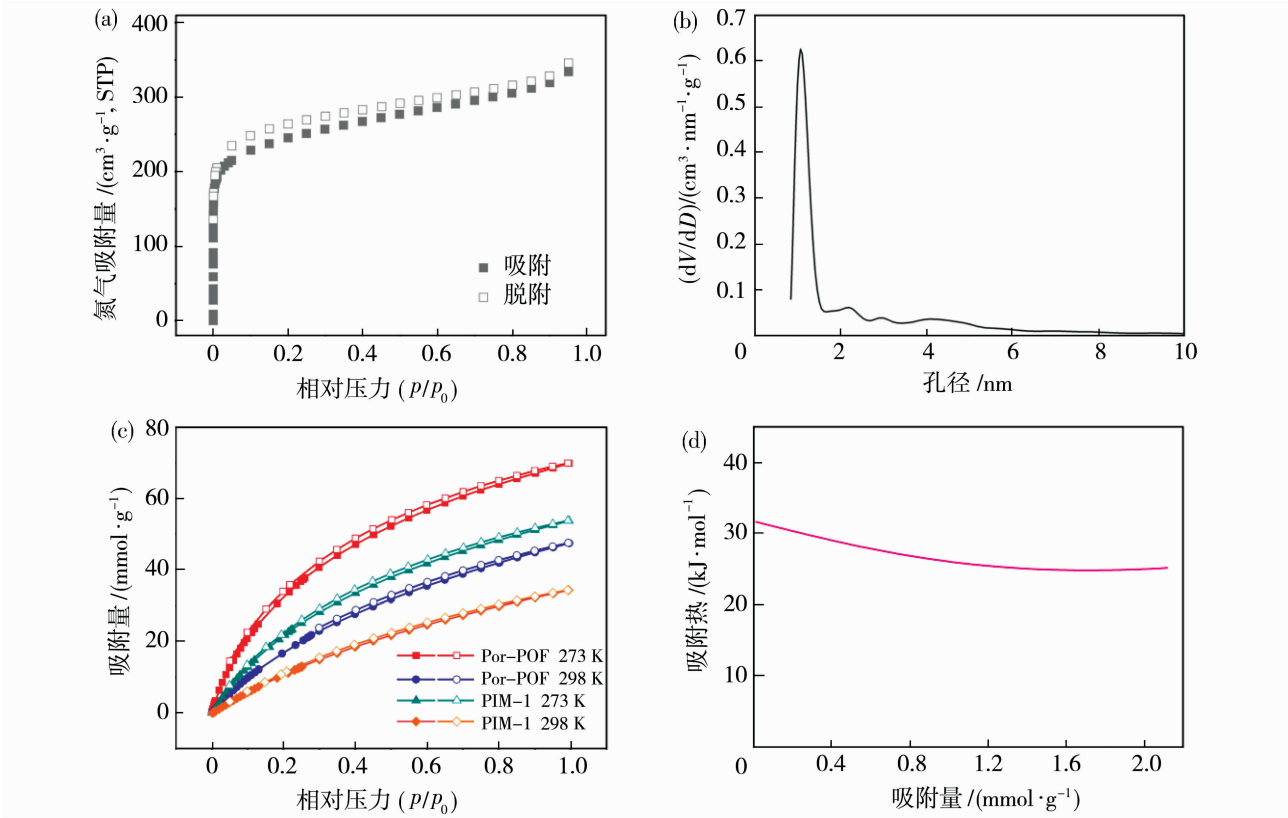
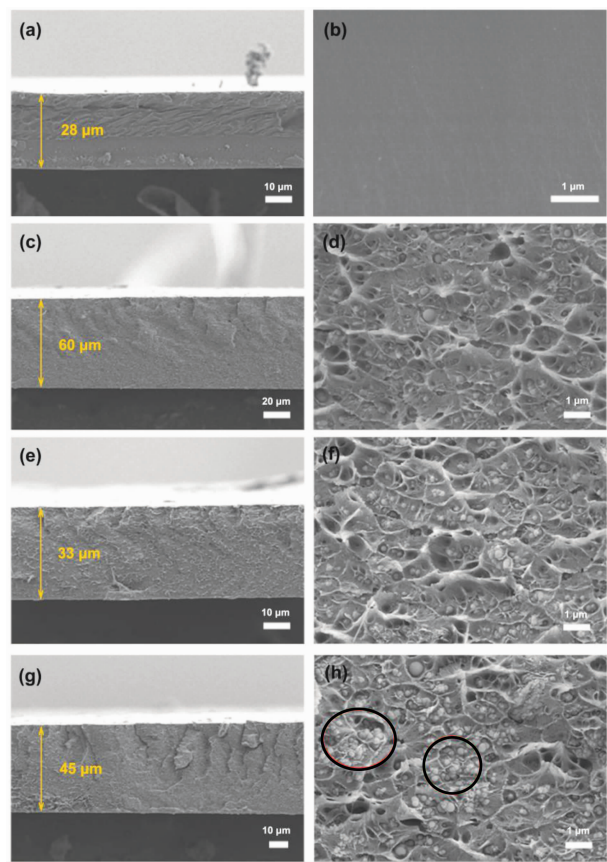


