

高 CO₂ 渗透性 MOF 纳米片混合基质膜 及其 CO₂/H₂ 分离性能研究

陈梦珠^{1,2}, 束 伦^{2*}, 焦成丽², 张小倩², 庞 龙², 高 军^{1*}, 江河清²

(1. 山东科技大学 化学与生物工程学院, 青岛 266590;
2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

摘要: 具有高渗透性及实用选择性气体分离膜的开发, 对于碳捕获过程中难分离体系(如 CO₂/H₂)能耗与成本的降低具有重要意义。然而, 传统聚合物膜因链段结构无序且自由体积较低, 难以实现理想的高渗透性; 同时, 其易物理老化的特性也严重制约了膜材料在 CO₂ 分离中的长期稳定性。本文报道了一种柱撑型镍基金属-有机框架[Ni(HBTC)(4,4'-bipy)]纳米片混合基质膜(Ni-MOF NS@PDMS)。通过对 Ni-MOF 晶体生长条件的调控, 获得高宽高比纳米片, 这种结构不仅与聚合物 PDMS 基质具有良好的兼容性, 还可在膜内形成水平取向排列。Ni-MOF NS 的加入有效增加了膜内自由体积, 抑制了聚合物链段柔性, 同时其充分暴露的 Ni 金属位点还有利于促进 CO₂ 的传质。在最优负载量(质量分数 20%)下, 混合基质膜的 CO₂/H₂ 分离因子为 5, CO₂ 渗透系数高达~20 000 Barrer, 远超已报道分离膜。此外, 该膜还展现出良好的运行稳定性, 连续运行 200 h 性能无衰减。本研究为工业 CO₂/H₂ 分离提供了一种新型分离膜。

关键词: 气体分离; 金属有机框架纳米片; 混合基质膜; 高渗透性

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0078-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.008

氢能作为零碳排放的战略二次能源, 是推动能源体系低碳转型与实现“碳中和、碳达峰”目标的重要力量^[1]。目前工业制氢仍依赖化石能源, 如水煤气变换等工艺, 过程中不可避免地产生大量 CO₂ 副产物^[2]。因此, 在制氢流程中同步实现 CO₂ 的高效分离与捕集, 不仅能够降低碳排放量, 还可通过连

续去除 CO₂ 推动水煤气变换反应向产物侧移动, 进而提高 CO₂ 转化率和 H₂ 收率^[3]。

膜分离因其能耗低、环境友好、可连续操作等优势, 被视为构建制氢过程绿色分离的先进技术之一^[4-7]。尤其是 CO₂ 优先透过型分离膜, 可在高压侧富集氢气, 从而减少后续再压缩能耗, 更适用于高

收稿日期: 2026-02-04; 修改稿收到日期: 2026-04-06

基金项目: 山东省重点研发计划资助(2023CXGC010417); 国家重点研发计划项目(2022YFB4003200); 国家自然科学基金项目(22408381/22308365); 国家资助博士后研究人员计划项目(GZB20240782); 中国博士后科学基金面上项目(2024M753354); 山东省自然科学基金项目(ZR2024QB048); 山东省泰山学者(tstp20221151); 山东省重点研发计划项目(2024CXPT030)

第一作者简介: 陈梦珠(2001-), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 研究方向为气体分离膜。* 通讯作者, 束 伦, E-mail: kunlun@qibebt.ac.cn; 高 军, E-mail: gao@sdust.edu.cn

引用本文: 陈梦珠, 束 伦, 焦成丽, 等. 高 CO₂ 渗透性 MOF 纳米片混合基质膜及其 CO₂/H₂ 分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 78-88.

Citation: Chen M Z, Shu L, Jiao C L, *et al.* Fabrication of highly CO₂ permeable MOF nanosheets-based mixed matrix membranes for CO₂/H₂ separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 78-88.

通量连续化操作工况^[8]。然而,传统聚合物膜受制于高链段密度和有限自由体积,导致 CO₂ 渗透率低,并在长期运行过程中易出现老化的问题^[9]。因此,提升 CO₂ 渗透率成为新型高性能膜发展的关键。混合基质膜(MMMs)通过向聚合物基质中引入多孔无机填料,能够有效提升传质性能。然而,传统颗粒状填料与聚合物之间界面接触优先,易形成微/纳尺度的非理想界面区域,导致扩散通道受阻或产生非选择性缺陷,使得填料本征孔结构与分离特性难以充分发挥,性能改善有限^[10-13]。调控填料的几何形貌是改善界面结构与传质通道连续性的有效途径之一^[14]。其中,具有高宽高比的纳米片填料能够提供更大的界面相互作用面积,有利于促进聚合物链段在纳米片表面定向排布,形成更加连续、低阻的 CO₂ 传质路径^[15-18]。

高渗透性气体分离膜能够提高单位时间内处理气体的能力,并降低分离过程中的操作成本。聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种气体渗透性高的半有机-半无机硅聚物,具有优异的柔韧性、高 CO₂ 溶解度、良好的热化学稳定性和高自由体积等特点,使其成为构筑气体分离膜的理想材料^[19-20]。金属-有机框架(MOFs)是一种由金属节点与有机配体构筑的多孔晶态材料,具有孔隙率高、孔径可调、比表面积大、易于修饰等优势^[21-24]。与传统无机多孔填料相比,MOFs 由于其半有机属性,与聚合物具有良好的界面相容性,有利于减少界面缺陷并构建连续传质通道^[25]。本工作选用具有三维多孔柱状结构的柱撑型 MOF-Ni(HBTC)(4,4'-bipy)作为填料,金属 Ni 离子与部分去质子化的 1,3,5-苯三甲酸配位形成二维层,4,4'-联吡啶作为二维层的柱撑体^[26]。框架中存在两种孔结构: Ni(HBTC) 二维层内沿 *c* 轴方向形成蜂窝状孔道,孔径为 0.5 nm;相邻二维层之间则形成矩形孔道,孔径约为 0.9 nm^[27]。通过调控晶体生长动力学实现形貌调控,成功制备出高宽高比的 Ni-MOF NS。纳米片的形貌不仅有利于提高 Ni 活性位点的暴露度,以增强与 CO₂ 分子的 Lewis 酸-碱相互作用,也为实现 MOF 材料在聚合物基质中的水平定向排布提供了结构基础。将所得 Ni-MOF NS 引入聚二甲基硅氧烷(PDMS)基质后,纳米片在膜中自发呈水平定向排列,构筑了连续且低阻的传质通道,有效促进了 CO₂ 的快速选择性渗透。由此构建的 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜具有超高 CO₂ 渗透性,展现出高效的 CO₂/H₂ 分离性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚酰胺(PA)微孔滤膜(平均孔径:0.22 μm,天津腾实验设备有限公司);1,3,5-苯三甲酸(HBTC,质量分数 98%,上海麦克林生化科技股份有限公司);4,4'-联吡啶(4,4'-bipy,质量分数 98%,安徽泽生科技有限公司);六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O,质量分数≥98%,国药集团化学试剂有限公司];*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF,质量分数≥99.5%,国药集团化学试剂有限公司);硅酸四乙酯(TEOS,质量分数 99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);二月桂酸二丁基锡(DBTDL,质量分数 95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);聚二甲基硅氧烷(PDMS,美国道康宁 SYLGAED 184);无水甲醇(MeOH,质量分数≥99.7%,国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇(EtOH,质量分数≥99.7%,国药集团化学试剂有限公司);正庚烷[CH₃(CH₂)₅CH₃,质量分数≥99%,国药集团化学试剂有限公司]。所有商业化学品均未经进一步纯化,直接使用。

