



膜科学与技术

Membrane Science and Technology

ISSN 1007-8924, CN 62-1049/TB

## 《膜科学与技术》网络首发论文

题目: 机械化学法合成多配体MOF填料用于高效CO<sub>2</sub>分离  
作者: 赵新, 乔志华, 孙玉绣, 郭翔宇, 仲崇立  
收稿日期: 2021-05-08  
网络首发日期: 2021-09-02  
引用格式: 赵新, 乔志华, 孙玉绣, 郭翔宇, 仲崇立. 机械化学法合成多配体MOF填料用于高效CO<sub>2</sub>分离. 膜科学与技术.  
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1049.TB.20210902.1140.019.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式 (包括网络呈现版式) 排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过《中国学术期刊 (光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊 (网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊 (网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物 (ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 机械化学法合成多配体 MOF 填料用于高效 CO<sub>2</sub> 分离

赵新, 乔志华\*, 孙玉绣, 郭翔宇, 仲崇立

(天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 化学工程与技术学院, 天津 300387)

**摘要：**以 ZIF-8 为母体材料通过机械化学手段引入苯并咪唑 (Bim) 和咪唑-2-甲醛 (Ica) 两种配体, 得到多配体的 MOF 材料 ZIF-8-Bim-Ica。与聚醚共聚酰胺 (Pebax-1657) 混合制得混合基质膜 (MMMs)。利用 XRD、FT-IR、核磁共振氢谱等方法确定了 ZIF-8-Bim-Ica 的化学结构, 利用 SEM 对混合基质膜的断面进行表征。结果表明, 引入 Bim 和 Ica 配体后, ZIF-8 的结构没有被破坏, ZIF-8-Bim-Ica 颗粒均匀分散于 Pebax 聚合物中。加入 ZIF-8-Bim-Ica 提高了混合基质膜的 CO<sub>2</sub> 渗透通量和对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性。与纯膜相比, 掺杂量为 10 wt.% 时, 混合基质膜的 CO<sub>2</sub> 渗透通量可达 269.3 Barrer, 提高了 29.3%, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性由 18.5 提高到 43.8, 并且膜性能至少可保持 40 h 的稳定性。由本方法制备的 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 混合基质膜对 CO<sub>2</sub> 的选择性较高, 在 CO<sub>2</sub> 气体分离领域展现出良好的应用前景。

**关键词：**机械化学法; ZIF-8-Bim-Ica; 多配体; 混合基质膜; CO<sub>2</sub> 分离

**中图分类号：**TQ 028.8

**文献标志码：**A

**doi:**

## 前沿

膜分离技术以其节能、环保、高效等优点, 在气体分离领域展现出强大的应用潜力<sup>[1]</sup>。混合基质膜 (MMMs) 是由无机纳米颗粒和有机聚合物构成的复合分离膜<sup>[2-3]</sup>。混合基质膜兼有无机膜高的气体渗透性和选择性以及聚合物膜廉价易得、机械性能强的优点。混合基质膜有望打破“trade-off”效应, 因此在气体分离领域具有良好的应用前景<sup>[4-5]</sup>。

近十几年以来, 金属-有机骨架 (MOF) 作为一种新兴的纳米多孔材料正在逐步取代传统的多孔材料 (如沸石)。MOF 由金属离子和有机配体配位而成, 具有孔道环境丰富和比表面积高等优势, 而且能设计预定形状和功能的 MOF<sup>[6]</sup>。ZIF (Zeolitic imidazolate framework) 是 MOF 的一个重要分支, ZIF 是一种柔性材料, 因此在不同气体存在的情况下, 金属中心之间的配体会沿键轴旋转, 使其孔径增大, 导致气体分离性能下降。在 ZIF 中掺入其它配体能有效提高 ZIF 的刚性, 提高 ZIF 的气体筛分性能。ZIF-8 结构是 ZIF 中最具代表性的一类结构, ZIF-8 由 Zn<sup>2+</sup> 与 2-甲基咪唑组成结构单元, 进而扩展成完整的结构。ZIF-8 的动力学直径为 3.4 Å, 但由于 ZIF-8 是柔性骨架, 故 ZIF-8 对混合气体 (<4.0 Å) 几乎没有选择性<sup>[7]</sup>。通过在 ZIF-8 中掺入其它配体, 可以调节 ZIF-8 的孔径, 能有效提高其气体分离性能<sup>[8]</sup>。例如, Hu 等通过溶剂法合成了 ZIF-8-90, 并与 Pebax-1657 复合得到混合基质膜, 提高了膜的渗透性和选择性<sup>[9]</sup>。基于多配体 ZIF 的混合基质膜为膜分离领域注入了新的生命力。一些 MOF 材料在膜分离领域表现出了良好的应用潜力。Thompson 等通过溶剂法合成 ZIF-7-8, 并做成 ZIF-7-8/Matrimid 5128 混合基质膜。结果表明, 由于苯并咪唑的体积更大, 所以使得孔径更小, 其气体分离性能均比含 ZIF-7 或 ZIF-8 的混合基质膜要高<sup>[10]</sup>。然

