

具有多级孔结构的混合基质炭膜的制备及其 CO₂ 分离研究

赵媛媛^{1,2}, 郭丁丁², 张新儒^{2*}, 王永洪¹

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024;
2. 煤与煤层气共采国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:为高效分离 CO₂, 采用共混法制备了以 PMDA-ODA 型聚酰胺酸为前驱体、多级孔石墨碳 (HPGC) 为填料的混合基质炭膜。利用氮吸附对 HPGC 进行测试, 探究了单一气体条件下 HPGC 的活化条件及其质量分数对混合基质炭膜分离性能的影响, 结果表明, 在活化时间为 2 h、活化温度为 800°C、KOH 质量为 1 g 时, 制备的 HPGC 掺杂混合基质炭膜表现出最优的气体分离性能。

关键词: HPGC; 混合基质炭膜; CO₂ 分离

中图分类号: X701; TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0151-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.032

Preparation of mixed matrix carbon membrane with hierarchical pore structure and its application in CO₂ separation

ZHAO Yuan-yuan^{1,2}, GUO Ding-ding², ZHANG Xin-ru^{2*}, WANG Yong-hong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. State Key Laboratory of Coal and CBM Co-Mining, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to separate CO₂ efficiently, mixed matrix carbon membrane is prepared by a blending method with PMDA-ODA polyamic acid as precursor and hierarchical porous graphite carbon (HPGC) as filler. HPGC is tested by N₂ adsorption, the effects of the activation conditions and mass fraction of HPGC on the separation performance of mixed matrix carbon membrane are investigated under a single gas condition. It is shown that the mixed matrix carbon membrane shows the best gas separation performance when the used HPGC is prepared under the following conditions: the activation lasts for 2 h, the activation temperature remains at 800°C, and the mass of KOH is 1 g.

Key words: HPGC; mixed matrix carbon membrane; CO₂ separation

据国际能源署 (International Energy Agency, IEA) 统计, 2018 年全球 CO₂ 排放量已达到 33.1 亿 t, 较 2017 年上升 1.7%, 创历史新高^[1]。因此 CO₂ 的捕集与分离是当今研究的热点话题。而膜分离技术以其高效节能、设备简单、操作方便、占地面积小、成本效益高等优点成为国内外学者重点研究的 CO₂ 分离方法之一^[2-3]。

膜分离技术的关键是膜材料的选择, 炭膜是由含碳聚合物在惰性气体或真空保护条件下经高温热解制备而成, 具有由微孔 (7~20 Å) 和超微孔 (<7 Å) 组成的狭缝状孔隙结构^[4], 由于其耐酸碱、耐高温和孔径分布可控等优点受到密切关注^[5-6]。为提高炭膜的性能, 研究人员对碳化条件如热解气氛、升温速率、热浸时间和热解温度等进行了优

化^[7-9], 但特定的碳化条件在膜性能提高方面也存在一定局限性。因此, 可在炭膜前驱体中掺杂多孔材料, 构建低阻力气体传输通道或调控炭膜的孔结构提高膜性能^[10]。Yang 等^[11] 制备了掺杂 ZIF-108 的混合基质炭膜, ZIF-108 使聚合物链硬化, 导致碳基质形成高度致密结构, 炭膜固有孔隙变窄, 膜渗透性能大幅度提高。Li 等^[12] 制备了掺杂多级孔 5A 分子筛的混合基质炭膜, 一方面沸石填料降低了 CO₂ 传输阻力; 另一方面膜炭化诱导热重排, 构建了利于 CO₂ 传输的自由体积和孔径分布, 与纯炭膜相比, CO₂ 的渗透通量增加了 2 个数量级。Zhang 等^[13] 以聚酰亚胺与有序介孔碳 (OMC) 为前驱体, 通过热解制备了碳/碳复合膜 (CCMs), 由于碳质同源性, OMC 紧密嵌入膜基质中, 膜渗透性和选择性

