

基于铝离子配位构筑超分子聚合物网络膜 及其 H₂/CO₂ 分离性能

周子豪, 何悦, 董亮亮, 张春芳, 白云翔*

(江南大学 合成与生物胶体教育部重点实验室 化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 基于铝离子和芳醚型聚苯并咪唑(OPBI)之间的配位交联反应,通过膜浸泡法制备了 OPBI-Al³⁺膜。研究了水溶液中 Al³⁺的浓度对膜物理化学性能及其 H₂/CO₂ 分离性能的影响。研究表明:OPBI链段上咪唑环的—N—可以与水溶液中的 Al³⁺发生配位交联反应,形成致密的交联结构。随着水溶液中 Al³⁺浓度的增加,OPBI-Al³⁺膜的凝胶含量、交联度以及密度先增加随后几乎不再变化。当 Al³⁺浓度为 8.44×10⁻² mol/L时,在 35℃下,OPBI-Al³⁺-8.44膜的 H₂ 渗透率为 2.79 Barrer,略低于纯 OPBI膜,而 H₂/CO₂ 分离选择性达到了 23.60,比纯膜提高了 438.81%,分离性能突破了 2008 年的 Robeson 上限。

关键词: 芳醚型聚苯并咪唑; 配位交联反应; 膜; H₂/CO₂ 分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0118-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.012

随着工业规模的发展,人类对能源的需求也不断增加,H₂作为一种清洁能源已经成为目前研究的热点^[1-2]。当前大部分的 H₂ 主要来源于灰氢,即利用化石燃料的蒸汽重整或者煤气化来生产氢气,这一过程中主要副产物是 CO₂,其在粗氢气中占比为 20%~40%(体积分数),因此 H₂/CO₂ 的分离是氢气生产中必不可少的重要环节^[2-4]。目前 H₂/CO₂ 的分离方法主要有变压吸附(PSA)、低温蒸馏、膜分离等,其中膜分离具有节能、环境友好、操作简单等优点,被认为是极具发展前景的氢气纯化方法^[5]。聚合物膜材料则具有出色的加工性能和易于放大的特点,更易于工业化应用。目前广泛研究的 H₂/CO₂ 分离膜材料主要有聚酰亚胺(PI)、聚苯并咪唑

(PBI)、乙基纤维素^[6]、聚醚砜^[7]、聚(甲基丙烯酸甲酯)^[8]等。

聚苯并咪唑及其衍生物具有刚性的主链结构以及高热稳定性,是在高温环境下 H₂/CO₂ 分离极具潜力的一种聚合物^[9-11]。但 PBI 在 H₂/CO₂ 分离方面仍面临着挑战:即 H₂/CO₂ 选择性和 H₂ 渗透系数都不够高^[12-14]。为改善 PBI 膜的分离性能,研究人员进行了大量的研究,主要包括改变主链化学结构、掺杂纳米粒子或小分子、聚合物共混、交联改性等。例如 Kumbharkar 等^[15]将含有六氟异丙基和叔丁基的芳香族二羧酸(HFA、BuI)与 3,3'-二氨基联苯胺(DAB)反应合成了 PBI-HFA、PBI-BuI,得到的膜气体渗透系数大幅度增加,但是气体分离选

收稿日期: 2025-01-08; 修改稿收到日期: 2025-04-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075107)

第一作者简介: 周子豪(2000-),男,湖北荆州人,硕士生,主要从事气体分离膜的研究。* 通讯作者, E-mail: 8292900165@jiangnan.edu.cn

引用本文: 周子豪,何悦,董亮亮,等.基于铝离子配位构筑超分子聚合物网络膜及其 H₂/CO₂ 分离性能[J].膜科学与技术,2025,45(3):118-126.

Citation: Zhou Z H, He Y, Dong L L, et al. Construction of supramolecular polymer network membrane based on aluminum ion coordination and its H₂/CO₂ separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 118-126.

择性则略微降低;Yang 等^[16-17]将 ZIF-7 或 ZIF-8 添加到 PBI 中得到的混合基质膜,其 H₂ 渗透系数得到了显著提升,但缺点是选择性不够高;相比之下,Hosseini 等^[18]利用氢键作用制备了 PBI 的聚合物共混膜用于分离 H₂/CO₂,在 35 °C 下,所制备的膜材料 H₂ 渗透系数为 5.47 Barrer, H₂/CO₂ 理想选择性为 9.43;Jiao 等^[19]以 1,3,5-苯三甲酰三氯(TMC)为交联剂,利用化学键对主链上含有三蝶烯的 PBI 膜进行化学交联,显著提高了在高压下该膜的抗塑化能力;Hu 等^[20]利用钚离子和镍离子与 PBI 链段的咪唑环配位交联成功制备了超分子聚合物网络膜,并用于分离 H₂/CO₂,分离选择性提高到 15,渗透率为 62 Barrer,该方法操作简单,易于工业化应用。然而,上述超分子聚合物网络膜的制备过程中所用到的贵金属钚和重金属镍,成本较高或有一定毒性,同时用到丙酮等有机溶剂,也需要回收。铝元素在地壳中的含量仅次于氧和硅元素,是地壳中含量最丰富的金属元素,毒性也较低,铝离子具有外层电子空轨道,理论上也能与咪唑环进行配位;此外,以水作为溶剂更加环保。

基于此,笔者利用铝离子和芳醚型聚苯并咪唑(OPBI)进行配位交联反应,并以水为介质,通过膜浸泡法制备 OPBI-Al³⁺ 超分子聚合物网络膜并用于 H₂/CO₂ 分离。通过 IR、XPS、XRD、TGA 等表征手段以及机械性能测试,研究了硝酸铝掺杂量对 OPBI 膜理化性质的影响,以及温度对膜气体渗透性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