收稿日期: 2021-05-08; 修改稿收到日期: 2021-06-07

基金项目: 天津市科技计划项目(19PTSYJC00020)

第一作者: 赵新 (1995—), 男, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要研究方向为气体分离膜的制备, Email: zhaoxingtgd@163.com

通讯作者, Email: qiaozhihua@tiangong.edu.cn

而，目前合成多配体 MOF 材料主要采用溶剂辅助的方法进行原位合成或者进行配体交换，溶剂辅助能够有效调控颗粒的尺寸和形状。但反应条件苛刻（往往需要高温高压），反应时间长，溶剂消耗量大<sup>[11-17]</sup>。机械化学法是通过外加机械能而引起的固相反应，该方法能有效缩短反应时间，反应条件温和（往往是常温常压），不需要或只需少量有机溶剂<sup>[18-21]</sup>。与传统的液相合成方法相比，机械化学法能有效减小 MOF 颗粒的尺寸，进而提高与聚合物的界面相容性，减少膜的无选择性缺陷。

聚合物基质的选择也很重要，因此要针对不同的气体分离体系来选择合适的聚合物<sup>[22-24]</sup>。Pebax 是一种软硬交替的共聚物，软段为聚氧乙烯链段(PEO)，硬段为聚酰胺链段(PA)。PEO 链段对 CO<sub>2</sub> 分子具有很强的相互作用，而 PA 链段又具有良好的机械性能。因此，对于含 CO<sub>2</sub> 的气体分离体系来说，Pebax 是一种综合性能很好的聚合物基质。

作为分散相的 MOF 颗粒对混合基质膜的性能起着至关重要的作用。填料的种类、形状、尺寸等都会影响膜的气体分离性能<sup>[25-27]</sup>。在本工作中，我们采用机械化学的方法制备母体 ZIF-8，并仍用机械化学法对母体 ZIF-8 的孔道进行调控，在母体中掺入苯并咪唑和咪唑-2-甲醛，得到多配体材料 ZIF-8-Bim-Ica，能有效提高 ZIF-8 对 CO<sub>2</sub> 的选择性吸附能力。然后与 Pebax-1657 复合制备了混合基质膜，结合气体分离性能测试与膜微观结构表征考察了多配体掺入 ZIF-8 对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

氢氧化锌 (Zn(OH)<sub>2</sub>)，希恩思生化科技有限公司；2-甲基咪唑 (Mim)、咪唑-2-甲醛 (Ica)，阿拉丁生化科技股份有限公司；苯并咪唑 (Bim)，麦克林生化科技有限公司；甲醇、冰醋酸，国药集团化学试剂有限公司；聚醚共聚酰胺 (Pebax-1657)，上海阿科玛化工有限公司；实验所用气体 (CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、He)，纯度 99.999%，天津泰亚气体销售有限公司。

X 射线衍射仪 (XRD)，德国 Bruker；比表面积及孔径分析仪，贝士德仪器科技（北京）有限公司；扫描电子显微镜 (SEM)，德国 ZEISS；傅立叶红外光谱仪 (FT-IR)，德国 Bruker；气相色谱仪，美国 Agilent 科技有限公司；液体核磁共振谱仪 (<sup>1</sup>H NMR)，德国 Bruker；真空烘箱，上海精宏实验设备有限公司。

### 1.2 ZIF-8 的制备

采用机械化学法制备 ZIF-8。将 0.994 g Zn(OH)<sub>2</sub> 与 3.284 g Mim 置于研钵中加入几滴（约 0.5 mL）pH 为 3 的醋酸水溶液研磨，研磨过程中加入几滴（约 0.5 mL）甲醇，30 min 后洗涤离心数次并置于 60 °C 烘箱真空干燥得到 ZIF-8 粉末。

