

# MIL-101-OH 纳米流体混基质膜的制备及其 CO<sub>2</sub> 分离性能

王乐乐<sup>1,2</sup>, 赵丹<sup>1\*</sup>, 陈淑慧<sup>1,2</sup>, 刘慧强<sup>1,2</sup>, 孙健<sup>1</sup>,  
徐徜徉<sup>3</sup>, 任吉中<sup>1\*</sup>

(1. 洁净能源国家实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;  
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 膜技术国家工程研究中心, 大连 116023)

**摘要:** 随着温室效应导致的全球变暖和海平面上升等环境问题日益严峻, 碳捕集利用与封存(CCUS)就显得尤为重要. 金属有机框架(MOF)混合基质膜(MMMs)因具有分离效果好、渗透性高的特点而广受关注, 但仍存在和聚合物基质相容性差等问题, 降低了其潜在的应用价值. 本研究采用共价键连接的方式, 以 MIL-101-OH 为主体, 以偶联剂 KH560 为连接层, 以聚醚胺 M2070 为冠状层制备出 MIL-101-OH 无溶剂纳米流体(MIL-101-OH-M2070), 并与 Pebax1657 制备混合基质膜, 研究其 CO<sub>2</sub> 分离性能. 结果表明, MIL-101-OH 和聚醚胺 M2070 间共价键的连接方式既解决了 MOF 界面相容性差的问题, 同时也提高了聚醚胺机械性能、热稳定性. 此外, MIL-101-OH-M2070 凭借 MIL-101-OH 的优良孔隙率和 M2070 的 CO<sub>2</sub> 亲和性, 大幅提高了混合基质膜中 CO<sub>2</sub> 的扩散系数和溶解系数. 相较于 Pebax1657 纯膜, MIL-101-OH-M2070 MMMs 的 CO<sub>2</sub> 渗透系数可以达到 Pebax1657 纯膜的 215%, 且选择性基本不变.

**关键词:** 纳米流体; MIL-101-OH; 混合基质膜; CO<sub>2</sub> 分离

**中图分类号:** TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0036-12

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.005

近几十年来, 随着温室效应加剧, 全球变暖导致的海平面上升等一系列环境问题接踵而至<sup>[1]</sup>. 造成温室效应的主要诱因是人类活动造成的 CO<sub>2</sub> 过度排放, 因此碳捕集利用与封存就显得尤为重要<sup>[2]</sup>. 目前, 用于 CO<sub>2</sub> 捕集的方法有: 吸收法<sup>[3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>、低温分离法<sup>[5]</sup>和膜分离法<sup>[6]</sup>. 相较于技术成熟且工业应用广泛的吸收法、可循环再生的吸附法以及应用在高浓度 CO<sub>2</sub> 分离的低温分离法, 膜分离法凭借

其易放大、能源消耗低、投资低、操作简单、对环境友好、空间利用率高、运行环境要求低等优点而备受关注<sup>[7]</sup>.

迄今为止, 用于 CO<sub>2</sub> 捕集的膜按照材料可划分为三大类: 无机膜、聚合物膜和混合基质膜<sup>[8]</sup>. 无机膜是一种由无机材料加工而成的固态膜, 具有热稳定性和化学稳定性好、使用寿命长、净化操作简单等特点<sup>[9-10]</sup>. Zhang 等<sup>[11]</sup> 制备的 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)

收稿日期: 2024-01-05; 修改稿收到日期: 2024-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(201908215); 大连市支持高层次人才创新创业项目(2019RQ062)

第一作者简介: 王乐乐(1998-), 男, 安徽灵璧人, 硕士, 主要从事膜分离研究. \* 通讯作者, 赵丹, E-mail: zhaodan210@dicp.ac.cn; 任吉中, E-mail: renjizhong@dicp.ac.cn

引用本文: 王乐乐, 赵丹, 陈淑慧, 等. MIL-101-OH 纳米流体混基质膜的制备及其 CO<sub>2</sub> 分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 36-47.

Citation: Wang L L, Zhao D, Chen S H, et al. Preparation of MIL-101-OH nanofluid mixed matrix membrane and its CO<sub>2</sub> separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 36-47.

无机膜在室温条件下(288K), H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离系数可以分别达到 20.7、23.9 和 30.9。但无机膜同时又存在加工难、成型差、成本高等问题,这很大程度限制了无机膜的工业应用<sup>[10]</sup>。

目前,在气体分离领域,聚合物膜仍占据主要地位。但是,研究发现,无论是橡胶态聚合物膜、玻璃态聚合物膜还是嵌段共聚物膜,其气体分离的渗透性和选择性存在“Trade-off”限制,即渗透性高的膜选择性低,选择性高的膜渗透性低<sup>[8]</sup>。混合基质膜由无机填料作为分散相填充在以聚合物为连续相的基质中,它能有效结合无机填料和有机基体的材料特性,为突破聚合物的渗透性和选择性的“Trade-off”限制提供了一种有效的策略<sup>[12]</sup>。混合基质膜的机械性能、化学和热稳定性、耐塑性较纯聚合物膜都有所提高,可以充分发挥聚合物基质和无机填料的优点。Zhao 等<sup>[13]</sup>以 Pebax1657 为聚合物基质,以多壁碳纳米管为填料制备了混合基质膜。由于多壁碳纳米管的加入,在 CO<sub>2</sub>/非极性气体选择性不变的情况下,CO<sub>2</sub> 渗透速率获得大幅度提升。但在实际应用过程中,混合基质膜存在无机填料团聚、聚合物基质和无机填料相容差的问题<sup>[14]</sup>。MOF 作为一种新型材料,凭借其金属和有机配体相结合的特殊构造,一定程度上改善了混合基质膜中填料和聚合物相容性问题<sup>[15]</sup>。Naseri 等<sup>[16]</sup>制备了以 MIL-101(Cr) 为填料的混合基质膜,与纯的基膜相比,其 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的渗透选择性都得到了提高。虽然 MOF 在一定程度上改善了填料和聚合物相容性差的问题,但填料团聚和界面缺陷问题仍然严峻。为了解决这个问题,对 MOF 引入极性基团进行改性成为一种可操作的手段<sup>[17]</sup>。Xin 等<sup>[18]</sup>制备了磺化 MIL-101(Cr)[S-MIL-101(Cr)],将 S-MIL-101(Cr) 加入 SPEEK 中制备混合基质膜。S-MIL-101(Cr) 的加入改善了界面相容性,从而增加了 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性。此外,Chen 等<sup>[19]</sup>将引入氨基后的 MIL-101(Cr)-NH<sub>2</sub> 与三丙酸甘油酯(TPP)和 EM400 物理共混制备凝胶混合基质膜。氨基的引入改善了填料聚合物基质的兼容性,TPP 的加入使得混合基质膜自由体积得到了提高,CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分离性能打破了 2008 Robeson 上限。但填料和聚合物基质相容性差的问题仍然是一个亟待解决的难题。而 Li 等<sup>[20]</sup>通过共价键连接的方法,在氨基功能化的 ZIFs 表面,以共价键的方式与 PDMS 链接。合成出了一类新型的具有良好 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离效果的多孔液体,为 CO<sub>2</sub> 分离

提供了一种新思路。

CO<sub>2</sub> 是一种酸性气体且具有独特的偶极四极矩结构,富含氨基、羟基等极性基团的聚合物对 CO<sub>2</sub> 具有很强的亲和性<sup>[21]</sup>。Xia 等<sup>[22]</sup>设计并制备了 Pebax1657-聚醚胺共混膜,其 CO<sub>2</sub> 分离性能较纯膜有较大提高。该研究表明,聚醚胺可以在共混膜中定制物理和化学微环境,以实现有效的 CO<sub>2</sub> 分离,是分离 CO<sub>2</sub> 的优良材料。然而,聚醚胺较差的机械性能和热稳定性一定程度上限制了它的应用。

