

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.04.001

## ZIF-8 改性自具微孔聚合物膜的制备及其对 CO<sub>2</sub> 的分离性能

赵红永<sup>1,2</sup>, 赵晨阳<sup>1,3</sup>, 丁晓莉<sup>4</sup>, 张永刚<sup>3</sup>

(1.天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387; 2.天津工业大学 化学工程与技术学院,天津 300387; 3.天津工业大学 环境科学与工程学院,天津 300387; 4.天津工业大学 材料科学与工程学院,天津 300387)

**摘要:** 为了提高自具微孔聚合物(PIMs)膜对 CO<sub>2</sub> 的分离效果,对 PIM-1 膜进行功能化改性。首先,将 PIM-1 膜通过水解、置换等作用引入 Zn<sup>2+</sup> 离子,再将改性后的 PIM-1 膜浸泡在 2-甲基咪唑的甲醇溶液中,于室温下在膜表面生长类沸石咪唑酯框架-8(ZIF-8)选择层,经过硅橡胶填补后得到无缺陷 ZIF-8 改性 PIM-1 膜(pZIF-8@PIM-1),并对其性能和结构进行测试和表征。结果表明:在离子改性后的 PIM-1 膜表面成功生长了厚度约 0.8 μm 的 ZIF-8 选择层,晶体尺寸大小均匀,粒径直径在 200 nm 左右;与 PIM-1 纯膜相比,由于多价金属离子交联及 ZIF-8 选择层的存在,pZIF-8@PIM-1 的 CO<sub>2</sub> 扩散系数明显下降,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 扩散选择性有所上升,由 0.89 提升到 1.01;ZIF-8 中含氮有机杂环与 CO<sub>2</sub> 之间的 Lewis 酸碱作用及 2-甲基咪唑环上静电势对 CO<sub>2</sub> 的亲合作用,使得 pZIF-8@PIM-1 的 CO<sub>2</sub> 溶解度系数上升,且 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 溶解选择性也得到提升,由 18.56 提升到 20.31;改性后的 PIM-1 膜 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 扩散选择性及 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 溶解度选择性的双重提升共同促进了 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离系数的提升,由原膜的 16.57 增加到 20.43,具有良好的 CO<sub>2</sub> 分离性能。

**关键词:** 气体分离膜;自具微孔聚合物;类沸石咪唑酯框架-8(ZIF-8);CO<sub>2</sub> 分离

中图分类号: TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)04-0001-06

### Preparation of polymer membrane with intrinsic microporosity modified by ZIF-8 and its separation performance for CO<sub>2</sub>

ZHAO Hongyong<sup>1,2</sup>, ZHAO Chenyang<sup>1,3</sup>, DING Xiaoli<sup>4</sup>, ZHANG Yonggang<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to improve the CO<sub>2</sub> separation of intrinsic microporosity (PIMs) membrane of polymers, the PIM-1 membrane was functionally modified. First, the PIM-1 membrane was introduced Zn<sup>2+</sup> was introduced into the PIM-1 membrane by alkaline hydrolysis and replacement, and then the modified PIM-1 membrane was immersed in a methanol solution of 2-methylimidazole to grow zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) selective layer on the membrane surface at room temperature. The defect-free ZIF-8 modified PIM-1 membrane (pZIF-8@PIM-1) was obtained after silicone rubber filling. The performance and structure were tested and characterized. The results showed that the ZIF-8 selective layer with a thickness of about 0.8 μm was successfully grown on the surface of the ion-modified PIM-1 membrane, and the crystal size was uniform with a particle size of about 200 nm. Compared with the PIM-1 membrane, the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient of pZIF-8@PIM-1 decreased significantly and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> diffusivity selectivity increased from 0.89 to 1.01 due to the cross-linking of multivalent metal ions and the presence of ZIF-8 selective layer. The Lewis acid-base interaction between the nitrogen-containing

收稿日期: 2023-03-17 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21776217,21978214)

第一作者: 赵红永(1981—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为膜气体分离。E-mail: zhaohongyong@tiangong.edu.cn