### 1.3 ZIF-8-Bim-Ica 的制备

采用机械化学法制备 ZIF-8-Bim-Ica。将 910.3 mg ZIF-8、236.3 mg Bim(2 mmol)、193.8 mg Ica(2 mmol) 置于研钵中研磨，研磨过程中加入几滴甲醇（约 0.5 mL），30 min 后洗涤离心数次并置于 60 °C 烘箱真空干燥得到 ZIF-8-Bim-Ica 粉末。

### 1.4 Pebax-1657 溶液的制备

将 30 mL 水和 88.6 mL 乙醇混合于蒸馏烧瓶，然后加入 3 g 的 Pebax-1657，80 °C 油浴加热，冷凝回流两小时得到质量分数为 3 wt.% 的 Pebax-1657 溶液。

### 1.5 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 混合基质膜的制备

将 ZIF-8-Bim-Ica 均匀分散于 Pebax-1657 溶液中搅拌 24 h，超声 30 min 后分别得到质量分数为 10 wt.%、20 wt.% 的铸膜液，将铸膜液在聚四氟培养皿中浇铸，常温下 24 h 成膜，再将膜置于 50 °C 烘箱中真空干燥 12 h，分别得到掺杂量为 10 wt.%、20 wt.% 的混合基质膜。

### 1.6 材料表征

ZIF-8 和 ZIF-8-Bim-Ica 的 XRD 谱图采用 Bruker X 射线衍射仪进行测定，射线源为 Cu 靶 K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.15406$  nm)。ZIF-8 和 ZIF-8-Bim-Ica 的红外光谱采用傅立叶红外光谱仪测定，波数范围为 2000~1000 cm<sup>-1</sup>。ZIF-8 和 ZIF-8-Bim-Ica 的 N<sub>2</sub> 吸附等温线采用比表面积及孔径分析仪在 77 K 下测定。MOF 粉末及混

合基质膜的微观图像采用扫描电子显微镜进行观测。

### 1.7 气体渗透性能测试

膜的气体分离性能测试方法为 Wicke-Kallenbach 法，测试装置为实验室自行组建的，装置示意图及计算公式可见文献[28-29]。进料气 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ ) 通过质量流量控制器调节为等体积的混合气体（总流量为 50 mL/min），膜上游的压力通过阀门进行控制，膜的下游采用氦气吹扫（流量为 10 mL/min），携带渗透过膜的气体进入气相色谱进行气体检测。测试过程中，膜两侧的压差设置为 0.2 MPa，测试温度为 25 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZIF-8 及 ZIF-8-Bim-Ica 的结构表征

如图 1 (a) 所示，由机械化学法合成的 ZIF-8 与模拟 ZIF-8 的 XRD 谱图相一致，分别在 7.2°、10.3° 和 12.7° 处出现了 ZIF-8 的特征峰，表明成功合成了 ZIF-8 晶体。ZIF-8-Bim-Ica 的 XRD 谱图几乎没有发生改变，表明在 ZIF-8 上引进 Bim 和 Ica 配体之后，母体 ZIF-8 的结构没有被破坏。

