http://pmse.scu.edu.cn

聚醚胺改性羟基锆有机骨架包覆离子液体/Pebax膜的制备及其CO_2分离性能

张成鹏，刘红晶，赵 微，赵 旭，石美玲，薛 涛，景小纯，李 朝
(沈阳工业大学 石油化工学院，辽宁 辽阳 111003)

摘要：文中以锆基金属有机骨架(UiO-66-OH)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMim][PF_6])、聚醚胺D2000为原料合成了新型多孔液体(D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6])，并以此为填料制备了D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/聚醚嵌段酰胺(Pebax)混合基质膜来分离CO_2气体。采用红外分析、热重分析、差示扫描量热分析、扫描电镜等对D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]及混合基质膜进行了表征，通过实验测定了混合基质膜的气体分离性能。结果表明，不同[BMim][PF_6]包覆比例的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]与UiO-66-OH的形貌一致。聚醚胺D2000接枝到了UiO-66-OH@[BMim][PF_6]表面，有效阻碍了填料在膜内团聚。D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的功能性基团(胺基、醚基)增加了混合基质膜吸附CO_2的活性位点，实现了在膜内对CO_2的促进传递。相比于纯Pebax膜，质量分数为3% D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜显示更高的CO_2分离性能，渗透性达到98.75 Bareer，选择性CO_2/N_2达到82.63，比纯膜渗透性提高63.35%，比纯膜选择性提高122.7%，并超过了2008 Robeson上限。

关键词：聚醚胺；金属有机骨架；混合基质膜；离子液体；二氧化碳分离
中图分类号：TQ051.8+93 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2025)05-0026-11

二氧化碳(CO_2)带来的温室效应是导致全球气候变暖的重要原因之一[1]，同时，CO_2作为一种重要的潜在碳资源，在工业和民用领域具有广泛的应用价值。据此我国明确指出，将于2030年全面实现碳达峰，2060年实现碳中和[2]。为了实现“双碳”目标，CO_2捕集、利用与存储(CCUS)技术的研发和应用显得尤为重要。相比于传统CO_2分离方法，膜分离法具有占地面积小、气体分离过程能耗低、环境友好等优势[3,4]。聚醚嵌段酰胺-1657(Pebax-1657)具有良好的化学稳定性、热稳定性、力学性能及易加工的特点，是由40%柔性链段聚酰胺(PEO)和60%刚性链段聚醚(PA)链段构成，PEO段可以提高极性气体分子在膜中的渗透性，PA段可以提高聚合物的力学强度。但聚醚嵌段聚酰胺作为聚合物膜基质存在渗透性与选择性的“trade-off”效应，故而无法得到渗透性与选择性同时提高的气体分离膜。将无机填料如纳米金属氧化物[5]、碳纳米管[6,7]、金属有机骨架(MOFs)[8]、离子液体(ILs)[9]等加入聚合物膜内制备混合基质膜，有望能在一定程度上克服“trade-off”效应[10]。

金属有机骨架材料是一种纳米结晶多孔材料，由有机配体连接的金属离子(簇)构成，具有高孔隙率、孔径可调等特性[11~13]。在众多MOFs中，UiO系列材料是以[$Zr_6O_4(OH)_4$]节点和对苯二甲酸配体连接而成，具有八面体中心孔笼和四面体角笼结构的MOF材料，其较高的稳定性主要归因于超高的配位数和坚固的Zr—O键。以其作为填料制备的混合基质膜，因其构成的低阻气体传输通道而增加了膜的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0088
收稿日期：2024-05-24
基金项目：辽宁省教育厅重点攻关项目(JYTZD2023111，LZGD2019004)；辽宁百千万人才项目；辽宁省科技厅自然科学基金资助项目(20170540685，2014020117)
通讯联系人：刘红晶，主要从事膜分离研究，E-mail: liuhongjing_101@126.com

气体渗透性。但其在膜内存在一定的弊端,一方面是含量过多容易在膜内发生团聚,另一方面是会受到聚合物基质的挤压导致金属骨架坍塌,这都会在一定程度上降低气体在膜内的渗透。为此,通过大分子改性MOFs提高其在膜内的分散能力而减少其团聚是MOF改性的一个有效途径[14~16]。如以MOFs为核心改性得到的多孔液体[17~19],具有分子尺寸空腔,且空腔数量超过传统液体10000倍,更有利于气体的透过。同时,在MOFs内采用适量的液体填充[20],如ILs,不仅可以一定程度的抵抗膜基质对MOFs结构的力学作用,ILs也可以一定程度调整MOF空腔大小,从而增强气体的渗透性能。尽管以上2种改性MOFs添加到聚合物膜基质中都能增强气体渗透性,但仅单一的功能化改性对膜的分离性能提升有限。因此,本文将2种改性MOFs方法结合,制备具有核-壳结构的多孔液体材料,加入到Pebax膜中,用以制备同时具有高渗透性、高选择性的混合基质膜。

本文首次以UiO-66-OH@[BMim][PF_6]为核心,聚醚胺D2000为冠层,制备多孔液体(D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6])。通过将[BMim][PF_6]填充进UiO-66-OH骨架内,对金属骨架起到支撑作用,同时骨架内的[BMim][PF_6]有利于促进CO_2的传递。将聚醚胺接枝在UiO-66-OH表面形成多孔液体,提高其在膜中的分散能力,同时通过聚醚胺中的功能性基团(胺基和醚基)吸附CO_2,强化CO_2在Pebax膜中的传递。并对制备的混合基质膜进行SEM,FT-IR,TGA,DSC等性能分析及CO_2气体分离研究。

