

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024060703

CSTR:32061.14.hjhx.2024060703

张哲玮, 杨汝佳, 冯强, 等. 二维材料/Pebax 混合基质膜用于 CO₂ 捕获研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 1-11.

ZHANG Zhewei, YANG Rujia, FENG Qiang, et al. Progress of two-dimensional material/Pebax mixed matrix membrane for CO₂ capture research[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (10): 1-11.

二维材料/Pebax 混合基质膜用于 CO₂ 捕获研究进展*

张哲玮¹ 杨汝佳² 冯 强¹ 王 丁¹ 骆文佳^{1**}

(1. 西北矿冶研究院, 白银, 730900; 2. 甘肃红鹭项目管理咨询有限公司, 白银, 730900)

摘 要 自从工业化时代以来, 全球 CO₂ 排放量逐年递增, 对气候和自然环境造成严重影响, 亟需发展碳捕集、利用与封存技术. 气体膜分离技术是一种高效低耗、绿色环保的分离技术, 逐渐成为全球碳捕集技术的主流方向. 聚醚嵌段聚酰胺 (Pebax) 由于对 CO₂ 具有高的亲和力和强的机械性能, 成为当前 CO₂ 分离领域的研究热点, 归功于其灵活的聚醚段和具有一定机械强度的聚酰胺段, 但因受 Trade-off 效应的限制, 难以满足工业化应用的需求. 将 Pebax 与二维纳米材料相结合, 得到新型气体分离复合膜兼具 Pebax 和二维纳米材料的优势, 成为当前 Pebax 研究领域的趋势之一. 针对这一热点问题, 本文首先综述了以 Pebax 与不同类型的 2D 纳米材料所构建的复合膜在 CO₂ 分离方面的研究现状和进展. 其次, 详细讨论了 Pebax 材料的性质及应用. 最后, 提出 Pebax 在该领域所面临的挑战和重点发展方向.

关键词 Pebax, 二维纳米材料, 气体分离膜, CO₂ 捕获.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Progress of two-dimensional material/Pebax mixed matrix membrane for CO₂ capture research

ZHANG Zhewei¹ YANG Rujia² FENG Qiang¹ WANG Ding¹ LUO Wenjia^{1**}

(1. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin, 730900, China; 2. Gansu Honglu Project Management Consulting Co., LTD., Baiyin, 730900, China)

Abstract Since the era of industrialization, global CO₂ emissions have been increasing year by year, causing serious impacts on the climate and the natural environment, and there is an urgent need to develop carbon capture, utilization and sequestration technologies. Gas membrane separation technology is a highly efficient, low-consumption, green and environmentally friendly separation technology, which has gradually become the main direction of global carbon capture technology. Polyether block polyamide (Pebax) has become the current research hotspot in the field of CO₂ separation due to its high affinity for CO₂ and strong mechanical properties, attributed to its flexible polyether segments and polyamide segments with a certain degree of mechanical strength, but it is difficult to satisfy the demand of industrialized applications due to the limitation of the Trade-off effect. Combining Pebax with 2D nanomaterials to obtain new gas separation composite membranes with the advantages of both Pebax and 2D nanomaterials has become one of the current trends in the

2024 年 6 月 7 日收稿 (Received: June 7, 2024).

* 甘肃省科技重大专项 (21ZD4GD033) 和甘肃省重点研发计划 (22YF7GD194) 资助.

Supported by Gansu Provincial Science and Technology Major Project (21ZD4GD033) and Gansu Provincial Key R&D Program (22YF7GD194).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0943-8255899, E-mail: wjluo@126.com

field of Pebax research. To address this hot issue, this paper firstly reviews the current research status and progress of composite membranes constructed with Pebax and different types of 2D nanomaterials for CO₂ separation. Secondly, the properties and applications of Pebax materials are discussed in detail. Finally, the challenges and key development directions of Pebax in this field are presented.

Keywords pebax, 2D nanomaterials, gas separation membrane, CO₂ capture.

自从人类社会进入工业化时代以来, CO₂ 含量的增加如同给地球穿了件“棉袄”, 导致大气层热量逃逸的能力减弱, 形成强的温室效应, 从而使全球生态平衡遭到破坏, 如引发冰川融化、海平面上升与极端气候频发等一系列严重问题^[1-5]. 为了控制 CO₂ 过度排放对地球造成的影响以实现 CO₂ 的减排, 大力研究开发经济有效的 CO₂ 回收分离方法对提高能源利用率、加强环保和可持续发展战略具有重要意义. 在多种分离技术中, 膜分离技术相比传统的分离技术是一种具有广泛应用前景的技术^[6-7]. 传统的分离技术(溶剂吸收法、变压吸附法、低温蒸馏法等)在分离过程中存在一定的局限, 如溶剂吸收法所用的吸收剂大多为有机胺溶剂, 易挥发和降解导致溶剂损失, 对装置有腐蚀性, 投资费用大, 能耗也高; 变压吸附法中吸附与解吸过程频繁, 吸附剂容量有限且用量大, 能耗较高; 低温蒸馏法预处理系统复杂, 设备庞大, 能耗高, 分离效果较差等^[8-10]. 膜分离是以膜两侧的压力差为驱动力的分离过程, 在分离过程中由于具有设备小、操作方便、效率高、能耗低、无相变等特点, 成为当前最有前途的环保方法之一^[11]. 但在长期应用过程中膜分离难以维持膜的分离性能, 在实际工业条件下不具备持久性并会快速失效, 成为工业应用中面临的最大挑战之一^[12-14]. 因此, 需要研发新型膜材料和不断优化膜分离技术参数, 使膜分离技术在 CO₂ 捕获方面具有广阔的应用前景.