通信作者: 张永刚(1973—),男,博士,教授,主要研究方向为环境功能材料。E-mail: zhangyonggang1895@163.com

organic heterocyclic ring of ZIF-8 and CO<sub>2</sub> and the affinity of the electrostatic potential on the 2-methylimidazole ring for CO<sub>2</sub> led to the increase of the CO<sub>2</sub> solubility coefficient of pZIF-8@PIM-1 and the improvement of the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> solubility selectivity from 18.56 to 20.31. The dual improvement of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> diffusivity selectivity and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> solubility selectivity of the modified PIM-1 membrane jointly promoted the improvement of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity from 16.57 to 20.43, with good CO<sub>2</sub> separation performance.

**Key words:** gas separation membrane; polymers of intrinsic microporosity; zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8); CO<sub>2</sub> separation

当今能源体系中,能源供应主要依赖于化石能源的消耗。对化石燃料使用中产生的混合气的分离回收是一项重要的化工过程,而在传统的工业分离过程中需要消耗大量的能量,并且还会产生大量的二次污染物<sup>[1-3]</sup>。为了提高分离效率,降低能耗,减少对环境不必要的污染,需要找到一种环境友好型的气体分离技术。气体膜分离技术作为一种环保型与经济型的新一代分离技术已经在氮气生产、氢气回收、天然气分离、有机蒸汽等领域得到广泛应用<sup>[4-6]</sup>。

自具微孔聚合物(PIMs)是由刚性单体通过缩聚反应形成的一种结构扭曲的微孔聚合物<sup>[7]</sup>,具有丰富的孔隙率、较高的自由体积分数以及良好的化学稳定性、耐热性和成膜性,是较为理想的气体分离材料<sup>[8-10]</sup>。PIM-1 是一种基于螺旋双茛满的梯形 PIMs, PIM-1 膜的 O<sub>2</sub> 通量在 370~2 270 Barrer(标准温度和压力下,1 Barrer=1×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·s·cmHg),1 cmHg=1.33 kPa)之间,CO<sub>2</sub> 通量更是达到了 2 300~13 600 Barrer<sup>[11-12]</sup>。虽然 PIM-1 自身拥有较高的渗透通量,但选择性稍微逊色,所以目前大多数研究是在保持大通量的前提下,来提高 PIM-1 膜的选择性。实现 PIM-1 膜性能提升的思路主要有 2 种:一是直接在 PIM-1 膜的基础上进行改性;二是以 PIM-1 为基质,通过添加填料来制备混合基质膜。其中,PIM-1 膜改性的方法主要有功能化改性及交联改性。Du 等<sup>[13]</sup>首先研究了 PIM-1 膜在碱性溶液中水解引入羧酸基团。Jeon 等<sup>[14]</sup>通过膜长时间浸泡溶液加长水解时间的方法得到高含量羧酸基团的 PIM-1 膜,虽然通量有所下降,但经过改性后的 PIM-1 膜选择性大幅度提升,其中 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性由 14.6 提升到了 53.6,增加了 267%。Du 等<sup>[15]</sup>通过 PIM-1 和叠氮化钠发生“Click 反应”,将腈基转化为四唑基来提高 PIM-1 膜对 CO<sub>2</sub> 的优先渗透,改性后的 PIM-1 膜 CO<sub>2</sub> 通量为 3 000 Barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 30,超过了 2008 年 Robeson 上限。Li 等<sup>[16]</sup>通过对 PIM-1 膜隔氧加热进行热交联的方法实现了 PIM-1 膜通量及选择性的双重提升,经 300 °C 热处理 2 d 的 PIM-1 膜的 CO<sub>2</sub> 渗透率为 4 000 Barrer,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 理想选择性分别为 54.8 和 41.7。

本文通过在 Zn<sup>2+</sup>离子改性后的 PIM-1 膜上直接生长 ZIF-8,制备 pZIF-8@PIM-1 膜,解决了混合基质膜中 ZIF-8 与聚合物基质不相容及 ZIF-8 的团聚问题。通过各阶段膜表征及气体渗透性能测试讨论了膜改性后的物理化学变化及其与气体分离性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