1　实验部分

1.1　主要原料

氯化锆、2-羟基对苯二甲酸:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)、聚醚胺D2000(分析纯)、浓盐酸(37%):阿拉丁化学试剂有限公司;无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氧化碳(99.99%)、氮气(99.99%):辽阳气体有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　UiO-66-OH的制备:称取0.1258 g $ZrCl_4$,溶于DMF/HCl(12 mL,体积比10:2)混合溶液中,搅拌得到均匀溶液。同时将0.099 g 2-羟基对苯二甲酸溶解于10 mL DMF中,混合均匀后搅拌30 min转移至聚四氟乙烯内衬中,80 ℃反应12 h。取出后进行离心过滤,离心机速率为8000 r/min,离心分离5 min后,先用DMF洗涤3次去除未反应的溶质,再用乙醇洗涤3次以置换DMF,最后将合成样品在60 ℃的烘箱中干燥12 h,得到UiO-66-OH粉末。

1.2.2　UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的制备:将1 g UiO-66-OH粉末和15 g无水乙醇加入到50 mL具塞烧瓶中,搅拌约4 h,得到UiO-66-OH乙醇分散液。然后将1 g [BMim][PF_6]加入到UiO-66-OH乙醇分散液中,在80 ℃恒温油浴锅中搅拌4 h,冷却至室温后,将得到的样品用DMF清洗3次,再将其置于40 ℃的烘箱中24 h,得到包覆比例为1:1的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]粉末。用相同的方式,将3 g [BMim][PF_6]加入到UiO-66-OH乙醇分散液中,得到包覆比例为1:3的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]粉末。

1.2.3　D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的制备:将1 g UiO-66-OH@[BMim][PF_6]溶于乙醇和水溶液(10 g,质量比70:30)中,对其超声2 h,再用乙醇和去离子水将聚醚胺稀释至15%,持续搅拌1 h。将所有混合物在70 ℃共混30 h,并不断搅拌。之后用透析管(7000 MWCO)过滤聚合物溶液。最后,将制备好的D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]多孔液体在50 ℃的真空烘箱中储存至少60 h,以去除多余的乙醇和去离子水。

1.2.4　D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜的制备:称取1 g Pebax为溶质,将乙醇和水(33.3 g,质量比70:30)混合作为溶剂,二者相溶后密封于三口烧瓶中,放于集热式恒温加热磁力搅拌器中,采用油浴80 ℃回流搅拌4 h,使Pebax均匀溶解于混合溶液。操作完成呈透明均相溶液。将质量分数0%,1%,2%,3%,4%和5%的D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]多孔液体分别加入到Pebax均一溶液中,温度由80 ℃调整为50 ℃,回流搅拌8 h;将搅拌完成的铸膜液冷却到室温,静置脱泡24 h;采用流延法,将铸膜液倾倒在四氟乙烯板上,使其均匀的分布在整个四氟乙烯板上,放入真空干燥箱室温真空20 h,再进行40 ℃,4 h的真空干燥以除去溶剂残留,即可得到不同浓度的D2000-UiO-66-OH@

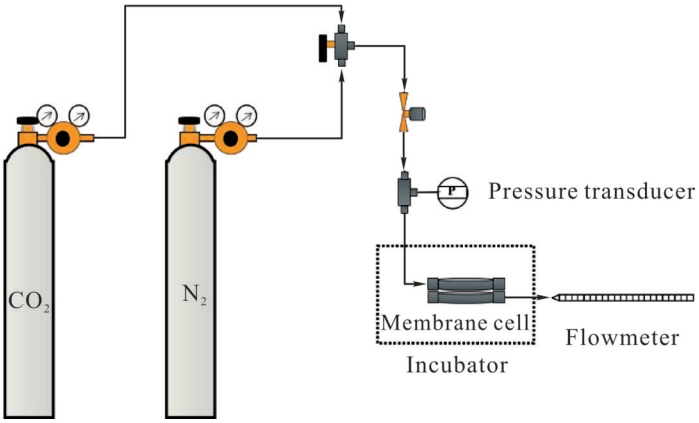


Fig. 1 Schematic diagram of pure gas permeation device

[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构分析：采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪（Bruker tersor II）测定填料及混合基质膜的红外光谱。测定范围为500~4000 cm^{-1}。

1.3.2 形貌表征：采用扫描电镜（SEM，Carl Zeiss）观察填料在混合基质膜中的分散性和混合基质膜表面及断面形貌。

1.3.3 结晶结构分析：采用X射线衍射（Rigaku Ultima IV）对填料和混合基质膜进行分析。2θ扫描范围为5°~90°，扫描速度为2(°)/min。

1.3.4 热性能分析：采用热重分析仪（Rigaku TG-DTA 8122）测试混合基质膜的热稳定性，以10 ℃/min的升温速率从25 ℃升至600 ℃。采用差示扫描量热仪（TA250）测试混合基质膜的玻璃化转变温度等，以N_2作为保护气，以10 ℃/min的速率得到升温和降温曲线。

1.3.5 气体渗透性能测试：采用自制的单组分气体分离装置，原理图如Fig.1所示，进行CO_2和N_2气体分离性能测试。测试过程中需保证混合基质膜的上端压力不变，下端为常压。首先将混合基质膜剪裁成合适形状，将膜放入测试台，在其上游通高纯度的气体，测试台内保持预设压力与温度恒定至少1 h。最后在下端使用流量计来测定单组分气体的渗透气体流量。结合测试膜面积及膜厚，即可得出单组分气体渗透性。为减少误差，每个含量的混合基质膜均重复测试3次后取平均值。

气体渗透性(P)和选择性($\alpha_{A/B}$)的计算公式如式(1)和式(2)所示

$$P=\frac{F}{A\cdot\Delta P/d} \tag{1}$$

$$\alpha_{A/B}=\frac{P_A}{P_B} \tag{2}$$

式中：P——单组分气体的渗透性Barrer[10^{-10} cm^3 (STP) $cm/cm^2\cdot s\cdot 1.333kPa$]；$F$——气体渗透流量，mL/min；$A$——有效膜面积，$cm^2$；$\Delta P$——膜两侧压力差，MPa；$d$——有效膜厚度，μm；$\alpha_{A/B}$——膜对A，B组份的理想选择性系数；$P_A$，$P_B$——分别为A，B两组份的气体渗透性。

