



CO₂分离反应一体化复合膜材料研究进展

邱月^{1,2}, 王艳磊¹, 王榕榕^{1,2}, 李华², 路建美^{2*}, 何宏艳^{1*}

1. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

2. 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州纳米科技协同创新中心, 苏州 215123

*通讯作者, lujm@suda.edu.cn; hyhe@ipe.ac.cn

收稿日期: 2024-07-04; 接受日期: 2024-09-05; 网络版发表日期: 2024-10-24

国家重点研发计划(编号: 2021YFB3802600)和国家自然科学基金(编号: 22178344)资助

摘要 近年来, 化石燃料燃烧和温室气体排放引起的全球变暖问题日益受到关注, CO₂的捕集与转化成为全球焦点. 相比传统的CO₂捕集分离技术, 膜技术因其在分离效率和能耗方面的优势而备受瞩目. 特别是, 将膜技术与催化反应相结合, 制备分离反应一体化复合膜材料, 不仅能有效分离CO₂, 还能原位将其转化为有价值的化学品, 从而实现CO₂高效资源化利用的目标. 本综述首先介绍了CO₂分离膜的分离机理和膜材料; 然后结合膜反应器, 介绍了CO₂膜催化的最新研究成果和发展趋势; 最后基于离子液体体系, 讨论了CO₂分离反应一体化复合膜材料研制的挑战和展望, 以期为相关领域的研究人员提供参考, 推动CO₂减排和资源化利用技术的发展.

关键词 分离膜材料, CO₂催化, 膜反应器, 分离反应耦合一体化

1 引言

随着全球气候变化问题的日益严峻, 作为温室气体排放的主要来源之一, CO₂的有效控制和利用已成为科学研究的重要课题. 在实际工业过程中, CO₂通常和CH₄、H₂、CO、N₂等轻质气体混合, 因此, CO₂的高效分离是实现其资源化利用的前提条件. 传统的CO₂分离技术, 如低温蒸馏、化学吸收和物理吸附等^[1-3], 虽然在工业上得到了广泛应用, 但存在能耗高、成本高等问题. 相比之下, 膜分离技术以其低能耗、操作简便、易于工业化等优势, 在CO₂分离领域展现出巨大的潜力. 近年来, 研究人员通过在传统膜材料中引入二维纳米片、离子液体等新材料^[4-6], 显著提升了膜

分离CO₂的通量和选择性, 为CO₂的高效分离和捕集提供了有效的技术支撑.

随着人们对可持续化学和绿色化学的认识不断提高, CO₂催化转化为CO、CH₄、HCOOH、CH₃OH、C₂H₄、C₂H₅OH^[7-11]等高附加值化学品极具应用前景, 受到广泛关注. 通过将CO₂转化为高价值化学品, 不仅能够缓解化石能源的消耗, 还有助于减少大气中的CO₂浓度, 是一种典型负碳利用技术. 在这一领域中, 膜催化剂由于其独特的微环境、高催化效率以及良好的选择性, 被认为是非常有前景的CO₂催化转化技术. 研究者们通过设计和合成具有特定功能的膜催化剂, 如金属有机框架(MOFs)膜催化剂^[12,13]、多孔聚合物膜催化剂^[14]等, 显著提高了CO₂转化的效率和选择性.

引用格式: Qiu Y, Wang Y, Wang R, Li H, Lu J, He H. Research progress in CO₂ separation and reaction integrated composite membrane material. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2122-2131, doi: [10.1360/SSC-2024-0158](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0158)

但同时, CO_2 转化过程也面临着热力学稳定差、活化难, 动力学惰性、传质慢的挑战. 如何协同提升 CO_2 的传递和反应性能, 是该研究领域的核心问题.

尽管 CO_2 的分离和催化转化各自在技术上取得了显著进展, 但目前关于分离反应耦合的研究相对较少. 主要挑战在于如何将催化剂与分离膜进行有机复合, 尤其是通过分离反应耦合实现 CO_2 分离和转化性能的协同提升^[15]. 针对以上难题, 本文将首先介绍了膜分离 CO_2 过程的微观机制和研究进展, 其次探讨了基于膜材料的分离-反应过程耦合的研究进展, 最后讨论了 CO_2 分离反应一体化膜材料的设计与技术开发的挑战与前景, 以期对 CO_2 的高效捕集转化提供理论与技术支撑.

2 膜气体分离

2.1 膜气体分离的基本原理

膜气体分离技术作为一种高效的气体分离方法, 其基本原理主要涉及渗透膜对不同气体的选择性、透过性以及气体在膜内的传质机制. 目前主要的传质机理有三种, 分别是溶解-扩散、促进传递和微孔扩散.

溶解-扩散机理指的是 CO_2 分子通过分离膜时需要经过吸附溶解、扩散、解吸脱附三个步骤(图1a): 首先 CO_2 分子与分离膜外侧接触后吸附于膜表面并溶解; 然后膜外侧吸附 CO_2 后与膜内侧产生浓度差, 在浓差与压差的协同作用下, CO_2 向内侧扩散; 最后 CO_2 分子扩散到内侧后, 脱溶解、解吸附, 完成气体传输. 基于溶解-扩散机理的研究, 可以通过改变 CO_2 分子在分离膜表面的扩散系数、溶解度以及 CO_2 分子在膜内部

的扩散速率来提高 CO_2 分离能力^[16].

促进传递又称易化扩散, 同样包含吸附溶解、扩散、解吸脱附三个步骤(图1a). 与溶解扩散不同的是, 促进传递需要借助载体与 CO_2 相互作用, 实现气体的快速传输. 载体可以是分子、离子、基团(羧基^[17]、氨基^[18]等酸碱性基团)以及 Ag^{+} ^[19]、 Zn^{2+} ^[20] 等部分金属离子. 根据载体在膜内的状态, 又可分为固定型载体、半流动型载体和流动型载体^[21].

