

# 聚酰亚胺基 CO<sub>2</sub> 分离膜的研究进展

胡晓宇<sup>1,2\*</sup>, 李恩尚<sup>1,2</sup>, 骆鑫雨<sup>1,2</sup>, 陈韵泽<sup>1,2</sup>, 王梓诚<sup>1,2</sup>, 袁 标<sup>1,2</sup>, 段翠佳<sup>1,2</sup>, 陈 赞<sup>1,2</sup>

(1. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131;

2. 石油和化工行业海洋油气膜技术工程实验室, 天津 300131)

**摘要:** 系统性地综述了聚酰亚胺基 CO<sub>2</sub> 分离膜的研究进展, 重点介绍了通过本征结构设计、接枝、交联、热重排、高温碳化和共混等策略对聚酰亚胺膜进行改性, 调控聚合物的链结构、自由体积、界面相容性和微观形貌, 显著提升了膜的 CO<sub>2</sub> 分离性能, 展现出聚酰亚胺膜在 CO<sub>2</sub> 捕集领域巨大的应用潜力。

**关键词:** 聚酰亚胺; CO<sub>2</sub> 捕集; 膜分离

中图分类号: TQ051.893

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0037-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.007

## Research progress of polyimide-based CO<sub>2</sub> separation membranes

HU Xiao-yu<sup>1,2\*</sup>, LI En-shang<sup>1,2</sup>, LUO Xin-yu<sup>1,2</sup>, CHEN Yun-ze<sup>1,2</sup>, WANG Zi-cheng<sup>1,2</sup>,

YUAN Biao<sup>1,2</sup>, DUAN Cui-jia<sup>1,2</sup>, CHEN Zan<sup>1,2</sup>

(1. CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China;

2. Marine Oil and Gas Membrane Technology Engineering Laboratory for Petroleum and Chemical Industry, Tianjin 300131, China)

**Abstract:** This review systematically summarizes the research progress in polyimide-based CO<sub>2</sub> separation membranes. It focuses on modification strategies such as intrinsic structural design, grafting, cross-linking, thermal rearrangement, high-temperature carbonization, and blending to tailor the polymer chain structure, free volume, interfacial compatibility, and microscopic morphology of polyimide membranes. These approaches significantly enhance the CO<sub>2</sub> separation performance, demonstrating the great application potential of polyimide membranes in the field of CO<sub>2</sub> capture.

**Key words:** polyimide; CO<sub>2</sub> capture; membrane separation

随着化石燃料过度使用, CO<sub>2</sub> 排放量逐年增加导致温室效应日益显著<sup>[1]</sup>。为了应对气候变化, 实现可持续性发展战略, 我国提出了“碳达峰、碳中和”的战略目标。目前, CO<sub>2</sub> 捕集技术主要有低温精馏、溶剂吸收、吸附和膜分离。其中, 膜分离技术作为一种新型分离技术, 具有能耗低、操作简单、占地面积小、绿色环保等优点, 引起了人们广泛关注<sup>[2]</sup>。

膜材料作为膜分离技术的核心, 对膜分离性能起主导作用。在众多高分子膜材料中, 聚酰亚胺 (PI) 因具有优异的机械性能、热稳定性、化学稳定性以及可加工性, 被广泛应用在超滤、纳滤、渗透气化、气体分离等领域。在 CO<sub>2</sub> 分离领域, 聚酰亚胺材料与传统高分子材料一样, 主要受到渗透系数与选择性之间的 Trade-off 效应制约, 难以同时获得高的 CO<sub>2</sub> 渗透系数与选择性<sup>[3]</sup>。目前, 为提升聚酰亚胺膜气体分离性能, 研究人员通过不同方法做了广泛研究。本文中基于近几年的文献研究报道, 从聚

酰亚胺本征结构改性、后处理改性以及混合基质膜设计的角度对聚酰亚胺基 CO<sub>2</sub> 分离膜研究工作进行了系统概述。

## 1 聚酰亚胺本征结构设计

聚酰亚胺是指主链上含有酰亚胺环 (—CO—N—CO—) 的一类聚合物, 通常由芳香族二酐和芳香族二胺经缩聚反应制备得到, 自由体积和链段及侧基局部运动能力是影响聚酰亚胺气体分离性能的主要因素。因此, 可以选用不同化学结构的二酐或二胺单体进行反应, 调节聚合物链刚性、链间堆砌密度、亲和基团位点等来制备高性能聚酰亚胺 CO<sub>2</sub> 分离膜材料。