膜分离过程的核心是膜, 在多种不同类型的膜中, 聚合物膜由于具有价格低廉、材料来源广泛、易加工、优异机械稳定性和热稳定性等优点, 成为气体分离膜制备颇受欢迎的膜材料^[15-17]. 其中, 聚醚嵌段聚酰胺(Pebax)是由聚酰胺(PA)和聚醚(PE)两种聚合物共聚所构成, 通常呈橡胶态. Pebax 聚合物具有出色的极性/非极性选择性因子, Pebax 结构中的 PE 链段的高流动性使气体分子具有渗透作用^[18]. 由于极性气体与 Pebax 的极性 PE 基团具有良好的亲和力, 使极性气体分子具有更高的渗透率. 此外, 聚合物结构中的 PA 嵌段提高了分子链的刚性和成膜性, 使所构建的气体分离膜具有一定的机械强度^[19-20]. 因此, Pebax 是最常被用于研究 CO₂ 分离的聚合物材料. 然而, 聚合物膜受到 Robeson 上限的限制, 难以同时实现高渗透性和选择性. 此外, 聚合物膜在高温高压下, 会发生溶胀或降解, 还会导致聚合物材料塑化, 限制了聚合物膜的急速发展^[21]. 无机膜具有机械强度高、热化学稳定性强和使用寿命长等优势, 特别是无机膜孔径分布窄, 有利于实现气体的分离^[22-23]. 其中, 二维纳米材料有超薄、柔性好、化学性质稳定、机械性能强等优点, 有助于使其气体渗透性能发挥到极致. 而且 2D 纳米材料易被修饰, 通过设计调整其孔道尺寸或进行特异性的功能化修饰, 使 2D 纳米材料对气体分子有优异的物理筛分或对特定组分的化学选择性. 此外, 2D 纳米材料组装膜的层间通道可为气体分子提供纳米流体传质通道, 使气体运输路径变长, 有利于提高气体选择性^[24-26]. 然而, 无机膜质地脆弱和操作成本高昂, 制备大规模无缺陷膜困难, 限制了无机膜在气体分离领域的发展^[27-28]. 因此, 气体分离膜技术的发展方向仍然是克服高分子膜和无机膜的界限, 提供一个分离性能更好的替代膜. 而混合基质膜(MMMs)是将无机物作为填料和聚合物作为基质相混合得到的气体分离膜, 可弥补各材料的缺点, 得到综合气体分离性能杰出的膜. 无机填料可以破坏聚合物结构从而增加渗透性, 或充当降低气体渗透性的屏障. 聚合物基质可以填充无机填料之间的缝隙从而提高选择性^[6, 13, 29]. 因此, 研究者认为 MMMs 在气体分离领域的应用具有极大优势, 极具研究价值和应用前景.

本综述首先系统地介绍了 Pebax 材料的性质. 其次, 重点讨论了含不同 2D 纳米材料的 Pebax 复合膜在 CO₂ 捕获中的应用. 最后, 对 Pebax 基膜的进一步研究进行了总结和展望, 为 Pebax 基膜未来的研究和实际应用提供参考依据和理论支持, 使 Pebax 基膜成为近年来新兴的研究课题(图 1).

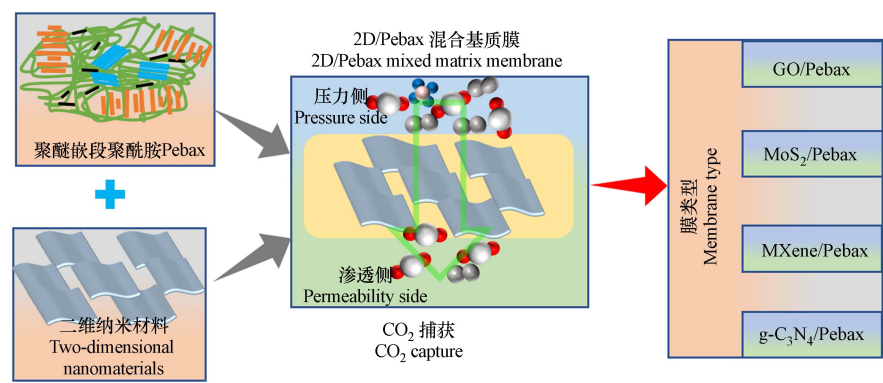


图 1 含不同 2D 纳米材料的 Pebax 复合膜用于 CO₂ 的捕获示意图

Fig.1 Schematic diagram of Pebax composite membranes containing different 2D nanomaterials for CO₂ capture

1 Pebax 材料的性质(Properties of Pebax materials)

Pebax 作为一种商业普遍使用得聚合物材料,由规则的线形硬聚酰胺链段(PA)和柔软的聚醚链段(PE)构成,具有介于热塑性弹性体和橡胶体之间的许多优异性能,而且加工方便,已在诸多领域得到了广泛得应用. Pebax 独特的化学结构,赋予 Pebax 材料热塑性弹性体的性能,包括:优异的热稳定性、机械性、弹性以及易加工. 此外, Pebax 材料对 CO₂ 具有一定的相互作用. 因此,熟知 Pebax 材料的性质有利设计构建新型高效的用于 CO₂ 的捕获的气体分离材料.

Pebax 作为聚酰胺(PA)和聚醚(PE)两种聚合物材料的共聚物,在微观上存在多种微相分离结构,如图 2a 所示^[30-31],分别为: A 是结晶态“硬区”; B 是非结晶态刚性“硬区”; C 是连续的无定形态“软区”; D 是结晶态“软区”; E 是结晶态“硬区”与非结晶态“软区”混合区域. 各种微相结构相互影响又相互支持,其不同的化学成分和配比使得最终缩聚得到的共聚物呈现出不同的物理和化学特性. 但目前商业所用的 Pebax 共聚物由于硬段的不均匀性,导致 Pebax 共聚物具有不完全的相分离,使软区非晶相中存在大量未结晶的硬段. 限制 Pebax 共聚物中 PE 的用量,可降低链的柔韧性,导致 Pebax 膜具有较低的渗透性. 为了提高 Pebax 共聚物膜的性能,未来需对 Pebax 共聚物的微相分离加以控制,如: (1)使 Pebax 共聚物的硬段和软段相分离良好; (2)使 Pebax 共聚物的硬段完全结晶; (3)使 Pebax 共聚物的 PE 含量增高; (4)使 Pebax 共聚物的软段玻璃化转变温度降低; (5)使 Pebax 共聚物无软相结晶或软段熔融温度更低^[32].

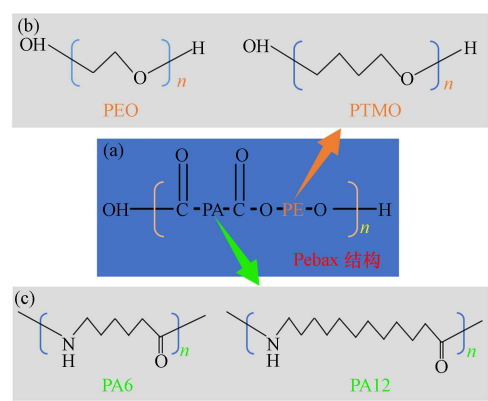


图 2 Pebax 的构成图(a)Pebax 共聚物的一般化学结构; (b)Pebax 共聚物的 PE 相组成; (c)Pebax 共聚物的 PA 相组成

Fig.2 Compositional diagram of Pebax (a) General chemical structure of Pebax copolymer; (b) PE phase composition of Pebax copolymer; (c) PA phase composition of Pebax copolymer

一般认为 Pebax 共聚物中的晶态 PA 对气体渗透形成阻碍, Pebax 材料中 PA 含量越大,则气体渗透系数越低,选择性越大. PE 链段因有较大的链段活性,而利于气体渗透,其含量越高则气体渗透系数越大. Pebax 材料同时具有柔软的 PE 链段和硬的 PA 链段,通过调整 PE 与 PA 的比例,可获得既有一定气体渗透性能,又具有一定选择性的共聚物材料^[19]. 聚醚段:聚酰胺段(PA:PE)的相对不同比例以及