微孔扩散常见于无机膜材料, 根据混气组分与材料孔径的差异, 主要分为“黏流扩散”、“Knudsen 扩散”(图1b)、“毛细管凝聚”与“尺寸筛分”. 当微孔直径大于气体分子的平均运动自由程时, 气体分子之间的碰撞占据主导, 易形成黏性流体, 不利于气体分离; 当微孔直径大于气体分子的动力学直径但小于平均运动自由程时, 气体分子与微孔壁的碰撞占据主导, 此时发生 Knudsen 扩散^[22]. 在高压或低温条件下, 当气体通过高密度微孔时易发生毛细管凝聚现象, 阻碍其他分子通过, 气体分离性能变差; 当微孔孔径介于不同分子动力学直径之间时, 因位阻效应^[23], 微孔只允许分子动力学直径小于微孔孔径的气体通过, 阻隔其他气体, 即分子筛分.

常见的气体分离膜可以分为多孔膜和均质膜. 多孔膜主要是以多孔材料构成, 如多孔碳、沸石、多孔有机聚合物(POP)、金属有机材料和二维材料等. 气体借助多孔膜中的孔道通过微孔扩散实现气体分离, 分离性能由孔径和被分离气体之间的动力学直径所决定. 通过对多孔材料引入离子液体^[24]、深共晶溶剂^[5]以及多孔液体^[25]等得到均质膜, 均质膜中孔道完全被堵塞, 气体仅通过溶解-扩散实现分离. 分离性能由气体

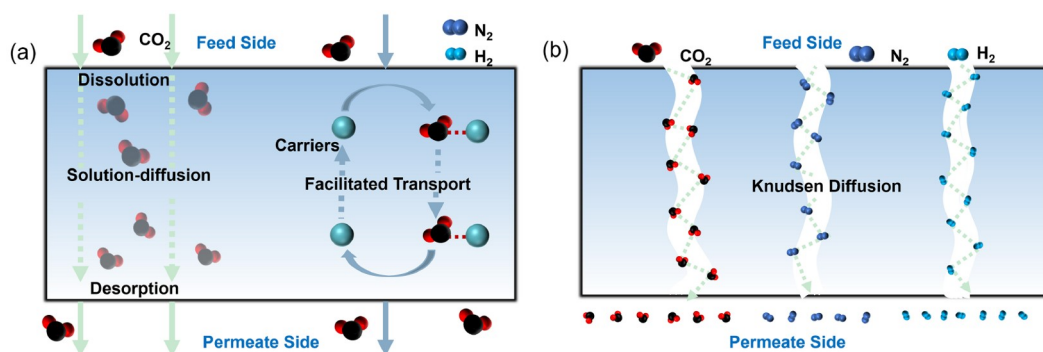


图 1 (网络版彩图) 传质机理. (a) 溶解-扩散和促进传递; (b) Knudsen 扩散

Figure 1 (color online) Mechanism of mass transfer: (a) dissolution-diffusion and facilitated transport; (b) Knudsen diffusion.

在溶液中的溶解速率和扩散速率决定, 相比于Knudsen扩散具有更好的选择性. 促进传递在多孔膜和均质膜均可以实现, 通过对多孔材料进行掺杂或化学修饰, 获得对特定分子具有识别作用的载体. 相较于溶解-扩散, 促进传递传质阻力更低, 通量有所改善. 理解膜气体分离技术的基本原理, 阐明渗透膜对不同气体的选择性透过性和气体在膜内的传质机制, 是实现高效CO₂分离的基础. 通过对膜材料的选择和结构设计的优化, 可以显著提高对CO₂的选择性和透过性, 为设计CO₂分离催化耦合一体化提供了新思路.

2.2 膜材料与结构

在膜气体分离技术中, 膜材料与结构的选择和设计是实现高效CO₂分离催化的关键. 目前主流的膜材料包括高分子聚合物、无机材料和高分子-无机混合材料等. 高分子聚合物膜因其加工简便、成本相对较低, 适合大规模制备与应用. 常见的CO₂高分子分离膜材料包括聚乙烯醇^[26]、纤维素及其衍生物^[27]、聚环氧乙烷^[28]、聚乙烯胺等. 聚合物膜的气体分离性能主要取决于其分子结构和组成, 其中, 特定功能基团的引入可以显著提高对CO₂的选择性. 例如, 含有酰胺^[29]和氧化物基团^[30]的聚合物膜显示出了优异的CO₂/N₂选择性. 此外, 通过特殊的交联技术和表面改性, 可以进一步提高聚合物膜的CO₂透过性和化学稳定性. 然而, 聚合物膜在高温或特定化学环境下的稳定性仍然是限制其应用的主要因素之一.

无机膜材料包括微孔碳材料、沸石分子筛、MOFs、多孔质烧结体等. 与高分子聚合物膜相比, 具有更优异的热稳定性和化学稳定性. 其中, 碳分子筛膜^[30]因其独特的孔隙结构和高表面活性在CO₂分离领域表现出色, 特别是在高温高压的环境中展现了优异的机械强度和长时间稳定性^[31]. 沸石膜^[32]作为一种无机晶体膜, 其高度规整的孔道结构使其在气体分离中表现出极高的选择性. 然而, 沸石膜的合成条件严苛, 限制了其在大规模应用中的推广^[33]. MOFs膜由于其可调节的孔径和丰富的孔密度^[34], 为CO₂分离提供了新的可能性.

混合基质膜结合了高分子聚合物膜和无机膜的优点, 旨在实现更广泛和更苛刻的应用环境. 通过将无机或无机-有机杂化材料以微颗粒或纳米颗粒(离散相或分散相; 添加剂或填料)的形式与聚合物基质(连续相)

结合制备而成^[35]. 相较于传统有机高分子膜, 混合基质膜具有多种相互作用、多尺度结构、多相和多功能^[36], 以及更好的热稳定性和化学稳定性等特点, 为设计高效CO₂分离膜提供了更多可能性.