图 2 Por-POF 在 77 K 时的(a)N₂ 吸附-脱附等温曲线和(b)孔径分布曲线; (c)Por-POF 和 PIM-1 在 273 K 和 298 K 条件下的 CO₂ 吸附等温线和(d)Por-POF 的 CO₂ 吸附热

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of Por-POF at 77 K (a) and the corresponding pore size distribution curve (b); CO₂ adsorption-desorption isotherms of Por-POF and PIM-1 at 273 K and 298 K (c) and CO₂ isosteric heat of adsorption of Por-POF (d)

2.2 膜材料结构表征

PIM-1 是根据本课题组先前报道的方法合成的^[12]. GPC 结果表明, PIM-1 在有机溶剂中具有良好的溶解性, 分子量为 144 271 Da. 随后以 PIM-1 为基质, 不同担载量(8%、12%、16%)的 Por-POF 纳米颗粒为填料制备 MMMs. 图 3 为 PIM-1 和 Por-POF/PIM-1 MMMs 的截面 SEM 图. 与纯 PIM-1 膜[图 3(b)]不同, Por-POF/PIM-1 膜中观察到 Por-POF 纳米粒子和 PIM-1 基质两相[图 3(d)和 3(f)], Por-POF 均匀地嵌入在 PIM-1 基质中. 没有发现明显的孔洞和填料团聚现象, 表明 Por-POF 和 PIM-1 之间具有良好的界面相容性. 这种相容性源于 Por-POF 的超小尺寸, 以及与 PIM-1 基质相似的有机组分, 促使二者之间产出强相互作用. 当 Por-POF 的担载量达到 16% 时, 纳米颗粒倾向于聚集[图 3(h)中圆圈表示]而不是单独分散在膜中.



Por-POF 担载量/%:

(a), (b) 0; (c), (d) 8; (e), (f) 12; (g), (h) 16

图 3 Por-POF/PIM-1 膜的截面 SEM 图

Fig. 3 SEM side images of Por-POF/PIM-1 membranes

2.3 膜的气体渗透性能

在 25 ℃、0.2 MPa 条件下, 用等摩尔的 CO₂/N₂ 混合物评估薄膜的气体分离性能. 为了确保结果良好的再现性和可靠性, 每种薄膜至少重复测试 3 次. 如图 4 所示, 加入适量的 Por-POF 填料, 不仅可以提高 MMMs 的渗透通量, 还可以提高 CO₂/N₂ 选择性. 进一步证实了聚合物基质与纳米填料之间具有良好的相容性. 气体渗透性的增加可归因于多孔的三维有机框架填料, 为气体分子在膜内快速传输提供了路径. 同时, Por-POF 骨架中含有丰富的碱性氮, 可以与酸性 CO₂ 分子发生强烈的相互作用, 促使 Por-POF 优先吸附 CO₂ 分子并将其紧密堆积在孔道内壁, 从而提高了薄膜的 CO₂/N₂ 选择性. 当 Por-POF 担载量为 12% 时, 薄膜分离性能最佳, 其渗透通量为 6 840. 2(±66. 3) Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 42. 1(±1. 0). 然而, 过多的填料 (Por-POF 担载量 ≥ 16%) 会导致纳米粒子聚集而引起聚合物链段硬化, 一定程度上阻碍 CO₂ 扩散, 从而降低薄膜的 CO₂ 渗透通量和 CO₂/N₂ 选择性. SEM [图 3(f)] 结果与上述结论相一致.

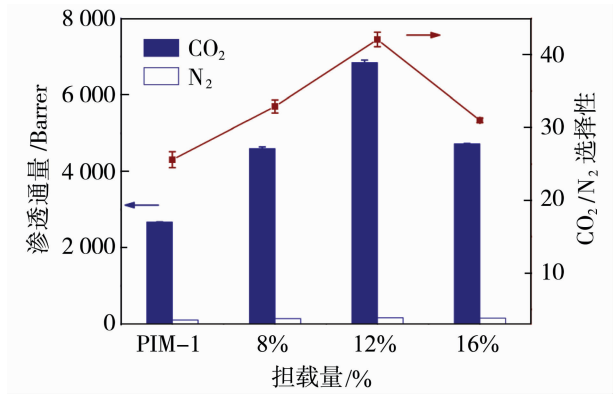


图 4 Por-POF 填料担载量对薄膜分离性能的影响(25 ℃、0.2 MPa)

Fig. 4 The effect of the Por-POF filler content on membrane separation performance (25 ℃, 0.2 MPa)

在 25 ℃、进料压力 0.2~0.36 MPa 条件下, 研究了压力对 Por-POF/PIM-1-12 膜分离性能的影响, 如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 随着压力的增加, 混合气体中 CO₂ 渗透通量从 6 840. 2 Barrer 增加到 7 126. 7 Barrer, N₂ 渗透通量从 162. 5 Barrer 到 213. 9 Barrer. 可能原因如下: (1) 随着压力增加, CO₂ 更容易使 PIM-1 链溶胀, 从而增加了渗透通量^[29]; (2) 加压可以增加气体在混合基质膜中的溶

解度,多孔的 PIM-1 和 Por-POF 可作为气体传输的通道,进而加快气体分子的扩散速率;(3) 在高压下 Por-POF 与 PIM-1 之间产生界面孔隙,会加快

气体分子的传输. N₂ 增加速率高于 CO₂, 因此 CO₂/N₂ 选择性略微下降,但仍保持较高数值(单组分气体:27.7~21.5;混合气体:42.1~33.3).

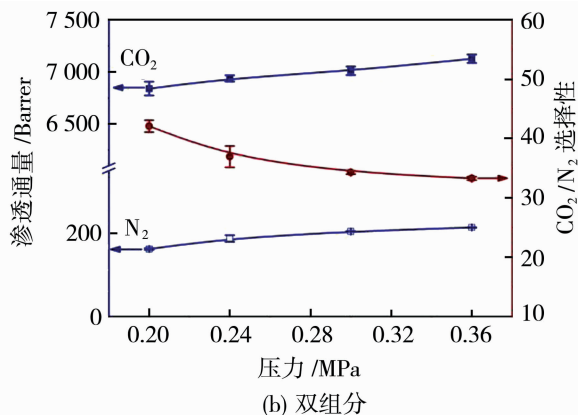
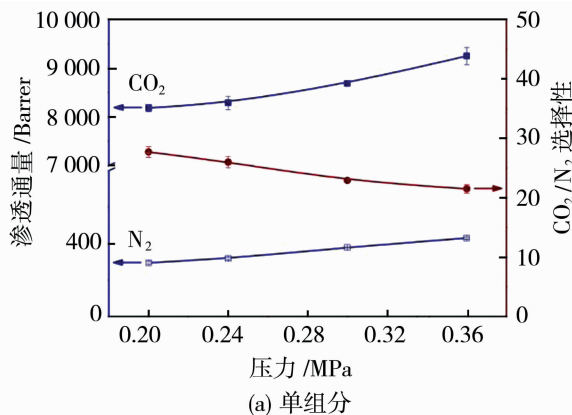