它们之间的相互作用给予 Pebax 不同的性质^[12, 33-34]. Pebax 的 PE 相可由聚(环氧乙烷)(PEO)或聚四亚甲基氧化物(PTMO)组成, 如图 2b 所示. 类似地, PA 相可以由 5 个甲基单元(PA 6)或 11 个甲基单元(PA 12)组成, 如图 2c 所示. Pebax 的特殊化学成分在 CO₂/非极性气体分离(例如 CO₂/CH₄、CO₂/H₂ 或 CO₂/N₂)中提供了相对较高的 CO₂ 渗透选择性. Pebax 的极性聚醚段(软段)由于对 CO₂ 气体分子具有偶极-四极相互作用, 以及 PE 段的醚氧官能团向极性 CO₂ 分子的强烈倾向, 导致 Pebax 基膜极性 CO₂ 气体分子相比非极性气体分子(即 N₂ 和 CH₄)具有极高的分离程度^[35-36]. 此外, 在水存在环境状态下, 亲水性的 Pebax 可以吸附和保存聚合物链内的水分子, 使自由体积增大, 从而增加 CO₂ 渗透率^[37]. 而聚酰胺段(硬段)主要为材料提供良好的机械强度, 使制备的膜具有一定的抗拉强度^[38-39]. 除 Pebax 的化学性质外, Pebax 的物理属性也影响着 Pebax 的性质. 在 Pebax 中, 由于无定形 PE 嵌段具有低于室温的玻璃化转变温度(T_g), 赋予 Pebax 具有低 T_g 的橡胶性质, 而且其巨大的链迁移率增强了聚合物-填料之间的界面相互作用, 从而提高了相容性^[40]. 此外, 在 Pebax 中, PA 段将作为柔性 PE 段之间的中间间隔物, 降低了 Pebax 的结晶度, 从而限制聚合物链的移动^[37].

在多种 Pebax 中, 1657、2533 和 1074 分别含有 60%、80% 和 55% 的 PE 是商业中最常用的类型. Pebax 2533 由于其环氧乙烷(EO)含量高, 表现出较高的渗透性值, 而 1074 和 1657 则更具选择性和机械稳定性, 这意味着每个类型的 Pebax 都会呈现出独特的材料特性^[41]. 与其他类型的 Pebax 相比, Pebax1657 是氢气净化和合成气净化的首选, 而对于天然气的消除, Pebax1074 似乎是最好的候选者^[42].

2 二维材料/Pebax 基膜的应用(Two-dimensional materials/Pebax base membrane applications)

2.1 GO/Pebax 膜

石墨烯的发现开启了二维材料的新时代. 氧化石墨烯(GO)是石墨烯面内碳原子连接含氧官能团的一种衍生物, 其含氧基团除了使 GO 分散在水中易于加工, 还提供了特殊的部位来增强与特定分子的相互作用^[43-44]. 在膜中, GO 纳米片为气体分子提供的二维通道、层间距、本征缺陷等都有助于提高气体分离性能, 成为膜材料中应用最为广泛的二维纳米材料. 在 2015 年, Shen 等^[45]通过溶液浇铸法制备了 GO/Pebax 膜用于 CO₂/N₂ 的分离. GO 纳米片表面含有许多高度极化的羟基、羰基和羧基, 有利于氢键的生成, 特别是在 GO 的高 O/C 比的情况下. Pebax 含有—N—H—、H—N—C=O 和 O—C=O 官能团, 具有一定的亲和性和抗拉性. 当 GO 与 Pebax 相结合时, 在氢键相互作用的驱动下, 单层 GO 纳米片可以组装成多层. 从 TEM 的放大图像证明 GO 纳米片为层流结构, 层间距约为 0.7 nm, 小于纯 GO 气体分离膜的层间距($d=0.79$ nm). 层间距的减小主要归因于 GO 和 Pebax 之间的聚合链和氢键的相互约束作用, 有利于提高气体分离的分子筛分性能. 通过气体渗透测试可知, 当 GO 的浓度为 0.1%wt 时, GO/Pebax 膜对 CO₂ 的渗透率高达 100 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 91. 此外, GO/Pebax 膜进行连续的 6000 min 测试, 分离性能基本保持不变, 表明 GO/Pebax 膜具有优异的持久性. GO/Pebax 膜前所未有的优先 CO₂ 渗透可能是由于 GO 层压板的独特特性为 CO₂ 提供了快速和选择性的输运通道. 此外, Dong 等通过湿化学工艺法将 GO 还原制备成部分多孔还原氧化石墨烯(PRG)纳米片, 随后将 PRG 与 Pebaxs 1657 聚合物共混, 制备成 Pebax-PRG MMMs 用于 CO₂ 的捕获^[39]. 通过 TEM 可证明将 GO 通过碱和酸的顺序处理制备了 PRG, PRG 保留了 GO 的片状结构, 且具有明显的褶皱和纳米级孔隙. 将所制备的 PRG 加入到 Pebax 中, 为了保证 PRG 纳米片在聚合物基体中的良好分散, 必须严格控制 GO 的还原程度. 通过 SEM 可证明原始 Pebax 膜表面光滑, 无结块, 未检测到缺陷或断裂. 相反, 将 PRG 引入 Pebax 聚合物后, 可以观察到形态学变化: PRG 片在聚合物基体内随机堆叠, 这可以为气体渗透提供有效的气体通道. 此外, PRG 纳米片在 Pebax 中均匀分布, 由于氢键的存在导致 PRG 纳米片与 Pebax 基质具有良好的相容性. 通过气体渗透测试可知, CO₂ 渗透率随着 PRG 浓度的增加先增加后减小, Pebax-PRG 膜渗透率降低的原因可能归因于 PRG 负载的进一步增加导致纳米片的聚集使气体输送路径更加曲折. 在 30 °C 和 0.2 MPa 下, PRG 纳米片的浓度为 5%wt 时, Pebax-PRG 膜对 CO₂ 渗透率最高为 119 barrer, 最高的 CO₂/N₂ 选择性为 104, 远远超过原始 Pebax 膜. 高的分离性能可能归因于部分还原纳米片表面的残余官能团促进了 MMMs 内高效分子筛分层压板结构的形成: 相邻纳米片之间狭窄的气体流动通道(平均宽度为 0.34 nm)确保了 CO₂ 对其他更大气体分子的有效分子筛分, 而层

压板上的介孔具有低的传质阻力, 为 CO₂ 分子的运输提供快速输送途径. 此外, 在 Pebax 基体中掺入 PRG 纳米片后, Pebax-PRG 界面处聚合物链的结晶度和刚性增加. 同时, 还发生链状硬化, 可能会降低气体渗透性并增加选择性. 本综述为利用 PRG 的独特性能制备各种分子筛分膜提供了许多机会参考.