试剂:5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺旋双茛满(TTSBI,质量分数 97%)、2,3,5,6-四氟对苯二腈(TFIPM,质量分数 99%),均购置于阿拉丁公司;N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)、无水碳酸钾(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)、异辛烷(分析纯),均购置于天津市科密欧化学试剂有限公司;甲苯(分析纯)、甲醇(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、无水乙醇(分析纯),均购置于天津市风船化学试剂科技有限公司;2-甲基咪唑(分析纯)、二水合甲酸钠(分析纯),均购置于天津市光复精细化工研究所;氯化锌(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;RTV615 A,B 组分(硅橡胶),北京中科朗逸科技有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:FA2004 型电子天平,天津天马衡基仪器有限公司;85-1A 型磁力搅拌器,DZF-6020 型真空干燥箱,SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵,均购置于巩义市英峪高科仪器厂;SD-201 型数显千分测厚规,上海川陆量具有限公司;Gemini SEM500 型扫描电子显微镜,ZEISS 公司;ultimMax 100 型能量色散 X 射线光谱仪,英国牛津公司;Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;DICP-GPE02 型气体渗透仪,大连化学物理研究所。

### 1.2 自具微孔聚合物的制备

实验前将 TTSBI 溶于甲醇进行旋转蒸发以提纯。将 TFTP 于 155 °C 真空升华以提纯。

PIM-1 的合成方法如图 1 所示。在通 N<sub>2</sub> 的条件下,将 6.8 g TTSBI 和 4 g TFTP 溶于 36 mL N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,于 150 °C 油浴加热,待固体溶解

后,向反应体系中一次性加入7 g研磨好的无水碳酸钾,加热搅拌5 min,再加入10 mL甲苯,继续反应15 min。待反应结束,将冷却后的粘稠溶液倒入1 000 mL甲醇中,可形成亮黄色沉淀并将其用沸水多次洗涤

去除无水碳酸钾。最后,将所得固体溶于四氢呋喃后倒入甲醇中沉降,抽滤即可得到PIM-1固体粉末。固体粉末置于80℃真空干燥箱48 h后放在干燥器中备用。

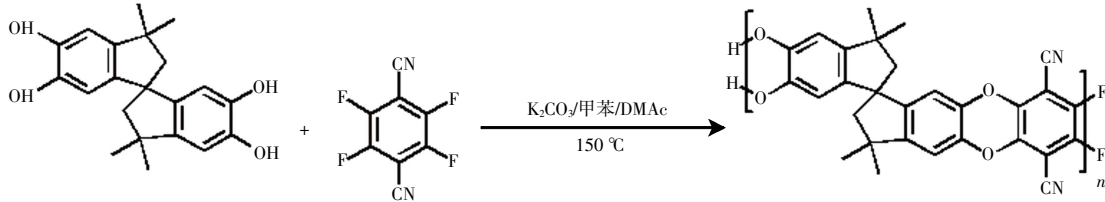


图1 PIM-1的合成过程与方法

Fig.1 Synthesis process and method of PIM-1

### 1.3 自具微孔聚合物膜的制备及改性

将0.2 g干燥后的PIM-1固体粉末溶解于9.8 g氯仿中得到质量分数为2%的铸膜液。铸膜液静置脱泡1 h后,将铸膜液倒入玻璃板上的钢圈里,再在钢圈上覆盖一层带有小孔的保鲜膜于室温下放置24 h,待溶剂完全蒸发后,即可得到PIM-1膜。将得到的PIM-1膜放入80℃真空烘箱干燥48 h。

在室温下,将上述得到的PIM-1膜在10%的氢氧化钠溶液中( $V_{\text{去离子水}}:V_{\text{乙醇}}=1:9$ )浸泡48 h,之后用大量的去离子水清洗膜表面并放置80℃真空烘箱干燥48 h,记为cPIM-1。cPIM-1膜在0.1 mol/L的ZnCl<sub>2</sub>水溶液中继续浸泡24 h,待用去离子水清洗、真空烘箱干燥后记为PIM-1-Zn。在PIM-1膜中引入Zn<sup>2+</sup>的原理如图2所示<sup>[17-18]</sup>。