Qiu 等<sup>[4]</sup>将化学结构与气体传输特性联系起来, 研究了几种具有不同化学结构的 6FDA 基聚酰亚胺的气体分离性能, 通过聚酰亚胺的 d-spacing 大小来反映聚合物链堆积密度的变化, 从而影响气

收稿日期: 2026-01-05; 修回日期: 2026-03-03

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司项目 (KJZH-2024-1701)

作者简介: 胡晓宇 (1991-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为气体分离膜材料, 通讯联系人, 022-26689139, luxy17@cnoc.com.cn。

体分子在聚酰亚胺中的扩散能力。所合成的 6FDA-DAM 聚酰亚胺的  $d$ -spacing 为  $6.8 \text{ \AA}$ , 对应的  $\text{CO}_2$  渗透系数高达  $842.41 \text{ Barrer}$ , 而 6FDA-DABA 聚酰亚胺的  $d$ -spacing 为  $5.1 \text{ \AA}$ ,  $\text{CO}_2$  渗透系数仅为  $12.80 \text{ Barrer}$ 。由于聚合物普遍存在的选择性与渗透性之间的 Trade-off 效应, 6FDA-DAM 的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性为 18, 而 6FDA-DABA 的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性高达 62.2。Wang 等<sup>[5]</sup> 制备了新型含羧酸 Tröger's Base 共聚酰亚胺, 通过共聚物中酸碱基团含量来改变链间和链内的相互作用, 协同调节共聚物微孔隙率, 从而提高气体分离性能, 共聚酰亚胺膜的  $\text{CO}_2$  渗透系数为  $58 \text{ Barrer}$ , 同时酸碱基团与  $\text{CO}_2$  之间具有较强的亲和性,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性高达 83, 实现高选择性与高渗透性膜材料制备。

此外, 超支化聚酰亚胺因独特的三维结构、大量的末端官能团和内部空腔, 为高性能聚酰亚胺  $\text{CO}_2$  分离膜设计开发提供了全新思路。衣华磊等<sup>[6]</sup> 以 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐和 4,4'-二氨基二苯醚为基体, 通过加入不同比例的  $N,N,N',N'$ -四(对氨基苯基)对苯二胺单体制备超支化共聚聚酰亚胺,  $\text{CO}_2$  渗透系数较纯膜 (6FDA-ODA) 提升 117.32%,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性较纯膜提升 78.5%。Ma 等<sup>[7]</sup> 通过将三胺单体 (TAPA) 与线性 6FDA-6FAP 共聚, 制备了超支化聚酰亚胺。  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性达到 134.5, 渗透系数为  $26.9 \text{ Barrer}$ , 使 6FDA-6FAP 的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能提升至超过 2008 年 Robeson 上限。

## 2 接枝

聚酰亚胺  $\text{CO}_2$  分离膜性能也会受到侧链不同结构的影响, 包括取代基大小、位置和类型的影响, 可通过在聚酰亚胺分子链上接枝不同侧链来提升  $\text{CO}_2$  分离性能, 同时接枝也是改善聚酰亚胺  $\text{CO}_2$  分离膜老化和塑化问题的有效方法<sup>[8]</sup>。Kim 等<sup>[9]</sup> 将聚乙二醇甲醚丙烯酸酯通过原子转移自由基聚合的方式接枝在 6FDA-DAM 上, 制备的 PI-POEM 膜具有微相分离的结构以及微观形貌可控的特点, 与 6FDA-DAM 相比,  $\text{CO}_2$  的渗透系数和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性均有明显提高, 分别达到了  $1220 \text{ Barrer}$  和 27.5。Kammakam 等<sup>[10]</sup> 利用不同链长的咪唑基聚乙二醇接枝在 6FDA-Durene 上, 咪唑环和聚乙二醇作为  $\text{CO}_2$  增溶基团, 可以大幅度提升接枝膜  $\text{CO}_2$  分离性能。当接枝的聚乙二醇链长为  $\text{C}_4$  时,  $\text{C}_4\text{PEG-}$