芳醚型聚苯并咪唑(OPBI),分子量 40 000,中科能源材料科技(大连)有限公司;硝酸铝、正庚烷、N,N-二甲基乙酰胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 OPBI-Al³⁺ 膜的制备

将 OPBI 粉末溶解在 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中制备得到质量分数为 9%的铸膜液。将铸膜液浇铸在玻璃板上刮膜,之后放入烘箱中,50 °C 干燥 24 h 后升温至 150 °C 干燥 24 h 得到 OPBI 膜。将制备好的 OPBI 纯膜放置到配好的 50 °C 硝酸铝水溶液中 24 h,取出,用去离子水冲洗三遍,然后在去离子水中浸泡 2 h,取出,放入真空烘箱内 50 °C 烘干 24 h 得到 OPBI-Al³⁺ 膜。

1.3 膜的结构表征

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet 6700 型)表征膜的化学结构;采用 X 射线多功能光电子能谱仪(ESCALAB Qxi 型)对膜元素含量进行分析;采用热重分析仪(TGA2 型)表征膜的热稳定性;采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance 型)分析膜的链间距;采用微机控制电子万能试验机(MTS E44.304 型)测试膜的机械性能。

测定 OPBI-Al³⁺ 膜的凝胶含量^[21]:首先,取部分 OPBI-Al³⁺ 膜干燥,称重,得到质量 m_1 (g);然后,再将薄膜浸入 60 °C 的 DMAc 中 48 h;将不溶物取出,在 120 °C 下真空干燥 48 h,称重,质量记为 m_{gel} (g)。凝胶质量分数 (ω_{gel} , %) 通过公式(1)计算:

$$\omega_{\text{gel}} = \frac{m_{\text{gel}}}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

聚合物中的交联度可以使用交联点之间聚合物链的平均分子量(M_c)来表征,通过公式(2)计算:

$$M_c = \frac{M_{\text{OPBI}}}{x} \quad (2)$$

式中: M_{OPBI} 是 OPBI 重复单元的分子量; x 为金属盐的掺杂度,可用公式(3)计算 x :

$$x = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times \frac{M_{\text{OPBI}}}{M_{\text{metal salt}}} \quad (3)$$

式中: $m_1 - m_0$ 是金属离子配位交联引起的质量增加值,g; $M_{\text{metal salt}}$ 是所用金属盐的摩尔质量,g/mol。

采用基于阿基米德原理的方法测定膜样品的密度,并通过计算得出自由体积。使用附温比重瓶(SDA9230048)在 25 °C 下测定聚合物膜样品的密度(ρ),计算如公式(4):

$$\rho = \frac{m_a \rho_0}{m_b + m_a - m_c} \quad (4)$$

式中: m_a 为待测膜样品的质量,g; m_b 为注满正庚烷的比重瓶质量,g; m_c 为膜样品放入注满正庚烷的比重瓶后的质量总和,g; ρ_0 为正庚烷的密度,g/cm³。使用公式(5)计算自由体积(FFV):

$$\text{FFV} = \frac{V - 1.3V_w}{V} = 1 - 1.3 \frac{V_w \rho}{M_m} \quad (5)$$

式中:FFV 为膜样品的自由体积; V 为膜样品的体积,cm³/mol; V_w 为膜样品的范德华体积,cm³/mol; ρ 为膜样品的密度,g/cm³; M_m 为膜样品的摩尔质量,g/mol。

1.4 膜的气体渗透性能

通过恒体积变压法测定膜对纯 H₂ 和 CO₂ 的渗

透率,测试膜上游压力为 0.5 MPa,气体渗透系数 P 和 H_2/CO_2 选择性(α)可由公式(6)、(7)计算:

$$P = \frac{Q}{At} \times \frac{l}{\Delta p} \quad (6)$$

$$\alpha_{H_2/CO_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} \quad (7)$$

式中: P 为气体渗透系数, Barrer [$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; Q 为单位时间内的气体渗透量, cm^3 ; A 为膜的有效膜面积, cm^2 ; l 为膜厚, cm ; Δp 为膜的上下游压力差, cmHg 。

2 结果与讨论

2.1 OPBI- Al^{3+} 膜的制备

图 1(a)为 OPBI 与 Al^{3+} 的反应示意图。OPBI- Al^{3+} 膜通过固态配位交联法制得, Al^{3+} 与咪唑环上的 $=N-$ 通过配位键将 OPBI 链段相互连接, 形成如图所示的膜内部结构示意图。图 1(b)为反应前 OPBI 纯膜的光学照片, 可以看到膜表面光滑。经过 Al^{3+} 配位交联后的膜如图 1(c)所示, OPBI- Al^{3+} 膜的形态并无明显差异, 膜表面依旧保持光滑平整。图 1(d)为 OPBI 和 OPBI- Al^{3+} 膜的筛分机理示意图, 可以看到, 交联前 OPBI 膜的链段之间较为疏松, 在经过 Al^{3+} 配位交联后, OPBI- Al^{3+} 膜的链段变得更加致密, 具有更好的筛分性能。

图 2(a)为 OPBI 和 OPBI- Al^{3+} 膜的 ATR-

FTIR图。图中 1624 cm^{-1} 为咪唑环上的 $C=N$ 伸缩振动, 1489 cm^{-1} 为苯并咪唑面内环振动, 1284 cm^{-1} 为咪唑环上的 $C-N$ 伸缩振动。此外, 1600 cm^{-1} 为苯环上 $C=C$ 伸缩振动, 1240 和 1171 cm^{-1} 为 $C-O-C$ 键的伸缩振动。经过 Al^{3+} 配位交联之后, OPBI 咪唑环上的 $C=N$ 双键向高波数偏移, 从配位前的 1624 cm^{-1} 移动到了配位后的 1629 cm^{-1} 处, 证实了 Al^{3+} 与咪唑环的反应。此外, 1600 和 1240 和 1171 cm^{-1} 处的分子骨架特征峰在配位交联反应后明显变宽, 这可能是由于相邻近的两个 OPBI 分子结构单元上的咪唑环和同一个 Al^{3+} 发生配位反应, 导致两个结构单元间的键长增加, 吸收峰发生了位移, 说明了金属-聚合物交联网络的形成^[22]。

