

# UiO-66-NH<sub>2</sub>/聚醚酰亚胺中空纤维膜的制备及其用于CO<sub>2</sub>分离的研究

朱海山<sup>1\*</sup>, 刘向东<sup>1</sup>, 郑海敏<sup>1</sup>, 何明<sup>2</sup>, 段翠佳<sup>2</sup>, 陈赞<sup>2</sup>

(1. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028;

2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

**摘要:**以高比表面积、纳米尺寸的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 作分散相, 以聚醚酰亚胺 (PEI) 作连续相, 通过干-湿相转化纺丝法分别制备了 PEI 和 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维气体分离膜。通过 FT-IR、XRD、SEM 等研究了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对中空纤维膜结构和性能的影响。结果表明, UiO-66-NH<sub>2</sub> 的引入使中空纤维膜过渡层结构从树枝状结构变为泡孔状结构; 在 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维膜的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性与 PEI 中空纤维膜相比基本保持不变的情况下, UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维膜的 CO<sub>2</sub> 渗透通量从 8.09 GPU 提升到 32.09 GPU。

**关键词:** UiO-66-NH<sub>2</sub>; 聚醚酰亚胺; 中空纤维混合基质膜; CO<sub>2</sub> 分离

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0194-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.034

## Preparation of UiO-66-NH<sub>2</sub>/polyetherimide hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> separation

ZHU Hai-shan<sup>1\*</sup>, LIU Xiang-dong<sup>1</sup>, ZHENG Hai-min<sup>1</sup>, HE Ming<sup>2</sup>, DUAN Cui-jia<sup>2</sup>, CHEN Zan<sup>2</sup>

(1. CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China;

2. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

**Abstract:** PEI membrane and UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI hollow fiber gas separation membrane are respectively prepared via a dry-wet conversion spinning method with polyetherimide (PEI) as continuous phase and high specific surface area, nano-size UiO-66-NH<sub>2</sub> as the dispersed phase. The effects of UiO-66-NH<sub>2</sub> on the structure and properties of hollow fiber membranes are studied by means of FT-IR, XRD and SEM. It is shown that the transition layer structure of the hollow fiber membrane changes from dendritic structure to bubble-like structure due to the addition of UiO-66-NH<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> permeance of UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI hollow fiber membrane increases from 8.09 GPU to 32.09 GPU while the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI hollow fiber membrane remains basically the same as that of PEI hollow fiber membrane.

**Key words:** UiO-66-NH<sub>2</sub>; polyether imide; hollow fiber mixed matrix membrane; CO<sub>2</sub> separation

随着世界人口的增长和经济的快速发展, 人类工业活动过程中每年会排放出大量的 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 直接排放到空气中会使温室效应增强<sup>[1]</sup>, 引发全球气候变化。据统计, 全球 CO<sub>2</sub> 排放量稳步上升, CO<sub>2</sub> 体积分数已达到 411 μL/L<sup>[2]</sup>。因此, 许多国家都制定了越来越严格的法规和法律来限制 CO<sub>2</sub> 的排放, 以确保化石能源的可持续消费, 同时很多国家通过使用光能、风能和潮汐能等清洁能源来降低 CO<sub>2</sub> 的排放。我国也出台了很低碳环保政策, 2020 年底国家提出 2030 年碳达峰、2060 年碳中和的目标。因此, 为了解决这一问题, 迫切需要切实可行的 CO<sub>2</sub> 分离和捕集方案。

膜分离技术由于操作简单、适用范围广、分离过

程和设备简单等优点, 是未来最具发展前途的“绿色技术”之一。聚合物膜因成本低、易获取而被广泛应用于 CO<sub>2</sub> 捕获。目前, 聚合物膜气体渗透性和选择性之间的相互制约关系 (Trade-off 效应) 依然是聚合物膜中的关键科学技术问题。基于此, 许多学者将多孔材料 GO、COFs、MOFs 等引入聚合物中制备混合基质膜, 在保持聚合物膜优势的同时提高膜的气体分离性能。MOFs 材料中 UiO-66-NH<sub>2</sub> 是典型的一类稳定性较好的 MOFs 材料, 是制备混合基质膜较理想的一种材料之一<sup>[3]</sup>。如 Ahmad 等<sup>[4]</sup>将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 作为填料, 聚醚酰亚胺 6FDA-DAM 为聚合物基质, 采用溶剂浇铸法制备了混合基质膜并研究了其气体分离性能, 其中 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的负载

