

氨基改性 ZIF-8 及聚酰亚胺混合基质膜的制备

李洪峰*, 周 香

(国电环境保护研究院有限公司, 南京 210023)

摘要: 采用滴涂法, 将自制氨基化的金属有机骨架材料(MOF)、ZIF-8-NH₂ 与共聚聚酰亚胺(PI, $m_{6FDA-DAM} : m_{DABA} = 3 : 2$)混合, 制备聚酰亚胺混合基质膜。通过研究混合基质膜的微观结构、红外、气体分离性能等, 考察 ZIF-8-NH₂ 掺杂含量对 MOF/PI 混合基质膜结构和性能的影响。结果表明: 自制的 ZIF-8-NH₂ 材料的粒径约为 70 nm, 与 PI 混合均匀。当 ZIF-8-NH₂ 质量分数达到 15 % 时, 混合基质膜的气体分离性能最佳, CO₂ 渗透系数为 206.91 Barrer, 在保持较高气体渗透通量的同时其选择性达到 66.39, CO₂/CH₄ 分离性能超过 2008 年 Robeson 上限。

关键词: 聚酰亚胺; 气体分离膜; ZIF-8; 混合基质膜; 氨基改性

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0037-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.005

能源的快速消耗加剧了环境污染和能源危机, 废气随意排放造成土壤酸化、酸雨频发等环境问题, 破坏生态平衡的同时也影响了人们的生产、生活。随着 2015 年巴黎气候峰会的召开, 国际社会对环境问题越来越重视^[1-4], 调整能源消费结构, 大力发展绿色清洁能源已经成为世界能源发展的新方向。据有关机构预测, 2016—2040 年间, 全球天然气需求将增长 40%~55%, 并且在 2025—2030 年间, 天然气的占比将超越煤炭仅次于石油, 届时天然气将成为全球第二大能源。但是天然气类能源在使用过程中也面临一些问题^[5]: 在开采生产过程中往往附带一些杂质气体如 CO₂、SO₂, 这些酸性气体的存在会降低天然气的燃烧热值, 不完全燃烧还会产生一些污染性气体。此外, 酸性气体会与水汽结合产生酸性物质, 腐蚀运输管道和使用设备造成安全隐患。目前工业化生产中除酸性气体的方法还是以传统的气体分离(如醇胺吸收法、深冷分离、变压吸附等)技术为

主^[6], 无论是从经济效益还是环保的角度来看都是不友好的, 因此开发高效气体分离技术迫在眉睫。膜分离技术^[7-8], 凭借操作简单、分离效率高且能耗低等自身独特的优势, 引起社会的广泛关注, 目前已经在空气分离^[9-10]、二氧化碳捕获^[11-14]、甲烷净化^[15-16]等方面展现出巨大的应用潜力。

有机聚合物是最常用的气体分离膜材料, 具有制作成本低、成膜性好、使用灵活的特点, 但是其气体渗透性和选择性存在相互制约的关系, 因此, 人们为了制备出综合性能更好的气体分离膜, 综合有机膜与无机膜的优点, 开发出了新型气体分离膜材料——混合基质膜(Mixed matrix membranes, MMMs)。它由连续聚合物和分散的有机材料组成, 但由于聚合物和无机材料的性质差异导致颗粒聚集和膜缺陷的挑战。聚合物和传统纳米颗粒之间令人失望的不一致性是一个严重限制 MMM 应用的关键问题。作为一类新型的无机有机杂化材料, 金属

收稿日期: 2024-04-05; 修改稿收到日期: 2024-10-12

基金项目: 基于电吸附浓缩+高低温烟气耦合干燥脱硫废水零排放技术研究项目(HB2023Y02)

第一作者简介: 李洪峰(1979-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 大学本科, 主要研究方向为水处理、腐蚀与防护, E-mail: 12106739@ceic.com

引用本文: 李洪峰, 周 香. 氨基改性 ZIF-8 及聚酰亚胺混合基质膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 37—44.

Citation: Li H F, Zhou X. Preparation of amino-modified ZIF-8 and polyimide mixed matrix membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 37—44.

有机框架(MOF)与传统无机填料相比具有优异的与聚合物的相容性.此外,MOF表现出的大表面积、高孔隙率和可调孔径的优势,吸引了人们对MMM气体分离领域的极大兴趣^[17-19].

本研究对 ZIF-8^[19] 材料进行氨基改性,合成 ZIF-8-NH₂ 材料,通过引入氨基增强对 CO₂ 的吸附渗透性,增加 CO₂ 的渗透量,从而提高 CO₂/CH₄ 的分离选择性.将氨基改性后的 ZIF-8-NH₂ 用于混合基质膜的制备^[20-23],并考察不同粒径和负载量对膜气体渗透性能的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

分析天平(BSA124S),德国赛多利斯公司;真空干燥箱(CMX130C),昆山云博士电子科技有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHGT-9076A),上海精宏实验设备有限公司;场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800),株式会社日立制作所;傅里叶红外光谱仪(Nicolet 8700),美国 Thermo Scientific;

X-射线衍射仪(Rigaku MiniFlex 600),日本理学株式会社;热重分析仪(STA 209F1),德国 NETZSCH 公司;物理吸附仪(ASAP2020),美国 Micromeritics 公司;气体分离膜测试装置,自制.

六水合硝酸锌(AR),2-甲基咪唑(AR),2-氨基苯并咪唑(98%),甲醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(AR),阿拉丁试剂有限公司;气体渗透实验所用高纯气体(99.999%)购自南京创达特种气体有限公司.

