

IL 调控 ZIF-8 孔道用于混合基质膜 CO₂/CH₄ 分离研究

郭 昂*, 吕臣贞, 刘陶陶, 李 英

(河南科技学院化学化工学院, 河南 新乡 453003)

摘要:为开发高性能 CO₂/CH₄ 分离混合基质膜, 离子液体@金属有机骨架(IL@MOF)复合材料的制备已成为研究热点。以二氯甲烷为活化介质, 采用“活化-浸渍”法制备不同[BMIM][BF₄]负载量的 IL@ZIF-8 复合材料, 并将其作为填料掺入聚砜(PSF)基质制备混合基质膜, 系统探究填充颗粒的结构特性及其对膜 CO₂/CH₄ 分离性能的影响。研究表明离子液体可稳定负载于 ZIF-8 的方钠石(SOD)笼内, 且 IL@ZIF-8 填料在 PSF 基质中分散均匀、界面相容性良好。IL 负载量为 2.64、填料含量 10% 的 IL@ZIF-8/PSF-2 膜表现出最优分离性能: 与纯 PSF 膜相比 CO₂ 渗透性提升 56%, 达到 15.09 Barrer; CO₂/CH₄ 分离选择性提升 52%, 达到 42.5。吸附扩散机理研究表明 IL@ZIF-8 填料的选择性吸附与扩散筛分产生的协同效应, 是混合基质膜分离性能提升的核心机制。

关键词:混合基质膜; 离子液体; 金属有机骨架材料; 气体分离

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0138-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.024

ZIF-8 pores confined by ionic liquids for mixed matrix membranes in CO₂/CH₄ gas separation research

GUO Ang*, LV Chen-zhen, LIU Tao-tao, LI Ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology,
Xinxiang 453003, China)

Abstract: The development of high-performance CO₂/CH₄ separation mixed matrix membranes has positioned the preparation of ionic liquid@metal-organic framework (IL@MOF) composites as a prominent area of research. Utilizing dichloromethane as the activation medium, IL@ZIF-8 composite materials with varying loading of [BMIM][BF₄] were synthesized via the “activation-impregnation” method. These composites were incorporated as fillers into polysulfone (PSF) to fabricate mixed matrix membranes. A systematic investigation was conducted to assess the structural characteristics of the filled particles and their influence on the CO₂/CH₄ separation performance of the membranes. Findings indicate that ionic liquids can be stably incorporated within the ZIF-8 sodalite (SOD) cage, resulting in the uniform dispersion of the IL@ZIF-8 filler within the PSF matrix and demonstrating favorable interfacial compatibility. The IL@ZIF-8/PSF-2 membrane, featuring an IL loading of 2.64 and a filler content of 10%, exhibited optimal separation performance: CO₂ permeability increased by 56% compared to the pure PSF membrane, achieving 15.09 Barrer, while the CO₂/CH₄ separation selectivity improved by 52% to 42.5. Research into the adsorption and diffusion mechanisms suggests that the synergistic effect arising from the selective adsorption and diffusion sieving of the IL@ZIF-8 fillers constitutes the primary mechanism for enhancing the separation performance of mixed matrix membranes.

Key words: mixed matrix membranes; ionic liquid; metal-organic frameworks; gas separation

天然气、煤层气及沼气等能源气中普遍伴生 10%~80% 的 CO₂, 形成典型 CO₂/CH₄ 混合体系, CO₂ 不仅降低 CH₄ 净热值、引发输气设备腐蚀^[1]; 还与 CH₄ 同属强效温室气体, 无序排放已成为全球气候变化的关键诱因^[2]。因此, 开发高效低能耗 CO₂/CH₄ 分离技术, 实现“CH₄ 高纯度回收-CO₂ 定向捕集”, 是低品位甲烷开发的技术前提和“双碳”目标落地的核心保障^[3]。气体膜分离技术凭借能耗低、操作简便、可规模化应用等显著优势, 在 CO₂/

CH₄ 分离领域展现出广阔前景^[4]。相较于吸附^[5]、低温精馏^[6]等传统分离技术, 气体膜分离无需复杂相变过程, 兼具设备占地小、绿色节能等特点^[7-8]。然而, 现有膜材料仍面临诸多瓶颈: 聚合物膜受限渗透-选择性“Trade-off”制约, 且易溶胀老化^[9]; 分子筛^[10]、金属有机框架(MOF)^[11]等无机膜虽选择性优异, 但是机械强度低、规模化制备难。混合基质膜(MMMs)通过无机填料-有机基质”复合设计, 有效突破单一膜材料的固有缺陷, 已成为最具工业化

收稿日期: 2025-12-08; 修回日期: 2026-07-29

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(23A150017)

作者简介: 郭昂(1990-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为 MOF 膜、混合基质膜等用于气体膜分离, 通讯联系人, guoangde@hist.edu.cn。

应用前景的膜材料^[12]。

MOF 材料因孔径可调、比表面积高、表面可修饰等优势,成为 MMMs 填料的研究热点^[13],但单纯 MOF 与聚合物基质界面结合弱、长期运行性能衰减。离子液体(IL)修饰 MOF 形成 IL@ MOF 复合材料,不仅通过表面配位作用调控 MOF 的分散性,降低其与聚合物基质的界面能,还凭借对 CO₂ 的特异性吸附能力形成连续的气体传输通道,实现吸附-筛分-传质功能集成^[14-15],混合基质膜的 CO₂ 渗透性与选择性较聚合物膜提升幅度明显,同时机械强度与耐老化性能也得到强化。IL@ MOF 复合材料的结构调控与规模化制备已成为研究热点。