收稿日期: 2023-09-13; 修回日期: 2024-03-06

作者简介: 朱海山 (1977-), 男, 大学, 教授级高级工程师, 主要从事海洋工程技术研究设计和管理, 通讯联系人, zhuhs@enooc.com.cn。

量为 16% 时气体分离性能达到最优 ( $p_{\text{CO}_2} = 1\ 223$  Barrer,  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 30$ ), 比 6FDA-DAM 的气体分离性能 ( $p_{\text{CO}_2} = 997$  Barrer,  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 29$ ) 要好。Zhang 等<sup>[5]</sup> 将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 引入到纤维素中制备了混合基质膜用于 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离, 由于纤维素上的羧基和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上的 -NH<sub>2</sub> 存在酸碱相互作用和静电力, 使得两者的相容性特别好。Ahmad 等<sup>[6]</sup> 进一步研究了以 UiO-66 及其衍生物 UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-COOH 为填料和 6FDA-DAM 为聚合物基质制备的混合基质膜的气体分离性能, 得出 6FDA-DAM Zr-MOF MMMs 在天然气脱硫中具有较大的应用潜力, 在相关工艺条件下具有良好的气体分离性能和稳定性。UiO-66-NH<sub>2</sub> 的引入有助于提高聚合物膜材料 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 气体本征渗透分离性能。

商业气体分离膜产品为获得高气体渗透通量, 通常采用平板或中空纤维非对称结构, 其中中空纤维膜有效膜面积可以达到 10 000 m<sup>2</sup><sup>[7-13]</sup>, 是气体分离膜一种主流结构形式。混合基质中空纤维膜较致密平板膜制备难度大, 不仅要求分散相粒径足够小以防止表皮缺陷, 并且分散相在水及 NMP、乙醇、正己烷等有机溶剂中的稳定性要好, 还需要通过调节纺丝液组成、干纺距离、纺丝液流速、芯液流速、纺丝温度、绕卷速度等参数制备超薄、致密的混合基质中空纤维膜。Xu 等<sup>[14]</sup> 还将纳米级的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 引入到 6FDA-HAB/DABA 中用于渗透汽化, 进一步将微量 (0.4%) 的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 引入到三乙酸纤维素中作为外层致密选择层<sup>[15]</sup>, Ultem<sup>®</sup> 作为支撑层, 利用干-湿相转化纺丝法制备出了高性能非均质双层中空纤维膜用于乙醇渗透蒸发脱水。关于 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维气体分离膜的研究鲜有报道。因此, 笔者通过合成纳米尺寸的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 为分散相、PEI 为基质材料, 采用干-湿相转化纺丝工艺制备 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维气体分离膜, 并考察 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对中空纤维膜结构、形貌以及气体分离性能等的影响。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

聚醚酰亚胺 (PEI), GE Plastics 公司生产; 2-氨基对苯二甲酸、ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, 天津市裕达科技有限公司生产。

### 1.2 仪器与试剂

甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、对苯二甲醛、二氧化碳、氮气。

## 2 实验部分

### 2.1 分散相 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的合成

将 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (1.6 g, 5 mmol) 和 2-氨基对苯二甲酸 (0.873 g, 4.8 mmol) 加入到装有 30 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的三口烧瓶中, 先室温搅拌 5 min, 然后加入甲酸 (15 mL, 397.5 mmol), 在油浴中 140℃ 下回流搅拌 2 h, 产物经离心处理, 并用 DMF 和丙酮分别洗涤 3 次, 60℃ 干燥 24 h<sup>[16-17]</sup>。UiO-66-NH<sub>2</sub> 的合成路线如图 1 所示。