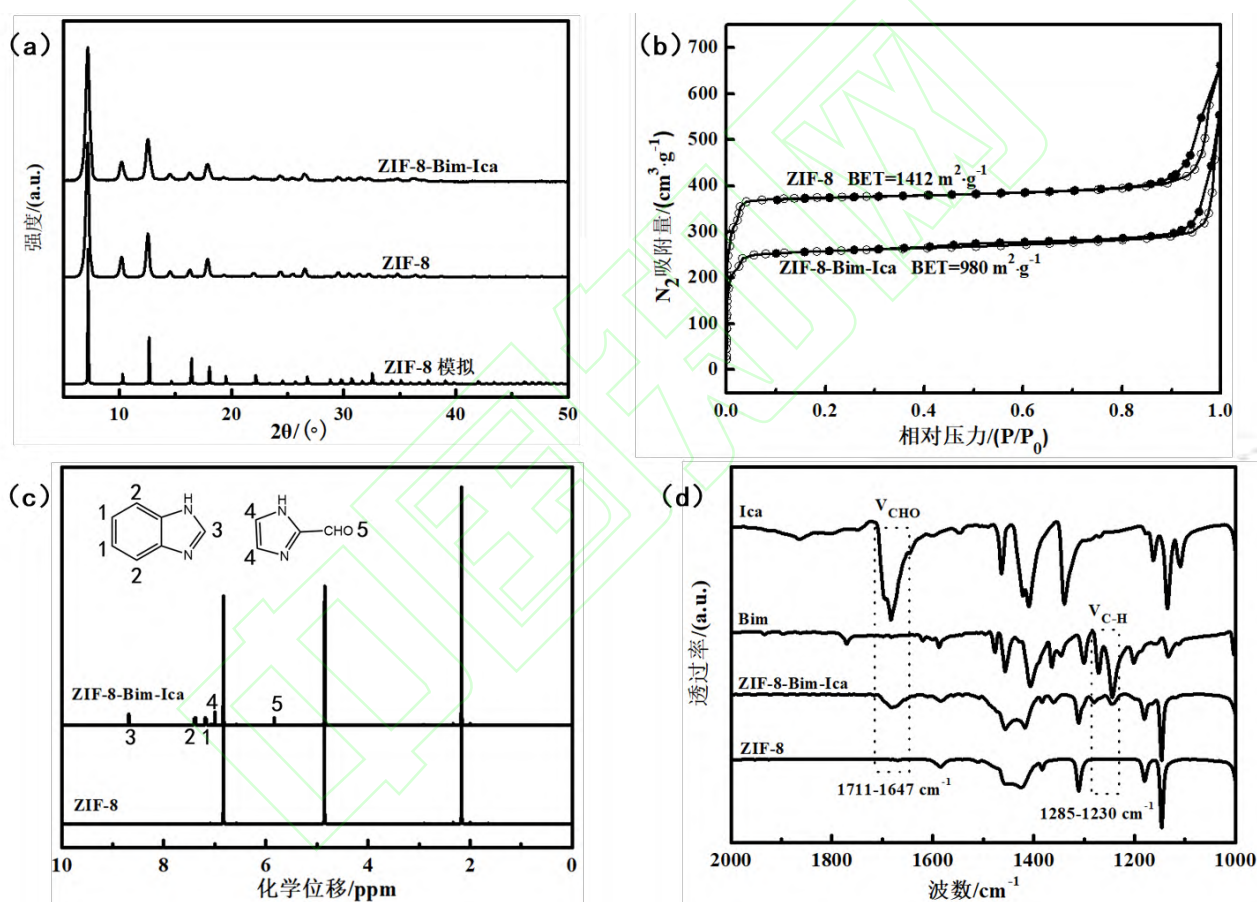


图 1 ZIF-8 与 ZIF-8-Bim-Ica 的 (a) XRD 谱图 (b)  $\text{N}_2$  吸附等温线 (c) 核磁谱图及 (d) 红外谱图

Fig. 1 XRD patterns (a)  $\text{N}_2$  adsorption isotherms (b)  $^1\text{H}$  NMR spectra (c) and FT-IR spectra (d) of ZIF-8 and ZIF-8-Bim-Ica

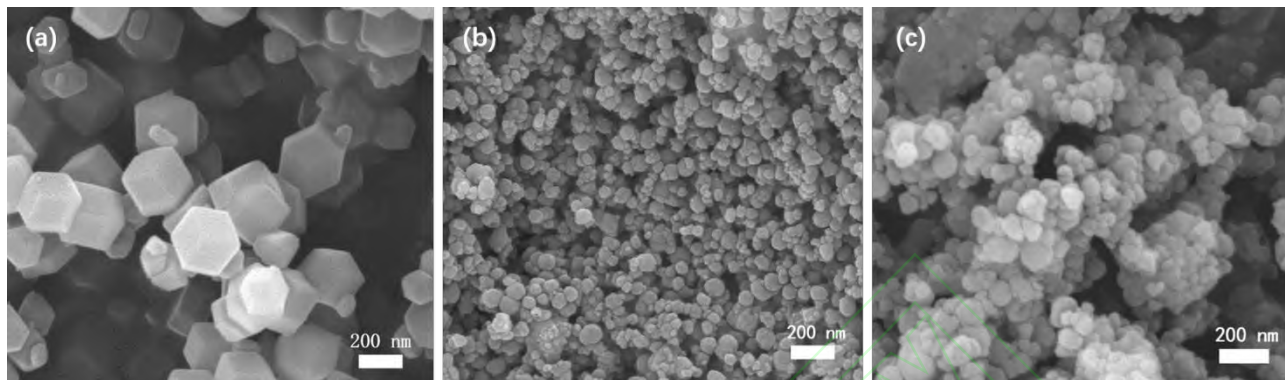
图 1 (b) 为 ZIF-8 及 ZIF-8-Bim-Ica 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线，BET 分别为  $1412 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $980 \text{ m}^2/\text{g}$ ，总孔容分别为  $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，比表面积降低说明 Bim 和 Ica 占据了 ZIF-8 的部分孔道。由机械化学法合成的 ZIF-8 略低于文献报道中采用常规溶剂热法合成样品的 BET ( $1869 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [30]，可能是研磨过程中成核速率加快，导致 ZIF-8 的结晶度较低。