1.2 ZIF-8-NH₂ 与混合基质膜的制备

ZIF-8-NH₂ 的制备方法:称取 0.7344 g 六水合硝酸锌溶于 50 mL 甲醇形成溶液 A,称取 1.094 3 g 2-甲基咪唑和 0.033 4 g 2-氨基苯并咪唑溶于 50 mL 甲醇形成溶液 B,待全部溶解后,把 B 快速加入 A 溶液中搅拌 2 h.结束后对溶液进行离心分离,转速 10 000 r/min 离心 10 min,得到固态物质,再用甲醇、水分别清洗 2 遍,将清洗后的固态物质在烘箱中干燥,再转移到 150 °C 真空干燥箱中活化 12 h,得到 ZIF-8-NH₂ 材料,图 1 是 ZIF-8-NH₂ 的合成反应式.

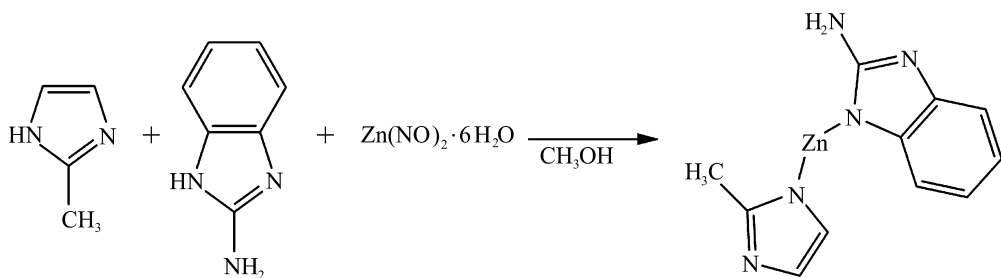


图 1 ZIF-8-NH₂ 的合成反应式

Fig. 1 Synthesis of ZIF-8-NH₂

金属有机框架材料(MOFs)ZIF-8-NH₂ 负载量计算如公式(1)所示,分别称取一定量的 ZIF-8-NH₂ 粉末和聚酰亚胺($m_{\text{FDA-DAM}} : m_{\text{DABA}} = 3 : 2$)样品^[23],使 ZIF-8-NH₂ 负载量分别为质量分数 5%、10%、15%、20%.

$$\text{MOFs 负载量}(\%) = \frac{\text{MOFs 质量}(\text{g})}{\text{MOFs 质量}(\text{g}) + \text{聚酰亚胺质量}(\text{g})} \quad (1)$$

混合基质膜的制备方法采用滴涂法:称取一定质量的 ZIF-8 粉末加入到 4 mL THF 中,超声 60 min 使 ZIF-8 均匀分散在 THF 中.称取一定量的聚酰亚胺加入到前面的分散液中,搅拌 12 h,使聚酰亚胺完全溶解并和 ZIF-8 形成均一溶液.之后将铸膜液置于模具中,用盖子盖住模具,在 30 °C 的烘箱中静置 24 h 使溶剂缓慢挥发,待溶剂完全挥发

后形成薄膜,从模具上剥离薄膜,再放入 120 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 即可得到混合基质膜,图 2 是混合基质膜制备的示意图.

1.3 膜的渗透率和理想选择性测定

采用图 3 所示装置进行膜的气体渗透性能测试.在溶解-扩散机理中聚合物膜的渗透通量与其扩散系数和溶解度系数的乘积成正比,即渗透系数 P_i 可由式(2)计算得出:

$$P_i = \frac{Q_i l}{\Delta P_i A} \quad (2)$$

式中: P_i 为气体渗透系数,Barrer[1 Barrer = $1 \times 10^{-10} \cdot \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; Q_i 为组分 i 透过膜的体积流速, $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1}$; l 为膜的厚度,cm; A 为有效气体渗透膜面积, cm^2 ; ΔP_i 为组分 i 在膜两侧的压差,cmHg.

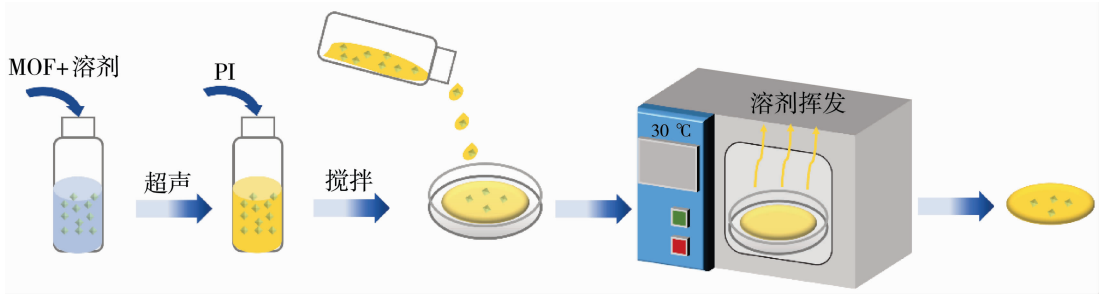


图 2 制膜过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the membrane preparation process

