科学通报 2026 年 第 71 卷 第 26 期: 6157 ~ 6174
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

纳流控膜: 制备、结构调控及其气体分离应用

王卉洁, 王琛*

南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省新型动力电池重点实验室, 江苏省生物医学功能材料协同创新中心, 全国微生物改造技术重点实验室, 南京 210023

* 联系人, E-mail: wangchen@njnu.edu.cn

2025-10-25 收稿, 2025-12-31 修回, 2026-01-06 接受, 2026-01-08 网络版发表
国家自然科学基金(22274076)和国家重点研发计划(2025YFC3409400)资助

摘要 在全球能源转型的背景下, 清洁能源的高效开发与利用已成为推动能源结构变革的关键. 然而, 目前全球能源消耗仍以化石燃料等不可再生能源为主, 能源供应的可持续性问题依然严峻. 氢气(H_2)作为一种极具前景的清洁能源载体, 其高纯度分离与高效提纯技术对推动氢能规模化应用至关重要. 纳流控膜凭借其纳米尺度的限域孔道, 为分子/离子的高效筛分与传输提供了理想平台. 该类膜的孔道尺寸与离子、分子的动力学直径相匹配, 且其表面电荷、孔径及化学微环境均可精细调控, 从而能够实现对特定物质的高选择性分离. 然而, 如何开发出兼具高选择性、高渗透性与长期运行稳定性的纳流控膜, 是当前领域面临的核心科学难题. 基于上述目标, 本综述从纳流控膜的制备方法入手, 详细探讨了原位生长、真空抽滤与旋涂涂覆这几种主要方法的技术特点. 重点分析了如何通过尺寸效应、特异性吸附与表面电荷设计来调控纳流控膜的结构与性质. 并围绕气体分离应用, 系统综述了纳流控膜中的独特传质机制及其在H_2纯化方面的最新研究进展. 最后, 我们展望了纳流控膜的未来应用潜力, 并讨论了其在气体分离中面临的挑战.

关键词 纳流控膜, 气体分离, 氢气纯化, 制备, 结构调控

在全球能源转型与实现“碳中和”目标的大背景下, 清洁能源的高效开发与利用已成为推动全球能源结构深刻变革的核心驱动力[1~3]. 然而, 当前全球能源体系仍严重依赖于煤炭、石油和天然气等化石燃料, 这不仅导致二氧化碳(CO_2)等温室气体的大量排放, 加剧气候变化, 更引发了关于能源供应安全与可持续性的严峻挑战[2,4~7]. 因此, 寻求并发展高效、低碳的替代能源体系迫在眉睫. 其中, 氢气(H_2)因其燃烧产物仅为水、能量密度高且来源广泛的特性, 被普遍视为最具发展潜力的清洁能源载体之一, 是交通、冶金、化工等难以深度电气化行业实现脱碳的关键[6,8~12]. 然而, 无论是通过化石能源重整耦合碳捕集获得的“蓝氢”, 还是通过可再生能源电解水制取的“绿氢”, 其粗产物中均不可避免地含有CO_2、一氧化碳(CO)、氮气(N_2)、甲烷(CH_4)等多种气体杂质[13~17]. 现有成熟的H_2提纯技术, 如变压吸附与深冷分离, 虽能满足当前的工业需求, 但其过程伴随着高能耗、复杂的工艺流程与高昂的设备投资, 在一定程度上制约了氢能的成本竞争力与规模化推广[18~20].

为应对上述挑战, 膜分离技术, 特别是新兴的纳流控膜技术, 因其能耗低、操作简便、环境友好等突出优势, 在能源、水资源、环境及化工等领域展现出广阔的应用前景[7,21~29]. 纳流控膜, 是一种通过在纳米尺度受限空间内控制流体与物质传输的功能膜. 在这种受限区域内, 分子间作用力(如短程空间位阻、水合作用, 以及长程范德华力和静电作用)占据主导, 从而使

引用格式: 王卉洁, 王琛. 纳流控膜: 制备、结构调控及其气体分离应用. 科学通报, 2026, 71: 6157–6174
Wang H, Wang C. Nanofluidic membranes: fabrication and structural regulation for gas separation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 6157–6174, doi: 10.1360/CSB-2025-5694

© 2026《中国科学》杂志社

其能实现高效的分子筛分和选择性传输[30~32]. 基于此, 纳流控膜能通过尺寸排阻、静电相互作用等机制, 实现对离子或分子的高效筛分与选择性传输[33~35]. 通过精准匹配孔道尺寸与气体分子的动力学直径, 并调控表面特性, 纳流控膜可实现对特定气体分子的高选择性分离[6,36]. 然而, 该领域仍面临一个长期存在的核心科学难题, 即如何通过精准调控纳米限域空间中的物质传输行为来设计新型纳流控膜, 从而打破传统膜在气体渗透性与选择性之间的权衡效应.

本综述旨在系统梳理近年来新型纳流控膜的研究进展(图1), 从纳流控膜的制备入手, 详细探讨原位生长法、真空抽滤法与旋涂涂覆法这几种制备策略的技术原理、工艺流程及其对膜微观结构(如晶界、取向、层间间距)和宏观性能的影响. 随后, 重点转向纳流控膜的结构调控, 深入分析如何通过尺寸效应、特异性吸附与表面电荷设计这三种核心策略, 定向优化膜的选择性分离功能. 在应用层面, 本综述聚焦于气体分离应用, 系统总结纳流控膜在H_2纯化领域的最新研究案例. 最后, 我们对纳流控膜未来的应用潜力进行展望, 并深入探讨其在迈向实际工业化气体分离过程中所必须应对和解决的关键科学与技术挑战. 本综述旨在为开发下一代高性能气体分离膜提供全面的理论指导和前沿视角.

1 纳流控膜的制备

纳流控膜的微观结构(如通道尺寸、取向、密度)和宏观性能(如选择性、通量、稳定性)在很大程度上受制备方法的制约. 选择适宜的制备方法, 是实现对膜结构精准调控并获得优异分离性能的关键前提. 近年来, 开发了多种先进技术用于精准构建具有特定传质功能的纳米通道膜. 根据成膜原理, 这些方法可分为原位生长法、真空抽滤以及旋涂涂覆等.

1.1 原位生长

原位生长法是制备高性能纳流控膜的关键技术之一, 其核心在于通过精确调控水热/溶剂热合成或化学

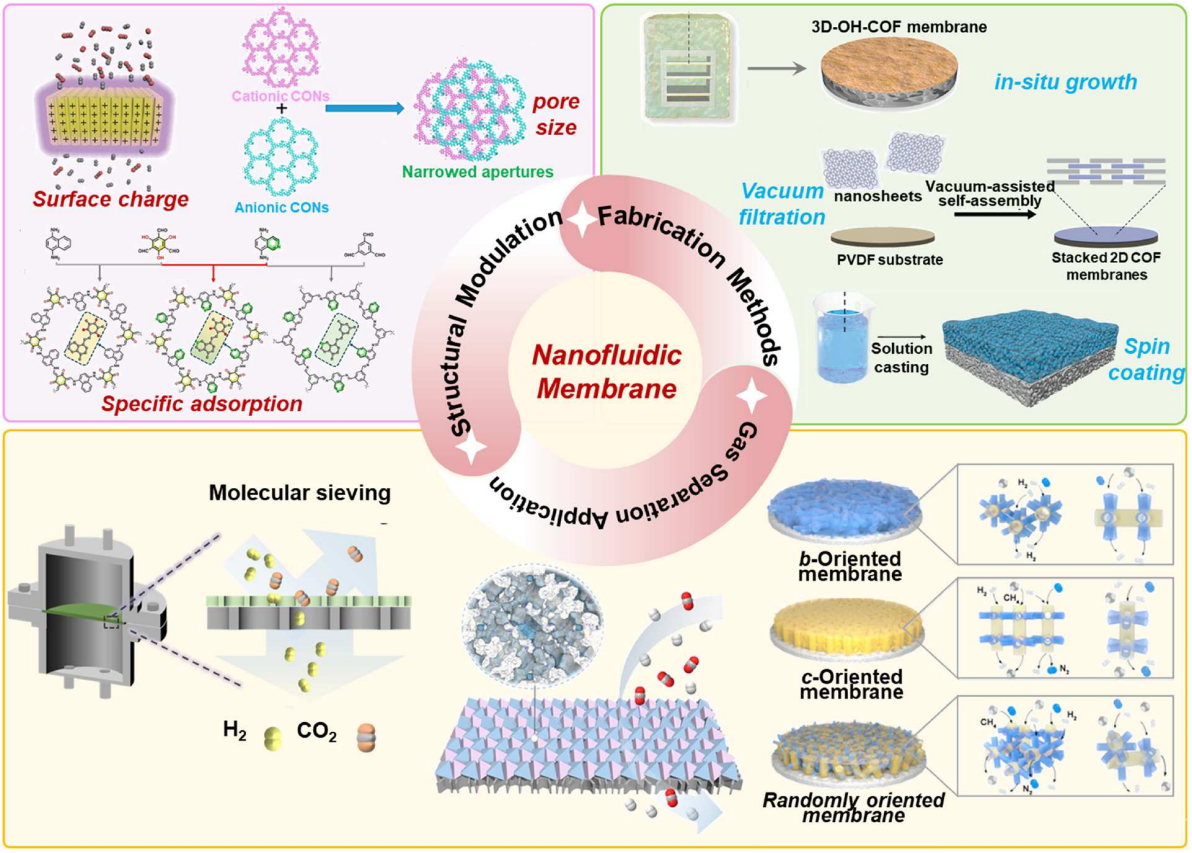


图 1 (网络版彩色)纳流控膜的制备方法、结构调控以及气体分离应用

Figure 1 (Color online) Membrane preparation, structure regulation and gas separation of nanofluidic membranes

预沉积等化学反应过程，使目标功能材料(如金属有机框架(MOF)、共价有机框架(COF)和氢键有机框架(HOF)等框架材料，其中MOF由金属节点与有机配体通过配位键构建，具有高结晶度和可调孔径，孔道表面可通过配体功能化引入特异性位点；COF由有机单体通过共价键连接，拥有高度有序的孔道结构与优异化学稳定性；HOF是一类通过氢键等非共价作用自组装形成的多孔晶体材料，具有结构可调、结构柔韧可逆、合成温和及动态响应等特点)直接在多孔基底表面发生异相成核并外延生长，从而形成一层连续、牢固且结构规整的纳米通道分离层[33,35,37~39]．该方法的核心优势是能够借助功能材料自身精确的孔道结构，在膜层中构筑起高度有序的传质路径，为实现接近理论极限的分子筛分性能奠定结构基础．成膜的质量从根本上取决于前驱体在基底活性位点上的初始成核密度与后续晶体生长动力学之间的平衡．通过对反应温度、前驱体浓度、溶液pH及反应时间等关键热力学与动力学参数的精细调控，可实现对膜层厚度、晶粒尺寸与孔道取向的精准设计，这对于协同优化膜的渗透性与选择性至关重要．

近年来，该方法的有效性通过一系列创新研究得到了充分展示．例如，本课题组在2024年通过原位化学结合与溶液处理策略，在氨基功能化的阳极氧化铝(AAO)衬底上制备了氢键有机框架(HOF)离子整流膜[35](图2(a))．关键步骤包括先用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTES)对AAO进行表面修饰，引入氨基官能团，增强其与四羧基单体的共价结合能力，促进HOF的异相成核．随后通过溶剂调控策略诱导氢键重排，在80°C下反应24 h形成连续、均匀的HOF膜层，厚度约为0.6 μm．该HOF膜具有丰富的未质子化羧基，赋予其强负电性和优异亲水性，并展现出显著的阳离子选择性和离子电流整流(ICR)特性．在渗透能收集测试中，该膜在500倍NaCl梯度下实现了75.2 W/m^{2}的高功率密度．该研究不仅展示了HOF/AAO膜在高效渗透能转换中的应用潜力，也凸显了衬底表面修饰与原位生长在构建高性能纳流控离子整流膜中的关键作用．2025年，汪勇课题组通过原位溶剂热生长在多孔交联聚酰亚胺(CPI)衬底上制备了3D-OH-COF膜[37](图2(b))．随后利