收稿日期: 2020-05-15; 修回日期: 2021-02-20

基金项目: 山西省煤层气联合基金 (2015012009); 中国博士后基金 (2016M601289); 云南省科技厅科技计划项目 (2017ZE027); 广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金 (201900002)

作者简介: 赵媛媛 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为碳分子筛膜的制备及气体分离, yuanyuanZ3507@163.com; 张新儒 (1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为膜分离科学与技术, 通讯联系人, zhangxinru@tyut.edu.cn。

同时提高。由此可见,无机填料的掺杂是提高混合基质炭膜气体分离性能的重要因素之一。木质素是一种廉价的碳源,热解制备的碳材料具有孔隙率高、比表面积大和成本低等优点,可用于 CO_2 吸附与捕集。Zhu 等^[14]以梧桐叶为碳源,经碳化和 KOH 活化后制得以微孔为主的多孔碳,在 25°C 、 1×10^5 Pa 下, CO_2 的吸收率高达 29%。Saha 等^[15]制备了木质素衍生的掺氮多级孔碳,其 BET 表面积达 $1\ 631 \sim 2\ 922$ m^2/g ,在 298 k 和 273 k、 1×10^5 Pa 下, CO_2 的吸附量分别为 5.48 mmol/g 和 8.6 mmol/g。Zhan 等^[16]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和壳聚糖混合物在氮气气氛中碳化,制得碱性位点可控的掺氮多级孔碳,在 0°C 和 25°C 、 1×10^5 Pa 下, CO_2 的最高吸附量分别为 3.38 mmol/g 和 2.61 mmol/g, CO_2/N_2 选择性最高分别为 111.3 和 88.2。因此,多级孔碳具有较强的 CO_2 吸附能力,可作为混合基质炭膜填料的一种提高膜的气体分离性能。

笔者采用戊二醛(GA)对木质素磺酸钠(NaLs)进行交联改性,经 KOH 催化活化后高温热解制得多级孔石墨碳(HPGC);然后添加到 PMDA-ODA 型聚酰胺酸溶液中制得混合基质膜;经进一步亚胺化、热解碳化得到混合基质炭,同时考察了 HPGC 活化条件和质量分数对炭膜 CO_2 分离性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

木质素磺酸钠(NaLs, M_w 约为 18 000, M_n 约为 2 500,AR),上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;邻苯二甲酸二酐(PMDA)、4,4-二氨基二苯醚(ODA)、异丙醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, 98\%]$ 、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc),国药集团化学试剂公司生产;氢氧化钾(KOH,质量分数 $\geq 98.0\%$)、戊二醛(GA)溶液(质量分数 50%,AR),天津光复化学试剂有限公司生产; CO_2 、 N_2 、 CH_4 、 H_2 (体积分数 $\geq 99.999\%$)及 CO_2/N_2 混合气(体积比为 15/85),太原市钢铁集团公司生产。

1.2 混合基质炭膜的制备

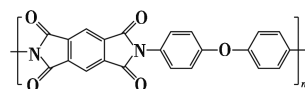
1.2.1 HPGC 的制备

取 2.0 g NaLs 加入到 20 mL 异丙醇溶剂中,超声分散 30 min。再加入 1.5 mL GA 溶液和 1 g KOH。混合物在高压反应釜中 160°C 反应 8 h,用去离子水洗涤凝胶状前体,在真空烘箱中 80°C 干燥,然后置于管式炉中,在 N_2 保护下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至一定温度,恒温一定时间,制得多级孔石墨碳

HPGC。

1.2.2 混合基质炭膜的制备

室温下,称取一定量 HPGC 并加入到 DMAc 溶液中超声 2 h,然后加入到固含量为 11%的 PMDA-ODA 型聚酰胺酸溶液中, 45°C 搅拌 10 h,静置脱泡 2 h。分别配制 HPGC 质量分数为 0、1%、3%、5%、7%的铸膜液。采用刮涂法制膜,在真空烘箱中干燥,将掺杂 HPGC 的混合基质膜在程序升温管式炉中进行热解碳化制得混合基质炭膜。碳化工艺条件:在 60 mL/min 的 N_2 气氛下将管式炉以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温依次升至 100、200、300、 400°C (100、200、 400°C 均恒温 30 min, 300°C 恒温 60 min);然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 400°C 升至 635°C ,以 $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 635°C 升至 650°C ,恒温 60 min,最后在 N_2 保护下自然冷却到室温,将膜从管式炉中取出进行性能测试。PMDA-ODA 型聚酰胺酸的合成方法参考文献[17],其结构式如下:



1.3 氮吸附测试

在相对压力(p/p_0)0~1.0 和温度 77 K 下,采用 BSD-PS1 比表面积及孔径分析仪测试 HPGC 的 N_2 吸-脱附曲线和孔径分布,样品测试前在 200°C 下脱气 10 h。

1.4 膜气体渗透性能测试

室温下,分别用单一气体(H_2 、 CO_2 、 N_2 和 CH_4)和混合气(CO_2/N_2 体积比为 15/85)对混合基质炭膜进行气体渗透性能测试。

1.4.1 单一气体测试

膜气体渗透性能测试采用恒体积变压法,测试仪器为压差法气体渗透分析仪 VAC-V2。计算式为:

$$\ln\{(P_H^0 - P_L^*)/[P_H^0 - P_L(t)]\} = A[(P_H^0/l)(RT/V_L)](t - t^*) \quad (1)$$

式中: t 和 t^* 分别为低压侧达到压力 $P_L(t)$ 所需的时间和高压侧达到恒定压力所需的时间,s; P_H^0 和 P_L^* 分别为恒定的供应压力和测量前低压侧的压力,Pa; A 为有效膜面积,为 0.49 cm^2 ; T 为测试温度, $^\circ\text{C}$; V_L 为低压侧的校准体积,mL; l 为膜厚,cm; R 为气体常数。以 $\ln\{(P_H^0 - P_L^*)/[P_H^0 - P_L(t)]\}$ 对 $(t - t^*)$ 的作 1 条直线,根据斜率计算膜的气体渗透率。测试前对进料侧和渗透侧抽真空 3 h。为确保测试准确性,对相同条件下制备的样品进行 3 次以上测

试,结果取平均值。

1.4.2 混合气测试

混合气渗透性能测试采用恒压变体积法。渗透测气体由气相色谱测定,渗透通量计算式为:

$$P_i = (Q_i L) / (\Delta P_i A) \quad (2)$$

式中: P_i 为组分*i*的渗透速率, $\text{m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$; L 为膜厚, cm ; Q_i 为组分*i*透过膜的体积流率, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$; A 为有效膜面积, cm^2 ; ΔP_i 在膜两侧的分压差, Pa 。

膜的选择性 α 为组分*i*和组分*j*的渗透速率之比,计算式为:

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (3)$$

其中原料气为混合气, α_{ij} 为组分*i/j*的分离因子。

2 实验结果与讨论

2.1 氮吸附测试

在活化时间为2 h、活化温度为800℃、 $m(\text{KOH}) : m(\text{NaL}) = 1 : 1$ 条件下制备的HPGC的N₂吸-脱附曲线与孔径分布如图1所示。由图1(a)中可以看出,N₂吸-脱附曲线具有明显的滞后环,为IV型吸附曲线^[4]。表明低压条件下存在一定的氮吸附($p/p_0 < 0.05$),说明HPGC具有微孔结构(孔径 $< 2 \text{ nm}$),在相对压力为0.9~1.0范围内,吸-脱附曲线呈陡增趋势,说明HPGC中存在大量的介孔、大孔。其孔径分布也可以证明这一结果。由图1(b)中可以看出,对于HPGC,孔径主要分布在2~

