高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

气体分离用高分子膜材料的改性策略

邢宇航，刘海珠，邵华锋，贺爱华

（青岛科技大学 高分子科学与工程学院 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室 橡塑材料与工程教育部重点实验室 山东省高性能聚烯烃材料与循环利用重点实验室(筹)，山东 青岛 266042）

摘要：聚合物膜材料因其具有低能耗、低成本和模块化等优点，在气体分离领域占有不可或缺的地位，并在碳捕集、氢能纯化及天然气脱碳等领域发挥着极其重要的作用。高分子气体分离膜材料的渗透过程遵循溶解-扩散机制。然而，在高性能分离膜开发过程中，存在着一个不可忽视的问题，即“渗透-选择”权衡关系。这个关系由 Robeson 上限描述，该上限由 Robeson 在 1991 年首次提出，并于其后多次更新。对于膜材料而言，结构的不同赋予了它们不同的渗透特性，因而不同聚合物所需策略不同。本文总结了常见玻璃态与橡胶态聚合物气体分离膜材料的最新改性策略，指出了其中的不足，并对可能的未来发展方向进行了展望。

关键词：膜材料；气体选择；气体分离；高分子气体分离膜

近年来，随着全球工业化进程的推进，温室气体排放及能源需求激增，高效、低碳的气体分离技术成为实现碳中和目标的核心手段之一。在众多分离技术中，高分子气体选择性分离膜因其具有低能耗、操作灵活、模块化设计及环境友好等优势，已成为工业气体分离领域的研究热点。相较于传统吸附、低温蒸馏和化学吸收技术，膜分离技术无需相变或化学试剂介入，能耗可降低 30%~50%，在碳捕集、氢能经济及清洁能源开发中展现出不可替代的价值。

常见的高分子膜材料大多为致密膜材料，通过“溶解-扩散”机制实现气体分离，其性能主要由渗透性 P 和选择性α决定。这就意味着高分子膜材料普遍面临“渗透-选择”权衡关系的制约，即 Robeson 上限。该关系是由 Robeson 在 1991 年首次提出的，并在后续进行了多次更新。这一理论边界揭示了气体渗透系数与选择性的对数呈线性负相关性。2008 年更新的$\alpha CO_2/CH_4$分离上限表明，当渗透性增加近 100 倍时，选择性下降 30 倍以上[1]。这一限制成为制约开发高性能膜材料的关键因素。近年来，为突破 Robeson 上限，研究者从新型或复合填料的添加、结构调控或官能化改性、多元组分共混等方向展开探索，采取了层出不穷的改性策略。通过开发高效合成工艺、制备新型结构复合膜材料、改性填料或填料复合体系如异质结填料以及晶核种子诱导生长等措施，期望突破瓶颈，促进膜材料向“高通量-高选择性-高稳定性”的方向演进。

本文总结了多孔膜材料及致密膜材料的渗透机制、气体通过聚合物膜材料的扩散与溶解原理、气体传输时的主要影响因素，重点对常见高分子膜材料的改性策略进行总结和剖析，提出了当前改

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0150
收稿日期：2025-10-13
基金项目：国家自然科学基金面上项目（52473096）；国家重点研发计划(2022YFB3704700(2022YFB3704702))；山东省重大科技创新工项目(2021CXGC010901)；泰山学者工程专项经费资助
通讯联系人：邵华锋，主要从事高分子材料的改性及加工应用研究，E-mail: hfshao@qust.edu.cn；贺爱华，主要从事有机高分子材料的合成及工程化研究，E-mail: ahhe@qust.edu.cn

性策略存在的问题，并大胆预测未来的发展趋势，以期望为高性能气体分离膜材料的创新开发策略提供一定的参考和启发。

1 高分子膜的结构-渗透性能关系理论

1.1 扩散理论

1.1.1 菲克定律：气体在基体中的扩散通常由气体分子在空穴自由体积内的跃迁实现，这个过程与温度、压力、浓度梯度等有关，可由菲克定律来描述[2]。该理论认为在稳态扩散的条件下，单位时间内扩散通过单位面积的扩散通量 J 与该截面处的浓度梯度成正比，由菲克第一定律描述：

$$J=-D\left(\frac{\partial C}{\partial \mathrm{x}}\right) \qquad (1)$$

该定律针对于稳态情况，即浓度不随时间 t 变化，D 不随浓度 C 变化，扩散流量恒定的情况，并且，该过程中扩散方向始终与浓度降低方向一致。

1.2 溶解理论

1.2.1 橡胶态聚合物：橡胶态聚合物对气体小分子的溶解行为符合亨利定律：

$$C = k_D \times p \qquad (2)$$

气体在橡胶基体中的溶解度与气体分压呈线性关系。橡胶态聚合物的 Tg 普遍小于 30℃，常温下链段运动能力强，处于高弹态，因此橡胶材料往往具有均匀分布的自由体积，较强的链运动能力会使得聚合物基体内形成连续的溶解位点，气体可均匀渗透。常温下橡胶基聚合物常常处于热力学平衡状态，橡胶膜制品基体内部往往无长期冻结的缺陷、空穴或非平衡自由体积，即没有了额外的微孔或缺陷等吸附位点，也就失去了 Langmuir 吸附基质产生的额外吸附部分[3]。