2 结果与讨论

2.1 D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的表征

通过SEM对UiO-66-OH及不同包覆比例的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的微观形貌进行表征，所得SEM如Fig.2所示。从Fig.2(a, d)可以看出，本文制备的UiO-66-OH为对称晶体[15]，呈片状，尺寸分布均匀，平均尺寸在100~150 nm之间。如Fig.2所示，经离子液体填充后，UiO-66-OH的形貌和直径没有明显的变化。

如Fig.3(a)所示，UiO-66-OH的XRD图像的2θ特征峰的晶体面为7.44°(111)，8.6°(002)，12.04°(022)，14.15°(113)，17.07°(004)，22.2°(115)，25.23°(224)和33.2°(137)，与文献报道一致[21]，表明UiO-66-OH合成成功。并由XRD图谱可知，UIO-66-OH纳米颗粒表现出高度结晶性。包覆不同离子液体比例的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]和D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]都出现了UiO-66-OH的2θ特征峰，这说

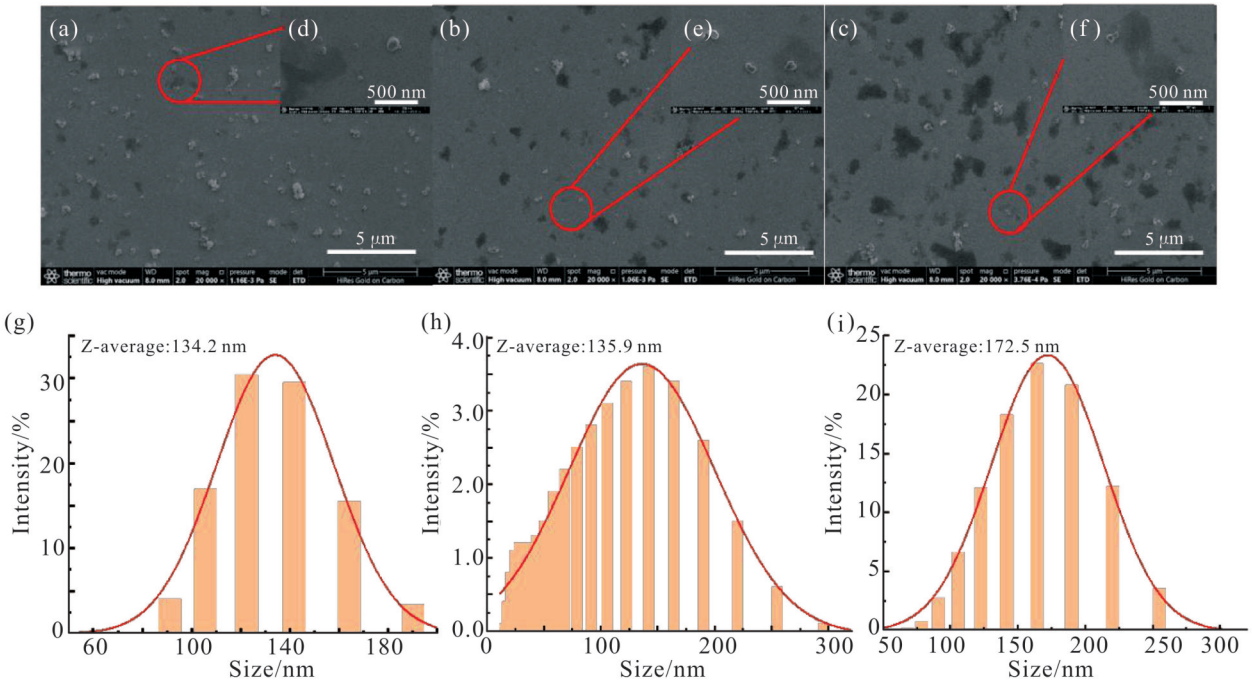


Fig. 2 SEM images of (a, d) UiO-66-OH, (b, e) UiO-66-OH@[BMim][PF_6] (the ration of UiO-66-OH and [BMim][PF_6] is 1:1) and (c, f) UiO-66-OH@[BMim][PF_6] (the ratio of UiO-66-OH and [BMim][PF_6] is 1:3); size distribution image of (g) UiO-66-OH, (h) UiO-66-OH@[BMim][PF_6] (the ratio of UiO-66-OH and [BMim][PF_6] is 1:1) and (i) UiO-66-OH@[BMim][PF_6] (the ratio of UiO-66-OH and [BMim][PF_6] is 1:3)

明UiO-66-OH包覆[BMim][PF_6]以及将聚醚胺接枝在UiO-66-OH表面均未对UiO-66-OH的晶形结构产生影响。聚醚胺的加入形成了非晶型区域，导致UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的特征峰强度下降。

从Fig.3(b)看出，对UiO-66-OH和UiO-66-OH@[BMim][PF_6]而言，765.7 cm^{-1}处为苯环C—H面外弯曲特征吸收峰，1246 cm^{-1}的特征峰为酚羟基伸缩振动吸收峰，1402 cm^{-1}和1578 cm^{-1}为配体中COO的对称和不对称伸缩振动峰。当UiO-66-OH与[BMim][PF_6]的包覆比例为1:3时，UiO-66-OH@[BMim][PF_6]出现了离子液体的特征峰，分别在816 cm^{-1}处出现了PF_6的$V_{(P—H)}$特征峰，1170 cm^{-1}出现芳环C—H面内弯曲振动峰，2879 cm^{-1}和2962 cm^{-1}出现脂肪族C—H伸缩振动峰，3116 cm^{-1}和3171 cm^{-1}处出现芳香C—H伸缩振动峰。[BMim][PF_6]过量会导致离子液体游离在体系中，这一方面可能影响D2000与UiO-66-OH的接枝，另一方面可能影响填充空腔的大小。但包覆比例为1:1时，并未出现离子液体的特征峰，说明[BMim][PF_6]全都在UiO-66-OH空腔中，因此选用包覆比为1:1的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]作为多孔液体的核心。从Fig.3(c)看出，在3381 cm^{-1}处出现聚醚胺D2000的—NH_2特征峰。UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的—OH与聚醚胺的—NH_2脱水生成亚胺键，又因为D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]在3429 cm^{-1}出现—NH特征峰，由此说明多孔液体制备成功，合成机理如Fig.3(d)所示。