通过对聚合物膜、无机膜和混合基质膜等材料的深入研究, 以及对膜结构和制备方法的不断优化, 未来有望开发出更高效、更稳定、更经济的CO₂分离膜材料, 为CO₂的高效分离催化提供新思路. 随着膜技术的进一步发展, 膜气体分离技术在CO₂减排和资源化利用方面的应用潜力将进一步被挖掘和实现.

3 膜分离反应耦合的研究进展

膜反应器是一种工艺强化技术, 将膜分离过程与化学或生化反应结合在一个单元中^[37]. 通过将反应和分离耦合在一个单元中, 可以增强此类过程的效率; 通过减少分离和回收装置, 从而降低过程的能耗^[38]. 膜反应器的结构(图2)通常包括分离层、支撑层和反应层三部分: 分离层用于从混气中捕获并分离CO₂, 并协助其到达支撑层; 支撑层作为气体传输通道, 并提供相应的机械支撑强度; 催化层提供催化剂和催化场所, 实现CO₂的原位反应. 根据支撑层材料差异, 膜反应器可分为无机膜反应器和有机膜反应器两种类型. 无机膜反应器的内在特性使其具有较高的热阈值, 通常用于强放热的反应^[39]; 有机膜反应器因其聚合物膜丰富的孔密度、高渗透性以及可设计性, 更有利于商业化制备^[40]. 当前, 膜分离反应耦合技术已经被用于热催化CO₂还原、电催化CO₂还原、光催化CO₂还原和CO₂环加成反应等过程, 本部分将逐一进行剖析.

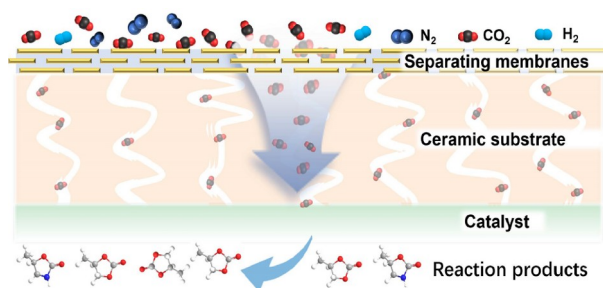


图2 (网络版彩图) 膜反应器结构示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of membrane reactor structure.

3.1 CO₂还原

CO₂还原技术作为应对全球气候变化和环境问题的重要手段,近年来在学术界和工业界引起了广泛关注. 常见还原手段包括电催化还原、热催化还原和光催化还原. 通过还原CO₂,将其转化为有价值的化学品,如甲醇、甲酸等,从而实现碳资源的循环利用. 此外,CO₂还原技术还可用于能源的储存和转换领域,为可再生能源的利用提供新的途径.

3.1.1 热催化CO₂还原

热催化技术具有处理量大、效率高等优点. 但CO₂的高稳定性和较差的反应动力学使其在低温下难以实现高转化率. 以CO₂为原料进行碳氢化合物的合成时,任何一种产品的产量都非常低,因为根据催化剂的不同,会形成碳氢化合物以及含氧化合物的副产物^[40]. 热催化CO₂还原过程研究的一个重点是创制既能改善CO₂活化,又能提高对所需产物的选择性,同时还能抑制竞争反应途径的新型催化剂^[41]. 无机膜反应器因其较好的热稳定性可以满足热催化条件的需求. Pfeiffer等人^[42]成功制备了Gd-La掺杂 CeO₂-NiO 复合膜反应器(图3). 该反应器在CO₂通过陶瓷膜的过程中,实现了900 °C低浓度条件下N₂与CO₂的有效分离,同时可进行热催化还原制备H₂和CO. 孙等人^[43]利用新型干冰沉淀法和硅烷水解法构建了Ni官能化 Ca@Si 卵黄壳纳米反应器. 通过Ca高温下的氧化产物对CO₂实现吸附捕获,而Ni催化剂则实现了热催化反应. 在650 °C下循环10次后,CO₂与甲烷反应的转化率可稳定达到 92%. 热催化的反应条件最为严苛,高温高压

下对于反应器的设计有更高的要求,同时膜基底的选择也具有局限性,通常只能考虑沸石陶瓷等无机耐高温基底.

3.1.2 电催化CO₂还原

电化学还原结合可再生能源技术,可以将CO₂转化为高附加值化学原料,从而为实现碳中和提供一条可行的路径^[44-46]. 典型的电催化反应池如图4所示,在电解槽中,通过离子交换膜将阳极和阴极反应池隔开. 在阳极侧,电子通过电解质中电子供体的氧化作用被剥离并转移到阴极. 在阴极侧,CO₂被还原成碳基产物(如CO、CH₄、C₂H₄等)^[47]. 电催化剂通常是单原子过渡金属配合物^[48],在反应过程中由配体调节稳定性. 相比于热催化还原,电催化通常具有较高的反应速率以及更温和的反应条件. 这使其在实际应用中表现出更高的效率,特别是在连续反应和大规模生产方面,但电化学还原存在反应动力学迟缓、能效低、H₂O还原竞争激烈、选择性差等缺点^[49].

Nabil等人^[50]将高密度聚乙烯衍生多孔碳(HPC)作为物理吸附剂,利用HPC对CO₂的高吸收率,使CO₂通量达到4.0×10⁶ GPU,同时CO₂/N₂选择性达到1.3,高于Knudsen选择性(0.80)^[51]. 采用多晶铜作为催化剂,在电催化作用下可实现乙烯的选择性制备. 这种原位工艺可以降低传统解耦工艺的能源密集型中间步骤相关的C₂H₄ 生产成本,因而具有经济可行性. 相比于热催化还原,电催化反应环境更温和,但在膜材料的选择上需考虑能选择性透过CO₂同时阻隔电解质溶液渗透流失的问题.