Ferreira 等^[16]通过原位合成法制备 IL@ MOF 复合材料,并掺入 Matrimid® 5218 制备 MMMs 用于 CO₂/N₂ 分离,孔结构变化证明成功将 IL 负载到 MOF 孔道中,在 20%最优填充量时 CO₂/N₂ 选择性为 26.9。Guo 等^[17]通过两步吸附/渗透策略,将离子液体[BMIM][PF₆]限制在 ZIF-8 纳米笼中,制备的 IL@ ZIF-8/Pebax 混合基质膜中,IL 负载量增加 CO₂/N₂ 选择性持续提升,IL₈@ ZIF-8/Pebax MMMs (25%填充量)表现最佳,CO₂ 渗透性 117 Barrer、CO₂/N₂ 选择性 84.5,超越 2008 年 Robeson 上限。

目前,IL@ MOF 复合材料的制备主要有离子热原位合成法、湿浸渍法、机械研磨法、真空浸渍法等。离子热原位合成法可避免有机溶剂竞争,但需特定反应体系,高温下易发生非预期配位反应,原料利用率低且 IL 负载量难以精准调控^[18];湿浸渍法操作简单,IL 负载量可通过溶剂比例灵活调控,MOF 结构保留完整,但高负载量下易出现 IL 团聚,且有机溶剂容易残留^[19];机械研磨法无溶剂污染,操作快速高效,适合规模化制备,但 IL 易局限于 MOF 表面,且研磨过程可能破坏 MOF 晶体结构,分散均匀性较差^[20];真空浸渍法利用真空环境去除 MOF 孔道内的溶剂分子,使 IL 高效、均匀地渗透至 MOF 孔道及表面^[21],通常需对 MOF 材料进行真空干燥活化预处理,以去除孔道内的溶剂分子,但干燥后的 MOF 样品在后续混合基质膜制备中分散困难,极易产生非选择性界面缺陷。

二氯甲烷可作为 MOF 活化溶剂与 IL 溶解介质,兼具客体分子脱除高效、晶体结构保留完整、低沸点易脱除等优势,适配 MOF 后功能化修饰,兼容湿浸渍法和真空浸渍法,在 IL@ MOF 复合材料制备领域具有不可替代的应用价值。

本文以二氯甲烷为活化介质,常温下完成纳米

ZIF-8 颗粒的活化处理,摒弃真空干燥步骤,直接采用真空加热浸渍法,在 MOF 未干燥状态下精准调控温度、时间等参数,制备不同[BMIM][BF₄]负载量的 IL@ ZIF-8 复合材料。通过“二氯甲烷活化-真空浸渍”设计保障 IL 高效负载并避免 MOF 干燥后分散难题,在此基础上,进一步探究典型负载量 IL@ ZIF-8 的气体吸附性能,并将其引入聚砜基质制备 MMMs,研究复合材料对 CO₂/CH₄ 分离性能的提升机制,为 IL@ MOF 复合材料以及高效气体分离膜的制备提供新的技术思路。

1 材料与试剂

1.1 材料

聚砜 (PSF, $M_w = 80\ 000$, 纯度 98%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; Ar、CO₂、CH₄ (纯度均为 99.99%), 河南源正特种气体有限公司。

六水合硝酸锌 [Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 分析纯 99.0%] 和 2-甲基咪唑 (2-methyl imidazole, 分析纯 99.0%), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM][BF₄], 纯度 99%), 上海成捷化学有限公司; 甲醇 (分析纯 99.5%)、二氯甲烷 (分析纯 99.0%) 和氯仿 (分析纯 99.0%), 天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器

HMS-203D 型磁力搅拌器, 上海沪析实业有限公司; LC-JA1003 型电子天平, 力辰科学仪器有限公司; H1750 型台式高速离心机, 湘仪离心机厂; DZF-6021 型真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; RH-120S 型超声探头破碎仪, 东莞歌能超声设备有限公司; KQ5200V 型超声波清洗器, 昆山舒美超声仪器有限公司。

2 实验部分

2.1 ZIF-8 纳米颗粒的合成

准确称量 0.90 g 六水合硝酸锌分散于 50 mL 甲醇, 搅拌成 A 液; 另取 2.00 g 2-甲基咪唑溶于 50 mL 甲醇得到 B 液。对 A 和 B 液进行超声处理至溶质完全溶解后, 将 A 液加入 B 液中, 室温搅拌反应 1 h。反应结束后, 进行离心分离, 收集底部颗粒并用 30 mL 甲醇超声洗涤 3 次去除未反应的金属盐和配体。所得固体于室温下晾干 6 h, 随后转移至 60℃ 鼓风干燥箱中干燥 24 h。

2.2 IL@ZIF-8 复合材料的制备

取经甲醇洗涤 (步骤同 2.1, 未干燥) 的 ZIF-8

样品,用 30 mL 二氯甲烷浸泡并搅拌 12 h 完成活化;离心分离后,将底部湿润固体转移至玻璃小瓶,加入 10 mL 离子液体[BMIM][BF₄]浸没固体,超声水浴处理 10 min 以确保二者充分接触。将玻璃小瓶置于真空干燥箱中,控制浸渍温度(80、100、120℃)与时间(24、48、96 h),抽真空使[BMIM][BF₄]渗入 ZIF-8 的 SOD 笼中。浸渍结束后,样品用 30 mL 无水甲醇超声洗涤 2 次,以去除颗粒表面吸附的离子液体。