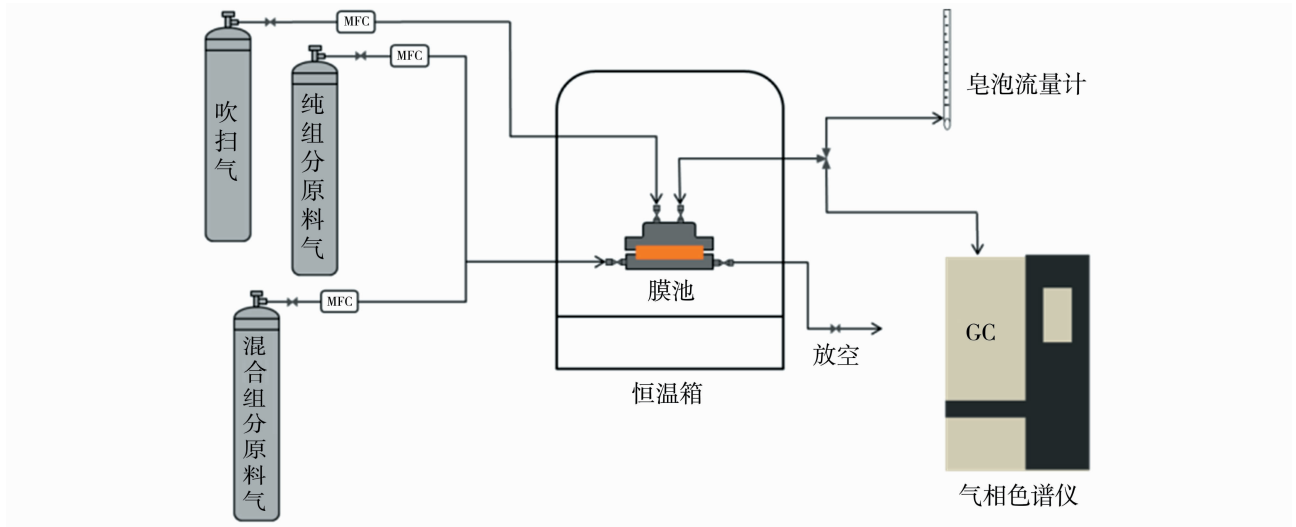


图 3 气体渗透性能测试装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of membrane gas permeation performance device

聚合物膜对不同组分的选择性通常用 α_{ij} 表示,当原料气为单一纯组分气体时,其表示聚合物膜对于 i,j 两种组分的理想选择性,采用二元组分的渗透系数之比表示,如式(3)所示:

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8-NH₂ 材料表征

图 4 是 ZIF-8-NH₂ 的扫描电镜图,(a)、(b)表示同一种 ZIF-8-NH₂ 纳米材料在不同放大倍数下的形貌.从图 4(b)可以看出,制备的 ZIF-8-NH₂ 颗粒呈现出规则立方体状,颗粒尺寸约为 70 nm,且大小分布比较均匀.

图 5 是 ZIF-8-NH₂ 的红外谱图,在 1 579 cm⁻¹ 出现了咪唑环上的 C=N 键伸缩振动峰,在 1 285 cm⁻¹ 附近的吸收带是由咪唑环伸缩振动产生的,在 1 150 和 995 cm⁻¹ 处出现的强峰是由 ZIF-8 中 C-N 单键伸缩振动产生的,在 752 和 685 cm⁻¹ 出现的特征

峰是由 ZIF-8 中咪唑环拉伸振动产生的,此外在 3 410 cm⁻¹ 处出现了 1 个明显的氨基伸缩振动吸收峰,由此可以确定成功得到了 ZIF-8-NH₂.

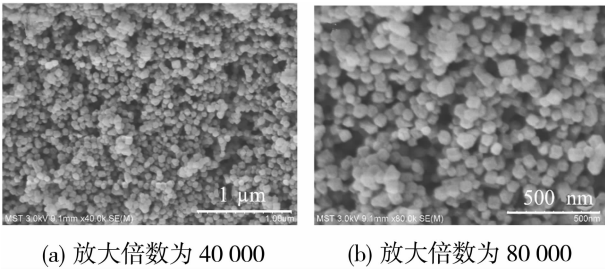


图 4 ZIF-8-NH₂ 扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of ZIF-8-NH₂

图 6 是 ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 和文献中 ZIF-8-NH₂^[23] 的 X 射线衍射对照图谱.从图 6 可以看出,自制的 ZIF-8-NH₂ 样品在 2θ 为 7.30°、10.35°、12.70°、14.80°、16.40°、18.00° 等处出现了明显的 ZIF-8-NH₂ 的特征峰,分别与 (011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222) 等晶面对应,与文献中

ZIF-8-NH₂ 谱图对比分析特征峰均基本一致,说明成功得到 ZIF-8-NH₂ 材料;相比于 ZIF-8 的特征峰没有明显变化,说明氨基化对结构没有影响.