图 2(b)为 OPBI 和 OPBI- Al^{3+} 膜的热重分析曲线。TGA 曲线代表的是膜材料在该温度下的相对质量, DTG 曲线则表示膜材料在该温度下的相对质量损失。可以发现, 纯 OPBI 膜和 OPBI- Al^{3+} 膜材料的热失重趋势一致。除了在初始阶段膜的溶剂和吸附的水分挥发引起的质量损失外, 所有样品在高达 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时都是热稳定的, 说明 OPBI- Al^{3+} 膜可用于高温下的 H_2/CO_2 的分离。在 $220 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现的质量损失, 可能是由于 OPBI 产品中的杂质降解引起的。在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 出现了热损失的大峰, 说明膜材料出现明显的质量损失, 反映了 OPBI 主

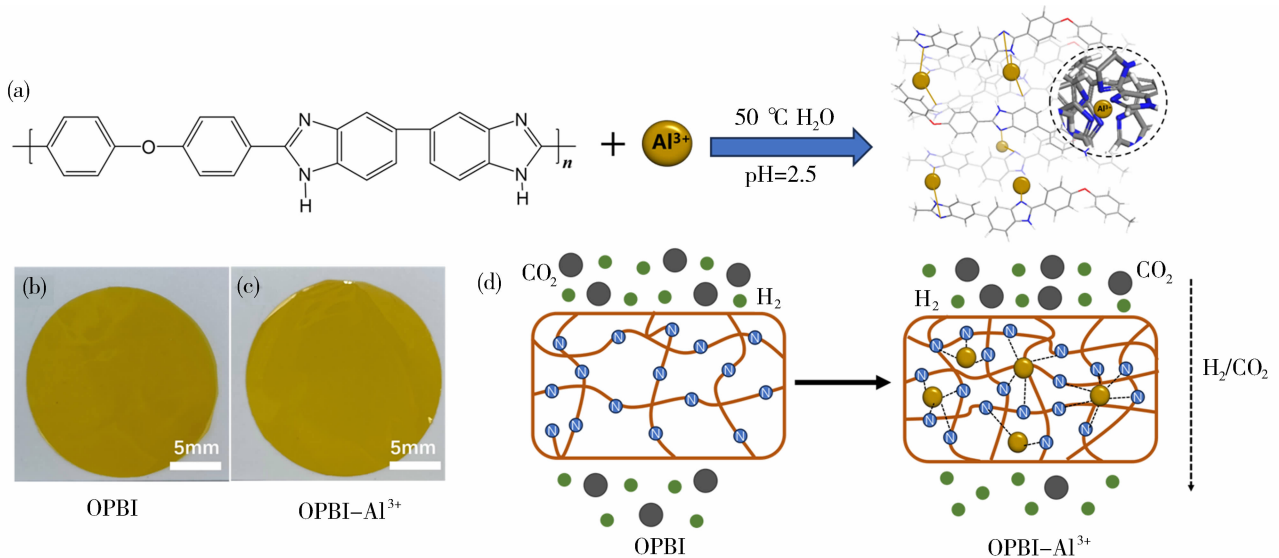


图 1 超分子聚合物网络形成的示意图(a); OPBI(b)和 OPBI- Al^{3+} (c)膜的光学照片; OPBI 和 OPBI- Al^{3+} 膜的筛分机理示意图(d)

Fig. 1 Schematic illustration of the formation of supramolecular polymer networks (a); optical photograph of OPBI (b) and OPBI- Al^{3+} membrane (c); sieving mechanism diagram of OPBI and OPBI- Al^{3+} membrane (d)