1.2 Ni-MOF 块状晶体的合成

将 Ni(NO₃)₂·6H₂O(0.5 mmol)、HBTC(0.5 mmol)、4,4'-bipy(0.5 mmol)溶解在 10 mL DMF 中,超声处理 10 min 后使其充分溶解。将上述反应前驱体溶液转移到聚四氟乙烯高压反应釜中,置于 130 °C 烘箱中反应 36 h,待冷却至室温后,离心收集粉末样品,随后使用 DMF、MeOH 洗涤至少各 3 次。将所得样品置于 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h 后,即可得到绿色 Ni-MOF 块状晶体粉末。

1.3 Ni-MOF NS 的合成

将 Ni(NO₃)₂·6H₂O(0.5 mmol)、HBTC(0.5 mmol)、4,4'-bipy(0.5 mmol)溶解在 10 mL DMF 和 EtOH 混合溶液中(体积比为 4:1),超声处理 10 min 后使其充分溶解。将上述反应前驱体溶液转移到聚四氟乙烯高压反应釜中,置于 130 °C 烘箱中反应 36 h,待冷却至室温后,离心收集粉末样品,随后使用 DMF、MeOH 洗涤至少各 3 次。将所得样品置于 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h 后,即可得到绿色 Ni-MOF NS 粉末。

1.4 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的制备

PDMS 溶液的制备:将 7.6 g 聚二甲基硅氧烷预聚物和交联剂(质量比为 10:1)分散到 100 mL

正庚烷中,搅拌3 h后加入0.76 g TEOS和0.038 g 催化剂 DBTDL(质量比为20:1),继续搅拌1 h后即可得到质量分数为10%的PDMS透明溶液,置于冰箱冷藏以备使用。

Ni-MOF NS@PDMS混合基质膜的制备:分别称取42.2、95、379.4 mg的Ni-MOF NS分散在5 mL质量分数为10%的PDMS溶液中(对应Ni-MOF NS负载量分别为10%、20%、50%),超声处理60 min,使Ni-MOF NS均匀分散在PDMS溶液中。采用热滴涂法将上述铸膜液均匀滴涂在PA基底表面(逐滴滴涂间隔时间60 s,温度控制在100 ℃),结束后放置在100 ℃鼓风干燥箱中干燥过夜,冷却至室温,即得到Ni-MOF NS@PDMS混合基质膜(MMMs)。Ni-MOF NS负载量计算如式(1)所示:

$$\text{MOFs 负载量}(\%) = \frac{\text{MOFs 质量}(\text{g})}{\text{MOFs 质量}(\text{g}) + \text{PDMS 质量}(\text{g})} \quad (1)$$

1.5 Ni-MOF@PDMS混合基质膜的制备

Ni-MOF@PDMS混合基质膜的制备:称取95 mg的Ni-MOF块状晶体分散在5 mL质量分数为10%的PDMS溶液中(对应Ni-MOF负载量为20%),超声处理60 min,使Ni-MOF均匀分散在PDMS溶液中。采用热滴涂法将上述铸膜液均匀滴涂在PA基底表面(逐滴滴涂间隔时间60 s,温度控制在100 ℃),结束后放置在100 ℃鼓风干燥箱中干燥过夜,冷却至室温,即得到Ni-MOF@PDMS混合基质膜(MMMs)。

1.6 表征

采用德国Zeiss公司GeminiSEM 360型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察MOF粉末及膜样品的形貌;采用日本Rigaku公司Miniflex 600型粉末X射线衍射仪(PXRD)分析样品的晶体结构;采用美国Thermo Fisher公司Nicolet iS50型傅里叶红外光谱仪(ATR-FTIR)分析样品的化学结构及相互作用;采用瑞士Mettler Toledo公司TGA/DSC 3+型同步热分析仪(TGA/DSC)分析样品的热稳定性;采用日本Microtrac BEL公司和美国Mercuritics公司Belsorp max X和Tristar II 3030型物理吸附仪评估样品的气体吸附能力和孔隙结构;采用珠海市三思泰捷电气设备有限公司CMT 4304型电子万能试验机评价膜的机械性能。

1.7 气体分离性能测试

利用Wicke-Kallenbach方法评估膜的气体分

离性能。对于混合气体分离测试,进料侧通入等摩尔的二元气体混合物(总体积流量=10 mL/min),氩气作为吹扫气体,体积流量5 mL/min,测试温度为室温,跨膜压差为0.1 MPa,渗透气体的浓度通过在线气相色谱仪(A91 Plus, PANNA, 中国)进行分析。膜的气体渗透系数 P_i [1 Barrer= $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$, 1 cmHg $\approx 1333.22 \text{ Pa}$]计算如式(2)所示:

$$P_i = \frac{lQ_i}{A\Delta p_i} \quad (2)$$

式中: Q_i 、 l 、 A 和 Δp_i 分别表示组分*i*的气体体积流速[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$]、膜的厚度(cm)、膜的有效面积(cm^2)和跨膜压力差(cmHg)。

膜气体分离因子(α_{ij})计算如式(3)所示:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3)$$

式中: P_i 、 P_j 分别表示组分*i*和*j*的气体渗透速率。

1.8 气体分离机理

气体传输过程主要受吸附-扩散机制主导,气体渗透系数(P_i)与吸附系数(S)和扩散系数(D)之间的关系用 $P_i = S \times D$ 方程表示。 S 是根据吸附等温线(273 K和0.1 MPa)和Ni-MOF晶体密度推导得到,如式(4)所示:

$$S = A \times \frac{\rho}{p_r} \quad (4)$$

式中: A 、 p_r 分别表示气体吸附容量(cm^3/g)、吸附压力(cmHg), ρ 表示Ni-MOF晶体密度(1.19 g/ cm^3)。 D 通过气体渗透系数(P_i)与吸附系数(S)之间的比值来计算, $D = P_i/S$ 。