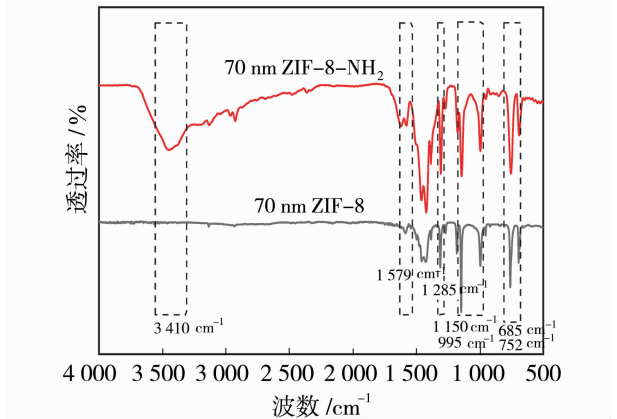


图 5 ZIF-8 与 ZIF-8-NH₂ 的红外光谱图
Fig. 5 FTIR spectra of ZIF-8 and ZIF-8-NH₂

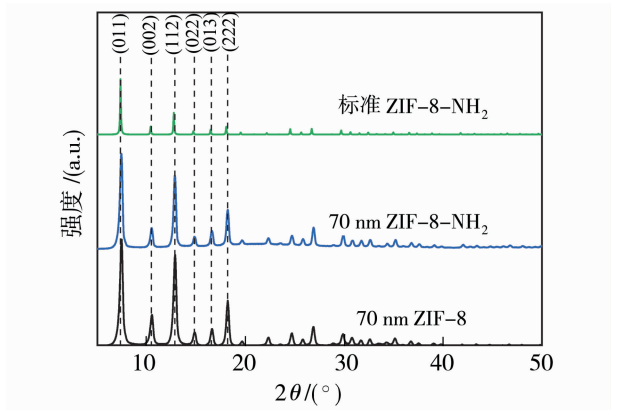
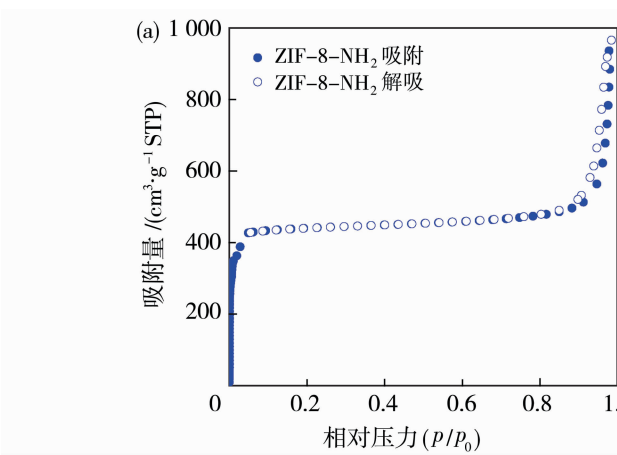


图 6 ZIF-8、ZIF-8-NH₂ 和标准 ZIF-8-NH₂ XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of ZIF-8, ZIF-8-NH₂ and ZIF-8-NH₂ in the literature



通过氮气吸脱附等温线计算出 ZIF-8-NH₂ 的 BET 比表面积、微孔体积和平均孔径等性质. 从图 7 (a)可以看出,ZIF-8-NH₂ 在 77 K 液氮条件下的氮气吸附等温线是比较明显的 I 型吸附等温线,表明 ZIF-8-NH₂ 中微孔结构的存在;此外吸脱附等温曲线没有出现明显的回滞现象,这表明 ZIF-8-NH₂ 中没有介孔结构,可以说明 ZIF-8-NH₂ 是典型的微孔结构材料. 表 1 可见,ZIF-8-NH₂ 的 BET 比表面积比较大,表明其气体吸附能力较强,由图 7(b)可以看出,ZIF-8-NH₂ 的孔径分布比较集中,平均孔径为 0.38 nm,由孔径也可以进一步说明制备出来的 ZIF-8-NH₂ 属于微孔材料. BET 表征方法使用的 N₂ 分子直径较大,理论上无法测试孔径小于 0.35nm 的孔隙,图 7(b)中出现的 0.35nm 以下的孔径数据为合适模型计算结果.

表 1 合成的 ZIF-8-NH₂ 粒子的性质
Table 1 Properties of ZIF-8-NH₂ particles

ZIF-8-NH ₂ 粒径	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	微孔体积/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔 径/nm
70 nm	1 346.9	1.234 7	0.38

2.2 改性混合基质膜形貌表征

图 8 显示了不同负载含量时混合基质膜的断面 SEM 图像. 从图 8 可以看出,所制备的混合基质膜厚度较薄,薄膜的优点在于渗透性好,测试平衡时间较短. 随着填料的掺入,膜的断面结构发生了变化,从致密变成网络状结构. 随着负载含量的增加,粒子也较均匀地分散在聚合物基质中,并未出现明显的团聚现象,当填料出现团聚现象时,膜会出现缺陷形成不理想的旁路通道,这会导致膜的渗透能力增大

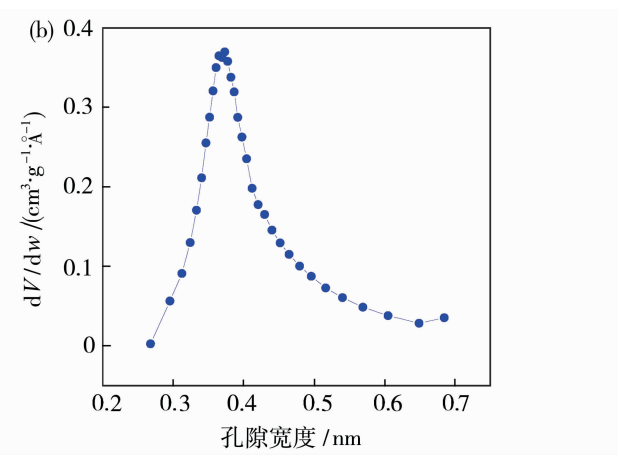


图 7 (a)ZIF-8-NH₂ 纳米晶体在 -196 °C 的 N₂ 吸附和解吸等温线;(b)ZIF-8-NH₂ 纳米晶体孔径分布(1 Å=10⁻¹⁰ m)
Fig. 7 (a) N₂ adsorption and desorption isotherms of ZIF-8-NH₂ nanocrystals at -196 °C;
(b) pore size distribution of ZIF-8-NH₂ nanocrystals (1 Å=10⁻¹⁰ m)