GO 纳米片表面功能化有助于提高所制备膜的分离性能. Peng 等^[46] 通过溶液浇铸法将锌离子修饰的石墨烯(GO-DA-Zn²⁺)纳米片掺入聚 Pebax 基体中, 制备了一种新型的 Pebax/GO-DA-Zn²⁺促进传输膜. 在 GO-DA-Zn²⁺纳米片中, 多巴胺(DA)作为一种仿生黏合剂, 可在 GO 纳米片表面上聚合成聚多巴胺(PDA), PDA 上具有强金属离子络合能力的儿茶酚基团可为增加金属离子的负载量提供了可能. 在多种金属离子中, 锌离子通过与 CO₂ 的可逆络合作用, 形成不稳定的锌离子-CO₂ 配合物, 使锌离子具有较高的 CO₂ 促进转运能力. 因此, 选择 DA 和锌离子作为 GO 纳米片的功能化基团. 当 GO-DA-Zn²⁺ 被加入到 Pebax 中时, 从 Pebax/GO-DA-Zn²⁺膜横截面中可观察到 GO-DA 和 GO-DA-Zn²⁺的片状结构, 其界面形貌良好, 并且在膜中没有发现严重的聚集或空洞, 表明 PDA 层导致 Pebax 基质与锌颗粒之间具有较好的相容性. 通过气体渗透测试可知, 将不同负载量的 GO-DA-Zn²⁺纳米片加入到 Pebax 中, 分离性能先增加后减小. GO-DA-Zn²⁺掺入 Pebax 膜的最佳分离性能为 CO₂ 渗透率为 137.9 Barrer, CO₂/CH₄ 选择性为 30.6, 分别比原始 Pebax 膜高 49% 和 78%. 高的分离性能主要归因于高锌离子负载可以增强基于 π -络合机制的 CO₂ 的便利运输, 从而提高 CO₂ 的渗透率和选择性. 其次, 高纵横比 GO 纳米片的掺入使气体传输通道更加曲折, 有利于阻碍较大分子尺寸 CH₄ 的渗透, 从而提高 CO₂/CH₄ 的选择性. 杂化膜的分数自由体积大大增加, 也导致了 CO₂ 渗透率的提高.

综上所述, 利用 GO 纳米片以及修饰改性的 GO 纳米片的特性, 将与 Pebax 聚合物相结合, 纳米片提供纳米通道有利于气体运输提高渗透性, 多层纳米片提供的曲折路径及 Pebax 的致密性有利于提高气体的选择性. 相比原始 Pebax 膜, 所制备的含 GO 纳米片的 Pebax 膜的分离性能显著得到改善.

2.2 MoS₂/Pebax 膜

二硫化钼(MoS₂)是二维过渡金属硫化物的典型代表, 金属原子位于中间, 两侧通过强离子键连接硫族原子, 片层为电中性, 层间由弱范德华力连接^[47-48]. MoS₂ 纳米片具有优异的机械强度, 且热稳定性好, 片层内所有 S 原子均暴露出来, 使得 MoS₂ 纳米片对水及 CO₂ 气体具有极佳的亲水性, 有利于构建高性能气体分离膜^[27, 49]. 然而, 尽管 MoS₂ 纳米片膜已被报道用于气体分离, 相比其它二维纳米片材料仍处于发展初期阶段. Liu 等^[50] 使用超级混合法制备了 Pebax 和 MoS₂ 纳米片的均匀混合溶液, 随后通过溶液浇铸法制备了高性能 Pebax-MoS₂ MMMs 用于 CO₂ 的捕获. 通过气体渗透分析可知, 随着 MoS₂ 纳米片负载量的加入, Pebax-MoS₂ MMMs 的 CO₂ 渗透率和 CO₂/N₂ 选择性都有所增加. 当 4.67%wt MoS₂ 纳米片加入到 Pebax 膜时, Pebax-MoS₂ MMMs 具有最佳的分离性能, 其 CO₂ 渗透率为 67.05 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 90.61. 分离性能显著提升可能归因于 MoS₂ 纳米片对 CO₂ 强的吸附性以及随着 MoS₂ 纳米片负载的增加, Pebax 膜的结晶度增加, 有利于限制 N₂ 扩散. 然而, 当 MoS₂ 纳米片负载超过 4.67% wt 时, Pebax-MoS₂ MMMs 的分离性能显著降低, 可能是由于纳米片在聚合物相中的分散性差, 导致 Pebax-MoS₂ MMMs 产生缺陷降低分离性能. 此外, 通过构建的模型可证明出 Pebax-MoS₂ MMMs 模型的旋转半径(R_g)略低于纯 Pebax 模型的 R_g, 说明 MoS₂ 的加入影响了 Pebax 的结构, 使 Pebax 链在掺入后似乎更紧密, 这可以归因于更多的氢键形成. 实验和计算模拟结果表明, Pebax-MoS₂ 膜具有很大的气体分离潜力.

此外, Wang 等^[51] 通过功能化修饰 MoS₂ 纳米片用来提高气体分离能力. 将 MoS₂ 纳米片通过氧蚀刻, NaOH 水热处理上的以及 thiol-click 化学反应合成了 1-半胱氨酸功能化的 MoS₂ (Cys-MoS₂), 随后在氢键的相互作用下与 Pebax 共混后, 制备成具有优异的力学性能的 Pebax/Cys-MoS₂ MMMs. 通过 TEM 可观察到 MoS₂ 层相互堆叠, 表面光滑. 经 NaOH 水热处理后形成的 E-MoS₂, 原始堆叠的 MoS₂ 片分层, E-MoS₂ 表面出现了大量的褶皱和裂纹. 当 E-MoS₂ 与 1-半胱氨酸反应形成 Cys-MoS₂ 时, Cys-MoS₂ 表面出现了大量的空位和缺陷. 此外, N₂ 吸附-解吸等温线可证明出 Cys-MoS₂ 对 CO₂ 的吸收量高于 MoS₂, 说明其表面的空位和缺陷以及胺基对 CO₂ 具有较高的亲和力. 通过气体渗透测试分析可知, 随着 1-半胱氨酸附着在 MoS₂ 薄片上的量的增加, Pebax/Cys-MoS₂ 的 CO₂ 渗透率和 CO₂/N₂ 选择性

先增加后缓慢降低. 当 E-MoS₂ 与 1-半胱氨酸的质量比为 1:1.2 时, 最佳的 CO₂ 渗透率为 225 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 101.8. 过量的 1-半胱氨酸导致填料堆积致密, 导致 CO₂ 分离性能下降. 当 Cys-MoS₂ 负载达到 1.5wt% 时, Pebax/Cys-MoS₂ MMMs 的 CO₂ 渗透率和 CO₂/N₂ 选择性增加, 随后出现降低趋势, 而最佳 CO₂ 渗透率为 297 Barrer, CO₂/N₂ 选择性为 120. 这可能是由于附着在 MoS₂ 薄片上的胺基载体促进了 CO₂ 的运输. 此外, Cys-MoS₂ 上的空位和缺陷具有良好的 CO₂ 亲和力, 提高了 CO₂/N₂ 溶解度选择性. 值得注意的是, Pebax/Cys-MoS₂ MMMs 中过量的 Cys-MoS₂ 薄片可能会阻碍气体输送, 从而导致 CO₂ 渗透率和 CO₂/N₂ 选择性降低. 通过以上讨论可推测出 Pebax/Cys-MoS₂ MMMs 对 CO₂ 的分离机理, 除了 Pebax 基体的溶液-扩散机制外, Cys-MoS₂ 表面的空位和缺陷可以提高 Pebax/Cys-MoS₂ MMMs 对 CO₂ 的吸收选择性, 从而实现吸收-扩散效应. 此气体分离膜的设计有利于壮大 MoS₂ 纳米片在气体分离领域的用途.