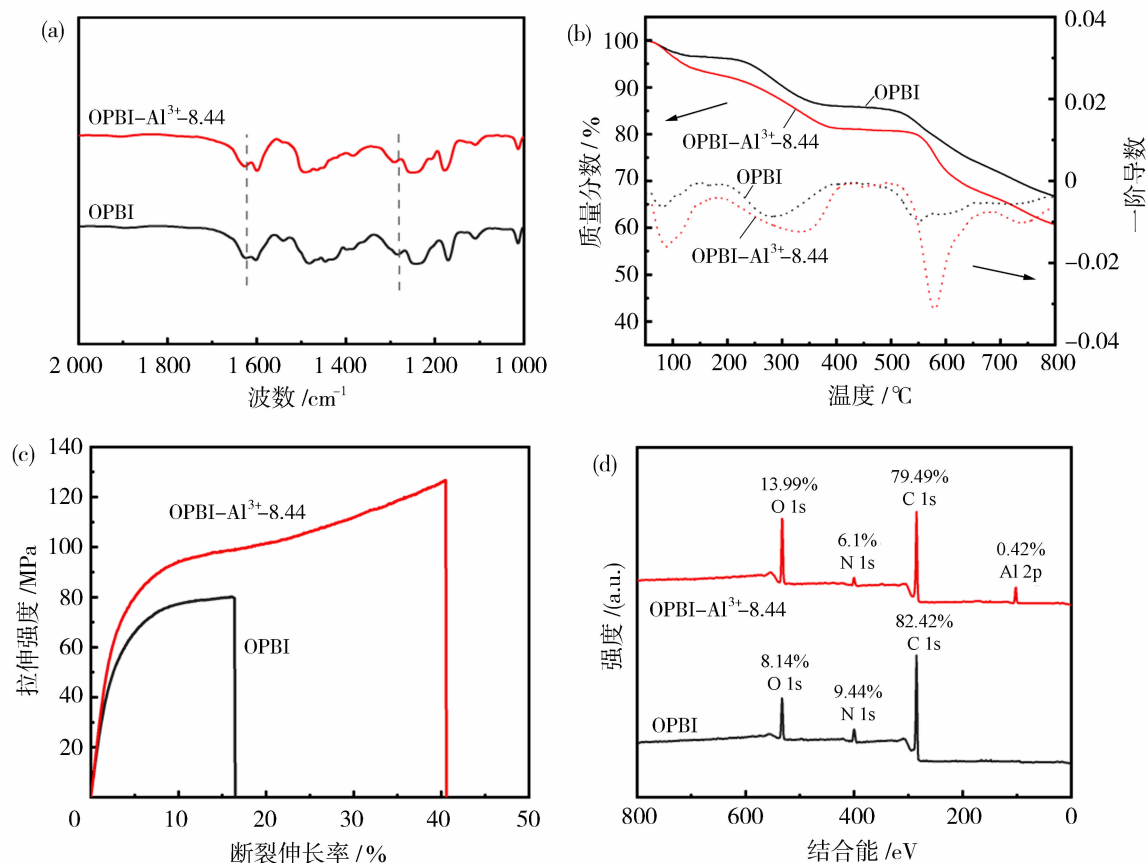


图2 OPBI和OPBI-Al³⁺膜的ATR-FTIR图(a),TGA曲线(b)以及拉伸应力-应变曲线(c)和XPS全谱图(d)

Fig. 2 ATR-FTIR spectra (a), TGA curve (b) and tensile stress-strain curves (c), XPS full spectrum (d) of OPBI and OPBI-Al³⁺ membranes

链段的分解。相比于OPBI纯膜,交联后OPBI膜的热失重更明显,这可能是金属离子催化了OPBI链段的降解。

图2(c)为OPBI和OPBI-Al³⁺膜的拉伸应力-应变曲线。可以看到,在经过Al³⁺配位交联后,膜的拉伸强度和断裂伸长率都有一定程度的提高,拉伸强度从纯OPBI膜的79.71 MPa增加到126.76 MPa,断裂伸长率从16.30%提升到40.50%,这也佐证了交联网络的形成^[23]。

图2(d)为OPBI和OPBI-Al³⁺膜的XPS全谱图。可以看到,相较于OPBI膜,经过Al³⁺配位交联后的OPBI-Al³⁺膜的图谱中出现了Al 2p的结合能峰,占比为0.42%,这也证实了Al³⁺成功掺杂到了膜内。

图3(a)为OPBI和OPBI-Al³⁺膜的WAXD谱图。可以看到,OPBI为无定形聚合物,在 2θ 为15.2°和22.3°有两个主要的衍射峰,其中大角度的衍射峰对应聚合物的分子间距,即筛分性能,可通过

布拉格定律 $[d=\lambda/(2\sin\theta)]$ 计算得到聚合物的平均链段距离。相比于OPBI纯膜,OPBI-Al³⁺膜的链间距减小,在Al³⁺浓度为 8.44×10^{-2} mol/L时,膜的大角度衍射峰从22.3°最高偏移到22.7°,与之相对应的OPBI的链间距(d -spacing)从3.98 Å减小到3.92 Å($1\text{ Å}=10^{-10}$ m)。由于膜的链间距与气体筛分作用紧密相关,因此当膜的链间距减小时也将有利于提高H₂/CO₂的筛分选择性。

图3(b)为不同浓度下Al³⁺的掺杂度随时间的变化。随着反应时间的不断延长,其掺杂度也不断增加,一定时间后掺杂度趋于稳定,说明反应达到平衡。

表1为OPBI-Al³⁺膜的部分物理性能。可以看出,随着Al³⁺浓度的增加,膜的凝胶含量、掺杂度和交联度增加,当Al³⁺浓度大于 8.44×10^{-2} mol/L时,凝胶含量、掺杂度和交联度几乎不再增加。而OPBI-Al³⁺膜的密度则随Al³⁺离子浓度的增加先增加后减小。这主要是因为离子和OPBI的交联过程中,渗透和交联过程同时进行。离子浓度较小

时,离子与 OPBI 的配位反应速率较慢,能在膜中进行较充分的渗透,密度逐渐增加;而过高的离子浓度导致配位反应加快,造成膜表面迅速交联,限制了离

子向膜内的渗透,膜的密度反而下降。由公式(5)可知,密度小则自由体积 FFV 较大,有利于气体在膜中的渗透,但对膜的选择性提高不利^[24-25]。

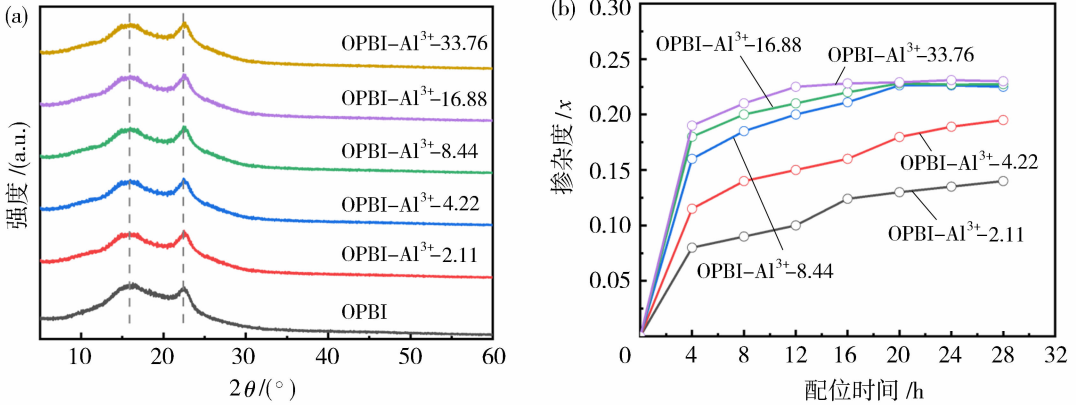


图 3 不同 Al³⁺ 浓度下制备的 OPBI-Al³⁺ 膜的 WAXD 谱图(a), 掺杂度与配位时间的关系(b)