吸附选择性(α_{sorp})为气体*i*和*j*的吸附系数(S_{sorp})之比,计算如式(5):

$$\alpha_{\text{sorp}} = \frac{S_{i,\text{sorp}}}{S_{j,\text{sorp}}} \quad (5)$$

扩散选择性(α_{diff})为气体*i*和*j*的扩散系数(D_{diff})之比,计算如式(6):

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{D_{i,\text{diff}}}{D_{j,\text{diff}}} \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 Ni-MOF NS混合基质膜的制备及表征

制备具有高宽高比的MOFs纳米片是获得高质量混合基质膜的前提。图1(a)为Ni-MOF NS制备示意图。通过使用乙醇作为生长调节剂,对

Ni-MOF 晶体的生长动力学进行调控。扫描电子显微镜图[图 2(a)]表明,Ni-MOF 呈现六边形纳米片结构,横向尺寸为 6 μm ,厚度约为 100 nm,宽高比为 60,明显区别于未加乙醇时生长的块状晶体。这可能是由于乙醇分子在晶体生长过程中优先吸附在 Ni-MOF 晶体表面,从而减缓了晶体的生长速

率^[28-29]。随后,利用 PXRD 对 Ni-MOF NS 进行测试[图 2(b)],结果表明,Ni-MOF NS 在 2θ 为 7.9° 、 10.6° 、 15.8° 、 18.5° 、 21.4° 、 23.7° 处出现的衍射峰分别对应于(001)、(2-10)、(002)、(300)、(4-20)、(003)晶面,未出现杂峰,说明成功制备了纯相的 Ni-MOF NS。

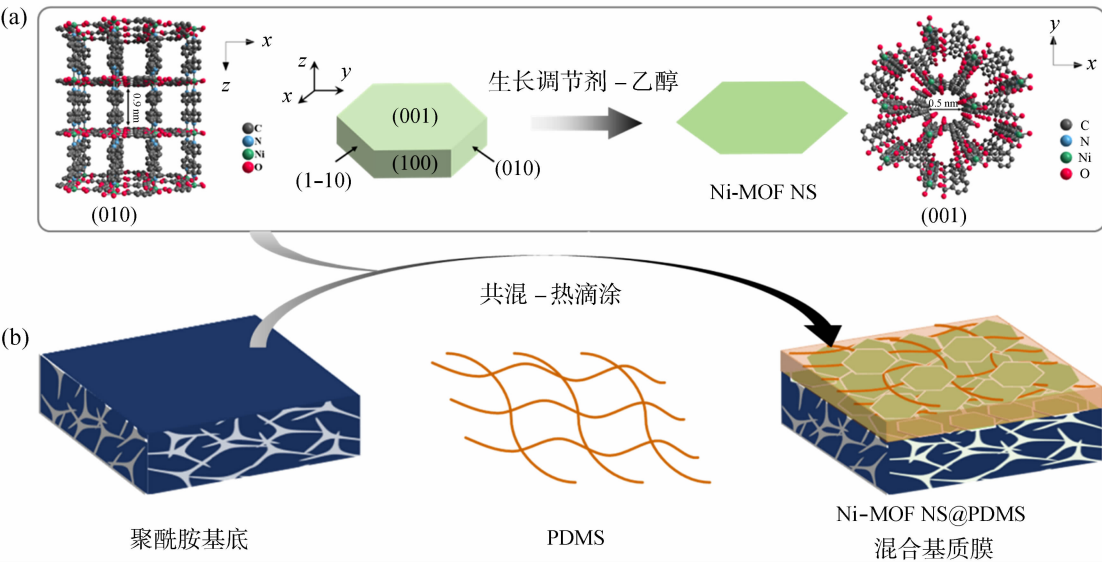


图 1 Ni-MOF NS(a)和 Ni-MOF NS@PDMS(b)混合基质膜的制备过程示意图
Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication procedures of Ni-MOF NS (a) and Ni-MOF NS@PDMS (b) mixed matrix membranes

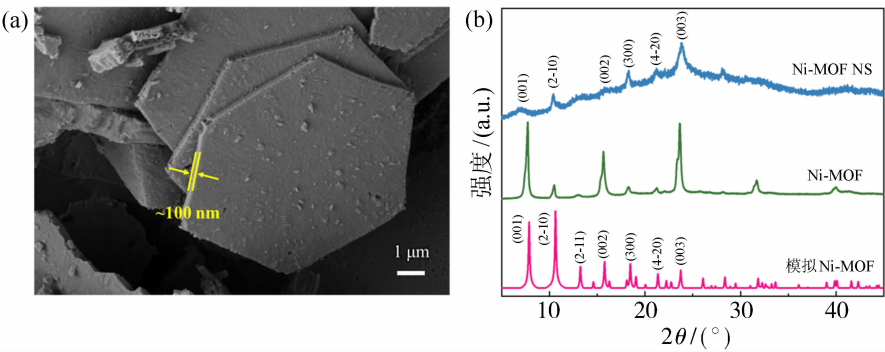


图 2 Ni-MOF NS 的 SEM 图(a)和 XRD 图(b)
Fig. 2 SEM image (a) and XRD pattern (b) of Ni-MOF NS

通过共混-热滴涂法制备了 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜,制备过程如图 1(b)所示。Ni-MOF 的形貌结构及其与 PDMS 聚合物基质之间的相容性是影响混合基质膜分离效率的关键因素。图 3 为纯 PDMS 膜和 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的 SEM 图。可以看出,纯 PDMS 膜表面平整致密,横截面结构均匀且无缺陷,厚度约为 23 μm ;加入 Ni-MOF NS 后,膜表面出现均匀分布的

六边形微凸结构。这主要归因于高宽高比的 Ni-MOF NS 所提供的大界面接触面积,促进了其在 PDMS 基质中的均匀分散并有效抑制了团聚,从而实现良好的相界面兼容性。能量色散 X 射线(EDX)图谱也进一步证明了 Ni-MOF NS 的均匀分布。从图 3(c)可以看出,Ni-MOF NS@PDMS 膜结构致密无缺陷,厚度约为 160 μm 。Ni-MOF NS 以离散的形式分布在 PDMS 聚合物基质中,并