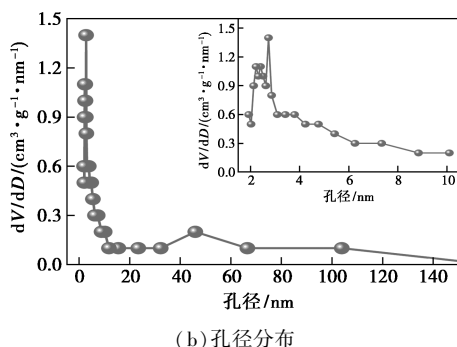
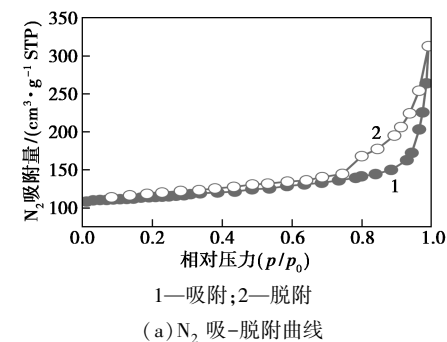
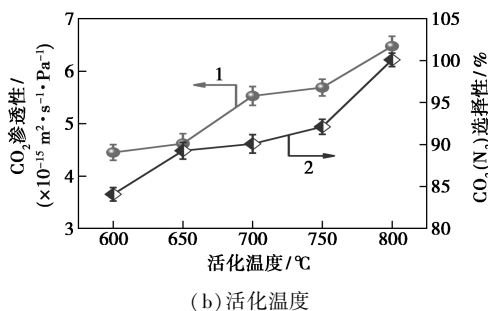
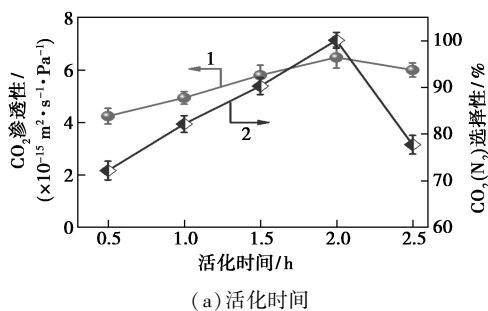


图1 HPGC的N₂吸-脱附曲线及其孔径分布

6 nm范围内,在50 nm左右有少量的大孔存在,表明HPGC为同时具有微孔、介孔和大孔的多级孔材料。这与文献[18]中报道的一致。

2.2 HPGC活化条件对混合基质炭膜分离性能的影响

HPGC活化条件对其孔径分布有直接的影响^[19-21],进而影响膜的气体分离性能。HPGC质量含量为5%时活化条件对混合基质炭膜气体分离性能的影响如图2所示,从图2(a)中可以看出,随活化时间增加,CO₂渗透通量先增加后降低,活化时间为2 h时,CO₂渗透通量达到最大为 $6.48 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。这是因为活化时间增加,活化程度增强,比表面积和孔隙率增大,活化时间达到一定程度后,由于过度活化,比表面积和孔隙率均降低^[15]。KOH活化温度对混合基质炭膜气体分离性能的影响如图2(b)所示。从图2(b)中可以看出,随着活化温度升高,CO₂渗透通量逐渐增加,活化温度为800℃时,CO₂渗透通量为 $6.48 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。活化温度升高,反应剧烈,微孔增多,当活化温度为800℃时,由于金属钾的嵌入,微孔进一步扩大为介孔^[22],CO₂渗透通量增加。KOH质量对混合基质炭膜气体分离性能的影响如图2(c)所示。从图2(c)中可以看出,KOH既是活化剂又是造孔剂,随着KOH质量的增加,CO₂渗透通量逐渐增加,当KOH质量为1.5 g时,CO₂渗透通量达到最大为 $7.67 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。KOH质量的增加,HPGC的孔径变大,比表面积和孔体积逐渐增加,气体传质阻力降低^[23]。