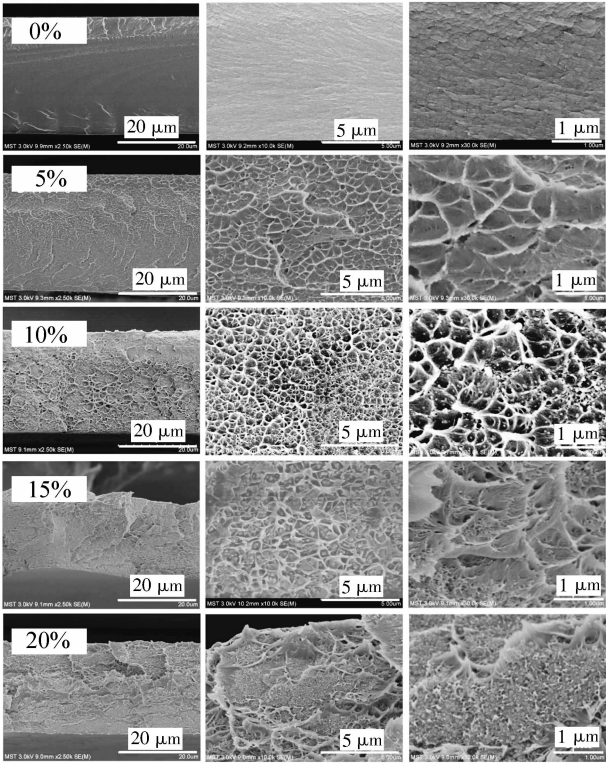


图 8 不同 ZIF-8-NH₂ 负载量时
混合基质膜断面扫描电镜图

Fig. 8 Cross-sectional SEMs of MMMs at different
ZIF-8-NH₂ loadings

而气体选择性下降,说明氨基改性后的 ZIF-8-NH₂ 与聚合物基质有较好的相容性,可以形成均匀的膜结构。

2.3 改性混合基质膜红外表征

为了探究 ZIF-8-NH₂ 粒子的掺入是否会对聚合物基质的化学结构造成影响,对不同负载量时制备的混合基质膜进行红外表征,如图 9 所示.从图 9 可以发现,混合基质膜除了在 1 780、1 724、1 364、1 000 cm⁻¹处出现了明显的聚酰亚胺特征峰外,还在 1 579、1 285、1 150、995、752、685 cm⁻¹出现了 ZIF-8-NH₂ 的特征峰,说明 ZIF-8-NH₂ 粒子成功掺入.红外光谱图除这些特征峰外并未出现新的特征峰,表明未有新的基团生成,这可以说明 ZIF-8-NH₂ 粒子的引入并没有对聚合物基质的化学结构造成破坏,混合基质膜保留了聚合物的化学结构。

2.4 改性混合基质膜 X-射线衍射表征

X-射线衍射(XRD)表征可以进一步分析聚合物基质和 ZIF-8-NH₂ 的微观结构.如图 10 所示,混合基质膜在 2θ 为 7.30°、10.35°、12.70°、14.80°、16.40°、18.00°等处出现明显的特征峰,与 ZIF-8-

NH₂ 的特征谱图相对应,表明混合基质膜中成功掺入 ZIF-8-NH₂ 颗粒,也可以表明聚合物没有破坏 ZIF-8-NH₂ 的结构。

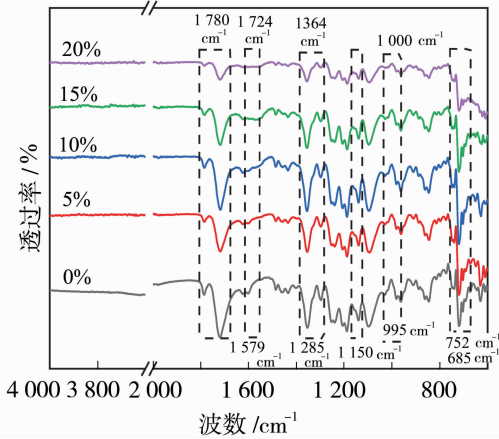


图 9 不同 ZIF-8-NH₂ 掺杂量时混合基质膜红外光谱图
Fig. 9 FTIR spectra of MMMs at different
ZIF-8-NH₂ loadings

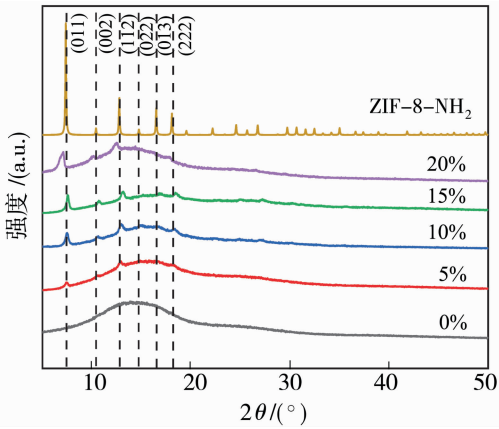


图 10 不同 ZIF-8-NH₂ 掺杂量时混合基质膜 XRD 谱图
Fig. 10 XRD spectra of MMMs at different
ZIF-8-NH₂ loadings