2.3 PSF 膜以及 ZIF-8/PSF、IL@ZIF-8/PSF 混合基质膜的制备

将真空干燥后的 PSF 颗粒溶于氯仿,配制质量分数 8% 的 PSF 铸膜液,密封后室温高速搅拌 24 h。将光滑玻璃板固定于刮膜台并加热至 40℃,以 10 mm/s 速度刮涂;刮涂后于 40℃ 玻璃板上干燥 5 min,取下薄膜后依次经 60℃ 干燥 24 h、60℃ 真空干燥 24 h,制得 PSF 自支撑薄膜。

ZIF-8/PSF、IL@ZIF-8/PSF 混合基质膜的制备是在纯 PSF 膜工艺基础上增加纳米颗粒掺杂步骤。取经甲醇洗涤(未干燥)的 ZIF-8 或 IL@ZIF-8 颗粒,用氯仿超声清洗 2 次以置换溶剂;向湿润凝胶状固体中加适量氯仿,探头超声 10 min(冰水冷却、密封防氯仿挥发)。将制备的纳米颗粒-氯仿溶液逐滴加入 PSF-氯仿铸膜液中,密封高速搅拌 24 h。铸膜液理论配比:纳米颗粒/(纳米颗粒+PSF)=10%,(纳米颗粒+PSF)/总质量=8%。后续刮膜及干燥流程与纯 PSF 膜完全一致。

2.4 纳米颗粒和混合基质膜的特征

采用 Bruker D8 Advance A25 型 X-射线衍射仪(扫描速率 5°/min,角度 2~40°)分析纳米颗粒和薄膜的晶相结构;数显万分尺测量薄膜厚度;高分辨扫描电镜 S5500 观测纳米颗粒形貌;JSM-7800F 高分辨扫描电镜(测试前薄膜经液氮冷冻 30 min、淬断及喷金处理)观察薄膜截面形貌;德国 Netzsch STA 449 F5 Jupiter 同步热分析仪(升温速率 10℃/min,室温~1 000℃,空气流速 40 mL/min)研究热稳定性;Lambda FTIR-7600 傅里叶变换红外光谱仪(扫描范围 650~4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹)分析化学结构;ASAP 2020 麦克物理吸附仪(77 K 下 N₂ 吸附等温线)分析颗粒比表面积及孔分布;智能重量吸附仪 IGA 测试 25℃ 下 CO₂、CH₄ 物理吸附等温线,利用 Langmuir 吸附模型[式(1)]拟合 CO₂、CH₄ 吸附曲线并按[式(2)]计算溶解平衡常数。

$$Q_i = (C_H b p) / (1 + b p) \quad (1)$$

式中: Q_i 为吸附质的吸附容量,cm³(STP)/cm³; p 为平衡时分压,cmHg; C_H 为 Langmuir 平衡常数,cm³(STP)/cm³; b 为 Langmuir 亲和常数,cmHg⁻¹。

溶解平衡常数 S_i [cm³(STP)·cm⁻³·cmHg⁻¹] 为吸附量 Q_i 与压力 p 的比值[式(2)]。

$$S_i = Q_i / p_i = (C_H b) / (1 + b p) \quad (2)$$

2.5 PSF 膜和混合基质膜的气体渗透性能测试

采用 Wicke-Kallenbach 法,通过配备 TDX-01 填充柱与热导检测器的福立 GC 9790 II 气相色谱仪进行气体渗透测试。25℃ 下,将有效面积 0.95 cm² 的薄膜密封于不锈钢组件中;原料侧通入 3 bar 压力、总流量 100 mL/min、体积比 50/50 的 CO₂/CH₄ 混合气,渗透侧保持常压并以 10 mL/min 的 Ar 作吹扫气。每张膜测试不少于 5 h 以确保达到渗透平衡。膜的气体渗透性由公式(3)计算得到。

$$P_i = (q_i l) / (A \Delta P_i) \quad (3)$$

式中: P_i 为气体渗透性,1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP)·cm·cm⁻²·s⁻¹·cmHg⁻¹; q_i 为气体在标准温度和压力(STP)下的体积流量,cm³/s; l 为膜厚度,cm; A 为膜有效面积,cm²; ΔP_i 为膜两侧压力差,cmHg。

渗透率 P_i (Barrer) 亦表示为扩散系数 D_i (cm²/s) 与吸附系数 S_i [cm³(STP)·cm⁻³·cmHg⁻¹] 的乘积,如式(4)所示。

$$P_i = D_i \times S_i \quad (4)$$

分离因子按式(5)计算。

$$\alpha_{ij} = (y_i / y_j) / (x_i / x_j) \quad (5)$$

其中, x_i/x_j 、 y_i/y_j 分别为组分 x 和 y 在进料侧和渗透侧的摩尔分数。

3 结果与讨论

3.1 纳米颗粒以及薄膜样品的 TG、XRD、FT-IR、SEM 表征

图 1 为填充颗粒与薄膜在空气气氛下热重(TG)曲线。由图可见,ZIF-8 在 80~200℃ 区间的失重主要是 ZIF-8 孔道和表面吸附溶剂分子和水挥发所致;当温度升至 450℃ 以上时,ZIF-8 骨架结构开始坍塌,质量急剧下降;700℃ 以后 TG 曲线趋于平稳,残余质量分数为 34.11%,对应残余产物 ZnO。与纯 ZIF-8 不同,IL@ZIF-8 样品在 400℃ 前质量损失可忽略不计,这归因于 IL 占据 ZIF-8 孔道后,其孔道及表面吸附的溶剂分子显著减少。IL@ZIF-8 的热稳定性较 ZIF-8 略有降低,400℃ 以上即发生骨架坍塌,900℃ 后 TG 曲线出现平台。基于 ZIF-8 与 IL@ZIF-8 在空气气氛中残余质量分数的