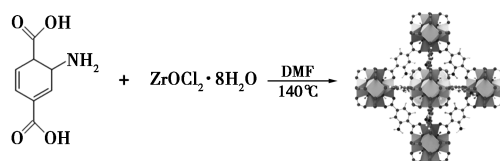


图 1 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的合成路线

### 2.2 中空纤维膜的制备

PEI 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 使用前需要在鼓风干燥烘箱中分别于 150℃ 和 100℃ 高温下干燥 24 h 以上, 之后逐渐降至室温。将所需的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 加入三口烧瓶中, 加入所需的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 机械搅拌 1 h, 超声 30 min 使其分散均匀, 之后在 60℃ 下分批 (间隔 3 h) 加入所需的聚醚酰亚胺, 加完之后机械搅拌 6 h 直到其完全溶解, 在 40℃ 以下, 用恒压滴液漏斗将所需的乙醇 (EtOH) 逐滴加入到聚合物和填料的混合溶液中, 最好滴加的乙醇溶解之后再滴加, 以便让其充分溶解, 之后搅拌 12 h 使其混合形成均一的溶液。

采用干-湿相转化纺丝法制备中空纤维膜, 纺丝设备如图 2 所示。

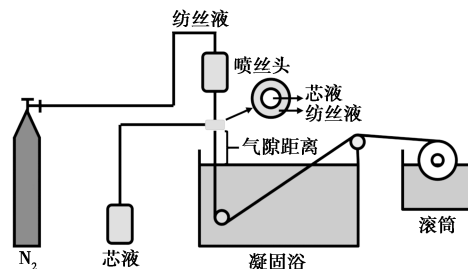


图 2 中空纤维膜的制备流程

具体纺丝过程如下: 将配制好的纺丝液倒入纺丝罐中, 抽真空静止脱泡 24 h 以上。设置纺丝温度为 60℃、氮气压力为 0.3 MPa, 待温度稳定后, 先打开芯液泵, 芯液从喷丝头流出后再打开料液泵, 此时让纺丝液在压力作用下和芯液一起从喷丝头挤出,

进入凝固浴(水),通过绕卷轮进行收集,将收集的膜丝用刀片切断,立刻放入新鲜的水中,防止其干燥影响膜丝结构和性能,纺丝结束后,先关料液泵,再关芯液泵,以防止喷丝头堵塞。具体纺丝条件如表 1 所示。

表 1 聚醚酰亚胺/UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜  
纺丝条件

纺丝条件	纺丝参数
纺丝液流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	3
芯液流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	1
气隙距离/cm	0.5
绕卷速度/(m·min <sup>-1</sup> )	14.4
纺丝液温度/℃	60
喷丝头温度/℃	60
凝固浴温度/℃	18

中空纤维膜先在自来水中浸泡 24 h 以除去残余的 NMP,因为有残余溶剂会恶化中空纤维膜,产生更多的缺陷。24 h 之后浸泡在装有乙醇的盆中进行溶剂交换,以除去多余的水,在新鲜的乙醇中连续浸泡 3 次,每次 30 min,用乙醇浸泡完之后放在正己烷中进行溶剂交换以除去多余的乙醇。在新鲜的正己烷中连续浸泡 3 次,每次 30 min<sup>[18]</sup>,最后将中空纤维膜取出,等正己烷挥发之后,放在鼓风干燥箱中 70℃ 干燥 3~5 h。

采用 Sylgard<sup>®</sup> 184 硅橡胶弹性体对中空纤维膜致密皮肤层的缺陷进行弥补<sup>[7]</sup>,Sylgard<sup>®</sup> 184 硅橡胶弹性体包含基本组分 A 和固化剂 B,配制成 3% 的 Sylgard<sup>®</sup> 184 硅橡胶弹性体溶液,然后把制备好的膜组件完全浸入到溶液中浸泡 30 min,之后在鼓风干燥箱中 70℃ 处理 3~5 h,使其固化形成硅橡胶弹性体。