(b) 活化温度

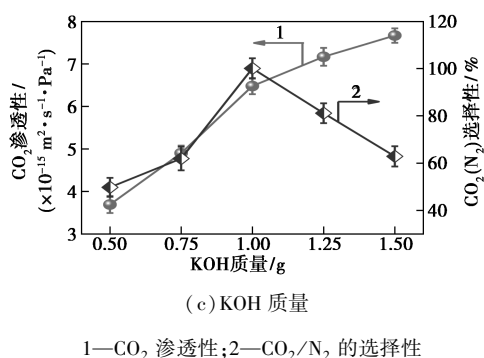


图 2 活化时间、活化温度、KOH 质量对混合基质炭膜气体分离性能的影响

当活化时间为 2 h、活化温度为 800℃、KOH 质量为 1 g 时,CO₂/N₂ 的选择性达到最大为 100%。这是因为继续延长活化时间,导致碳化过度,孔隙坍塌,大孔增加,选择性降低^[24]。800℃ 活化后,HPGC 与炭膜的超微孔和微孔形成协同作用,提高了选择性。KOH 质量较低时,对碳材料的活化较弱,产生的孔较少,所以选择性较低,当 KOH 质量大于 1 g 时,HPGC 孔径逐渐增大,膜筛分能力变差,选择性降低。

2.3 HPGC 质量分数对混合基质炭膜分离性能的影响

HPGC 质量分数对混合基质炭膜分离性能的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,当 HPGC 质量分数为 5% 时,CO₂ 的渗透通量为 6.48×10⁻¹⁵ m²/(s·Pa),CO₂/N₂ 的选择性达到最大为 100%。这是因为 HPGC 质量分数较低时,在膜中有良好的颗粒分散性,碳化过程中由于与基质的碳质同源性,HPGC 紧密地嵌入膜基质中,降低了气体的传质阻力,提高了 CO₂ 的渗透通量。而炭膜的微孔和超微孔与 HPGC 构成协同作用,提高了 CO₂/N₂ 的选择性;另外当 HPGC 质量分数过高时,会发生团聚,与碳基质产生较大的界面空隙^[25],选择性降低。

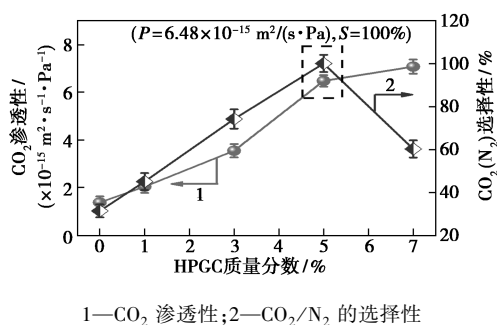


图 3 HPGC 质量分数对混合基质炭膜气体分离性能的影响

2.4 混合气分离性能的影响

在 25℃、1×10⁵ Pa 下,用混合气(CO₂/N₂ 体积比为 15/85)测试了 HPGC 质量分数为 5% 的混合基质炭膜的分离性能,并与相同测试条件下纯气的分离性能作对比,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着 HPGC 质量分数的增加,CO₂ 的渗透通量逐渐增加,CO₂/N₂ 选择性先增加后降低。当 HPGC 质量分数为 5% 时,CO₂ 的渗透通量为 6.48×10⁻¹⁵ m²/(s·Pa),CO₂/N₂ 选择性达到最大为 99%,主要是因为 HPGC 与炭膜的孔隙结构形成协同作用,提高了选择性。这与图 3 纯气分离性能变化趋势一致,但由于 2 种气体的竞争扩散,混合气的渗透性和选择性略低于纯气渗透实验的相应值^[25]。

