

氟化共价有机框架/聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能

魏博文 吴珊珊 石宇飞 王川昊 刘婵娟 黄孝华

Preparation and gas separation properties of fluorinated covalent organic frameworks/polyimide mixed matrix membranes

WEI Bowen, WU Shanshan, SHI Yufei, WANG Chuanhao, LIU Chanjuan, HUANG Xiaohua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240717.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZIF-67@PDA/含氟聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能

Preparation of ZIF-67@PDA/fluorine-containing polyimide mixed matrix membrane and gas separation performance

复合材料学报. 2023, 40(2): 950–958 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220406.001>

花状聚酰亚胺/聚酰亚胺及其热重排混合基质膜的制备及其性能

Preparation and properties of flower-like polyimide/polyimide and thermally rearranged mixed matrix membranes

复合材料学报. 2025, 42(3): 1307–1316 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240523.001>

耐高温有机/无机杂化聚酰亚胺基体树脂

Organic/inorganic hybrid polyimide matrix resins with high temperature resistance

复合材料学报. 2023, 40(1): 62–71 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220415.002>

Ce改性金属有机骨架材料对氟的吸附

Adsorption of Ce modified metal organic framework to fluorine

复合材料学报. 2020, 37(10): 2636–2644 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200225.003>

磁性金属有机框架复合材料在生物分析中的应用

Application of magnetic metal organic framework composites in bioanalysis

复合材料学报. 2022, 39(4): 1547–1558 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210607.002>

分子氧环氧化烯烃多相催化剂PCuMo₁₁/富氮类共价有机骨架材料的制备及应用

Preparation and application of heterogeneous catalyst PCuMo₁₁/ nitrogen rich covalent organic framework material for olefin epoxidation with molecular oxygen oxidant

复合材料学报. 2022, 39(10): 4701–4708 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211108.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240717.001

氟化共价有机框架/聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能



分享本文

魏博文, 吴珊珊, 石宇飞, 王川昊, 刘婵娟, 黄孝华*

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西高校天然与生命高分子材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 混合基质膜结合聚合物膜的柔韧性和多孔填料的气体分离性能, 近年来在气体分离领域被广泛关注。共价有机框架材料 (COFs) 具有高比表面积、高孔隙率、易功能化等特点, 其全有机的结构展现出与聚合物之间良好的相容性, 被认为是混合基质膜理想填料之一。因此, 本研究通过溶剂热法合成了氟化共价有机框架材料 (TpPa-CF₃), 采用共混法以 TpPa-CF₃ 为填料, 聚酰亚胺 (6FDA-ODA) 为基体制备 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜。通过 FTIR、XRD、TGA、SEM 和气体渗透性等测试对 TpPa-CF₃ 及其混合基质膜进行结构与性能的研究。结果表明, TpPa-CF₃ 均一的孔道为气体分子传输提供了快速通道, 框架的微孔结构增强了气体分子与孔壁上功能基团的相互作用。当 TpPa-CF₃ 负载量为 5wt% 时, CO₂ 和 O₂ 渗透性相较于 6FDA-ODA 基体膜分别提高了 149% 和 138%, CO₂/N₂ 和 O₂/N₂ 分离因子分别提升到 24.4 和 4.8。

关键词: 共价有机框架; 聚酰亚胺; 混合基质膜; 气体分离性能; 氟功能化

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)04-1966-12

Preparation and gas separation properties of fluorinated covalent organic frameworks/polyimide mixed matrix membranes

WEI Bowen, WU Shanshan, SHI Yufei, WANG Chuanhao, LIU Chanjuan, HUANG Xiaohua*

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Natural and Biomedical Polymer Materials, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Mixed matrix membranes, which combine the flexibility of polymer membranes with the gas separation properties of porous fillers, have attracted much attention in the field of gas separation in recent years. Covalent organic framework materials (COFs) are distinguished by a high specific surface area, high porosity, and facile functionalization. Their all-organic structure exhibits favorable compatibility with polymers, which is regarded as an optimal filler for mixed matrix membranes. Accordingly, in this study, the fluorinated covalent organic framework material (TpPa-CF₃) was synthesized via a solvothermal method, and TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes were prepared through a blending method utilizing TpPa-CF₃ as a filler and polyimide (6FDA-ODA) as a matrix. The structure and properties of TpPa-CF₃ and its mixed matrix membranes were investigated through a series of analytical techniques, including FTIR, XRD, TGA, SEM, and gas permeability tests. The results show that the homogeneous pores of TpPa-CF₃ provide fast channels for gas molecule transport, the microporous structure of the framework enhances the interaction of gas molecules with functional groups on the pore walls, and the dipole-quadrupole interactions of C—F bonds with CO₂ elevate the interactions of the framework with CO₂. At a