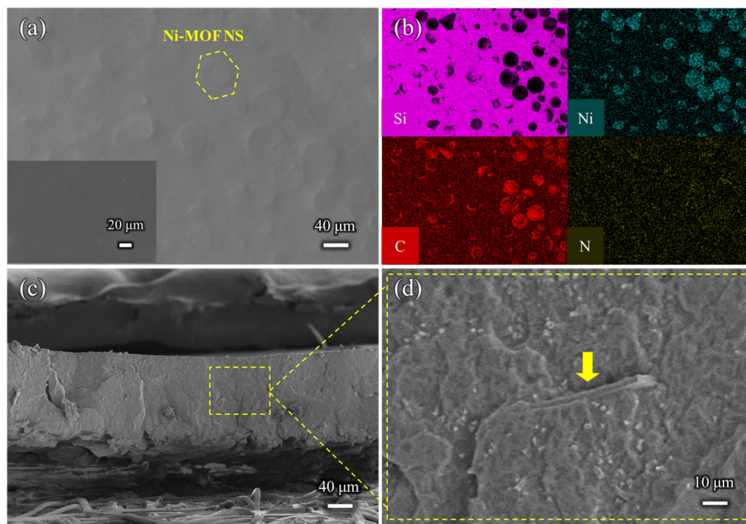


图 3 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的表面 SEM 图(a);EDX 图(b);断面 SEM 图(c);
局部放大后的断面 SEM 图(d)(插图为纯 PDMS 膜表面 SEM 图)

Fig. 3 Surface SEM images (a); EDX mapping of Si, Ni, C and N elements (b); cross-sectional SEM images (c);
magnified cross-sectional SEM images of Ni-MOF NS@PDMS mixed matrix membranes
(the inset shows the surface SEM image of the pure PDMS membrane) (d)

未出现团聚现象[图 3(d)]。作为对比,以 Ni-MOF 块状晶体为填料,制备了 Ni-MOF@PDMS 混合基质膜。从断面图可以看出,块状结构的 Ni-MOF 颗粒在 PDMS 聚合物基质中随机排列,两相之间兼容性较差,存在非选择性缺陷。

图 4(a)为纯 PDMS 膜和 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的 XRD 图谱。由图 4(a)可见,纯 PDMS 膜在 $2\theta=12.3^\circ$ 处出现宽峰,表现出典型的无定形结构,与文献报道一致。掺入 Ni-MOF NS 后,膜在 $2\theta=12.3^\circ$ 处的宽峰强度明显减弱,同时在 2θ 为 7.9° 、 15.8° 、 23.7° 处出现了 Ni-MOF NS 的 (001)、(002) 及 (003) 晶面衍射峰,表明 Ni-MOF NS 成功引入 PDMS 基质中并主要沿 c 轴定向排列^[30-33]。这种有序排布有助于减少晶间缺陷,缩短气体分子传输路径,从而提升膜的整体分离性能^[34-36]。

随后,利用 ATR-FTIR 分析纯 PDMS 膜和 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的化学结构和相互作用,如图 4(b) 所示。Ni-MOF NS 在 3080 cm^{-1} 处的吸收峰对应于苯环上的 C-H 伸缩振动; 1610 cm^{-1} 处的强峰表明 HBTC 配体中 -COOH 基团在去质子化以后,以 -COO^- 形式与 Ni^{2+} 配位; 1538 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 4,4'-bipy 中 $\text{C}=\text{N}$ 与 Ni^{2+} 的配位作用;同时,在 514 、 403 cm^{-1} 处

出现的吸收峰分别对应于 Ni-N 键、Ni-O 键^[37]。纯 PDMS 膜在 2962.1 cm^{-1} 和 2904.3 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于一 CH_3 的不对称和对称伸缩振动,在 1411.2 cm^{-1} 和 1257.8 cm^{-1} 处的峰归因于 Si-C 键的不对称与对称变形振动,而 1070.3 、 1008.6 、 787.3 cm^{-1} 处的峰分别为 Si-O-Si 和 Si-C 的伸缩振动。这些特征峰均与文献报道一致,证明了 PDMS 的成功制备^[38]。值得注意的是,当 Ni-MOF NS 加入后, Si-O-Si 的特征吸收峰由 1008.6 cm^{-1} 蓝移至 1012.9 cm^{-1} , Si-C 的特征吸收峰从 787.3 cm^{-1} 蓝移至 793.6 cm^{-1} [图 4(c)]。上述结果表明,PDMS 可能与 Ni-MOF NS 之间存在氢键作用,由此增强了两相之间的相互作用,能够显著改善聚合物-填料之间的相容性,抑制界面缺陷的产生^[39]。

使用同步热分析仪对混合基质膜的热稳定性进行了表征,如图 5(a) 所示。Ni-MOF NS 的第一次失重在 150°C 之前,主要归因于孔道中吸附的客体分子 (N,N' -二甲基甲酰胺或乙醇) 的脱除;第二次失重发生在 $273^\circ\text{C}\sim 440^\circ\text{C}$,对应于金属节点与有机配体的分解及骨架坍塌。PDMS 在 346.5°C 之前,初始质量仅损失 8.4% 。第二次失重发生在 $346.5\sim 431.5^\circ\text{C}$,对应于 PDMS 中甲基的氧化。PDMS 主链上的 Si-O-Si 结构则在 $431.5\sim 560$

℃ 分解^[40]。值得注意的是, Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的主要热分解温度相较于单独的 Ni-MOF NS 和纯 PDMS 膜均显著提高, 表明复合膜的热稳定性得到有效改善。这种提升可能是由于 PDMS 基质对 Ni-MOF NS 的有效包裹以及二者之间界面相互作用的增强, 在一定程度上抑制了 MOF 骨架的热解, 进而改善了整体结构的热稳定性^[41]。

膜的机械性能是其实际应用的一个重要指标。通过电子万能试验机测试了膜的杨氏模量、拉伸强度和最大伸长率, 如图 5(b) 所示。纯 PDMS 膜的拉

伸强度为 9.07 MPa, 杨氏模量为 131.45 MPa。掺入 Ni-MOF NS 后, 混合基质膜的拉伸强度略微增加到 9.14 MPa, 而杨氏模量显著提升至 208.8 MPa, 较 PDMS 膜提高约 59%。这一增强不仅归因于高宽高比 Ni-MOF NS 在 PDMS 基质中的均匀分散和界面相互作用的增强, 还得益于其在受力过程中有效应力传递与纳米片对聚合物链段运动的限制, 进而显著提升了膜的刚性与结构完整性^[42]。膜结构刚性的增强在一定程度上可以抑制 CO₂ 对 PDMS 基质的溶胀, 为后续气体分离过程的稳定运行提供了结构基础^[43]。