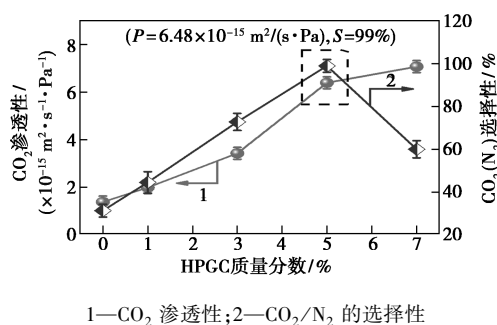


图 4 混合气条件下混合基质炭膜气体分离性能的影响

在 25℃、0.1 MPa 下,HPGC 质量分数为 5% 的混合基质炭膜对不同动力学直径气体渗透性能的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,对于纯炭膜,气体渗透性能随其动力学直径的增大而减少,渗透性能变化为 H₂>CO₂>N₂>CH₄,而气体的动力学直径变化为 H₂<CO₂<N₂<CH₄,说明气体通过纯炭膜的传输遵循分子筛分机理^[26]。掺杂 HPGC 的混合基质炭膜,气体的渗透性能明显增加,出现这一现象的原因主要是:①HPGC 降低了气体传输阻力,提高渗透通量;② HPGC 含有硫元素,对 CO₂ 有吸附作

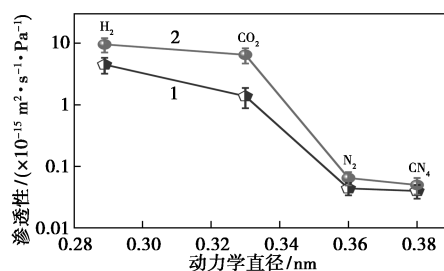


图 5 混合基质炭膜的分离性能随其动力学直径的变化

用^[27]。因此,混合基质炭膜的CO₂的渗透性较纯炭膜提高将近5倍。

CO₂在混合基质炭膜中可能的传输路径如图6所示。CO₂在膜中的传输通道可能有以下3种^[28]: ①CO₂直接在HPGC内传输,HPGC为多级孔结构,降低CO₂传质阻力,缩短传输路径,提高CO₂渗透性能;②CO₂气体首先由上游侧扩散到炭膜基质中,经基质与HPGC之间的界面空隙扩散到HPGC中,再通过界面空隙扩散到膜的下游侧;这种传递方式增长了传输路径,但由于HPGC的存在可以提高CO₂的渗透通量;③CO₂在炭膜基质中传输。HPGC掺杂过量会发生团聚并形成连续相,则气体分子将直接穿过由HPGC界面孔和内部孔连接的孔道,膜对气体对的选择性降低。

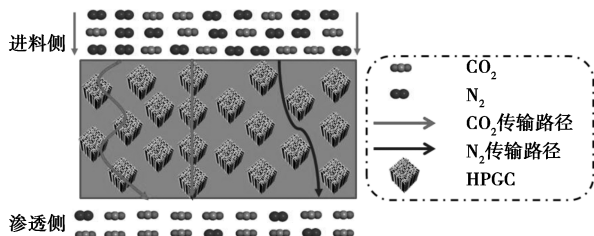
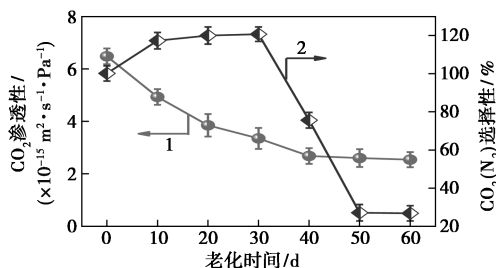


图6 气体在混合基质炭膜可能的传输路径图

2.5 混合基质炭膜老化性能测试

HPGC质量分数为5%时混合基质炭膜老化对气体分离性能的影响如图7所示。由图7中可以看出,随着老化时间的延长,CO₂渗透通量在前40 d内快速降低,随后趋于稳定,CO₂/N₂的选择性先增加后快速降低,第30 d CO₂/N₂的选择性高达120%。这是因为物理老化是一个自我延迟过程^[29],最初膜材料的自由体积较大,随着时间的推移膜结构坍塌,一定程度上孔隙堵塞;另一方面,膜长时间暴露在空气中,从空气中吸收水分,破坏膜结构。