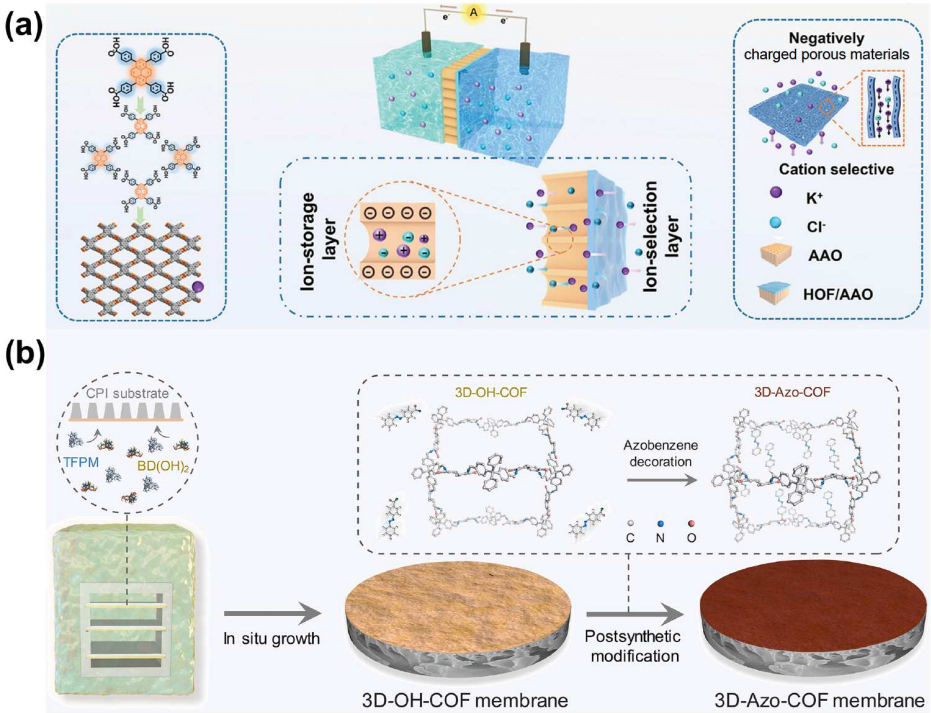


图 2 (网络版彩色)原位生长法制备纳流控膜．(a) 用于渗透能转换的纳流控HOF膜的示意图[35], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (b) 3D-Azo-COF复合膜的制备示意图[37], Copyright © 2025, The American Association for the Advancement of Science

Figure 2 (Color online) Fabrication of nanofluidic membranes with *in-situ* growth method. (a) Schematic illustration for the nanofluidic HOF membranes for osmotic energy conversion[35], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (b) schematic illustration of the fabrication of 3D-Azo-COF composite membranes[37], Copyright © 2025, The American Association for the Advancement of Science

用酰胺化反应对膜层进行合成修饰，通过引入偶氮苯单元，构建形成3D-Azo-COF膜. 膜的形成依赖于衬底表面的均匀成核和晶体定向生长，通过控制单体浓度可精确调节膜厚度(180~350 nm). X射线衍射(XRD)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征显示，3D-Azo-COF膜层具有高度结晶性和与衬底的良好界面结合. 气体渗透测试表明，该膜在紫外光照射下可实现孔道尺寸和极性的动态调控，从而显著提升CO_2/N_2选择性(最高达27.6). 这些结果不仅证明了光响应COF膜的成功制备, 也揭示了外场刺激对膜分离性能的调控机制.

然而, 原位生长法也面临诸多挑战. 工艺条件通常较为苛刻(如高温、高压), 重现性难以精确控制，且易因晶体间界面的不完美匹配而产生非选择性缺陷. 此外, 如何在大面积基底上实现薄膜的均匀生长, 也是该技术迈向规模化应用的关键难题.

1.2 真空抽滤

真空抽滤法是一种借助压力差驱动的高效物理成膜技术，尤其适用于将一维或二维纳米材料(如氧化石墨烯、过渡金属硫化物等)在多孔基底上组装成结构规整的层状堆叠膜[40,41]. 其原理是利用真空泵在过滤系统下游产生负压, 迫使纳米材料分散液穿过基底, 纳米片被选择性地截留于基底表面，并通过范德华力、氢键等相互作用实现平面内的紧密排列与纵向的逐层堆叠, 最终形成具有连续纳米通道的均匀薄膜[42,43]. 该方法操作简单、成膜快速，且所制备膜的层间通道尺寸可通过纳米片的横向尺寸、表面化学及外部环境(如湿度、离子强度)进行灵活调控, 从而为实现特定分离性能的“结构定制”提供了有效途径.

近年来，研究者们通过精巧的纳米片设计与组装策略, 不断拓展真空抽滤技术在分离领域的应用. 2024年, Niveen M. Khashab课题组开发了一种油-油-水三相法大规模合成了带正电荷的TGC1-DMTP COF纳米片, 其横向尺寸达数十微米, 厚度约1.0 nm, 具有极高的纵横比(~10000)[44]. 随后，作者通过真空辅助过滤法将纳米片的水相分散液沉积在聚醚砜(PES)基底上，成功制备了无裂纹、致密堆叠的COF膜(图3(a)). 由于纳米片的一维通道带有正电荷以及片层上胍基单元可作为氢键供体, 该膜在实现高效质子传输的同时, 能有效排除其他水合阳离子, 对H^+/K^+、H^+/Na^+、H^+/Li^+、H^+/Mg^{2+}和H^+/Al^{3+}的选择性分别高达179、253、269、334和1173, 在酸性废水回收中展现出巨大潜力. 除了使用单一纳米片，将不同功能的纳米片进行复合是进一步提升膜性能的有效策略. 杨雁冰课题组通过油-水-油三相界面聚合法分别合成了带正电的DhaTGCl和带负电的TpPa-CO_2H两种COF纳米片[42]. 随后, 他们将这两种带有相反电荷的纳米片分散液混合，利用静电相互作用进行预组装，再通过真空辅助自组装法在聚偏氟乙烯(PVDF)基底上沉积, 构建了交错堆叠的复合COF膜(图3(b)). 该策略利用纳米片之间的静电和π-π相互作用, 不仅使膜的机械强度提升约两倍，还因孔道错位效应将有效孔径缩小至0.4 nm×0.7 nm. 所制备的膜对NaCl和Na_2SO_4的截留率分别达到77.9%和85.8%，同时保持了51.1 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}的高水通量，实现了对水分子的高效传输和对水合离子的精确筛分.

值得一提的是，真空技术在此领域的应用已超越了单纯的成膜，被创新性地用于解决复合膜构建中的关键瓶颈. 2024年, 黄爱生课题组首先通过单向扩散界面聚合法在多孔Al_2O_3基底上制备了具有一维大孔道(~2.7 nm)的TB-COF膜[45](图3(c)). 为了构建分子筛分通道以用于气体分离，他们创新性地采用真空辅助灌注策略，将ZIF-8的前驱体溶液快速灌注到TB-COF的孔道中，实现了ZIF-8在COF孔道内的限域生长，形成ZIF-8@TB-COF复合膜. 该复合膜形成了明确的分级传输通道, 对H_2/CH_4混合气体的分离因子高达63.1, 远优于原始TB-COF膜(1.1), 展示了真空辅助法在构建精密复合分离膜中的独特优势.

综上所述，真空抽滤法以其操作简便、成本低廉的优势, 已成为制备纳流控膜的核心技术之一, 并能较好地保持纳米片的固有性质. 该方法不仅能实现纳米片的精准堆叠与结构调控，还通过与新型材料的结合及多策略协同，不断突破膜在离子筛分、气体分离等领域的性能极限. 然而, 纳米片的随机堆叠易导致通道蜿蜒曲折且尺寸不均，干燥过程中的毛细管力会诱发裂纹，膜的机械强度与大面积制备的厚度均匀性控制仍是挑战. 尽管在规模化制备与结构精确控制方面仍存在瓶颈, 作为基础且强大的材料组装技术, 真空抽滤法在面向下一代高性能分离膜的构筑过程中，依然具有不可替代的地位与发展潜力.

1.3 旋涂涂覆

旋涂与涂覆是一种借助离心力或重力，并与溶剂挥发协同作用的经典成膜技术，能够在平坦基底上快速制备超薄、均质的薄膜[46,47]. 旋涂法的过程始于将

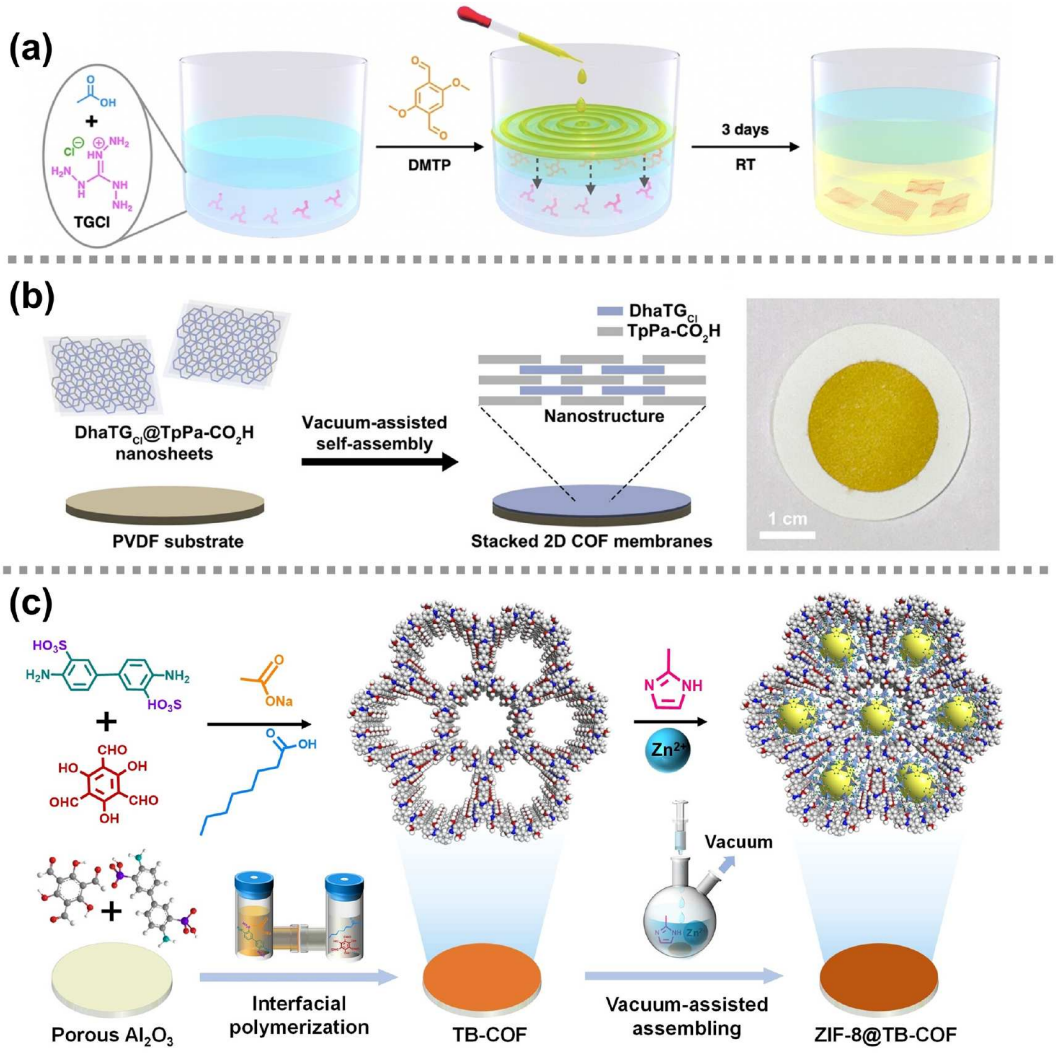


图 3 (网络版彩色)真空抽滤法制备纳流控膜. (a) GCl-DMTP纳米片膜的制备示意图[44], Copyright © 2024, Wiley-VCH; (b) 叠层二维共价有机骨架膜的制备过程示意图[42], Copyright © 2024, American Chemical Society; (c) 通过真空辅助生长制备ZIF-8@TB-COF膜的示意图[45], Copyright © 2024, Wiley-VCH