综上所述, 利用 MoS₂ 纳米片对 CO₂ 的吸附性可显著提高所制备膜的分离性能. 将 MoS₂ 纳米片与 Pebax 聚合物相结合, 气体分离机理可由溶解-扩散和吸附-扩散构成, 使气体在所制备的 MMMs 具有优异的选择性.

2.3 MXene/Pebax 膜

MXene 作为一种新型的二维纳米材料, 片层内原子致密堆积, 结构通式为 Mn+1XnTx, 过渡金属通常与羟基或者氟终端基团连接(T_x=—O、—OH、—F 基团), 具有杰出的亲水性, 高的机械强度, 易于表面化学改性^[52-54]. MXene 纳米片为气体分离膜构筑基元, 气体分子仅能通过膜内层间狭缝通道传质. 此外, 由于 CO₂ 具有较大四极矩, 能与 MXene 纳米片发生强的相互作用^[55]. 因此, MXene 作为一种“类氧化石墨烯”在气体分离领域颇受欢迎. Liu 等^[56] 使用 LiF 和 HCl 刻蚀 MAX 制备了单层 MXene 纳米片, 随后采用旋涂技术在多孔基板上制备 MXene/Pebax MMM. 为了证明所制备的 MXene 纳米片呈单片, 通过 AFM 可以看出透明 MXene 纳米片的厚度约为 1 nm, 可视为单层 MXene 纳米片. 将所制备的单层 MXene 纳米片与 Pebax 聚合物相混合均匀旋涂在 PAN 基底上制备形成 MXene/Pebax MMM. 通过气体渗透测试分析可知, 随着 MXene/Pebax MMM 中 MXene 负载量的逐渐增加, CO₂ 透过率和 CO₂/N₂ 选择性同时提高. 同时, 与原始 Pebax 膜相比, 0.15%wt 的 MXene/Pebax MMM 的 CO₂ 渗透率 (21.6 GPU) 提高了 81%, CO₂/N₂ 选择性 (72.5) 提高了 73.4%. 分离性能的提高可能归因于: 一方面, MXene 纳米片表面含有丰富极性基团增强了 Pebax 膜对 CO₂ 的亲和力, 从而增强了 CO₂ 的渗透率和 CO₂/N₂ 的选择性. 另一方面, MXene 纳米片在 Pebax 基质中被组装成具有纳米通道的层流结构, 有利于气体分子的扩散, 从而提高膜中的气体渗透率. 然而, 当 MXene 纳米片的负载量为 0.3wt% 时, 由于 MXene 纳米片在 Pebax 基体中的聚集, 气体输送通道被扰乱, 降低了气体的选择性. 因此, 所制备的 MXene/Pebax MMM 具有广阔的应用前景.

此外, Shamsabadi 等^[57] 也同样使用 MXene 纳米片与 Pebax 基质制备了 Pebax/MXene MMM 用于 CO₂ 的捕获. 通过溶液浇铸法制备了 Pebax 和 MXene 之间具有氢键相互作用的 Pebax/MXene MMM. 通过分子动力学(MD)模拟证实 Ti₃C₂T_x 表面更多地与 Pebax 的硬段形成氢键的相互作用. 同时, 通过 MD 模拟计算了 Pebax-Ti₃C₂T_x 组成的膜的分自由体积, 表明在纳米材料层之间建立的通道使得纳米复合膜的 FFV 比原始 Pebax 更高, Pebax-MXene 的高 FFV 可归因于硬段聚合物链的破坏. 通过气体渗透测试可知, 当 MXene 纳米片的横向尺寸为 0.5 μm 时, 膜的 CO₂ 渗透性 (126 barrer) 和 CO₂/N₂ 选择性 (~96) 表现最佳. 具有较大横向尺寸的 MXene 纳米片可能提供更高效的气体通道和更好的筛分能力. 然而, 当 MXene 纳米片横向尺寸从 0.5 μm 增加到 2 μm 时, 渗透率和选择性下降了约 30%. 可能归因于 MXene 纳米片的聚集和随机取向阻碍了气体分子的传输. 在 Pebax/MXene MMM 中, CO₂ 和 N₂ 在膜上的运输可能由以下的机制所控制: (1) 与 N₂ 分子四极矩相比, CO₂ 分子四极矩更高有利于吸附在 Ti₃C₂T_x 表面, 使膜具有吸附性; (2) 纳米片中间层的可用性可以进一步提高 CO₂ 溶解度的选择性; (3) 这些超微孔夹层提供了分子筛分, 提高了 CO₂ 渗透率和扩散选择性; (4) Ti₃C₂T_x 与 Pebax 的混合降低了硬段的结晶度, 增加了聚合物的相分离, 从而提高了 CO₂ 的渗透性; (5) Ti₃C₂T_x 纳米片的势垒效应延长了气体分子的传输路径(扭曲效应), 提高了 CO₂/N₂ 扩散率的选择性.