为了进一步证实 ZIF-8-Bim-Ica 存在 Bim 和 Ica 分子，做了  $^1\text{H}$  NMR 和 FT-IR。由图 1 (c) (d) 可知，化学位移在  $\delta=7.37 \text{ ppm}$  和  $\delta=7.17 \text{ ppm}$  的峰为苯环上的 C-H，化学位移在  $\delta=5.85 \text{ ppm}$  的峰为 CHO。波数在  $1711\text{-}1644 \text{ cm}^{-1}$  为 Ica 中 CHO 的特征峰，波数在  $1285\text{-}1230 \text{ cm}^{-1}$  为 Bim 中苯环上 C-H 的特征峰。以上两



者结合，可表明 ZIF-8 中成功引入了 Bim 和 Ica 两种配体。

为了增强 MOF 颗粒与聚合物基质的界面相容性，我们采用机械化学法制备了小尺寸的 ZIF-8 及 ZIF-8-Bim-Ica，而且也能有效降低膜的厚度。从图 2 可以看出，由机械化学法制备的 ZIF-8 及 ZIF-8-Bim-Ica 颗粒尺寸在 50 nm 左右，远远小于常规溶剂热法合成的 ZIF-8 尺寸（约 200 nm），且分散性好无明显团聚现象。小尺寸的 ZIF-8-Bim-Ica 能与 Pebax-1657 溶液均匀地混合，待溶剂挥发后颗粒能均匀分布在聚合物



中。

图 2 常规溶剂热法合成的 ZIF-8 (a) 与机械化学法合成的 ZIF-8 (b) 与 ZIF-8-Bim-Ica (c) 颗粒的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of ZIF-8 particles synthesized by solvothermal methods

(a) and ZIF-8 particles (b) and ZIF-8-Bim-Ica (c) synthesized by mechanochemistry

以上结果表征表明，本文所制备的 ZIF-8-Bim-Ica 纳米颗粒具有较高的比表面积、较小的颗粒尺寸、以及丰富的气体吸附位点，有利于制备高通量、高选择性的 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 混合基质膜。

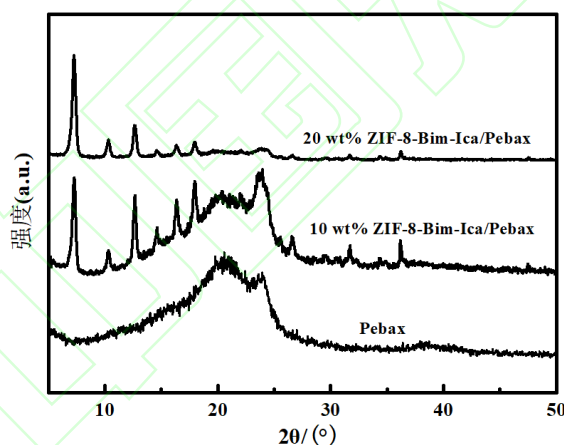


图 3 不同 MOF 掺杂量 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 混合基质膜的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ZIF-8-Bim-Ica/Pebax MMMs with different MOF loadings

从图 3 可以看出，混合基质膜的 XRD 谱图中可以明显观察到 ZIF-8-Bim-Ica 的特征峰，并且随着掺杂量的增加，相应特征峰的强度也明显增大，一方面证明了 MOF 颗粒的成功掺杂，另一方面也说明 ZIF-8-Bim-Ica 颗粒在 Pebax 溶液中保持稳定，结构没有被破坏。

