

石墨烯/聚酰亚胺碳膜的制备及其气体分离性能

侯旻辰^{1,2}, 李琳², 鲁云华³, 冉旭⁴,
宋成文⁵, 王春雷², 梁长海^{1,2}, 王同华²

1. 大连理工大学 石油与化学工程学院, 辽宁 盘锦 124221;
2. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 炭素材料研究所 炭膜及多孔炭材料课题组, 辽宁 大连 116024;
3. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051;
4. 哈尔滨铁路公安局刑事技术处, 黑龙江 哈尔滨 150001;
5. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026

摘要: 以9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA)、9,9-双(3-氨基-4-羟基苯基)芴(BisAHPF)、六氟二酐(6FDA)为单体,二维片层氧化石墨烯(GO)纳米炭晶为孔尺度调节剂,采用原位合成法制备GO/聚酰亚胺聚合物,经制膜及高温炭化制备了石墨烯/聚酰亚胺气体分离炭膜。借助于FTIR、XPS、XRD、TGA、氮吸附及气体渗透等表征手段对GO及炭膜的结构与性能进行表征;探讨了GO添加量对石墨烯/聚酰亚胺炭膜的结构与性能的影响。结果表明,原位引入片状GO纳米炭晶,在改善了聚合物膜热稳定性的同时,显著提高了石墨烯/聚酰亚胺炭膜的总孔体积,特别是尺度小于0.6 nm的极微孔孔体积与数量;使石墨烯/聚酰亚胺炭膜在保持高气体渗透性条件下,明显地提高气体分离选择性;增加GO添加量,可进一步提升石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体分离选择性。当GO添加量为0.5 wt.%时,石墨烯/聚酰亚胺炭膜的CO₂渗透系数为8 760 Barrer,比纯炭膜仅降低了6%;CO₂/N₂、CO₂/CH₄分离选择性分别为52、53,分别提高32%、39%。

关键词: 氧化石墨烯;炭膜;原位聚合;气体分离

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

收稿日期: 2018-05-17; 修回日期: 2019-11-06

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0603403); 国家自然科学基金(21476034, 21506020, 21676044, 21576035, 21978034); 中央高校基本科研业务费(DUT2018TB02); 大连市科技创新基金(2018J12GX031)。

通讯作者: 李琳, 副教授. E-mail: lindalee121@126.com;

王同华, 教授. E-mail: wangth@dlut.edu.cn

作者简介: 侯旻辰, 硕士研究生. E-mail: hmc19921209@163.com

The preparation and gas separation performance of graphene/polyimide carbon membranes

HOU Min-chen^{1,2}, LI Lin², LU Yun-hua³, RAN Xu⁴,
SONG Cheng-Wen⁵, WANG Chun-lei², LIANG Chang-hai^{1,2}, WANG Tong-hua²

(1. School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China;

2. Groups of Carbon Membrane and Porous Carbon Materials, Carbon Research Laboratory,

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

4. Harbin Railway Public Security Bureau, Harbin 150001, China;

5. School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Graphene/polyimide carbon membranes were prepared by an in-situ polymerization method, in which the 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorine (FDA), 9,9-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) fluorine (BisAHPF) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) were used as the monomers and graphene oxide (GO) as the pore size regulator. FTIR, XPS, XRD, TGA, N₂ adsorption and gas permeability tests were used to characterize the microstructures and properties of GO and the graphene/polyimide carbon membranes. The effect of the GO content on the microstructure and gas separation performance of the carbon membranes were investigated. Results show that the incorporation of GO into the polyimide significantly increases the total pore volume of the carbon membranes, especially the volume of ultramicropores smaller than 0.6 nm, as well as improving the thermal stability of the membranes. Compared with the polyimide carbon membrane without GO, the graphene/polyimide carbon membranes

have an obvious increase in the CO₂ selectivity with a high gas permeability and the selectivity increased with GO loading. The gas permeability of pure CO₂ for the graphene/polyimide carbon membrane with a GO loading of 0.5 wt. % is 8 760 Barrer and its CO₂ selectivities against N₂ (CO₂/N₂) and CH₄ (CO₂/CH₄) are 52 and 53, respectively, which are 32%, and 39% higher than that of the pure carbon membrane.

Key words: Graphene oxide; Carbon membrane; in-situ polymerization; Gas separation

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (2017YFB0603403); National Natural Science Foundation of China (21476034, 21506020, 21676044, 21576035, 21978034), Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT2018TB02), Innovation Funds for Dalian Science and Technology (2018J12GX031).