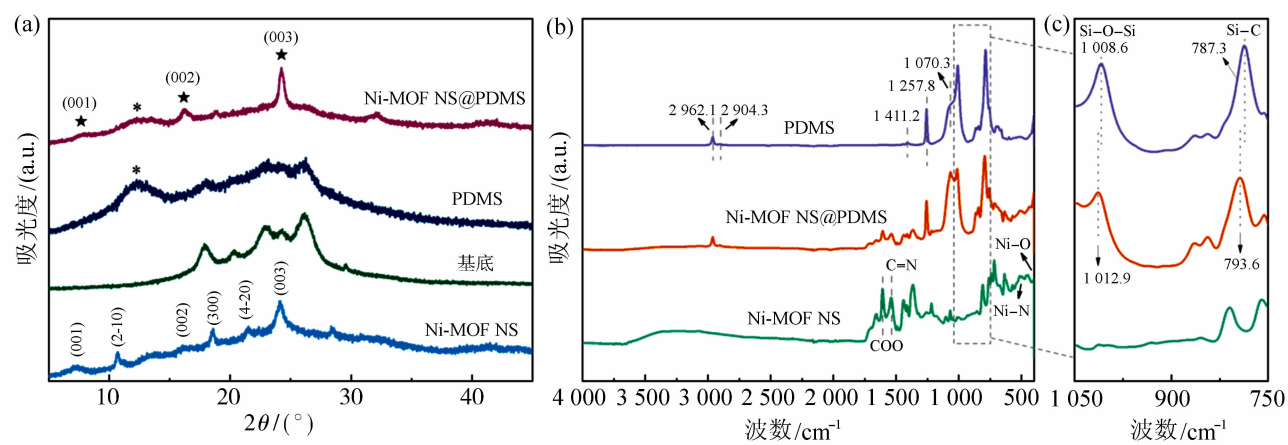


图 4 纯 PDMS 膜和 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的 XRD 图(a); ATR-FTIR 图(b); 局部放大后的 ATR-FTIR 图(c)

Fig. 4 XRD patterns (a); ATR-FTIR spectra (b); magnified ATR-FTIR spectra of pure PDMS membrane and Ni-MOF NS@PDMS mixed matrix membranes (c)

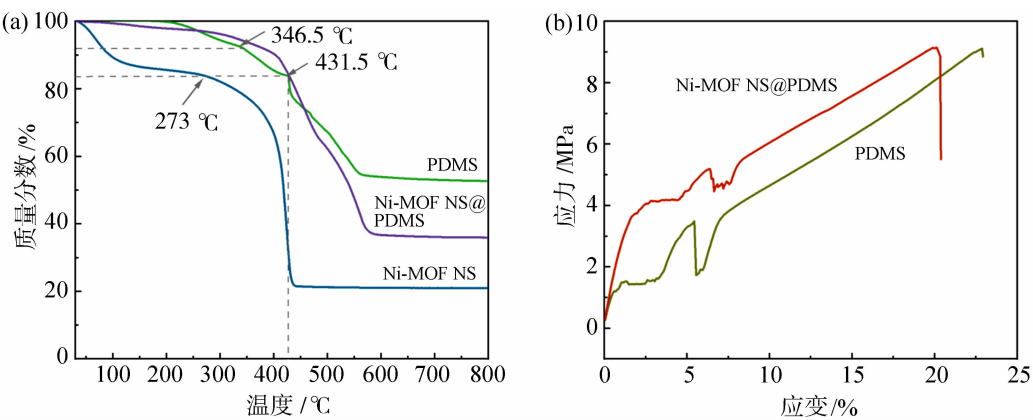


图 5 纯 PDMS 膜和 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的 TGA 图(a)及应变-应力曲线图(b)

Fig. 5 TGA curves (a) and stress-strain curves (b) of pure PDMS membrane and Ni-MOF NS@PDMS mixed matrix membranes

2.2 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜气体分离性能测试

渗透性和选择性是评价膜分离性能的两个重要

指标。制备了不同负载量的 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜, 系统考察了 Ni-MOF NS 负载量对膜气体分离性能的影响, 如图 6(a) 所示。气体渗透测

试结果表明,纯 PDMS 膜的 CO_2 渗透系数仅 870 Barrer, CO_2/H_2 分离因子为 3.8。随着 Ni-MOF NS 负载量的增加,膜的 CO_2 渗透系数逐渐增加,其中当 Ni-MOF NS 负载量为 20% 时,分离性能最优(CO_2 渗透系数高达 19 902 Barrer, CO_2/H_2 分离因子为 5,相较于纯 PDMS 膜分别提升了 23 倍和 1.4 倍)。当在 PDMS 基质中引入 Ni-MOF NS 后,定向排列的多孔纳米片在 PDMS 基质中构建高效快速传质通道,从而增强了 CO_2 的选择性透过。而当 Ni-MOF NS 负载量过高时,纳米片在膜体中可能存在局部堆积或界面缺陷,同时膜厚度增加,延长了气体扩散路径,导致分离因子下降。此外,还探究了不同形貌对膜气体分离性能的影响,气体渗透结果表明, Ni-MOF 块状晶体负载量为 20% 时,混合基质膜的 CO_2 渗透系数高达 38 838 Barrer, H_2 渗透系数 63 593 Barrer, CO_2/H_2 分离因子 0.64。这表明膜形成了非选择性缺陷,使得气体通过缺陷快速传输。

为了研究膜的分离机制,对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜进行了单组分气体渗透测试,如

图 6(b) 所示。Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜对 H_2 、 CO_2 、 N_2 以及 CH_4 (对应的动力学直径分别为 0.289、0.33、0.364 以及 0.38 nm) 的渗透系数分别为 2 824、14 089、2 226、3 657 Barrer。相应的 CO_2/H_2 、 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 理想选择性 (分别为 5.1、6.4、4.3) 均高于努森扩散 (0.21、0.80、0.60),表明所制备的膜结构致密且无缺陷。值得注意的是,该膜对 CO_2 表现出超高的渗透性 (渗透系数为 14 089 Barrer),这一渗透性趋势与气体分子动力学直径并不呈现正相关性,说明气体传输过程并非由尺寸筛分主导,而主要受吸附-扩散机制控制。为进一步研究吸附-扩散行为对膜分离过程的作用,采用“ $P_i = D \times S$ ”方程计算出相关的气体吸附系数 (S) 和扩散系数 (D)。结果表明, S_{CO_2} [$0.121\ 0\ \text{cm}^3\ (\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$] 远高于 S_{H_2} [$0.025\ 3\ \text{cm}^3\ (\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$], CO_2/H_2 混合气体的吸附选择性 (α_{sorp}) 为 4.78,这归因于 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜对 CO_2 的吸附能力更强。值得注意的是, CO_2/H_2 混合气体的扩散选择性 (α_{diff}) 接近于 1,说明气体传输过程由吸附主导^[44]。