图5 Por-POF/PIM-1-12 在 25 ℃、0.2~0.36 MPa 压力范围内对分离性能的影响

Fig. 5 The effect of the pressure on Por-POF/PIM-1-12 membrane separation performance (25 ℃, 0.2–0.36 MPa)

通过二元气体混合物渗透实验,考察薄膜稳定性.图6是 CO₂、N₂ 渗透通量以及 CO₂/N₂ 选择性随时间的变化.在连续测试 65 h 内, Por-POF/PIM-1-12 膜的 CO₂ 渗透通量(~6 842.5 Barrer)和 CO₂/N₂ 分离指数(36.7~43.3)几乎没有大的波动,说明混合基质膜具有良好的耐久性.

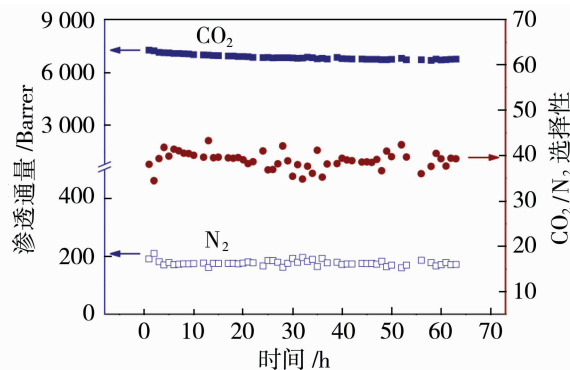


图6 Por-POF/PIM-1-12 膜

连续 65 h 的渗透性能测试(25 ℃、0.2 MPa)

Fig. 6 65 h continuous permeability performance test on Por-POF/PIM-1-12 membrane (25 ℃, 0.2 MPa)

3 结论

1) 通过芳香亲电取代反应成功合成尺寸大小约为 200 nm 的新型 Por-POF 材料.将 Por-POF 与 PIM-1 物理混合,制备了 Por-POF/PIM-1 膜.

2) 当 Por-POF 负载量为 12%、进料压力为 0.2 MPa 时,薄膜分离性能最优:CO₂ 渗透通量为

6 840.2 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 42.1.

3) 该膜具有良好的长期稳定性,使其在 CO₂ 分离领域具有广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] Wang C, Wu J, Cheng P F, *et al.* Nanocomposite polymer blend membrane molecularly re-engineered with 2D metal-organic framework nanosheets for efficient membrane CO₂ capture [J]. *J Membr Sci*, 2023, 685: 121950.
- [2] 任小峰,王永洪,张新儒,等.先进 CO₂ 分离膜中纳米通道的构建及调控进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(5): 31–35.
- [3] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532:435–437.
- [4] Wang H J, Wang M D, Liang X, *et al.* Organic molecular sieve membranes for chemical separations [J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50:5468.
- [5] 李成帅,舒震,史德青,等.基于 MOFs 的混合基质膜在气体分离方面的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(11):63–66.
- [6] Fan F X, Sun Y C, Zhao Q Z, *et al.* Fluorinated-cardo-based Co-polyimide membranes with enhanced selectivity for CO₂ separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 324:124511.
- [7] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. *J Membr Sci*, 2008, 320:390–400.