鉴于此,本研究通过构建化学键的方式将 MOF 和聚醚胺有机结合,即以 MIL-101-OH 为核心,借助于硅烷偶联剂作为连接层,将聚醚胺 M2070 与 MIL-101-OH 以共价键的方式连接,形成纳米流体 MIL-101-OH-M207。这种结构一方面可以利用聚醚胺的有机结构解决 MOF 的相容性问题,有利于 MOF 特性的发挥;另一方面也可以借助化学键的连接作用提高聚醚胺机械性能和热稳定性,从而实现对 CO<sub>2</sub> 分离的协同增效。在此基础上,以 MIL-101-OH-M2070 为填料,以 Pebax1657 为聚合物基质制备混合基质膜,探究混合基质膜 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

Pebaxs MH 1657 (Pebax 1657, 由质量分数 60% 的 PEO 和 40% 的 PA6 组成,密度为 1.14 g/cm<sup>3</sup>) 购自阿科玛公司;硝酸铬(Ⅲ)九水合物[Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、2-羟基对苯二甲酸(BDC-OH) 均购自阿拉丁(上海)公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇购自天津科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇购自国药集团化学试剂有限公司;聚醚胺 M2070 购自大连连晟贸易有限公司;透析袋(MWCO:3500) 购自北京经科宏达生物技术有限公司;硅烷偶联剂 KH560 购自上海金穗生物科技有限公司;CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的纯度为 99.9%,由大连气体公司提供。所有材料均未经进一步纯化直接使用。

### 1.2 MIL-101-OH 的合成

根据之前关于 MIL-101(Cr) 的报道<sup>[17, 23]</sup>,合成了 MIL-101-OH 晶体。将 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (M<sub>w</sub>=400, 3.6 g, 9 mmol) 溶解于水(50.4 cm<sup>3</sup>, 2 799 mmol) 中,然后加入 2-羟基对苯二甲酸((BDC-OH), M<sub>w</sub>=182, 1.638 g, 9 mmol),混合物在室温下搅拌。加入反应器中,在 130 °C 的恒定温度

下反应. 反应结束后, 将混合物冷却至室温, 离心, 去离子水洗涤、乙醇洗涤, 最后在 60 °C 的鼓风烘箱中放置烘干以获得 MIL-101-OH.

### 1.3 MIL-101-OH-M2070 的合成

称取一定量 MIL-101-OH 放入球磨罐中加水球磨, 然后称取适量硅烷偶联剂 KH560 并配置成质量分数 6% 的甲醇溶液, 之后将球磨后的 MIL-

101-OH 与 KH560 甲醇液混合, 70 °C 下搅拌加热. 称取一定量 M2070 配置成质量分数 10% 的甲醇溶液, 将聚醚胺甲醇混合液滴加入上述混合液中, 80 °C 下搅拌反应. 然后将产物装入透过相对分子质量为 3 500 的透析袋中, 用去离子水透析, 每 12 h 换水一次. 最后将透析得到的产物旋转蒸发, 并在 60 °C 下干燥至质量不再减少. 合成流程图如图 1 所示.

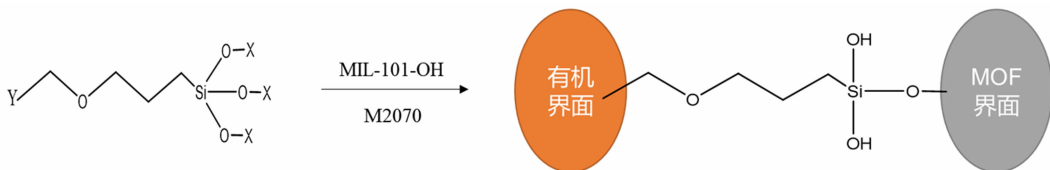


图 1 MIL-101-OH-M2070 合成流程

Fig. 1 Synthesis of MIL-101-OH-M2070

### 1.4 混合基质膜的制备

采用溶液浇铸法制备 Pebax1657/MIL-101-OH-M2070 混合基质膜. Pebax1657 于 80 °C 溶解在乙醇和水(质量比 70/30)的混合物中. 通过搅拌将 MIL-101-OH-M2070 分散在乙醇和水(质量比 70/30)的混合物中. 将 Pebax1657 溶液和 MIL-101-OH-M2070 分散液混合超声处理. 最后, 将混合物搅拌后倒入 Teflons 环形模具中蒸发成膜. 成膜取出并置于真空烘箱中, 在 60 °C 条件下干燥以去除残留溶剂.

### 1.5 表征与分析

使用扫描氦离子显微镜(ORION NANO FAB)对 MIL-101-OH 形貌进行表征; 用环境扫描电镜(Quanta650 FEG)对 MIL-101-OH-M2070 进行表征; 使用场发射扫描电子显微镜(JSM-7800F)对混合基质膜截面形貌进行表征; 使用 X 射线粉末衍射仪(Empryan-100)对 MIL-101-OH、M2070、MIL-101-OH-M2070 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的结晶状况进行表征; 使用红外光谱仪(Nicolet iS50)对 Pebax1657 纯膜、MIL-101-OH-M2070 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 进行表征; 使用热重分析仪(TGA)(STA449F5-Thermo-star)对 MIL-101-OH、M2070、MIL-101-OH-M2070 进行表征. 使用 autosorb iQ2 微孔物理吸附仪对 MIL-101-OH 进行 N<sub>2</sub> 吸附脱附测试.

### 1.6 气体渗透性能测试

Pebax1657 膜、Pebax1657/MIL-101-OH MMMs 和 Pebax1657/MIL-101-OH-M2070

MMMs 的气体渗透性能(N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>)通过恒容变压法测定. 气体渗透性测试设备的示意图与文献[17]相同. 膜片被固定在一个圆形的不锈钢单元中, 两端用 2 个硅胶 O 型圈密封. 在 0.3 MPa 和 35 °C 下, 进料气体在上游气体罐被加热, 然后渗透通过膜片进入下游腔体, 测试期间上游气体压力保持恒定. 使用式(1)确定气体渗透系数(P):

$$P = \frac{1}{76} \frac{273.15}{T} \frac{V}{A} \frac{l}{\Delta p} \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

式中: P 单位为 Barrer, 1Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg); V 是渗透侧腔体体积, cm<sup>3</sup>; T 为测试温度, K; l 是测试膜的厚度, cm; A 是测试膜的面积, cm<sup>2</sup>; Δp 为测试膜压差, cmHg; dp/dt 为渗透侧压力变化速率, cmHg/s.

气体扩散系数(D)通过时间滞后法确定, 如式(2)所示<sup>[24]</sup>:

$$D = \frac{l^2}{6\tau} \quad (2)$$

式中: D 的单位为 cm<sup>2</sup>/s; τ 表示扩散时间滞后, 单位为 s; 气体溶解系数 S 的单位为 cm<sup>3</sup> (STP)/(cm<sup>3</sup> · cmHg).