收稿日期: 2024-05-06; 修回日期: 2024-07-04; 录用日期: 2024-07-05; 网络首发时间: 2024-07-19 10:25:53

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240717.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51963007); 广西自然科学基金 (2020GXNSFAA159006; 2021GXNSFAA075016); 桂林市科学研究与技术开发计划 (2020010906)

National Natural Science Foundation of China (51963007); Guangxi Natural Science Foundation (2020GXNSFAA159006; 2021GXNSFAA075016); Guilin Municipal Scientific Research and Technology Development Program (2020010906)

通信作者: 黄孝华, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: huangxiaohua@glut.edu.cn

引用格式: 魏博文, 吴珊珊, 石宇飞, 等. 氟化共价有机框架/聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1966-1977.

WEI Bowen, WU Shanshan, SHI Yufei, et al. Preparation and gas separation properties of fluorinated covalent organic frameworks/polyimide mixed matrix membranes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1966-1977(in Chinese).

loading of 5wt% of TpPa-CF₃, the CO₂ and O₂ permeability exhibit an improvement of 149% and 138%, respectively, in comparison to the 6FDA-ODA matrix membrane. Additionally, the CO₂/N₂ and O₂/N₂ separation factors are elevated to 24.4 and 4.8, respectively.

Keywords: covalent organic framework; polyimide; mixed matrix membrane; gas separation performance; fluorine functionalization

膜分离技术具有高效、易操作、环境友好和占地面积小等优点,近年来在气体分离领域受到广泛关注^[1-4]。传统气体分离膜多以聚合物膜为主,然而由于聚合物分离膜固有的选择性和渗透性的制约关系(Trade-off效应),使其性能很难再提升^[5-6]。研究者发现将多孔材料与聚合物基体共混制成混合基质膜,通过结合两种材料的优点,能够同时提升膜的气体渗透性和选择性,从而突破聚合物膜的 Trade-off 效应^[7-8]。因此,制备混合基质膜是改善膜气体分离性能的一种有效方法。

对于混合基质膜,填料和聚合物基体材料的选择尤为重要。聚酰亚胺由于其优异的热稳定性、良好的力学性能以及可加工性,已经在气体分离膜领域发展多年,是混合基质膜聚合物基体候选材料之一^[9-11]。对于填料材料的选择,共价有机框架材料(COFs)是一种由有机单元通过共价键构成的多孔材料,由于其具有优异的稳定性,易功能化、永久空隙率以及高比表面积等优点,在气体分离领域展现出不俗的潜力^[12]。由于 COFs 全有机的性质,使其能够均匀地分散在聚合物基质中,减少了混合基质膜中由于界面缺陷产生的非选择性孔^[13-14]。然而,大部分 COFs 的孔径很难做到 2 nm 以下,相对于气体分子动力学直径(N₂: 0.36 nm; O₂: 0.35 nm; CO₂: 0.33 nm)还是较大,难以实现对气体的高效分离,从而降低了气体选择性^[15-16]。因此,需要对 COFs 的孔径大小调控或引入一些功能性吸附位点进行改善。研究表明,引入氟原子能够有效改善 COFs 的孔径大小且能够提供与气体相互作用的吸附位点。Alahakoon 等^[17]通过使用含氟单体制备出两种氟化 COFs,将氟化 COFs 与未氟化的相比,发现氟化 COFs 具有更大的比表面积、更小且更明确的孔径。Gao 等^[18]报道了 3 种具有—H、—CH₃ 和—F 取代基的同构三维共价有机骨架,对比不含氟的 COFs,氟化 COFs 具有更高的 CO₂ 亲和力,对 CO₂/N₂ 有着更高的理想吸附溶液理论(Ideal adsorbed solution theory, IAST)选择性。Yang 等^[19]制备了一种氟化共价三嗪框架(CTF),通过氟原子的强静电作用以及 C—F 键与 CO₂ 的偶极-四极作用,使其具

