

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.01.002

水稳定功能化 Cu-BTC 基混合基质膜的制备及其 CO₂ 分离应用

郭翔宇, 李 森

(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为提高混合基质膜(mixed-matrix membranes, MMMs)对真实烟道气和含水天然气的分离性能,通过柠檬酸(citric acid, CA)功能化制备了具有高水稳定性的 CA-Cu-BTC 填料,并将其与 Pebax 1657 聚合物共混制备了系列不同掺杂量的 MMMs,考察了 25 °C 饱和水蒸气下所制备 CA-Cu-BTC/Pebax 膜的 CO₂/N₂ 分离性能。结果表明:与纯 Pebax 膜相比,制备的 MMMs 具有更好的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性,在 CO₂ 渗透通量为 837.2 GPU(1 GPU = 3.35 × 10⁻⁴ μmol/(m²·s·MPa))时,CO₂/N₂ 选择性为 49.1。此外,CA 功能化改性赋予填料的高水稳定性,使得本文制备的 MMMs 具备了应用于实际工业气体分离的潜力。

关键词: 金属-有机骨架;水稳定性;混合基质膜;气体分离

中图分类号: TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)01-0010-07

Preparation of waterstable functionalized Cu-BTC based mixed-matrix membranes and its application in CO₂ separation

GUO Xiangyu, LI Sen

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the separation performance of mixed-matrix membranes(MMMs) for flue gas and water-containing natural gases, a water stable CA-Cu-BTC filler was synthesized through functionalization with citric acid (CA), and MMMs with different content of filler were prepared by embedding the obtained CA-Cu-BTC in Pebax 1657 matrix. The CO₂/N₂ separation performance of the CA-Cu-BTC/Pebax MMMs at 25 °C under humid condition was examined. The results show that, compared to the pure Pebax membrane, the prepared MMMs show improved CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity, with an optimized CO₂ permeability of 837.2 GPU accompanied by the CO₂/N₂ selectivity of 49.1. Besides, the high water stability of the filler originated from CA functionalization endows the prepared MMMs with potential for application in practical industrial gas separations.

Key words: metal-organic framework; water-stability; mixed-matrix membrane; gas separation

由于近年来全球温室效应的加剧,从烟道气中捕获 CO₂, 从而减少温室气体的排放逐渐成为了一个亟需解决的关键问题^[1]。与传统的分离方法相比,膜技术具有能耗低、效率高以及可持续性等优点,是目前解决全球性气候问题的有效方法之一^[2]。在气体分离方面,聚合物膜是工业上应用最广泛的膜材料,然而,由于传统聚合物膜存在气体渗透系数和选择系数相互制衡的关系(Robeson 上限),其分离性能很难比肩无机多孔膜^[3]。而采用多孔材料制备的晶态膜往往又

存在力学性能差、加工困难、放大效应显著等缺点,并且制备无缺陷的膜非常困难^[4]。

因此,为了克服聚合物膜和无机膜的缺陷,科学家们提出了混合基质膜(mixed-matrix membranes, MMMs)的概念,将聚合物材料和无机材料相结合,通过向聚合物基体中引入无机多孔填料制备有机-无机复合膜材料,巧妙地利用无机填料颗粒的优异分离性能与聚合物的易加工性、价格低廉等优势,制备出高性能的气体分离膜^[5]。金属-有机骨架材料(metal-organic frame-

收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22008179)

通信作者: 郭翔宇(1991—),男,博士,副教授,主要研究方向为金属-有机骨架材料基复合膜。E-mail: guoxiangyu@tiangong.edu.cn

works, MOFs)是由过渡金属离子与有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的晶体多孔材料。与其他无机多孔材料相比,MOFs中含有的有机联接桥与聚合物基体具有更好的亲和力,能够提高两者的相容性。同时,MOFs具有可调节的孔径、大比表面积和高孔隙率、高度结构可设计性等优越特性,可以做到对特定气体分子有针对性地设计其吸附与筛分性能,因而被认为是一种很有潜力的混合基质膜填料^[6-7]。