- [8] Dariush B, Nazila E, Mahdiah A. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review[J]. J Ind Eng Chem, 2013, 19:375—393.
- [9] Shen J, Zhang M C, Liu G P, *et al.* Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. AIChE J, 2016, 62(8):2843—2852.
- [10] Hu C C, Cheng P S, Chou S C, *et al.* Separation behavior of amorphous amino-modified silica nanoparticle/polyimide mixed matrix membranes for gas separation[J]. J Membr Sci, 2020, 595:117542.
- [11] Xin Q P, Gao Y J, Wu X Y, *et al.* Incorporating one-dimensional aminated titania nanotubes into sulfonated poly(ether ether ketone) membrane to construct CO₂-facilitated transport pathways for enhanced CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2015, 488:13—29.
- [12] Yu G L, Zou X Q, Sun L, *et al.* Constructing connected paths between UiO-66 and PIM-1 to improve membrane CO₂ separation with crystal-like gas selectivity[J]. Adv Mater, 2019, 31(15):1806853.
- [13] 魏以旺, 孙玉绣, 郭翔宇, 等. 烧结 ZIF-300/PSU6010 混合基质膜用于高效 CO₂ 分离[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(3):30—36.
- [14] 张逸娟, 宋春风, 连少翰, 等. 功能化 MOF 基混合基质膜微环境调控策略[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(1):165—173.
- [15] Yu G L, Li Y Q, Wang Z Y, *et al.* Mixed matrix membranes derived from nanoscale porous organic frameworks for permeable and selective CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2019, 591:117343.
- [16] Ma C H, Li X L, Zhang J, *et al.* Pyrazine-fused porous graphitic framework-based mixed matrix membranes for enhanced gas separations[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12:16922—16929.
- [17] Xin Q P, Zhang X H, Shao W, *et al.* COF-based MMMs with light-responsive properties generating unexpected surface segregation for efficient SO₂/N₂ separation[J]. J Membr Sci, 2023, 665:121109.
- [18] Dai G L, Zhang Q Q, Xiong S H, *et al.* Building interfacial compatible PIM-1-based mixed-matrix membranes with β -ketoenamine-linked COF fillers for effective CO₂/N₂ separation[J]. J Membr Sci, 2023, 676:121561.
- [19] Peng D L, Duan S F, Feng X Q, *et al.* Mixed-matrix membranes containing zero-dimension porphyrin-based complex for propylene/propane separation[J]. Sep Purif Technol, 2023, 314:123656.
- [20] Federico B, Elsa L, Geo P, *et al.* Hyper-cross-linked polymers with sulfur-based functionalities for the prevention of aging effects in PIM-1 mixed matrix membranes[J]. ACS Appl Polym Mater, 2023, 5:4011—4018.
- [21] 王绍宇, 马翰泽, 吴 洪, 等. 有机框架膜在气体分离中的研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(7):3488—3510.
- [22] Wu D Y, Hou R J, Yi C H, *et al.* Enhancing polyimide-based mixed matrix membranes performance for CO₂ separation containing PAF-1 and p-DCX[J]. Sep Purif Technol, 2021, 268:118677.
- [23] Laura R J, Mar L G, Marta I, *et al.* Effect of porous organic polymers in gas separation properties of polycarbonate based mixed matrix membranes[J]. J Membr Sci, 2021, 619:118795.
- [24] 刘 威, 徐之薇, 王 睿, 等. 多孔有机框架材料在真菌毒素分离富集与检测中的研究进展[J]. 色谱, 2023, 41(10):891—900.
- [25] Zhang S H, Liu J L, Jiang S S, *et al.* Mixed monomer derived porous aromatic frameworks with superior membrane performance for CO₂ capture[J]. J Membr Sci, 2021, 632:119372.
- [26] Biswal B P, Chaudhari H D, Banerjee R, *et al.* Chemically stable covalent organic framework(COF)-polybenzimidazole hybrid membranes: Enhanced gas separation through pore modulation[J]. Chem Eur J, 2016, 22:4695—4699.
- [27] Gao X, Zou X, Q Ma H P, *et al.* Highly selective and permeable porous organic framework membrane for CO₂ capture[J]. Adv Mater, 2014, 26:3644—3648.
- [28] Zhang S H, Yang Q, Wang C, *et al.* Porous organic frameworks: Advanced materials in analytical chemistry[J]. Adv Sci, 2018, 5(12):1801116.
- [29] Yi S L, Ghanem B, Liu Y, *et al.* Ultrasensitive glassy polymer membranes with unprecedented performance for energy-efficient sour gas separation[J]. Sci Adv, 2019, 5: eaaw5459.