有优异的 CO₂ 吸附能力。

基于上述讨论,本文合成出一种具有较小孔径、高比表面积的氟化共价有机框架材料(TpPa-CF₃)。随后,以 TpPa-CF₃ 为填料,聚酰亚胺(6FDA-ODA)为基体,制备出不同负载量的 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜。表征了其结构和表面、截面的微观形貌,探究了其热性能、力学性能以及疏水性能,最后讨论了混合基质膜的气体渗透性以及烟道气分离(CO₂/N₂)和空气分离(O₂/N₂)上的应用前景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

4,4-二氨基二苯醚(ODA, 98%)、4,4-(六氟异丙基)二酞酸酐(6FDA, 98%+)、2,4,6-三甲酰间苯三酚(Tp, 98%)、2-三氟甲基-1,4-苯二胺(Pa-CF₃, 97%)、1,3,5-三甲基苯(99%+)、1,4-二氧六环(99%)均购自上海阿达玛斯试剂有限公司;乙酸(AR)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, AR)均购自西陇科学股份有限公司;间甲酚(m-Cresol, 99%)、异喹啉(97%)均购自上海阿拉丁试剂有限公司;丙酮(Acetone, AR),成都市科隆化学有限公司;工业酒精(95%),弘昊实验设备有限公司。

1.2 TpPa-CF₃ 的合成

将 Tp (63.0 mg, 0.30 mmol)、Pa-CF₃ (79.0 mg, 0.45 mmol)、1,3,5-三甲基苯(1.5 mL)、1,4-二氧六环(1.5 mL)依次加入到 Pyrex 管(25 mL)中。为使混合物均匀分散,超声处理 0.5 h,再加入 3 mol/L 乙酸溶液(0.5 mL)。随后,用液氮将 Pyrex 管骤冻抽出空气,再在室温下解冻,此操作循环 3 次。密闭封管,将 Pyrex 管在 120℃ 下油浴 3 天。反应完毕后冷却至室温,过滤收集产物,先用 DMF 溶液搅拌洗涤 3 次,再通过索氏提取法进行提纯(提纯溶剂采用丙酮)。随后,收集产物,在真空烘箱(DZF-6030,上海精宏实验设备有限公司)中 120℃ 下干燥 12 h 后,得到橘红色粉末样品 TpPa-CF₃。

1.3 聚酰亚胺(6FDA-ODA)的合成

在 N₂ 氛围下,向装有机机械搅拌、冷凝回流的 150 mL 三口烧瓶内依次加入 ODA (2.00 g,

9.99 mmol)、间甲酚 (28 mL), 待 ODA 完全溶解后再依次加入 6FDA (4.44 g, 9.99 mmol)、间甲酚 (28 mL), 随后将温度升到 50℃ 待反应物完全溶解后, 滴加 5~6 滴异喹啉后升温至 80℃ 反应 3 h, 120℃ 反应 3 h, 180℃ 反应 3 h, 最后 200℃ 反应 12 h。反应结束冷却至室温后, 将聚酰亚胺溶液缓慢倒入大量工业酒精中拉丝沉淀, 过滤收集产物, 在真空烘箱中 150℃ 干燥 8 h。随后, 使用适量 DMF 重新溶解并进行二次沉淀以除去聚酰亚胺中残留杂质。

1.4 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的制备

取一定量的 TpPa-CF₃ 粉末分散在 DMF (3 mL) 中, 使用细胞粉碎机 (SCIENTZ-IIID, 宁波新芝生物科技股份有限公司), 在 300 W 功率下超声 0.5 h 后再搅拌 6 h, 保证 TpPa-CF₃ 粉末在 DMF 溶液中分散均匀。同时, 称取 0.2 g 6FDA-ODA 溶解在 DMF (2 mL) 中, 用针式滤头 (0.45 μm, 尼龙) 过滤除去杂质。随后, 将 TpPa-CF₃ 的分散液滴加到 6FDA-ODA 溶液中搅拌 12 h, 确保 TpPa-CF₃ 和 6FDA-ODA 充分混合。最后, 将混合溶液缓慢流延到光滑平整的玻璃板 (5 cm×5 cm) 上, 在 80℃ 下蒸发 12 h 除去溶剂, 待冷却至室温后在温水中脱膜, 最后在 150℃ 的真空烘箱中干燥 12 h 以除去残留的溶剂分子。按以上步骤分别制备含量为 0wt%、1wt%、3wt%、5wt%、7wt% 的 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜, 具体见表 1。