Im-PI 对  $\text{CO}_2$  的渗透系数达到  $284.3 \text{ Barrer}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性分别为 45.1 和 32.4, 达到最优性能。

此外, 还可以将聚酰亚胺分子链接枝到金属有机框架等粒子表面, 来提升  $\text{CO}_2$  分离性能。Wang 等<sup>[11]</sup> 通过将 ODPA 二酐单体接在 UiO-66- $\text{NH}_2$  表面, 再与二胺反应形成聚酰亚胺链得到接枝化的混合基质膜。通过这种方法得到的  $\text{CO}_2$  分离膜可以实现质量分数 88% MOF 的负载, 且不需要额外的聚合物基质, 并且接枝后的膜实现了  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性和渗透性的同时提升。

通过接枝的方式还可以将预先设计的活性基团提前引入到聚酰亚胺主链上, 通过不同的后处理步骤来提升  $\text{CO}_2$  分离性能。Xiao 等<sup>[12]</sup> 将热稳定性差的  $\beta$ -环糊精接枝在聚酰亚胺主链上, 在经过低温热处理后  $\beta$ -环糊精分解使聚酰亚胺链间产生微孔, 经过更高温度的热处理使聚酰亚胺主链上的羧基互相交联。经过  $200^\circ\text{C}$  和  $425^\circ\text{C}$  热处理的 PI-g-CD 膜展现出  $\text{CO}_2$  渗透系数高达  $4016 \text{ Barrer}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性达到 31, 为同时提升  $\text{CO}_2$  的渗透性和选择性提供了新思路。随后, 他们以相同的接枝工艺, 进一步研究了葡萄糖单糖、二糖、三糖接枝聚酰亚胺主链对  $\text{CO}_2$  分离性能以及抗塑化能力的影响<sup>[13]</sup>。研究表明, 接枝了单糖的膜经过  $400^\circ\text{C}$  的热处理后, 具有比接枝二糖和三糖的膜更高的  $\text{CO}_2$  渗透系数, 且  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$  选择性高达 34,  $\text{CO}_2$  的抗塑化压力达  $3.0 \text{ MPa}$ , 说明通过接枝+热处理可以有效抑制  $\text{CO}_2$  对聚酰亚胺分子链的溶胀。

## 3 交联

聚酰亚胺基的气体分离膜同大多数玻璃态聚合物的膜一样, 在  $\text{CO}_2$  进气侧的压力增加至一定程度后会出现塑化现象, 选择性随着气源压力的升高而降低。交联是一种能有效增加聚合物膜抗塑化性能的方法, 聚酰亚胺交联形成网络后, 链段的自由体积减小导致气体选择性提高, 但交联之后大多数会使气体渗透通量显著降低。交联方式主要有化学交联、紫外辐射交联和热交联等。

### 3.1 化学交联

化学交联是指通过化学手段使聚酰亚胺链段通过共价键的形式连接起来, 增强聚酰亚胺气体分离膜的耐热性、玻璃化转变温度和对  $\text{CO}_2$  的选择性。化学交联方法中一般会添加不同种类的交联剂, 与多条聚合物主链上预先设计的官能团反应, 实现对

不同聚酰亚胺分子链的连接。Ahmad 等<sup>[14]</sup>利用间苯二甲胺、乙二醇水杨酸酯等 6 种不同的二胺和二醇交联剂对 6FDA-ODA 和 6FDA-ODA-DABA 2 种体系交联来提高 CO<sub>2</sub> 分离性能。不同的二胺交联剂使得 6FDA-ODA 的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性提高 25%~100%,但会导致膜的渗透性降低,这种趋势同样存在于 6FDA-ODA-DABA 的交联。此外,利用乙酰丙酮铁交联的聚酰亚胺膜实现选择性和渗透性双升,分别提高 126%和 29%,说明乙酰丙酮铁同时起到了交联剂和造孔剂的作用。