1.2.2 玻璃态聚合物：玻璃态聚合物对气体小分子的溶解行为符合双模吸附理论，即玻璃态膜材料或多孔膜材料对气体、水蒸气、有机溶剂等小分子的吸附与扩散行为。双模吸附理论的核心在于提出了并行吸附机制，公式如下：

$$C = C_D + C_H = k_D \times \mathrm{p} + \frac{C'_H \times \mathrm{b} \times p}{1+\mathrm{b} \times p} \qquad (3)$$

C_D 为气体分子依据亨利定律溶解于聚合物基质中的部分，其吸附量与压力呈线性关系，与橡胶态聚合物相似。C_H 为气体分子被聚合物内部非热力学平衡态下的微孔、缺陷或高能位点吸附所产生的额外吸附效应。玻璃态聚合的总吸附量为 C_D 与 C_H 的叠加，即符合 Henry 定律的线性部分和符合 Langmuir 吸附定律的非线性部分，两部分的叠加。

通常认为，非线性部分所对应的过程与材料中的微孔或高能位点的吸附有关，因为玻璃态聚合物为非平衡状态材料，会出现一定的非平衡态结构。随着气体极性的增大或其与聚合物基体间相互作用的增大，Langmuir 吸附效应越加显著。玻璃态聚合物的总溶解度往往会因 Langmuir 吸附效应而显著更高，其总溶解度常数显著高于橡胶态[3]，如 CO_2 在玻璃态聚合物中的溶解度，往往可达到橡胶态的 2-3 倍[4]。

1.3 常见膜材料的渗透机理模型

气体分离膜的分离机理与膜材料的孔形貌特征密切相关，具体可分为多孔膜与致密膜两类。

1.3.1 多孔膜渗透机理：气体通过多孔膜材料的机理包括：（1）努森扩散机理（Knudsen Diffusion）。当膜材料孔径显著小于气体分子平均自由程时，气体分子与孔壁的碰撞频率远高于分子间碰撞，此时发生特征性扩散现象 (如 Fig.1(a)所示)[5]。该过程可通过式(4)定量描述：

$$f_{\mathrm{k}}=\frac{8r_{\mathrm{p}}}{3(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \qquad (4)$$

（2）表面吸附扩散机理（Surface Diffusion）。该机理涉及气体组分在膜表面的吸附-迁移过程：可吸附组分通过化学吸附作用固定于孔道表面，形成表面浓度梯度驱动的迁移运动；非吸附组分沿孔道主体扩散；吸附态分子呈现更高的迁移速率，形成选择性分离基础(Fig.1(b))[6]。低表面浓度时，吸附组分通量可用修正菲克定律表达：

$$f_{\mathrm{s}}=-\rho(1-\varepsilon)\mu_{\mathrm{s}}D_{\mathrm{s}}\frac{d_1}{d_2} \qquad (5)$$

（3）分子筛分机理膜。材料表面的空隙半径达到了分子级别，使不同半径大小的分子可以选择性地通过分子筛膜，从而实现气体分离的选择性(Fig.1(c))[7]。分子筛分虽然分离效果好，但是制备没有缺陷且厚度低于 20 nm 的微孔膜材料仍是一个挑战。

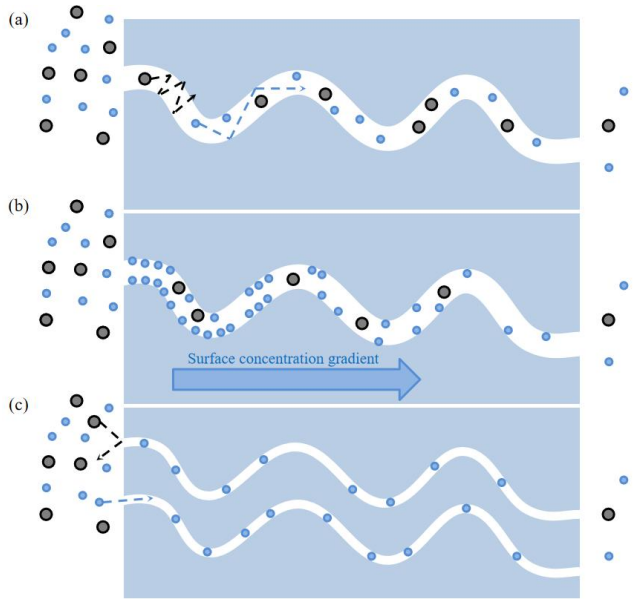


Fig. 1 (a) Principle diagram of Knudsen diffusion[5]; (b) principle diagram of surface diffusion[6]; (c) principle diagram of molecular sieve fraction[7]

1.3.2 致密膜渗透机理：高分子膜材料一般都属于致密膜，而致密膜的分离机理符合溶解-扩散机理[8]。该机理的气体透过过程分为三步：在膜两侧的压力差、浓度差等化学势差的驱动下，气体分子从前侧与膜表面接触并溶解于膜内；经过在膜内的渗透和扩散，气体分子运动到膜后侧表面；气体分子从膜后侧表面脱附，完成一次气体透过。