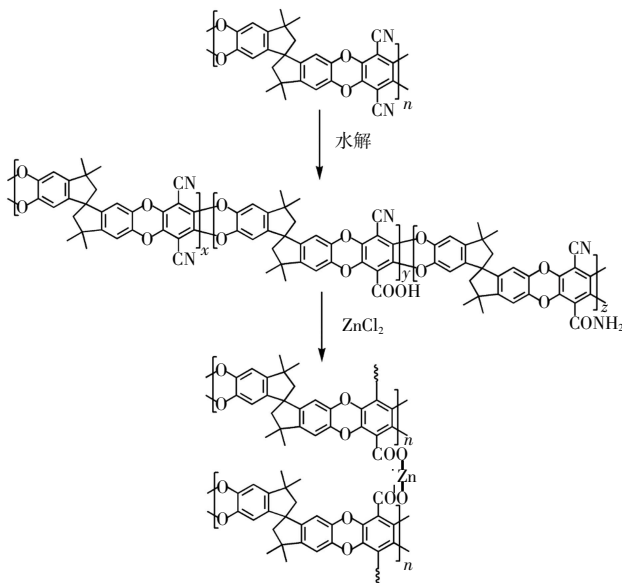


图2 PIM-1膜引入Zn<sup>2+</sup>的机制及原理

Fig.2 Mechanism and principle of introducing Zn<sup>2+</sup> into PIM-1 membrane

分别取0.33 g 2-甲基咪唑和0.05 g 二水合甲酸钠

溶解于11.21 g 甲醇中,之后将PIM-1-Zn膜浸泡在上述混合溶液中48 h。取出膜用大量甲醇清洗后,在空气中干燥12 h并放入80℃真空烘箱继续干燥48 h,记为ZIF-8@PIM-1。最后,将ZIF-8@PIM-1在2%硅橡胶的异辛烷溶液中浸泡5 min,并在鼓风干燥箱放置1 h,记为pZIF-8@PIM-1。

### 1.4 结构表征与性能测试

使用扫描电子显微镜(SEM)观察改性后膜表面的变化情况;使用能量色散X射线光谱仪(EDS)观察Zn<sup>2+</sup>在膜内的分布情况;使用傅里叶红外光谱仪(FIR)分析膜内化学结构的变化,测试样品通过KBr压片法制备,扫描范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>;使用气体渗透仪评价膜的渗透分离性能,测试压力为0.2 MPa,测试温度为35℃,膜的渗透性 $P$ (Barrer)、扩散系数 $D$ (cm<sup>2</sup>/s)、溶解度系数(标准状态) $S$ [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> cmHg]和气体A/B的理想选择性 $\alpha_{A/B}$ 的计算及测试过程见参考文献[19]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理结构表征

图3为ZIF-8@PIM-1膜的SEM及EDS图和pZIF-8@PIM-1膜的SEM图。

由图3(a)、图3(b)可以看出,PIM-1-Zn膜在2-甲基咪唑溶液中浸泡后,其表面可生成尺寸约200 nm且大小均匀的ZIF-8晶粒,ZIF-8晶粒在膜表面均匀排列,厚度大约在0.8 μm。由图3(c)可以看出,膜表面的Na<sup>+</sup>被大量Zn<sup>2+</sup>所置换且以Zn<sup>2+</sup>为结点的ZIF-8均匀生长在膜的表面,同时膜内也有少量Na<sup>+</sup>被Zn<sup>2+</sup>置换。由图3(d)、图3(e)可以看出,经Zn<sup>2+</sup>改性后的膜表面在生长ZIF-8后存在宽度300 nm左右的缝隙,经过硅橡胶溶液填补后,膜表面的缺陷中被硅橡胶填满,且保留了完整的ZIF-8结构。