综上所述, 利用 MXene 纳米片表面丰富的官能团以及 MXene 纳米片提供的二维纳米流体传质通

道, 与 Pebax 聚合物相结合所制备的 MXene/Pebax MMMs, 可显著提高 MXene 对 CO₂ 的分离性能。

2.4 g-C₃N₄/Pebax 膜

石墨氮化碳(g-C₃N₄)作为一种新型纳米碳材料, 因其独特的物理化学特性而备受关注. g-C₃N₄ 是一种具有片状结构的有机聚合物, 由规则排列的三嗪和三-s-三嗪结构单元组成. g-C₃N₄ 最突出的优点是其固有的纳米孔结构来源于相邻连接的三-s-三嗪构建块的空隙区域^[58-59]. g-C₃N₄ 纳米片用于气体分离膜的不同类型的孔/通道为(a)晶体结构中的周期性三角形纳米孔(孔大小为~0.3 nm), 相邻层之间的纳米孔重叠产生重叠孔和一维(1D)通道; (b)前驱体热聚合不完全引起的平面结构缺陷; (c)相邻两层之间的层间通道^[60]. 因此, 利用 g-C₃N₄ 纳米不同类型的孔结构来构建气体分离膜, 此构思为新型膜材料的设计提供了选择. Cheng 等^[61]采用热氧化蚀刻结合超声法制备了 g-C₃N₄ 纳米片, 之后与 Pebax 结合制备形成 g-C₃N₄/Pebax 膜用于 CO₂ 的捕获. 在不同的刻蚀时间下, 随着时间的延长, 原始双氰胺烧结 g-C₃N₄ 粉末(DNC)在 4h 呈现出大量较薄且缺陷较少的 g-C₃N₄ 纳米片. 在蚀刻 4 h 以后, 可以明显地观察到 g-C₃N₄ 纳米片上出现大量的纳米孔以及过度腐蚀成小碎片, 失去 g-C₃N₄ 纳米片典型的二维结构. DCN-4 纳米片厚度减小到~1 nm, 推测 DCN-4 纳米片含有 2—3 层单层, 被称为少层 g-C₃N₄ 纳米片. 与多层 g-C₃N₄ 纳米片相比, 由于相对较低的阻力和分子筛分的结构缺陷, 少层 g-C₃N₄ 纳米片更适合用于制备高性能膜. 此外, 纳米片之间的层间空间也可以提供额外的传输通道. 然而, DCN-6 纳米片中产生大量约 50 nm 大小的纳米孔, 可降低输送阻力, 提高了气体渗透速率. 此外, 孔径越大, 分子筛的筛分性能越差. 将 g-C₃N₄ 纳米片(DCN-4)与 Pebax 相结合, 表明 g-C₃N₄ 纳米片组装成层流结构, 通道高度为~0.33 nm. 因此, 认为在 Pebax 基体中加入 g-C₃N₄ 纳米片可以提高其筛分性能, 从而提高气体分离性能. 通过测量 g-C₃N₄/Pebax 膜对 CO₂/N₂ 分离性能研究, 发现引入具有 CO₂ 优先吸附和筛分性能的 g-C₃N₄ 纳米片可显著提高 Pebax 膜的 CO₂/N₂ 分离性能. 当 DCN-4 纳米片的负载从 0 增加到 0.25%wt 时, CO₂ 渗透率和 CO₂/N₂ 选择性同时提高. 在 0.25%wt DCN-4 时, g-C₃N₄/Pebax 膜具有最佳的 CO₂/N₂ 分离性能, CO₂ 透过率为 33.3 GPU, CO₂/N₂ 选择性为 67.2. 如此高的分离性能归因于 g-C₃N₄ 纳米片的加入改善了 CO₂ 的优先吸附和扩散, 从而提高了 CO₂ 的渗透率. 同时, g-C₃N₄ 对 CO₂/N₂ 吸附选择性和扩散选择性的增强也促进了渗透选择性的提高. 此构思有望为设计用于气体分离的 2D 材料基膜铺平另一条道路.

此外, Niu 等^[62]通过溶液浇铸法将功能化的 g-C₃N₄ 纳米片与 Pebax 相混合制备成 g-C₃N₄-GO/Pebax MMM 用于气体分离. g-C₃N₄ 纳米片具有原子尺度的尺寸和厚度, 能够降低气体传输阻力, 可制备具有优异渗透性能的气体分离膜. 然而, 2D g-C₃N₄ 复合膜更脆, 渗透性更高(具有亲 CO₂ 极性官能团), 但选择性较低. 为了提高 2D g-C₃N₄ 复合膜的柔韧性及选择性, 需将 2D g-C₃N₄ 进行功能化. GO 具有极大的比表面积及一定的柔韧性, 将 2D g-C₃N₄ 相结合脆性可得到显著改善. 通过气体渗透分析可知, g-C₃N₄-GO/Pebax MMM 中 GO 负载量不同对 CO₂ 分离性能有重要的影响. 当复合填料 g-C₃N₄-GO 的负载量达到 0.30 时, g-C₃N₄-GO_{0.30}/Pebax MMM 在分离 CO₂/N₂ 时, CO₂ 的渗透率为 875.11 GPU, CO₂/N₂ 的选择性为 48.37; g-C₃N₄-GO_{0.30}/Pebax MMM 在分离 CO₂/CH₄ 时, CO₂ 的渗透率为 737.99 GPU, CO₂/CH₄ 的选择性为 44.94. g-C₃N₄-GO/Pebax MMMs 分离性能的提高可能主要是由于具有丰富极性基团的 g-C₃N₄ 纳米片增强了对 CO₂ 的亲合力, 从而提高了气体的渗透性和选择性. 然而, 随着 g-C₃N₄-GO 填料中 GO 负载量的增加, g-C₃N₄-GO/Pebax MMM 中团聚体的增加, 使气体输运通道混乱, 气体分子通过膜的扩散路径增加, 导致自由体积和气体渗透率降低. 此方法制备的 MMMs 满足工业高通量膜的需求, 在未来气体捕获中具有一定的应用价值.

综上所述, 利用 g-C₃N₄ 纳米片对 CO₂ 的亲合力以及具有的筛分功能, 将其与 Pebax 聚合物相结合, 能够弥补纳米材料的缺陷且降低 Pebax 聚合物的结晶度, 可显著提高所制备的 MMMs 气体分离性能.

3 挑战与展望(Challenges and outlook)

膜分离作为一种新型高效绿色环保的分离技术, 在 CO₂ 捕获中颇受欢迎. 在多种膜材料中, Pebax 由于其独特的化学成分而表现出了优异的性能, 包含硬玻璃状聚酰胺段和橡胶状聚醚段, 在气

体分离膜的制备中深受研究者的喜欢。然而, Pebax 膜之间存在 trade-off 效应, 限制了 Pebax 膜的发展。为了突破 trade-off 效应的限制, 通常在 Pebax 中加入添加剂材料用来改善分离性能。在多种添加剂中, 二维纳米材料具有原子级别的厚度, 高纵横比等优点, 纳米片的相邻片层紧密平铺, 可为气体分子提供狭缝通道, 有利于筛分尺寸差异极小的气体分子; 此外, 纳米片可最大限度减小膜内分子传质距离、极小化传质阻力, 从而兼得理想分离选择性及高气体渗透率。因此, 认为二维纳米材料是一种优异的添加剂。将 Pebax 与二维纳米材料相结合形成 MMMs, 虽然在一定程度上分离性能显著提高, 突破了传统 Pebax 膜的 trade-off 效应限制。但是, 存在一定的缺点限制着 MMMs 的急速发展。首先, MMMs 渗透率的显著提高往往会导致二维纳米材料与聚合物基体之间的界面间隙过大, 从而削弱了两段 Pebax 部件的连通性。同时, MMMs 中部分选择性取向倾向于富集 Pebax 的 PEO 段, 以获得较高的亲气性。但是, 由于 Pebax 基质结晶度的损失, 机械阻力的降低是不可避免的。其次, 在 MMMs 的制备过程以及应用中, 存在一些缺陷、团聚、老化、塑化现象, 将严重影响 MMMs 的分离效率。再次, Pebax 与二维纳米材料之间的相容性影响着成膜质量, 对 MMMs 的气体分离性能也有影响。最后, 在实际应用中需要大规模的 Pebax/2D MMMs, 而目前的大多数研究仅限于实验规模, 无法生产制备满足工业需求的大规模 MMMs, 限制了 MMMs 的规模化应用。因此, 未来需要更有组织的研究和发展战略, 以便在大规模应用中充分利用这项技术的潜力。