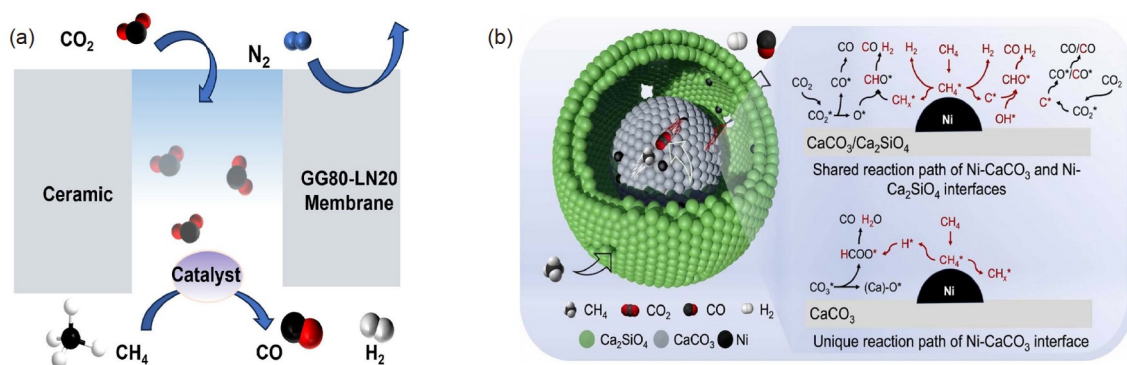


图3 (网络版彩图) 热催化反应器. (a) Gd-La共掺杂 CeO₂-NiO-碳酸盐膜反应器^[42]; (b) Ni功能化Ca@Si蛋黄壳纳米反应器^[43]
Figure 3 (Color online) Thermocatalytic reactor. (a) Gd-La-codoped CeO₂-NiO-carbonate membrane reactor ^[42]; (b) Ni-functionalized Ca@Si yolk-shell nanoreactors ^[43].

3.1.3 光催化CO₂还原

光催化CO₂还原可模拟绿色植物的自然光合作用过程,通过光催化剂收集太阳能,并在光反应器中利用收集到的能量转化CO₂^[52].通常,光催化CO₂还原分为三个步骤:首先,光响应催化剂捕获可见光及紫外光,实现太阳能的高效利用^[53];其次,光生电子和空穴的分离和转移,光照下电子和空穴在催化剂内部形成;最后迁移到光催化剂的界面,分别参与还原和氧化过程^[54].光催化相对于热催化具有高效环保、选择性高等优点.由于CO₂分子的热力学稳定性,通过催化进行还原是一个热力学上的上坡转化过程,需要催化剂来降低其活化能垒^[55].因此,选择合适的催化剂来激活化学性质惰性的CO₂并促进其光催化,是当前亟待解决的关键科学问题.另一个挑战是半导体光催化材料的宽带隙,这限制了对可见光的光响应,并导致在可见光照射下的活性不理想^[56].电催化和光催化在常温常压下就能实现,因此在现有的分离设备适当增加

催化组件就可实现分离-反应耦合过程.未来的CO₂催化发展趋势,应重点在于光热效应、光电效应和热电效应的多场偶联催化技术,改善单一催化方式带来的不足^[57].

有机膜具有设计性强、孔径可调控的特点,并且能与分离层和反应层构建良好的亲和性.基于此,胡等人^[58]成功开发出一种新型Janus膜(图5),该膜具备CO₂捕集层和光催化反应层,实现了空气中极低浓度CO₂的直接高效转化.通过引入胺功能化氧化石墨烯,气体分离层的结构得到优化,显著提高了CO₂的吸附和浓缩效率.同时,光催化反应层中石墨烯的加入,有效抑制了电子-空穴的重组,大幅提升了光催化反应的效率,从而增加了甲烷的产率.王等人^[59]设计了一种具有不同层结构的Janus膜.通过干法浇注工艺制备选择性层,形成具有适当CO₂渗透性和选择性的致密层,以有效地捕集空气中的CO₂.通过非溶剂诱导相分离(NIPS)方法制备反应层,以形成容纳光催化剂的连续

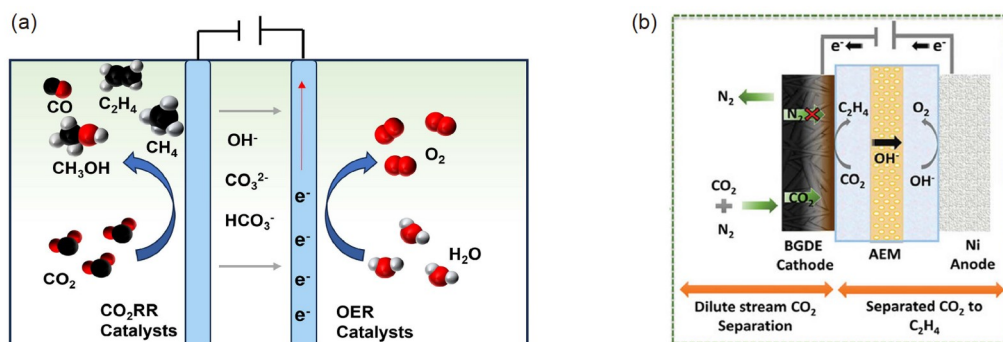


图4 (网络版彩图) 电催化. (a) 电催化CO₂还原系统典型概念示意图; (b) 电催化膜反应器^[49]

Figure 4 (Color online) Electrocatalysis. (a) Illustration of a typical concept of eCO₂RR system; (b) Electrocatalytic membrane reactors ^[49].