气体分子通过致密膜的难易程度由渗透系数 P 表示，有如下表达式：

$$P=D\times S \qquad (6)$$

其中，渗透系数 P 和扩散系数 D 暗示了渗透气体在膜内的动力学行为，溶解度系数 S 则表征了聚

合物与气体分子之间的相互作用以及吸附分子的数量。同时，膜的选择性可用理想分离系数α表示：

$$\alpha = \frac{P_a}{P_b} = \frac{S_a D_a}{S_b D_b} \qquad (7)$$

1.4 影响气体分离性能的主要因素

1.4.1 自由体积：在聚合物基体中，被分子占据的体积成为占有体积 V_{oc}，而分子未占据的空腔部分称为自由体积 V_{sp}。该性质主要取决于分子链的柔性、极性等。气体在聚合物基体中的扩散过程，本质上是气体分子在基体自由体积空腔中跃迁的过程。

1.4.2 Lennard-Jones相互作用参数与可冷凝性：Critical temperature (T_c)表示气体可液化的最低温度，超过此温度，则无论施加多大压力，都无法使气体液化。该参数常被用于衡量气体的可冷凝性。*T*c越高，气体越容易液化，在分离膜中越易被吸附并占据自由体积空隙，其溶解度相较于其他气体也更高。含极性结构或高能位点的聚合物基体对 CO_2、H_2S 等分子会产生更大的相互作用，而优先吸附，产生溶解度选择性[9-12]。

1.4.3 极性相互作用：CO_2 拥有强四极矩，作为 Lewis 酸性吸电子体，易与 Lewis 碱性给电子体，如金属氧化物、富氮材料等产生相互作用。基体中的极性官能团对特定气体分子的亲和性差异，可起到增大选择性的作用。Aframehr 团队[13]开发了含有 NiO 纳米颗粒的聚氨酯膜用于 CO_2 分离。NiO 中的氧原子，可作为电子供体与 CO_2 发生酸碱相互作用，同时氨基与 CO_2 可发生可逆反应生成氨基甲酸酯。

2 气体选择膜的改性策略

2.1 结构调控

分子尺度上结构的改变，可改变聚合物的宏观性能如自由体积、界面相互作用、分子链柔性等，这些都可直接影响气体的渗透选择性。对于不同种类的基体，如玻璃态聚合物与橡胶态聚合物，依据其本征特性的不同，通过对结构的改造策略，可实现对基体性能的定向提升。

2.1.1 非共平面结构的引入：大基团及扭曲结构的引入，可破坏分子链高度紧密的堆砌状态，使得基体内部的孔隙结构大大增加，改变气体渗透困难的情况。以聚酰亚胺为例，最常见的有蝶烯类结构（Triptycenes）[14]和螺环结构（Spiro）[15]，两者均通过立体位阻效应显著增大链间自由体积。

周宏伟教授课题组[16]合成了一系列含不同取代基的螺双色满基团聚酰亚胺，螺双色满基团的引入可以赋予分子链更高的刚性和扭曲性，既可防止分子链的紧密堆砌，提升自由体积，又可使材料的热稳定性等得到提升。含有-H 基团的 6FDA-F 因位阻最小，$\alpha CO_2/CH_4$ 达到 34.4 且 CO_2 渗透性达到了 33.03；含有-OCH_3 的 6FDA-O 因为甲氧基的翻转热运动在气体渗透空穴内形成障碍，CO_2 渗透性为 27.11 时，$\alpha CO_2/CH_4$ 达到了 38.2。不同位阻的官能团产生的效果不同，较小的官能团往往达不到防止紧密堆砌的目的，而过大的官能团则可能又阻碍孔道中的气体渗透。

除了扭曲结构以外，一种具有特殊结构的单元 TB(Tröger's Base)结构被证明对气体渗透性的提升具有显著的效果。TB 独特的几何结构可以有效限制分子链间的紧密排列并形成大量微型空穴，为基体提供更多的自由体积和微孔结构以供气体分子渗透通过，近年来被大量用于气体分离膜材料的

构建单元。李永茂课题组[17]以 TB 作为聚合的活性中心，与木质素基二酐 MMDA 和 FDDA 反应，合成了一类新型生物基聚酰亚胺材料 Bio-PITB(Fig.2)。在 TB 赋予了分子链较大的刚性和扭曲的构造的同时，通过 MMDA 和 FDDA 引入邻甲基三苯甲烷和邻甲基二苯芴刚性中心，优化了聚合物链的堆积方式，形成高自由体积和微孔结构。选择性方面，TB 中的叔胺基团与 CO_2 的偶极-四极矩相互作用，提升了 CO_2 吸附能力和溶解度选择性。Bio-PITB-2 对 H_2 和 CO_2 的渗透性分别高达 1064 和 1201，同时选择性均大于 20，且 100 天后渗透性仅衰减 8-27%，达到了较高水平。

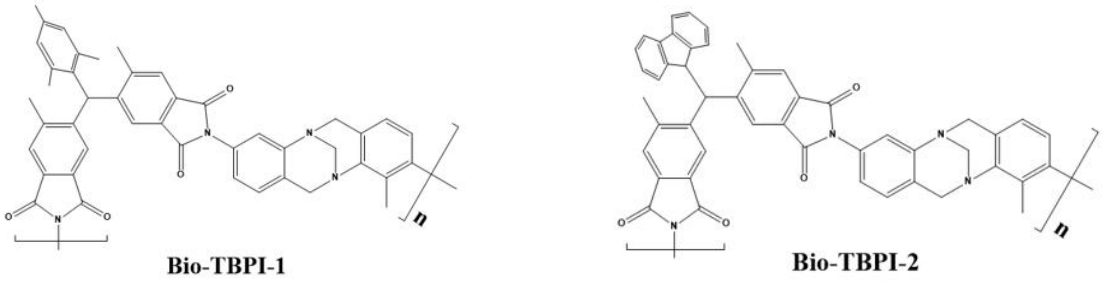


Fig. 2　Chemical structures of several pseudo-Troger's base(TB)-derived units[17]