差异,可计算得到 ZIF-8 的 SOD 笼内 [BMIM][BF₄] 离子液体的负载量(以笼内 [BMIM][BF₄] 的分子个数表示),不同温度与时间条件下的具体负载量见表 1。对于纯 PSF 膜及 IL@ZIF-8/PSF 混合

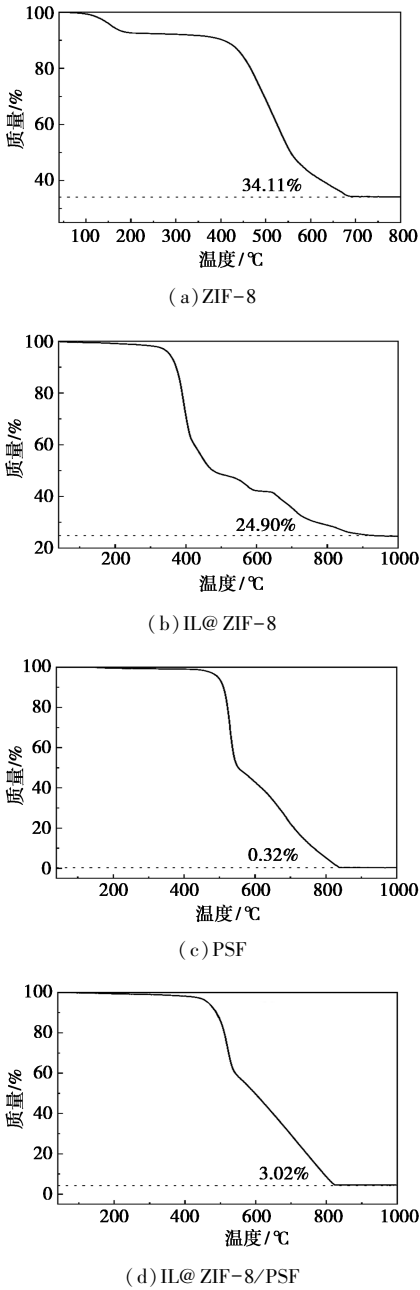


图 1 4 种样品的 TG 曲线
(其中 IL@ZIF-8 笼内离子液体负载量均为 2.64)

表 1 不同温度和时间条件下 [BMIM][BF₄] 在 ZIF-8 笼内负载量

时间/h	温度		
	80℃	100℃	120℃
24	2.03	0.92	0.84
48	2.33	1.46	1.30
96	2.64	1.75	1.22

基质膜二者均在 500℃ 以上出现尖锐失重峰,表明两种薄膜材料在 500℃ 以下具有良好的热稳定性。

图 2(a)为 IL@ZIF-8 与 ZIF-8 的 X 射线衍射(XRD)图谱,二者特征峰基本一致,表明 IL 负载未显著改变 ZIF-8 晶相结构。此外未观察到 IL 特征峰,说明在保持 ZIF-8 框架稳定的前提下,IL 成功负载到 ZIF-8 的 SOD 笼中。进一步分析可见,IL@ZIF-8 中 ZIF-8 的特征衍射峰峰强明显降低且发生低角度偏移,这是由于 IL 嵌入 ZIF-8 孔道及晶格间隙撑开骨架并且 IL 与 ZIF-8 咪唑环间的氢键作用引发晶格轻微膨胀,进而增大晶面间距所致。图 2(b)为纯 PSF 膜与 MMMs 的 XRD 图谱。纯 PSF 膜在 12~25° 范围内呈无定形宽包;当掺入 ZIF-8 及 2 种 IL@ZIF-8 颗粒后,MMMs 中出现 ZIF-8 的 (110)、(200)、(211) 特征衍射峰,证实 3 种填充颗粒均在膜中稳定存在。

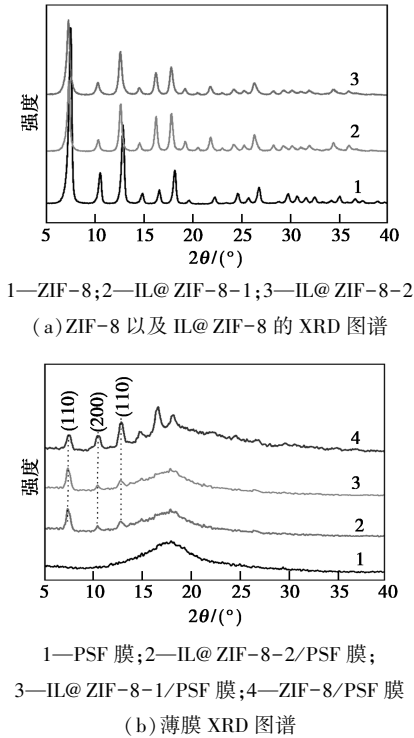
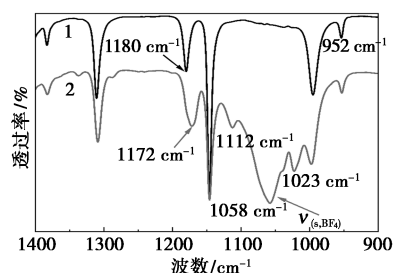


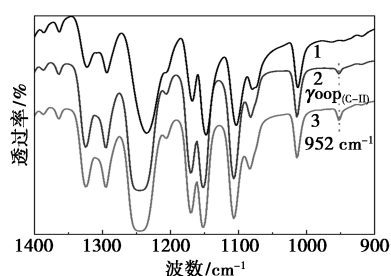
图 2 XRD 图谱
(图中 IL@ZIF-8-1 和 IL@ZIF-8-2 分别代表 IL 负载量为 2.33 和 2.64)