MOFs在气体吸附、存储、载药、催化等领域具有广泛的应用前景。目前文献也报道了多种基于MOFs的具有优异气体分离性能的MMMs^[8-11]。例如,Jiao等^[9]在Pebax中掺杂聚乙烯胺改性的ZIF-8颗粒(PEI-ZIF-8)制备了MMMs,他们发现PEI-ZIF-8降低了Pebax基质分子链堆积的紧密性,这有利于CO₂的运输。5%MOF负载量的MMMs比原始的纯Pebax膜在渗透性和选择性方面都有较大提升。Wang等^[10]用硅烷偶联剂KH560改性UiO-66,再将其加入到Pebax中制备得到了MMMs,该MMMs具有较好的CO₂/N₂分离性能。Hasan等^[11]制备了ZIF-94/Pebax膜,该膜在10%MOF负载量下的气体分离性能最佳,与纯聚合物膜相比,该膜的CO₂/CH₄理想选择性提高了近71%。可见,MOFs在制备高性能MMMs方面具有优异的应用潜力。

但是,MOFs的配位结构在潮湿环境下容易被水分子破坏,严重影响了其应用范围。因此,只有少部分水稳定的MOF材料可以用于潮湿环境下的气体分离^[12-13]。所以,提高MOFs的水稳定性是推动其在气体分离领域应用的关键。为了提高MOFs的水稳定性,目前通常有几种策略:①疏水基团的引入,如Wang等^[14]通过在苯环上引入三氟甲基基团制备了化学稳定性很高的UiO-67-m-2CF₃,利用其疏水性和体积产生了屏蔽效应,从而防止水分子攻击配位键;②提高配位键的强度,如Gao等^[15]通过在ZIF体系中引入带有官能团的多肽或DNA制备了高酸稳定性的ZIF-L,并证明了酸稳定性的增强来自于金属中心与插入的羧酸或磷酸基团之间的协同作用;③表面疏水改性,如Wang等^[16]通过简单的气相沉积技术,通过在HKUST-1表面包覆聚二甲基硅氧烷制备了高水稳定性的MOF材料。

本文通过柠檬酸(citric acid, CA)原位取代部分均苯三甲酸配体制备了具有高水稳定性的功能化Cu-BTC材料,研究了CA-Cu-BTC在水环境中的稳定性。然后,将CA-Cu-BTC填料引入到Pebax 1657铸膜液内制备了MMMs,并测试其在潮湿环境中对CO₂/N₂的分离性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O, 98%)、1,3,5-均苯三甲酸(H₃BTC, 99%),中国萨恩化学试剂有限公司产品;乙醇、柠檬酸(CA, 99%),中国阿拉丁试剂有限公司产品;聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚乙烯醇(PVA, 98%~99%),天津光复科技有限公司产品;聚砜(PSf)超滤膜,平均孔径20~50 nm,山东九章膜科技有限公司产品;Pebax 1657聚合物,法国阿科玛公司产品;渗透实验用的气体,包括纯CO₂、N₂,中国环宇科技有限公司产品。所有试剂均未经进一步纯化而使用。

1.2 Cu-BTC的合成

Cu-BTC的合成根据文献^[17]报道的方法进行。室温下将0.875 g Cu(NO₃)₂·3H₂O溶解在12 mL去离子水中得到溶液A,将0.42 g H₃BTC溶解于12 mL乙醇中得到溶液B,然后将A和B溶液混合倒入三颈圆底烧瓶中,在120 °C下搅拌12 h,然后降温、过滤回收产物,并用乙醇洗涤3次,最后在120 °C下真空处理12 h。

1.3 CA-Cu-BTC的合成

用CA代替部分H₃BTC,其余步骤不变,即可合成CA-Cu-BTC。本工作中尝试的CA用量(质量分数,下同)包括20%、40%、60%、80%和100%。

1.4 混合基质膜的制备

CA-Cu-BTC/Pebax MMMs的制备按照图1所示的方法进行。首先,将1.5 g Pebax颗粒溶解在乙醇:水=70:30(v/v)的混合溶液(50 mL)中,然后在80 °C下剧烈搅拌2 h,以获得均匀的Pebax溶液(3%)。然后,取定量的CA-Cu-BTC,通过剧烈搅拌24 h分散在上述Pebax溶液中,然后在室温下保持静态至少24 h来去除气泡。在室温下,使用100 μm刮刀将悬浮涂在PDMS和PVA改性的PSf基底上等待1 h,然后在100 °C的真空烘箱中再放置24 h,以去除任何残留溶剂。PSf基底的改性方法与文献一致^[18]。为了进行比较,也在不添加CA-Cu-BTC的情况下制备了纯Pebax膜。