表 1 样品名称缩写
Table 1 Sample name abbreviation

Sample	TpPa-CF ₃ /wt%	6FDA-ODA/g
6FDA-ODA	0	0.2
1%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	1	0.2
3%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	3	0.2
5%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	5	0.2
7%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	7	0.2

Notes: TpPa-CF₃—Fluorinated covalent organicframe-work material; 6FDA-ODA—Polyimide.

1.5 表征测试

X 射线衍射 (XRD): 采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对制备的 TpPa-CF₃ 粉末与薄膜进行晶型及结构表征, 扫描范围在 3°~40°, 扫描速度为 2°/min。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR): 采用美国尼高力公司的 Nicolette 6700-NXR 型傅里叶变换红外光谱仪分析 TpPa-CF₃ 和薄膜的化学键组成及官能团。对于粉末样品通过溴化钾压片的方式测试, 对于

薄膜样品通过制成厚度约为 20 μm 的薄膜直接测试。扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数 64 次以上。

固态核磁共振 (ssNMR): 通过德国布鲁克公司的 Avance Neo 400 WB 型固体核磁共振波谱仪测试 TpPa-CF₃ 的 ¹³C NMR, 分析其化学键连接方式。所需样品压实后的体积应多于 0.5 cm³。

X 射线光电子能谱 (XPS): 采用美国热电公司的 Escalab 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析 TpPa-CF₃ 的化学元素及化学态。采用粉末压片的方式制样。

扫描电子显微镜 (SEM): 通过日本日立公司的 SU 4800 型扫描电子显微镜表征 TpPa-CF₃ 和薄膜表面、截面的微观形貌。对于粉末样品, 用牙签将少量样品涂在导电胶上制样; 对于薄膜样品, 膜表面直接粘在导电胶上, 膜断面通过液氮脆断选取平整截面制样。全部样品在测试前通过喷金处理提高样品导电性。

N₂ 吸附-脱附测试: 通过美国康塔公司的 Autosorb IQ 型比表面及孔隙度分析仪器表征 TpPa-CF₃ 的比表面积及孔径分布。采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算比表面积, 密度泛函理论 (DFT) 计算孔径分布。

热重分析 (TGA): 通过德国耐驰公司的 STA 449C 型综合热分析仪测试 TpPa-CF₃ 和薄膜的热稳定性。在 N₂ 氛围下测试, 升温速率为 10℃/min, 测试范围在 50~800℃。

差示扫描量热分析 (DSC): 通过德国耐驰公司的 DSC 214 型差示扫描量热仪测试薄膜的玻璃化转变温度, 在 N₂ 氛围下以 10℃/min 的速率升温, 测试范围在 30~350℃, 所有结果均采用消除热历史后的二次升温曲线。

力学性能: 通过美国美特斯公司的 CMT2103 型万能试验机来表征薄膜的力学性能。薄膜样品尺寸为 50 mm×10 mm, 拉伸载荷为 5 kN, 拉伸速率为 2 mm/min, 标距为 20 mm。

水接触角测试: 通过中国承德优特仪器有限公司 JY-PHb 型接触角分析仪测定薄膜的亲疏水性。薄膜样品尺寸为 20 mm×20 mm, 测试次数至少 3 次。

气体渗透性测试: 通过中国济南兰光公司的 VAC-V1 型气体渗透仪测试薄膜的气体渗透性能。测试方法为恒体积变压法, 测试气体为高纯气体

(CO₂、O₂、N₂)，测试条件为 0.4 MPa，35℃。测试过程如下，将厚度均匀的待测薄膜装入膜腔中，测试前将上下腔气压抽至 20 Pa 以下，随后下腔关闭，上腔通入待测纯气体形成压差。压差推动气体自上腔(高压侧)向下腔(低压侧)渗透，通过系统计算得到膜的气体渗透系数 *P*。