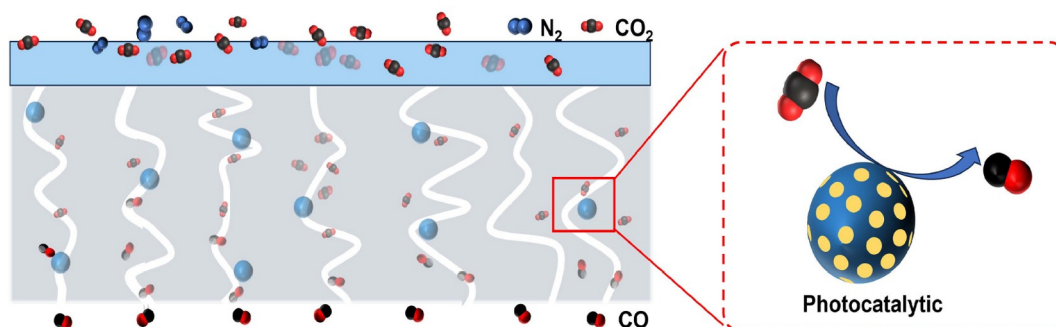


图5 (网络版彩图) Janus膜光催化反应器示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of the Janus membrane photocatalytic reactor.

多孔结构,从而增加了CO₂与光催化剂的反应效率。

3.2 CO₂与环氧化物的环加成反应

CO₂与环氧化物的环加成反应是一种有效的CO₂化学利用路径,也是一类无副产品的原子经济性反应^[60]。然而,由于CO₂分子的高稳定性和低反应活性,几乎所有CO₂环加成催化体系都需要高温、高压和较长的反应时间^[61]。为此,研究人员致力于开发低能耗催化系统,使CO₂转化过程更具可持续性^[62]。

徐等人^[63]通过制备P4VP-C₂-HCO₃膜系统,实现了低压下(0.1 kPa)对CO₂捕获和转化,膜通量达到9.2 GPU,CO₂与N₂的选择性达到109,同时可在温和条件下(1 bar; 反应温度: 57 °C; 反应时间: 24 h)制备环状碳酸酯(图6a)。限域层充当CO₂分离和转化的介质,为CO₂捕获、压缩、运输和储存提供了一种节能的替代方案。孙等人^[64]通过整合分级纳米限域通道,利用快速热沉积和真空吸附技术将[Bmim][Cl]离子液体限域在陶瓷管的纳米孔道中,制备出具有高比面积的分离反应陶瓷管膜(图6b)。该催化膜选用改性的刚性管陶瓷管基底,表现出优异的热稳定性和力学稳定性,实现了离子液体催化CO₂制备环状碳酸盐的过程。

通过对不同反应类型的深入剖析,可以发现CO₂分离反应一体化复合膜材料具有广泛的应用前景。通过合理设计优化复合膜的结构与功能,有望进一步提高CO₂转化的效率和经济性。同时,分离层、支撑层和催化层之间的材料选取也能适用于不同应用场景。因此,持续深入地探索不同反应类型在CO₂分离反应一体化复合膜材料中的应用,将为实现CO₂的高效利用

和环境保护提供重要的理论基础和技术支持。

4 未来展望

分离-反应耦合过程的设计理念是在膜中实现CO₂分离并原位催化。其中最大的挑战是催化剂的设计,催化剂的选择决定了分离反应器的结构组成。好的结构需满足CO₂传质速率应与催化速率相匹配,同时还需考虑催化产物能否自行脱离,避免因为在基底中附着影响气体传质。离子液体是一类完全由阴、阳离子组成且在室温附近呈液态的绿色新介质材料,具有低挥发性、高CO₂亲和性、高热稳定性等特点,被认为是传统有机溶剂的绿色替代品。由于离子液体的阴、阳离子结构可设计,可以同时作为溶剂和催化剂,因此是实现CO₂分离反应一体化过程的理想平台。近年来,研究人员通过将具有CO₂高亲和性的离子液体限域到二维纳米片膜中,构筑出限域离子液体复合膜。已报道的分离材料包括氧化石墨烯、碳钛化物(MXenes)、二硫化钼、云母、二硫化钨等^[65-69]。基于纳微通道的限域增强效应与离子液体/二维材料的结构设计性,使得其在CO₂分离方面表现出显著优势。例如,将[BMIM][BF₄]离子液体嵌入到氧化石墨烯中,形成了具有纳米限域通道(1~3 nm)的复合膜结构(图7),其CO₂/H₂、CO₂/CH₄的选择性分别达到24和234^[70]。在未来二维材料的开发中,二维(2D)金属-有机骨架(MOF)纳米片由于其超薄厚度、高孔隙率和高比表面积而具有独特的性能,因此在气体分离以及催化反应都有很好的应用^[71]。同时其具有孔径可调节的特性,并且结

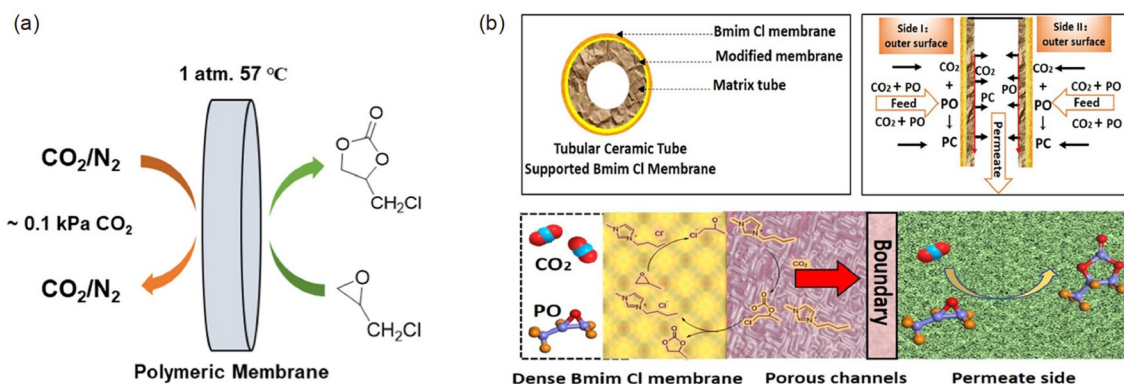


图 6 (网络版彩图) 环加成反应。(a) 高分子膜制备环状碳酸盐^[63]; (b)无机陶瓷膜制备碳酸酯^[64]

Figure 6 (Color online) Cycloaddition reactions. (a) Cyclic carbonates from polymer membranes^[63]; (b) Carbonate from inorganic ceramic membranes^[64].