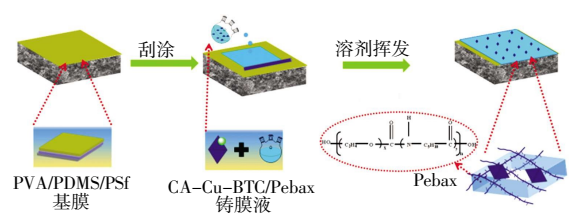


图1 在改性PSf基底上制备CA-Cu-BTC/Pebax膜
Fig.1 Preparation of CA-Cu-BTC/Pebax membrane on modified PSf substrate

1.5 表征

在德国布鲁克 X 射线衍射仪(型号 D8 Advance X)上收集 X 射线衍射(XRD)数据,使用 Cu K α 射线源来分析 CA-Cu-BTC 以及 Cu-BTC 颗粒的晶体结构。扫描速率为 8 °/min,步长为 0.02°。样品的比表面积通过氮气吸附-解吸等温线获得,该数据使用配有计算和分析商业软件的美国麦克公司比表面积和孔隙度分析仪(型号 ASAP 2460)在 77 K 下测得。扫描电子显微镜(SEM)图像采用热场发射扫描电子显微镜(日立公司,型号 S-4800)获取。在测试之前,粉末样品预先干燥并进行喷金处理。通过德国布鲁克公司的 FT-IR 光谱仪(型号 TENSOR II),在 2 000~400 cm⁻¹ 的波数范围内对 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒以及膜材料进行傅里叶变换红外光谱的测试。采用液体超导核磁共振谱仪(德国布鲁克公司,型号 ADVANCE III HD 400 MHz)测定 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 样品的核磁共振氢谱。

1.6 气体渗透试验

在 25 °C 加湿条件下,采用常规恒压变体积法进行了纯气体(CO₂ 和 N₂)渗透实验。在渗透实验中,原料气先通过 40 °C 的水瓶,然后在 25 °C 下通过空瓶去除凝结水,使原料气在进入圆形不锈钢槽前含有饱和和水蒸气,当渗透侧气体流量不再随时间变化约 2 h 时,认为气体在膜内达到稳态渗透,记录气体的渗透速率。为了保证结果的准确性,对每一种膜进行了 3 次平行测试,并计算了其平均值。膜的渗透性(P)和选择性(α)可分别用以下公式计算:

$$P_i = \frac{Q_i}{A \times \Delta P_i} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

式中: P_i 为气体 i 的渗透通量(GPU, 1 GPU = 3.35 × 10⁻⁴ μmol/(m²·s·MPa)); Q_i 为气体 i 的渗透流量(cm³/s); A 为膜测试样品的有效渗透面积(cm²); Δp_i 为膜两侧的压力差(cm Hg, 1 cm Hg = 1.333 kPa)。

2 实验结果与讨论

2.1 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒的表征

图 2 所示为 CA 用量(质量分数,下同)为 20% 时 77 K 下所得 CA-Cu-BTC 及 Cu-BTC 样品的 XRD 谱图和 N₂ 吸附-解吸等温线。

由图 2 可见,CA 的引入并未改变 Cu-BTC 材料主体的骨架结构,其 XRD 特征衍射峰基本保持不变。从

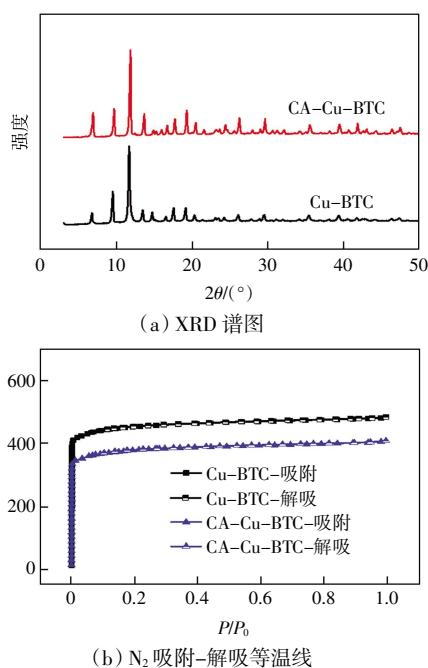


图 2 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒的 XRD 谱图及 N₂ 吸附-解吸等温线

Fig.2 XRD patterns and adsorption-desorption isotherms of CA-Cu-BTC and Cu-BTC particles