Figure 3 (Color online) Fabrication of nanofluidic membranes with vacuum filtration method. (a) Schematic diagram of the preparation of TGCl-DMTP nanosheets membrane[44], Copyright © 2024, Wiley-VCH. (b) Schematic illustration of the preparation process of stacked 2D COF membranes[42], Copyright © 2024, American Chemical Society. (c) Schematic illustration of the preparation of ZIF-8@TB-COF membranes through vacuum-assisted growth[45], Copyright © 2024, Wiley-VCH

成膜前驱体溶液(如聚合物或纳米材料分散液)滴加至高速旋转的基底表面，溶液随即在强大离心力驱动下向外铺展, 同时伴随溶剂的快速挥发, 最终在基底上形成一层厚度均一、无缺陷的薄膜. 通过精准调控前驱体浓度、黏度及基底转速等核心参数，可实现对膜厚在纳米至亚微米尺度的精确控制[48,49]. 相较而言, 涂覆法(如滴涂、提拉涂覆)则依赖于溶液在基底表面的自然流平与溶剂挥发，其膜厚控制更多取决于前驱体浓度、溶液张力及挥发速率. 该方法对设备和基底的适应性更广. 这两种方法共同为纳流体器件与精密分离膜研究提供了关键的平台制备技术. 例如, 孙道峰团队在2019年开发了一种溶液处理法在多孔Al_2O_3基底上制备了首例氢键有机框架膜[48](图4(a)). 首先他们将UPC-HOF-6晶体溶解于DMSO中配制成铸膜液(浓度120 g/L)，然后将其均匀涂覆在基底表面，并在80℃下蒸发溶剂. 通过优化浓度和蒸发温度, 实现了充分的均相成核和匹配的结晶速率，从而获得连续、无缺陷的HOF膜. 气体渗透测试表明，该膜对H_2/N_2具有优异的

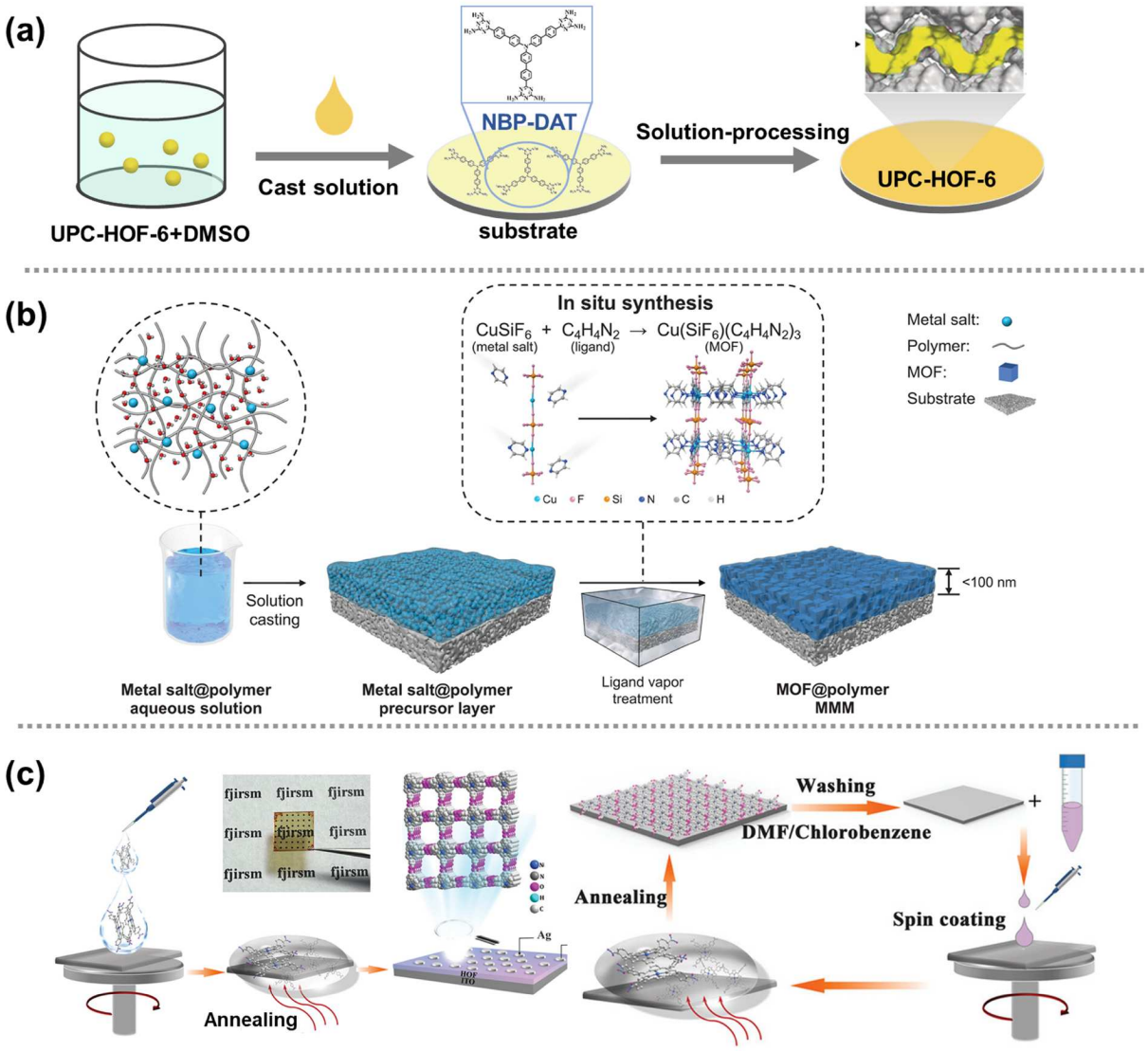


图 4 (网络版彩色)旋涂涂覆法制备纳流控膜. (a) 溶液法制备UPC-HOF-6膜的示意图[48], Copyright © 2019, Wiley-VCH; (b) 固-溶剂工艺(SSP)制备混合基质膜(MMM)的示意图[49], Copyright © 2023, The American Association for the Advancement of Science; (c) 溶液法旋涂制备PFC-73薄膜的示意图[47], Copyright © 2023, Wiley-VCH

Figure 4 (Color online) Fabrication of nanofluidic membranes with spin-coating method. (a) Fabrication process of the UPC-HOF-6 membrane through simple solution-processing method[48], Copyright © 2019, Wiley-VCH. (b) Schematic of the mixed-matrix membrane (MMM) fabricated by a solid-solvent processing (SSP) strategy[49], Copyright © 2023, The American Association for the Advancement of Science. (c) Solution-based fabrication of PFC-73 films[47], Copyright © 2023, Wiley-VCH

分离性能(选择性11.9), 并且其分离性能随跨膜压力增加而显著提升(H_2渗透性从461 GPU增至1051 GPU, 选择性升至19.5). 这种压力调控的分离行为归因于HOF骨架的灵活性, 其在压力下发生结构微调, 促进了H_2的扩散. 该工作不仅首次展示了HOF膜的制备与气体分离应用, 还凸显了溶液处理法在制备柔性多孔框架膜方面的巨大潜力.

旋涂涂覆技术也能与创新的加工策略结合, 解决传统制备难题. 2023年金万勤团队提出了一种固态溶剂加工策略来制备超薄、高负载量的混合基质膜[49] (图4(b)). 该方法的关键在于使用聚合物作为固态溶剂, 首先通过旋涂将金属盐均匀溶解并固定在聚合物基质中, 形成超薄前驱体层. 随后暴露于配体蒸气中, 使金属盐在固态聚合物基质内原位转化为MOF晶体. 该方法成功制备了厚度可调(50~90 nm)、MOF负载量高达80.4 vol%的连续膜. 气体分离测试显示, 最优膜具有极

高的H_2渗透性(3640 GPU)和H_2/CO_2选择性(761), 性能可与纯MOF晶体膜相媲美. 该策略有效避免了传统溶液共混法中常见的填料团聚与界面缺陷问题, 实现了MOF与聚合物之间的完美兼容, 为制备高性能超薄纳米复合膜开辟了新途径. 此外, 旋涂法的高质量成膜特性也推动了其在电子器件领域的应用. 2023年曹荣课题组采用旋涂法成功制备了高质量的HOF纳米薄膜用于高性能忆阻器[47](图4(c)). 首先将PFC-73晶体完全溶解于*N*,*N*-二甲基甲酰胺/氯苯混合溶剂中形成均一溶液, 然后旋涂在亲水处理的ITO等基底上, 再经热处理去除溶剂得到平滑、致密、高结晶度的薄膜(厚度约114 nm). 该薄膜作为活性层构建的Ag/PFC-73/ITO忆阻器表现出优异的双极阻变特性, 包括低开关电压(0.86 V)、长保持时间(>10^4 s)和良好的循环耐久性(60次). 更重要的是, 得益于氢键的可逆性, 划伤的HOF薄膜可通过简单的溶剂冲洗和再旋涂过程实现再生, 并恢复其阻变性能. 该工作展示了旋涂法在制备用于电子器件的高质量HOF薄膜方面的可行性, 并突出了HOF材料可溶液加工和可再生的独特优势.

旋涂涂覆法以其成膜快速、厚度可控性好及均匀性优势, 成为制备均质薄膜的关键技术之一. 然而, 该方法也对基底平整度要求严苛, 且溶剂的快速挥发可能引发功能材料分布不均等问题, 限制了其在复杂构型基底上的应用.

综上所述, 纳流控膜的制备方法多样, 不同的制备方法直接影响膜的微观结构与性能潜力. 原位生长法能够构筑具有精确筛分能力的晶体孔道, 但面临工艺苛刻与缺陷控制的挑战. 真空抽滤法是构建二维材料层状纳米通道最直接的方法, 但如何克服片层无序堆叠带来的传质阻力与机械不稳定性是关键问题. 而旋涂涂覆法则在平坦基底上实现了出色的厚度控制, 为高性能纳流体器件提供了平台. 各种方法各具特色、优势互补, 共同推动了纳流控膜领域的持续进步与发展.

2 纳流控膜的结构与性质调控

纳流控膜的分离性能, 不仅取决于所采用的制备方法, 更关键的是源于对其核心结构参数的精准设计与协同调控. 这种“设计导向”的策略主要围绕以下三个关键维度展开: 尺寸效应、化学亲和性(特异性吸附)与表面电荷. 具体而言, 精确调控的孔径是实现分子/离子精准筛分的物理基础. 通过在通道内壁引入特定表面电荷, 可利用静电相互作用有效调控离子的传输, 是提升选择性的关键手段. 而进一步在通道内构筑特异性吸附位点, 则能实现对特定目标分子的高效识别与捕获. 这三个维度相互关联、协同作用, 共同决定了膜的最终分离选择性.