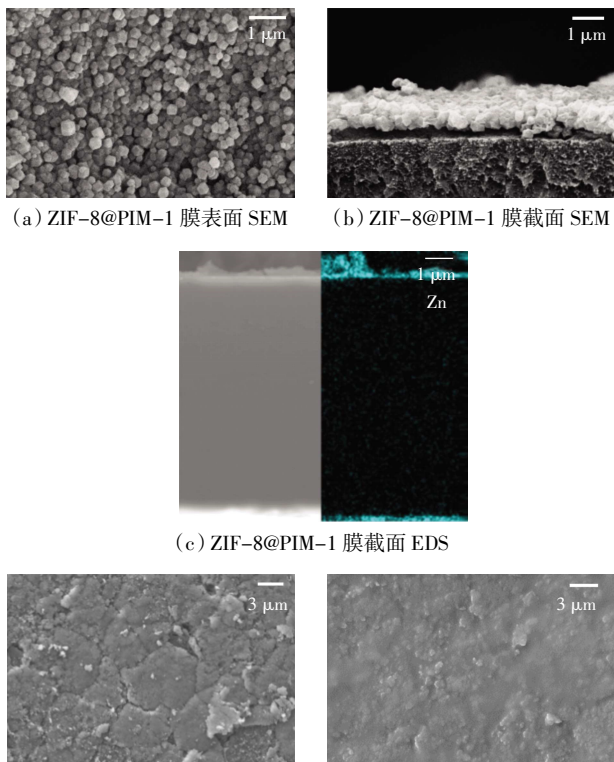


图 3 ZIF-8@PIM-1 膜 SEM 及 EDS 图和 pZIF-8@PIM-1 膜 SEM 图

Fig.3 SEM and EDS images of ZIF-8@PIM-1 membrane and SEM images of pZIF-8@PIM-1 membrane

图 4 为 PIM-1 膜、cPIM-1 膜、PIM-1-Zn 膜和 ZIF-8@PIM-1 膜的傅里叶红外光谱图。

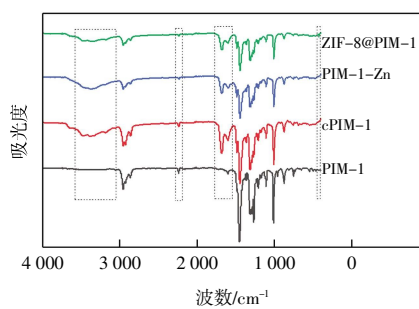


图 4 PIM-1 膜及改性后各膜的 FTIR 特征图

Fig.4 FTIR spectra of PIM-1 membrane and modified membranes

由图 4 可见，在  $2240\text{ cm}^{-1}$  处为 CN 基团的特征峰，与 PIM-1 膜相比，所有改性后的膜此峰的强度都有所减弱，说明 C=N 键部分被破坏。同时，在  $1610\text{ cm}^{-1}$  和  $1680\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度明显上升，可以推断膜内的 C=O 含量上升。由此可见，CN 键部分被水解生成了羧基及酰胺基，与文献一致<sup>[20]</sup>。 $3100\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  这个宽峰对应的是有关氢原子的吸收峰，是羧基中的

O—H 键和酰胺基中的 N—H 键的叠加，另外 2 个羧基之间的氢键作用也是导致该峰形成的原因。在 PIM-1-Zn 膜表面生成 ZIF-8 之后，在  $1610\text{ cm}^{-1}$  处峰强度略微增加，这是 2-甲基咪唑中 C=N 与 C=O 叠加的结果。另外，在  $426\text{ cm}^{-1}$  处出现了 1 个微小的弱峰，此峰对应于 ZIF-8 中的 Zn—N 键伸缩振动<sup>[21]</sup>。