如Fig.3(e)所示，D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]与UiO-66-OH@[BMim][PF_6]室温静置1 d和3个月。结果表明，3个月后D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]在乙醇溶剂中仍保持良好的分散性，但此时的UiO-66-OH@[BMim][PF_6]出现了团聚沉降现象[22]。证明聚醚胺D2000冠层的加入减弱了范德华力对UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的影响，抑制了UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的团聚，因此D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]体系具有优异的分散性和稳定性。

2.2　D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜的表征

Fig.4(a~f)为膜的表面图像，可以观察到，纯Pebax膜的表面光滑且均匀致密，无明显褶皱和缺陷。随着膜内D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]含量的逐步提高，可以观察到D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]在Pebax基质中出现团聚现象，质量分

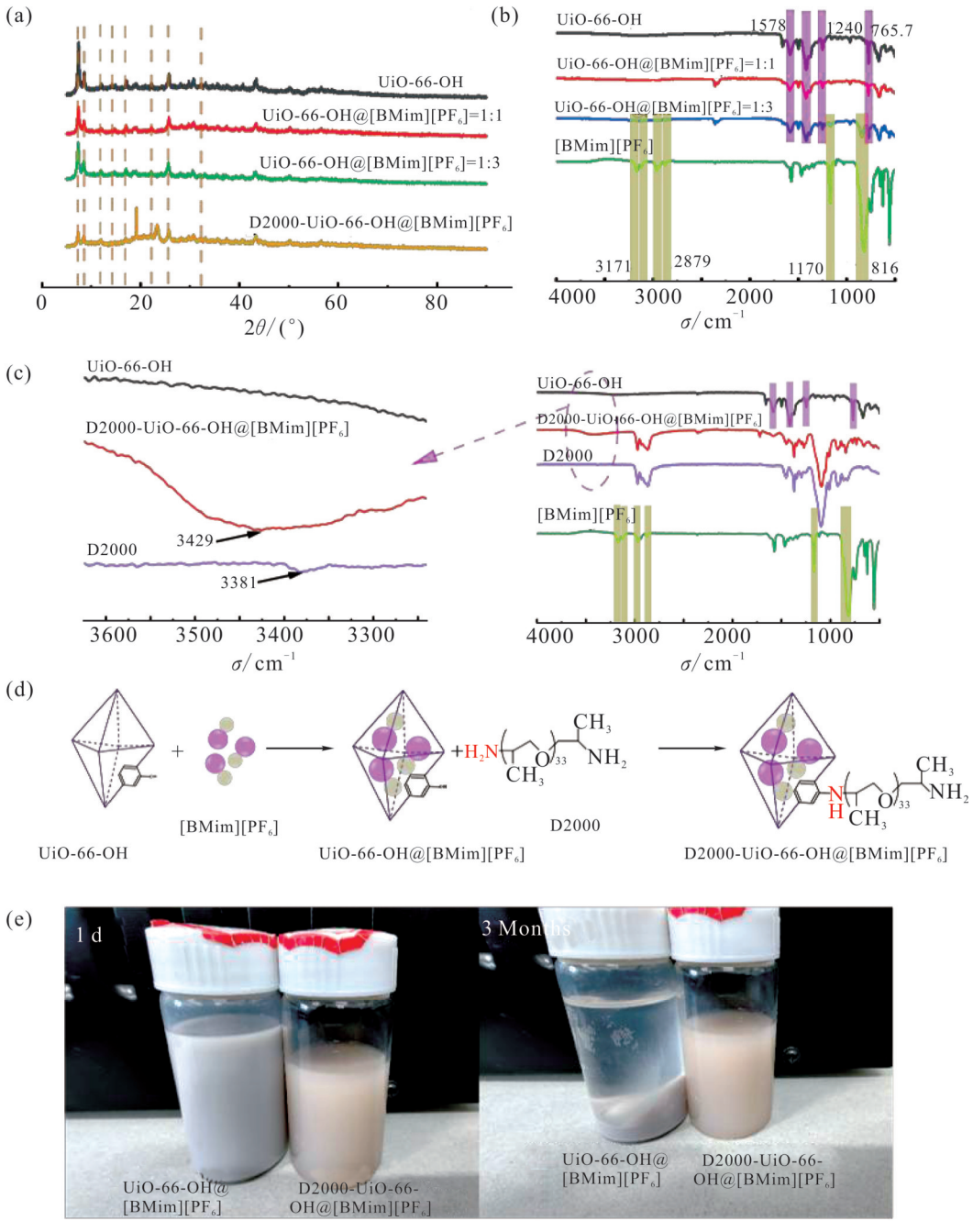


Fig. 3 (a) XRD patterns of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$]; (b) FT-IR spectra of UiO-66-OH and UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$]; (c) FT-IR spectra of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$]; (d) D2000- UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$] synthetic route; (e) UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$] (the ratio of UiO-66-OH and [BMim][PF$_6$] is 1:1) and D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$] stability at room temperature

数为4%和5%时尤为明显，此时膜表面变得粗糙，出现轻微的起伏。Fig.4(g~l)为膜的断面图像，可以观察到纯Pebax膜的断面光滑且均匀。随着膜内D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$]含量的逐步提高，D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF$_6$]/Pebax混合基质膜出现了褶皱。褶皱现象主是由膜中溶剂蒸发时链段的堆积引起的[23]。

Fig.5为MMMs的性能表征。如Fig.5(a)红外分析所示，Pebax中PEO链段的C—O—C基团的特征峰在1100 cm^{-1}处体现，PA链段的H—N—C=O基团特征峰在1639 cm^{-1}处，—N—H基团的伸缩振动及弯曲振动峰在3292 cm^{-1}和1546 cm^{-1}处，2865 cm^{-1}处的