2.1 尺寸效应设计

尺寸筛分是实现纳通道高选择性的物理基础, 其本质是分子在进入受限空间时熵减过程的差异[50,51]. 当纳通道的物理孔径接近甚至小于被分离分子的流体力学直径时, 较大的分子将因强烈的空间位阻效应而被高效截留, 而较小的分子则可自由扩散, 从而实现精准的筛分[23,52,53]. 因此, 尺寸效应设计的核心任务, 便是在膜内构建孔径均一且尺寸精确的刚性纳通道, 其关键策略在于选用自身孔道结构明确的材料(如MOF、COF等), 并通过先进的制备工艺最大限度地减少非选择性缺陷, 使理论分离极限在实践中得以逼近.

在气体分离领域, 研究人员已通过多种策略成功实现了对膜孔径的精确调控, 以优化其筛分性能. 2019年, 王海辉课题组采用快速电流驱动合成法在AAO衬底上制备了混合配体ZIF-7$_x$-8膜, 通过引入大体积苯并咪唑配体缩小孔径, 并抑制结构柔性[54](图5(a)). 气体分离测试显示, ZIF-7$_{22}$-8膜的CO_2/CH_4分离因子从传统ZIF-8膜的2.5提升至25, 同时H_2/CH_4和CO_2/N_2的选择性也显著提高. 该工作表明, 通过“刚性化+孔径缩小”双重策略可有效增强分子筛分能力, 尤其适用于小分子气体分离. 此外, 2020年, 赵丹团队通过层层自组装带相反电荷的离子共价有机纳米片(iCONs)制备了超薄二维膜, 厚度可控制在41 nm以内[55](图5(b)). 静电作用诱导的交错堆叠使有效孔径从原始1.66 nm减小至1.4 nm, 形成致密传质结构. 气体渗透测试显示, TpEBr@TpPa-SO_3Na杂化膜在423 K下H_2渗透性达2566 GPU, H_2/CO_2分离因子为22.6, 远超Robeson上限. 该工作表明, 通过纳米片堆叠调控孔径可实现高通量、高选择性气体分离, 并具有良好的水热稳定性, 进一步凸显了尺寸效应的关键作用. 同样地, 2025年, 本课题组通过调控有机连接体长度合成了三种不同孔径的氢键有机框架膜(HOF-S、HOF-M、HOF-L), 并采用溶液处理法在AAO衬底上制备了无缺陷超薄膜[33](图5(c)). 三种膜的孔径分别为6.2、16和24 Å, 并且羧基官能团与CO_2的静电相互作用进一步增强了选择性. 研究通过密度泛函理论(DFT)计算揭示了气体分子与HOF骨架

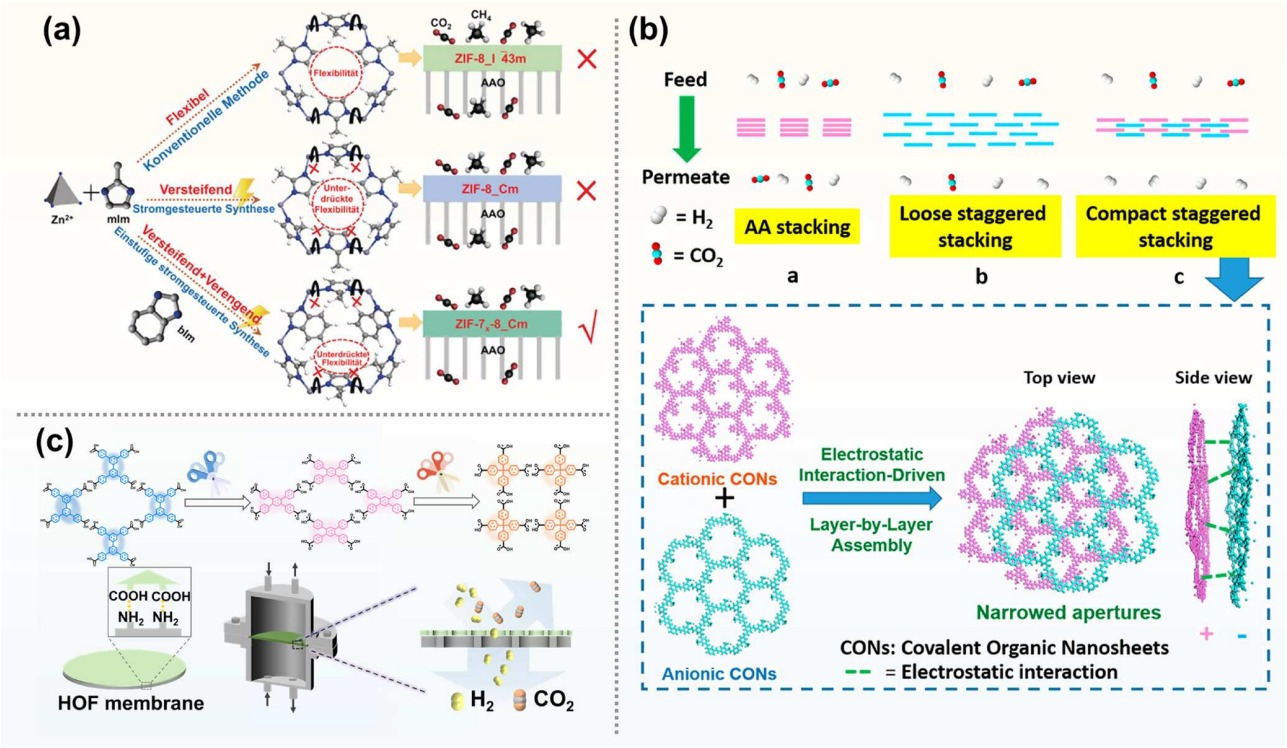


图 5 (网络版彩色)纳流控膜尺寸效应的调控. (a) 通过FCDS技术一步在AAO上合成混合连接剂ZIF-7$_x$-8膜的示意图[54], Copyright © 2019, Wiley-VCH; (b) 共价有机纳米片(CON)膜不同堆叠模式的示意图[55], Copyright © 2020, American Chemical Society; (c) 通过缩短有机连接体的长度精准调控HOF纳流控器件孔道尺寸用于三元气体高效分离[33], Copyright © 2025, American Chemical Society

Figure 5 (Color online) Modulation of size effects in nanofluidic membranes. (a) Schematic illustration of the synthesis of mixed-linker ZIF-7$_x$-8 membranes on AAO in one step via FCDS[54], Copyright © 2019, Wiley-VCH. (b) Scheme of different stacking modes of covalent organic nanosheet (CON) membranes[55], Copyright © 2020, American Chemical Society. (c) Schematic illustration of the precise regulation of pore size in nanofluidic HOF membranes via decreasing the length of organic linkers and its application in high-performance ternary gas separation[33], Copyright © 2025, American Chemical Society

之间的作用机理. 结果表明, CO_2与HOF骨架间存在氢键(C–H···O)和静电相互作用($C^{\delta+}\cdots O^{\delta-}$), 结合能分别为−22.86 kJ/mol(HOF-S)、−20.78 kJ/mol(HOF-M)和−20.12 kJ/mol(HOF-L), 显著强于H_2的结合能(−7.38~−6.18 kJ/mol). 气体渗透测试表明, 孔径最小的HOF-S膜在三元气体混合物中表现出最高的H_2/CO_2选择性(154)和H_2/CH_4选择性(201), 这归因于尺寸排阻效应与主-客体相互作用的协同机制. 该研究揭示了通过精确调控孔径尺寸可实现高效气体分离, 为纳流控膜的设计提供了新思路.

综上所述, 尺寸效应是构建高性能纳流控分离膜的核心设计原则. 研究表明, 通过晶体工程精确调节框架材料的本征孔径, 或通过堆叠工程、后修饰等方法调控有效传质通道尺寸, 均可显著提升膜对不同气体的筛分能力. 这种基于物理尺寸的分离机制为实现高选择性分离提供了最为直接和可靠的路径. 未来的研究重点应集中于发展更精准的孔径调控方法, 并探索尺寸效应与其他传质机制的协同作用, 从而推动纳流控膜在复杂分离体系中的实际应用.

2.2 特异性吸附设计

纳流控膜的选择性分离功能不仅依赖于基于物理尺寸的筛分效应, 还可通过引入特异性相互作用机制得以强化. 特异性吸附设计的核心在于通过在纳通道内壁精准修饰特定的官能团或活性位点, 使其与目标分离物之间产生强烈的特异性相互作用(如配位、氢键、主客体识别等), 从而构建选择性传输路径实现混合物的高效分离[56~59].

在气体分离领域, 通过在膜内构筑特异性识别位点可实现对小分子气体的精准筛分. 2023年, 朱广山团队设计并合成了一种具有N-O配对功能团的COF膜(TP-IQD), 用于乙炔(C_2H_2)和乙烯(C_2H_4)的分离[58](图6

(a)). 实验结果显示, TP-IQD膜对C_2H_2的吸附量显著高于C_2H_4, 且C_2H_2/C_2H_4的选择性达到13.8, 远高于单功能化COF膜. DFT计算表明, TP-IQD中的N-O配对功能团能够与C_2H_2分子发生协同吸附, 形成独特的吸附模式, 从而增强了对C_2H_2的特异性吸附能力. 这种特异性吸附不仅提高了C_2H_2的吸附量, 还通过降低C_2H_2的传输能量障碍, 促进了其在膜中的选择性透过. 具体而言, N-O配对功能团能够与C_2H_2分子中的氢原子形成静电相互作用, 使得C_2H_2在孔道中的吸附能显著低于C_2H_4, 从而实现了高效的气体分离.

类似地, 在离子分离体系中, 通过合理设计孔道化学环境, 也可实现对特定离子的高效识别与传输. 2024年, 李仲秋团队报道了一种功能化的MOF膜(UiO-66-$(X)_2$), 通过调节孔道表面的官能团(-NH_2、-SH、-OH和-OCH_3)和孔径尺寸, 实现了对单价和二价阳离子的高精度分离[59](图6(b)). 研究发现, 官能团与目标离子之间的相互作用能够调节离子的吸附和脱附过程, 进而影响离子的传输能量障碍. 例如, UiO-66-$(OMe)_2$膜对K^+/Mg^{2+}的选择性高达1567.8, 这主要归因于膜孔道尺寸与K^+的匹配以及-OCH_3官能团对K^+的特异性吸附