1—CO₂渗透性;2—CO₂/N₂的选择性

图7 混合基质炭膜的抗老化性能

2.6 混合基质炭膜气体分离性能与Robeson上限对比

为评估混合基质炭膜的气体分离性能,与其

他文献进行对比^[25,30-32],结果如图8所示。由图8中可以看出,HPGC质量分数为5%时,所制备的混合基质炭膜的CO₂渗透通量为 $6.48 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/N₂的选择性为100%,远远地超过了Robeson的上限(2008)。这是因为HPGC的孔径结构与炭膜的微孔和超微孔构成协同作用,炭膜的超微孔负责分子筛分,微孔为气体分子提供吸附位点,HPGC降低了气体传质阻力,提高混合基质炭膜的CO₂渗透通量和CO₂/N₂的选择性。表明掺杂HPGC的混合基质炭膜在CO₂捕集与分离应用方面有极好的前景。

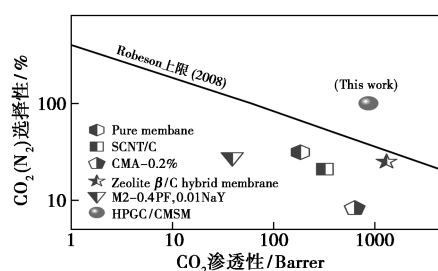


图8 混合基质炭膜的CO₂渗透性和CO₂/N₂选择性与文献对比

3 结论

采用共混法制备了掺杂HPGC的混合基质炭膜并用于CO₂分离研究。多级孔石墨烯HPGC降低了气体在膜中的传质阻力,且由于碳质同源性,HPGC紧密地嵌入膜基质中,与炭膜的微孔和超微孔形成协同作用,同时提高CO₂渗透性和CO₂/N₂选择性。活化时间为2 h、活化温度为800℃、KOH质量为1 g时,制备的HPGC在混合基质炭膜中气体分离性能最优。以纯气为进料气,HPGC质量分数为5%时,混合基质炭膜的CO₂渗透通量为 $6.48 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/N₂选择性最高为100%,较纯膜CO₂渗透通量和CO₂/N₂的选择性均提高3倍以上,远高于文献中报道的混合基质炭膜的气体分离性能;同条件下混合气(CO₂/N₂体积比为15/85)的CO₂渗透性和CO₂/N₂选择性分别为 $6.48 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ 和99%,渗透性和选择性略低于纯气是2种气体竞争扩散的结果。在长达60 d耐老化性能测试中,混合基质炭膜第30 d CO₂/N₂选择性高达120%。在前驱体中掺杂多级孔碳材料制备混合基质炭膜为无机膜的制备提供了一种新方法,在工业应用方面有很大的发展潜力。