S 可以根据溶解扩散机制计算, 如式(3)所示<sup>[24]</sup>:

$$S = \frac{P}{D} \quad (3)$$

理想选择性(α)可以通过 2 种气体渗透率的比值来实现, 如式(4)所示<sup>[24]</sup>:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 MIL-101-OH 和 MIL-101-OH-M2070 结构表征

图 2(a)为 MIL-101-OH 实物图,可以看出, MIL-101-OH 为浅色粉末状固体. 图 2(c)为 MIL-101-OH-M2070 实物图,对比图 2(a)可以发现,

MIL-101-OH 纳米流体化之后变为在常温下为可以流动的流体. 从图 2(b) MIL-101-OH 和 M2070 物理混合图可以观察出, MIL-101-OH 和 M2070 呈现固-液分离. 而图 2(c)中 MIL-101-OH-M2070 倒置后呈现均匀的挂壁状态. 这说明 MIL-101-OH-M2070 中 MIL-101-OH 和聚醚胺 M2070 之间不是物理混合.

图 3 为 MIL-101-OH N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线图,根

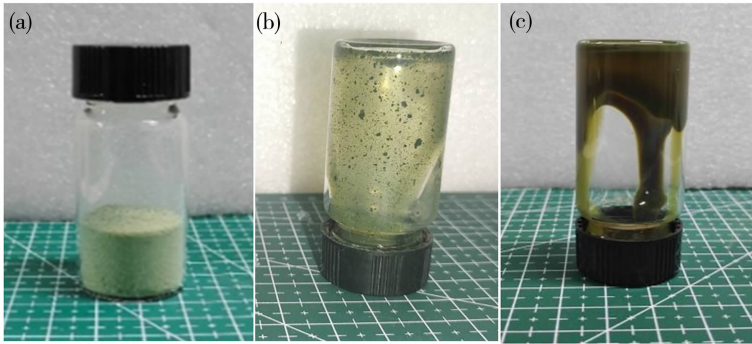


图 2 (a) MIL-101-OH 实物图; (b) MIL-101-OH 和 M2070 物理混合图; (c) MIL-101-OH-M2070 实物图  
Fig. 2 MIL-101-OH digital picture (a); MIL-101-OH and M2070 physical mixing digital picture (b) and MIL-101-OH-M2070 digital picture (c)

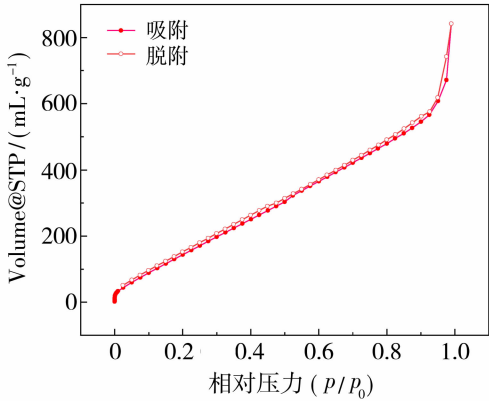


图 3 MIL-101-OH N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线  
Fig. 3 MIL-101-OH N<sub>2</sub> adsorption and desorption curve

据 N<sub>2</sub> 吸附脱附数据可得, MIL-101-OH 比表面积为 1 401. 031 m<sup>2</sup>/g. 图 4(a)和 4(b)为 MIL-101-OH 的氢离子电镜表征图,可以看出, MIL-101-OH 晶体颗粒为球形晶体颗粒, MIL-101-OH 的单晶粒径为 30~50 nm, 晶体颗粒之间松散地堆叠在一起. 图 4(c)和 4(d)为 MIL-101-OH-M2070 环境扫描电镜图,图中均匀分布着的白色亮点为流体化后的 MIL-101-OH. 流体化后的 MIL-101-OH 仍为球形结构, 粒径约为 500~700 nm 不等, 与流体化前相比, 粒径的差异主要是由于纳米流体化后枝接在 MIL-101-OH 外层的偶联剂及 M2070 所致, 这一现象在氨基硅烷功能化的 NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) 研究中有报道<sup>[25]</sup>.

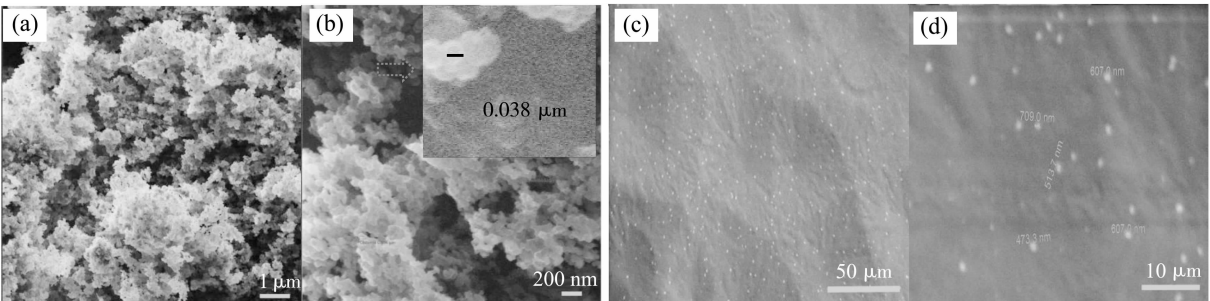


图 4 (a), (b) MIL-101-OH 电镜图; (c), (d) MIL-101-OH-M2070 电镜图

Fig. 4 Electron micrographs of MIL-101-OH (a), (b); electron micrographs of MIL-101-OH-M2070 (c), (d)

图 5 为 MIL-101-OH-M2070、M2070 和 MIL-101-OH X 射线衍射对比图。由 XRD 图可以看出, MIL-101-OH 在  $2\theta=10^\circ$  的位置出现衍射峰但强度较弱, 可以归因于制备的 MIL-101-OH 纳米颗粒粒径较小。一般地, 当聚合物含有较大的结晶区域时, 在 XRD 图谱中会出现尖而窄的衍射峰, 反之衍射峰会宽化<sup>[26]</sup>。图 5 中 MIL-101-OH-M2070 在  $2\theta=20^\circ$  处宽化的衍射峰可归结于 M2070 的无定形结构; 此外从 MIL-101-OH-M2070 的 XRD 图中基本上看不出 MIL-101-OH 在  $2\theta=10^\circ$  处的特征峰, 这归因于 MIL-101-OH 自身较小的晶体粒径以及其纳米流体化后外层被包裹所致。

图 6 展示了 M2070、MIL-101-OH 和 MIL-101-OH-M2070 的 FTIR 图。M2070 的氨基反对称

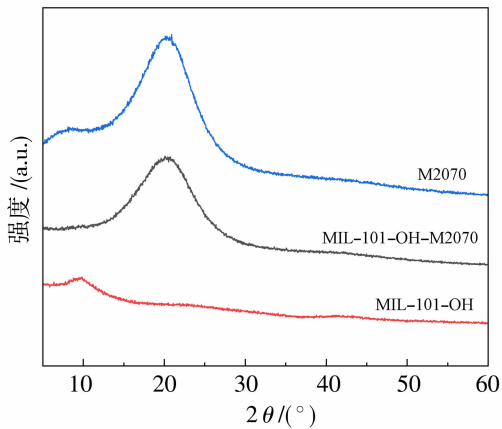


图 5 MIL-101-OH-M2070、M2070 和 MIL-101-OH X 射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of MIL-101-OH-M2070 M2070 and MIL-101-OH