Yang 等<sup>[15]</sup>利用 2 种双环氧交联剂通过亲核开环反应,对 6FDA-APAF-DAM (PI-OH) 与 6FDA-BocTAPA-DAM (PI-NH<sub>2</sub>) 分别进行交联来提高 2 种聚酰亚胺的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性,如图 1 所示。其中利用二甘醇二缩水甘油醚交联的聚酰亚胺膜具有更高的 CO<sub>2</sub> 亲和性,选择性和渗透系数可以达到 32.7 和 326.8±5.2 Barrer。此外,经过双环氧交联后的聚酰亚胺膜在 120 d 内表现出优秀的抗老化性能,且 CO<sub>2</sub> 抗塑化压力达到 1.2 MPa。

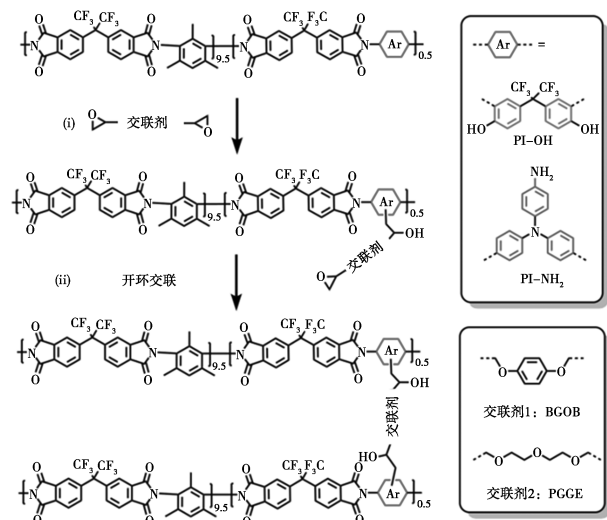


图 1 双环氧交联剂与 PI-OH/PI-NH<sub>2</sub> 交联示意图

### 3.2 紫外交联

紫外交联利用紫外线的能量使聚酰亚胺膜分子链上相对不稳定的结构发生改变并产生交联结构。主链中含有苯甲酮结构的聚酰亚胺膜可以通过紫外交联,苯甲酮中的羰基能与供氢基团反应,有效提高 CO<sub>2</sub> 选择性。Park 等<sup>[16]</sup>制备了一种聚二甲基硅氧烷和聚酰亚胺的无规共聚物膜,其中聚酰亚胺作为连续相,在经过紫外光照射后,主链上的酮基产生自由基与相邻的甲基交联使得 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的

选择性均大幅提升。对于主链含有 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐及其他含有羰基单体的聚酰亚胺,进行紫外交联均遵循此机理<sup>[17]</sup>。

### 3.3 热交联

热交联是通过升高环境温度来给聚酰亚胺膜提供能量,使得分子链上某些化学键断裂为自由基,相邻自由基互相结合形成交联结构。热交联法操作同样简单,并且在热降解之后自由基之间形成刚性且稳定的交联结构,能显著提高聚酰亚胺膜对 CO<sub>2</sub> 的渗透性和选择性。

Chen 等<sup>[18]</sup>将含炔基二酐 4ETA 引入 6FDA-DAM 体系制备了一系列含有不同比例炔基的聚酰亚胺,并加热到 440℃ 进行热交联得到 CR-4ETA-*x*。高温下不同链段中的炔基产生自由基并互相交联,使得热处理后的膜具有更高的刚性和比表面积。CR-4ETA-5%膜的 CO<sub>2</sub> 渗透系数达到 4 114 Barrer,相比于原始样品提升了 477%,并且经过 60 d 老化 CO<sub>2</sub> 渗透性能还能保持原来的 83%。Xu 等<sup>[19]</sup>通过 *N*-溴代丁二酰亚胺将 6FDA-DAM 中的甲基溴化,将溴原子作为交联点制备了不同溴含量的 BMPI,并在 150~350℃ 内的不同温度热处理得到不同交联度的聚酰亚胺膜。经过 350℃ 热处理 10 h 后,完全交联的 BMPI 对 CO<sub>2</sub> 的渗透系数和选择性分别达到了 486.3 Barrer 和 26。此外,完全交联后的 BMPI 能在 600 psia 内保持良好的抗塑化能力,相较未交联的样品 150 psia 的塑化压力有了极大提升。