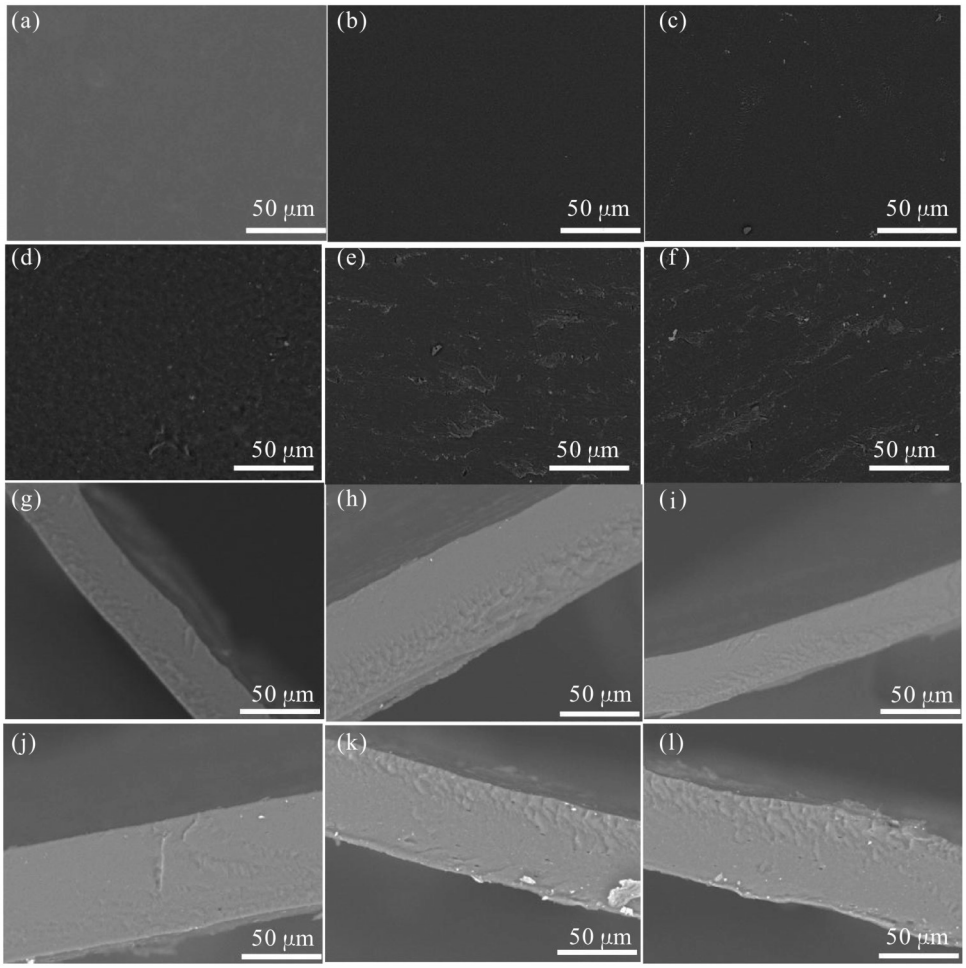


Fig. 4 SEM images of (a~f) surface and (g~l) cross-section of D2000-UiO-66-OH@[BMim] [PF_6]/Pebax MMMs with different mass fraction: (a, g) 0%; (b, h) 1%; (c, i) 2%; (d, j) 3%; (e, k) 4%; (f, l) 5%

特征峰是—CH_3的对称振动峰。随着D2000-UiO-66-OH@[BMim] [PF_6]的加入，不同浓度的D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]混合基质膜红外图谱并未表现出明显变化，未观察到新的特征吸收峰出现，同时，特征峰的峰值也没有出现明显偏移。说明D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]中的聚醚胺链段并未与Pebax中PEO或PA链段发生化学反应，D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]也没有改变聚合物有机链段的化学结构，说明多孔液体与基质的混合行为为物理共混。同时，Fig.5(a)中也并未观察到明显属于D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的特征吸收峰，可能是填料的特征峰被基质中的特征峰遮盖，从而无法明显观测到填料的特征峰。

如Fig.5(b)所示，Pebax膜的特征衍射峰为2θ=24°，对应PA中酰胺基团之间的氢键所产生强的特征衍射峰。随着D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的加入，2θ=24°处的衍射峰强度明显减弱，主要归因于两方面：一方面，D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]含量的增加使得Pebax趋向于无定型聚合物，结晶度降低；另一方面，填料的加入，其—NH_2的存在破坏了聚酰胺链段中H—N—C=O的氢键，限制了Pebax的结晶成核，进而降低了混合基质膜的结晶度。Pebax中包括聚酰胺段和聚醚段，往往会形成半结晶结构的聚合物，对于半结晶的聚合物，可以根据Bragg公式（$d=\lambda/2\sin\theta$）计算层间距(d)，随着D2000-UiO-66-OH@[BMim] [PF_6]的加入，d分别为0.3191 nm，0.3255 nm，0.3398 nm，0.3512 nm，0.374 nm和0.4053 nm，聚合物链段间的间距增大，混合基质膜的自由体积增大，预测会导致气体渗透性提高。

如Fig.5(c)所示，18 ℃和220 ℃左右的吸热峰是Pebax-1657链段中PEO和PA的相变温度。随着D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的含量增加，PEO