N₂ 吸附等温线来看,Cu-BTC 和 CA-Cu-BTC 的等温线都是典型的 I 型等温线,说明它们都主要是微孔结构。根据计算得到的材料比表面积(表 1)可知,CA 的引入会使 Cu-BTC 的比表面积出现降低(从 1 690 m²/g 下降至 1 345 m²/g),这可能是由于 CA 的取代性配位影响了晶体的完整性。实际上,当配体中 CA 比例过高(80%和 100%)时,甚至无法得到产物。因此,考虑到过多的 CA 引入会导致更明显的多孔结构破坏和比表面积降低,不利于其吸附分离应用,在本工作中,主要考察 CA 用量为 20% 时材料的水稳定性和相应膜材料的分离性能。

表 1 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒的 BET 比表面积

Tab.1 Brunauer-Emmett-Teller surface area of CA-Cu-BTCs and Cu-BTC particles (m²/g)

MOF 颗粒	BET 比表面积	Langmuir 比表面积
Cu-BTC	1 690	2 080
CA-Cu-BTC	1 345	1 708

图 3 所示为 CA-Cu-BTC、Cu-BTC 和 CA 样品的 FTIR 光谱和 ¹H-NMR 谱图。由图 3(a)可见,CA-Cu-BTC 的光谱在 400 ~ 2 000 cm⁻¹ 范围内表现出与 Cu-BTC 相似的谱线。FT-IR 光谱显示在 1 620 cm⁻¹ 处有羧基的非对称伸缩振动,在 1 380 cm⁻¹ 处有羧基的对称伸缩振动^[9],特征带 1 556 cm⁻¹ 处的峰属于苯环的 C=C 骨架伸缩振动。1 445 cm⁻¹ 处为 O—C—O 对称伸缩振动,

CA-Cu-BTC 的 O—C—O 的非对称伸缩振动信号也可以在图 3(a)中找到。此外,CA-Cu-BTC 颗粒的 FTIR 光谱显示,在 1421 cm^{-1} 处出现了 1 个新的吸收峰,该吸收峰属于 CA 的羟基^[20]。CA-Cu-BTC 的 O—H 带发生了蓝移,这可能是 CA 与 Cu-BTC 的不饱和 Cu 配位时限制了 O—H 振动。CA 的存在也可以通过 ¹H NMR 图谱中 CA 的—CH₂—特征峰来证实。从图 3(b)可以看出,CA-Cu-BTC 颗粒的核磁氢谱中出现 $\delta = 2.6$ (—CH₂—)信号,这意味着 CA 确实被成功引入到了 CA-Cu-BTC 样品结构中。

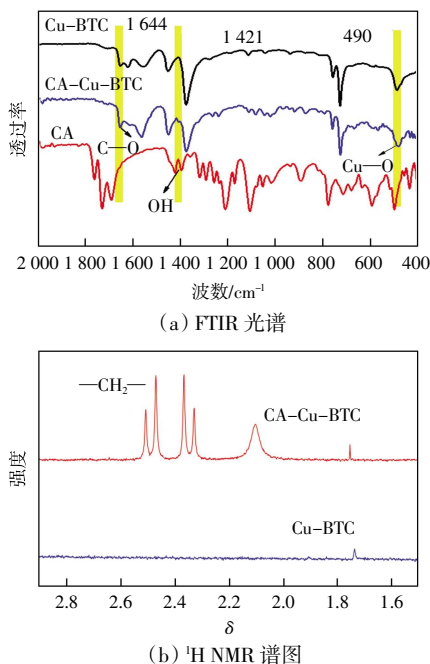
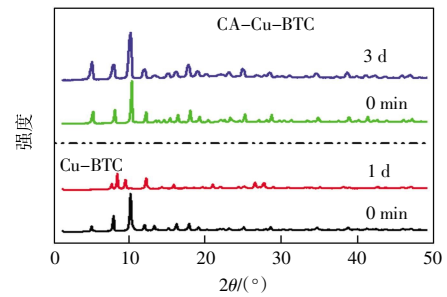


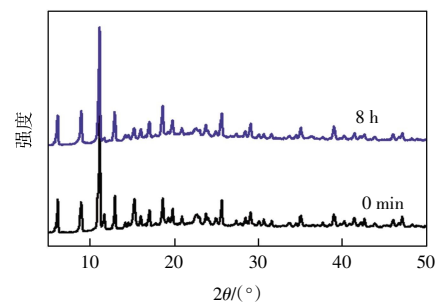
图 3 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒的 FTIR 光谱和 ¹H NMR 谱图