2.5 改性混合基质膜纯气体分离性能表征

在室温(25℃)、进料压力为 0.1 MPa、纯气体进气条件下,测试膜的渗透性和理想选择性,图 11 显示出 H₂、CO₂、N₂、CH₄ 气体分子的渗透性以及 H₂/CH₄、CO₂/CH₄、H₂/N₂、CO₂/N₂ 的理想选择性与负载量的关系.可以看出,随着 ZIF-8-NH₂ 负载量从 5% 增加到 20%,H₂ 和 CO₂ 气体的渗透性均有明显的增加,混合基质膜的 H₂ 渗透性从 128.95 Barrer 增加到 226.44 Barrer,CO₂ 渗透性从 115.32 Barrer 增加到 241.69 Barrer.CO₂ 气体的变化量更大,这与分子动力学直径顺序 H₂ (0.29 nm)<CO₂ (0.33 nm)不符,按照填料孔径的

选择作用应该是 H_2 渗透量增加更多,但是由于 CO_2 是酸性气体,而氨基改性的 ZIF-8- NH_2 含有碱性基团氨基,碱性位点与酸性气体存在相互作用,对 CO_2 分子存在亲和力,因此 CO_2 渗透性增加得更明显.

图 11(c)、(d)中与聚酰亚胺膜相比较,混合基质膜对于 CO_2/CH_4 的选择性提升较为明显,从

42.79增加到 66.39;对于 H_2/CH_4 分离,气体选择性从 47.84 增加到 63.63;对于 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 体系,混合基质膜相较于聚酰亚胺膜也有一定的提升;与 ZIF-8 最佳负载量的混合基质膜相比较,渗透性能和选择性也有提高.综合来看,氨基改性后的混合基质膜更有利于 CO_2 的渗透,氨基改性有利于 CO_2/CH_4 的分离.

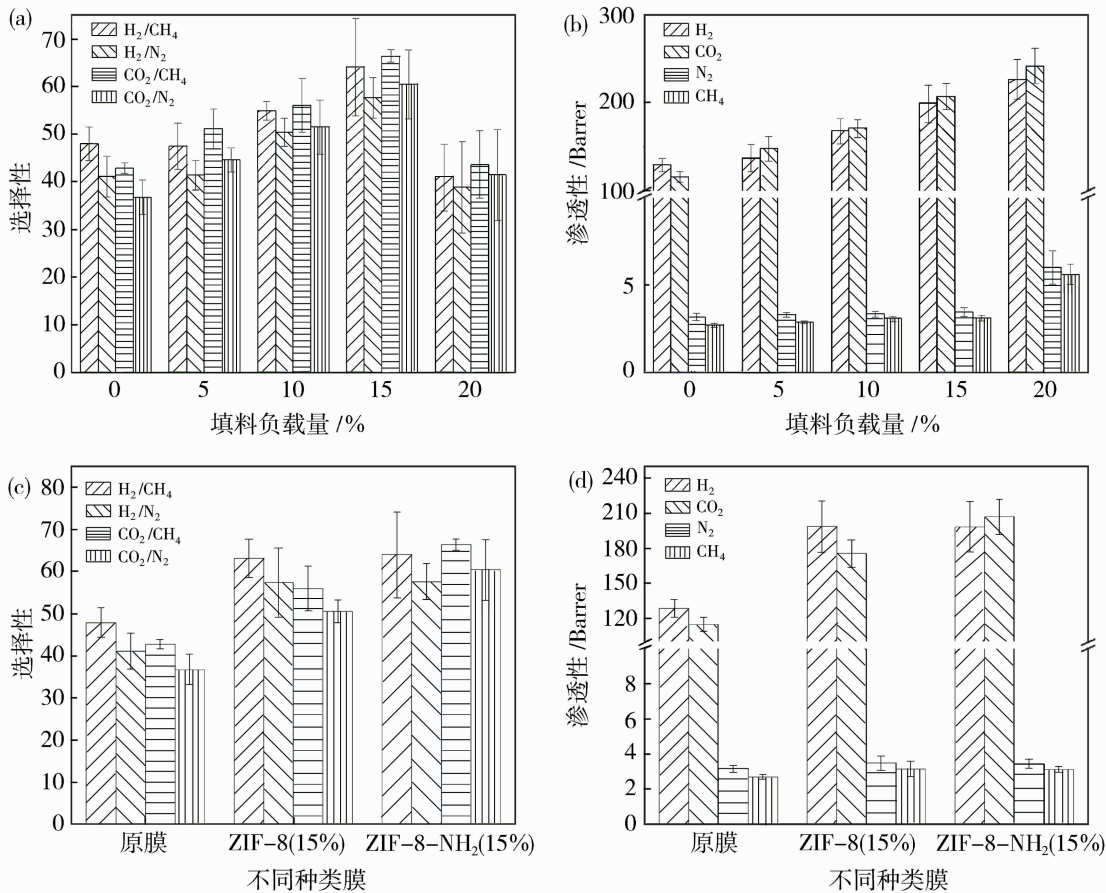


图 11 (a)不同负载量混合基质膜气体渗透性能,(b)膜的分离性能;(c)不同种类混合基质膜气体渗透性能,(d)膜的分离性能
 Fig. 11 (a) Gas permeability of mixed matrix membranes with different loadings, (b) membrane separation performance;
 (c) gas permeation performance of different types of mixed matrix membranes, (d) separation performance of membranes