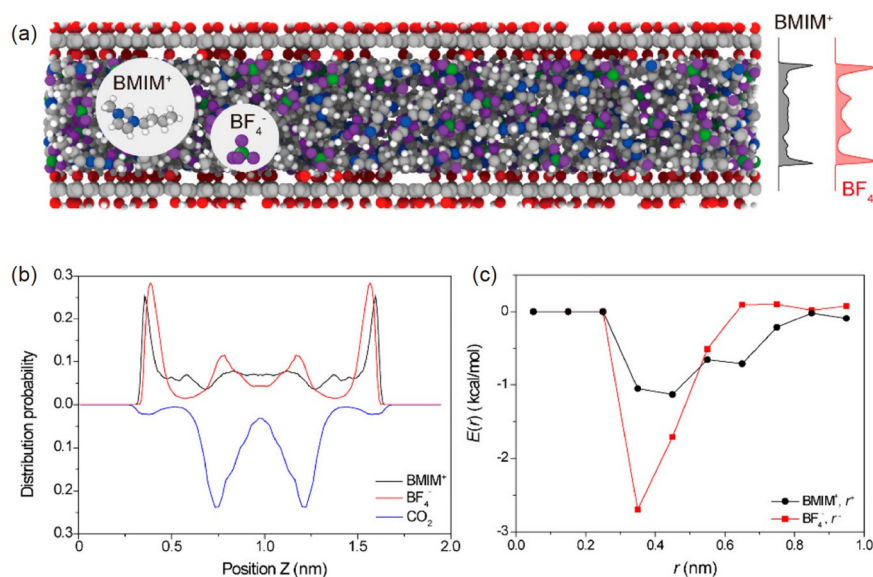


图 7 (网络版彩图) 离子液体在GO中限域通道的MD模拟。(a) 限域在GO纳米通道中的[BMIM][BF₄]分子结构; (b) [BMIM]⁺、[BF₄]⁻和CO₂的质心沿GO纳米通道宽度方向的空间分布; (c)限域在GO纳米通道中的CO₂和IL之间的相互作用能

Figure 7 (Color online) MD simulation of ionic liquids in the confined channel in GO. (a) Molecular structures of [BMIM][BF₄] confined in the GO nanochannels. (b) Spatial distribution of the centers of masses of [BMIM]⁺, [BF₄]⁻, and CO₂ along the width direction of the GO nanochannel. (c) Interaction energy between CO₂ and IL in GO nano-channels with confined domains.

构组成中以金属离子/团簇为节点, 有机配体作为连接体, 分别作为独立的催化活性位点和结构调整途径, 是值得研究人员高度关注的二维材料。

在离子液体催化CO₂转化过程中, 我们前期研究了25种离子液体催化剂在活化及催化CO₂过程中的微观机制, 发现强特殊氢键可显著降低环氧化合物中C—O键断裂、CO₂中C=O键活化这两个关键步骤的能垒, 较无离子液体催化体系的能垒降低了40~47 kcal/mol, 大幅提升反应活性, 提出了离子液体中“阴离子主攻、阳离子助攻”的协同活化机制^[72]。因此, 将二维纳米片限域与离子液体催化剂结合, 形成不对称限域离子液体复合膜, 可以利用离子液体对CO₂的高亲和性、高催化活性和二维纳米片构筑微通道的限域传质效应, 实现高效分离与转化CO₂的双重功能。然而, 限域离子液体分离和活化CO₂的微观机制、分离与反应过程的协同匹配、复合膜材料的筛选设计与绿色制备方法仍需要深入研究, 这也是未来的重点课题。

在CO₂分离反应一体化复合膜材料研究领域, 未来的趋势将聚焦于性能优化、绿色合成、系统集成、规模化应用及可持续性评估等方面。首先, 需要改进膜材料的组成与结构, 尤其是引入二维纳米片、离子液体等组分, 以提升对CO₂的分离和反应性能; 其次, 随着环保意识的增强, 光催化、电催化和生物催化过程将受到更多关注, 使催化过程在温和条件下进行, 进一步降低CO₂转化过程的能耗, 提高CO₂分离转化一体化过程的适用性; 最后, 在实际技术开发和应用过程中, 应注重复合膜材料的组件研制和规模放大制备方法, 关注分离-反应一体化复合膜材料在烟气处理、天然气脱碳、合成气提纯等实际应用场景下的服役性能, 为后续的工业应用和推广奠定科学基础。

这些趋势的实现需要化工、化学、物理、材料、环境和人工智能等领域的跨学科合作, 以推动纳米限域离子液体复合膜在CO₂分离-反应一体化技术中的应用, 为应对全球气候变暖挑战贡献重要力量。

参考文献

- 1 Mehrpooya M, Esfilar R, Moosavian SMA. *J Cleaner Production*, 2017, 142: 1749–1764
- 2 Zanco SE, Pérez-Calvo JF, Gasós A, Cordiano B, Becattini V, Mazzotti M. *ACS Eng Au*, 2021, 1: 50–72