针对聚酰亚胺材料，该类结构的引入可有效改善材料的渗透性。但是通过改变微观结构实现宏观性能调控的手段，膜材料的开发周期长，特殊单元的开发与合成普遍所需成本较高，该方法仍处在实验室阶段。

2.1.2 热重排：作为一类高性能热聚合物，热重排 TR 聚合物（Thermally Rearranged Polymers），被认为是最有前途的气体分离膜用聚合物之一。通常由含邻羟基的聚酰亚胺前体通过 300-500℃的高温处理发生热重排反应[18]，合成具有高刚性、高自由体积及大量微孔结构等特点的聚合物，可设计实现对微孔大小和分布的调控[19-21]。

Freeman 课题组[22]基于 6FDA 合成了含不同二胺单体如 HAB、4MPD、FDA 等的聚酰亚胺共聚物，并通过热重排转化为聚(苯并恶唑-co-酰亚胺)膜。在可热重排的 HAB 段中引入不可热重排的 4MPD 或 FDA 段实现对微孔结构的灵活调控。热重排后的 HAB-6FDA 对 CO_2、N_2 和 CH_4 的渗透性均增加了两个数量级，并且其对 CO_2/N_2 的理想选择性为 12.1，CO_2/CH_4 的为 20。

TR 聚合物存在着一定的局限性，如加工条件严苛，需要高能耗和多步工艺制成，脆性高，空穴易物理坍塌等，但其也是突破 Robeson 上限最具潜力的材料之一。

2.2 简单复合

2.2.1 共混：共混改性将两相或多相材料机械混合，是最为简单易行的改性方法。将具有不同特性的材料共混，实现性能的互补，有望得到各方面性能均衡的材料，甚至突破单一材料的性能。

Chung 课题组[23]将 Pebax-1657 与 PDMS-PEO 嵌段共聚物共混，在保留了 Pebax 高 CO_2 选择性的基础上，大幅提升了材料的渗透性。PDMS 嵌段的引入，提供了大量自由体积空穴（FFV，提升 68%），使渗透性大幅提升，两者共混实现协同效果。当 PEBAX 与 80 wt%PDMS-PEO-600 混合时，CO_2 渗透性从 119 barrer 提升到 1629 barrer，同时 CO_2/H_2 与 CO_2/CH_4 的选择性基本维持原水平，突破了 2008 年 Robeson 上限的限制。Abedini 课题组[24]同样采用多元共混的策略将低成本的多元醇麦

芽糖醇与 Pebax 混合，制备了一系列 Pebax/maltitol (20 wt%)/ZIF-8 三元混合基质膜(Fig.3)。多元醇麦芽糖中大量羟基与 CO_2 产生的 Lewis 酸碱作用增强亲和性。ZIF-8 分子筛分与其对 CO_2 特殊的吸附效应相结合，支持 CO_2 的优先通过，CO_2/CH_4 选择性超越了 Robeson 上限。

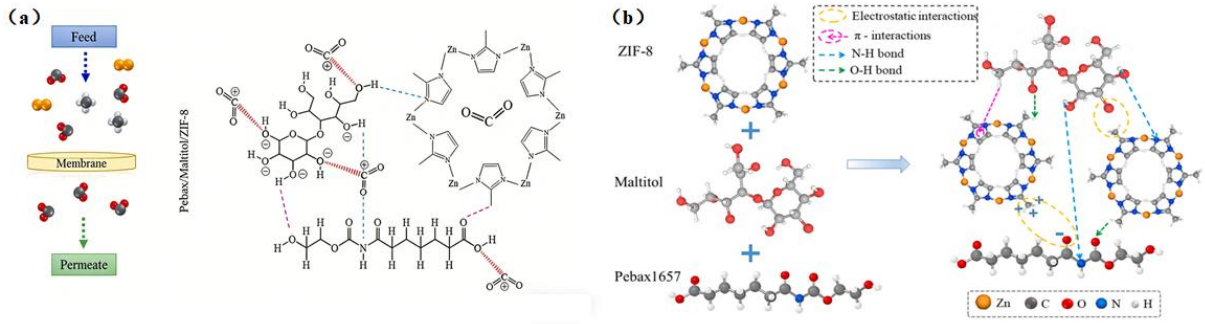


Fig. 3 Schematic representation of (a) intermolecular interaction between the constituents of Pebax/maltitol/ZIF-8 membranes with CO_2 and (b) intermolecular interaction among Pebax, ZIF-8 and maltitol in MMM[24]