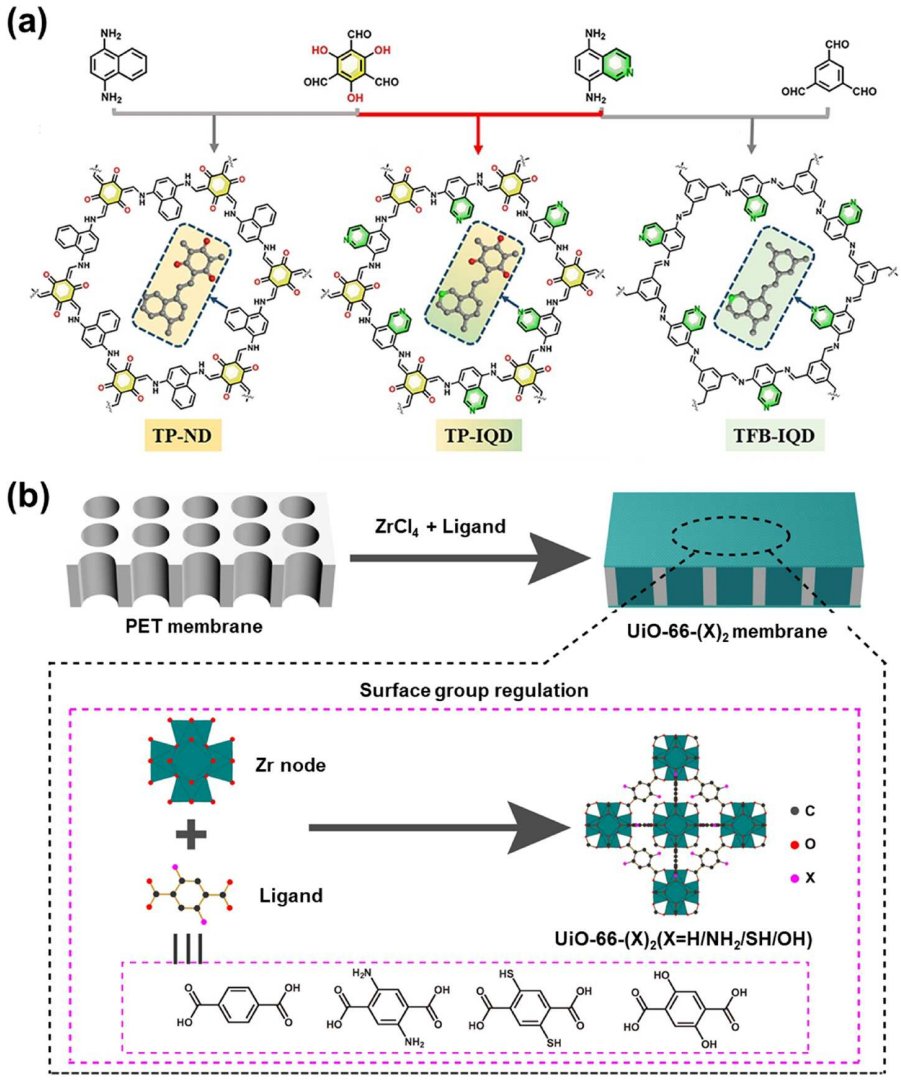


图 6 (网络版彩色)纳流控膜特异性吸附效应的调控. (a) TP-ND、TPIQD和TFB-IQD金属有机框架的合成路线及化学结构[58], Copyright © 2023, Wiley-VCH; (b) UiO-66和UiO-66-$(X)_2$(X=NH_2, SH, OH, OMe)膜的制备示意图[59], Copyright © 2024, Springer Nature

Figure 6 (Color online) Modulation of specific adsorption effects in nanofluidic membranes. (a) Synthetic routes and chemical structures of TP-ND, TPIQD, and TFB-IQD COFs[58], Copyright © 2023, Wiley-VCH. (b) Schematic illustration of the fabrication of UiO-66 and UiO-66-$(X)_2$ (X =NH_2, SH, OH, and OMe) membranes[59], Copyright © 2024, Springer Nature

作用. DFT计算表明, -OCH_3基团与K^+的结合能较低, 有利于其快速传输, 而与Mg^{2+}的结合能较高, 抑制了其迁移. 分子动力学模拟进一步揭示了离子在亚纳米孔道内的动态传输过程, 结果表明, 当从UiO-66-$(OH)_2$转变至UiO-66-$(OMe)_2$时, Mg^{2+}离子在窗口区域的脱水能垒显著增加, 其第一水合层的水分子配位数从5降低至3, 导致其传输能垒从212.8 kJ/mol升至380.3 kJ/mol, 而K^+的能垒则从165.8 kJ/mol轻微升高至238.5 kJ/mol. 因此, K^+与Mg^{2+}的传输能垒差从47.0 kJ/mol扩大至141.8 kJ/mol, 最终实现了K^+/Mg^{2+}选择性的显著提升.

2.3 表面电荷设计

纳流控膜的分离性能不仅依赖于物理尺寸筛分与特异性吸附, 其表面电荷特性在微污染物去除、有机溶剂纳滤及海水淡化等分离过程中同样具有关键作用[60,61]. 表面电荷设计是调控纳流控膜分离性能的重要策略, 其核心原理是通过在纳通道表面引入带电基团, 利用静电相互作用选择性调控离子或带电分子的传输行为. 与基于物理尺寸的筛分机制不同, 表面电荷效应主要依赖于Donnan效应和静电吸引等机制, 能够有效区分带电性质不同的物质. 值得注意的是, 表面电荷对气体分离性能同样具有重要影响. 这一过程是通过气体分子极化性实现的, 孔隙内的表面电荷会使气体分子发生极化, 从而增强与特定气体分子的相互作用[62,63]. 极化性越高的气体分子, 与带电孔道的相互作用越强, 这为提高气体分离选择性提供了新的机制[64]. 2022年, Ali Coskun团队通过化学气相沉积法将聚合物氮化碳(pCN)原位沉积在AAO衬底上制备了光开关气体分离膜[63](图7(a)). 在光照射下, pCN膜产生电子-空穴分离, 形成不对称表面电荷分布. 这种表面电荷增强了气体分子与膜壁的静电相互作用, 尤其对高极化性气体(如CO_2)具有更强吸附作用, 从而在光照下使H_2/CO_2和He/CO_2选择性提升超过22%, 且响应时间小于1 s. 为了深入理解气体分子在纳米限域空间中的传输行为及其与带电表面的相互作用, 该研究结合了DFT模拟进行机理验证. 计算结果表明, CO_2在带电pCN表面的结合能明显高于He和H_2, 这与实验观察到的CO_2渗透率下降、H_2和He渗透率变化较小的趋势一致. 此外, 研究还通过模拟验证了跨膜压力对气体传输的影响. 随着压力升高, 气体在通道中的停留时间缩短, 表面相互作用减弱, 导致光调控效应降低. 这一动态行为进一步说明了纳米限域空间中流体传输的可调性与响应性.

除气体分离外, 表面电荷在液相分离中也发挥着关键作用. 2024年王志课题组在界面聚合过程中引入高极性溶剂二甲基亚砜(DMSO), 利用DMSO与均苯三甲酰氯(TMC)的偶极-偶极相互作用调控聚酰胺膜表面羧基密度, 从而实现表面电荷从正电到负电的可控转变[65](图7(b)). 带正电的(PEI-TMC)-NH_2膜对Li^+/Mg^{2+}分离因子超过10, 而带负电的(PEI-TMC)-COOH膜对Cl^-/SO_4^{2-}分离因子达8.4, 证明表面电荷类型直接决定膜对单价/二价离子的选择性分离行为. 此外, 研究还通过DFT计算揭示了带电表面对不同价态离子的选择性机制. 在正电性膜表面, 二价阳离子如Mg^{2+}因较强的静电排斥作用而被高效截留, 而一价阳离子如Li^+、Na^+则因静电排斥较弱而更易透过. 相反, 负电性膜表面对SO_4^{2-}价阴离子表现出更强的Donnan排斥效应. 这一理论模拟与实验观测高度一致, 从分子尺度解释了纳米限域孔道中离子传输的电荷依赖行为, 为智能分离膜的设计提供了理论支撑. 同年, 姜忠义团队通过真空辅助自组装将带正电的TpEBr和带负电的TpPa-SO_3H COF纳米片依次堆叠制备异质电荷膜[66](图7(c)). 膜的上层带正电、下层带负电, 形成电荷梯度结构. 该结构协同孔径筛分与Donnan排斥效应, 使膜对多价阴离子(如CrO_4^{2-})和阳离子(如Ni^{2+}、Cd^{2+})均具有高效截留能力, 说明表面电荷的空间分布可显著增强离子分离的选择性.

单一调控维度(尺寸效应、特异性吸附或表面电荷)虽能针对性提升膜的某一分离性能, 但难以同时满足“高选择性、高渗透性、高稳定性”的综合需求. 多维度协同调控通过整合核心策略的优势, 构建“物理筛分-化学识别-静电调控”的协同机制, 可突破单一策略的性能瓶颈, 实现膜分离性能的全面优化. 2023年, 李成团队提出了一种基于冠醚嵌入的MOF膜电荷调控策略, 成功制备出电荷可调的M$[BCE]^{3+}$ZIF-7复合膜[67]. 在尺寸调控方面, 该膜利用ZIF-7本征的~8.7 Å空腔与~4.9 Å窗口结构, 嵌入尺寸匹配(≈8 Å)的苯并-12-冠-4-醚(BCE)后, 将通道孔径精准调控至~4.3 Å, 既保证BCE稳定封装, 又适配Li^+、Mg^{2+}等阳离子脱水后的传输空间. 在特异性相互作用方面, 借助BCE的环状电子供体结构与阳离子的选择性配位作用, 形成BCE-阳离子复合客体(BCEC), 为电荷调控提供分子基础. 在表面电荷调控方面, 通过引入不同价态阳离子(Li^+、Mg^{2+}、Al^{3+})与BCE配位, 实现膜通道电荷从负(ZIF-7本体zeta电位−18.5 mV)到正(Al$[BCE]^{3+}$@ZIF-7 zeta电位

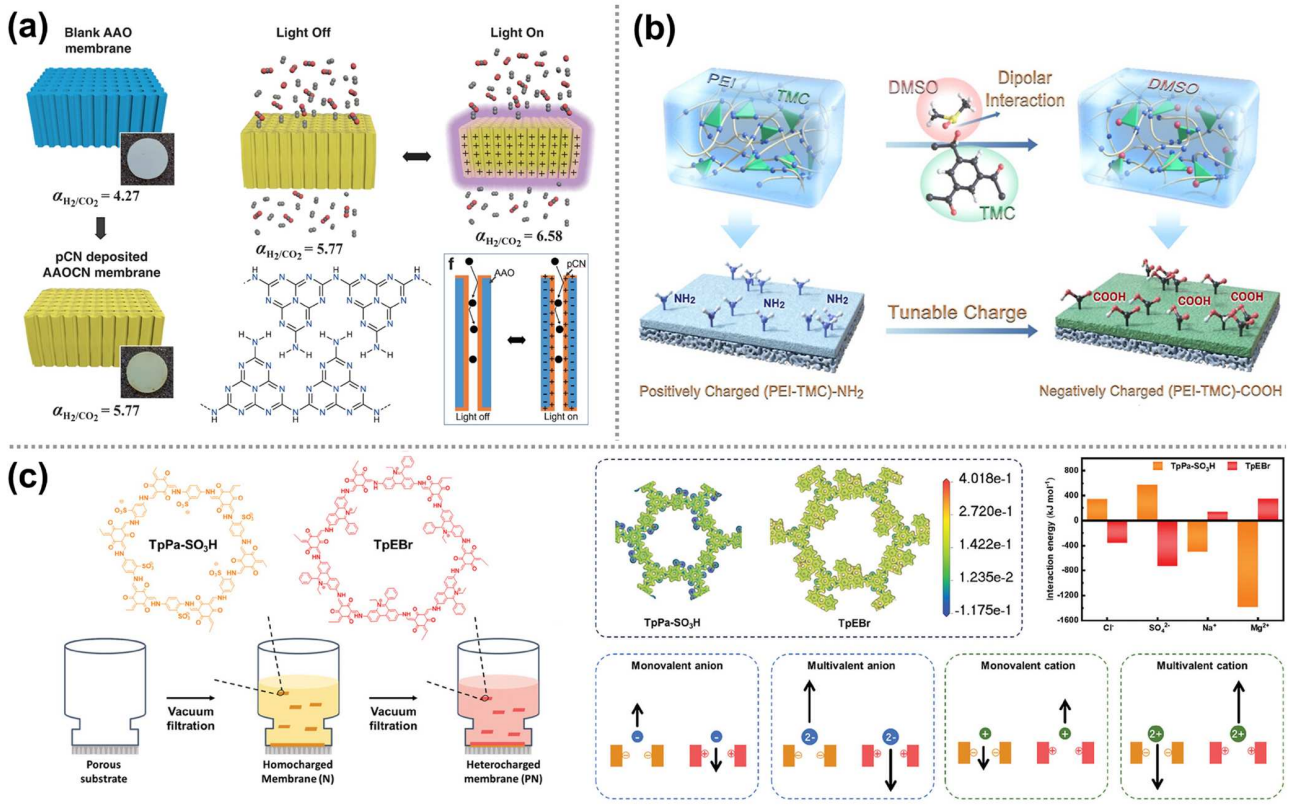


图 7 (网络版彩色)纳流控膜表面电荷效应的调控. (a) pCN膜制备示意图[63], Copyright © 2022, Springer Nature; (b) 通过溶剂诱导的偶极-偶极相互作用实现可调表面电荷的机制[65], Copyright © 2024, American Chemical Society; (c) 膜的制备以及TpEBr和TpPa-SO_3H膜的离子转运机制[66], Copyright © 2024, Wiley-VCH