热氧化交联通过氧桥连接聚酰亚胺分子链,来规整膜的微观结构并提高对 CO<sub>2</sub> 的分离性能。Zhao 等<sup>[20]</sup>制备了 3 种酚酞基的聚酰亚胺,并分别在 400℃ 和 425℃ 下进行热处理,其内酯环在热处理中会分解出 1 对苯自由基交联位点,同时伴随着酰亚胺键的断裂,导致更多的交联位点互相结合,增强了热交联的效率。结果表明,BTDA-FPP-425 经过热处理后 CO<sub>2</sub> 选择性从 26.12 提升至 37.68,渗透系数从 12.8 Barrer 提升至 170.3 Barrer,证明了热氧化交联对聚酰亚胺 CO<sub>2</sub> 渗透性和选择性的促进作用。

## 4 热重排

热重排是指在聚酰亚胺主链中引入可热重排单元(如邻位羟基结构),在高温条件下原位热诱导反应,具有特定单元的聚酰亚胺在高温下会进行重排反应,形成新的棒状刚性结构,增大聚酰亚胺的自由体积,并将其孔径分布均匀化,在维持高渗透性的同

时提高选择性,即热重排聚酰亚胺(TR-PI)。

为系统阐释热重排聚合物薄膜兼具选择性和渗透率的特性机制,Robeson 等<sup>[21]</sup>基于先前的玻璃态聚合物渗透性-扩散系数-溶解度系数数据库,对比分析了热重排聚合物在 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体对中的传输特性。结果表明,热重排聚合物能够兼具选择性和渗透性的主要原因在于更高的扩散选择性、扩散系数以及溶解度系数。这种高溶解度系数源于较高的自由体积和玻璃化转变温度,使其表现出明显的双模吸附现象。

Hu 等<sup>[22]</sup>合成了一种体积大、刚性强的新型邻羟基二胺,3,3'-二氨基-5,5',6,6'-四甲基-[1,1'-联苯]-2,2'-二醇(TMBDA),以 6FDA 和 PMDA 为二酐,通过共沸和化学亚酰化 2 种不同的合成路线制备了 4 种 TMBDA 基聚酰亚胺,通过热处理得到了 10 种 TR 聚合物。其中 6F-TM-Ac 气体分离性能最高,CO<sub>2</sub> 的气体渗透系数达到 205 Barrer,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体选择性为 33,接近 2008 年 Robeson 上限。

Luo 等<sup>[23]</sup>引入扭曲的三蝶烯单元(trip)制备热重排聚合物,三蝶烯结构不仅可以有效地抑制链间堆积,增大聚合物自由体积,加快气体通过微孔结构的扩散速率,同时还引入了超微孔,提升了分子筛分能力。得到的聚合物膜的 CO<sub>2</sub> 渗透系数为 270 Barrer,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性为 68,超过了 2008 年的 Robeson 上限。

## 5 高温碳化

聚酰亚胺具有多种结构可设计性,刚性高,热稳

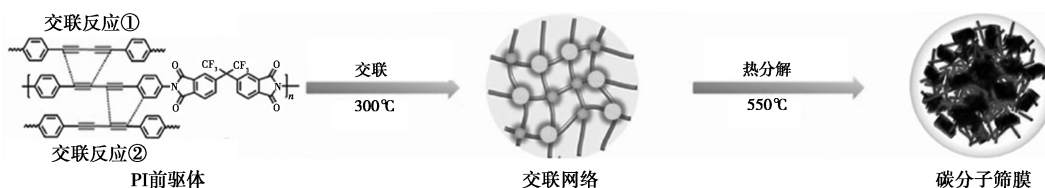


图 2 聚合物前驱体热解制备 CMSM 的简化示意图

## 6 共混

共混膜(MMMs)是将不同功能填料引入聚酰亚胺基质膜中得到的,制备过程的关键是聚合物基质与无机填料之间的相容性。根据材料的维度可以将功能填料分为零维、一维、二维、三维等。嵌入聚合物基质中的填料能够调控膜的形貌、表面及内表面化学性质以及机械强度,进而影响膜气体分离性能