Vankelecom 课题组[25]为了解决纯聚酰亚胺在高压 CO_2 下因塑化导致选择性骤降的问题，将其与磺化聚醚醚酮(SPEEK)共混并交联处理，将塑化压力阈值提升 25%。磺酸基与 CO_2 形成相互作用，减少了其对分子链的塑化。同时，通过调节 SPEEK 含量（30-70%），提供的大量自由体积促进了气体扩散，实现 CO_2 渗透性（8-15 barrer）与选择性（CO_2/CH_4：25-35）的灵活调控，平衡了气体渗透性、选择性与抗塑化性。

通过与特定膜材料共混来实现性能定向优化，是目前最为经济、简便的改性策略。然而，若要实现性能显著提升乃至突破，相容性是必须重点关注的关键问题。相容性不佳极易导致膜材料的机械性能与分离选择性大幅下降。

2.2.2 复合膜：非对称膜以及复合膜由多层膜结构复合而成[26-27]，通常由一层高刚性的多孔基底和一层无缺陷的选择性薄膜采用涂覆的方式复合。多孔基底提供机械支撑，并且多孔的特性使气体易渗透。选择层常常选用具有较高选择性的基体，承担主要的气体分离工作。对选择层而言，超薄的膜结构（几十 nm 到几μm 之间）使其在具备选择性的同时具有较高的渗透性。与单一膜材料相比，多层复合的膜材料可实现对多种膜材料性能的复合，兼具不同基体材料的性能。

多层复合膜存在选择层溶液渗透多孔基底导致通量下降以及选择层缺陷降低分离性能的问题，而添加中间层和保护层是当前常见的有效方法。任吉中课题组[28]创新性地设计了包含过渡层及保护层在内的四层复合膜结构。PDMS 过渡层可防止选择层 pebax 向 PEI 多孔基底层的渗透，使 pebax 层减薄 90%达到 0.5μm。CO_2 通量因此提高 8.6 倍，同时选择性达到本征值的 90%。Ashtiani 课题组[29]以氧化 CNT 为基底，并且在表面原位生长 ZIF-8 做“缓冲层”（gutter layer），首次提出了“MOF-gutter layer”的概念，并将 PDMS 喷涂于基底，实现了 MOF 晶间空隙的无缝覆盖，减少了界面缺陷，得到了分散均匀的复合膜材料。该方法避免了团聚和剥离等问题，对 CO_2/N_2 的渗透选择性突破了 2008 年的 Robeson 上限。同时，PDMS 涂层使复合膜断裂伸长率提升了 12 倍，热分解温度从 347℃提升到 570℃。

多层和复杂的复合结构有望解决选择层堵塞孔道引起的渗透性下降以及选择层缺陷引起的选择

性下降等问题，但是较为复杂的工艺还需进一步优化。

2.3 添加填料

在连续的聚合物基体中添加无机填料而制成的混合基质膜是简易又有效的改性方法。通过多孔无机填料与聚合物的混合，既结合了无机填料高孔隙率、高比表面积和高通量的特性，又借助易加工的聚合物为载体，克服了无机填料难以加工的限制，实现了多孔无机填料的高性能和聚合物的经济性和加工性的结合[30]。

常用的无机填料包括金属氧化物[31]、沸石分子筛[32]、MOFs[33]等。金属氧化物和沸石分子筛因其较低的成本和相对成熟的合成技术被较早的运用，而 MOFs 具有微孔结构和特殊的吸附位点，对于渗透和选择性的提升都表现出较高性能，近年来得到广泛地研究。

然而该方法也存在着一定的挑战，即两相界面间相互作用不足、分散性与相容性不佳的问题。克服团聚和相容性问题，是填料发挥优异性能的关键。目前解决该问题的策略主要有填料表面功能基团改性、多填料复合、开发新结构填料等。

2.3.1 表面官能团改性：填料与基体相互作用的键合种类不同，对相容性的优劣存在极大影响。经表面官能化的方法，常常可使两相界面以氢键键合，取代相对较弱的范德华力。对填料表面改性往往可以显著改善填料与基体两相界面的相容性，且可以突破填料的负载极限，在更高的负载量下实现成膜，或减少非选择性空隙，使选择性和渗透性共同突破。

李南文课题组[34]利用聚多巴胺（PDA）修饰 ZIF-8 颗粒表面合成 ZIF-8@PDA，与 TB 聚合物混合，利用 PDA 上的-NH 和-OH 与基体中丰富的 N 原子形成氢键，增强界面相互作用，实现了高达 50 wt%的负载量，突破了传统混合基质膜的负载上限(Fig.4)。50 wt% ZIF-8@PDA 膜虽然选择性方面略有降低，但其对 H_2 和 CO_2 的渗透率分别提升了 215%和 214%。