图 3(a)为 ZIF-8 与 IL@ZIF-8-1 粉末的红外谱图(FT-IR)。两种样品均出现 1 445 cm⁻¹(咪唑环 C—N 伸缩振动)与 1 311 cm⁻¹(咪唑环弯曲振动)的特征峰,说明 IL 负载未破坏 ZIF-8 的咪唑环结构。ZIF-8 在 1 180 cm⁻¹处的 2-甲基咪唑环 C—H 面内弯曲振动峰,在 IL@ZIF-8 中红移至 1 172 cm⁻¹,这是由于咪唑环 C—H(氢键给体)与 [BF₄]⁻(氢键

受体)形成氢键,使 C—H 键电子云密度降低、键长增加,导致振动能量减小^[22]。此外,IL@ ZIF-8 在 1 023、1 058、1 112 cm^{-1} 处出现 [BMIM][BF₄]⁻ 的特征分裂峰^[23],进一步证明 IL 稳定负载于 ZIF-8 孔道内。聚砜(PSF)的强极性基团红外吸收强度远高于低负载量的 ZIF-8,且二者部分峰重叠,因此纯 PSF 膜及 MMMs 中主要呈现 PSF 的红外峰,仅在 952 cm^{-1} 处可观测到 ZIF-8 咪唑环的面外弯曲振动峰[图 3(b)]。ZIF-8 及 IL@ ZIF-8 基 MMMs 均含该特征峰,表明填充颗粒在 PSF 基质中稳定性良好。



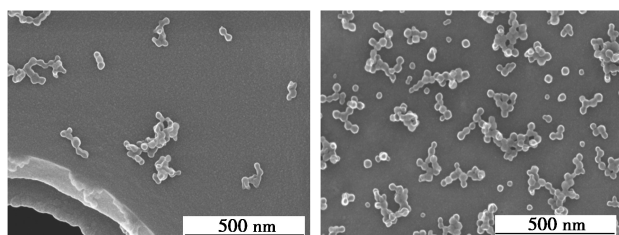
1—ZIF-8;2—IL@ ZIF-8
(a) ZIF-8 以及 IL@ ZIF-8 粉末红外图谱



1—PSF 膜;2—ZIF-8-PSF 膜;3—IL@ ZIF-8-PSF 膜
(b) 薄膜红外图谱

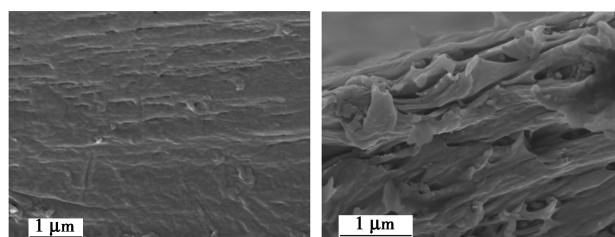
图 3 红外图谱

图 4 为 IL 负载前后 ZIF-8 的扫描电镜(SEM)图,可见纳米颗粒形貌(不规则小球)与尺寸(直径约 80 nm)均未发生明显变化。图 5 为 PSF 纯膜与 MMMs 的截面 SEM 图,纯 PSF 膜截面致密,无明显孔结构;当引入相同掺杂量(10%)的不同填充颗粒后,MMMs 呈现聚合物链网络状结构,未观察到明



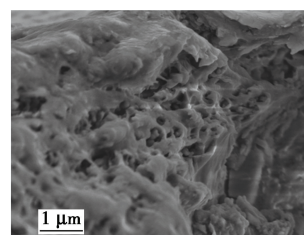
(a) ZIF-8 纳米颗粒 (b) IL@ ZIF-8 纳米颗粒

图 4 离子液体改性前后 ZIF-8 颗粒电镜表征图



(a) 纯的 PSF 膜

(b) ZIF-8/PSF 膜



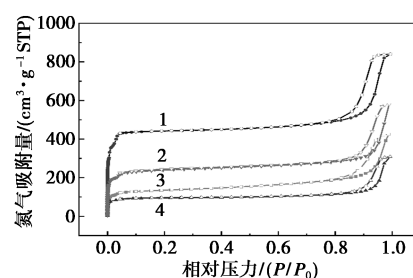
(c) IL@ ZIF-8/PSF 膜

图 5 PSF 以及混合基质膜的截面形貌图

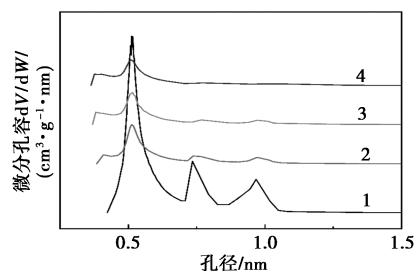
显颗粒团聚,表明填充颗粒与 PSF 基质具有良好相容性。

3.2 纳米颗粒以及薄膜样品的吸附表征

图 6(a)为 ZIF-8 及 3 种不同 IL 负载量的 IL@ ZIF-8 材料在 77 K 下的氮气吸附-脱附等温线。经计算发现,材料比表面积随离子液体负载量增大呈显著下降趋势,孔容变化规律与比表面积一致,具体数据如表 2 所示。图 6(b)为采用 Horváth-Kawazoe (HK) 模型分析得到的 ZIF-8 及 3 种 IL@ ZIF-8 样