### 3 表征与测试

#### 3.1 分析表征

利用德国 Bruker 公司生产的 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的化学结构,光谱范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。利用日本日立公司生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜观测膜的断面及表面形貌。利用 Perkin-Elmer TG/DTA 型热重/差热分析仪对膜材料的热稳定性进行分析,氮气,温度范围 50~800℃,升温速率为 10℃/min。

#### 3.2 中空纤维膜气体分离性能测试

采用自制的中空纤维膜气体评价装置进行气体

分离性能测试,装置示意图如图 3 所示。

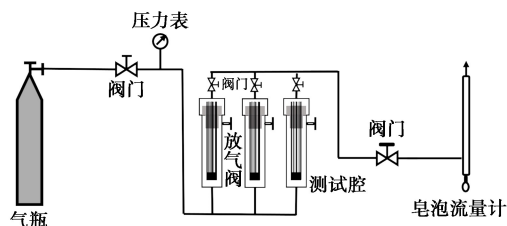


图 3 中空纤维膜气体渗透测试装置示意图

选取 15 根 40 cm 左右长度的膜丝,装入铝制的铸膜头,用环氧树脂进行浇灌密封,组装成小型膜组件。在 35℃、0.5 MPa 条件下测试 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 的渗透通量。气体 *i* 通过中空纤维膜的渗透通量及气体 *i* 和 *j* 的分离系数计算式分别为:

$$P/L = Q/(\Delta PA) = Q/(n\pi D l \Delta P) \quad (1)$$

$$\alpha_{ij} = (P/L)_i / (P/L)_j \quad (2)$$

式中: $P/L$  为渗透通量, GPU, [1 GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>2</sup>·s·cmHg)];  $L$  为中空纤维膜致密层厚度, cm;  $n$  为中空纤维膜根数;  $l$  为中空纤维膜的有效长度, cm;  $D$  为中空纤维膜的外径, cm;  $Q$  为气体流量, cm<sup>3</sup>(STP)/s;  $\Delta P$  为气体通过中空纤维膜内外两端的压差, cmHg;  $i$  和  $j$  代表测试气体,  $\alpha$  为气体 *i* 和 *j* 的分离系数。

## 4 结果与讨论

### 4.1 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的结构特征

在选择分散相制备混合基质中空纤维膜时,不仅要考虑分散相对气体分子的吸附性能,还要考虑分散相的颗粒大小,这对于制备混合基质中空纤维膜至关重要。如果分散相颗粒太大会造成中空纤维膜皮层缺陷,甚至造成喷丝头的堵塞。因此,通过 SEM 和纳米粒度仪来分析 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的颗粒大小。UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 SEM 图如图 4 所示。

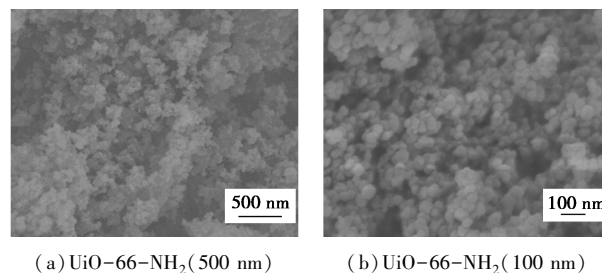


图 4 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 SEM 图

从图 4 中可以看出,UiO-66-NH<sub>2</sub> 的形貌为球形颗粒,其粒径大约在 50~80 nm 之间。

纳米粒度仪是测量纳米颗粒粒径分布的一种有

效方法。为了进一步验证 UiO-66-NH<sub>2</sub> 粒径大小,进行了 DLS 测试,结果如表 2 所示。

表 2 UiO-66-NH<sub>2</sub> DLS 尺寸分布表

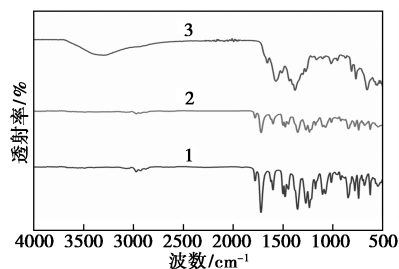
参数	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
粒径/nm	16.9	46.2	92