Building interfacial compatible Por-POF/PIM-1 mixed matrix membranes for efficient CO₂/N₂ separation

WANG Xiaonan, NI Fei, LI Haizhuang, SHEN Shuxin,
SUN Tengpeng, WANG Kangjun, YU Guangli

(School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142, China)

Abstract: Mixed matrix membranes (MMMs) have great potential to achieve excellent CO₂ separation, while their performances are often limited by poor interfacial compatibility between fillers and matrix. Here, a rational design and facile construction of highly permeable MMMs is presented by dispersing porphyrin based porous organic framework (Por-POF) within solution-processable polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). The pure organic nature of Por-POF enhances its interaction with the pure organic polymer matrixes, leading to good interfacial compatibility in the resultant MMMs. Porous Por-POF fillers can increase the membrane fractional free volume that enhances the membrane gas permeability. Besides, Por-POF exhibits enriched nitrogen in its pore walls that has a strong adsorption effect on CO₂, thus achieving higher CO₂/N₂ selectivity. Gas permeations demonstrate that CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity for Por-POF/PIM-1 increased by 157% and 64%, respectively, compared with pure PIM-1. This study will further bring unique insights for the rational design and construction of high performances separation membranes.

Key words: mixed matrix membranes; Por-POF; interfacial compatibility; CO₂ separation

新型渗透膜利用湿度差捕获二氧化碳

科技日报 7 月 24 日讯:据最新一期《自然·能源》杂志报道,来自英国和新西兰的国际研究团队开发出一种新型膜技术,能够有效利用湿度差捕获二氧化碳(CO₂)。这种直接空气捕获技术为实现气候目标提供了极具前景的解决方案。

分离过程深刻影响着现代生活的方方面面。从人们吃的食物、药物,到汽车中的燃料或电池,人们使用的大多数产品都经过了多个分离过程。在迈向循环经济的世界中,直接从空气捕获某种成分的分离技术将变得更加关键,被认为是“改变世界的化学分离技术”之一。但是,由于 CO₂ 在空气中的浓度较低,约为 0.04%,因此从空气中分离 CO₂ 非常具有挑战性。

研究人员表示,CO₂ 分离困难主要有两个原因:一是浓度低导致与 CO₂ 发生化学反应的速度非常慢,二是 CO₂ 浓缩需要消耗大量能量。

此次,研究团队通过新型膜技术解决了这两个难题。他们测试了一种 CO₂ 渗透膜,并使膜具有不同的湿度。当膜输出侧的湿度较高时,膜自发地将 CO₂ 泵入输出流中。这种膜能利用自然的湿度差异作为从空气中泵出 CO₂ 的动力;同时,水的存在还加快了 CO₂ 通过膜的传输速度,解决了动力学难题。

借助 X 射线微计算机断层扫描技术,研究人员能够精确地观测到膜的结构细节,进而将这种膜与其他几种先进膜的性能进行比较。此外,他们还在分子尺度上模拟膜中发生的过程,确定了膜内独特的“载体”,这种载体可同时传输 CO₂ 和水。

研究人员表示,他们展示了第一种能够从空气中捕获 CO₂ 并提高其浓度的合成膜,并且无需热量或压力等传统能量输入。