Figure 7 (Color online) Modulation of surface charge effects in nanofluidic membranes. (a) Schematic representations of pCN membrane preparation[63], Copyright © 2022, Springer Nature. (b) Schematic depiction of the fabrication process of positively charged (PEI-TMC)-NH_2 membrane and negatively charged (PEI-TMC)-COOH membrane via solvent induced dipole−dipole interactions[65], Copyright © 2024, American Chemical Society. (c) Schematic diagram of the preparation of the membrane and ion transport mechanism through TpEBr and TpPa-SO_3H[66], Copyright © 2024, Wiley-VCH

16.2 mV)的连续反转. 在协同作用下, 正电荷通道通过强化与高电荷密度Mg^{2+}的静电排斥, 显著扩大Li^+与Mg^{2+}的传输能垒差异(DFT计算显示Mg^{2+}传输能垒达463.1 kJ/mol, Li^+传输能垒仅为135.1 kJ/mol), 使Li^+/Mg^{2+}选择性从原始ZIF-7膜的25提升至125, 且在混合盐体系中保持优异稳定性. 同样地, 2023年, 张西旺团队受KcsA钾离子通道启发, 通过MXene纳米片与乙二胺四乙酸(EDTA)分子的共价键/氢键协同交联, 构建了层间距稳定在~6.0 Å的仿生亚纳米通道膜(MLM-EDTA), 有效抑制了水合溶胀[68]. 该设计在三个维度上实现了协同调控: 通道尺寸匹配K^+水合直径(3.31 Å), 实现初步筛分; EDTA位点对Mg^{2+}价阳离子展现出特异性强螯合作用(结合能−3.50 eV), 远高于与K^+弱离子键(−0.98 eV); 通过调节pH可精确调控膜表面电荷密度(从−7.0提升至−22.0 mC/m^2), 进一步增强静电选择性. 三者协同作用下, 该膜在混合盐溶液中实现了高达121.2的K^+/Mg^{2+}选择性, 远超未修饰MXene膜(~10), 同时保持了较高的K^+渗透率(~10^{-1} mol m^{-2} h^{-1}). 分子动力学模拟表明低电荷密度时, 尺寸筛分主导离子进入过程; 高电荷密度时, 特异性螯合与静电作用共同主导离子通道内传输, 二者协同使二价阳离子传输阻力提升440%, 而一价阳离子仅增加130%.

总之, 尺寸效应、特异性吸附与表面电荷的协同优化, 代表了纳流控膜结构调控从单一维度向集成化、智能化发展的重要趋势. 通过多机制耦合与跨尺度设计, 有望突破传统膜材料在渗透性与选择性之间的权衡限制, 推动纳流控膜在能源、环境、生物等领域的实质性应用.

3 纳流控膜用于氢气纯化

H_2作为一种清洁、高效的能源载体，在碳中和背景下的能源转型中至关重要[11]. 然而, 工业副产氢中常含有N_2、CH_4、CO_2等杂质, 必须通过高效、低能耗的分离纯化手段获得高纯H_2[8,9,45]. 虽然变压吸附与深冷分离等传统技术目前在工业H_2纯化中仍占主导地位, 但其普遍存在能耗高、工艺流程复杂、设备投资大等固有局限，尤其在处理低浓度或波动性气源时经济性较差[3,69~71]. 相比之下，纳流控膜分离技术基于纳米限域孔道中的尺寸筛分与表面效应，无需相变或高压吸附-脱附循环，并且膜分离系统结构紧凑、操作灵活、易于模块化集成，因而在H_2分离方面具有显著优势[26,72].

首先，通过精确控制通道尺寸来实现H_2的高效筛分. 2023年, 王焕庭课题组提出了一种基于高温热解层层堆叠策略，制备出氮化硼/石墨烯异质结构纳米片膜(BNG膜)[11](图8(a)). 该膜通过调控二维片层间的纳米通道尺寸(~3.0 Å)，实现了对H_2的高效筛分. 气体渗透实验表明，该膜在室温下对H_2/CO_2的选择性高达290, H_2渗透率为849 barrer, 突破了传统聚合物膜的选择性/渗透性权衡限制. 研究进一步结合分子动力学模拟, 揭示了气体分子在狭缝状纳米通道中的取向依赖性传输机制，强调了通道尺寸与分子最短维度之间的匹配对分离性能的关键作用. 随后，2023年，刘毅团队采用各向异性蚀刻法成功制备出厚度仅为40 nm的UiO-66纳米片晶种，并通过限域反扩散辅助外延生长法构建出高度(111)取向的UiO-66膜(厚度165 nm)[73](图8(b)). 与(100)和(110)晶面相比, (111)晶面在UiO-66中具有更小的表观窗口尺寸和更曲折的孔道结构. 通过使膜高度(111)取向，不仅减少了晶界缺陷，更主动选择性地暴露了具有更强尺寸筛分能力的晶面，从而强化了H_2与CO_2等气体在固有微孔(~0.68 nm)中的扩散选择性差异. 气体测试表明, 其NH_2-UiO-66膜在室温下H_2渗透率高达1230 GPU, H_2/CO_2选择性为41.3. 2024年, 王海辉课题组通过调节MOF纳米片的连接体极性，实现了对其堆叠模式的精确控制，进而调控膜的有效孔径[74](图8(c)). 研究表明, 高极性连接体(如–NO_2)可诱导纳米片形成AB堆叠结构, 将有效孔径减小至0.372 nm, 适用于H_2/CO_2和H_2/CH_4的高效分离. CuBDC-NO_2纳米片膜表现出优异的H_2渗透率(4.44×10^{-7} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}), H_2/CO_2和H_2/CH_4选择性分别达到266和536. 该工作首次系统揭示了连接体极性对MOF纳米片堆叠行为及分离性能的调控机制，为二维MOF膜的结构设计提供了新思路. 研究进一步指出, 膜的择优取向、超薄结构以及高缺陷密度(缺失连接体)共同提升了气体扩散速率和选择性, 为MOF膜的微观结构调控提供了新策略.

需要注意的是，特异性吸附作用对H_2纯化性能具有重要影响. 2022年, 王海辉团队通过自下而上法合成了高质量氮化碳(g-C_3N_4)纳米片，并构建了具有堆叠结构的层状膜[75]. 气体测试表明, 该膜在室温下H_2渗透率高达1.3×10^{-6} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}，对H_2/CO_2的选择性为41. 研究结合DFT模拟，揭示了g-C_3N_4骨架中大量带负电的氮原子与CO_2分子之间较强的静电相互作用, 增加了CO_2的扩散阻力，从而提升了H_2/CO_2选择性. 此外, DFT计算显示H_2、CO_2、N_2、CH_4渗透能垒分别为0.132 eV、0.969 eV、0.782 eV和0.791 eV, 从理论上证实了其高效的H_2筛分能力. 最近, 林海青课题组提出了一种基于“高亲和但阻滞扩散”策略的交联聚胺(XLPEI)膜[76]. 该膜通过聚胺与CO_2之间极强的化学吸附作用(结合能达–53 kJ/mol)，形成可逆的“离子交联”结构, 从而显著抑制CO_2扩散. 实验表明, XLPEI30膜在70°C下实现了高达1800的H_2/CO_2选择性，远超越Robeson上限. 研究结合密度泛函理论和分子动力学模拟, 揭示了气体结合能与渗透性之间的“火山型”关系，即过强的吸附作用反而会导致气体传输受阻，为设计基于特异性相互作用阻滞扩散的高选择性膜提供了全新思路.

在H_2分离过程中，膜表面电荷状态直接影响其与极性或可极化气体分子(如CO_2)之间的静电相互作用, 是决定分离选择性的关键物理参数之一. 目前通过调控表面电荷实现H_2高效纯化的研究仍处于起步阶段, 相关报道较为稀缺. 因此, 开发响应型表面电荷可调纳流控膜具有重要意义. 2022年, Ali Coskun课题组通过化学气相沉积将聚合物氮化碳(pCN)原位沉积在AAO衬底上，成功制备出光响应表面电荷可调的纳流控膜[63]. 该膜的核心优势在于通过外部光刺激动态调控表面电荷: 550 nm光源照射可诱导pCN发生电子-空穴分离, 快速形成不对称表面电荷分布. 气体渗透实验表明，AAOCN-16膜在室温下H_2渗透率达1.3×10^4 GPU, H_2/CO_2选择性为5.77. 研究结合DFT模拟深入揭示机制: 光照后pCN的偶极矩从4.53 D增至4.95 D, 使CO_2和CH_4等高极化率气体的结合能显著提升，而H_2和He等低极化率气体的结合能变化微弱；高极化率气体与

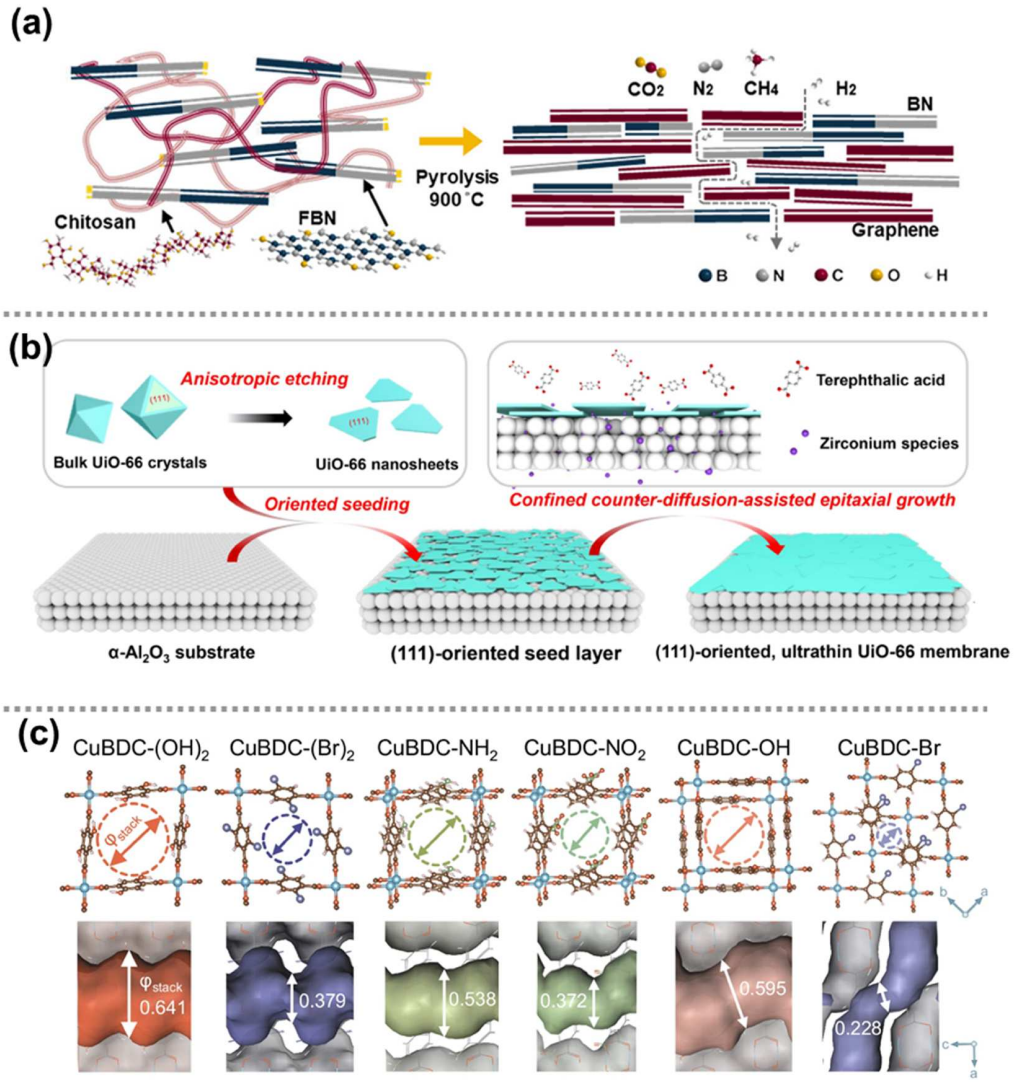


图 8 (网络版彩色)纳流控膜氢气纯化性能研究. (a) 热层叠技术以及气体分子通过BNG膜的传输过程示意图[11], Copyright © 2023, Springer Nature; (b) 制备高(111)取向超薄UiO-66膜的步骤[73], Copyright © 2023, Wiley-VCH; (c) MOF纳米片堆的调控[74], Copyright © 2024, Springer Nature