## 2.2 气体渗透分离性能

PIM-1 膜及改性后各膜的渗透性及选择性如图 5 所示。

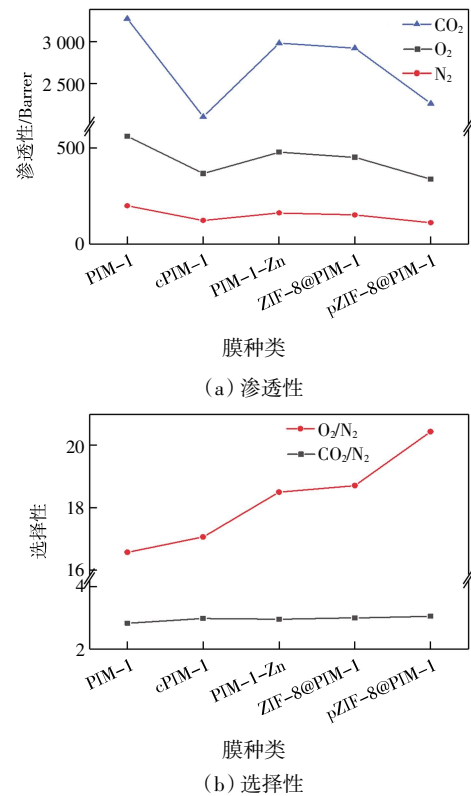


图 5 PIM-1 膜及改性后各膜的渗透性及选择性

Fig.5 Permeabilities and selectivities of PIM-1 membrane and modified membranes

由图 5 可以看出，PIM-1 膜经过氢氧化钠溶液处理，由于 C=N 键水解后羧基之间的氢键作用，使膜的链段间距减小<sup>[17]</sup>，自由体积降低，导致渗透性下降，选择性略微升高。与 cPIM-1 膜相比，PIM-1-Zn 膜的通量及选择性均略有提升，而在生长 ZIF-8 后，由于缺陷的存在，ZIF-8@PIM-1 膜的通量及选择性无明显变化。经过硅橡胶填补后，pZIF-8@PIM-1 膜的通量降低，选择性上升。与 PIM-1 原膜相比，pZIF-8@PIM-1 的选择性由 16.6 提升到了 20.4，而通量仅有小幅度的下降。以上膜的气体通量及选择性的变化是由于改性后膜的气体扩散系数及溶解度系数变化共同作用的结果，由于 ZIF-8@PIM-1 膜表面缺陷的存在，以下对

PIM-1膜、cPIM-1膜、PIM-1-Zn膜及填补后的pZIF-8@PIM-1膜做具体分析。

PIM-1膜及改性后各膜的扩散系数及扩散选择性如图6所示。

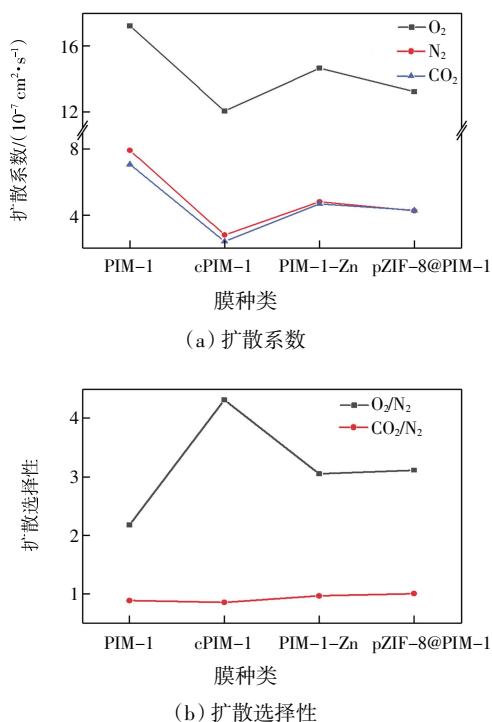


图6 PIM-1膜及改性后各膜的扩散系数及扩散选择性  
Fig.6 Diffusivities and diffusivity selectivities of PIM-1 membrane and modified membranes

由图6可见,水解后的膜由于链段间距的减小,各气体的扩散系数均下降,且N<sub>2</sub>分子直径大于CO<sub>2</sub>,链段间距的减小对N<sub>2</sub>分子通过膜的影响更大,故CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>扩散选择性上升。cPIM-1膜在置换Zn<sup>2+</sup>离子之后,此时膜内自由体积受到两方面的作用:Na<sup>+</sup>与Zn<sup>2+</sup>的置换作用及Zn<sup>2+</sup>离子置换后引起的交联作用。虽然聚合物受到交联的作用使链段间距进一步减小,但是由于Zn<sup>2+</sup>的离子半径比Na<sup>+</sup>更小,可以释放出更多的自由体积<sup>[7]</sup>,因而CO<sub>2</sub>扩散系数上升,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>扩散选择性下降。由于pZIF-8@PIM-1在膜表面生成选择层,故各气体扩散系数略微降低。ZIF-8的孔径为0.34 nm,介于CO<sub>2</sub>(0.33 nm)及N<sub>2</sub>(0.364 nm)分子直径之间,可以对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气体对起到一定的筛分效应,所以与PIM-1-Zn相比,pZIF-8@PIM-1的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>扩散选择性有所提升。