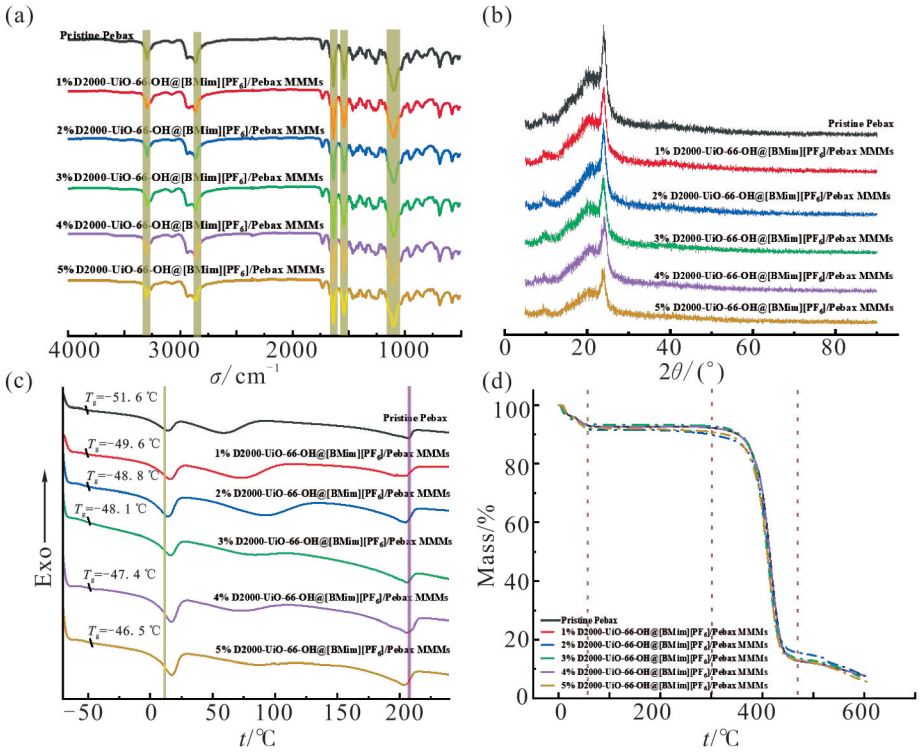


Fig. 5 (a) FT-IR, (b) XRD, (c) DSC and (d) TGA for different contents of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax MMMs

的相变温度从18 ℃提升至21 ℃，PA的相变温度从220 ℃下降至217 ℃。膜的玻璃态转变温度（T_g）也从－51.6 ℃提升至－46.5 ℃，说明D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的加入使Pebax链段的运动受到了抑制，降低了Pebax链段的流动性，导致链段的迁移率降低，刚性增强。如Fig.5(d)所示，D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜有2个热失重区间：一个是平缓的热失重区间，在70~300 ℃，主要是残留的挥发性溶剂和吸附水的蒸发；另一个是急降的热失重区间，在300~460 ℃，主要是混合基质膜内有机链段热分解导致的失重。总体而言，不同填料浓度的D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜和纯Pebax膜的热失重趋势相似，本文制备的混合基质膜在300 ℃以下具备良好的热稳定性。

2.3 气体分离性能

随着混合基质膜中D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]增加，CO_2的渗透性和CO_2/N_2选择性都呈现先上升后下降的趋势，N_2的渗透性呈现出先下降后上升的趋势，如Fig.6(a)所示。当D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]含量小于3%时，填料的加入减少了Pebax链段的堆叠和积累，减少了非选择性孔隙的生成，降低了N_2的渗透性，并且增加了链段的自由体积，Fig.5(b)XRD结果已证明。同时填料也为CO_2气体传输提供了更多通道，进而减小了CO_2在膜中的传质阻力。而且D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]的加入增加了Pebax膜中CO_2吸附活性位点的数量，促进传递能力增强，从而提高了CO_2的渗透能力。当填料含量大于3%时，填料出现团聚现象，使得非选择性孔隙增多，导致N_2的渗透性升高。同时导致有效的吸附位点减少，抑制促进传递机制，使得CO_2渗透性和CO_2/N_2选择性均降低[21]。

填料强化CO_2在膜内的传质机理如Fig.7所示。主要体现在以下3个方面，一方面，D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]中离子液体咪唑环上的N原子是一种Lewis碱，而二氧化碳是一种Lewis酸，两者之间存在Lewis酸碱作用；另一方面，聚醚胺的胺基基团是一种碱性基团，二氧化碳是酸性气体，二者能通过酸碱相互作用生成氨基甲酸盐（可逆）；再者，Pebax膜基质和聚醚胺冠层中的醚氧基团对CO_2具有较强的偶极-四极矩相互作用。因此富含胺基、醚基的D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]可以促进CO_2

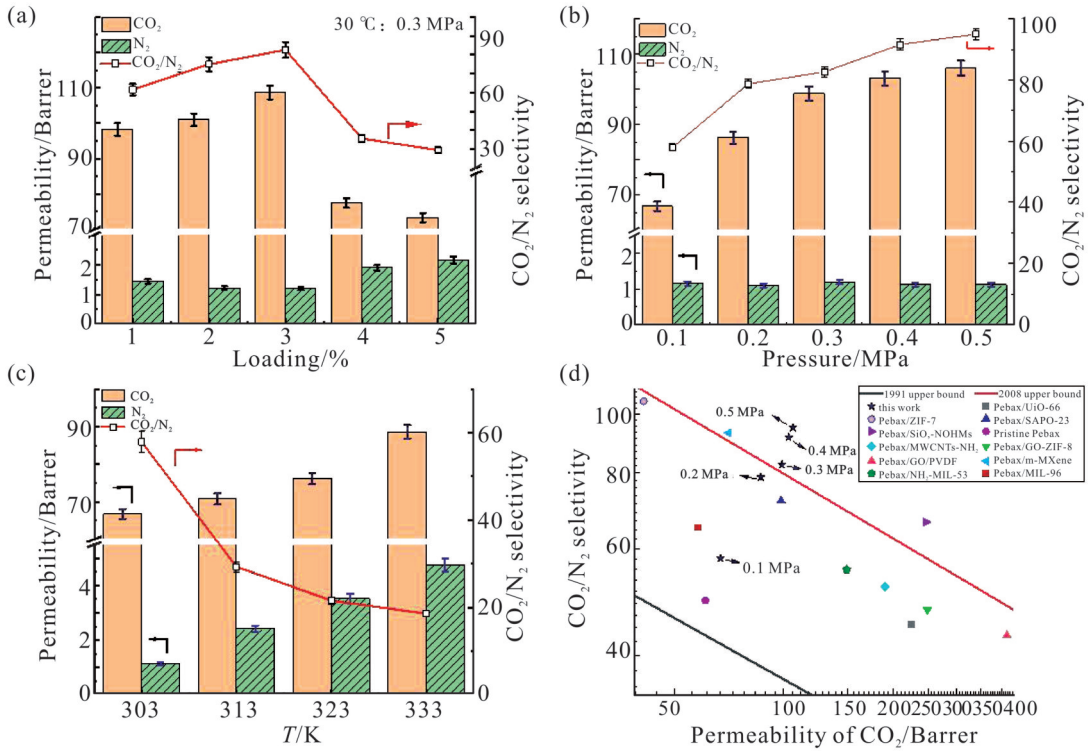


Fig. 6 (a) Influence of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6] loading on CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity (0.3 MPa); influence of (b) feed pressure and (c) temperature on CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity; (d) separation performance of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax MMMs exibited in the 2008 Robeson upper bound limit chart