Corresponding author: LI Lin, Associate Professor. E-mail: lindalee121@126.com;

WANG Tong-hua, Ph. D, Professor. E-mail: wangth@dlut.edu.cn

Author introduction: HOU Min-chen, Master students. E-mail: hmc19921209@163.com

1 前言

膜分离技术因其高效、低能耗、无相变、操作简便等优点,被认为是最有发展前景的新一代气体分离技术^[1-2]。然而,传统聚合物气体分离膜在渗透性和选择性间所存在的“trade-off”现象(即气体渗透性的提高会伴随着选择性的大幅度降低),严重制约了聚合物膜材料的发展和应用^[3-5]。因此,研究开发具有高渗透性和高选择性的新型气体分离膜材料已成为气体分离膜领域的发展方向^[6-7]。

炭膜是由聚合物膜经热解炭化制备而成一种高性能炭基膜材料^[8],具有发达的极微孔道结构和优异的气体渗透选择性,以及良好热、化学稳定性^[9-11]。目前,改善炭膜气体渗透性的方法主要包括提高前驱体聚合物的自由体积^[12-13]和在前驱体聚合物中引入无机纳米粒子制备杂化炭膜^[14-18],但这些方法所制备的炭膜也同样存在着“trade-off”现象,即气体分离选择性的明显降低,无法获得兼具高渗透性高选择性的炭膜。因此,如何在提高或保持炭膜高气体渗透性能的同时,不降低或进一步提高炭膜的分离选择性,突破膜材料所存在的“trade-off”现象的约束是制备高性能气体分离炭膜的关键。

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)是一种具有二维片状结构的纳米炭晶^[19-20]。其富含氧官能团如羧基、羟基和环氧基团等易与聚合物中的官能团形成化学键或氢键作用^[21],使其均匀分散在聚合物体相中改善聚合物的结构性能。因此,我们设想,如果把二维片层结构的GO纳米炭晶均匀分散在聚合物的体相中,将会有可能极大地改善炭膜的气体分离性能。

基于此,笔者采用原位聚合的方法,设计合成一种具有高自由体积的GO/共聚聚酰亚胺材料^[22],并进一步制备炭膜。通过在聚合过程中原位引入片状

GO纳米炭晶,期望GO均匀“镶嵌”在聚合物分子的链段结构间,调节聚合物自由体积的空间尺度与大小,以实现炭膜气体分离选择性的调控。重点探讨GO及其添加量对炭膜孔结构及气体分离性能的影响。

2 实验

2.1 材料

9,9-双(3-氨基-4-羟基苯基)芴(BisAHPF),实验室自制^[22];9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA),中钢集团热能研究院有限公司;4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA),常州阳光药业有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),天津科密欧化学试剂有限公司。天然鳞片石墨,青岛晨阳石墨有限公司。

2.2 氧化石墨烯的制备

GO由改进的Hummers法制备^[23-24]。

2.3 石墨烯/聚酰亚胺炭膜的制备

取一定量GO加入溶剂DMAc中,超声分散后向分散液中分别加入等摩尔比的二胺单体BisAHPF和FDA,在惰性气体的保护下室温搅拌反应6h,然后再一次性加入一定量的二酞单体6FDA,继续搅拌反应24h,得到粘稠的固含量为15%的GO/共聚聚酰胺酸(PAA)溶液,详细合成过程包括单体的合成过程见文献^[22]。

将GO/共聚PAA溶液在表面光滑的玻璃板上流延成薄膜,置于40℃水平恒温台上干燥24h,将干燥后的薄膜放置于真空度为-0.1MPa的真空干燥箱中80℃干燥12h,得到GO/共聚PAA膜。将得到膜剪成一定尺寸膜片并放置于管式炭化炉中进行高温炭化制得石墨烯/聚酰亚胺炭膜。具体的炭化工艺为:升温速率为3℃/min,炭化终温为550℃,恒温时间为60min,保护气氮气的流量为200mL/min,自然降温至室温。