Fig.3 FTIR spectra and ¹H NMR spectra of CA-Cu-BTC and Cu-BTC particles

图 4 所示为将合成的 CA-Cu-BTC 颗粒在室温下浸入水中,研究其水稳定性。图 4(a)为 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒在水中浸泡 3 d 后的 XRD 谱图。由图 4(a)可见,Cu-BTC 在水中浸泡 3 d 后几乎完全失去了晶体结构,表明结构已经被破坏;CA-Cu-BTC 仍保留其主要特征峰($2\theta = 7.1^\circ, 10.2^\circ, 12.6^\circ, 14.8^\circ$)。因此,CA 掺入 Cu-BTC 后,得到的 CA-Cu-BTC 比 Cu-BTC 具有更高的水稳定性。此外,本研究还将合成的 CA-Cu-BTC 在 $\text{pH} = 3.0$ 的稀盐酸溶液中浸泡,对其酸稳定性进行了考察。从图 4(b)可以看出,在 $\text{pH} = 3.0$ 的稀盐酸溶液中浸泡 8 h 后,CA-Cu-BTC 的 XRD 谱图基本没有发生变化,说明材料还具有较好的酸稳定性。这一性质可能使其在用于含酸性气体(CO₂、H₂S、SO₂ 等)的烟道气处理时有较好的 pH 耐受性。



(a) CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 浸水前后



(b) CA-Cu-BTC 浸 $\text{pH} = 3.0$ 稀盐酸溶液

图 4 CA-Cu-BTC 和 Cu-BTC 颗粒浸水前后及 CA-Cu-BTC 颗粒在 $\text{pH} = 3.0$ 稀盐酸溶液中浸泡前后的 XRD 光谱

Fig.4 XRD spectra of CA-Cu-BTC and Cu-BTC particles before and after immersion in water, as well as CA-Cu-BTC particles before and after immersion in diluted HCl solution with $\text{pH} = 3.0$

2.2 混合基质膜的表征

2.2.1 混合基质膜的形貌

采用 SEM 分析不同 CA-Cu-BTC 负载量(质量分数,下同)下 MMMs 的表面形貌,如图 5 所示。

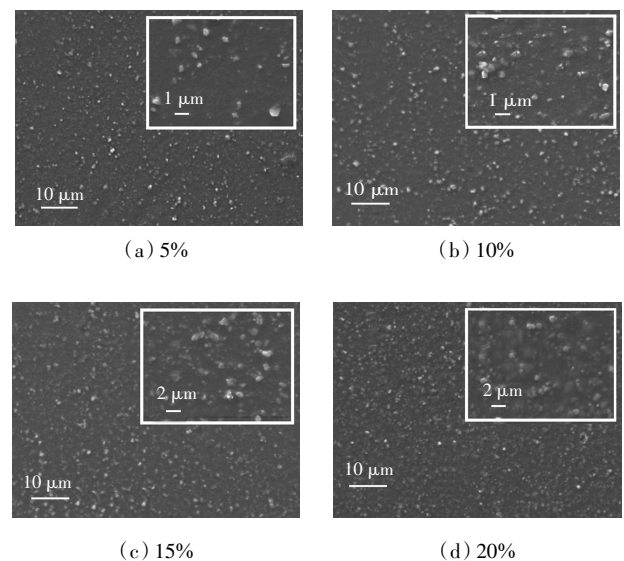


图 5 不同 CA-Cu-BTC 颗粒负载量的 MMMs 的表面 SEM 图像

Fig.5 SEM surface images of MMMs with different CA-Cu-BTC particles loadings

从图 5 中可以看出, MMMs 表面存在一些亮斑和颗粒, 颗粒的数量随着 MMMs 中 CA-Cu-BTC 含量的增加而增加, 如图 5(b)、(c)、(d) 所示。在较低的填料负载下, 填料在 Pebax 中分布良好, 没有明显的颗粒聚集, 说明 Pebax 溶液与 CA-Cu-BTC 颗粒具有良好的相容性。随着 CA-Cu-BTC 负载量的进一步增加(20%), 膜内开始出现明显的填料颗粒团聚。上述表征表明 CA-Cu-BTC 颗粒在膜内有较好的分布, 并且与 Pebax 材料之间具有良好的界面相互作用。