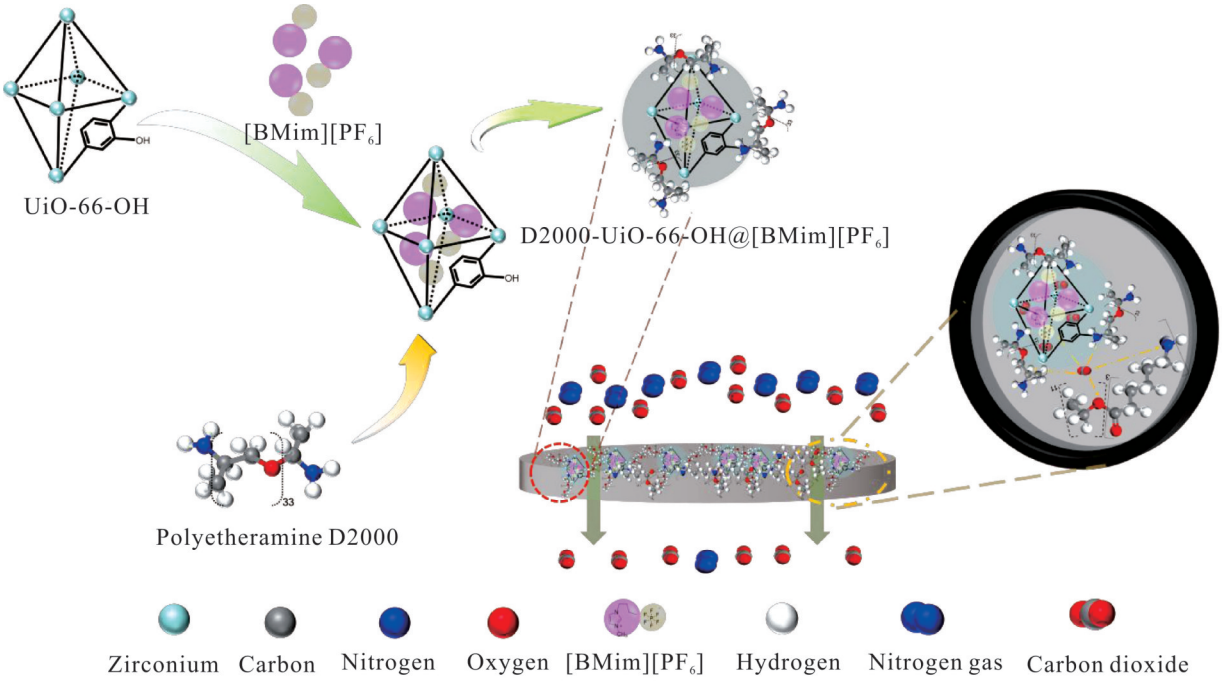


Fig. 7 Gas transmission diagram of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax MMMs

在膜内传输。

混合基质膜的气体分离能力受操作压力和操作温度的影响，故本文在不同压力，不同温度条件下，对3%浓度的D2000- UiO- 66- OH@[BMim] [PF_6]/Pebax混合基质膜进行了气体分离测试，结果如Fig.6(b)和Fig.6(c)所示。随着操作压力的升高，混合基质膜的CO_2渗透性有了显著提升，达到了105.96 Barrer，同时CO_2/N_2选择性也呈现出上升趋势，达到了94.97。随着温度从303 K增加到333 K, CO_2的渗透率增加了146.56%，N_2的渗透率急剧增加了292.56%，这可能与温度升高导致聚合物链的迁移率增加和气体分子的动能增加有关。一方面，高迁移率的聚合物链段形成了非选择性的空隙，导致CO_2/N_2选择性下降;另一方面，根据Arrhenius公式，由于N_2具有更大的活化能(CO_2: 7.67 kJ/mol；N_2:39.1 kJ/mol)，且更依赖于温度的变化，N_2的渗透率增加更明显。因此，在相同压力下，CO_2/N_2选择性随温度的升高而降低。

为了对比本文D2000- UiO- 66- OH@[BMim] [PF_6]/Pebax混合基质膜CO_2/N_2的气体分离性能，与已报道的气体分离进行对比，如Fig.6(d)所示。D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]含量达到3%时，在温度为30 ℃，压力为0.3 MPa的条件下，CO_2渗透性达到98.75 Barrer，相比于纯膜提高了63.35%，CO_2/N_2选择性达到82.63，相比纯膜提高了122.7%，突破了Robeson（2008）上限。

3 结论

以Pebax-1657为膜基质，以合成的新型多孔液体（D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]）为添加剂，制备了D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜。D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]不仅降低了CO_2传质阻力，而且提供了更多的CO_2吸附位点，实现对CO_2的促进传递。当填料含量为3%时，观察到最佳分离性能，CO_2渗透率为98.75 Barrer，选择性为82.63，与纯Pebax膜相比，CO_2渗透率提高了63.35%，CO_2/N_2选择性提高了122.7%，CO_2分离性能超过了Robeson（2008）的上限。因此制备的D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax混合基质膜具有很强的CO_2捕获潜力。

参考文献：

[1] Yang S Q, Hu T L, Chen B. Microporous metal- organic framework materials for efficient capture and separation of greenhouse gases[J]. Science China Chemistry, 2023, 66: 2181-2203.