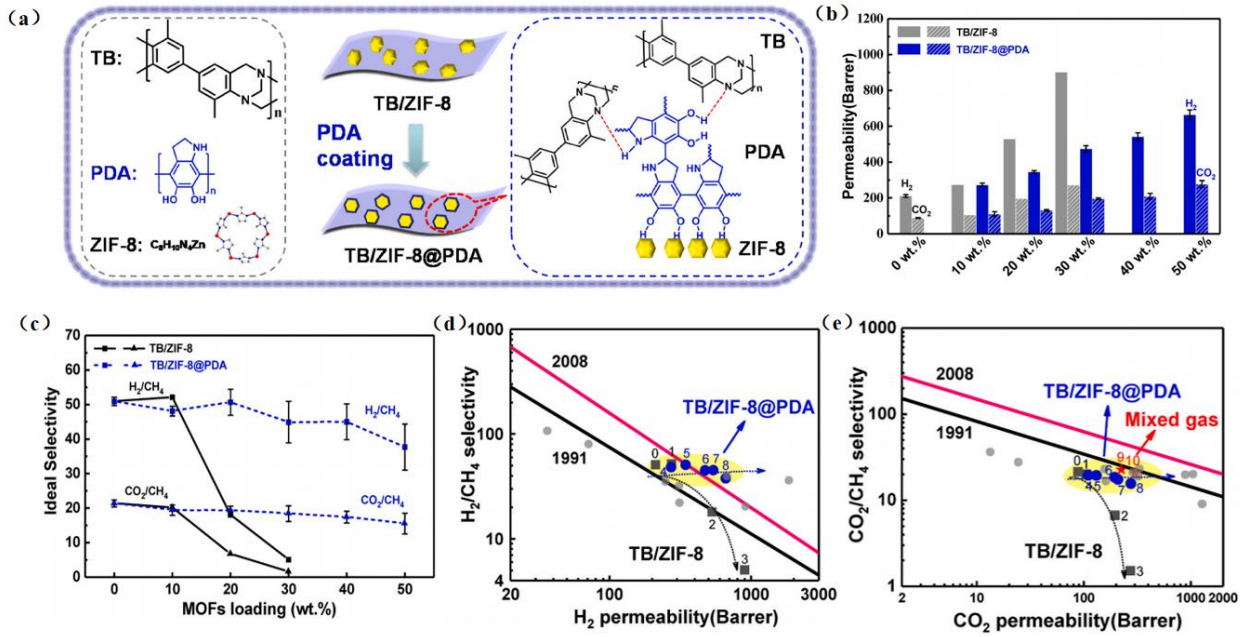


Fig. 4 Schematic diagram of (a) PDA modification used to create a TB/ZIF-8@PDA membrane; (b) gas permeabilities of H_2 and CO_2; (c) ideal selectivities of H_2/CH_4 and CO_2/CH_4 of TB/ZIF-8 and TB/ZIF-8@PDA

MMMs with different loadings at 35 ℃ and 0.4 MPa; different MMMs gas separation performance for (d) H_2/CH_4 and (e) CO_2/CH_4 at 0.4 MPa and 35 ℃ with 1991 and 2008 upper bounds[34]

表面官能团修饰或多元组分复合，不仅可通过刚性无机填料的支撑，抑制多孔结构的坍塌及物理老化，还可通过氢键作用等代替传统的范德华作用力，增强填料与基体之间的相容性。特殊功能化填料如 CF_3 或功能化疏水离子液体等的引入，可赋予基体额外功能，如有效抑制水蒸汽的竞争吸附，使得材料在潮湿环境下可实现长期稳定的工作。

贺高红课题组[35]首次将含有氨基和羟基的 Amidoxime 基团引入到 Zr 基 MOF UiO-66/PIM 混合基质膜中。通过 amidoxime 基团与 PIM-1 分子链中的 N、O 原子形成氢键网络。同时，填料的刚性结构可防止微孔塌陷，延缓物理老化。该系列膜对 CO_2/N_2 的渗透选择性超越了 2008 年上限并接近 2019 年上限。

除此之外，利用特殊基团的修饰，可对填料或基体的电荷环境进行改造，通过电荷作用提高填料的分散性，以及对特定气体选择性的提升。Kang 课题组[36]创新性地用强电子受体 TCNQ 对过氧化物 CuO 的表面进行正极化修饰并引入 PEO 基体中，该结构增强对 CO_2 相互作用的同时，阻隔 N_2，针对性的提升 CO_2/N_2 选择性。PEO/CuO-TCNQ 膜在室温、0.2 MPa 的条件下，CO_2 渗透率为 3.9 GPU，CO_2/N_2 选择性达 393，较未修饰的 PEO/CuO 膜有极大提升。

表面修饰是一项成熟的改性技术，可改变填料的表面特性，实现相容性、渗透选择性、甚至电荷性质的优化。下一步，有待更多新型功能基团的开发和应用，以赋予气体选择性膜更多方面功能的提升以及新功能。

2.3.2 多填料复合：单一填料难以全面地使各方面性能都得到提升，而多填料复合策略是高性能混合基质膜材料开发的必要策略。通过将含有不同孔径以及特殊结构的填料相结合有望实现渗透性选择性以及稳定性的多重提升，实现协同增效。

Nayak 课题组[37]将氧化石墨烯（GO）与氨基硅烷改性二氧化硅（$mSiO_2$）相结合，合成了硅包覆氧化石墨烯（SGO）和还原硅包覆氧化石墨烯（RSGO）两种复合填料。SiO_2 扩大纳米间隔层，有效改善了 GO 的堆叠问题。SGO 填充膜的 O_2 渗透性达到 70.2 Barrer，较纯填料混合基质膜分别增加了 600%至 800%。同时，O_2/N_2 选择性为 14.04，显著超过 2008 年 Robeson 上限。Gorgojo 课题组[38]将多孔 POSS 锚定在 GO 表面制成 GO@POSS，形成兼具高比表面积和孔隙结构的纳米杂化填料。该系列膜材料气体分离性能均超越 2008 年 Robeson 上限，部分接近 2019 年上限。