Figure 8 (Color online) Investigation of hydrogen purification performance in nanofluidic membranes. (a) Schematic illustration depicting the pyro-layering approach and gas molecule transport through the BNG membrane[11], Copyright © 2023, Springer Nature. (b) The procedure for the preparation of highly (111)-oriented ultrathin UiO-66 membrane[73], Copyright © 2023, Wiley-VCH. (c) Regulation of MOF nanosheet stacks[74], Copyright © 2024, Springer Nature

带电pCN表面的强静电相互作用显著阻碍其扩散, 低极化率的H_2则不受影响, 从而实现高效H_2纯化, 明确了表面电荷动态调控与气体极化率匹配的核心分离机制.

综上所述, H_2纯化的纳流控膜研究已从初期的简单尺寸筛分, 逐步拓展为一个涵盖多维度结构精细调控的学科体系. 表现为从二维平面通道到三维框架孔道的扩展, 从物理结构控制到化学设计驱动, 从均一孔道到多级异质结构的演进. 未来, 该领域的研究重点将进一步聚焦于多种调控策略的融合、膜材料在真实工业工况下的长期稳定性, 以及低成本、大面积制膜工艺的开发. 通过跨学科的协同创新, 纳流控膜技术有望为实现高效、经济的氢能纯化与利用提供核心材料解决方案.

4 结论与展望

本文系统总结了新型纳流控膜在气体分离, 尤其是H_2纯化中的研究进展, 重点围绕其制备方法、结构调控策略与分离机制展开探讨. 首先, 从制备角度出

发, 详细比较了原位生长、真空抽滤与旋涂涂覆等主流方法的优劣, 分析了不同方法在膜结构控制、规模化潜力与性能表现上的差异. 其次, 我们深入讨论了尺寸效应、特异性吸附与表面电荷设计三种关键调控策略, 阐明了其在实现高选择性、高渗透性分离过程中的协同作用机制. 最后, 聚焦气体分离应用, 尤其是H_2纯化方向, 系统梳理了近年来在膜材料设计、通道结构优化与传质机制解析方面的代表性成果, 展示了纳流控膜在清洁能源领域的广阔应用前景.

尽管纳流控膜在实验室层面已展现出优异的分离性能, 但其走向实际工业化应用仍面临一系列严峻挑战, 主要体现在以下三个维度: (1) 材料体系单一: 现有研究主要集中于MOF、COF、HOF等晶态框架材料, 面向复杂工况(如高温、高湿、腐蚀性气氛)设计的多孔聚合物、有机-无机杂化材料及仿生智能响应型纳米通道材料体系亟待开发, 限制了膜的功能多样性与环境适应性. (2) 结构调控精度不足: 在亚纳米尺度孔径的精准构筑、孔道表面化学微环境的均匀修饰, 以及跨尺度结构(从分子筛分孔到宏观膜)的一致性控制方面存在技术瓶颈, 易产生非选择性缺陷, 影响整体分离精度. (3) 稳定性与规模化制备短板: 膜在高温、高压或复杂气氛下的长期运行稳定性尚未充分验证; 大面积膜的均一性、重复性控制难度大, 规模化制备工艺仍需优化, 制约了其工业应用进程.

纳流控膜作为新一代高效分离膜材料, 凭借其纳米尺度下的精准结构调控能力和优异传质性能, 在多个能源与环境领域具有巨大应用潜力. 未来研究应聚焦以下核心方向: (1) 多策略协同优化: 融合尺寸效应、特异性吸附与表面电荷设计等调控机制, 同时结合晶体取向优化、跨尺度结构整合等策略, 实现“高选择性–高通透性–高稳定性–低成本”四维目标的协同提升. (2) 新型材料体系开发: 拓展多孔聚合物、有机-无机杂化材料、仿生智能响应材料等新型膜材料体系, 增强膜对复杂工况的适应性, 丰富膜的功能多样性. (3) 关键技术突破: 重点攻克大面积均一制膜工艺、膜表面缺陷修复技术, 以及高温高压下长期稳定性强化方法, 为工业化应用奠定技术基础.

总之, 纳流控膜技术在H_2纯化、碳捕集、溶剂回收等领域具有不可替代的优势. 特别是在氢能经济背景下, 开发高效、低能耗的H_2分离膜将成为推动绿氢产业发展的关键技术之一. 通过多学科交叉融合与产学研协同创新, 纳流控膜技术有望在未来能源转型与绿色低碳发展中扮演更加核心的角色, 为实现“双碳”目标提供重要技术支撑.

参考文献

1 Zhang H, Shao T, Cheng Z, et al. Assembly-dissociation-reconstruction synthesis of covalent organic framework membranes with high continuity for efficient CO_2 separation. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202411724

2 Li S, Ma C, Hou J, et al. Highly porous metal-organic framework glass design and application for gas separation membranes. Nat Commun, 2025, 16: 1622

3 Sun L, Xu W, Zhang H, et al. *In-situ* formation of three-dimensional network intrinsic microporous ladder polymer membranes with ultra-high gas separation performance and anti-trade-off effect. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202420742

4 Shu L, Peng Y, Zhu C, et al. Metal-organic framework membranes with scale-like structure for efficient propylene/propane separation. Nat Commun, 2024, 15: 10437

5 Zhang Z, Zhu H, Jin H, et al. Restricting linker rotation in nanocages of ZIF-8 membranes using crown ether “molecular locks” for enhanced propylene/propane separation. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202415023

6 Yu S, Yang S, Yang M, et al. Regularly arranged heterogeneous pores in gas separation membranes constructed by cocrystallization of porous organic molecules. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202420086

7 Lai W, Jiao Y, Liu Y, et al. Engineering ultra-small ag nanoparticles with enhanced activity in microporous polymer membranes for C_2H_4/C_2H_6 separation. Adv Mater, 2025, 37: 2416851

8 Tian X, Cao L, Zhang K, et al. Molecular weaving towards flexible covalent organic framework membranes for efficient gas separations. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202416864

9 Li X, Jiao C, Zhang X, et al. Zinc coordination-polymer-mediated self-assembly of nanoparticles into “brick-and-mortar” membranes for hydrogen separation. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202416919

10 Yan X, Song T, Li M, et al. Sub-micro porous thin polymer membranes for discriminating H_2 and CO_2. Nat Commun, 2024, 15: 628

11 Wang R, Qian J, Chen X, et al. Pyro-layered heterostructured nanosheet membrane for hydrogen separation. Nat Commun, 2023, 14: 2161

12 Li X. Status and development of hydrogen preparation, storageand transportation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 67: 425–436 [李星国. 氢气制备和储运的状况与发展. 科学通报, 2021, 67: 425–436]
13 Gunathilake C, Soliman I, Panthi D, et al. A comprehensive review on hydrogen production, storage, and applications. Chem Soc Rev, 2024, 53: 10900–10969
14 Kwon N, Roh J, Kim G, et al. Tunable gas permeation behavior through robust, freestanding self-assembled metal nanoparticle membranes. Nano Lett, 2025, 25: 1870–1875
15 Song S, Liu Q, Swathilakshmi S, et al. High-performance H_2/CO_2 separation from 4-nm-thick oriented Zn_2 (benzimidazole)$_4$ films. Sci Adv, 2024, 10: eads6315
16 Song H, Peng Y, Wang C, et al. Structure regulation of MOF nanosheet membrane for accurate H_2/CO_2 separation. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202218472
17 Fan H, Wang H, Peng M, et al. Pore-in-pore engineering in a covalent organic framework membrane for gas separation. ACS Nano, 2023, 17: 7584–7594
18 Liu Y, Chen H, Li T, et al. Balancing the crystallinity and film formation of metal–organic framework membranes through *in situ* modulation for efficient gas separation. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202309095
19 Ying Y, Peh S B, Yang H, et al. Ultrathin covalent organic framework membranes via a multi-interfacial engineering strategy for gas separation. Adv Mater, 2021, 34: 2104946
20 Li B, Wang Z, Gao Z, et al. Self-standing covalent organic framework membranes for H_2/CO_2 separation. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2300219
21 Chen C, Shen L, Lin H, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks for membrane separation. Chem Soc Rev, 2024, 53: 2738–2760
22 Kang Y, Wang Y, Zhang H, et al. Functionalized 2D membranes for separations at the 1-nm scale. Chem Soc Rev, 2024, 53: 7939–7959
23 Straub A P. Perfecting size-selective membrane separations. Nat Water, 2024, 2: 509–510
24 Wang H, Zhang Y, Shui J, et al. Hydrogen-bonded organic framework membranes: emerging nanofluidic platforms for gas separation. Chem Eur J, 2025, 31: e02541
25 Xu J, Jiang R, Qiu Z, et al. Conjugated microporous polymer for membrane separation: a review. Separation Purification Tech, 2025, 362: 131795
26 Luo X, Zhang M, Hu Y, et al. Wrinkled metal-organic framework thin films with tunable Turing patterns for pliable integration. Science, 2024, 385: 647–651
27 Niu Z, He N, Yao Y, et al. Mixed matrix membranes for gas separations: a review. Chem Eng J, 2024, 494: 152912
28 Sun C, Luo D, Bai B. Two-dimensional material membranes for gas separation and their applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 68: 53–71 [孙成珍, 罗东, 白博峰. 二维材料气体分离膜及其应用研究进展. 科学通报, 2022, 68: 53–71]
29 Li X, Wang S, Zhang J, et al. Progress in bio-inspired porous membranes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 66: 1220–1232 [李希鹏, 王树立, 张俭, 等. 仿生多孔膜材料研究进展. 科学通报, 2020, 66: 1220–1232]
30 Bocquet L. Nanofluidics coming of age. Nat Mater, 2020, 19: 254–256
31 Zhang Z, Wen L, Jiang L. Nanofluidics for osmotic energy conversion. Nat Rev Mater, 2021, 6: 622–639
32 Emmerich T, Ronceray N, Agrawal K V, et al. Nanofluidics. Nat Rev Methods Primers, 2024, 4: 69
33 Wang H, Shi M, Wang C, et al. Superior hydrogen separation in nanofluidic membranes by synergistic effect of pore tailoring and host–guest interaction. Nano Lett, 2025, 25: 9353–9361
34 Chang J, Yang K, Wang L, et al. Plasmonic ion diode membrane (PIDM) for enhanced nanofluidic ion transport. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202502591
35 Wang H, Zhang Y, Wang J, et al. *In situ* synthesized HOF ion rectification membrane with ultrahigh permselectivity for nanofluidic osmotic energy harvesting. Adv Funct Mater, 2024, 35: 2412477
36 Zhang C, Wang Z, Qiao L, et al. *In situ* transformation of an amorphous supramolecular coating to a hydrogen-bonded organic framework membrane to trigger selective gas permeation. Angew Chem Int Ed, 2024, e202407779
37 Yin C, Chen M, Zhang Z, et al. Light-activated 3D covalent organic framework membranes with adaptive pores for CO_2 recognition and separation. Sci Adv, 2025, 11: eadw8452
38 Wu M, Sun Y, Ji T, et al. Fabrication of water-stable MOF-808 membrane for efficient salt/dye separation. J Membrane Sci, 2023, 686: 122023
39 Li Q. Metal-organic frameworks: defining new spaces for chemistry (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 6087–6091 [李巧伟. 金属有机框架: 定义化学新空间. 科学通报, 2025, 70: 6087–6091]
40 Wang C, Yang Z, Wu W, et al. Two-dimensional acid–base hydrogen-bonded organic framework toward a highly conductive proton exchange membrane. Chem Mater, 2024, 36: 8255–8263
41 Yang Z, Zhang Y, Wu W, et al. Hydrogen-bonded organic framework membrane with efficient proton conduction. J Membrane Sci, 2022, 664: 121118
42 Wang J, Zhang X, Shen R, et al. Staggered-stacking two-dimensional covalent organic framework membranes for molecular and ionic sieving.