Fig. 3 WAXD spectra (a), relationship between doping degree and coordination time (b) of OPBI-Al³⁺ membranes prepared with different Al³⁺ concentrations

表 1 OPBI-Al³⁺ 膜的部分物理性能

Table 1 Partial physical properties of the OPBI-Al³⁺ membranes

膜样品	$\omega_{gel}/\%$	x	M_c	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	FFV
OPBI	—	—	—	1.1020	0.2732
OPBI-Al ³⁺ -2.11	73.25	0.140 0	2 857	1.160 3	0.263 7
OPBI-Al ³⁺ -4.22	81.51	0.195 0	2 051	1.182 7	0.236 1
OPBI-Al ³⁺ -8.44	93.39	0.226 3	1 767	1.226 5	0.199 9
OPBI-Al ³⁺ -16.88	93.42	0.227 3	1 759	1.225 6	0.200 2
OPBI-Al ³⁺ -33.76	93.42	0.227 3	1 759	1.223 3	0.201 7

2.2 OPBI-Al³⁺ 膜的 H₂、CO₂ 渗透性能

图 4 为 35 °C、0.5 MPa 条件下,不同 Al³⁺ 浓度对 OPBI-Al³⁺ 膜的 H₂ 和 CO₂ 气体渗透系数和 H₂/CO₂ 理想选择性的影响。从图 4 可以看到,在低 Al³⁺ 浓度下,膜材料的 H₂ 和 CO₂ 渗透系数都随着 Al³⁺ 浓度的增加而减小。在 Al³⁺ 浓度达到 8.44 × 10⁻² mol/L 时,OPBI-Al³⁺ 膜渗透系数达到了最低点,H₂ 的渗透系数从纯 OPBI 膜的 8.10 Barrer 下降到 2.79 Barrer;CO₂ 的渗透系数从 1.85 Barrer 下降到 0.118 Barrer。随着 Al³⁺ 浓度的继续增加,OPBI-Al³⁺ 膜渗透率几乎不变。此外膜材料的 H₂/CO₂ 选择性随着 Al³⁺ 浓度的增加先增大后降低,在 Al³⁺ 浓度达到 8.44 × 10⁻² mol/L 时,OPBI-Al³⁺ 膜的 H₂/CO₂ 选择性达到最大值,从纯 OPBI 膜的 4.38 提高到 23.60 Barrer,提高了 438.81%;继续增加 Al³⁺ 的浓度,OPBI-Al³⁺ 膜的 H₂/CO₂ 选择性反而下降。结合表 1 中的数据可知,这主要是由于

Al³⁺ 浓度过高时,膜的自由体积会有一定程度的增加,从而削弱了膜的气体筛分能力,使得 H₂ 和 CO₂ 气体渗透系数上升以及 H₂/CO₂ 理想选择性下降。

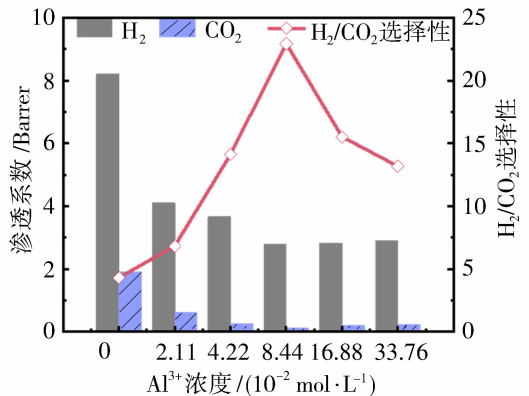


图 4 不同 Al³⁺ 浓度对 OPBI-Al³⁺ 膜的 H₂ 和 CO₂ 渗透系数和 H₂/CO₂ 选择性的影响

Fig. 4 Effects of different Al³⁺ concentrations on H₂ and CO₂ gas permeability and H₂/CO₂ ideal selectivity of OPBI-Al³⁺ membranes

图 5(a)、(b)为测试温度对 OPBI 和 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的 H₂ 和 CO₂ 气体渗透系数和 H₂/CO₂理想选择性的影响。从图中可以看到,随着测试温度的上升,OPBI 和 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的 H₂ 和 CO₂ 气体渗透系数也随之上升,这主要是由于温度升高,气体分子的动能增加,使得它们在膜中的扩散速率加快,从而导致渗透率的上升。其中纯 OPBI 膜的 H₂/CO₂ 分离选择性随着测试温度的升高会有略微的上升,这主要是由于随着温度上升 CO₂ 在膜材料中的吸附会下降, H₂ 渗透系数上升幅度要略大于 CO₂ 渗透系数上升幅度,从而导致选择性的上升。而 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的选择性随着温度从 35 °C 增加到 150 °C 呈现先下降后上升再下降的趋势,选择性先下降可能是由于温度上升配位键强度减弱,从而导致了选择性的下降;之后由于温度的进一步升高导致 CO₂ 在膜内的吸附减少,进而提高了其选择性;最后当温度继续升高时,由于膜内

发生部分交联解除,导致膜的交联度下降,从而削弱膜的筛分性能。这个结果也可由图 5(c) 中的 Arrhenius 方程来验证,纯 OPBI 膜的 E_{p-H_2} 为 16.42 kJ/mol, 大于 E_{p-CO_2} 的 13.83 kJ/mol, 表明 H₂ 的渗透系数对温度更敏感,随着温度的上升其渗透系数上升比 CO₂ 更快,这也解释了随着测试温度的上升 H₂/CO₂ 选择性的上升;然而 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的 E_{p-H_2} 为 25.40 kJ/mol, 小于 E_{p-CO_2} 的 31.94 kJ/mol, 造成这一现象的主要原因是该膜的测试温度升高后,交联度下降带来的膜的筛分能力减弱。图 5(d) 为 35 °C 和 150 °C 时 OPBI-Al³⁺-8.44 膜溶解测试实验结果。可以看到,相比经 150 °C 测试的膜,经 35 °C 测试后的膜在 DMAc 中的溶胀程度更低,说明高温可能造成 OPBI-Al³⁺-8.44 膜交联度下降。后续将针对这一问题研究提升膜热稳定性的方法,如研究反离子的影响等。