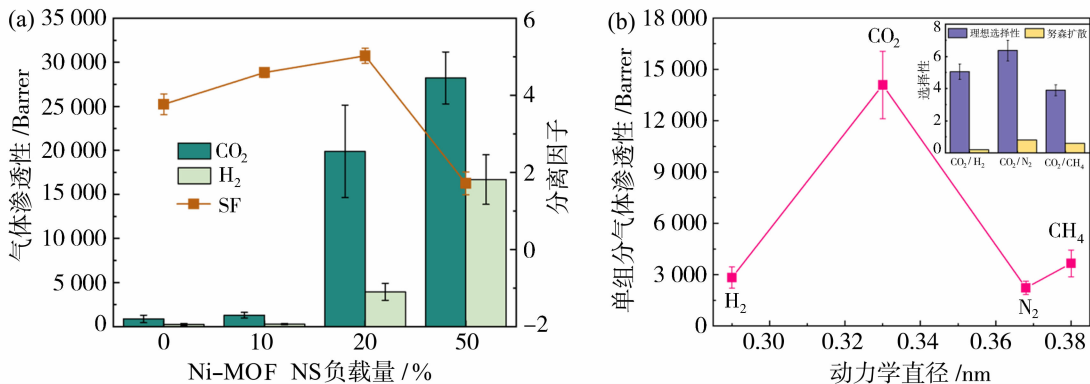


图 6 Ni-MOF NS 负载量对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜分离性能的影响(a); Ni-MOF NS 负载量为 20% 时混合基质膜的单一气体分离性能(b)

Fig. 6 Effect of Ni-MOF NS loading on the separation performance of Ni-MOF NS@PDMS

mixed matrix membranes (a); pure gas separation performance of the membrane with 20% Ni-MOF NS loading (b)

为了进一步证明气体传递机理,研究了 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜在 20~100 °C 下的气体分离性能,如图 7(a) 所示。结果表明,随着温度的升高, CO_2 渗透性逐渐降低, H_2 渗透性持续增加。这归因于 CO_2 吸附力减弱,膜表面的气体覆盖率降低。此外,吸附是放热过程,升温导致溶解度选择性下降,为小分子 H_2 提供了更大的自由扩散空间^[45-46]。当温度恢复到室温后,膜的分离性能恢复如初。利用 Arrhenius 方程计算得出 H_2 和 CO_2 的

活化能 (E_{act}) 分别为 8.5 kJ/mol 和 -1.7 kJ/mol [图 7(b)]。升温 (298 K) 下的气体吸附表明,膜对 CO_2 的吸附能力有所减弱,说明 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜对 CO_2 的传质主要受吸附-扩散机制控制。

为评估膜在不同工况条件下的分离性能,对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜在不同原料气摩尔比条件下进行了混合气体分离测试,结果如图 8 所示。可以看出, Ni-MOF NS@PDMS 混合基质

膜在 CO₂ 含量变化范围内(摩尔分数 10%~90%)仍保持稳定的 CO₂ 渗透系数(13 134 Barrer)和分

离因子(5.8)。这表明 Ni-MOF NS@PDMS 膜具备在不同工况条件下稳定分离 CO₂ 的应用潜力。

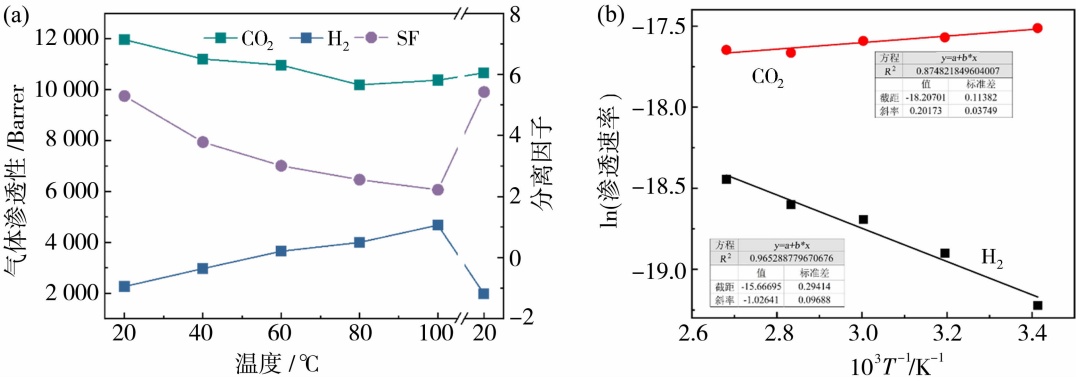


图 7 温度对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜分离性能的影响(a);H₂ 和 CO₂ 渗透速率的阿伦尼乌斯温度依赖性(b)
Fig. 7 Effects of testing temperature on the separation performance of Ni-MOF NS@PDMS mixed matrix membranes (a); arrhenius temperature dependence of H₂ and CO₂ permeance through Ni-MOF NS@PDMS mixed matrix membranes (b)

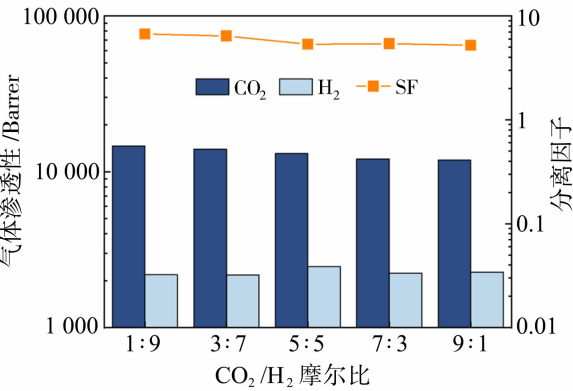


图 8 摩尔比对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜分离性能的影响
Fig. 8 Effects of molar ratio on the separation performance of Ni-MOF NS@PDMS mixed matrix membranes

为评估所制备膜的分离性能,对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜与文献报道的气体分离膜进行了对比,如图 9(a)所示。结果表明,在保持相近 CO₂/H₂ 分离因子的条件下,Ni-MOF NS@PDMS 膜的 CO₂ 渗透系数提升超过一个数量级,展现出良好的渗透性。这一结果验证了定向排列 Ni-MOF NS在构建高效传质通道中的积极作用。此外,Ni-MOF 凭借其优异的形貌可调控性,有望实现高性能、高负载量膜材料的定向构筑。然而,高负载量虽能充分发挥填料的分离优势,但仍面临脆性增大与界面缺陷形成等瓶颈问题。因此,在确保填料-聚合物界面相容性的前提下,实现 Ni-MOF 高负载量对于突破性能权衡和满足实际应用需求至关重要。此外,长期运行稳定性是评估膜工业化应