## 2.2 混合基质膜的微观形貌

图 4 为 Pebax 膜和 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 混合基质膜的断面 SEM 图。与 Pebax 膜相比，当 ZIF-8-Bim-Ica 掺杂量为 10 wt.% 时，可以观察到 ZIF-8-Bim-Ica 纳米颗粒均匀分布于 Pebax 聚合物基质中，且分散性良好，无明显团聚现象。表明 ZIF-8-Bim-Ica 与 Pebax 聚合物基质相容性良好。当 ZIF-8-Bim-Ica 掺杂量为 20 wt.% 时，从膜的断面可以明显观察到，颗粒分布不均匀，出现明显的界面缺陷，可能是由于 ZIF-8-Bim-Ica 颗粒的团聚所导致的。

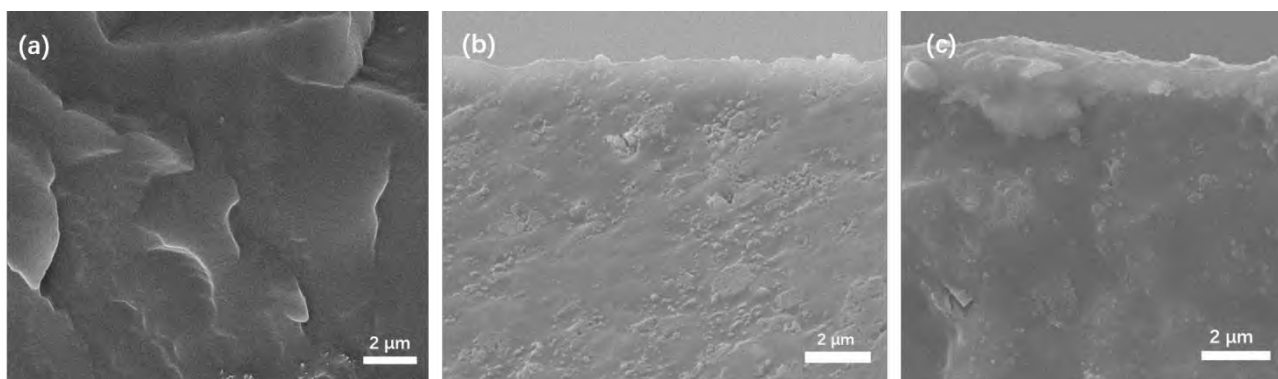


图 4 Pebax (a)、10 wt.% ZIF-8-Bim-Ica (b)、20 wt.% ZIF-8-Bim-Ica (c) 膜的断面 SEM 图像

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of Pebax (a), 10 wt.% ZIF-8-Bim-Ica (b), and 20 wt.% ZIF-8-Bim-Ica (c) membranes

### 2.3 混合基质膜的气体分离性能

本工作采用 Wicke-Kallenbach 法测定了所制备的 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 膜对等体积  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体的分离性能。图 5 为不同掺杂量的 ZIF-8-Bim-Ica 的混合基质膜对  $\text{CO}_2$  的渗透通量和对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性以及 10 wt.% 掺杂量的混合基质膜对膜性能的稳定性测试。从图中可以看出，与纯膜相比，掺杂 ZIF-8-Bim-Ica 的膜气体渗透通量都有明显提高。随着 MOF 掺杂量的增加， $\text{CO}_2$  的渗透通量呈现增加趋势。当掺杂量为 10 wt.% 时， $\text{CO}_2$  的渗透通量为 269.3 Barrer， $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性达到最高为 43.8，并且膜性能至少可保持 40 h 的稳定性。当掺杂量达到 20 wt.% 时， $\text{CO}_2$  的渗透通量为 309.4 Barrer， $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性有所降低，可能是掺杂的 MOF 颗粒与聚合物基质之间形成了界面缺陷，从而使得气体的选择性降低。