2.6 改性混合基质膜性能评价

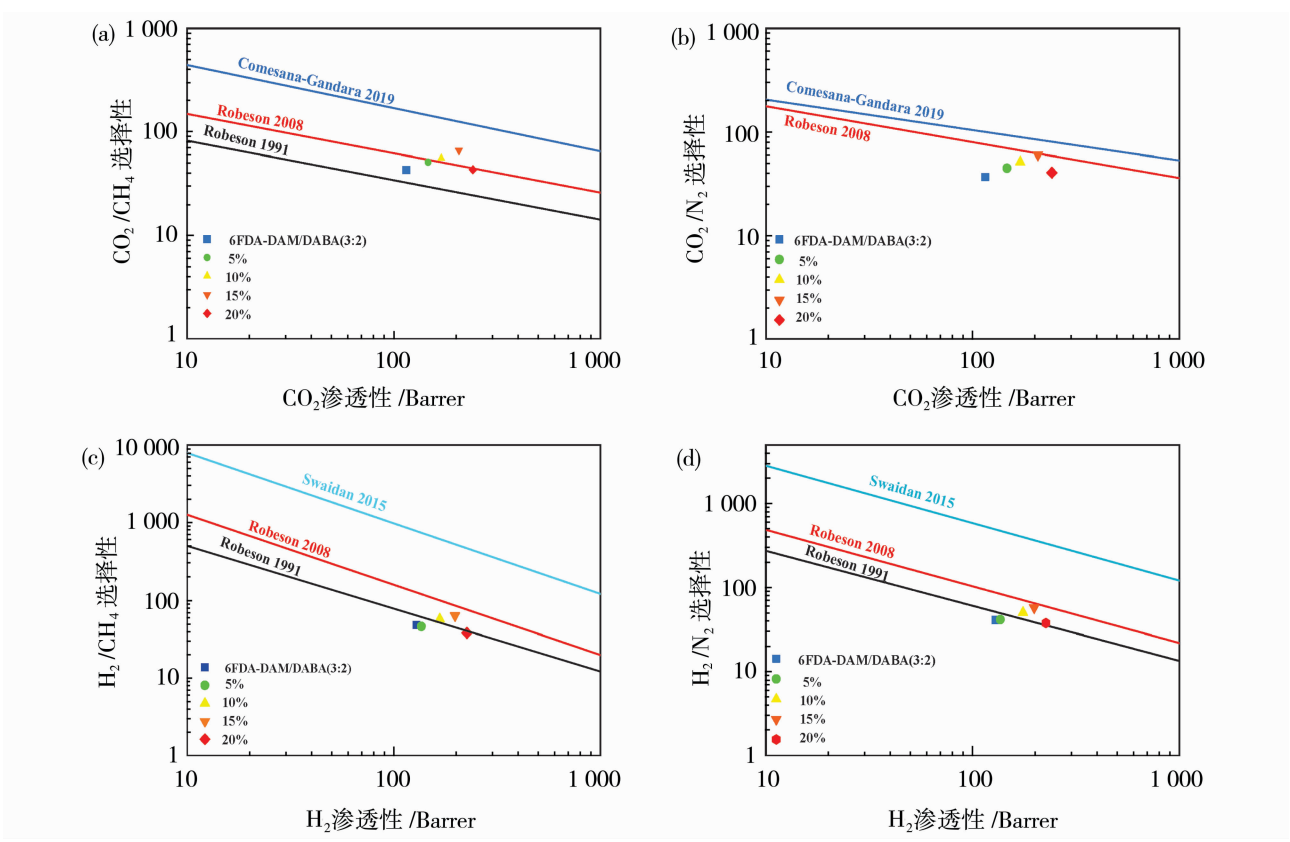
图 12 为 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/CH_4 、 H_2/N_2 的 ZIF-8- NH_2 混合基质膜的上限图.从图 12 可以看出,混合基质膜 CO_2/CH_4 的性能有明显提升, ZIF-8- NH_2 负载量为 10%与 15%时超过了 2008 年 CO_2/CH_4 的上限,而低于 2019 年 Comesaña-Gándara 上限,这是由于氨基对酸性气体 CO_2 的吸引作用导致渗透通量大幅增加.对于 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 体系气体的分离,氨基改性后的混合基质膜的气体渗透性也有一定的提升,改性混合基质膜的性能达到了上限,对于 H_2/CH_4 体系改性混合基质

膜的性能也接近上限.

3 结论

将 ZIF-8- NH_2 负载到共聚聚酰亚胺 6FDA-DAM/DABA(质量比 3:2)中制备混合基质膜.通过引入氨基增强对 CO_2 的吸附渗透性,增加 CO_2 的渗透量,从而提高 CO_2/CH_4 的分离选择性.