参考文献

- [1] IEA (2019), Global Energy & CO₂ Status Report 2019, IEA, Paris [EB/OL]. (2019-03). <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>.
- [2] Fua S, Sanders E S, Kulkarni S, *et al.* The significance of entropic selectivity in carbon molecular sieve membranes derived from 6FDA-DETDA(3-2) polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 539: 329–343.
- [3] 廉玉姣, 王永洪, 张新儒, 等. N₂ 优先渗透 ZIF-8 复合膜的制备及其 CO₂ 捕集[J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3573–3581.
- [4] Rungta M, Wenz G B, Zhang C, *et al.* Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships[J]. *Carbon*, 2017, 115: 237–248.
- [5] Joglekar M, Itta A K, Kumar R, *et al.* Carbon molecular sieve membranes for CO₂/N₂ separations: evaluating subambient temperature performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 569: 1–6.
- [6] Ngamou P H T, Ivanova M E, Guillon O, *et al.* High-performance carbon molecular sieve membranes for hydrogen purification and pervaporation dehydration of organic solvents [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 7082–7091.
- [7] Salleh W N W, Ismail A F, Matsuura T, *et al.* Precursor selection and process conditions in the preparation of carbon membrane for gas separation: A review [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2011, 40(4): 261–311.
- [8] Hazazi K, Ma X, Wang Y, *et al.* Ultra-selective carbon molecular sieve membranes for natural gas separations based on a carbon-rich intrinsically microporous polyimide precursor [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 585: 1–9.
- [9] Salleh W N W, Ismail A F. Effects of carbonization heating rate on CO₂ separation of derived carbon membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 88: 174–183.
- [10] Goh P S, Ismail A F, Sanip S M, *et al.* Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 81(3): 243–264.
- [11] Jiao W, Ban Y, Shi Z, *et al.* High performance carbon molecular sieving membranes derived from pyrolysis of metal-organic framework ZIF-108 doped polyimide matrices [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(95): 13779–13782.
- [12] Li W, Goh K, Chuah C Y, *et al.* Mixed-matrix carbon molecular sieve membranes using hierarchical zeolite: A simple approach towards high CO₂ permeability enhancements [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117220.
- [13] Zhang B, Shi Y, Wu Y, *et al.* Towards the preparation of ordered mesoporous carbon/carbon composite membranes for gas separation [J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(2): 171–178.
- [14] Zhu B, Qiu K, Shang C, *et al.* Naturally derived porous carbon with selective metal- and/or nitrogen-doping for efficient CO₂ capture and oxygen reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9): 5212–5222.
- [15] Saha D, Van Bramer S E, Orkoulas G, *et al.* CO₂ capture in lignin-derived and nitrogen-doped hierarchical porous carbons [J]. *Carbon*, 2017, 121: 257–266.
- [16] Zhan Y, Han Q, Pan S, *et al.* Biomass-derived hierarchically porous carbons abundantly decorated with nitrogen sites for efficient CO₂ catalytic utilization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(19): 7980–7988.
- [17] Qin G, Cao X, Wen H, *et al.* Fine ultra-micropore control using the intrinsic viscosity of precursors for high performance carbon molecular sieve membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 129–134.
- [18] Chen F, Zhou Z, Chang L, *et al.* Synthesis and characterization of lignosulfonate-derived hierarchical porous graphitic carbons for electrochemical performances [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 184–189.
- [19] Huan Y, Peng L, Liu Y, *et al.* Biobased nano porous active carbon fibers for high-performance supercapacitors. pdf [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15205–15215.
- [20] Guo Y, Qi J, Jiang Y, *et al.* Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(3): 704–709.
- [21] Wu M, Zha Q, Qiu J, *et al.* Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods [J]. *Fuel*, 2005, 84(14–15): 1992–1997.
- [22] Fan X, Zhang L, Zhang G, *et al.* Chitosan derived nitrogen-doped microporous carbons for high performance CO₂ capture [J]. *Carbon*, 2013, 61: 423–430.
- [23] Chang B, Zhang S, Yin H, *et al.* Convenient and large-scale synthesis of nitrogen-rich hierarchical porous carbon spheres for supercapacitors and CO₂ capture [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 412: 606–615.
- [24] Üner O, Bayrak Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 268: 225–234.
- [25] Li L, Song C, Jiang D, *et al.* Preparation and enhanced gas separation performance of carbon/carbon nanotubes (C/CNTs) hybrid membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 73–80.
- [26] Ismail A F, David L I B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. pdf [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 193: 1–18.
- [27] Shi J, Yan N, Cui H, *et al.* Salt Template synthesis of nitrogen and sulfur Co-doped porous carbons as CO₂ adsorbents [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(24): 19513–19521.
- [28] Li L, Xu R, Song C, *et al.* A review on the progress in nanoparticle/C hybrid CMS membranes for gas separation [J]. *Membranes*, 2018, 8(4): 134–166.
- [29] Fu S, Sanders E S, Kulkarni S S, *et al.* Carbon molecular sieve membrane structure-property relationships for four novel 6FDA based polyimide precursors [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 487: 60–73.
- [30] Wang F, Zhang B, Liu S, *et al.* Investigation of the attapulgite hybrid carbon molecular sieving membranes for permanent gas separation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 151: 146–156.
- [31] Zeng C, Zhang L, Cheng X, *et al.* Preparation and gas permeation of nano-sized zeolite NaA-filled carbon membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(3): 628–633.
- [32] Li L, Wang C, Wang N, *et al.* The preparation and gas separation properties of zeolite/carbon hybrid membranes [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(6): 2561–2570. ■