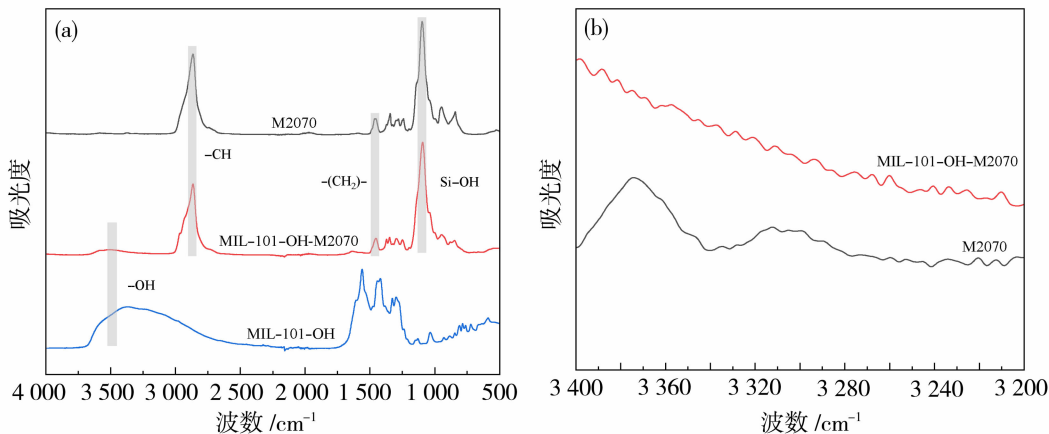


图 6 (a) M2070、MIL-101-OH 和 MIL-101-OH-M2070 的红外图谱;

(b) MIL-101-OH-M2070 和 M2070 红外局部放大图谱

Fig. 6 FTIR spectra of M2070, MIL-101-OH and MIL-101-OH-M2070 (a)

and localized magnification FTIR spectra of MIL-101-OH-M2070 and M2070 (b)

伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰分别位于  $3\ 362$  和  $3\ 300\text{ cm}^{-1}$  处, 但从图 6(b) MIL-101-OH-M2070 和 M2070 的局部放大图中可以发现, MIL-101-OH-M2070 在对应位置无明显吸收峰, 这可归因于冠状层 M2070 的氨基和颈状层 KH560 的醚键发生开环反应形成共价键所致。在 MIL-101-OH-M2070 红外图谱中还可以发现, MIL-101-OH-M2070 在  $1\ 100\text{ cm}^{-1}$  处的对称伸缩振动吸收峰相较于 M2070 有所增强, 这归结于 MIL-101-OH 与颈状层 KH560 之间连接所形成的 Si-OH 键。如图 1 所示, 上述结构变化证实了 MIL-101-OH-M2070 被成功制备。此外, MIL-101-OH-M2070 和 M2070 红外图中  $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\ 900\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 250$

$\text{cm}^{-1}$  等处的伸缩振动吸收峰, 可归结于聚醚胺 M2070 中  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}$  的碳链结构<sup>[27]</sup>。

从图 7 热重分析图可以看出, MIL-101-OH 的分解分为三部分: 当温度在  $0\sim100\text{ }^\circ\text{C}$  时, MIL-101-OH 微孔及表面吸附的水蒸气和气体分子的随着温度升高而逸出; 当温度升到  $100\sim300\text{ }^\circ\text{C}$  时, 固体中残留的少量的 2-羟基对苯二甲酸等煅烧导致样品失重; MIL-101-OH 的主要失重发生在  $300\sim500\text{ }^\circ\text{C}$ , 其中失重最快的点是  $307\text{ }^\circ\text{C}$ , 在这个温度范围内, 高温导致 MIL-101-OH 结构框架坍塌降解, 最终残留物质为含铬氧化物。M2070 在  $254\text{ }^\circ\text{C}$  开始发生热失重,  $385\text{ }^\circ\text{C}$  是失重最快的点, 在  $428\text{ }^\circ\text{C}$  完全失重。MIL-101-OH-M2070 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  开始发生热



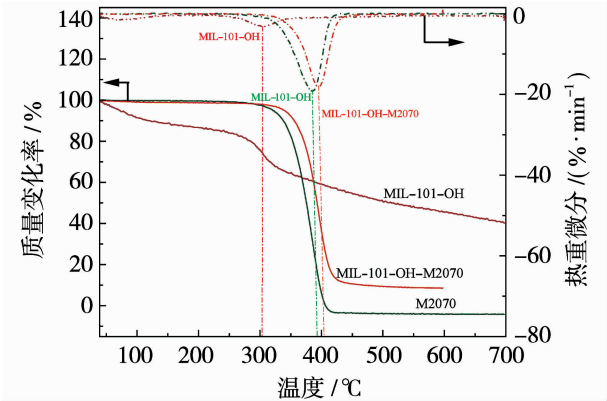


图 7 M2070、MIL-101-OH 和 MIL-101-OH-M2070 的热重分析谱图

Fig. 7 Thermal gravimetric analysis spectra of M2070, MIL-101-OH and MIL-101-OH-M2070

失重, 398℃是失重最快的点, 在526℃失重完全, 与 M2070 的热重曲线对比, 其初始失重温度有较大程度提升, 这是由于 MIL-101-OH 与 M2070 之

间以化学键相连, 两者键合增强了 M2070 的热稳定性. 此外, 由于 MIL-101-OH 的外层被 M2070 包裹, MIL-101-OH-M2070 中 MIL-101-OH 结构的分解也发生了延迟, 这说明共价键的连接方式对于 MOF 热稳定性的提高也产生了有益的影响.

2.1.2 混合基质膜表征

为了探究纳米流体对 CO<sub>2</sub> 分离的增效作用, 分别制备了以 MIL-101-OH 和 MIL-101-OH-M2070 为填料, 以 Pebax1657 为基质的混合基质膜并对其结构和性能进行考察. 图 8 为混合基质膜扫描电镜图. 通过 SEM 图很清晰地发现质量分数 15% MIL-101-OH MMMs 出现了填料团聚, 没有明显的界面空隙, 相对比之下, 质量分数 15% MIL-101-OH-M2070 MMMs 断面光滑, 没有明显的 MIL-101-OH 团聚. 这说明 MOF 纳米流体化策略有效地解决了 MOF 团聚的问题.

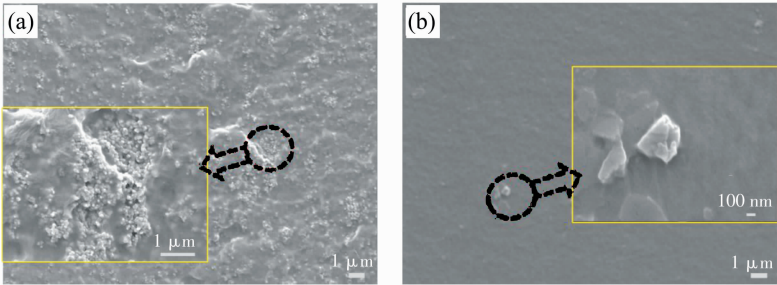


图 8 (a) 15% MIL-101-OH MMMs 扫描电镜图和(b) 15% MIL-101-OH-M2070 MMMs 扫描电镜图

Fig. 8 Scanning electron micrographs of 15% MIL-101-OH MMMs (a) and 15% MIL-101-OH-M2070 MMMs (b)

图 9 为 Pebax1657 纯膜和以 Pebax1657 为基质的 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的 XRD 谱图, 可以发现, Pebax1657 纯膜和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 在  $2\theta=24^\circ$  处出现衍射峰, 这是 Pebax1657 中硬段 PA 链段通过链间氢键形成的结晶区域<sup>[26]</sup>; 但相较于 Pebax1657 纯膜, MIL-101-OH-M2070 MMMs 在  $2\theta=24^\circ$  处衍射峰强度降低, 这说明 MIL-101-OH-M2070 的添加扰乱了 PA 链段间的氢键, 增加了膜的非晶区, 增大了混合基质膜的自由体积. 另一方面  $2\theta=24^\circ$  处衍射峰向右偏移, 说明 MIL-101-OH-M2070 加入后与 PA 链段相互作用, PA 链段发生了一定程度的重排, 导致 PA 链段间距下降, 有助于提高通过 PA 硬段的气体选择性.