PIM-1膜及改性后各膜的溶解度系数及溶解选择性选择性如图7所示。

由图7可知,由于膜在碱溶液中的水解形成羧基,而羧基与弱酸性CO<sub>2</sub>中的O原子可以发生Lewis

酸碱作用<sup>[21]</sup>,从而对CO<sub>2</sub>有更强的亲和力,所以cPIM-1中CO<sub>2</sub>的溶解度系数明显上升,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的溶解选择性也有所提高。PIM-1-Zn膜气体溶解度系数下降是因为多价离子交联造成了膜内吸附位点的减少。膜表面生长ZIF-8后,由于选择层的存在,膜的各气体溶解度系数均降低,但是由于ZIF-8的含氮有机杂环与CO<sub>2</sub>也存在Lewis酸碱作用及2-甲基咪唑环上的静电势对CO<sub>2</sub>有较强的亲和作用<sup>[22]</sup>,故CO<sub>2</sub>溶解度系数下降幅度要小于其他2种气体,因此CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的溶解选择性升高。

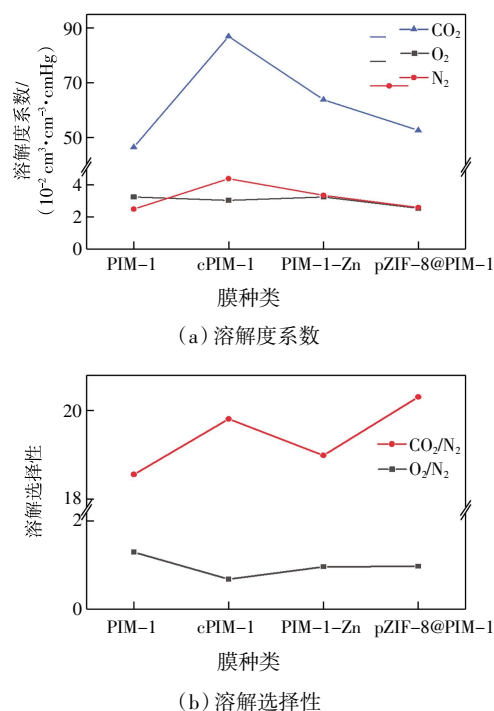


图7 PIM-1膜及改性后各膜的溶解度系数及溶解选择性  
Fig.7 Solubility coefficient and solubility selectivities of PIM-1 membrane and modified membranes

### 3 结论

本文首先利用水解、置换等作用对PIM-1膜引入Zn<sup>2+</sup>,再通过浸泡的方法于室温下在膜表面成功生长了ZIF-8选择层,填补缺陷后制备了pZIF-8@PIM-1膜。经过物理表征及气体渗透测试探究了功能化改性前后膜的物理化学及渗透分离性能变化。

(1) 成功通过功能化改性在PIM-1膜表面生成了ZIF-8选择层,SEM显示PIM-1表面的ZIF-8厚度大约为0.8 μm,晶体尺寸在200 nm左右且均匀在膜表面排列。

(2) 由于交联作用及ZIF-8对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的筛分作

用, 改性后的 pZIF-8@PIM-1 膜 CO<sub>2</sub> 扩散系数下降, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 扩散选择性上升。此外, ZIF-8 的含氮有机杂环与 CO<sub>2</sub> 存在 Lewis 酸碱作用及 2-甲基咪唑环上的静电势对 CO<sub>2</sub> 亲和作用, 有效提升了 CO<sub>2</sub> 的溶解度系数及 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 溶解选择性。

(3) 由于 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 扩散选择性及溶解选择性的双重提升, pZIF-8@PIM-1 膜的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性由原膜的 16.57 提升到了 20.43, 表现出较高的 CO<sub>2</sub> 分离性能。