(a) 氮气吸附曲线



(b) 孔径分布图

1—ZIF-8;2—IL@ ZIF-8(1.22);3—IL@ ZIF-8(2.33);
4—IL@ ZIF-8(2.64)

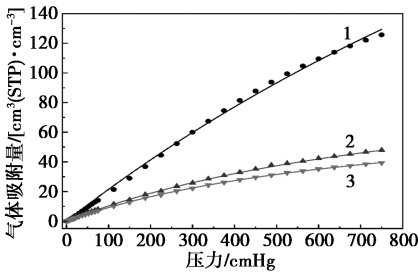
图 6 ZIF-8 以及 3 种 IL@ ZIF-8 的氮气吸附曲线和孔径分布图

表 2 ZIF-8 以及 3 种 IL@ZIF-8 样品的
表面积和孔容数据

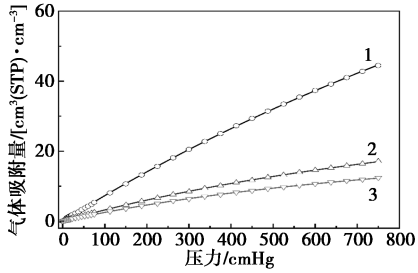
样品	SOD 笼内离子 液体负载量	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)
ZIF-8	0.00	1737	0.638
IL@ZIF-8	1.22	1008	0.404
IL@ZIF-8	2.33	486	0.146
IL@ZIF-8	2.64	372	0.128

品的孔径分布曲线。随着离子液体负载量提升,高负载量复合材料在 0.8 nm 与 1.0 nm 处的特征孔明显消失,同时在 0.5 nm 以前出现新的微孔,证实通过离子液体负载可实现 ZIF-8 孔结构的精准调变,成功制备出超微孔丰富的复合材料。

图 7 为 ZIF-8 及两种 IL@ZIF-8 样品在 25℃ 下的 CO₂ 与 CH₄ 吸附等温线,采用 Langmuir 模型[式(1)]对吸附曲线进行拟合,其中圆点为实验测试数据,实线为 Langmuir 模型拟合曲线,拟合所得吸附常数如表 3 所示。结果表明,随离子液体负载量增加,IL@ZIF-8 对 CO₂ 与 CH₄ 的饱和吸附量均显著下降,而吸附亲和常数 b 则呈上升趋势,且 CO₂ 吸附亲和常数的增幅远大于 CH₄,使得复合材料的 CO₂/CH₄ 吸附选择性显著提升。根据拟合曲线计



(a) 粉末样品 CO₂ 吸附曲线



(b) 粉末样品 CH₄ 吸附曲线

1—ZIF-8;2—IL@ZIF-8-1;3—IL@ZIF-8-2

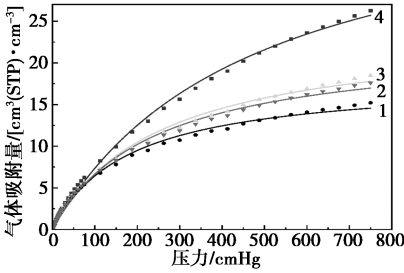
图 7 ZIF-8 以及 2 种 IL@ZIF-8 样品的
25℃ 下的 CO₂/CH₄ 吸附等温线

表 3 ZIF-8 以及 2 种 IL@ZIF-8 的 25℃ 下的
CO₂/CH₄ Langmuir 吸附参数

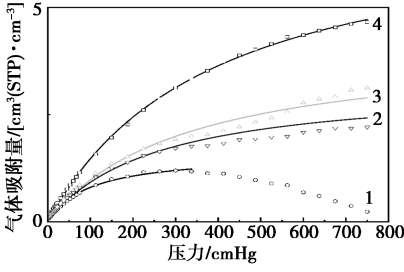
样品	CO ₂			CH ₄		
	C _H	b	R ²	C _H	b	R ²
ZIF-8	176.66	0.000386	0.9986	68.12	0.000359	0.9999
IL@ZIF-8-1	109.20	0.001050	0.9998	50.27	0.000681	0.9998
(2.33)						
IL@ZIF-8-2	80.83	0.001520	0.9999	31.21	0.000866	0.9998
(2.64)						

算,当 CO₂/CH₄ 摩尔比为 1:1 时,材料的理想吸附溶液理论 (IAST) 吸附选择性由 ZIF-8 的 8.36 提升至 IL@ZIF-8(2.64) 的 19.94。

图 8 为纯聚砜膜及混合基质膜在 25℃ 等温条件下的 CO₂ 与 CH₄ 吸附等温线。实验结果表明,在 PSF 聚合物基体中引入纳米颗粒填料后,混合基质膜对 CO₂ 和 CH₄ 平衡吸附量均显著提升。采用 Langmuir 吸附模型[式(1)]对吸附等温线进行非线性拟合,拟合所得的 Langmuir 特征参数列于表 4。两类膜其对 CH₄ 的吸附能力均相对较弱,且在高压吸附区,CH₄ 在膜材料吸附位点上呈现出明显的竞争排斥效应,导致吸附量增长趋于平缓甚至略有下降。