图 10 为 Pebax1657 纯膜和 MIL-101-OH-

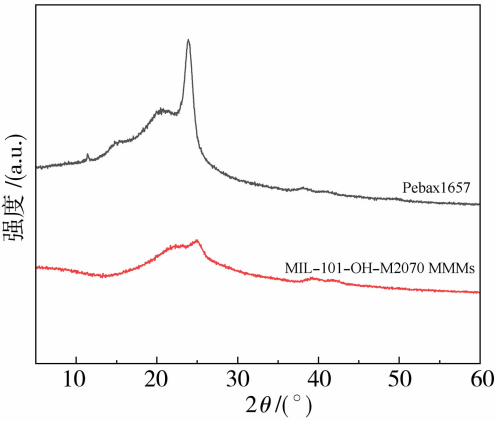


图 9 Pebax1657 纯膜和 MIL-101-OH-M2070 MMMs X 射线衍射谱图

Fig. 9 XRD patterns of Pebax1657 pristine membrane and MIL-101-OH-M2070 MMMs

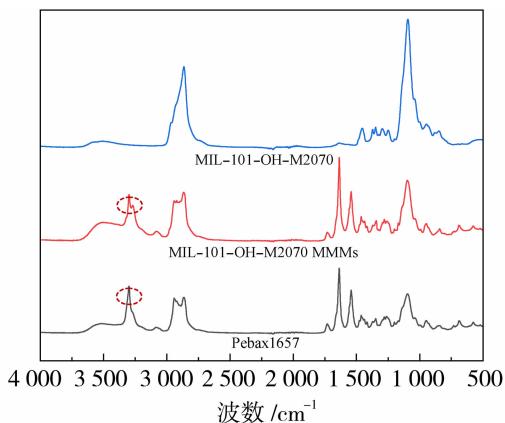


图10 Pebax1657 纯膜和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 红外谱图

Fig. 10 FTIR spectra of Pebax1657 pristine membrane and MIL-101-OH-M2070 MMMs

M2070 MMMs 的红外谱图. FTIR 图中, Pebax1657 在特定位置出现振动吸收峰, 其中  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,095\text{ cm}^{-1}$  处分别是由 N-H 和 C-O 的伸缩振动造成的,  $1\,732\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,638\text{ cm}^{-1}$  处振动吸收峰分别代表着游离的 C=O 和 H-N-C=O 形成的氢键<sup>[26, 28]</sup>.

从图 10 可以看出, MIL-101-OH-M2070 MMMs 没有出现新的特征峰, 这表明 MIL-101-OH-M2070 和 Pebax1657 是物理混合. 此外, MIL-101-OH-M2070 MMMs 相较于 Pebax1657 在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的振动吸收峰出现向低波数偏移的峰, 是由于 Pebax1657 中部分 N-H 与 MIL-101-OH-M2070 形成氢键相互作用导致的, 其相互作用如图 11 所示.

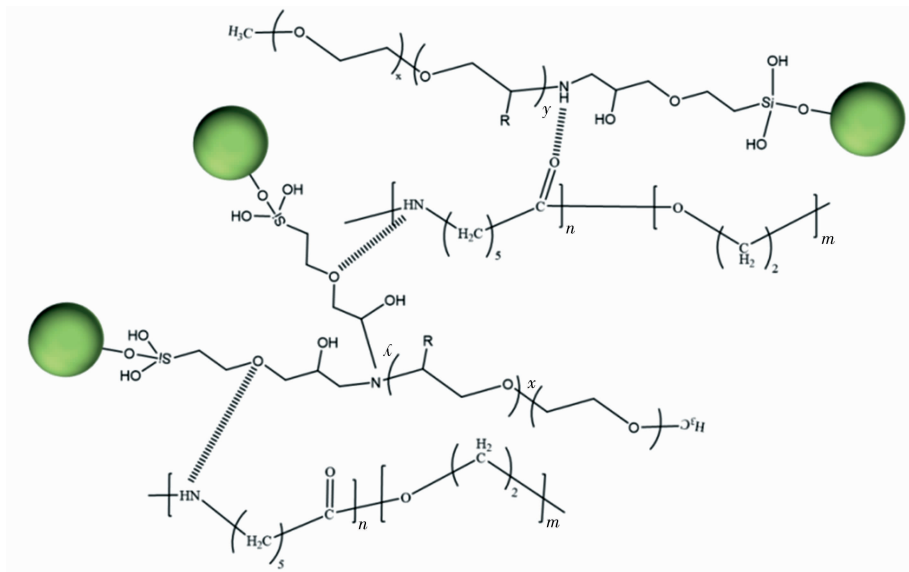


图11 MIL-101-OH-M2070 MMMs 结构图

Fig. 11 Structure of MIL-101-OH-M2070 MMMs

## 2.2 气体分离性能

为了考察纳米流体化对混合基质膜气体分离性能的影响, 分别以 MIL-101-OH 和 MIL-101-OH-M2070 为填料, 以 Pebax1657 为聚合物基质制备混合基质膜. 以质量分数为 15% 的 MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 为例, 考察其气体分离特性. 在 0.3 MPa 和 35 °C 条件下, Pebax1657 纯膜, MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  渗透系数、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择系数如图 12 所示. 相较于 Pebax1657 纯膜, MIL-101-OH 对混合基质膜的性能基本没有影响. 与之不同的是, MIL-101-OH-M2070 对混合

基质膜的作用明显,  $\text{CO}_2$  渗透系数增加了 49%, 且选择系数基本不变. 这得益于纳米流体中 MIL-101-OH 和 M2070 的协同作用, 为了更清晰地阐明这种作用, 分别从扩散和溶解 2 个角度进行分析.

从图 13(a) Pebax1657 纯膜、MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 扩散系数图中可以看出, MIL-101-OH MMMs 的  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  扩散系数  $D$  相较于纯膜均出现较大程度下降, 可能是由以下两方面原因造成的: (1) MIL-101-OH 中的羟基与聚合物链段相互作用造成聚合物链段僵化, 导致链段运动能力下降, 气体透过阻力上升. (2) MIL-101-OH 增大了混合基质膜的气体扩

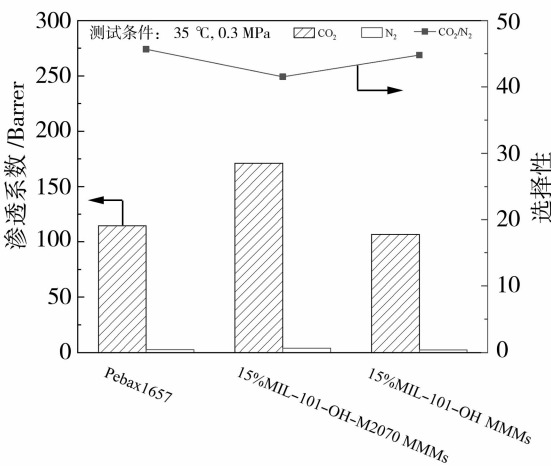


图 12 Pebax1657 纯膜、MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 气体分离性能  
Fig. 12 The gas separation performance of Pebax1657 pristine membrane, MIL-101-OH MMMs and MIL-101-OH-M2070 MMMs