2.4 性能表征

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 及 Thermo Fisher 6700 型高级傅立叶变换红外光谱仪 (ATR-FTIR) 表征 GO 及石墨烯/聚酰亚胺炭膜的表面化学结构; Pico Scan 2500 型原子力显微镜 (AFM) 观察 GO 形貌及片层大小; STA 209-F1 型热重分析仪 (TGA) 测试聚合物薄膜的热失重; D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试石墨烯/聚酰亚胺炭膜的微结构; Autosorb-iQ2 型全自动气体吸附分析仪测定炭膜的比表面积和孔径分布。

石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体渗透性能测试采用恒压力变体积方法^[25]。进料气的测试压力为 0.01 MPa, 渗透侧的气体则通过 2 mL/min 的载气 (Ar) 输送到气相色谱 (FULI 9790II) 中进行组分检测。不同气体的渗透系数和分离选择性可按照以下公式计算:

$$P = \frac{F}{A \cdot \Delta p / L} \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

式中, P : 气体渗透系数, Barrer [$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$]; F : 渗透气体的流量, $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{min}$; A : 样品膜有效面积, cm^2 ; Δp : 样品膜上下两侧压差, cmHg ; L : 膜厚度, cm ; $\alpha_{A/B}$: 膜对 A、B 组分的理想分离选择性。每组样品进行 3 次以上重复实验, 所得数据取平均值, 且误差 $\pm 5\%$ 。

3 结果与讨论

3.1 GO 的结构特性

图 1、图 2 分别为 GO 的 FTIR 及 XPS 谱图。在 FT-IR 谱图中, GO 表面不同官能团振动峰, 分别为 $-\text{OH}$ (3150 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1730 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1620 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ (1350 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1040 cm^{-1})。在 XPS 谱图中, 283.9 eV 为 $\text{C}=\text{C}$ 键, 285.1 eV 为 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ 键, 287.1 eV 对应 $\text{C}-\text{O}$ 键, 288 eV 对应 $\text{C}=\text{O}$ 键, 289.1 eV 对应 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 键; 由此可以得出, GO 的表面官能团主要为羧基、羟基和环氧基团等。GO 片层表面丰富的含氧基团有利于其与聚合物单体产生键合作用, 使其均匀的分布在聚合物分子链段结构中。

图 3 为 GO 的 AFM 照片。可以看出, GO 片尺寸大小不一, 大部分为 $1 \sim 1.4 \mu\text{m}$, 各片间边缘清晰, 对比 AFM 高度图中台阶高度差, GO 片层厚度范围为 $0.7 \sim 1 \text{ nm}$, 表明为单层 GO。

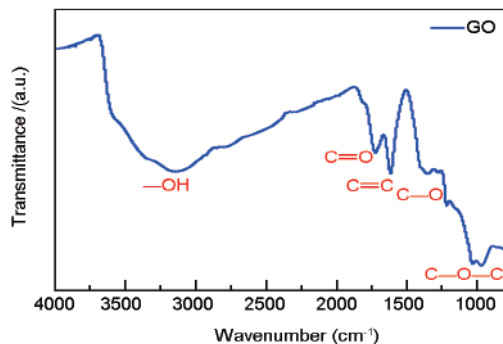


图 1 GO 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of GO.

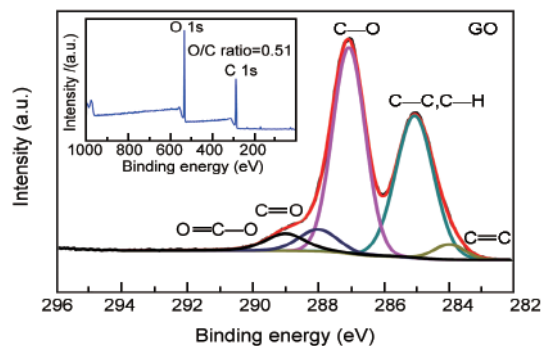


图 2 GO 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectrum of GO.

3.2 石墨烯/聚酰亚胺炭膜的结构特性

从图 4 的 GO/共聚 PAA 膜的热重曲线可以看出, GO/共聚 PAA 膜与纯 PAA 膜表现出相同的热失重变化趋势, 但其第二阶段的最大失重时温度 ($\sim 465 \text{ }^\circ\text{C}$) 比纯 PAA 膜最大失重时温度 ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$) 高, 其主要因为 GO 的引入阻碍和抑制了聚合物分子链的运动, 增加了分子链的刚性, 从而提高了 GO/共聚 PAA 膜的热稳定性。