(a) 薄膜样品 CO₂ 吸附曲线



(b) 薄膜样品 CH₄ 吸附曲线

1—PSF 膜;2—IL@ZIF-8/PSF-2 膜;3—IL@ZIF-8/PSF-1 膜;
4—ZIF-8/PSF 膜

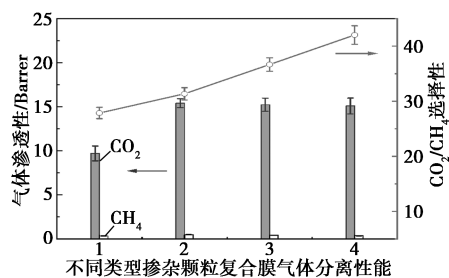
图 8 不同类型掺杂颗粒的复合膜 CO₂ 和
CH₄ 吸附等温线

表4 不同类型掺杂颗粒复合膜的25℃下的
CO₂、CH₄ Langmuir 吸附参数

膜样品	CO ₂			CH ₄		
	C _H	b	R ²	C _H	b	R ²
PSF	18.081	0.00552	0.996	1.636	0.00973	0.995
ZIF-8/PSF	41.727	0.00214	0.997	7.137	0.00260	0.999
IL@ ZIF-8/ PSF-1	23.847	0.00392	0.996	4.137	0.00310	0.988
IL@ ZIF-8/ PSF-2	22.346	0.00421	0.996	2.650	0.00597	0.998

3.3 PSF 膜以及 IL@ ZIF-8/PSF 混合基质膜的气体分离性能

图9为PSF纯膜及混合基质膜在3 bar压力、25℃下的气体分离性能数据。PSF纯膜的CO₂渗透性为9.70 Barrer, CO₂/CH₄分离选择性为27.9;当向PSF基质中掺杂10% ZIF-8纳米颗粒时, CO₂/CH₄选择性提升至32.1, CO₂渗透性提高至15.66 Barrer。进一步采用IL@ ZIF-8作为填料, 制备两种混合基质膜IL@ ZIF-8/PSF-1(IL负载量2.33)与IL@ ZIF-8/PSF-2(IL负载量2.64), 且填料掺杂量均为10%。性能测试表明, IL的引入进一步强化膜的选择分离能力: CO₂/CH₄选择性分别提升至36.7和42.5;相较于ZIF-8/PSF膜, CO₂渗透性略有降低, 为15.09 Barrer, 仍高于PSF纯膜。IL负载量最高的IL@ ZIF-8/PSF-2膜性能最优, 相较于PSF纯膜, 其CO₂/CH₄选择性提升52%, CO₂渗透性提升56%, 实现渗透性与选择性的协同优化。混合基质膜分离性能的提升机制可归结为两方面: 一是纳米填料(ZIF-8、IL@ ZIF-8)在PSF基质中分散性良好; 二是IL修饰调控ZIF-8的孔道微环境, 增强对CO₂分子的选择性吸附与扩散传质能力, 从而强化膜的分离性能。



1—无掺杂纯PSF膜; 2—ZIF-8/PSF膜;
3—IL@ ZIF-8/PSF-1膜; 4—IL@ ZIF-8/PSF-2膜

图9 不同类型掺杂颗粒混合基质膜CO₂/CH₄的
分离性能

利用表4中模拟得到的Langmuir吸附等温线参数, 根据公式(2)计算得到CO₂和CH₄在不同膜上的溶解平衡常数以及相应的选择性, 并根据膜的渗透性数据计算得到CO₂和CH₄在不同杂化膜上的扩散系数和相应扩散选择性, 探究膜性能提升的分离机制, 相关数据见表5。

结合吸附/扩散数据及膜分离性能可知, 吸附与扩散作用的协同调控是混合基质膜CO₂/CH₄分离性能的关键因素: 吸附作用主导分离选择性的提升, 扩散作用则保障CO₂渗透性并进一步优化分离效能; 其中吸附作用通过选择性捕获CO₂成为分离选择性提升的核心驱动力, 未修饰ZIF-8掺杂体系中, 10% ZIF-8掺杂使膜的CO₂吸附系数从纯PSF膜的0.061 5升至0.072 1 cm³(STP)·cm⁻³·cmHg⁻¹, 吸附选择性从5.39提升至5.82, IL@ ZIF-8体系中低、高IL负载量样品吸附选择性分别达6.01和6.75, 而扩散作用通过“构建高效传质通道-抑制非目标气体扩散”双重路径提供关键支撑, 纯ZIF-8掺杂体系中CO₂扩散系数从纯PSF膜的1.58×10⁻⁸增至2.14×10⁻⁸ cm²/s, 扩散选择性从5.17升至5.38, IL修饰后IL@ ZIF-8/PSF-1及IL@ ZIF-8/PSF-2膜的扩散选择性进一步提升至6.10和6.23, IL@ ZIF-8/PSF-2膜凭借高吸附选择性(6.75)与扩散选择性(6.23)的协同优势实现最优分离性能, 证实吸附选择性强化与扩散选择性提高的协同作用是混合基质膜突破纯PSF膜性能瓶颈的核心机制, 二者的协同效应为混合基质膜的性能调控提供明确方向。

表5 不同类型掺杂颗粒混合基质膜在3 bar和25℃下对
CO₂、CH₄的吸附平衡常数/选择性和扩散系数/选择性

薄膜	吸附平衡常数 S/ (cm ³ ·cm ⁻³ ·cmHg ⁻¹)		吸附 选择性	扩散系数 D/ (10 ⁻⁸ cm ² ·s ⁻¹)		扩散 选择性
	CO ₂	CH ₄		CO ₂	CH ₄	
PSF	0.0615	0.01140	5.39	1.58	0.305	5.17
ZIF-8/PSF	0.0721	0.01240	5.82	2.14	0.398	5.38
IL@ ZIF-8/ PSF-1	0.0649	0.01080	6.01	2.35	0.385	6.10
IL@ ZIF-8/ PSF-2	0.0638	0.00946	6.75	2.36	0.379	6.23