定性好,同时具有高含碳量等优势,因此,可将聚酰亚胺膜经高温热解碳化制成具有超微孔( $<2$  nm)无序碳结构碳分子筛膜(CMSM)。与其他聚合物膜相比,聚酰亚胺碳分子筛膜不仅具有较好的耐高温、耐酸碱和化学溶剂的能力和较高的机械强度,还具有均匀的孔径分布和较高的渗透能力及选择性。近年来,研究者们深入探索了聚酰亚胺基 CMSM 膜微观结构的调控方法,精确地调控 CMSM 膜的孔径分布、孔隙率和表面化学性质,从而达到优化气体分离性能的效果。

前驱体的选择是获得优异性能 CMSM 膜的最重要因素之一。岳雪莹等<sup>[24]</sup>以 PMDA 和 ODA 为原料制备高含碳量聚酰亚胺,以此为前驱体制备了一系列碳分子筛膜,探究前驱体膜、碳化温度、夹片类型等对碳化膜结构及气体分离性能的影响。结果表明,以 PI 膜为前驱体,利用氧化铝夹片在 550°C 下碳化,所制备的碳分子筛膜具有优异的气体分离性能。CO<sub>2</sub> 渗透系数达到 342 Barrer,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性达到 94。Xu 等<sup>[25]</sup>将含有共轭二炔基团的聚酰亚胺(6FBD1)在 300°C 下进行原位交联,并以此为前驱体制备了碳分子筛膜,通过乙炔交联诱导形成稳定微孔结构,减轻了微孔在碳化过程中的坍塌,从而获得较高的比表面积、较大的层间距以及更小的气体传输活化能,如图 2 所示。较未交联的碳分子筛膜,所得的 6FBD1 碳分子筛膜展现出极高的气体分离性能,CO<sub>2</sub> 的渗透系数达到 7 661 Barrer,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性为 44,远超过最新的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体 Robeson 上限。

的提升。

Sheng 等<sup>[26]</sup>将碳量子点引入聚酰亚胺基质前驱体中,精准调控所制备碳分子筛膜的纳米孔结构,以适配 CO<sub>2</sub> 分离需求。如图 3 所示,引入碳量子点后,该膜在 0.35 nm 附近的孔径分布更窄,对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离的气体渗透性(114.6 Barrer)和选择性(94.7)均实现了显著提升,突破了 2008 年 Robeson 上限。