1) 红外和 XRD 表征结果表明: ZIF-8 被成功氨基化.制备的 ZIF-8- NH_2 材料成功掺入到混合基质膜中,并保留了其原有结构. SEM 测试可以看出, ZIF-8- NH_2 材料的粒径约为 70 nm,制备的混



(a) CO_2/CH_4 ; (b) CO_2/N_2 ; (c) H_2/CH_4 ; (d) H_2/N_2

图 12 混合基质膜在不同气体中的性能上限

Fig. 12 Membrane performance upper bound of different gas conditions

合基质膜中 ZIF-8-NH₂ 与 PI 混合均匀。ZIF-8-NH₂ 颗粒在较高掺杂量条件下未发生明显团聚现象,说明与 PI 基质有较好的相容性。

2) 气体分离测试表明,氨基化后混合基质膜的渗透性和选择性均有提升。特别是对 CO_2/CH_4 体系有良好的分离效果, CO_2 渗透通量增加明显。当负载质量分数为 15% 时,混合基质膜在分离时性能最佳, CO_2 渗透系数为 206.91 Barrer,在保持较高气体渗透通量的同时其选择性达到 66.39,分离性能超过 2008 年 Robeson 上限。

实际应用中气体分离膜主要是中空纤维构型,由中空纤维膜制成的膜组件更加满足实际工业生产需求,本研究材料将尝试用于制备中空纤维膜,探究制膜条件,制备成柱式组件并用于实际体系气体分离。

参考文献:

[1] Allouhi A, El Fouih Y, Kousksou A, *et al.* Energy consumption and efficiency in buildings: Current status and future trends[J]. J Clean Prod, 2015, 109: 118—

130.

[2] BP's Economics Team. Key World Energy Statistics, Statistical Review of World Energy[R]. London: BP, 2020.

[3] Cronshaw I. World Energy Outlook 2014 projections to 2040: Natural gas and coal trade, and the role of China [J]. Aust J Agr Resour Ec, 2015, 59(4): 571—585.

[4] 王伟胜. 我国新能源消纳面临的挑战与思考[J]. 电力设备管理, 2021, 52(1): 22—23.

[5] Alcheikhhamdon Y, Hoorfar M. Natural gas purification from acid gases using membranes: A review of the history, features, techno-commercial challenges, and process intensification of commercial membranes [J]. Chem Eng Process: Process Intensif, 2017, 120: 105—113.

[6] 刘露,段振红,贺高红. 天然气脱除 CO_2 方法的比较与进展[J]. 化工进展, 2009, 28: 290—292.

[7] 彭福兵,刘家祺. 气体分离膜材料研究进展[J]. 化工进展, 2002, (11): 820—823.

[8] Huang L, Lin H. Engineering sub-nanometer channels in two-dimensional materials for membrane gas separation[J]. Membranes, 2018, 8: 100.

- [9] Shen J, Wang F Y, He J H. Primary study of ethyl cellulose nanofiber for oxygen-enrichment membrane[J]. *Therm Sci*, 2016, 20(3) : 1008—1009.
- [10] Voigt C C, Matt F. Nitrogen stress causes unpredictable enrichments of ^{15}N in two nectar-feeding bat species[J]. *J Exp Biol*, 2004, 207 : 1741—1748.
- [11] Haszeldine R S. Carbon capture and storage: how green can black be? [J]. *Science*, 2009, 325(5948) : 1647—1652.
- [12] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO_2 capture[J]. *Science*, 2009, 325(5948) : 1652—1654.
- [13] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(35) : 6058—6082.
- [14] Bae Y S, Snurr R Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(49) : 11586—11596.
- [15] Chen X, Qi H, Zhang Y, *et al.* Optimal design of a two-stage mounting isolation system by the maximum entropy approach[J]. *J Sound Vib*, 2001, 243(4) : 591—599.
- [16] 郑宁来. 霍尼韦尔 UOP 和卡塔尔石油研发天然气处理新技术[J]. *炼油技术与工程*, 2014, (7): 44—44.
- [17] Yu S, Lia S, Huang S, *et al.* Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin film nanocomposite membranes for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 540: 155—164.
- [18] Nafisi V, Hagg M B. Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO_2 capture[J]. *J Membr Sci*, 2014, 459: 244—255.
- [19] Zhao Q, Sun Y, Zhang J, *et al.* Mixed matrix membranes incorporating amino-functionalized ZIF-8- NH_2 in a carboxylic polyimide for molecularly selective gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 693: 122326.
- [20] Dong G X, Li H Y, Chen V K. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(15) : 4610—4630.
- [21] Dai Y, Ruan X H, Yan Z Y, *et al.* Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO_2 capture[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 166: 171—180.
- [22] Lin R J, Hernandez B V, Ge L, *et al.* Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(2) : 293—312.
- [23] Jo J H, Lee C O, Ryu G Y, *et al.* Hierarchical amine-functionalized ZIF-8 mixed-matrix membranes with an engineered interface and transport pathway for efficient gas separation[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2022, 4 (9) : 6426—6439.

Preparation of amino-modified ZIF-8 and polyimide mixed matrix membranes

LI Hongfeng, ZHOU Xiang

(National Environmental Protection Research Institute for Electric Power Co., Ltd.,
Nanjing 210023, China)

Abstract: In this paper, the polyimide mixed matrix membrane was prepared by mixing the homemade aminated ZIF-8- NH_2 particles with co-polyimide [PI, 6FDA-DAM/DABA (3 : 2)] using a drop-coating method. The effects of ZIF-8- NH_2 doping content on the structure and properties of MOF/PI mixed matrix membranes were investigated by studying the results of microstructure, infrared, and gas separation performance properties of the mixed matrix membranes. The results showed that the homemade ZIF-8- NH_2 material had a particle size of about 70 nm and was mixed with polyimide (PI) uniformly. When the mass concentration of ZIF-8- NH_2 reached 15%, the mixed matrix membrane had the best performance in separation, with a CO_2 permeation coefficient of 206.91 Barrer, and its selectivity reached 66.39 while maintaining a high gas permeation flux, and the separation performance to CO_2/CH_4 system exceeded the Robeson 2008 upper limit.

Key words: polyimide; gas separation membrane; ZIF-8; mixed matrix membrane; amino modification