整个热失重过程主要分为三个阶段: 第一个阶段 ($100 \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$) 主要发生残余溶剂 (DMAc) 的析出, 以及聚酰胺酸与 GO 脱水形成聚酰亚胺和石墨烯 (rGO)。因此, 在 FT-IR 谱图 (图 5) 中, GO/PAA 膜中酰胺酸的特征峰 (ν_{OH} (3270 cm^{-1}), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1717 cm^{-1}), $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ (1405 cm^{-1})) 在经过热亚胺化反应后 (如 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时), 转变为亚胺环的特征峰 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1}), $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (1360 cm^{-1}))。第二个阶段 ($390 \sim 490 \text{ }^\circ\text{C}$) 主要发生聚酰亚胺中酰亚胺环邻位的羟基与该酰亚胺的热致重排 (TR) 反应, 脱除二氧化碳形成聚苯并恶唑 (PBO)^[22]。故在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理膜的 FT-IR 谱图中, 出现了苯并恶唑环中的 $\text{C}=\text{N}$ (1510 cm^{-1} , 1442 cm^{-1}) 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$

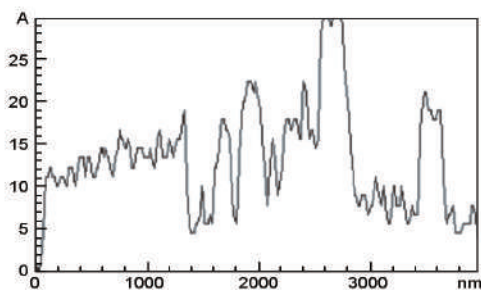
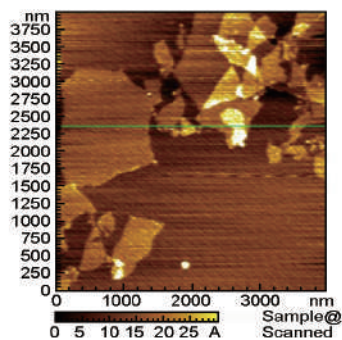


图 3 GO 的 AFM 照片
Fig. 3 AFM image of GO.

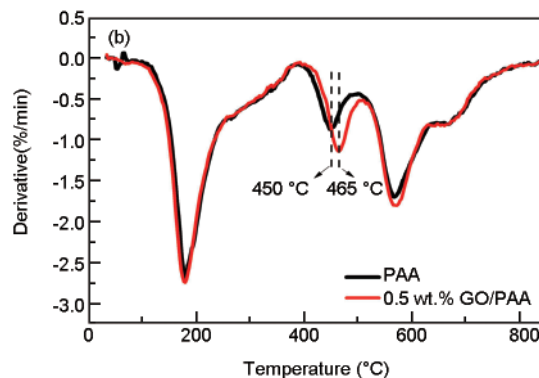
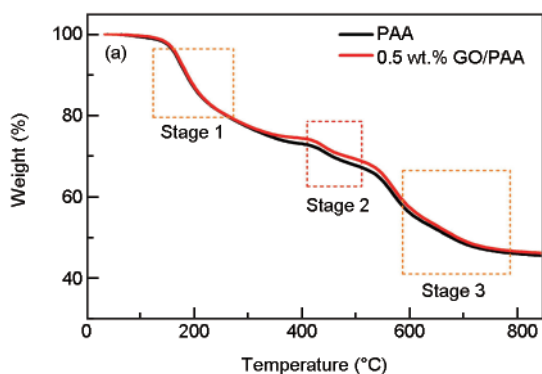


图 4 PAA 膜及 GO/共聚 PAA 膜的 (a) 热失重和 (b) 微分曲线
Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves of PAA membrane and GO/PAA membrane.

($1\ 050\ \text{cm}^{-1}$) 的振动峰。第三阶段 ($500\sim 800\ \text{°C}$) 主要发生聚合物骨架的剧烈热分解及热缩聚反应, 逐渐从聚合物链向炭结构转变。当热处理温度为 $550\ \text{°C}$ 时, 仍存在少部分亚胺环结构, 但强度明显减弱。而 $600\ \text{°C}$ 时, 所有官能团的特征峰都基本消失, 逐渐向类石墨结构演变。

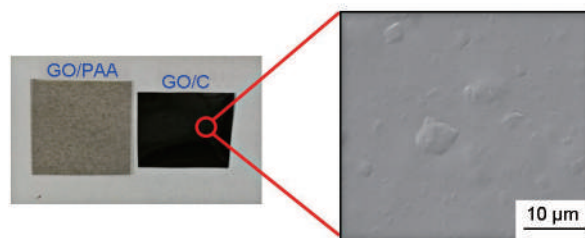


图 6 GO/共聚 PAA 膜及对应炭膜的宏观照片和 SEM 照片
Fig. 6 Photos and SEM image of GO/PAA membrane and GO/C carbon membrane.