Fila 课题组[39]将 GO 纳米片、ZIF-8 纳米颗粒以及两种填料的混合物添加到 6FDA-DAM:DABA 共聚酰亚胺膜中制成三元混合基质膜。该工作利用两种填料的协同效应，添加了 1 wt%GO 和 5 wt%ZIF-8 的混合基质膜以牺牲 17%选择性为代价，CO_2 的渗透性达到 1607.2 barrer，较纯膜提高了 990%。

除此之外，另一种在复合填料中发挥较好协同增效的填料—离子液体通过改变阴阳离子的组合，可形成无数种不同特性的离子液体。Marrucho 等[40]认为，阴离子对气体溶解度的影响比阳离子更为显著。阴离子作为富电子原子中心，其与 CO_2 的缺电子碳原子可形成一定的相互作用，这也使得大多数离子液体对 CO_2 具有高溶解性。

复合填料是当前极其具有潜力的改性策略，通过简单的填料复合，可达成理想的协同增效的目的。同时，高性能填料的复合，可轻松实现性能的突破。

3 总结与展望

本文综述了聚合物气体选择膜的扩散-溶解理论、常见的聚合物膜材料的渗透机理以及影响气体选择性的主要因素；进一步针对传统聚合物膜材料渗透-选择权衡关系以及性能不足的问题，总结分析了常见的改性策略，以选择与设计策略来实现改性策略的创新。高位阻结构的引入、特定结构单元的设计，实现了针对聚酰亚胺基膜材料结构的可控调控。利用共混工艺，选择不同功能的基体，可以针对性地对材料的性能进行改善。对作为当前最有效的气体分离复合膜材料，可以通过附着于支撑层上的超薄选择层的设计使其兼具选择性与高通量。填料填充制备的混合基质膜，一方面是对填料进行表面功能化以及液体离子化，引入功能基团；另一方面通过异质结填料以及晶核种子诱导生长等方式，实现混合基质膜的功能化扩展。

尽管诸多策略显著提升了性能，但当前膜材料的策略仍然存在一些问题，如填料界面相容性问题，高负载量填料的团聚等，容易引起各性能的波动。

聚合物膜材料的未来发展方向主要集中在：打破单一分离机制，实现分子筛分机制、溶解渗透机制与选择性吸附机制等的策略结合，开发新型复合膜材料。制备遵循“吸附-扩散-反应”机制的催化分离膜，使 CO_2 在渗透过程中被原位转化为高价值产物，实现分离与资源化同步。通过生物基材料的开发、无溶剂低能耗膜制备方法及回收再利用技术，实现绿色可持续性的分离膜发展策略。模拟工业场景，建立符合实际工业环境的测试标准，提高膜材料实际应用价值。

参考文献：

[1] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 390-400.

[2] Kamble A R, Patel C M, Murthy Z V P. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 145: 111062.

[3] Vieth W R, Howell J M, Hsieh J H. Dual sorption theory[J]. Journal of Membrane Science, 1976, 1: 177-220.

[4] Robeson L M, Liu Q, Freeman B D, *et al*. Comparison of transport properties of rubbery and glassy polymers and the relevance to the upper bound relationship[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 476: 421-431.

[5] Cui Z F, Chang S, Fane A G. The use of gas bubbling to enhance membrane processes[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 221: 1-35.

[6] Stranick S J, Parikh A N, Allara D L, *et al*. A new mechanism for surface diffusion: motion of a substrate-adsorbate complex[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98: 11136-11142.

[7] Li H, Song Z, Zhang X, *et al*. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. Science, 2013, 342: 95-98.

[8] Ghosal K, Freeman B D. Gas separation using polymer membranes: an overview[J]. Polymers for Advanced Technologies, 1994, 5: 673-697.

[9] Golzar K, Modarress H, Amjad-Iranagh S. Separation of gases by using pristine, composite and nanocomposite polymeric membranes: a molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 238-256.

[10] Azizi M, Mousavi S A. CO_2/H_2 separation using a highly permeable polyurethane membrane: molecular dynamics simulation[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 1100: 401-414.

[11] Amani M, Amjad-Iranagh S, Golzar K, *et al*. Study of nanostructure characterizations and gas separation properties of poly(urethane-urea)s membranes by molecular dynamics simulation[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 462: 28-41.

[12] Li P, Chung T S, Paul D R. Gas sorption and permeation in PIM-1[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 432: 50-57.

[13] Molki B, Aframehr W M, Bagheri R, *et al*. Mixed matrix membranes of polyurethane with nickel oxide nanoparticles for CO_2 gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 588-601.

[14] Sanaeepur H, Ebadi A A, Bandehali S, *et al*. Polyimides in membrane gas separation: monomer's molecular design and structural engineering[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 91: 80-125.

[15] Ghanem B S, McKeown N B, Budd P M, *et al*. High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity[J]. Advanced Materials, 2008, 20: 2766-2771.

[16] Wang S, Jin S, Han X, *et al*. Insights into the relationship between structure and properties of spirobichroman-based polyimides: effects of substituents on molecular structure and gas separation[J]. Materials & Design, 2020, 194: 108933.