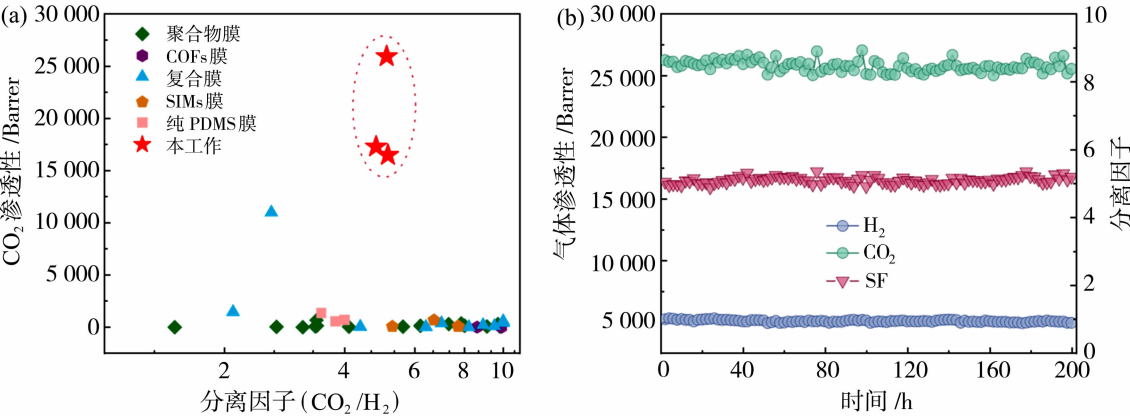


图 9 本工作与先前报道的 CO₂/H₂ 分离膜的对比(a);膜的长期稳定性(b)
Fig. 9 Comparison of CO₂/H₂ separation performances between this work and previously reported membranes (a); long-term stability of membrane (b)

用的重要指标。对 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜进行了 200 h 连续运行测试,如图 9(b)所示。在整个测试过程中,膜的 CO_2 渗透系数始终保持在约 25 800 Barrer, CO_2/H_2 分离因子稳定在 5,未观察到衰减,表明膜具有良好的运行稳定性。综上, Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜兼具高 CO_2 渗透性与优异的长期稳定性,在工业 CO_2/H_2 分离领域展现出较大的应用潜力。

3 结论

本研究采用溶剂热法成功合成了横向尺寸为 6 μm 、厚度约为 100 nm、宽高比为 60 的 Ni-MOF NS。将其掺入 PDMS 聚合物基质中,通过共混-热滴涂法在 PA 基底上制备了 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜。Ni-MOF NS 形貌使其能够在 PDMS 基质中自发沿水平方向均匀分布。此外, Ni-MOF NS 为聚合物-填料界面提供了更大的接触面积,从而增强两者间的界面相容性。Ni-MOF NS 的加入为 CO_2 气体在膜内传输提供了更多的通道,使 Ni-MOF NS@PDMS 混合基质膜的 CO_2 渗透性得到显著提升,相较于纯 PDMS 膜,其 CO_2 渗透系数及 CO_2/H_2 分离因子分别提高了 23 倍和 1.4 倍,且远超已报道的其他分离膜性能。此外,该膜还表现出运行稳定性,并在不同 CO_2 浓度条件下均显示出稳定的分离性能,有望实现新型高性能 CO_2/H_2 分离膜的开发及实际工业应用。

参考文献:

- [1] Abe J O, Popoola A P I, Ajenifuja E, *et al.* Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44 (29): 15072-15086.
- [2] Iyer G M, Ku C E, Zhang C. Hyperselective carbon membranes for precise high-temperature H_2 and CO_2 separation [J]. *Sci Adv*, 2025, 11(23): eadt7512.
- [3] Chernikova V, Shekhah O, Belmabkhout Y, *et al.* A zeolite-like metal-organic framework based membrane for reverse selective hydrogen separation and butane isomer sieving [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62 (16): e202218842.
- [4] Pal N, Agarwal M. Advances in materials process and separation mechanism of the membrane towards hydrogen separation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46(53): 27062-27087.
- [5] Cong S Z, Sun S, Zhang Y J, *et al.* Regulating the growth orientation of ZIF-L membrane for H_2/CO_2 separation [J]. *Adv Funct Mater*, 2026, 36(8): e15548.
- [6] Jiao Y, Guo L L, Zhang Y, *et al.* Ozone-treated low-temperature carbonized membranes for efficient H_2/CO_2 separation [J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 36 (15): e17508.
- [7] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world [J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.
- [8] Lin H Q, Van Wagner E, Freeman B D, *et al.* Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes [J]. *Science*, 2006, 311(5761): 639-642.
- [9] Uliana A A, Velasquez E O, Graf K I, *et al.* Generalizable porous aromatic framework-included polymer membranes for diffusion-enhanced gas separations [J]. *Adv Mater*, 2025, 37(45): e09150.
- [10] 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.
- [11] Niu Z H, He N Y, Yao Y F, *et al.* Mixed matrix membranes for gas separations: A review [J]. *Chem Eng J*, 2024, 494: 152912.
- [12] Yin J K, Zhang C, Ding S Y, *et al.* The strategies to improve the interfacial compatibility in mixed-matrix membranes: A review [J]. *Mater Today Energy*, 2025, 49: 101811.
- [13] 巩莉丽, 白 菊, 王 璨, 等. MOF 基混合基质气体分离膜界面作用调控研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2023, 23(4): 489-500.
- [14] 陈 隆, 胡 丹, 冯旭东, 等. 基于气体分离混合基质膜的界面调控 [J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(3): 142-152.
- [15] Zhang Q, Zhou M, Liu X F, *et al.* Pebax/two-dimensional MFI nanosheets mixed-matrix membranes for enhanced CO_2 separation [J]. *J Membr Sci*, 2021, 636: 119612.
- [16] Jeong S K, Jeong J Y, Lim S, *et al.* Mixed matrix membranes incorporating two-dimensional ZIF-8 nanosheets for enhanced CO_2/N_2 separation [J]. *Chem Eng J*, 2024, 481: 148294.
- [17] Wang C, Wu J, Cheng P F, *et al.* Nanocomposite polymer blend membrane molecularly re-engineered with 2D metal-organic framework nanosheets for efficient membrane CO_2 capture [J]. *J Membr Sci*,