从表 2 中可以看出,UiO-66-NH<sub>2</sub> 的  $D_{50}$  分别为 46.2 nm,说明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的平均粒径为 46.2 nm,与 SEM 的测试结果一致。

## 4.2 中空纤维膜的结构和形貌特征

### 4.2.1 FT-IR 分析

UiO-66-NH<sub>2</sub>、PEI 中空纤维膜、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的红外光谱图如图 5 所示。



1—PEI;2—PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub>;3—UiO-66-NH<sub>2</sub>

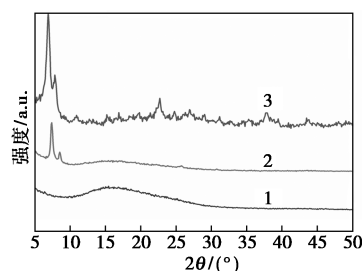
图 5 PEI、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的红外光谱图

从图 5 中可以看出,UiO-66-NH<sub>2</sub> 结构中的—NH<sub>2</sub> 特征谱带中,在 3 430 cm<sup>-1</sup>和 3 320 cm<sup>-1</sup>附近发现对称和不对称 N—H 伸缩振动峰,芳香胺中独特的 C—N 结构的剪切伸缩出现在 1 265 cm<sup>-1</sup>,吸收谱图中的 N—H 剪切伸缩振动出现在 1 581 cm<sup>-1</sup>。1 780、1 720 cm<sup>-1</sup>和 1 355 cm<sup>-1</sup>处的特征峰分别对应于 PEI 中酰亚胺基团中的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和亚胺基上的 C—N 伸缩振动峰。加入 10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 后没有出现新的峰,说明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 与 PEI 之间没有化学相互作用。

### 4.2.2 XRD 分析

PEI 中空纤维膜、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 XRD 谱图如图 6 所示。从图 6 中可以得到,聚醚酰亚胺膜在 2 $\theta$  为 15~20°范围内出现了 1 个宽峰,这是由其无定型结构引起的。对比于 UiO-66-NH<sub>2</sub>、PEI 中空纤维膜,PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜在 2 $\theta$  为 6.94、8.02°处出现了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的特征衍射峰,分别与(111)、(002)晶面相对应<sup>[20]</sup>,说明 UiO-

66-NH<sub>2</sub> 颗粒在采用干湿纺丝法制备中空纤维混合基质膜的过程中稳定存在,晶体结构保持完整。

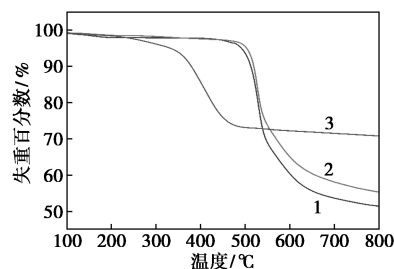


1—PEI;2—PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub>;3—UiO-66-NH<sub>2</sub>

图 6 PEI、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图

### 4.2.3 热重分析

PEI 中空纤维膜、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的热重曲线如图 7 所示。



1—PEI;2—PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub>;3—UiO-66-NH<sub>2</sub>

图 7 PEI、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 TGA 曲线

从图 7 中可以看出,对于 UiO-66-NH<sub>2</sub>,在 100~350℃范围内主要是自由水或者溶剂的损失,350~500℃范围内是其主失重阶段,UiO-66-NH<sub>2</sub> 发生显著的分解;对于 PEI 中空纤维膜,在 100~200℃范围内主要是自由水或者残留在聚合物骨架中溶剂的损失,在 350~450℃范围内是其主失重阶段,主要是聚醚酰亚胺骨架中芳香族结构的炭化和热解,当温度超过 450℃时,碳物质发生显著的分解,导致进一步的质量损失;对于 PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜,在 100~200℃范围内主要是自由水或者残留在聚合物骨架和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 孔道中溶剂的损失,在 350℃时开始有微量的质量损失,主要是 UiO-66-NH<sub>2</sub> 发生分解,在 500~550℃范围内失重最显著,是聚醚酰亚胺骨架中芳香族结构的炭化和热解<sup>[21]</sup>。