图 6 为 OPBI 和 OPBI-Al³⁺-8.44 膜与其他文

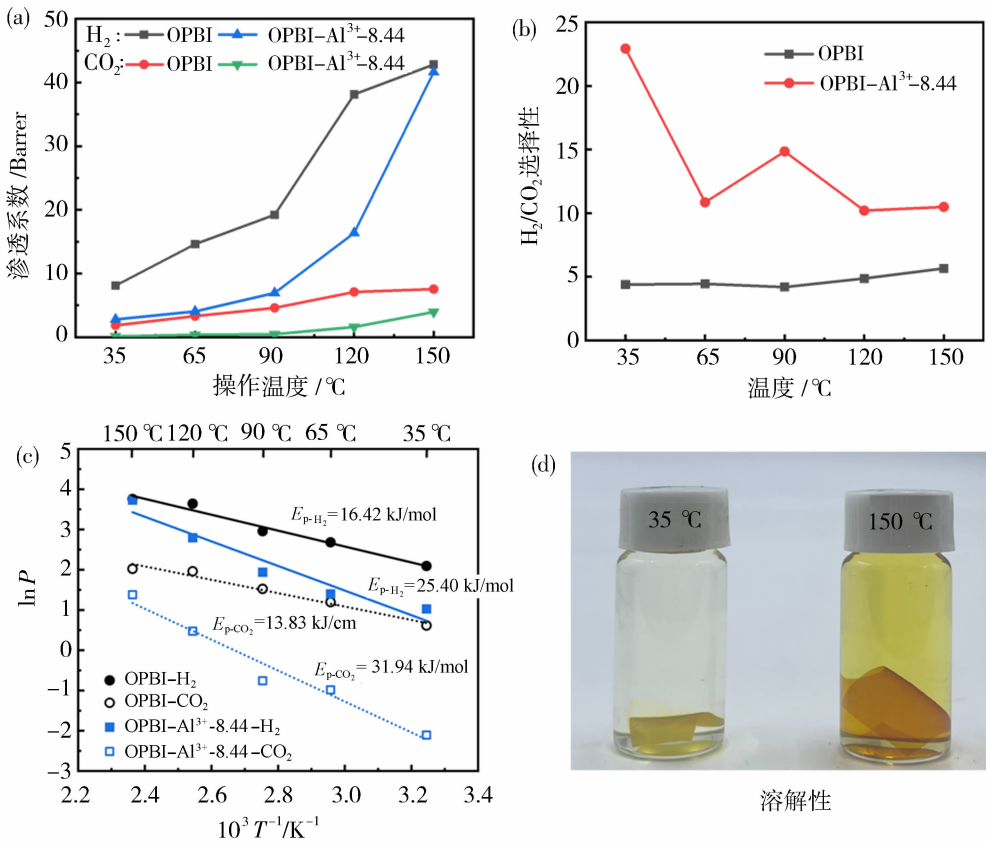


图 5 测试温度对 OPBI 和 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的 H₂ 和 CO₂ 气体渗透系数(a)和 H₂/CO₂ 选择性(b)以及气体分离性能(c)的影响;经 35 °C 和 150 °C 气体渗透测试后 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的溶解性(d)

Fig. 5 Effects of operation temperature on H₂ and CO₂ gas permeability (a) and H₂/CO₂ ideal selectivity (b) and gas separation performance (c) of OPBI and OPBI-Al³⁺ membranes; solubility of OPBI-Al³⁺-8.44 membrane after gas permeation test at 35 °C and 150 °C (d)

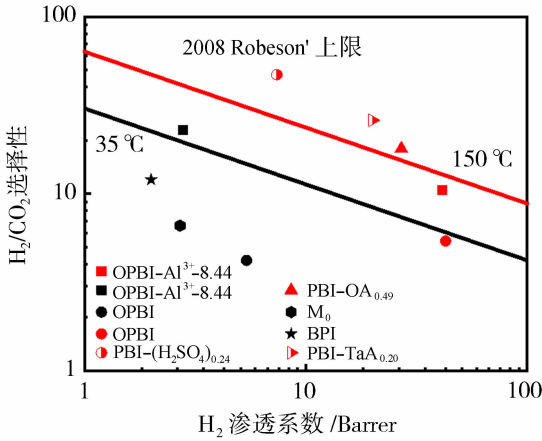


图 6 OPBI 和 OPBI-Al³⁺-8.44 膜与其他文献比较的 Robeson 图^[13,25-27]

Fig. 6 Robeson diagram of OPBI and OPBI-Al³⁺-8.44 membranes compared to other literatures^[13,25-27]

献比较的分离性能 Robeson 图^[13,25-27]。可以看到,相比其他文献的研究工作,本研究制备的 OPBI-Al³⁺-8.44 膜的分离性能超过 35 °C 下 2008 年的 Robeson 上限,具有良好的 H₂/CO₂ 分离性能。在 150 °C 下的分离性能相比于纯 OPBI 膜也更接近于接近 2008 年的 Robeson 上限。