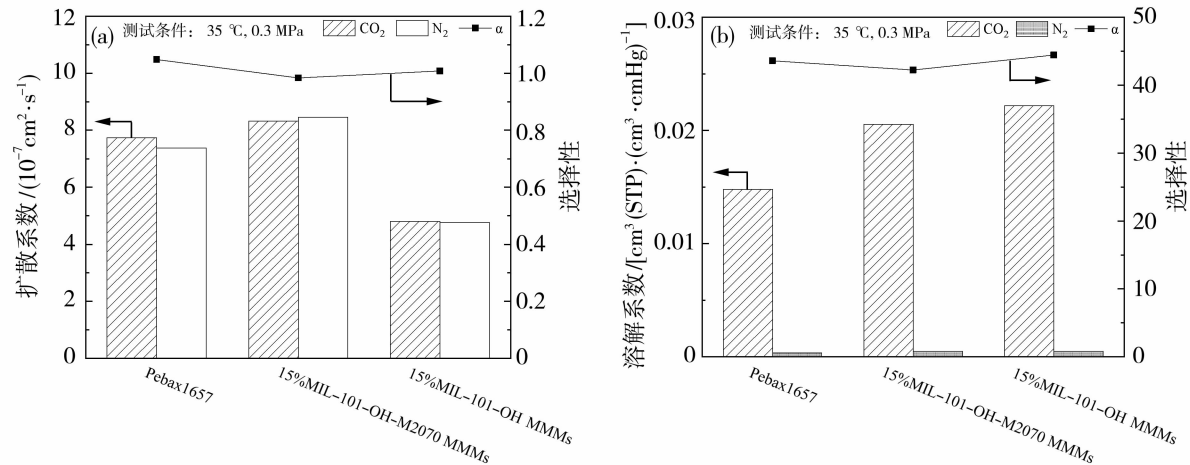


图 13 Pebax1657 纯膜、MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs(a)扩散系数和(b)溶解系数  
Fig. 13 Diffusion coefficients (a) and solubility coefficients (b) of Pebax1657 pristine membrane, MIL-101-OH MMMs and MIL-101-OH-M2070 MMMs

除此之外,为进一步探究纳米流体含量对混合基质膜渗透性能的影响,测试并绘制了如图 14 所示的不同含量的纳米流体混合基质膜 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 渗透系数和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择系数图。对于 MIL-101-OH-M2070 MMMs 来说,随着纳米流体含量增加,混合基质膜的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 渗透性能呈上升趋势,其中质量分数 30% 的 MIL-101-OH-M2070 MMMs CO<sub>2</sub> 渗透系数相较于纯膜增加了 115%,而 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性则变化不大。

图 15(a)和 15(b)分别为不同含量的 MIL-101

分散度,致使气体在膜内停留时间变长。而 MIL-101-OH-M2070 的加入不仅增加了混合基质膜的自由体积,同时纳米流体化提高了 MIL-101-OH 的分散性,从而 MIL-101-OH 的多孔特性得以发挥,使得 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的气体扩散系数远高于 MIL-101-OH MMMs。由图 13(b) Pebax1657 纯膜、MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs 溶解系数图可知,MIL-101-OH MMMs 和 MIL-101-OH-M2070 MMMs CO<sub>2</sub> 溶解系数相较于 Pebax1657 纯膜均有明显提高,这分别归因于 MIL-101-OH 中的羟基和 MIL-101-OH-M2070 中的 M2070 对 CO<sub>2</sub> 的亲性和。

综上,由于 MIL-101-OH 和 M2070 的协同作用,MIL-101-OH-M2070 MMMs 的气体扩散系数和 CO<sub>2</sub> 溶解系数相较纯膜都有明显提升,因此 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 渗透性能得到大幅提高。

-OH-M2070 MMMs 溶解系数和扩散系数图。从溶解系数图中不难看出,由于 M2070 对 CO<sub>2</sub> 具有较强的亲性和,使得 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的 CO<sub>2</sub> 溶解系数随着纳米流体含量的增加而增加,同时混合基质膜的溶解选择性也随之有较大程度提高。当 MIL-101-OH-M2070 质量分数为 30% 时,CO<sub>2</sub> 溶解系数相较于 Pebax1657 纯膜增加了 64.5%。MIL-101-OH-M2070 MMMs 的气体扩散系数取决于混合基质膜的自由体积、MIL-101-OH-M2070 的分散性和 MIL-101-OH-M2070 与



聚合物链段的相互作用这三者的联合影响. 图 15 (b)呈现了  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  扩散系数随 MIL-101-OH-M2070 含量的变化趋势, MIL-101-OH-M2070 MMMs 的  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  扩散系数都随着纳米流体的含量增加呈现上升趋势. 其中质量分数 30% 的 MIL-101-OH-M2070 MMMs 的  $\text{CO}_2$  扩散系数相较于纯膜增加了 30.6%. 但  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的扩散选择性随着纳米流体的含量增加却出现下降, 一方面由于 MIL-101-OH-M2070 含量的增加, 混合基质膜的自由体积也随之增大, 但这样的结构变化对动力学直径更大的  $\text{N}_2$  分子扩散系数影响更加显著. 另一方面, 随着混合基质膜中 MIL-101-OH-M2070 含量增加, M2070 与  $\text{CO}_2$  间愈加强烈的相互作用阻碍了它在混合基质膜中的扩散, 导致  $\text{CO}_2$  扩散系数低于  $\text{N}_2$  的扩散系数.

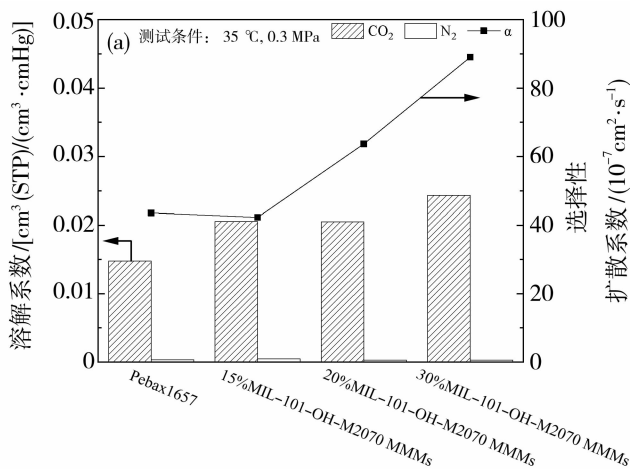


图 15 不同含量的 MIL-101-OH-M2070 MMMs (a) 溶解系数和(b)扩散系数

Fig. 15 Diffusion coefficients of MIL-101-OH-M2070 MMMs with different contents (a) and solubility coefficients (b)

表 1 列举了文献中报道过的分离膜渗透性能数据, 与本研究进行对比. 可以看出在  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择系数接近的情况下, 本研究的 MIL-101-OH-M2070 MMMs 渗透通量优于所列文献数据, 而在渗透通量相近的情况下, 本研究混合基质膜的分离性能又具有较大优势. 这得益于本研究所采取的纳米流体化的策略既发挥了 MIL-101-OH 的多孔特性, 又充分利用了 M2070 优异的  $\text{CO}_2$  亲和力, 使得 MIL-101-OH-M2070 MMMs 获得了优异的  $\text{CO}_2$  分离性能.