### 4.2.4 SEM 分析

PEI 中空纤维膜和 PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 的

SEM 图如图 8 所示。

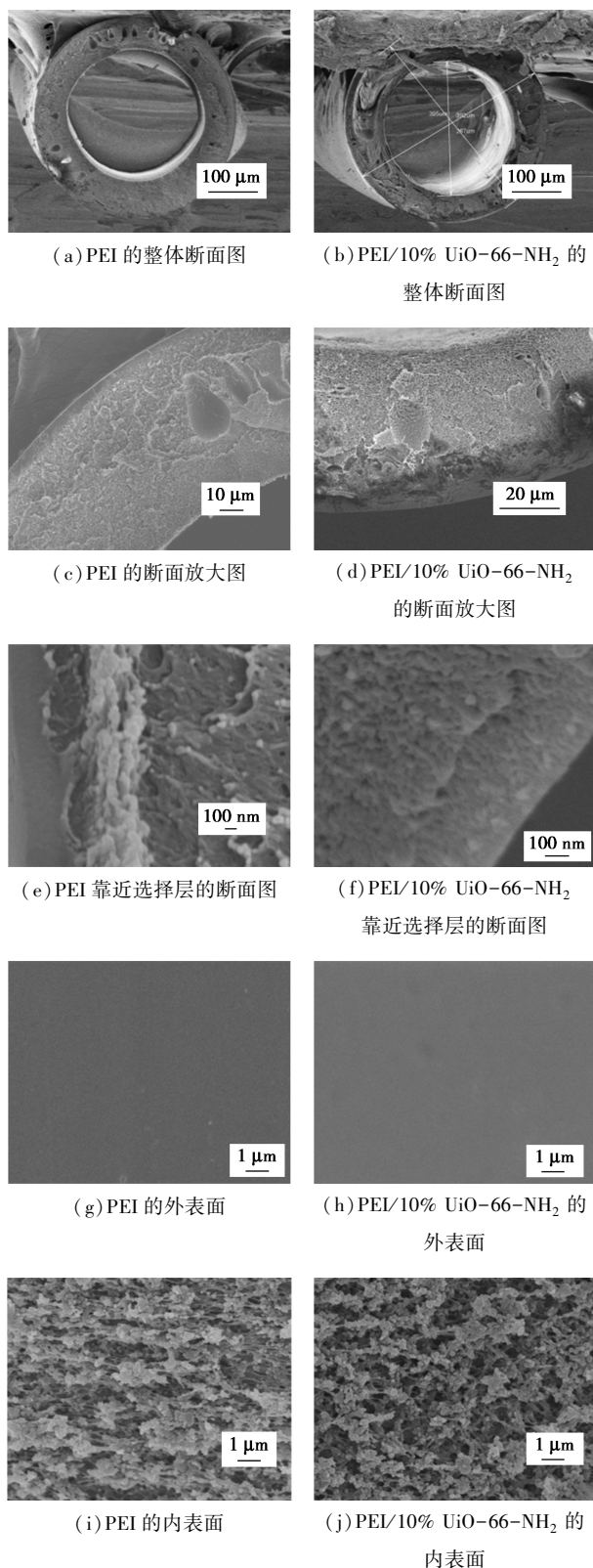


图 8 PEI、PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的 SEM 图

从图 8(a)、图 8(b) 中可以看出,中空纤维膜呈现出典型的非对称气体分离膜结构,由致密外皮层

和多孔支撑层两部分组成,多孔支撑层中含有海绵状结构和指状孔结构;从图 8(c)、图 8(d) 中可以看出,PEI 中空纤维膜和 10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的界面中都有一些指状孔;从图 8(e)、图 8(f) 中可以看出,UiO-66-NH<sub>2</sub> 均匀分布在靠近致密皮层的区域,保留了纳米小球的形貌,PEI 中空纤维膜的致密层厚度约为 200 nm,但致密层内侧存在较为明显的过渡层,聚合物呈径向树枝状分布,且树枝间隙较小,这会对气体产生较大的阻力。加入 UiO-66-NH<sub>2</sub> 以后,中空纤维膜的过渡层成泡孔状结构,其平均孔径为 24~35 nm,这种孔结构对气体产生的阻力较小;从图 8(g)、图 8(h) 中可以看到,PEI 中空纤维膜和 PEI/UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的外表面光滑致密,没有明显缺陷;从图 8(i)、图 8(j) 中可以看出,PEI 中空纤维膜和 PEI/UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的内表面是多孔结构,此结构便于气体传输,且 PEI/UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的内表面结构明显比 PEI 中空纤维膜更加疏松且多孔。

### 4.3 中空纤维膜的气体分离性能

PEI 中空纤维膜和 PEI/UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜的气体渗透速率和选择系数如表 3 所示。

表 3 PEI 中空纤维膜和中空纤维混合基质膜的气体渗透速率和选择系数

膜	气体渗透速率/GPU		CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 的选择系数
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
PEI	8.09	0.56	15.19
10% UiO-66-NH <sub>2</sub>	32.09	2.17	15.63

注:测试温度为 35℃,测试压力为 0.5 MPa。