3 结论

通过金属配位交联反应,利用 Al³⁺ 和 OPBI 咪唑环进行配位,制备了一系列 OPBI-Al³⁺ 膜。IR 和凝胶含量证实了配位交联的形成;XRD 和 FFV 的变化解释了 OPBI-Al³⁺ 膜 H₂/CO₂ 选择性的提高;TGA 曲线以及拉伸应力-应变曲线表明 OPBI-Al³⁺ 膜具有良好的热稳定性和物理机械性能,较适用于 H₂/CO₂ 分离;在低浓度下,OPBI-Al³⁺ 膜的分离性能随着浓度升高而增加,OPBI-Al³⁺-8.44 膜在 35 °C 下 H₂/CO₂ 分离选择性达到了 23.60,突破了 35 °C 下 2008 年的 Robeson 上限。

参考文献:

[1] Lu X, Krutoff A C, Wappler M, *et al.* Key influencing factors on hydrogen storage and transportation costs: A systematic literature review[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2025, 105: 308-325.
 [2] Mobayen S, Assareh E, Lzadyar N, *et al.* Multi-functional hybrid energy system for zero-energy residential buildings: Integrating hydrogen production and renewable energy solutions[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2025,

102: 647-672.
 [3] Lee J, Huh C, Seo Y, *et al.* Reduction of emission and exergy destruction in low-temperature heat-fired hydrogen production[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2025, 99: 1032-1046.
 [4] Zhang J Q, Dong P, Lei H F, *et al.* Coal-to-aromatics process integrated with dry/steam-mixed reforming: Techno-economic analysis and environmental evaluation [J]. *Chem Eng Sci*, 2025, 304: 120934.
 [5] Singh D, Sirini P, Lombardi L. Review of reforming processes for the production of green hydrogen from landfill gas[J]. *Energies*, 2025, 18(1): 15.
 [6] Abetz V, Brinkmann T, Dijkstra M, *et al.* Developments in membrane research: From material via process design to industrial application [J]. *Adv Eng Mater*, 2006, 8(5): 328-358.
 [7] Chandramouli M, Ningaiah S, Basavanna V. A comprehensive review on advancements in modification strategies of polymer blends for enhanced carbon dioxide capture and reuse[J]. *Environ Qual Manag*, 2025, 34(3): e70039.
 [8] Tyan N S, Polotskaya G A, Meleshko T K, *et al.* Influence of the molecular polyimide brush on the gas separation properties of polyphenylene oxide [J]. *Russ J Appl Chem*, 2019, 92(3): 360-366.
 [9] Moon J D, Borjigin H, Liu R, *et al.* Impact of humidity on gas transport in polybenzimidazole membranes[J]. *J Membr Sci*, 2021, 639: 119758.
 [10] Feng F, Wu J, Weber M, *et al.* Facile infiltration of polyethyleneimine as a strong CO₂ retardant in scalable dual-polymer membranes for H₂/CO₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 711: 123217.
 [11] Karunaweera C, Panapitiya N P, Panangala S, *et al.* Carbon-carbon composite membranes derived from small-molecule-compatible immiscible PBI/6FDA-DAM-DABA polymer blends[J]. *Separations*, 2024, 11(4), 108.
 [12] Kumar A, Huang L, Hu L Q, *et al.* Facile one-pot synthesis of PdM (M=Ag, Ni, Cu, Y) nanowires for use in mixed matrix membranes for efficient hydrogen separation [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(21): 12755-12762.
 [13] Zhu L X, Swihart M T, Lin H Q. Tightening polybenzimidazole (PBI) nanostructure via chemical cross-linking for membrane H₂/CO₂ separation[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(37): 19914-19923.
 [14] Wang K Y, Weber M, Chung T S. Polybenzimidazoles (PBIs) and state-of-the-art PBI hollow fiber mem-

- branes for water, organic solvent and gas separations; A review[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(16): 8687-8718.
- [15] Kumbharkar S C, Karadkar P B, Kharul U K. Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture [J]. *J Membr Sci*, 2006, 286(1/2): 161-169.
- [16] Yang T X, Xiao Y C, Chung T S. Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(10): 4171-4180.
- [17] Yang T X, Shi G M, Chung T S. Symmetric and asymmetric zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)/polybenzimidazole (PBI) nanocomposite membranes for hydrogen purification at high temperatures [J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(11): 1358-1367.
- [18] Hosseini S S, Teoh M M, Chung T S. Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks[J]. *Polymer*, 2008, 49(6): 1594-1603.
- [19] Jiao Y, Wu Q, Lai W, *et al.* Enhancement of molecular sieving and plasticization resistance of polybenzimidazole membranes through chemical crosslinking for helium recovery from multi-component natural gas[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 331: 125560.
- [20] Hu L Q, Fan S H, Huang L, *et al.* Supramolecular polymer networks of ion-coordinated polybenzimidazole with simultaneously improved H₂ permeability and H₂/CO₂ selectivity [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(15): 6901-6910.
- [21] 屈建. 基于金属离子配位作用增强壳聚糖三维材料的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [22] Zhu B, He S S, Wu Y D, *et al.* One-step synthesis of structurally stable CO₂-philic membranes with ultrahigh PEO loading for enhanced carbon capture[J]. *Engineering*, 2022, 46: 220-228.
- [23] Wang N, Feng H W, Hao X H, *et al.* Dynamic covalent bond and metal coordination bond-cross-linked silicone elastomers with excellent mechanical and aggregation-induced emission properties[J]. *Polym Chem-uk*, 2023, 14(12): 1396-1403.
- [24] Veetil K A, Kannan S, Sun E K, *et al.* Thermal debromination-induced cross-linking of PIM-polyimide membranes: Improved CO₂ gas permeability, selectivity, and separation performance[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 359(3): 130755.
- [25] Naderi A, Tashvigh A A, Chung T S. H₂/CO₂ separation enhancement via chemical modification of polybenzimidazole nanostructure[J]. *J Membr Sci*, 2019, 572: 343-349.
- [26] Hu L Q, Bui V T, Huang L, *et al.* Facilely cross-linking polybenzimidazole with polycarboxylic acids to improve H₂/CO₂ separation performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(10): 12521-12530.
- [27] Zhu L X, Swihart M T, Lin H Q. Unprecedented size-sieving ability in polybenzimidazole doped with polyprotic acids for membrane H₂/CO₂ separation[J]. *Energ Environ Sci*, 2018, 11(1): 94-100.