4 结论

针对IL@ MOF复合材料的制备问题, 创新采用

二氯甲烷介入的“活化-浸渍”法制备 IL@ ZIF-8 复合材料并与聚砜复合制备混合基质膜;通过热重、XRD、红外、电镜表征及吸附-分离性能测试,系统探究不同 IL 负载量 IL@ ZIF-8 填料的孔道结构、吸附性能以及对 PSF 基混合基质膜 CO₂/CH₄ 分离性能的调控机制。研究结果表明:IL 可稳定负载于 ZIF-8 的 SOD 笼内,通过孔道占据与氢键作用调控其孔结构与表面特性,使 IL@ ZIF-8 呈现超微孔富集特征,CO₂/CH₄ 吸附选择性显著提升;将 10% IL@ ZIF-8 掺入 PSF 基质后,填料分散性良好且与基体相容性优异,混合基质膜的分离性能实现协同优化,其中 IL 负载量 2.64 的 IL@ ZIF-8/PSF-2 膜性能最优,相较于纯 PSF 膜,CO₂ 渗透性提升 56%,CO₂/CH₄ 分离选择性提升 52%;吸附-扩散机制研究表明,吸附作用主导分离选择性提升,扩散作用保障 CO₂ 高效传质,二者的协同调控是混合基质膜气体分离性能提升的关键,为高性能气体分离膜的设计与制备提供指导方向。

参考文献

- [1] Wortman J, Zhao J C, Linic S, *et al.* Multifunctional membrane-catalyst systems for chemical upgrading of shale gas[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2025, 2: 539–550.
- [2] Tan J Z Y, Uratani J M, Maroto-Valer M M, *et al.* Chemistry advances driving industrial carbon capture technologies[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2025, 9: 656–671.
- [3] 李雪松,刘颐苒,朱梓源,等.混合基质膜在 CO₂/CH₄ 分离中的应用进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2025, 41(6): 153–162.
- [4] Chen G N, Jin W Q, Xu N P, *et al.* Solid-solvent processing of ultra-thin, highly loaded mixed-matrix membrane for gas separation[J]. *Science*, 2023, 381(6664): 1350–1356.
- [5] Vitórica-Yrezábal I J, McAnally C A, Brammer L, *et al.* Selective CO₂ uptake mimics dissolution in highly fluorinated non-porous crystalline materials[J]. *Nature Chemistry*, 2025, 17: 1705–1711.
- [6] Berstad D, Snustad I, Stang J, *et al.* Low-temperature phase separation of CO₂ from syngas mixtures-experimental results[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(50): 21960–21973.
- [7] Yang Z Q, Peh S B, Zhao D, *et al.* Packing engineering of Zirconium metal-organic cages in mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(6): e20241809.
- [8] Lee T H, Lee B K, Park H B, *et al.* PolyMOF nanoparticles constructed from intrinsically microporous polymer ligand towards scalable composite membranes for CO₂ separation[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 8330.
- [9] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320: 390–400.
- [10] Wei R C, Liu X W, Lai Z P, *et al.* Zeolite membrane with sub-nanofluidic channels for superior blue energy harvesting[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 10489.
- [11] Liu G Z, Chen C L, Jin W Q, *et al.* Angstrom-scale defect-free crystalline membrane for sieving small organic molecules[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37: 2416669.
- [12] Li C E, Qi A H, Li T, *et al.* Establishing gas transport highways in MOF-based mixed matrix membranes[J]. *Science Advances*, 2023, 9(13): eadf5087.
- [13] Datta S J, Mayoral A, Eddaoudi M, *et al.* Rational design of mixed-matrix metal-organic framework membranes for molecular separations[J]. *Science*, 2022, 376(6597): 1080–1087.
- [14] Knebel A, Caro J, Gascon J, *et al.* Solution processable metal-organic frameworks for mixed matrix membranes using porous liquids[J]. *Nature Materials*, 2020, 19: 1346–1353.
- [15] 牟小轩,张志恒,王甫,等.用于 CO₂ 分离的 IL/MOF 三元混合基质膜研究进展[J]. *复合材料学报*, 2025, 42(7): 3613–3629.
- [16] Ferreira I C, Esteves I A C, Neves L A, *et al.* Cr-based MOF/IL composites as fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119303.
- [17] Guo Z X, Zheng W J, He G H, *et al.* Ionic liquid tuning nanocage size of MOFs through a two-step adsorption/infiltration strategy for enhanced gas screening of mixed-matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 605: 118101.
- [18] Ban Y J, Zhong C L, Yang W S, *et al.* Confinement of ionic liquids in nanocages: Tailoring molecular sieving property of ZIF-8 for membrane-based CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 15483–15487.
- [19] Gu X P, Han G P, Liu D H, *et al.* Confinement-unconfinement transformation of ILs in IL@ MOF composite with multiple adsorption sites for efficient water capture and release[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9: 2102354.
- [20] Li X Q, Guo R L, Wei Z, *et al.* Ionic liquids functionalized MOFs for adsorption[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(16): 10432–10467.
- [21] Vua M T, Lina R J, Smart S, *et al.* Effect of ionic liquids (ILs) on MOFs/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117157.
- [22] Cha S, Ao M, Kim D, *et al.* Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 9591–9601.
- [23] Yamada T, Mizuno M. Infrared spectroscopy in the middle frequency range for various imidazolium ionic liquids common spectroscopic characteristics of vibrational modes with in-plane +C(2)—H and +C(4,5)—H bending motions and peak splitting behavior due to local symmetry breaking of vibrational modes of the tetrafluoroborate anion[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(2): 1709–1717. ■