从表 3 中可以看出,中空纤维混合基质膜与 PEI 基膜相比,在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性基本保持不变的情况下,中空纤维混合基质膜的 CO<sub>2</sub> 渗透速率有很大的提升,从 8.09 GPU 提升到 32.09 GPU,提升了将近 4 倍。气体渗透通量增加比例明显高于混合基质平板膜。原因是除混合基质膜材料本征气体渗透系数增加的因素,中空纤维膜孔结构变化是导致气体渗透通量显著增加的主要因素<sup>[22]</sup>。本征 PEI/10% UiO-66-NH<sub>2</sub> 中空纤维混合基质膜 CO<sub>2</sub> 渗透速率的提升主要是因为 UiO-66-NH<sub>2</sub> 自身为一种多孔材料,拥有较高的比表面积,为气体的传输构建了通道,加快了 CO<sub>2</sub> 的运输,从而使 CO<sub>2</sub> 的渗透速率提升;另一方面加入 UiO-66-NH<sub>2</sub> 后,中空纤维

膜的过渡层为泡孔状结构,其平均孔径在 24~35 nm 左右,这种孔结构对 CO<sub>2</sub> 的传输阻力小,因此使 CO<sub>2</sub> 的渗透速率有了很大的提升。

## 5 结论

将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 金属有机框架材料引入 PEI 基质中成功制备了 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维混合基质气体分离膜。UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有纳米尺度结构,在中空纤维混合基质膜中具有良好的分散性,同时,UiO-66-NH<sub>2</sub> 的加入使中空纤维膜的过渡层由树枝状的过渡层结构转变为泡孔状的结构,这种结构减小了气体的传输阻力,从而促进 CO<sub>2</sub> 传递。当 UiO-66-NH<sub>2</sub> 负载 10% 时,UiO-66-NH<sub>2</sub>/PEI 中空纤维混合基质气体分离膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 渗透通量分别为 32.09、2.17 GPU,选择性为 15.63。与 PEI 基质中空纤维膜相比,混合基质中空纤维膜在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性基本保持不变的情况下,CO<sub>2</sub> 气体渗透通量增加了约 4 倍。因此,通过引入 UiO-66-NH<sub>2</sub>,在中空纤维膜中构建 CO<sub>2</sub> 传递通道是提高中空纤维混合基质膜 CO<sub>2</sub> 分离性能的有效方法。