- 2023, 685: 121950.
- [18] Wang K F, Chen D L, Tang J L, *et al.* PIM-1-based membranes mediated with CO₂-philic MXene nanosheets for superior CO₂/N₂ separation [J]. *Chem Eng J*, 2024, 483: 149305.
- [19] Wang Z G, Hang Y T, Li J H, *et al.* Recent progress in polydimethylsiloxane for gas separation membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 376: 134063.
- [20] Abdi Z G, Feng F, Huang Y H, *et al.* Structural engineering of matrimid using an amino-terminated polydimethylsiloxane crosslinker to enhance CO₂ permeability [J]. *J Membr Sci*, 2025, 722: 123923.
- [21] Lin R B, Xiang S C, Zhou W, *et al.* Microporous metal-organic framework materials for gas separation [J]. *Chem*, 2020, 6(2): 337-363.
- [22] Jia C, Chen X M, Peng W X, *et al.* MOF membranes for enhanced gas separation: Materials, mechanisms, and application prospects -a comprehensive survey [J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2024, 7(6): 221.
- [23] Reddy A S, Sharda P, Nehra S P, *et al.* Advanced strategies in MOF-based mixed matrix membranes for propylene/propane separation: A critical review [J]. *Coord Chem Rev*, 2024, 498: 215435.
- [24] Wang L Y, Huang H C, Zhang X Y, *et al.* Designed metal-organic frameworks with potential for multi-component hydrocarbon separation [J]. *Coord Chem Rev*, 2023, 484: 215111.
- [25] Xu X, Nikolaeva D, Hartanto Y, *et al.* MOF-based membranes for pervaporation [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 278: 119233.
- [26] Gao C Y, Liu S X, Xie L H, *et al.* Rational design microporous pillared-layer frameworks: Syntheses, structures and gas sorption properties [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(1): 177-182.
- [27] Shu L, Peng Y, Song H L, *et al.* Modular customization and regulation of metal-organic frameworks for efficient membrane separations [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(49): e202315057.
- [28] Lu L, Li L Z, Chu M X, *et al.* Recent advancement in 2D metal-organic framework for environmental remediation: A review [J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(14): 2419433.
- [29] Nie H J, Tang A, Dong J, *et al.* Enhancement of gas separation performance of polyimide mixed matrix membranes by oriented 2D metal-organic framework [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 377: 134334.
- [30] Datta S J, Mayoral A, Bettahalli N M S, *et al.* Rational design of mixed-matrix metal-organic framework membranes for molecular separations [J]. *Science*, 2022, 376(6597): 1080-1087.
- [31] Pang S Y, Li Y H, Chen X F, *et al.* C-axis oriented ZIF-95 sheets intermixed with polyimide matrix with enhanced gas separation performance [J]. *J Membr Sci*, 2023, 679: 121696.
- [32] Ma X X, Wu X C, Caro J, *et al.* Polymer composite membrane with penetrating ZIF-7 sheets displays high hydrogen permselectivity [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(45): 16156-16160.
- [33] Li P P, Zhang M, Hu Y B, *et al.* Highly *b*-oriented MFI mixed matrix membrane prepared by detaching twins and junctions [J]. *J Membr Sci*, 2025, 722: 123855.
- [34] Chen S X, Wahiduzzaman M, Ji T T, *et al.* Oriented titanium-MOF membrane for hydrogen purification [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(1): e202413701.
- [35] Lin Y H, Dong J C, Zhou Q, *et al.* Organic-acid-mediated growth of oriented membrane from 2D-structured zirconium MOF for CO₂ separation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(49): e202519421.
- [36] Li F J, Cao Z Y, Zhang H, *et al.* Orientation control of metal-organic framework membranes through magnetic induced room-temperature growth [J]. *Adv Funct Mater*, 2025: e25582.
- [37] Kim S H, Babu R, Kim D W, *et al.* Cycloaddition of CO₂ and propylene oxide by using M(HBTC) (4,4'-bipy) • 3DMF (M = Ni, Co, Zn) metal-organic frameworks [J]. *Chin J Catal*, 2018, 39(8): 1311-1319.
- [38] Wang Y H, Zhang L, Zhang X R, *et al.* Mixed matrix membranes consisting of PDMS and IL@ MoS₂ for enhancing 2-phenylethanol pervaporation separation [J]. *J Membr Sci*, 2024, 706: 122947.
- [39] Chang Q S, Li H K, Ma J, *et al.* Rational design of MOFs-based three-component mixed matrix membranes for efficient propylene/propane separation and physical aging mitigation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 732: 124244.
- [40] Seong M S, Lee H J, Randová A, *et al.* Dual-strategy fabrication of thin-film Pebax membranes for CO₂ separation: Hydrophilic gutter layer design and solvent-induced swelling [J]. *Chem Eng J*, 2025, 522: 167335.
- [41] Sun X X, Wu Y W, Lin N, *et al.* Cage-molecule based metal-organic framework nanosheets in mixed

- matrix membranes: Enhanced compatibility and perfluoroisobutyronitrile gas separation performance [J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123609.
- [42] Chen K, Guo X, Ni L H, *et al.* Amino-functionalized KAUST - 7 embedded polymers of intrinsic microporosity membrane with enhanced selectivity for CO₂/CH₄ separation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 729: 124181.
- [43] Nie H J, Liu K, Li G A, *et al.* In-situ hydrogen-bond mediation at MOFs interfaces for highly efficient and stable gas separation in mixed matrix membranes [J]. *J Membr Sci*, 2026, 740: 124923.
- [44] Liu L L, Peng Y, Li K, *et al.* Dual identity validation of a robust MOF membrane for efficient multiscenario CO₂ separation [J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(39): 2404643.
- [45] Tan X Y, Robijns S, Lamaire A, *et al.* Design of a tunable, high-performance mixed matrix membrane platform for gas separations [J]. *Adv Mater*, 2025, 37(34): 2502393.
- [46] Prasetya N, Himma N F, Sutrisna P D, *et al.* A review on emerging organic-containing microporous material membranes for carbon capture and separation [J]. *Chem Eng J*, 2019, 391: 123575.

Fabrication of highly CO₂ permeable MOF nanosheets-based mixed matrix membranes for CO₂/H₂ separation

CHEN Mengzhu^{1,2}, SHU Lun², JIAO Chengli², ZHANG Xiaoqian²,
PANG Long², GAO Jun¹, JIANG Heqing²

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Gas separation membranes with high permeability and practical selectivity are essential for reducing the energy consumption and cost of carbon capture, such as CO₂/H₂ separation. However, conventional polymer membranes suffer from disordered chain packing and low free volume. These intrinsic limitations restrict gas permeability. Physical aging further undermines long-term separation stability. Here, we reported a pillared nickel-based metal-organic framework [Ni(HBTC)(4,4'-bipy)] nanosheets mixed matrix membrane, denoted as Ni-MOF NS@PDMS. High-aspect-ratio MOF nanosheets were obtained by regulating crystal growth. The nanosheets spontaneously adopted a horizontal orientation within the membrane while maintaining excellent interfacial compatibility with the PDMS matrix. The incorporation of MOF nanosheets increased the membrane free volume, restricted polymer chain mobility, and facilitated CO₂ transport via fully exposed Ni metal sites. Under the optimal filler loading of 20%, the membrane achieved a CO₂/H₂ separation factor of 5 and a high CO₂ permeability of ~20 000 Barrer. This separation performance markedly outperformed previously reported separation membranes. The membrane also showed excellent operational stability over a 200 h of continuous operation. This work demonstrates a promising membrane with strong potential for practical CO₂/H₂ separation applications.

Key words: gas separation; metal-organic frameworks nanosheets; mixed matrix membranes; high permeability