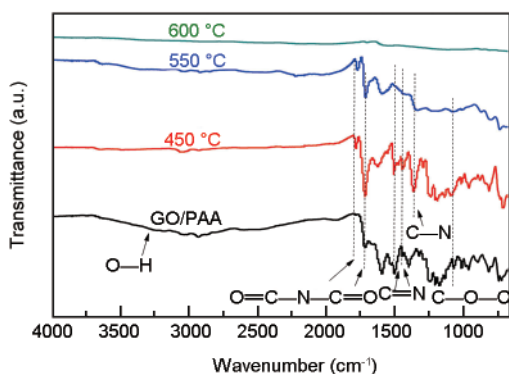


图 5 GO/共聚 PAA 膜及所制备炭膜的 FT-IR 谱图
Fig. 5 FT-IR spectra of GO/PAA membrane and GO/C membrane.

从图 6 可以看出, 在掺杂 GO 的聚酰亚胺炭膜的表面可以看到二维纳米石墨烯片, 且分散均匀无团聚现象, 与炭主体相容性较好, 无界面缝隙。图 7 为 $550\ \text{°C}$ 炭化制备的纯炭膜及不同 GO 添加量石墨烯/聚酰亚胺炭膜的 XRD 谱图。可以看出, 不同的炭膜在 $2\theta = 20^\circ$ 附近都有一个明显的衍射峰, 代表炭 (002) 面衍射峰, 说明经 $550\ \text{°C}$ 炭化得到的炭膜呈现出无定型非晶结构形态。由 Bragg 方程计算得到的不同炭膜炭层间距 (d_{002} 值) 大小顺序为: $1\ \text{wt.}\% \text{ GO/C} > 0.5\ \text{wt.}\% \text{ GO/C} > \text{纯炭膜}$, 表明 GO 的引入使炭膜的结构变得疏松, 炭层间距增大。

表 1 石墨烯/聚酰亚胺基炭膜的氮吸附孔径参数

Table 1 Porous textural parameters deduced from N₂ adsorption for carbon membrane and GO/C membrane.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (mL/g)	V_{micro} (mL/g)	V_{meso} (mL/g)	Micropore volume, (mL/g)			
					<0.5 nm	0.5-0.6 nm	0.6-1 nm	1-1.4 nm
Carbon	604.9	0.289	0.202	0.087	0.0003	0.119	0.060	0.016
0.5 wt. % GO/C	826.0	0.418	0.270	0.148	0.0961	0.137	0.025	0.009
1 wt. % GO/C	811.1	0.420	0.271	0.149	0.0975	0.116	0.031	0.031

这是因为原位引入的片状 GO 可均匀分布在聚合物分子链间,增加了分子链的刚性,提高了炭膜的炭层间距,并且随着 GO 添加量的增加而增大。

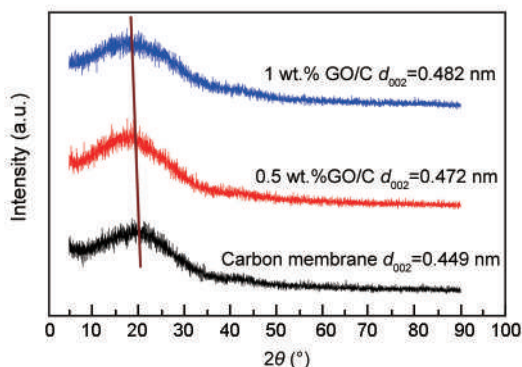


图 7 纯炭膜及石墨烯/聚酰亚胺炭膜的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of carbon membrane and GO/C membrane.