为了克服用于 CO₂ 捕获的 Pebax/2D MMMs 在制备及应用过程中的缺点, 以满足未来实际应用的需求, 未来需要制造更加节能高效的气体分离膜。首先, 制膜技术必须提升, 以满足先进膜材料的制备条件, 以便生产具有高 CO₂ 分离效率的无缺陷薄膜。其次, 二维纳米材料具有独特的特性, 能够突破 trade-off 效应的限制, 与 Pebax 相结合可显著提高分离性能。但 Pebax/2D MMMs 的分离机理尚不清晰。未来需要研究新型的二维纳米材料及进一步研究 MMMs 的分离机理, 来提高所制备的 MMMs 的分离性能。再次, 将二维纳米填料的表面改性或功能化可以改善与 Pebax 之间的相容性, 使所制备的膜具有更少聚集或空洞的形成, 降低缺陷存在, 提高气体分离性能。最后, 针对已在其他应用领域中获得的成功, 但在气体分离领域中尚未得到应用的 Pebax/2D MMMs, 未来可用于 CO₂ 的捕获中以消除气体分离膜存在的不足之处。因此, 认为 Pebax 与二维纳米材料的结合在气体分离领域的研究具有非常广阔的应用前景。

4 结论(Conclusion)

膜分离技术用于 CO₂ 的封存与捕获成为当今实现“双碳”目标的重要举措, 将商业普遍使用的 Pebax 共聚物与二维纳米材料相结合可突破传统聚合物膜的 trade-off 效应的限制, 得到了研究者的一致认可。本文综述了以 Pebax 为基质与不同类型的 2D 纳米材料为填料所构建的 MMMs 用于 CO₂ 捕获的研究进展。由于 Pebax 材料具有独特的性质, 有利于提高 CO₂ 的溶解选择性。因此, 本综述重点介绍了不同 2D 纳米材料与 Pebax 形成复合膜在 CO₂ 捕获领域的应用。此外, 还介绍了所构建的 Pebax/2D MMMs 所面临的挑战以及未来发展的方向。总之, Pebax/2D MMMs 虽然目前在 CO₂ 分离领域已取得了巨大成就, 但是在实际应用条件下探索合成满足工业应用需求的 Pebax/2D MMMs 仍然是至关重要的。

参考文献 (References)

- [1] ZHANG M M, SEMIAT R, HE X Z. Recent advances in Poly(ionic liquids) membranes for CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121784.
- [2] ZHU Q J, CAI Z W, ZHOU P L, et al. Recent progress of membrane technology for chiral separation: A comprehensive review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123077.
- [3] BARKER R, HUA Y, NEVILLE A. Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO₂ transport in carbon capture and storage (CCS)—a review[J]. *International Materials Reviews*, 2017, 62(1): 1-31.
- [4] WANG J Y, FU R, WEN S K, et al. Progress and current challenges for CO₂ capture materials from ambient air[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4): 2721-2759.
- [5] ARMSTRONG S, FREEMAN B, HILTNER A, et al. Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the

- effects of orientation[J]. *Polymer*, 2012, 53(6): 1383-1392.
- [6] 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.
- [7] 曾诗鸿, 李根, 翁智雄, 等. 面向碳达峰与碳中和目标的中国能源转型路径研究[J]. 环境保护, 2021, 49(16): 26-29.
ZENG S H, LI G, WENG Z X, et al. Research on China's energy transition path towards the goals of carbon peak and carbon neutrality[J]. *Environmental Protection*, 2021, 49(16): 26-29 (in Chinese).
- [8] GAO J H, SONG Y, JIA C Y, et al. A comprehensive review of recent developments and challenges for gas separation membranes based on two-dimensional materials[J]. *FlatChem*, 2024, 43: 100594.
- [9] XIE F, WANG H, LI J. Microporous metal-organic frameworks for the purification of propylene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(24): 12425-12433.
- [10] JIANG K Q, YU H, YU J L, et al. Advancement of ammonia-based post-combustion CO₂ capture technology: Process modifications[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 210: 106544.
- [11] 李卉, 王雨琪, 叶志镇, 等. 二维材料构筑的 CO₂ 分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 170-179.
LI H, WANG Y Q, YE Z Z, et al. Advances in CO₂ separation membranes based on two-dimensional materials[J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(6): 170-179 (in Chinese).
- [12] NEMATOLLAHI M H, CARVALHO P J, COUTINHO J A P, et al. Recent progress on Pebax-based thin film nanocomposite membranes for CO₂ capture: The state of the art and future outlooks[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(20): 12367-12428.
- [13] SHI Y S, LIANG B, LIN R B, et al. Gas separation via hybrid metal-organic framework/polymer membranes[J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(3): 254-269.
- [14] TAN X Y, ROBIJNS S, THÜR R, et al. Truly combining the advantages of polymeric and zeolite membranes for gas separations[J]. *Science*, 2022, 378(6625): 1189-1194.
- [15] KAUR M, SINGH G, KUMAR S, et al. Thermally stable microemulsions comprising imidazolium based surface active ionic liquids, non-polar ionic liquid and ethylene glycol as polar phase[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 511: 344-354.
- [16] CAO P F, LI B R, HONG T, et al. Robust and elastic polymer membranes with tunable properties for gas separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 26483-26491.
- [17] LIANG C Z, CHUNG T S, LAI J Y. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 97: 101141.
- [18] 耿秀梅, 张逢, 张翔, 等. 用于 CO₂ 分离的 Pebax 基混合基质膜稳定性研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(9): 4996-5012.
GENG X M, ZHANG F, ZHANG X, et al. Progress on the stability of Pebax-based hybrid matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Advances in Chemical Engineering*, 2024, 43(9): 4996-5012 (in Chinese).
- [19] EMBAYE A S, MARTÍNEZ-IZQUIERDO L, MALANKOWSKA M, et al. Poly(ether-block-amide) copolymer membranes in CO₂ separation applications[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17085-17102.
- [20] LUO W J, NIU Z H, MU P, et al. Pebax and CMC@MXene-based mixed matrix membrane with high mechanical strength for the highly efficient capture of CO₂[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(21): 9851-9859.
- [21] KIM J H, VIJAYAKUMAR V, KIM D J, et al. Preparation and characterization of POSS-PEG high performance membranes for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 606: 118115.
- [22] YANG L X, LUO W H, WANG C G, et al. Novel inorganic two-dimensional materials for gas separation membranes[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(9): 959.
- [23] URIBE-ROMO F J, DOONAN C J, FURUKAWA H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(30): 11478-11481.
- [24] LIU G P, JIN W Q, XU N P. Two-dimensional-material membranes: A new family of high-performance separation membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(43): 13384-13397.
- [25] WANG S F, YANG L X, HE G W, et al. Two-dimensional nanochannel membranes for molecular and ionic separations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(4): 1071-1089.
- [26] DAKHCHOUNE M. Two-dimensional material membranes for gas separation[J]. *Chimia*, 2020, 74(4): 263-269.
- [27] CHEN D K, YING W, GUO Y, et al. Enhanced gas separation through nanoconfined ionic liquid in laminated MoS₂ membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 44251-44257.
- [28] SIDHIKKU KANDATH VALAPPIL R, GHASEM N, AL-MARZOUQI M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 98: 103-129.
- [29] GOH S H, LAU H S, YONG W F. Metal-organic frameworks (MOFs)-based mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation: A review on advanced materials in harsh environmental applications[J]. *Small*, 2022, 18(20): e2107536.
- [30] SONG Y H, NEMOTO N. Segmental orientations and deformation mechanism of a poly(ether-block-amide) film[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(10): 1161-1167.