[17] Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, *et al*. The synthesis of microporous polymers using Tröger's base formation[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5: 5267-5272.

[18] Bandehali S, Ebadi A A, Sanaeepur H, *et al*. Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119513.

[19] Kim S, Lee Y M. Rigid and microporous polymers for gas separation membranes[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 43: 1-32.

[20] Han S H, Kwon H J, Kim K Y, *et al*. Tuning microcavities in thermally rearranged polymer membranes for CO_2 capture[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14: 4365.

[21] Park H B, Han S H, Jung C H, *et al*. Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359: 11-24.

[22] Scholes C A, Ribeiro C P, Kentish S E, *et al*. Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450: 72-80.

[23] Liang C Z, Feng F, Wu J, *et al*. Elevating gas separation performance of Pebax-based membranes by blending with a PDMS-PEO block copolymer for CO_2 capture and separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 716: 123528.

[24] Nobakht D, Abedini R. A new ternary Pebax®1657/Maltitol/ZIF-8 mixed matrix membrane for efficient CO_2 separation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 170: 709-719.

[25] Khan A L, Li X, Vankelecom I F J. SPEEK/Matrimid blend membranes for CO_2 separation[J]. Journal of Membrane

Science, 2011, 380: 55-62.

[26] Baker R W, Low B T. Gas separation membrane materials: a perspective[J]. Macromolecules, 2014, 47: 6999-7013.

[27] Henis J M S, Tripodi M K. A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes[J]. Separation Science and Technology, 1980, 15: 1059-1068.

[28] Ren X, Ren J, Li H, *et al*. Poly (amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 8: 111-120.

[29] Ashtiani S, Sofer Z, Průša F, *et al*. Molecular-level fabrication of highly selective composite ZIF-8-CNT-PDMS membranes for effective CO_2/N_2, CO_2/H_2 and olefin/Paraffin Separations[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119003.

[30] Wang M, Wang Z, Zhao S, *et al*. Recent advances on mixed matrix membranes for CO_2 separation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25: 1581-1597.

[31] Momeni S M, Pakizeh M. Preparation, characterization and gas permeation study of PSf/MgO nanocomposite membrane[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2013, 30: 589-597.

[32] Chaidou C I, Pantoleontos G, Koutsonikolas D E, *et al*. Gas separation properties of polyimide-zeolite mixed matrix membranes[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47: 950-962.

[33] Maleh M S, Raisi A. In-situ growth of ZIF-8 nanoparticles in Pebax-2533 for facile preparation of high CO_2-selective mixed matrix membranes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 659: 130747.

[34] Wang X, Wu L, Li N, *et al*. Sealing Tröger base/ZIF-8 mixed matrix membranes defects for improved gas separation performance[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119582.

[35] Gao J, Sun Y, Kang F, *et al*. Amidoxime modified UiO-66@PIM-1 mixed-matrix membranes to enhance CO_2 separation and anti-aging performance[J]. Membranes, 2023, 13: 781.

[36] Kung D C N, Lee J, Cho Y, *et al*. Enhanced interaction of CO_2 with TCNQ-modified CuO nanoparticle-infused PEO matrix: a novel approach in gas transport technology[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 112855.

[37] Swain S S, Unnikrishnan L, Mohanty S, *et al*. Gas permeation and selectivity characteristics of PSf based nanocomposite membranes[J]. Polymer, 2019, 180: 121692.

[38] Mohsenpour S, Ameen A W, Leaper S, *et al*. PIM-1 membranes containing POSS-graphene oxide for CO_2 separation[J]. Separation And Purification Technology, 2022, 298: 121447.

[39] Jain A, Ahmad M Z, Linkès A, *et al*. 6FDA-DAM:DABA co-polyimide mixed matrix membranes with GO and ZIF-8 mixtures for effective CO_2/CH_4 separation[J]. Nanomaterials, 2021, 11: 668.

[40] Tomé L C, Patinha D J S, Ferreira R, *et al*. Cholinium-based supported ionic liquid membranes: a sustainable route for carbon dioxide separation[J]. Chemistry and Sustainable Chemistry, 2014, 7: 110-113.

Modification Strategies of Polymer Membrane Materials for Gas Separation

Yuhang Xing, Haizhu Liu, Huafeng Shao, Aihua He

(School of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of High-Performance Organic Optical Polymers and Advanced Manufacturing Technology, Key Laboratory of Rubber-Plastics Materials and Engineering (Ministry of Education), Shandong Key Laboratory of High-Performance Polyolefin Materials and Recycling (Under Preparation), Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT: Polymer membranes are indispensable for gas separation due to their low energy consumption, cost, and modularity. They are vital in fields such as carbon capture, hydrogen purification, and natural gas decarbonization. The gas permeation process through these membranes follows the solution-diffusion mechanism. However, a key challenge in developing high-performance membranes is the permeability-selectivity "trade-off", known as the Robeson upper bound. This concept was first proposed by Robeson in 1991 and has been updated several times since. Membrane structure determines gas permeation properties, and polymers are broadly classified as glassy or rubbery. Strategy varies by polymer structure, which defines permeation properties of materials. This review summarized recent modification strategies for common glassy and rubbery polymer gas separation membranes, discussed their limitations, and suggest future research directions.

Keywords: membrane materials; gas selectivity; gas separation; polymer gas separation membranes