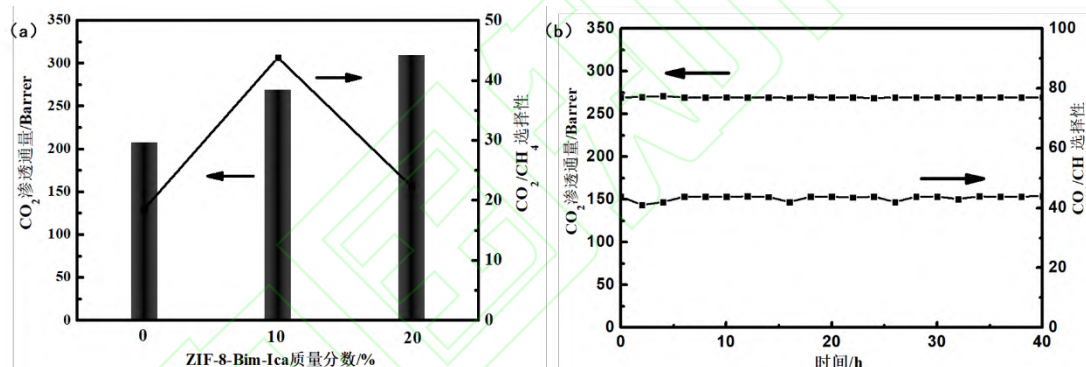


图 5 (a) ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 膜对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的分离性能与 (b) 10 wt.% 的 ZIF-8-Bim-Ica/Pebax 膜对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能的稳定性

Fig. 5  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation performance of ZIF-8-Bim-Ica/Pebax membranes(a) and Stability of 10 wt.% ZIF-8-Bim-Ica/Pebax membrane for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation performance(b)

### 2.4 结论

本研究采用机械化学法合成了 ZIF-8 以及多配体的 ZIF-8-Bim-Ica，并与 Pebax-1657 聚合物复合，得到一种新型的混合基质膜。研究表明，由于结构中 Bim 的掺入占据了 ZIF-8 的部分孔道，因此提高了对  $\text{CO}_2$  的筛分效果。由于结构中的 Ica 对  $\text{CO}_2$  有较强的相互作用，因此提高了 ZIF-8 对  $\text{CO}_2$  的选择性吸附能力。在此基础上，基于 ZIF-8-Bim-Ica 的混合基质膜体现出了更高的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能。当 ZIF-8-Bim-Ica 掺杂量为 10 wt.% 时，与纯 Pebax 膜相比，混合基质膜对  $\text{CO}_2$  的渗透通量提高了 29.3%， $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性由 18.5 提高到 43.8，并且膜性能至少可保持 40 h 的稳定性。以上结果表明，用多种配体进行调控 MOF 的孔道环境和吸附位点能够有效提高 MOF 混合基质膜的分离效果，可获得高分离性能的混合基质膜。

### 参考文献：

[1] Dong G, Li H, Chen V. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation[J]. J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 4610-4630 .

- [2] Goh P S, Ismail A F, Sanip S M, *et al.* Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 3(81): 243-264.
- [3] Wang H, He S, Qin X, *et al.* Interfacial Engineering in Metal-Organic Framework-Based Mixed Matrix Membranes Using Covalently Grafted Polyimide Brushes[J]. J. Am. Chem. Soc, 2018, 140(49): 17203–17210.
- [4] Denny M S, Cohen S M. In Situ Modification of Metal-Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(31): 9157-9160.
- [5] Chung T S, Jiang L, Li Y, *et al.* Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 483-507.
- [6] Furukawa H, Cordova K E, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 974.
- [7] Hillman F, Brito J, *et al.* Rapid One-Pot Microwave Synthesis of Mixed-Linker Hybrid Zeolitic-Imidazolate Framework Membranes for Tunable Gas Separations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5586-5593.
- [8] Hillman F, Jeong H K. Linker-doped Zeolitic-Imidazolate Frameworks (ZIFs) and their Ultrathin Membranes for Tunable Gas Separations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(20): 18377-18385.
- [9] Hu C, Lin C, Chiao Y, *et al.* The Mixing Effect of Ligand on Carbon Dioxide Capture Behavior of Zeolitic Imidazolate Framework/Poly (amide-b-ethylene oxide) Mixed Matrix Membranes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15341-15348.
- [10] Thompson J A, Vaughn J T, Brunelli N A, *et al.* Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO<sub>2</sub> separation from natural gas[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 192: 43-51.
- [11] Eum K, Rashidi F, *et al.* Highly tunable molecular sieving and adsorption properties of mixed-linker zeolitic imidazolate frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(12): 4191-4197.
- [12] Zhang C, Xiao Y, Liu D, *et al.* A hybrid zeolitic imidazolate framework membrane by mixed-linker synthesis for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Communications, 2012, 49(6): 600-602.
- [13] 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<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 58(1): 327-331.
- [14] Banerjee R, Phan A, Wang B, *et al.* High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939-943.
- [15] Banerjee R, Furukawa H, *et al.* Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 3875.
- [16] Karagiari O, Bury W, Sarjeant A A, *et al.* Synthesis and characterization of isostructural cadmium zeolitic imidazolate frameworks via solvent-assisted linker exchange[J]. Chemical Science, 2012, 3(11): 3256.
- [17] Thompson J A, Blad C R, Brunelli N, *et al.* Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks: Controlling Framework Porosity and Functionality by Mixed-Linker Synthesis[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(10): 1930–1936.
- [18] Huang Y, Lo W, Kuo Y, *et al.* Green and rapid synthesis of zirconium metal–organic frameworks via mechanochemistry: UiO-66 analog nanocrystals obtained in one hundred seconds[J]. Chemical Communications, 2017, 53: 5818-5821.
- [19] Batista M M, Luque R, *et al.* Mechanochemistry: Toward Sustainable Design of Advanced Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage and Catalytic Applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 9530-9544.
- [20] Do J L, Friscic T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis[J]. ACS Cent Sci, 2017, 3(1): 13-19.
- [21] Zhou X, Miao Y, Suslick K S, *et al.* Mechanochemistry of Metal-Organic Frameworks Under Pressure and Shock[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(12): 2806-2815.
- [22] 王树清, 乔志华, 王志. 分离 CO<sub>2</sub> 固定载体膜工业化制备技术[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(5): 87-94.
- [23] 王树清, 乔志华, 王志. 以 3-甲氧基苄胺改性聚乙烯基胺制备 CO<sub>2</sub> 分离膜[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(3): 1-7.
- [24] 曹晓畅, 王志, 乔志华, 等. 一步法制备含氨基化合物的非对称 CO<sub>2</sub> 分离膜[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4778-4787.
- [25] 何玉鹏, 王志, 乔志华, 等. 含有 MCM-41 分子筛的混合基质复合膜用于 CO<sub>2</sub> 分离[J]. 化工学报, 2015, 66(10): 3979-3990.
- [26] 瞿媛媛, 张玉龙, 张丛健, 等. 改善 MOFs/聚合物混合基质膜气体分离性能的策略[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(2): 135-142.