#### 参考文献:

- [1] SCOTT V, GILFILLAN S, MARKUSSON N, et al. Last chance for carbon capture and storage[J]. *Nature Climate Change*, 2013, 3(2): 105-111.
- [2] USMAN M, AHMED A, YU B, et al. A review of different synthetic approaches of amorphous intrinsic microporous polymers and their potential applications in membrane-based gases separation[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 120: 109262.
- [3] BAKER R. Future directions of membrane gas-separation technology[J]. *Membrane Technology*, 2001, 138: 5-10.
- [4] GALIZIA M, CHI W S, SMITH Z P, et al. Polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: A review and prospective opportunities[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 7809-7843.
- [5] WANG Y, MA X, GHANEM B S, et al. Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations[J]. *Materials Today Nano*, 2018, 3: 69-95.
- [6] BERNARDO P, DRIOLI E, GOLEMME G. Membrane gas separation: A review/state of the art[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(10): 4638-4663.
- [7] MCKEOWN N B, BUDD P M, MSAYIB K J, et al. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Bridging the void between microporous and polymeric materials[J]. *Chemistry*, 2005, 11(9): 2610-2620.
- [8] BUDD P, MSAYIB K, TATTERSHALL C, et al. Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 251(1/2): 263-269.
- [9] BUDD P M, MCKEOWN N B. Highly permeable polymers for gas separation membranes[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(1): 63-68.
- [10] CASTRO-MUÑOZ R, FÍLA V, DUNG C T. Mixed matrix membranes based on PIMs for gas permeation: Principles, synthesis, and current status[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2017, 204(3): 295-309.
- [11] LI P, CHUNG T S, PAUL D R. Gas sorption and permeation in PIM-1[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 432: 50-57.
- [12] FANG W J, ZHANG L L, JIANG J W. Polymers of intrinsic microporosity for gas permeation: A molecular simulation study[J]. *Molecular Simulation*, 2010, 36(12): 992-1003.
- [13] DU N Y, ROBERTSON G P, SONG J S, et al. High-performance carboxylated polymers of intrinsic microporosity (PIMs) with tunable gas transport properties[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(16): 6038-6043.
- [14] JEON J W, KIM D G, SOHN E H, et al. Highly carboxylate-functionalized polymers of intrinsic microporosity for CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8019-8027.
- [15] DU N Y, PARK H B, ROBERTSON G P, et al. Polymer nano-sieve membranes for CO<sub>2</sub>-capture applications[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 372-375.
- [16] LI F Y, XIAO Y C, CHUNG T S, et al. High-performance thermally self-cross-linked polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes for energy development[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(3): 1427-1437.
- [17] ZHAO H Y, XIE Q, DING X L, et al. High performance post-modified polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes based on multivalent metal ions for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 305-312.
- [18] LIAO K S, LAI J Y, CHUNG T S. Metal ion modified PIM-1 and its application for propylene/propane separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515: 36-44.
- [19] 谢茜. 基于自具微孔聚合物中空纳米微球的气体分离膜的制备及性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
- XIE Q. Preparation and properties of gas separation membrane based on self-microporous polymer hollow nanospheres [D]. Tianjin: Tiangong University, 2021 (in Chinese).
- [20] SATILMIS B, BUDD P M. Base-catalysed hydrolysis of PIM-1: Amide *versus* carboxylate formation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(94): 52189-52198.
- [21] ORDOÑEZ M J C, BALKUS K J Jr, FERRARIS J P, et al. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 361(1/2): 28-37.
- [22] YAHIA M, PHAN LE Q N, ISMAIL N, et al. Effect of incorporating different ZIF-8 crystal sizes in the polymer of intrinsic microporosity, PIM-1, for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312: 110761.

#### 本文引文格式:

赵红永, 赵晨阳, 丁晓莉, 等. ZIF-8 改性自具微孔聚合物膜的制备及其对 CO<sub>2</sub> 的分离性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 1-6.

ZHAO H Y, ZHAO C Y, DING X L, et al. Preparation of polymer membrane with intrinsic microporosity modified by ZIF-8 and its separation performance for CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 1-6(in Chinese).