图 8 为纯炭膜及石墨烯/聚酰亚胺炭膜的氮吸附等温线及孔径分布。表 1 为孔结构特性参数。与纯炭膜相比,添加 0.5 wt. % GO 的石墨烯/聚酰亚胺炭膜的总孔体积和比表面积显著增加,而孔径分布发生改变,其中孔径大于 0.6 nm 的微孔体积减少了 55%,孔径小于 0.6 nm 的极微孔体积增加了 95%,尤其是孔径小于 0.5 nm 的极微孔体积,提高了 320 倍之多。可见,在聚合物前驱体中原位引入片状 GO 明显地改变了纯炭膜原有的微孔孔道结构与尺度,显著提高了极微孔的数量,尤其是孔径小于 0.5 nm 的极微孔数量。这是因为原位引入片状 GO 纳米炭晶,通过其表面含氧基团与聚合物单体的化学键合作用^[26],可使片状 GO 纳米炭晶均匀分布并“镶嵌”在聚合物分子链段间,实现对聚合物原有自由体积(孔结构)的有效切割,“一分为二”,其空间尺度减小,空穴数量增加,从而使聚合物膜经炭化制成炭膜后形成更丰富的极微孔孔道结构;同时,GO 的支隔作用增加了聚合物分子链段的刚性,避免了自由体积在炭化过程中所形成的极微孔道结构进一步收缩与塌陷,显著地提高了石墨烯/聚酰亚胺炭膜的孔体积,特别是极微孔体积。随着 GO 添加量增加,孔径小于 0.5 nm 的极微孔体积进一步增

加。极微孔体积与数量的增加将对石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体渗透分离性能产生积极的影响。

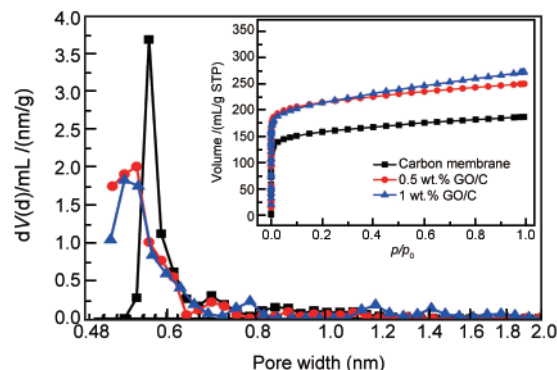


图 8 纯炭膜及石墨烯/聚酰亚胺炭膜的氮吸附等温线与孔径分布

Fig. 8 Nitrogen adsorption isotherms and pore size distribution of carbon membrane and GO/C membrane.

3.3 石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体分离性能

图 9 为纯炭膜及石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体渗透分离性能,以及 GO 的添加量对石墨烯/聚酰亚胺炭膜气体分离性能的影响。可以看出,石墨烯/聚酰亚胺炭膜具有优异的气体分离性能。与纯炭膜相比,在保持气体渗透性基本不变的条件下,石墨烯/聚酰亚胺炭膜的分离选择性显著提高,并随着 GO 添加量的增加,炭膜的分离选择性进一步提升,但气体的渗透性能略有降低。其中当 GO 加入量为 0.5 wt. % 时,CO₂ 的渗透系数由 9 279 Barrer 降低到 8 760 Barrer (降低 6%),而 CO₂/CH₄ 选择性从 38.2 增加到 53.1 (提高 39%);当 GO 加入量为 1.0 wt. % 时,CO₂ 的渗透系数降低到 7 834 Barrer (降低 15%),而 CO₂/CH₄ 选择性升高到 58.5 (提高 53%)。可见,原位引入 GO 纳米炭晶可以有效地提高炭膜的气体分离选择性。前面提到,GO 的原位引入可以使其均匀地“镶嵌”在聚合物分子的链段间,有效地分割聚合物的自由体积,提高了所制备炭膜的孔体积和数量,特别是孔径小于 0.5 nm 的极微孔体积和数量。这些极微孔数量的增加有利于更小气体分子在炭膜极微孔道中的渗透扩散与分离,在保持较高气体渗透速率的同时,提高炭膜对小

分子气体的分离选择性。而 GO 添加量的增加,可以更多的切割自由体积,形成更多的极微孔孔道,进一步提升对小分子气体的分离能力。但 GO 添加量的进一步增加将导致石墨烯片层聚集、分散不均,对