### 3 结论

为了有效发挥 MIL-101-OH 和聚醚胺 M2070

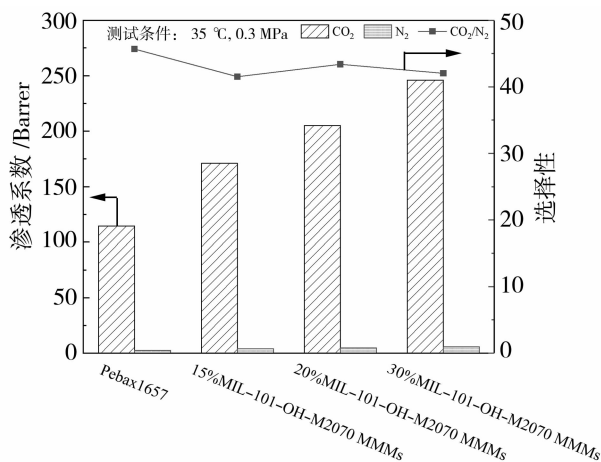
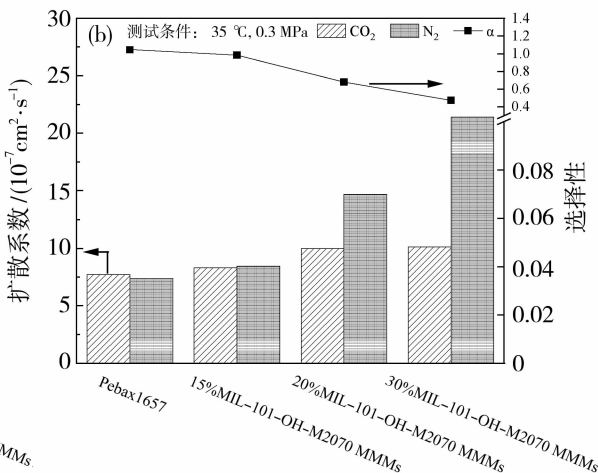


图 14 不同含量的 MIL-101-OH-M2070 MMMs 气体分离性能

Fig. 14 The gas separation performance of MIL-101-OH-M2070 MMMs with different contents



的优良特性, 本研究采取引入偶联剂以共价键相连的方式将二者连接起来. 以 MIL-101-OH 为主体部分, 以 KH560 为颈状层, 以聚醚胺 M2070 为冠状层制备了无溶剂纳米流体, 纳米流体化后的 MIL-101-OH 在常温下呈现为均一稳定的流体. MIL-101-OH 与 M2070 之间以化学键相连, 两者键合增强了 M2070 的热稳定性, 且由于 MIL-101-OH 的外层被 M2070 包裹, 对于其热稳定性的提高也产生了有益的影响. 此外, 纳米流体化的策略也提高了 MOF 分散性, 纳米流体化的 MIL-101-OH 在混合基质膜中分布均匀且没有出现界面缺陷, 使得其多孔特性得以充分发挥. 同时 MIL-101-OH-M2070 的加入增加了混合基质膜的自由体积, 使得其气体

表 1 MIL-101-OH-M2070 MMMs 与以往报道的混合基质膜渗透性能对比

Table 1 Comparison of permeation performance of MIL-101-OH-M2070 MMMs with previously reported mixed matrix membranes

混合基质膜	填料质量分数/%	CO <sub>2</sub> 渗透系数/Barrer	分离气体	选择性	参考文献
Pebax1657/MIL-101(Cr)	15	70.9	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	46.9	[29]
Pebax1657/MIL-101(Cr)-NH <sub>2</sub>	5	74.1	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	43	[29]
共聚酰亚胺/MIL-101(Cr)	20	172	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	49	[30]
乙基纤维素/MIL-101(Cr)-NH <sub>2</sub>	15	200	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	23.9	[31]
EM400/MIL-101(Cr)-OH	10	306	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	23	[17]
Polyurethane/Zeolite-4A	12	81.63	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	23.6	[32]
Ethyl cellulose/ZIF-8@GO	20	203	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	33	[33]
PI/UiO-66-NH <sub>2</sub> @GO	5	7.28	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	52	[34]
6FDA-durene/Mg <sub>2</sub> (dobdc)	50	157	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	28	[35]
XLPEO/Mg <sub>2</sub> (dobdc)	10	250	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	25	[36]
Pebax1657	纯膜	114.540	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	45.67	本研究
Pebax1657/MIL-101-OH	15	106.606	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	44.80	本研究
Pebax1657/MIL-101-OH-M2070	15	170.882	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	41.53	本研究
Pebax1657/MIL-101-OH-M2070	20	205.070	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	43.38	本研究
Pebax1657/MIL-101-OH-M2070	30	246.100	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	42.04	本研究

扩散系数上升,但扩散选择性下降. 另一方面,由于聚醚胺 M2070 极佳的 CO<sub>2</sub> 亲和性,使得混合基质膜 CO<sub>2</sub> 溶解系数增大,且溶解选择性也上升. 在上述因素的共同作用下,质量分数 30% MIL-101-OH-M2070 MMMs 在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性不变的情况下,二氧化碳的渗透系数可以达到 Pebax1657 纯膜的 2.15 倍,展现出了良好的 CO<sub>2</sub> 分离性能.

参考文献:

[1] Lehmann J, Possinger A. Removal of atmospheric CO<sub>2</sub> by rock weathering holds promise for mitigating climate change [Z]. Nature Publishing Group UK London, 2020: 1-10.

[2] Tapia J F D, Lee J Y, Ooi R E, *et al.* A review of optimization and decision-making models for the planning of CO<sub>2</sub> capture, utilization and storage (CCUS) systems [J]. Sus Prod Consump, 2018, 13: 1-15.

[3] 周忠清, 方富禄. 二氧化碳分离回收工艺技术[J]. 金山油化纤, 1991, 10(2): 14-18.

[4] Nugent P, Belmabkhout Y, Burd S D, *et al.* Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation [J]. Nature, 2013, 495 (7439): 80-84.

[5] Park J, Yoon S, Oh S Y, *et al.* Improving energy efficiency for a low-temperature CO<sub>2</sub> separation process in natural gas processing [J]. Energy, 2021, 214: 118844.

[6] Pullumbi P, Brandani F, Brandani S. Gas separation by adsorption: Technological drivers and opportunities for improvement [J]. Current Opinion Chem Eng, 2019, 24: 131-142.

[7] Han Y, Ho W W. Polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture [J]. J MembrSci, 2021, 628: 119244.

[8] Dai Y, Niu Z, Luo W, *et al.* A review on the recent advances in composite membranes for CO<sub>2</sub> capture processes[J]. Sep Purif Technol, 2023, 307: 122752.

[9] Li H, Haas-Santo K, Schygulla U, *et al.* Inorganic microporous membranes for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> separation—Review of experimental and modeling progress[J]. Chem Eng Sci, 2015, 127: 401-417.

[10] Norahim N, Yaisanga P, Faungnawakij K, *et al.* Recent membrane developments for CO<sub>2</sub> separation and capture [J]. Chem Eng Technol, 2018, 41(2): 211-223.

[11] Zhang F, Zou X, Gao X, *et al.* Hydrogen selective NH<sub>2</sub> - MIL - 53 (Al) MOF membranes with high permeability[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(17): 3583-3590.

[12] Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Alqaheem Y, *et al.* Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review[J]. Sep Purif Technol, 2017, 188: 431-450.