- [27] 田洋洋, 梁家晨, 沈钦, 等. MOF 基混合基质膜的界面设计及气体分离研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(1):129-139.
- [28] 郭翔宇, 阳庆元, 含开放金属位点 MIL-101(Cr)掺杂的混合基质膜制备及其 CO<sub>2</sub> 分离性能[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4323-4332.
- [29] Guo X, Huang H, Ban Y, *et al.* Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. J Membr Sci, 2015, 478: 130-139.
- [30] Jomekian A, Kargari A, *et al.* Utilization of Pebax 1657 as structure directing agent in fabrication of ultra-porous ZIF-8[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 236: 212-216.

## Mechanochemical synthesis of mixed ligands MOF filler for highly efficient CO<sub>2</sub> separation

ZHAO Xin , QIAO Zhihua , SUN Yuxiu , GUO Xiangyu , ZHONG Chongli

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Chemical Engineering and Technology ,  
Tiangong University , Tianjin 300387 , China)

**Abstract:** ZIF-8 was synthesized by mechanization method. With ZIF-8 as the parent, the mixed ligands MOF material ZIF-8-Bim-Ica was obtained by mechanochemical means to introduce benzimidazole (Bim) and 2-Imidazolecarboxaldehyde (Ica). Mixed matrix membranes (MMMS) was prepared by mixing with polyether copolyamide (Pebax-1657). The chemical structure of ZIF-8-Bim-Ica was determined by XRD , FTIR and <sup>1</sup>H NMR spectra , and the cross section of the mixed matrix membranes were characterized by SEM. The results showed that the structure of ZIF-8 was not damaged after the introduction of Bim and Ica, and the ZIF-8-Bim-Ica particles were evenly dispersed in the Pebax polymer. The addition of ZIF-8-Bim-Ica improved the CO<sub>2</sub> permeation flux and the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of the mixed matrix membranes. Compared with the pure membrane , the CO<sub>2</sub> permeation flux of the mixed matrix membrane with 10 wt.% doping amount can reach 269.3 Barrer , increased by 29.3% , and the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity is increased from 18.5 to 43.8 , and the stability of the membrane can be maintained for at least 40 hours. The ZIF-8-Bim-Ica/Pebax mixed matrix membranes prepared by this method has a high selectivity to CO<sub>2</sub> , showing a good application prospect in the field of CO<sub>2</sub> gas separation.

**Key words:** Mechanochemical method; ZIF-8-Bim-Ica; Mixed ligands; Mixed matrix membranes; CO<sub>2</sub> separation