气体的传输产生阻隔作用,增加气体分子在炭膜极微孔道中的渗透扩散阻力,使炭膜的气体渗透性明显下降。

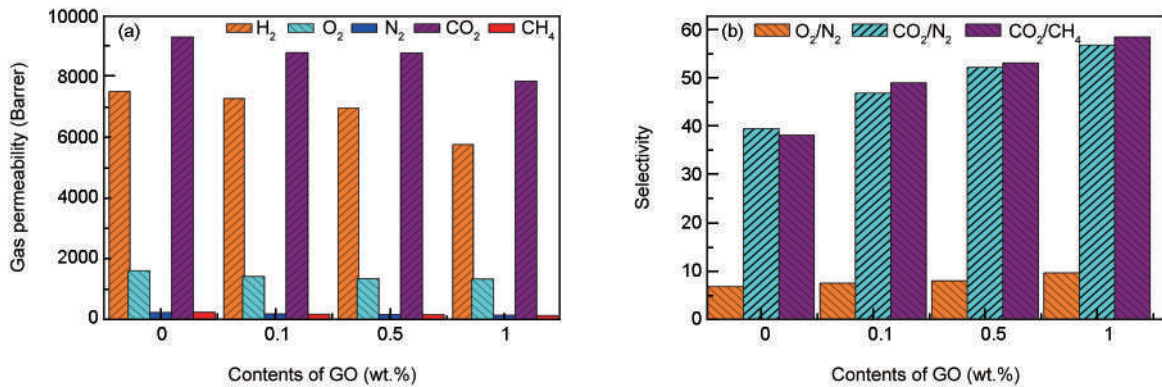


图9 GO的添加量对气体分离性能影响

Fig. 9 Effect of GO contents on gas separation performance: (a) Gas permeability and (b) Gas selectivity.

3.4 石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体分离性能评价

Robeson 上限通常被用于评价气体分离膜的分离性能及其潜在的商业应用价值。图 10 为纯炭膜与石墨烯/聚酰亚胺炭膜 CO₂ 渗透性与 CO₂/CH₄ 选择性的关系。可以看出,石墨烯/聚酰亚胺炭膜的气体分离性能明显地超越了聚合物膜的 Robeson 上限,并且与其他聚酰亚胺炭膜相比,石墨烯/聚酰亚胺炭膜在保持高气体渗透性的同时,具有更高的气体分离选择性,突破了膜材料所存在“trade-off”关系的约束,展现出良好的商业化应用潜力。

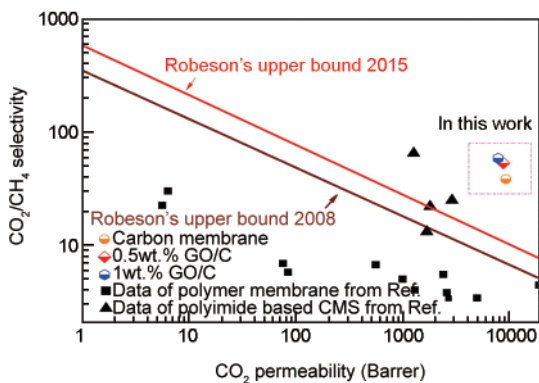


图10 纯炭膜与石墨烯/聚酰亚胺炭膜的 CO₂ 的渗透性与 CO₂/CH₄ 选择性的关系图

Fig. 10 The relationship between CO₂ gas permeability and gas selectivity of CO₂/CH₄ gas pairs for the pure carbon membrane and GO/C membranes.

4 结论

本工作设计合成了一种具有高自由体积的

GO/聚酰亚胺聚合物,经高温炭化进一步制备了石墨烯/聚酰亚胺炭膜。原位引入片状 GO 纳米炭晶不仅可以改善聚合物膜的热稳定性,同时可以显著地改善所制备的石墨烯/聚酰亚胺炭膜的炭结构和极微孔道结构的尺度与分布,有效地提高炭膜的孔体积,特别是尺寸小于 0.6 nm 的极微孔孔体积与数量,增加量高达 95%;石墨烯/聚酰亚胺炭膜展现出优异的气体分离性能。GO 的引入使炭膜在保持高气体渗透性的同时,明显地提高了炭膜的分离选择性,并随着 GO 添加量的增加,炭膜的分离选择性得到了进一步提升。当 GO 添加量为 0.5 wt. % 时,石墨烯/聚酰亚胺炭膜对 CO₂ 的渗透率为 8 760 Barrer,比纯炭膜仅降低 6%,而其 CO₂/N₂ 及 CO₂/CH₄ 的分离选择性分别为 52、53,比纯炭膜分别提高了 32%、39%。GO 的引入使制备高渗透性、高选择性气体分离炭膜成为可能,展现了良好的潜在商业化应用前景。

参考文献

- [1] Kamath M G, Fu S, Itta A K, et al. 6FDA-DETDA/DABE polyimide-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes: Circumventing unusual aging phenomena[J]. *Journey of Membrane Science*, 2018, 546: 197-205.
- [2] Koros W J, Fleming G K. *Membrane-based gas separation*[J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 83: 1-80.
- [3] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. *Journey of Membrane Science*, 2008, 320: 390-400.
- [4] L Li, Wang T H. Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer[J]. *Journey of Membrane Science*, 2014, 450: 469-477.