图 6 所示为不同 CA-Cu-BTC 颗粒负载量的 MMMs 的截面图像。由图 6 可见, 在改性 PSf 基底上形成了厚度约为 1.5 μm 的致密层。当填料的负载量达到 15% 时, 截面结构上没有出现明显的裂纹或缺陷, 但在其上方出现了一些团聚现象。SEM 图像的对比表明, 颗粒负载量对 MMMs 的形貌和结构有显著影响。与此同时, 截面图像进一步证实了 CA-Cu-BTC 材料在 Pebax 溶液中和膜内的均匀分散。

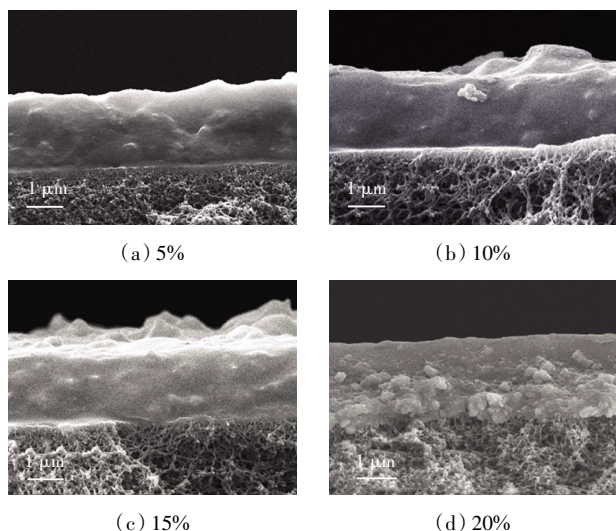


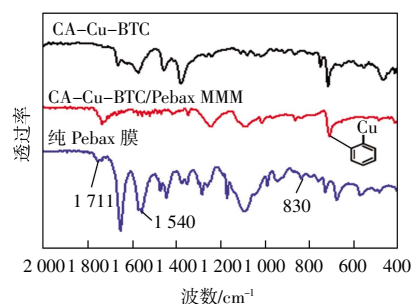
图 6 不同 CA-Cu-BTC 颗粒负载量的 MMMs 横断面 SEM 图像

Fig.6 SEM of cross-sectional MMMs with different CA-Cu-BTC particles loadings

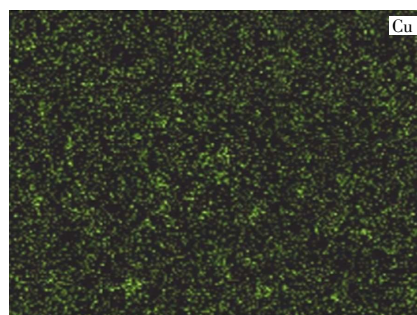
2.2.2 红外表征

CA-Cu-BTC 颗粒、纯 Pebax 膜和 15% 负载量的 MMM 的 FTIR 光谱和 EDS 映射图如图 7 所示。

由图 7(a) 可见, 1 104 cm⁻¹ 和 830 cm⁻¹ 处的吸收带属于 Pebax 分子 PEO 段的醚官能团, 1 480 cm⁻¹ 处的吸收峰与 Pebax 分子 PA6 段的酰胺键有关^[21-22]。CA-Cu-BTC 和 Pebax 的所有特征峰都出现在 MMM 的谱图中。1 644 cm⁻¹ 和 1 448 cm⁻¹ 处的峰是由 CA-Cu-BTC 中的 COO⁻ 基团的对称和非对称伸缩振动引起的。此外, 在 Pebax 中引入 CA-Cu-BTC 颗粒后, 由



(a) FTIR 光谱图



(b) EDS 映射图

图 7 CA-Cu-BTC 颗粒、15% CA-Cu-BTC 负载下的 MMM 和纯 Pebax 膜的 FTIR 光谱及 15% CA-Cu-BTC 负载量的 MMM 的 EDS 映射图

Fig.7 FTIR spectra of CA-Cu-BTC, MMM loaded with 15% CA-Cu-BTC and pure Pebax membrane; EDS mapping of MMM loaded with 15% CA-Cu-BTC

于饱和酯中—C=O 的拉伸, 在 1 711 cm⁻¹ 处的吸收带逐渐向较低的频率移动, 这一结果表明 CA-Cu-BTC 与 Pebax 间有良好的界面相互作用。图 7(b) 为 15% CA-Cu-BTC 负载的 MMM 内 Cu 元素的 EDS-mapping 分布图。图中显示的均匀绿点表明 CA-Cu-BTC 颗粒在膜内分布均匀。这一结果与扫描电镜的结论一致。