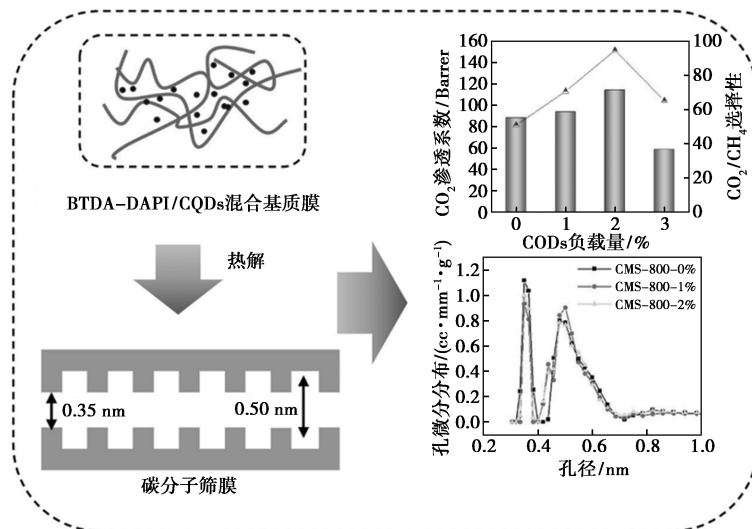


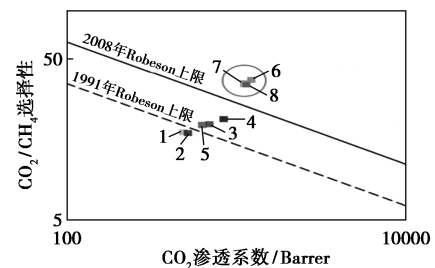
图3 BTDA-DAPI/CQDs 混合基质膜的气体分离性能、孔径分布

Qiao 等<sup>[27]</sup>将含有不同官能团(氨基化多壁碳纳米管 MWCNT-NH<sub>2</sub>、羟基化多壁碳纳米管 MWCNT-OH、羧基化多壁碳纳米管 MWCNT-COOH)的多壁碳纳米管(MWCNTs),引入含冠醚结构的 6FDA 基共聚酰亚胺中。多壁碳纳米管的引入增加了聚酰亚胺的自由体积,为气体分子提供更多扩散路径,同时多壁碳纳米管自身的孔道作为气体快速传输通道,提升混合基质膜气体渗透性。负载量为质量分数 1% 的 PI/MWCNT-NH<sub>2</sub> 混合基质膜,在保持较高选择性(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体选择性为 65.25, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气体选择性为 100.82)的同时,CO<sub>2</sub> 渗透系数提升 36%~40%。

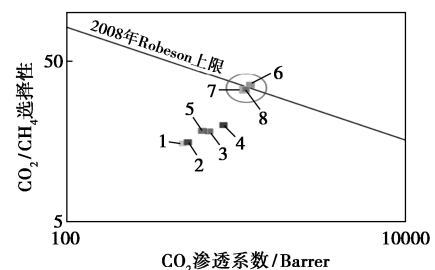
Jheng 等<sup>[28]</sup>将含有多孔 UiO-66 纳米粒子和具有共连续结构的 6FDA 基聚酰亚胺共混制备不相容混合基质膜。该金属有机骨架引入聚酰亚胺基膜能有效提升气体分离性能。在不相容的聚酰亚胺共混物中形成共连续结构,UiO-66 纳米粒子仅在聚合物共混物的 1 个连续相中具有选择性和优先定位性,有利于形成气体传输的快速通道,但未形成完全的“双渗流网络”。当 UiO-66 质量分数达到 35% 时,混合基质膜的 CO<sub>2</sub> 渗透系数从 16.5 Barrer 增加到 104.7 Barrer,且不影响选择性。

Mashhadikhan 等<sup>[29]</sup>合成了一系列新颖的过渡金属掺杂共价有机框架(M<sup>2+</sup> CTF),并掺入 6FDA 基聚酰亚胺基质中制备混合基质膜。高度多孔的共价三嗪框架 CTF 中存在亲核 N 位点和富电子杂环(通过与 CO<sub>2</sub> 分子的  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用),以及过渡金属离子(Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>)作为固定位点活性载体

(通过  $\pi$  络合/解络合反应促进强 CO<sub>2</sub> 转运),提高了对 CO<sub>2</sub> 分子的亲和力,促进了它们的运输,增加了混合基质膜的 CO<sub>2</sub>/非极性气体选择性。如图 4 所示,所得过渡金属粒子 Zn<sup>2+</sup> CTF/PI 混合基质膜具有最优的分离性能,CO<sub>2</sub> 渗透系数为 1 408 Barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 37, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性为 39,与纯 PI 膜相比,分别提升 120%、111% 和 110%,分离性能超过了 2008 年的 Robeson 上限。



(a)



(b)

1—PI; 2—0.1% CTF/PI; 3—0.3% CTF/PI; 4—0.4% CTF/PI;  
5—0.5% CTF/PI; 6—0.4% Zn<sup>2+</sup> CTF/PI; 7—0.4% Fe<sup>2+</sup> CTF/PI;  
8—0.4% Cu<sup>2+</sup> CTF/PI

图4 M<sup>2+</sup> CTF 共价有机框架复合膜气体渗透性和选择性 Robeson 图

## 7 结论与展望

通过对聚酰亚胺本征结构改性、后处理改性以及混合基质膜设计,能够有效增大聚酰亚胺膜自由体积、优化孔径分布、增强 CO<sub>2</sub> 的亲水性,从而显著提升膜的 CO<sub>2</sub> 分离性能,充分展现了聚酰亚胺材料在高效 CO<sub>2</sub> 捕集与分离领域的巨大潜力。尽管取得了显著进展,该领域仍面临诸多挑战。比如聚合物普遍存在渗透性与选择性的权衡效应仍是需要持续优化的根本问题。其次,多数改性方法,如热重排与高温碳化,工艺条件苛刻、能耗高,且过程中结构的精确控制极具挑战,限制了其规模化生产。