## 参考文献

- [1] Allen M R, Frame D J, Huntingford C, *et al.* Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne [J]. *Nature*, 2009, 458(7242): 1163–1166.
- [2] Zhang Z E, Pan S Y, Li H, *et al.* Recent advances in carbon dioxide utilization [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2020, 125: 1–17.
- [3] Cmarik G E, Kim M, Cohen S M, *et al.* Tuning the adsorption properties of UiO-66 via ligand functionalization [J]. *Langmuir*, 2012, 28(44): 15606–15613.
- [4] Ahmad M Z, Navarro M, Lhotka M, *et al.* Enhanced gas separation performance of 6FDA-DAM based mixed matrix membranes by incorporating MOF UiO-66 and its derivatives [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 558: 64–77.
- [5] Zhang X F, Feng Y, Wang Z, *et al.* Fabrication of cellulose nanofibrils/UiO-66-NH<sub>2</sub> composite membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 568: 10–16.
- [6] Ahmad M Z, Peters T A, Konnertz N M, *et al.* High-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 1–10.
- [7] Etxebarria-Benavides M, Karvan O, Kapteijn F, *et al.* Fabrication of defect-free P84<sup>®</sup> polyimide hollow fiber for gas separation: Pathway to formation of optimized structure [J]. *Membranes*, 2019, 10(1): 1–15.
- [8] Li Y, Chung T, Huang Z, *et al.* Dual-layer polyethersulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES-zeolite beta mixed matrix dense-selective layer for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 277(1/2): 28–37.
- [9] Miller S J, Munson C L, Kulkarni S S, *et al.* Purification of *p*-xylene using composite mixed matrix membranes: US6500233 [P]. 2000–10–26.
- [10] Ekiner O M, Kulkarni S S. Process for making hollow fiber mixed matrix membranes; US6663805 [P]. 2003–07–28.
- [11] Koros W J, Wallace D, Wind J D, *et al.* Crosslinked and crosslinkable hollow fiber membrane and method of making same; US20030221559 [P]. 2002–12–19.
- [12] Husain S, Koros W J. Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 288(1/2): 195–207.
- [13] Rafizah W A W, Ismail A F. Effect of carbon molecular sieve sizing with poly(vinyl pyrrolidone) K-15 on carbon molecular sieve-poly-sulfone mixed matrix membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307(1): 53–61.
- [14] Xu Y M, Japip S, Chung T S. Mixed matrix membranes with nano-sized functional UiO-66-type MOFs embedded in 6FDA-HAB/DABA polyimide for dehydration of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alcohols via pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 217–226.
- [15] Xu Y M, Japip S, Chung T S. UiO-66-NH<sub>2</sub> incorporated dual-layer hollow fibers made by immiscibility induced phase separation (I2PS) process for ethanol dehydration via pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 1–12.
- [16] 刘冰, 姚杰, 李丹, 等. [bmim][Tf<sub>2</sub>N]@UiO-66-NH<sub>2</sub>/聚醚酰亚胺混合基质膜的制备及气体分离性能 [J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(2): 14–22.
- [17] Liu B, Li D, Yao J, *et al.* Improved CO<sub>2</sub> separation performance and interfacial affinity of mixed matrix membrane by incorporating UiO-66-PEI@[bmim][Tf<sub>2</sub>N] particles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116519.
- [18] Park H C, Moon Y S, Rhee H W, *et al.* Effect of solvent exchange on the morphology of asymmetric membranes [M]. *America. Membrane Formation and Modification*, 1999, 744: 110–124.
- [19] Chavan S M, Shearer G C, Svelle S, *et al.* Synthesis and characterization of amine-functionalized mixed-ligand metal-organic frameworks of UiO-66 topology [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(18): 9509–9515.
- [20] Wu X, Tian Z, Wang S, *et al.* Mixed matrix membranes comprising polymers of intrinsic microporosity and covalent organic framework for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 528: 273–283.
- [21] Ahmad M Z, Navarro M, Lhotka M, *et al.* Enhanced gas separation performance of 6FDA-DAM based mixed matrix membranes by incorporating MOF UiO-66 and its derivatives [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 558(15): 64–77.
- [22] Ahmad M Z, Thijs A, Konnertz, Nora M Visser, *et al.* Separation, technology P. High-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115–858. ■