- [31] YANG I K, TSAI P H. Rheology and structure change of poly(ether-block-amide) segmented block copolymer[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(1): 146-150.
- [32] REIJERKERK S R, ARUN A, GAYMANS R J, et al. Tuning of mass transport properties of multi-block copolymers for CO₂ capture applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 359(1/2): 54-63.
- [33] GUI Y, LI Y C, WU X, et al. Recycling extrusion of poly(ether-block-amide) thermoplastic elastomer (Pebax®): The influence of chemical and crystal change on mechanical properties[J]. *Polymer International*, 2021, 70(11): 1621-1630.
- [34] 何文, 王波, 冯晗俊, 等. CO₂ 捕集膜分离的 Pebax 基材料研究进展 [J]. *化学学报*, 2024, 82(2): 226-241.
HE W, WANG B, FENG H J, et al. Research progress of CO₂ capture and membrane separation by pebax based materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, 82(2): 226-241 (in Chinese).
- [35] BANDEHALI S, MOGHADASSI A, PARVIZIAN F, et al. Advances in high carbon dioxide separation performance of poly (ethylene oxide)-based membranes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 46: 30-52.
- [36] DAI Y Y, NIU Z H, LUO W J, et al. A review on the recent advances in composite membranes for CO₂ capture processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122752.
- [37] RAHMAN M M, FILIZ V, SHISHATSKIY S, et al. PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 286-297.
- [38] LI S H, ZHANG K M, LIU C L, et al. Nanohybrid Pebax/PEGDA-GPTMS membrane with semi-interpenetrating network structure for enhanced CO₂ separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 674: 121516.
- [39] DONG G Y, HOU J W, WANG J, et al. Enhanced CO₂/N₂ separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 860-868.
- [40] BERNARDO P, JANSEN J C, BAZZARELLI F, et al. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 97: 73-82.
- [41] BACHMAN J E, LONG J R. Plasticization-resistant Ni₂(dobdc)/polyimide composite membranes for the removal of CO₂ from natural gas[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 2031-2036.
- [42] RABIEE H, MESHKAT ALSADAT S, SOLTANIEH M, et al. Gas permeation and sorption properties of poly(amide-12-b-ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 223-239.
- [43] ASGHARI M, SAADATMANDI S, AFSARI M. Graphene oxide and its derivatives for gas separation membranes[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2021, 8(5): 490-516.
- [44] WAN X Y, ZHANG K Y, WAN T, et al. Graphene oxide constructed nano Newton's cradle for ultrafast and highly selective CO₂ transport[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120475.
- [45] SHEN J, LIU G P, HUANG K, et al. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2015, 54(2): 578-582.
- [46] PENG D D, WANG S F, TIAN Z Z, et al. Facilitated transport membranes by incorporating graphene nanosheets with high zinc ion loading for enhanced CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 522: 351-362.
- [47] SHEN Y J, WANG H X, ZHANG X, et al. MoS₂ nanosheets functionalized composite mixed matrix membrane for enhanced CO₂ capture via surface drop-coating method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35): 23371-23378.
- [48] SUN L W, HUANG H B, PENG X S. Laminar MoS₂ membranes for molecule separation[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(91): 10718-10720.
- [49] ACHARI A, S S, ESWARAMOORTHY M. High performance MoS₂ membranes: Effects of thermally driven phase transition on CO₂ separation efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1224-1228.
- [50] LIU Y C, CHEN C Y, LIN G S, et al. Characterization and molecular simulation of Pebax-1657-based mixed matrix membranes incorporating MoS₂ nanosheets for carbon dioxide capture enhancement[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 358-366.
- [51] WANG Y H, JIN Z, ZHANG X R, et al. Enhancing CO₂ separation performance of mixed matrix membranes by incorporation of L-cysteine-functionalized MoS₂[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121560.
- [52] DING L, WEI Y Y, LI L B, et al. MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 155.
- [53] DIXIT F, ZIMMERMANN K, ALAMOUDI M, et al. Application of MXenes for air purification, gas separation and storage: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 164: 112527.
- [54] 骆文佳, 张毓, 李健, 等. 二维 MXene 材料在气体分离领域的研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(11): 3986-3998.
LUO W J, ZHANG Y, Li J, et al. Progress of two-dimensional MXene materials in gas separation[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(11): 3986-3998(in Chinese).
- [55] SHEN J, LIU G Z, JI Y F, et al. 2D MXene nanofilms with tunable gas transport channels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1801511.

- [56] LIU G Z, CHENG L, CHEN G N, et al. Pebax-based membrane filled with two-dimensional mxene nanosheets for efficient CO₂ capture[J]. [Chemistry, an Asian Journal](#), 2020, 15(15): 2364-2370.
- [57] SHAMSABADI A A, ISFAHANI A P, SALESTAN S K, et al. Pushing rubbery polymer membranes to be economic for CO₂ separation: Embedment with Ti₃C₂T_x MXene nanosheets[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2020, 12(3): 3984-3992.
- [58] WANG Y, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based membranes for advanced separation[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2020, 8(37): 19133-19155.
- [59] TIAN Z Z, WANG S F, WANG Y T, et al. Enhanced gas separation performance of mixed matrix membranes from graphitic carbon nitride nanosheets and polymers of intrinsic microporosity[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2016, 514: 15-24.
- [60] CHEN Z, LAN Y H, HONG Y B, et al. Review of 2D graphitic carbon nitride-based membranes: Principles, syntheses, and applications[J]. [ACS Applied Nano Materials](#), 2022, 5(9): 12343-12365.
- [61] CHENG L, SONG Y Y, CHEN H M, et al. G-C₃N₄ nanosheets with tunable affinity and sieving effect endowing polymeric membranes with enhanced CO₂ capture property[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2020, 250: 117200.
- [62] NIU Z H, WANG Y Y, DAI Y Y, et al. Enhanced CO₂ separation by functionalized g-C₃N₄ nanosheets as composite filler to fabricate mixed matrix membranes[J]. [Macromolecules](#), 2023, 56(16): 6461-6469.