[2] 曾一凡, 刘晓秀, 武强, 等. 双碳背景下“煤-水-热”正效协同共采理论与技术构想[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 538-550.
Zeng Y F, Liu X X, Wu Q, *et al.* Theory and technical conception of coal-water-thermal positive synergistic co-extraction under the dual carbon background[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 538-550.

[3] Wang H, Zheng W J, Yang X C. Pebax- based mixed matrix membranes derived from microporous carbon nanospheres for permeable and selective CO_2 separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119015.

[4] Wang H H, Yang X C, Dai Y. Multi- functionalized MCNs effectively improve the interfacial compatibility of mixed matrix membranes and enhance CO_2 separation performance[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125923.

[5] Azizi N, Mohammadi T, Behbahani R M. Synthesis of a Pebax-1074/ZnO nanocomposite membrane with improved CO_2 separation performance[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26: 454-465.

[6] Pan X L, Zhang J Q, Xue Q Z, *et al*. Mixed matrix membranes with excellent CO_2 capture induced by nano- carbon hybrids[J]. ChemNanoMat, 2017, 3: 560-568.

[7] Hou J P, Li X Q, Guo R L, *et al.* Mixed matrix membranes with fast and selective transport pathways for efficient CO_2 separation [J]. Nanotechnology, 2018, 29: 125706.

[8] Usman M, Iqbal N, Noor T, *et al*. Advanced strategies in metal-organic frameworks for CO_2 capture and separation[J]. Chemical Record, 2022, 22: e202100230.

[9] Huguet D D, Gual A, Garcia- Valls R, *et al.* Supported imidazolium- based ionic liquids on a polysulfone matrix for

enhanced CO_2 capture[J]. Polymers, 2022, 14: 4865.

[10] Amooghin A E, Mashhadikhan S, Sanaeepur H, *et al*. Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): a new horizon for efficient CO_2 separation[J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 222-295.

[10] Dilshad M R, Islam A, Haider B, *et al.* Effect of silica nanoparticles on carbon dioxide separation performances of PVA/PEG cross- linked membranes[J]. Chemical Papers, 2021, 75: 3131-3153.

[12] Chen S Q, Wang N Y, Zhang H D, *et al*. Ionic liquid-functionalized metal- organic frameworks/covalent- organic frameworks for CO_2 capture and conversion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63: 3443-3464.

[13] 曹明敏, 韩铖乐, 杨芳, 等. 离子液体/金属有机框架复合材料捕集分离CO_2[J]. 化工进展. 2023, 42(11): 5831-5841.
Cao M M, Han C L, Yang F, *et al*. CO_2 capture and separation by ionic liquid- metal organic framework composite materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(11): 5831-5841.

[14] Setter C J, Price M B, Conte L, *et al.* Mixed donor, phenanthroline photoactive MOFs with favourable CO_2 selectivity [J]. Chemical Communications, 2020, 56: 13377-13380.

[15] Wang J, Xie D, Zhang Z, *et al*. Efficient adsorption separation of acetylene and ethylene via supported ionic liquid on metal-organic framework[J]. Aiche Journal, 2017, 63: 2165-2175.

[16] Lu J, Zhang X, Xu L, *et al*. Preparation of amino-functional UiO-66/PIMs mixed matrix membranes with [bmim][Tf_2N] as regulator for enhanced gas separation[J]. Membranes, 2021, 11: 35.

[17] O'reilly N, Giri N, James S. Porous liquids[J]. Chemistry, 2007, 13: 3020-3025.

[18] Giri N, Popolo M G D, Melaugh G, *et al*. Liquids with permanent porosity[J]. Nature International Weekly Journal of Science, 2015, 527: 216-220.

[19] Deng Z, Ying W, Gong K, *et al.* Facilitate gas transport through metal-organic polyhedra constructed porous liquid membrane[J]. Small, 2020, 16: 1907016.

[20] Zhao X M, Yuan Y H, Li P P. A polyether amine modified metal organic framework enhanced the CO_2 adsorption capacity of room temperature porous liquids[J]. Chemical Communications, 2019, 55: 13179.

[21] Wang S, Song L L, Liu S K, *et al*. Metal- organic framework nanoparticles as a free radical scavenger improving the stability of epoxy under high dose gamma irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 207: 110231.

[22] Missana T, Adell A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2000, 230: 150-156.

[23] Wang H, Zheng W J, Yang X C, *et al*. Pebax-based mixed matrix membranes derived from microporous carbon nanospheres for permeable and selective CO_2 separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119015.

Preparation and CO_2 Separation Property of Pebax Mixed Matrix Membranes with Encapsulated Ionic Liquid Hydroxy-Zirconium Organic Framework Modified with Polyetheramine

Chengpeng Zhang, Hongjing Liu, Wei Zhao, Xu Zhao, Meiling Shi, Tao Xue, Xiaochun Jing, Zhao Li
(*School of Petrochemcial Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China*)

ABSTRACT: A new porous liquid (D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]) was synthesized with zirconium based organic framework (UiO-66-OH), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMim][PF_6]) and polyetheramine D2000. D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax mixed matrix membranes (MMMs) were prepared to separate CO_2 gas. FT-IR, TGA, DSC and SEM were used to characterize the properties of D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6] and MMMs, and the gas separation performance of the MMMs was measured. The results show that UiO-66-OH@[BMim][PF_6] with different ratios have the same morphology as UiO-66-OH. Polyetheramine D2000 was grafted on the surface of UiO-66-OH@[BMim][PF_6], which effectively hindered the agglomeration of fillers in the MMMs. At the same time, the functional groups (amino and ether groups) contained in D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6] also increase the active sites for CO_2 adsorption of the MMMs, and realize the facilitate transport of CO_2. Compared with pure Pebax membrane, the 3% D2000-UiO-66-OH@[BMim][PF_6]/Pebax MMM shows a permeability of 98.75 Bareer and a selective CO_2/N_2 ratio of 82.63. The permeability is 63.35% higher than that of the pure membrane, and the selectivity is 122.7% higher than that of the pure membrane, surpassing the 2008 Robeson upper bound.

Keywords: polyetheramine; metal-organic framework; mixed matrix membrane; ionic liquid; CO_2 separation