[13] 赵 丹, 李 晖, 邱永涛, 等. 聚醚嵌段酰胺/多壁碳纳米管混合基质膜的制备及性能[J]. 高分子材料科

- 学与工程, 2015, 31(12): 115—119.
- [14] Zornoza B, Tellez C, Coronas J, *et al.* Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2013, 166: 67—78.
- [15] Rezakazemi M, Amooghin A E, Montazer-Rahmati M M, *et al.* State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions[J]. Prog Polym Sci, 2014, 39(5): 817—861.
- [16] Naseri M, Mousavi S F, Mohammadi T, *et al.* Synthesis and gas transport performance of MIL-101/Matrimid mixed matrix membranes[J]. J Ind Eng Chem, 2015, 29: 249—256.
- [17] 陈淑慧, 赵丹, 高继发, 等. EM400/改性 MIL-101 (Cr)混合基质膜的制备及其 CO<sub>2</sub> 分离性能[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(1): 65—73.
- [18] Xin Q, Liu T, Li Z, *et al.* Mixed matrix membranes composed of sulfonated poly (ether ether ketone) and a sulfonated metal-organic framework for gas separation [J]. J Membr Sci, 2015, 488: 67—78.
- [19] Chen S, Zhao D, Feng Y, *et al.* The preparation and characterization of gel-mixed matrix membranes (g-MMMs) with high CO<sub>2</sub> permeability and stability performance[J]. J Membr Sci, 2022, 652: 120471.
- [20] Li X, Yao D, Wang D, *et al.* Amino-functionalized ZIFs-based porous liquids with low viscosity for efficient low-pressure CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. Chem Eng J, 2022, 429: 132296.
- [21] 闫海龙, 高缨佳, 胡爱军, 等. 分离 CO<sub>2</sub> 的纳米材料/Pebax 混合基质膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(05): 174—182.
- [22] Lyu X, Li X, Huang L, *et al.* Tailoring physical and chemical microenvironments by polyether-amine in blended membranes for efficient CO<sub>2</sub> separation [J]. Korean J Chem Eng, 2022, 39(3): 475—483.
- [23] Lee S J, Yoon J W, Seo Y K, *et al.* Effect of purification conditions on gas storage and separations in a chromium-based metal-organic framework MIL-101 [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2014, 193: 160—165.
- [24] Paul D, Kemp D. The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers; proceedings of the Journal of polymer science: Polymer symposia (F) 1973 [C]. Wiley Online Library, 1973, 41(1): 79—93.
- [25] Mahdavi H, Ahmadian-Alam L, Molavi H. Grafting of sulfonated monomer onto an amino-silane functionalized 2-aminoterephthalate metal-organic framework via surface-initiated redox polymerization: Proton-conducting solid electrolytes[J]. Polym Internat, 2015, 64 (11): 1578—1584.
- [26] Kim J H, Ha S Y, Lee Y M. Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer[J]. J Membr Sci, 2001, 190(2): 179—193.
- [27] Wang D, Xin Y, Li X, *et al.* A universal approach to turn UiO-66 into type 1 porous liquids via post-synthetic modification with corona-canopy species for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chem Eng J, 2021, 416: 127625.
- [28] Semsarzadeh M A, Sadeghi M, Barikani M. Effect of chain extender length on gas permeation properties of polyurethane membranes[J]. Iran Polym J, 2008, 17 (6): 431—440.
- [29] Song C, Li R, Fan Z, *et al.* CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of Pebax/MIL-101 and Pebax/NH<sub>2</sub>-MIL-101 mixed matrix membranes and intensification via sub-ambient operation [J]. Sep Purif Technol, 2020, 238: 116500.
- [30] 韩悦, 吴婷婷, 王岩, 等. MIL-101(Cr)/共聚酯亚胺混合基质 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离膜的性能表征[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, 43(1): 32—39.
- [31] 杨凯, 阮雪华, 代岩, 等. 氨基 MIL-101(Cr)强化 CO<sub>2</sub> 分离性能的混合基质膜优化制备 [J]. 化工学报, 2020, 71(1): 329—336.
- [32] Afarani H T, Sadeghi M, Moheb A. The gas separation performance of polyurethane-zeolite mixed matrix membranes[J]. Adv Polym Technol, 2018, 37(2): 339—348.
- [33] Yang K, Dai Y, Zheng W J, *et al.* ZIFs-modified GO plates for enhanced CO<sub>2</sub> separation performance of ethyl cellulose based mixed matrix membranes[J]. Sep Purif Technol, 2019, 214: 87—94.
- [34] Jia M M, Feng Y, Qiu J H, *et al.* Amine-functionalized MOFs@GO as filler in mixed matrix membrane for selective CO<sub>2</sub> separation[J]. Sep Purif Technol, 2019, 213: 63—69.
- [35] Smith Z P, Bachman J E, Li T, *et al.* Increasing M<sub>2</sub> (dobdc) loading in selective mixed-matrix membranes: A rubber toughening approach[J]. Chem Mat, 2018, 30(5): 1484—1495.
- [36] Bae T H, Long J R. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations with mixed-matrix membranes containing Mg<sub>2</sub> (dobdc) nanocrystals[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(12): 3565—3569.

## Preparation of MIL-101-OH nanofluid mixed matrix membrane and its CO<sub>2</sub> separation performance

WANG Lele<sup>1,2</sup>, ZHAO Dan<sup>1</sup>, CHEN Shuhui<sup>1,2</sup>, LIU Huiqiang<sup>1,2</sup>,  
SUN Jian<sup>1</sup>, XU Changyang<sup>3</sup>, REN Jizhong<sup>1</sup>

(1. National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. National Engineering Research Center of Membrane Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:** Carbon capture utilization and storage (CCUS) is crucial in addressing environmental issues such as global warming and sea level rise caused by the greenhouse effect. Metal-organic framework (MOF) mixed matrix membranes (MMMs) have gained significant attention due to their excellent separation efficiency and high permeability. However, there are problems with the compatibility of fillers and polymer matrices, which can lead to the formation of interfacial defects. This reduces their potential value for applications. The study involved the preparation of MIL-101-OH solvent-free nanofluid (MIL-101-OH-M2070) through covalent bonding. MIL-101-OH was used as the main body, coupling agent KH560 as the connecting layer, and poly(ether amine) M2070 as the coronal layer. Mixed matrix membranes were then prepared with Pebax1657 to investigate their CO<sub>2</sub> separation performance. To address the issues of poor interfacial compatibility of MOF and weak mechanical and thermal stability of poly(ether amine), MIL-101-OH and poly(ether amine) M2070 were covalently bonded. MIL-101-OH nanofluidic hybrid matrix membranes (MIL-101-OH MMMs) were compared with MIL-101-OH-M2070-MMMs to solve the problem of poor interfacial compatibility. Furthermore, the hybrid matrix membrane containing MIL-101-OH-M2070 demonstrated a significant enhancement in both the diffusion and solubility coefficients of CO<sub>2</sub>. This improvement can be attributed to the exceptional porosity of MIL-101-OH and the CO<sub>2</sub> affinity of M2070. When compared to the pure Pebax1657 membrane, the CO<sub>2</sub> permeation coefficient of MIL-101-OH-M2070 MMMs was found to be 215% higher while maintaining the same selectivity.

**Key words:** nanofluids; MIL-101-OH; mixed matrix membrane; CO<sub>2</sub> separation

(上接第 35 页)

temperature of 40 °C, the conductivity can reach 167.0 mS/cm. Its proton conductivity is 4.05 times that of normal SPEEK membrane and 2.45 times that of Nafion 117 commercial membrane, respectively. Assembled into proton exchange membrane electrolysis hydrogen production membrane electrode (MEA) for testing, the results showed that when the voltage was 2.4 V, the current density of GSPEKK-10 membrane was 1 000 mA/cm<sup>2</sup>. Compared with the 600 mA/cm<sup>2</sup> and 400 mA/cm<sup>2</sup> of normal SPEEK membrane and Nafion-117 membrane, its water electrolysis performance was significantly improved, which has potential industrialization prospects.

**Key words:** GSPEEK gel membrane; proton exchange membrane; hydrogen production by electrolysis of water; proton conductivity