展望未来,聚酰亚胺基气体分离膜的研究将呈现以下发展趋势:①多尺度协同设计,结合理论计算与人工智能,从原子、分子到聚集态水平进行跨尺度精准设计,实现对膜微观结构与分离性能的“定向裁剪”;②面向工程化应用,聚焦于混合气体在真实工业条件下的膜分离性能与长效稳定性研究,并着力解决规模化制备中的工艺与成本问题,加速实验室成果向产业化应用的转化。

### 参考文献

- [1] Amooghin A E, Mashhadikhan S, Sanaeepur H, *et al.* Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102: 222–295.
- [2] 洪宗平,叶楚梅,吴洪,等.天然气脱碳技术研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(12): 6030–6048.
- [3] 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.
- [4] Qiu W, Xu L, Chen C C, *et al.* Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures[J]. *Polymer*, 2013, 54(22): 6226–6235.
- [5] Wang Z, Isfahani A P, Wakimoto K, *et al.* Tuning the gas selectivity of tröger's base polyimide membranes by using carboxylic acid and tertiary base interactions[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(16): 2744–2751.
- [6] 衣华磊,郭欣,杨涛,等.超支化共聚聚酰亚胺膜制备及其 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(4): 54–59, 68.
- [7] Ma J, He W, Lim W, *et al.* Finely tailoring microstructure of hyperbranched polyimide membrane for facile natural gas upgrading[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 720: 123729.
- [8] Chang Y S, Kumari H P, Munro C J, *et al.* Plasticization mitigation strategies for gas and liquid filtration membranes-A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 6: 121125.
- [9] Kim K J, Chae Y, An S J, *et al.* Microphase-separated morphology controlled polyimide graft copolymer membranes for CO<sub>2</sub> separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122315.
- [10] Kammakam I, Nam S Y, Kim T H. PEG-imidazolium-functionalized 6FDA-durene polyimide as a novel polymeric membrane for enhanced CO<sub>2</sub> separation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 31083–31091.
- [11] Wang H, He S, Qin X, *et al.* Interfacial engineering in metal-organic framework-based mixed matrix membranes using covalently grafted polyimide brushes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(49): 17203–17210.
- [12] Xiao Y, Chung T S. Grafting thermally labile molecules on cross-linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 201–208.
- [13] Chua M L, Xiao Y C, Chung T S. Effects of thermally labile saccharide units on the gas separation performance of highly permeable polyimide membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 375–382.
- [14] Ahmad M Z, Petteliet H, Martin-Gil V, *et al.* Chemical Crosslinking of 6FDA-ODA and 6FDA-ODA : DABA for Improved CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation[J]. *Membranes*, 2018, 8(3): 67.
- [15] Yang K, Ling H, Jiang H, *et al.* Enhanced gas separation performance of polyimide membranes through nucleophilic ring-opening crosslinking with diepoxides[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 716: 123534.
- [16] Park J, Gaines K E, Jheng L C, *et al.* Characterization and gas transport properties of UV-irradiated polydimethylsiloxane (PDMS)-containing polyimide copolymer membranes[J]. *Polymer*, 2020, 210: 122966.
- [17] Matsui S, Ishiguro T, Higuchi A, *et al.* Effect of ultraviolet light irradiation on gas permeability in polyimide membranes. 1. Irradiation with low pressure mercury lamp on photosensitive and nonphotosensitive membranes[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997, 35(14): 2259–2269.
- [18] Chen G, Li D, Chen L, *et al.* Innovative thermal crosslinked polyimide gas separation membrane with highly selective and resistance to physical aging base on phenyl ethynyl[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156642.
- [19] Xu S, Ren X, Zhao N, *et al.* Self-crosslinking of bromomethylated 6FDA-DAM polyimide for gas separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636: 119534.
- [20] Zhao M, Zhang C, Weng Y, *et al.* Synergistic improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of phenolphthalein-based polyimide membranes by thermal decomposition and thermal-oxidative crosslinking[J]. *Polymer*, 2022, 263: 125528.
- [21] Robeson L M, Dose M E, Freeman B D, *et al.* Analysis of the transport properties of thermally rearranged (TR) polymers and polymers of intrinsic microporosity (PIM) relative to upper bound performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 18–24.