2.3 膜的气体分离性能

图 8 所示为制备的 CA-Cu-BTC/Pebax MMMs 在不同 CA-Cu-BTC 负载量下, 在 1.5 bar (1 bar = 100 kPa) 和 25 °C 条件下 CO₂ 和 N₂ 的纯气体渗透结果。

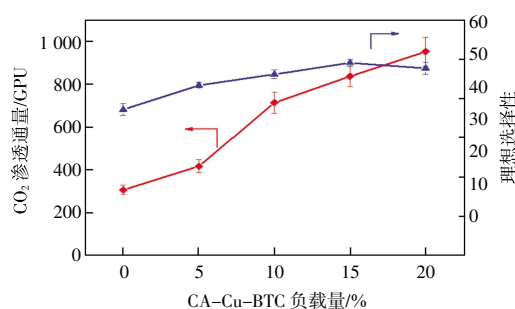


图 8 不同 CA-Cu-BTC 负载量 CA-Cu-BTC/Pebax MMMs 的纯气体渗透率

Fig. 8 Pure gas permeability of CA-Cu-BTC/Pebax MMMs with different CA-Cu-BTC loadings

由图 8 可见,随着 CA-Cu-BTC 负载量的增加,CO₂ 的渗透率和理想选择性(CO₂/N₂)明显提高,这是因为 CA-Cu-BTC 对 CO₂ 的天然亲和性,CA-Cu-BTC 的 Cu²⁺开放位点与四极矩 CO₂ 分子具有良好的亲和力,使得 CO₂ 更容易穿透 MMMs。此外,由图 8 还可以看到 CA-Cu-BTC/Pebax MMMs 的 CO₂/N₂ 选择性在 CA-Cu-BTC 负载量增加到 15%时保持提高,而当 CA-Cu-BTC 负载量增加到 20%时,CO₂ 选择性出现下降,这一现象可能是由于 CA-Cu-BTC 团聚体的形成和非选择性空洞的出现。当填料掺杂量为 15%时,膜的渗透分离性能处于最优状态,此时膜的 CO₂ 渗透通量为 837.2 GPU,CO₂/N₂ 选择性为 49.1,相比纯 Pebax 膜分别提高了 175%和 33%。

图 9 所示为 15% CA-Cu-BTC/Pebax 混合基质膜分离测试前后的接触角。由于本工作气体分离性能测试所用的是携带有饱和水蒸气的原料气,测试过程中水蒸气的润湿导致膜表面亲水性有所增强,水接触角有所降低。膜的渗透性能测试结果表明所制备的 CA-Cu-BTC/Pebax MMMs 具有较好的 CO₂/N₂ 分离性能。此外,本工作充分考虑膜的实际应用场景,合成了具有较高水稳定性和酸稳定性的 CA-Cu-BTC 填料,从而在提高膜渗透分离性能的同时,保持了膜良好的水稳定性,所得膜材料有望用于实际工况下的烟道气净化。

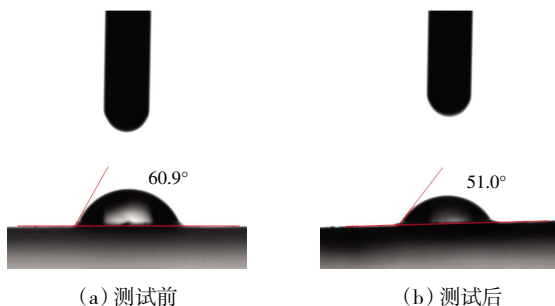


图 9 15% CA-Cu-BTC/Pebax 膜分离性能测试前与测试后膜表面的接触角

Fig.9 Water contact angle of 15% CA-Cu-BTC/Pebax MMM before and after gas permeation test

3 结论

(1) 通过 CA 的原位改性,借助其空间位阻效应抑制了水分子对 Cu-O_{ligand} 配位键的攻击,提高了 Cu-BTC 的水稳定性。

(2) 制备了系列 CA-Cu-BTC 掺杂的 Pebax 混合基质膜,CA-Cu-BTC 在膜内有良好的分散,且与 Pebax 之间有良好的界面作用和界面结构。

(3) 由于 CA-Cu-BTC 的孔道以及结构中 Cu²⁺开放位点与四极矩 CO₂ 分子具有良好的亲和力,CA-Cu-BTC/Pebax MMMs 的 CO₂ 渗透性得到了明显提高,CO₂/N₂ 理想选择性也有一定的上升,比纯 Pebax 膜分别提高了 175%和 33%。