- [5] Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, et al. An Efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations[J]. *Science*, 2013, 339(6117): 303-307.
- [6] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: A review/state of the art[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(10): 4638-4663.
- [7] Koros W J, Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(3): 289.
- [8] Li L, Wang T H, Liu Q L, et al. A high CO₂ permselective mesoporous silica/carbon composite membrane for CO₂ separation[J]. *Carbon*, 2012, 50(14): 5186-5195.
- [9] Fu S, Sanders E S, Koros W J. Temperature dependence of gas transport and sorption in carbon molecular sieve membranes derived from four 6FDA based polyimides: Entropic selectivity evaluation[J]. *Carbon*, 2015, 95: 995-1006.
- [10] Rungta M, Wenz G B, Zhang C, et al. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships [J]. *Carbon*, 2017, 115: 237-248.
- [11] Hamm J B S, Ambrosi A, Griebel J G, et al. Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 24830-24845.
- [12] 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.
- [13] 宋晶, 李琳, 徐瑞松, 等. CO₂ 捕集炭膜的前驱体结构设计及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(10): 1850-1856.
(SONG Jing, LI Lin, LU Yunhua, et al. Precursors structural design and property of carbon membrane for CO₂ capture [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(10): 1850-1856.)
- [14] 宋成文, 姜大伟, 李琳, 等. PMDA-ODA 型聚酰亚胺炭/碳纳米管杂化膜的制备及气体分离性能研究[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(9): 923-927.
(SONG Cheng-Wen, JIANG Da-Wei, LI Lin, et al. Preparation and Gas Separation Properties of Carbon/Carbon Nanotubes Hybrid Membranes Derived from PMDA-ODA Polyimide [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(9): 923-927.)
- [15] Moore T T, Mahajan R, Koros W J, et al. Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases[J]. *AIChE Journal*, 2004, 50: 311-321.
- [16] 赵选英, 王同华, 曹义鸣, 等. Fe/C 杂化炭膜的制备及其气体分离性能[J]. *化工学报*, 2009, 60(9): 2233-2235
(ZHAO Xuanying, WANG Tonghua, LI Lin, et al. Fabrication of Fe/C hybrid carbon membranes for gas separation [J]. *CI-ESC Journal*, 2009, 60(9): 2232-2236.)
- [17] Li L, Song C W, Jiang D W, 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.
- [18] Li L, Wang C L, Wang N, Wang T H, et al. The preparation and gas separation properties of zeolite/carbon hybrid membranes[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(6): 2561-2670.
- [19] JING Guo-jian, YE Zheng-mao, LI Cheng, et al. A ball milling strategy to disperse graphene oxide in cement composites [J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(6): 569-577.
- [20] Dong G Y, Hou J W, Zhang Y T, et al. Enhanced CO₂/N₂ separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes [J]. *Journey of Membrane Science*, 2016, 520: 860-868.
- [21] Shen J, Liu G P, Jin W Q, et al. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 578-582.
- [22] Lu Y H, Hao J C, Li L, et al. Preparation and gas transport properties of thermally induced rigid membranes of copolyimide containing cardo moieties [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 119: 134-144.
- [23] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [24] GAO Xiang-li, LIU Cui-xian, HAN Gao-yi, et al. Reduced graphene oxide hydrogels prepared in the presence of phenol for high-performance electrochemical capacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(5): 403-416.
- [25] 孙美悦, 李琳, 王同华, 等. P25 杂化炭膜的制备及其气体分离性能[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(5): 486-490.
(Mei-Yue SUN, Lin LI, Ping-Ping ZHANG, et al. Preparation and gas separation performance of P25 hybrid carbon membranes [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(5): 485-489.)
- [26] Lu Y, Hao J, Xiao G, et al. Preparation and properties of in situ amino-functionalized graphene oxide/polyimide composite films [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 710-719.