- 3 Soo XYD, Lee JJC, Wu WY, Tao L, Wang C, Zhu Q, Bu J. *J CO₂ Utilization*, 2024, 81: 102727
- 4 Du P, Zhang Y, Wang X, Canossa S, Hong Z, Nénert G, Jin W, Gu X. *Nat Commun*, 2022, 13: 1427
- 5 Lin H, Gong K, Ying W, Chen D, Zhang J, Yan Y, Peng X. *Small*, 2019, 15: 1904145
- 6 Yang Z, Guo W, Mahurin SM, Wang S, Chen H, Cheng L, Jie K, Meyer Iii HM, Jiang D, Liu G, Jin W, Popovs I, Dai S. *Chem*, 2020, 6: 631–645
- 7 Handoko AD, Wei F, Jenndy F, Yeo BS, Seh ZW. *Nat Catal*, 2018, 1: 922–934
- 8 Jiang K, Siahrostami S, Zheng T, Hu Y, Hwang S, Stavitski E, Peng Y, Dynes J, Gangisetty M, Su D, Attenkofer K, Wang H. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 893–903
- 9 Liu A, Gao M, Ren X, Meng F, Yang Y, Gao L, Yang Q, Ma T. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 3541–3562
- 10 Siahrostami S, Jiang K, Karamad M, Chan K, Wang H, Nørskov J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11080–11085
- 11 Li K, Wang Y, Wang C, Huo F, Zhang S, He H. *J Amer Chem Soc*, 2024, 146: 25569–25577
- 12 Mukhopadhyay S, Shimon R, Liberman I, Ifraemov R, Rozenberg I, Hod I. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 13423–13429
- 13 Bai X-, Lu X-, Ju R, Chen H, Shao L, Zhai X, Li Y-, Fan F-, Fu Y, Qi W. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 701–705
- 14 Huang K, Zhang JY, Liu F, Dai S. *ACS Catal*, 2018, 8: 9079–9102
- 15 Peters TA, Benes NE, Keurentjes JTF. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 317: 113–119
- 16 Wijmans JG, Baker RW. *J Membrane Sci*, 1995, 107: 1–21
- 17 Gao Y, Dong C, Zhang F, Ma H, Li Y. *Polymers*, 2022, 14: 359
- 18 Li X, Yao D, Wang D, He Z, Tian X, Xin Y, Su F, Wang H, Zhang J, Li X, Li M, Zheng Y. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132296
- 19 Cheng L, Guo Y, Liu Q, Liu G, Li R, Chen X, Zeng H, Liu G, Jin W. *Adv Mater*, 2022, 34: 2206349
- 20 Cheng J, Wang Y, Liu N, Hou W, Zhou J. *Appl Energy*, 2020, 272: 115179
- 21 Li Y, Wang S, He G, Wu H, Pan F, Jiang Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 103–118
- 22 Knudsen M. *J Membrane Sci*, 1995, 100: 23–25
- 23 Rao MB, Sircar S. *J Membrane Sci*, 1993, 85: 253–264
- 24 Durak O, Zeeshan M, Habib N, Gulbalkan HC, Alsuhile AAAM, Caglayan HP, Kurtoğlu-Öztulum SF, Zhao Y, Haslak ZP, Uzun A, Keskin S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 332: 111703
- 25 Deng Z, Ying W, Gong K, Zeng Y-, Yan Y, Peng X. *Small*, 2020, 16: 1907016
- 26 Deng J, Dai Z, Yan J, Sandru M, Sandru E, Spontak RJ, Deng L. *J Membrane Sci*, 2019, 570–571: 455–463
- 27 Genduso G, Pinna I. *J Membrane Sci*, 2020, 610: 118269
- 28 Kim NU, Park BJ, Guiver MD, Kim JH. *J Membrane Sci*, 2020, 605: 118092
- 29 Wang Z, You X, Yang C, Li W, Li Y, Li Y, Shen J, Zhang R, Su Y, Jiang Z. *J Membrane Sci*, 2022, 642: 119971
- 30 Li S, Wang Z, Zhang C, Wang M, Yuan F, Wang J, Wang S. *J Membrane Sci*, 2013, 436: 121–131
- 31 Liu S, Kang Z, Fan L, Li X, Zhang B, Feng Y, Liu H, Fan W, Wang R, Sun D. *J Membrane Sci*, 2023, 678: 121674
- 32 Cao M, Zhao L, Xu D, Ciora R, Liu PKT, Manousiouthakis VI, Tsotsis TT. *J Membrane Sci*, 2020, 605: 118028
- 33 Liu B, Zhou R, Yogo K, Kita H. *J Membrane Sci*, 2019, 573: 333–343
- 34 Gao X, Deng S, Kawi S. *iScience*, 2022, 25: 105343
- 35 Fan H, Peng M, Strauss I, Mundstock A, Meng H, Caro J. *Nat Commun*, 2021, 12: 38
- 36 Dechnik J, Gascon J, Doonan CJ, Janiak C, Sumbly CJ. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 9292–9310
- 37 Li Y, He G, Wang S, Yu S, Pan F, Wu H, Jiang Z. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10058
- 38 Helmi A, Gallucci F. *Processes*, 2020, 8: 1239
- 39 Hafeez S, Al-Salem SM, Manos G, Constantinou A. *Environ Chem Lett*, 2020, 18: 1477–1490
- 40 Li W, Wang H, Jiang X, Zhu J, Liu Z, Guo X, Song C. *RSC Adv*, 2018, 8: 7651–7669
- 41 Das S, Pérez-Ramírez J, Gong J, Dewangan N, Hidajat K, Gates BC, Kawi S. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2937–3004
- 42 González-Varela D, Gómez-García JF, Mendoza-Cruz R, Pfeiffer H. *J Membrane Sci*, 2023, 688: 122116
- 43 Sun S, Wang Y, Xu Y, Sun H, Zhao X, Zhang Y, Yang X, Bie X, Wu M, Zhang C, Zhu Y, Xu Y, Zhou H, Wu C. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 348: 123838
- 44 Wang Y, Liu J, Zheng G. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005798
- 45 Zhu S, Delmo EP, Li T, Qin X, Tian J, Zhang L, Shao M. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005484