ACS Nano, 2024, 18: 34698–34707
43 Zheng Q, Shen Y, Lu J, et al. Two-sided asymmetric nanofluidic membrane for enhanced ion transport and osmotic energy harvesting. Chem Sci, 2025, 16: 11138–11150
44 Liu X, Lin W, Bader Al Mohawes K, et al. Ultrahigh proton selectivity by assembled cationic covalent organic framework nanosheets. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202419034
45 Li S, Wan Z, Jin C, et al. Vacuum-assisted confined growth of MOF@COF composite membranes with enhanced hydrogen permselectivity. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202419946
46 Liu G, Xiao X, Wang J, et al. High efficient HOF-21@SA/M-PAN membrane for accurately sieving water from alcohol. Separation Purification Tech, 2025, 376: 134124
47 Yang X, Huang J, Gao S, et al. Solution-processed hydrogen-bonded organic framework nanofilms for high-performance resistive memory devices. Adv Mater, 2023, 35: 2305344
48 Feng S, Shang Y, Wang Z, et al. Fabrication of a hydrogen-bonded organic framework membrane through solution processing for pressure-regulated gas separation. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 3840–3845
49 Chen G, Chen C, Guo Y, et al. Solid-solvent processing of ultrathin, highly loaded mixed-matrix membrane for gas separation. Science, 2023, 381: 1350–1356
50 Cong S, Zhou Y, Luo C, et al. Designing metal–organic framework (MOF) membranes for isomer separation. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202319894
51 Sheng F, Wu B, Li X, et al. Efficient ion sieving in covalent organic framework membranes with sub-2-nanometer channels. Adv Mater, 2021, 33: 2104404
52 Liang Y, Zhu Y, Liu C, et al. Polyamide nanofiltration membrane with highly uniform sub-nanometre pores for sub-1 Å precision separation. Nat Commun, 2020, 11: 2015
53 Li X, Wang J, Bai N, et al. Refinement of pore size at sub-angstrom precision in robust metal–organic frameworks for separation of xylenes. Nat Commun, 2020, 11: 4280
54 Hou Q, Wu Y, Zhou S, et al. Ultra-tuning of the aperture size in stiffened ZIF-8_Cm frameworks with mixed-linker strategy for enhanced CO_2/CH_4 separation. Angew Chem Int Ed, 2018, 58: 327–331
55 Ying Y, Tong M, Ning S, et al. Ultrathin two-dimensional membranes assembled by ionic covalent organic nanosheets with reduced apertures for gas separation. J Am Chem Soc, 2020, 142: 4472–4480
56 Marsh C, Han X, Lu Z, et al. Binding of carbon dioxide and acetylene to free carboxylic acid sites in a metal–organic framework. Chem Sci, 2024, 15: 8197–8203
57 Zhang P, Zhang C, Zhu C, et al. Fluorinated covalent organic framework membranes enable high-efficiency and water-resistance CO_2/N_2 separation. Adv Funct Mater, 2025, 35: 2420008
58 Li J, Cheng Z, Wang Z, et al. Ultramicroporous covalent organic framework nanosheets with functionality pair for membrane C_2H_2/C_2H_4 separation. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202216675
59 Mo R J, Chen S, Huang L Q, et al. Regulating ion affinity and dehydration of metal-organic framework sub-nanochannels for high-precision ion separation. Nat Commun, 2024, 15: 2145
60 Elboughdiri N, Kriaa K, Maatki C, et al. Engineering hydrogen-bonded organic frameworks: pioneering membrane materials for advanced separation. Separation Purification Tech, 2025, 370: 133205
61 Ali H, Alwan B A, Abdulrahman A, et al. Novel breakthrough in the synthesis, functionalization, morphology, properties, and applications of hydrogen-bonded organic frameworks. Mater Today, 2025, 88: 783–813
62 Yu D, Zhang H, Ren J, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks: new horizons in biomedical applications. Chem Soc Rev, 2023, 52: 7504–7523
63 Ashirov T, Siena J S, Zhang M, et al. Fast light-switchable polymeric carbon nitride membranes for tunable gas separation. Nat Commun, 2022, 13: 7299
64 Xie Y, Ding X, Wang J, et al. Hydrogen-bonding assembly meets anion coordination chemistry: framework shaping and polarity tuning for xenon/krypton separation. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202313951
65 Zhao S, Zhao Z, Zhang X, et al. Polyamide membranes with tunable surface charge induced by dipole–dipole interaction for selective ion separation. Environ Sci Technol, 2024, 58: 5174–5185
66 Zheng Y, Li Z C, Yang Z, et al. Tailor-made heterocharged covalent organic framework membrane for efficient ion separation. Small, 2024, 20: 2403300
67 Li J, Shi Y, Qi C, et al. Charging metal-organic framework membranes by incorporating crown ethers to capture cations for ion sieving. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202309918

68 Xu R, Kang Y, Zhang W, et al. Two-dimensional MXene membranes with biomimetic sub-nanochannels for enhanced cation sieving. Nat Commun, 2023, 14: 4907
69 Tian X, Huan H, Zhang K, et al. Building unit engineering toward COF membranes with controlled stacking for H_2 purification. Adv Mater, 2025, 37: e2504622
70 Sun W. Crumpled graphene oxide membranes enable rapid and selective hydrogen separation. Nat Nanotechnol, 2025, 20: 1182–1183
71 Iyer G M, Ku C E, Zhang C. Hyperselective carbon membranes for precise high-temperature H_2 and CO_2 separation. Sci Adv, 2025, 11: eadt7512
72 Sun S, Li S, Wang S, et al. Design and development of highly selective and permeable membranes for H_2/CO_2 separation—A review. Chem Eng J, 2024, 494: 152972
73 Sun Y, Yan J, Gao Y, et al. Fabrication of highly oriented ultrathin zirconium metal-organic framework membrane from nanosheets towards unprecedented gas separation. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202216697
74 Wu W, Cai X, Yang X, et al. Accurate stacking engineering of MOF nanosheets as membranes for precise H_2 sieving. Nat Commun, 2024, 15: 10730
75 Zhou Y, Wu Y, Wu H, et al. Fast hydrogen purification through graphitic carbon nitride nanosheet membranes. Nat Commun, 2022, 13: 5852
76 Hu L, Gottipalli A J, Zhang G, et al. Sabatier principle in designing CO_2-philic but blocking membranes. Sci Adv, 2025, 11: eadz2830

Summary for “纳流控膜: 制备、结构调控及其气体分离应用”

Nanofluidic membranes: fabrication and structural regulation for gas separation

Huijie Wang & Chen Wang*

State Key Laboratory of Microbial Technology, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China
* Corresponding author, E-mail: wangchen@njnu.edu.cn

With the escalating severity of global warming and environmental degradation, reducing carbon emissions and transitioning to clean energy sources have become imperative. Hydrogen (H_2) has emerged as one of the most promising alternative energy carriers, owing to its high energy density and zero carbon emission during utilization, and its combustion only produces water as a byproduct, which makes it compatible with the global carbon neutrality goal. Currently, methane steam reforming coupled with water-gas shift reactions dominates industrial hydrogen production processes, where carbon dioxide (CO_2) is the primary byproduct. To obtain high-purity hydrogen meeting industrial standards, efficient separation of H_2/CO_2 mixtures is a critical prerequisite, which also falls into the typical pre-combustion carbon capture scenario and holds great significance for advancing low-carbon energy systems. Conventional separation technologies for H_2/CO_2 mixtures include distillation, adsorption, extraction, and crystallization. However, these methods are often plagued by high energy consumption, complex operational procedures, and large spatial footprints, severely limiting their sustainability in large-scale industrial applications. In contrast, membrane-based separation technology, especially the emerging nanofluidic membrane separation, has garnered extensive attention due to its inherent advantages of high selectivity, low energy requirements, compact equipment, and simple operation. Nanofluidic membranes have designable nanoporous structures and tunable physicochemical properties, making them an ideal platform for precise molecular/ionic sieving and efficient mass transport in separation processes. Specifically, the pore size of nanofluidic membranes can be tailored to match the kinetic diameters of H_2 and CO_2 molecules, while their surface charge properties, pore structure parameters, and chemical microenvironments can be accurately regulated. Such precise structural and chemical modulations enable selective permeation of target gas molecules (e.g., H_2) and effective rejection of impurities (e.g., CO_2), thereby achieving high-efficiency separation. Nevertheless, the practical application of nanofluidic membranes still faces a pivotal challenge in fabricating membranes that exhibit high selectivity, high permeability, and long-term operational stability simultaneously. To address this issue and provide systematic guidance for the development of advanced separation membranes, this review comprehensively summarizes the recent progress of nanofluidic membranes in gas separation, focusing specifically on their application in hydrogen purification. First, the cutting-edge fabrication strategies of nanofluidic membranes are elaborated, including *in-situ* growth, vacuum filtration, and spin-coating techniques, with a focus on the advantages and limitations of each method in regulating membrane structure and performance. Second, we systematically examine the design principles of nanofluidic membranes for selective separation, focusing on precise structural regulation through size exclusion, surface charge design, and specific adsorption mechanisms. Third, recent breakthroughs in nanofluidic membranes, particularly for high-purity hydrogen recovery, are analyzed. This analysis highlights the established structure-performance relationships and the underlying separation mechanisms, which collectively demonstrate the potential of these membranes to overcome traditional limitations and achieve superior separation performance. Finally, we delve into the practical potential of nanofluidic membranes and provide critical perspectives on the key scientific and technological challenges that must be addressed to advance their industrial application. These challenges include developing scalable and reproducible fabrication processes, enhancing membrane stability under harsh operating conditions, and optimizing the balance between selectivity and permeability. Addressing these challenges holds the promise of revolutionizing gas separation technologies and significantly contributing to the global transition towards sustainable energy solutions. Overall, this review serves as a comprehensive guide for developing next-generation separation membranes through rational nanofluidic engineering strategies. It highlights the importance of interdisciplinary research and collaborative efforts in advancing the field of nanofluidic membranes, ultimately paving the way for their widespread adoption to address pressing environmental and energy challenges.

nanofluidic membrane, gas separation, hydrogen purification, fabrication, structural modulation

doi: 10.1360/CSB-2025-5694