Construction of supramolecular polymer network membrane based on aluminum ion coordination and its H₂/CO₂ separation performance

ZHOU Zihao, HE Yue, DONG Liangliang,
ZHANG Chunfang, BAI Yunxiang

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this paper, OPBI-Al³⁺ membranes were prepared by membrane immersion method based on the coordination cross-linking reaction between aluminum ions and aryl ether polybenzimidazole (OPBI). The effects of Al³⁺ concentration in aqueous solution on the physicochemical properties and H₂/CO₂ separation performance of the membrane were studied. The results show that the =N- of the imidazole ring on the OPBI chain can coordinate and cross-link with Al³⁺ in the aqueous solution to form a dense cross-linked structure. With the increase of Al³⁺ concentration in aqueous solution, the gel content, cross-

linking degree and density of OPBI-Al³⁺ membrane first increased, and then almost unchanged. When the concentration of Al³⁺ was 8.44×10^{-2} mol/L, the H₂ permeability of OPBI-Al³⁺-8.44 membrane was 2.79 Barrer at 35 °C, which was slightly lower than that of the pure membrane, while the selectivity of H₂/CO₂ reached 23.60, which was 438.81% higher than that of the pure membrane, breaking through the upper limit of Robeson in 2008.

Key words: OPBI; coordination cross-linking reaction; membrane, H₂/CO₂ separation

(上接第 117 页)

technique, followed by hydrophilic modification with a polyvinylpyrrolidone-polyvinyltriethoxysilane (PVP-VTES) copolymer and a stepwise interfacial polymerization process to form a dual-function anti-fouling layer consisting of a “hydration layer-polyamide” structure on the membrane surface. Experimental data showed that the modified membrane maintained an oil recovery rate of over 60% (purity~99.9%) and a water recovery rate close to 100% (purity>98%) during 13 hours of continuous operation. Mechanistic analysis revealed that the synergistic effect of the polyamide (PA) layer and the hydration layer facilitated the coalescence and detachment of oil droplets from the membrane surface, effectively mitigating membrane fouling. This technology provides a novel solution for emulsified oily wastewater treatment and resource recovery.

Key words: PVDF composite membrane; oil-water separation; anti-fouling; interfacial polymerization; VIPS; hydrophilic modification

第二十届京津冀地区研究生膜技术论坛在天津大学成功举办

2025年4月26日,由北京膜学会主办,天津大学化工学院、化学工程与低碳技术全国重点实验室、天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室联合承办,沃顿科技股份有限公司、山东招金膜天股份有限公司、天津膜天膜科技股份有限公司共同协办的“第二十届京津冀地区研究生膜技术论坛”在天津大学圆满举行。

此次论坛得到了贝士德仪器科技(北京)有限公司、天津凯米斯科技有限公司、苏州苏瑞膜纳米科技有限公司、默世拓(天津)仪器设备有限公司、济南思克测试技术有限公司和云帆(天津)仪器有限公司的赞助支持。本次论坛以“创新膜科技,青春更精彩”为主题,吸引了来自京津冀及周边地区的专家学者、博士和硕士研究生共600余人参会,共同探讨了膜技术领域的前沿发展与创新应用。

论坛开幕式由北京膜学会副理事长、天津大学化工学院王志教授主持。北京膜学会理事长、清华大学王保国教授首先致辞,他高度评价了论坛对推动区域学术交流与产学研协同创新发展的深远意义。天津大学化工学院院长范晓彬教授致欢迎辞,并回顾了天津大学化工学科的百年历程及在膜科学与技术领域取得的创新成果。北京膜学会副秘书长、中科院过程所罗建泉研究员宣读了北京膜学会会费收取与管理办法,由北京膜学会会员代表大会一致表决通过。北京膜学会理事长、清华大学王保国教授做了题为“电化学能源膜设计与传质强化”的大会开幕式特邀报告。

本次论坛以研究生学术交流为核心,设置了十一个分会场,来自京津冀地区的194名研究生进行了专题报告,内容涵盖双碳领域膜与膜过程、能源领域膜与膜过程、生命健康领域膜与膜过程、水处理领域膜与膜过程、膜污染与控制技术及新膜与膜过程共六大方向。

论坛闭幕式特邀报告由北京膜学会副理事长、天津工业大学武春瑞教授和天津大学王越教授共同主持。沃顿科技股份有限公司吴宗策总工做了题为“苛刻条件下特种分离膜开发及应用进展”大会特邀报告,天津膜天膜科技股份有限公司首席科学家吕晓龙教授做了题为“复合膜制备技术”大会特邀报告,上述报告为青年学者提供了产学研融合的新思路。

论坛闭幕式颁奖仪式由北京膜学会副理事长、北京化工大学张卫东教授主持。本次论坛共有33名同学获得了“优秀报告奖”,论坛还为5名“北京膜学会杰出青年成果奖”得主颁发了证书,以此激励更多青年人才勇攀科研高峰。最后,张卫东教授进行了“第二十届京津冀地区研究生膜技术论坛”总结致辞,充分肯定了论坛的学术价值与社会影响力,并感谢承办单位及志愿者的辛勤付出。

本届论坛首次与科研云合作通过哔哩哔哩、微博、有道词典、视频号及抖音等新媒体平台同步直播了开幕式、闭幕式及大会特邀报告,有3万余人次在线参与和关注了此次论坛。本届论坛的成功举办,不仅为京津冀地区青年学者搭建了高水平的学术交流平台,更通过校企深度对话推动了科研成果转化,为服务国家“双碳”目标与绿色低碳发展注入新动能。

北京膜学会秘书处