- 46 Zhao R, Ding P, Wei P, Zhang L, Liu Q, Luo Y, Li T, Lu S, Shi X, Gao S, Asiri AM, Wang Z, Sun X. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2009449
- 47 Zhou Y, Wang K, Zheng S, Cheng X, He Y, Qin W, Zhang X, Chang H, Zhong N, He X. *Chem Eng J*, 2024, 486: 150169
- 48 Chen Z, Zhang J, Zhang C, Cui R, Tan M, Guo S, Wang H, Jiao J, Lu T. *J Power Sources*, 2022, 519: 230788
- 49 Jiang S, Zhang L, Yu H, Deng K, Wang Z, Xu Y, Wang H, Wang L. *Chem Eng J*, 2024, 489: 151272
- 50 Nabil SK, Roy S, Algozeeb WA, Al-Attas T, Bari MAA, Zeraati AS, Kannimuthu K, Demingos PG, Rao A, Tran TN, Wu X, Bollini P, Lin H, Singh CV, Tour JM, Ajayan PM, Kibria MG. *Adv Mater*, 2023, 35: 2300389
- 51 Isobe T, Nishimura M, Takada Y, Matsushita S, Honda S, Iwamoto Y, Nakajima A. *J Asian Ceramic Societies*, 2014, 2: 190–194
- 52 Panwar NL, Kaushik SC, Kothari S. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15: 1513–1524
- 53 Hisatomi T, Kubota J, Domen K. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7520–7535
- 54 White JL, Baruch MF, Pander Iii JE, Hu Y, Fortmeyer IC, Park JE, Zhang T, Liao K, Gu J, Yan Y, Shaw TW, Abelev E, Bocarsly AB. *Chem Rev*, 2015, 115: 12888–12935
- 55 Merino-Garcia I, Alvarez-Guerra E, Albo J, Irabien A. *Chem Eng J*, 2016, 305: 104–120
- 56 Ma XY, Yang X, Feng J, Ge ZH. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7: 1099–1107
- 57 Li X, Zhu QL. *EnergyChem*, 2020, 2: 100033
- 58 Hu CC, Chen YC, Gebrie Ajebe E, Tsai MC, Hung WS, Tsai HC, Lee KR, Lai JY. *Chem Eng J*, 2023, 478: 147358
- 59 Hu CC, Wang CY, Tsai MC, Lecaros RLG, Hung WS, Tsai HA, Lee KR, Lai JY. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138008
- 60 Trost BM. *Science*, 1991, 254: 1471–1477
- 61 Schäffner B, Schäffner F, Verevkin SP, Börner A. *Chem Rev*, 2010, 110: 4554–4581
- 62 Zhou W, Deng QW, Ren GQ, Sun L, Yang L, Li YM, Zhai D, Zhou YH, Deng WQ. *Nat Commun*, 2020, 11: 4481
- 63 Xu H, Jin R, O'Brien CP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 56305–56313
- 64 Sun J, Li X, Yu K, Xu Q, Yin J. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 18341–18351
- 65 Zhao L, Guo Y, Liu P, Xu P, Wang Z, Wang Q, Zhang X. *J Mol Liquids*, 2023, 390: 123044
- 66 Xu P, Zhang X, Zhao L, Wang Z, Liu Y, Bai L, Liu Z. *Separation Purification Tech*, 2023, 311: 123296
- 67 Chen D, Ying W, Guo Y, Ying Y, Peng X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 44251–44257
- 68 Ying W, Han B, Lin H, Chen D, Peng X. *Nanotechnology*, 2019, 30: 385705
- 69 Chen D, Wang W, Ying W, Guo Y, Meng D, Yan Y, Yan R, Peng X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 16566–16573
- 70 Ying W, Cai J, Zhou K, Chen D, Ying Y, Guo Y, Kong X, Xu Z, Peng X. *ACS Nano*, 2018, 12: 5385–5393
- 71 Zhao M, Huang Y, Peng Y, Huang Z, Ma Q, Zhang H. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 6267–6295
- 72 Sun W, Wang M, Zhang Y, Ding W, Huo F, Wei L, He H. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 183–194

Research progress in CO₂ separation and reaction integrated composite membrane material

Yue Qiu^{1,2}, Yanlei Wang¹, Rongrong Wang^{1,2}, Hua Li², Jianmei Lu^{2*}, Hongyan He^{1*}

¹ Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215123, China

*Corresponding author (email: lujm@suda.edu.cn; hyhe@ipe.ac.cn)

Abstract: In recent years, global warming caused by fossil fuel combustion and greenhouse gas emissions has become a growing concern, making the issue of CO₂ capture and conversion the focus of global attention. Compared to conventional CO₂ capture and separation technologies, membrane technology is highly attractive for its advantages in terms of separation efficiency and energy consumption. In particular, by combining membrane technology with catalytic reaction to prepare separation and reaction integrated composite membrane materials, CO₂ can be effectively separated and converted into valuable chemicals *in situ*, thus realizing the goal of efficient resource utilization of CO₂. This review first introduces the CO₂ separation membrane separation mechanism and membrane materials. Then, the latest research results and development trend of CO₂ membrane catalysis are introduced in conjunction with the membrane reactor. Finally, based on the ionic liquid system, the challenges and prospects for the development of integrated composite membrane materials for CO₂ separation and reaction are discussed, with a view to providing references for researchers in related fields and promoting the development of CO₂ emission reduction and resource utilization technologies.

Keywords: separation membrane, CO₂ catalysis, membrane reactor, separation and reaction integrate

doi: [10.1360/SSC-2024-0158](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0158)