综上所述,原位引入 CA 可以提高 Cu-BTC 材料的水稳定性,同时保留了材料对 CO₂ 的亲和性,基于 CA 改性 Cu-BTC 制备的混合基质膜 CO₂/N₂ 分离性能有明显提高,是一种有望应用于实际烟道气分离的膜材料。

参考文献:

- [1] ZORNOZA B, SEOANE B, ZAMARO J M, et al. Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes[J]. Chem-PhysChem, 2011, 12(15): 2781-2785.
- [2] ZHANG Y A, SUNARSO J, LIU S M, et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 12: 84-107.
- [3] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1/2): 390-400.
- [4] BHOLE Y S, WANJALE S D, KHARUL U K, et al. Assessing feasibility of polyarylate-clay nanocomposites towards improvement of gas selectivity[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 306(1/2): 277-286.
- [5] REZAKAZEMI M, EBADI AMOOGHIN A, MONTAZER-RAHMATI M M, et al. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes(MMMs): An overview on current status and future directions[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(5): 817-861.
- [6] LI T, PAN Y C, PEINEMANN K V, et al. Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425/426: 235-242.
- [7] ANJUM M W, VERMOORTELE F, KHAN A L, et al. Modulated UiO-66-based mixed-matrix membranes for CO₂ separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(45): 25193-25201.
- [8] BUONOMENNA M G, YAVE W, GOLEMME G. Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: Block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes[J]. RSC Advances, 2012, 2(29): 10745-10773.
- [9] JIAO C L, LI Z D, LI X X, et al. Improved CO₂/N₂ separation performance of Pebax composite membrane containing polyethyleneimine functionalized ZIF-8[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118190.
- [10] WANG B, XU J Y, WANG J X, et al. High-performance membrane with angstrom-scale manipulation of gas transport

- channels via polymeric decorated MOF cavities[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 625: 119175.
- [11] HASAN M R, PASETA L, MALANKOWSKA M, et al. Synthesis of ZIF-94 from recycled mother liquors: study of the influence of its loading on postcombustion CO₂ capture with pebax based mixed matrix membranes[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(1): 136-148.
- [12] AL-JANABI N, ALFUTIMIE A, SIPERSTEIN F R, et al. Underlying mechanism of the hydrothermal instability of Cu₃(BTC)₂ metal-organic framework[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2016, 10(1): 103-107.
- [13] SCHOENECKER P M, CARSON C G, JASUJA H, et al. Effect of water adsorption on retention of structure and surface area of metal-organic frameworks[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(18): 6513-6519.
- [14] WANG K K, HUANG H L, ZHOU X C, et al. Highly chemically stable MOFs with trifluoromethyl groups: Effect of position of trifluoromethyl groups on chemical stability[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(9): 5725-5732.
- [15] GAO S, HOU J W, DENG Z Y, et al. Improving the acidic stability of zeolitic imidazolate frameworks by biofunctional molecules[J]. *Chem*, 2019, 5(6): 1597-1608.
- [16] ZHANG W, HU Y L, GE J, et al. A facile and general coating approach to moisture/water-resistant metal-organic frameworks with intact porosity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(49): 16978-16981.
- [17] HUANG L M, WANG H T, CHEN J X, et al. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 58(2): 105-114.
- [18] GAO Y Q, QIAO Z H, ZHAO S, et al. *In situ* synthesis of polymer grafted ZIFs and application in mixed matrix membrane for CO₂ separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(7): 3151-3161.
- [19] SEO Y K, YOON J W, LEE U H, et al. Formation of a nanohybrid composite between mesostructured cellular silica foam and microporous copper trimesate[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 155: 75-81.
- [20] HU J, CAI H P, REN H Q, et al. Mixed-matrix membrane hollow fibers of Cu₃(BTC)₂ MOF and polyimide for gas separation and adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(24): 12605-12612.
- [21] FATHIZADEH M, AROUJALIAN A, RAISI A. Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1/2): 88-95.
- [22] ZARSHENAS K, RAISI A, AROUJALIAN A. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(25): 19760-19772.

本文引文格式:

郭翔宇, 李森. 水稳定功能化 Cu-BTC 基混合基质膜制备及其 CO₂ 分离应用[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(1): 10-16.

GUO X Y, LI S. Preparation of waterstable functionalized Cu-BTC based mixed-matrix membranes and its application in CO₂ separation[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(1): 10-16 (in Chinese).