2 结果与讨论

2.1 TpPa-CF₃ 的表征

通过粉末 X 射线衍射 (PXRD) 对合成的 TpPa-CF₃ 的晶体结构进行分析，图 1(a) 中 2θ=4.79°处出现的强峰对应于 COF 的 (100) 晶面，其他峰也出现在 2θ=7.81°、26.14°处，分别对应于 (200)、(001) 晶面，其中 (001) 晶面也是其 π-π 堆叠峰，通过布拉格方程计算得出其堆叠层间距为 0.33 nm。将测试结果与模拟的晶体模型的衍射峰进行对比，结果表明二者衍射峰的位置与强度均匹配良好。TpPa-CF₃ 在 Pawley 精修后得到的晶胞参数为 *a*=2.290351 nm，*b*=2.236760 nm，*c*=0.423813 nm，α=89.56415°，β=89.73479°，γ=120.51471°。实验结果与精修后的 PXRD 之间的残差值较小，加权剖面因子 *R*_{wp}=1.24%，剖面因子 *R*_p=0.91%。以上结果初步说明成功合成出了目标晶体结构，且具有良好的结晶性。

为进一步说明 TpPa-CF₃ 成功合成，通过 FTIR 对 TpPa-CF₃ 以及其构筑单元测试，从图 1(b) 中可以看到，构筑单元 2,4,6-三甲酰间苯三酚 (Tp) 在 2 894 cm⁻¹ 处醛基的 CH=O 特征峰和构筑单元 2-三氟甲基-1,4-苯二胺 (Pa-CF₃) 在 3 318 cm⁻¹ 和 3 210 cm⁻¹ 处的 —NH₂ 特征峰在产物 TpPa-CF₃ 中消失，表明醛胺缩合反应完全。在 1 282 cm⁻¹ 处

的 C—N 的特征吸收峰表明烯醇-酮异构的发生。因为框架是以酮的形式存在，结构中有强的分子内氢键及共轭作用，所以在 1 592 cm⁻¹ 处的 C=C 的特征峰和 1 610 cm⁻¹ 处的 C=O 特征峰合并呈肩状^[20]。在 1 128 cm⁻¹ 处出现了 C—F 的特征峰。

¹³C 固体 NMR 分析如图 1(c) 所示，图中显示化学位移在 184.2×10⁻⁶ 和 108.1×10⁻⁶ 处有两个较明显的信号峰，分别对应于烯醇-酮异构反应所形成的 C=O 键和 C—N 键上的 C 原子，123.6×10⁻⁶ 处归属于 C—F 上的 C 原子。其余在 119.0×10⁻⁶、134.1×10⁻⁶ 和 146.5×10⁻⁶ 处的信号峰则归属于芳香单元上的 C 原子。

FTIR 和固体核磁分析结果证实 TpPa-CF₃ 的成功合成且以稳定的 β-酮胺形式存在。

通过 XPS 测量 TpPa-CF₃ 的全谱和各个元素的光谱，由图 2(a) 的全谱可知 TpPa-CF₃ 是由 C、N、O、F 4 种元素组成的。图 2(b) 是 C1s 的高分辨率 XPS 光谱，其能够被卷积为 4 个峰，分别对应于 TpPa-CF₃ 中的 C=C/C—C(284.8 eV)、C—N(286.2 eV)、C=O(288.9 eV) 和 C—F(292.9 eV) 键，N1s 的高分辨率 XPS 如图 2(c) 所示，其被卷积为 2 个峰，分别归属于 N—C(400.2 eV) 和 N—H(403.9 eV) 键，F1s 的高分辨率 XPS 如图 2(d) 所示，其只有一个卷积峰归属于 C—F(688.3 eV)。所有以上结果说明 TpPa-CF₃ 形成目标结构，由 C1s 和 N1s 证明该结构发生了烯醇-酮异构。

通过扫描电镜 (SEM) 观察 TpPa-CF₃ 的微观形貌。如图 3(a) 所示，TpPa-CF₃ 具有均匀的微观形貌，呈现为“米粒”形颗粒堆积形成的团簇，每一颗“米粒”的尺寸在 (100±30) nm。

为了解 TpPa-CF₃ 的多孔性，对其进行 N₂ 吸

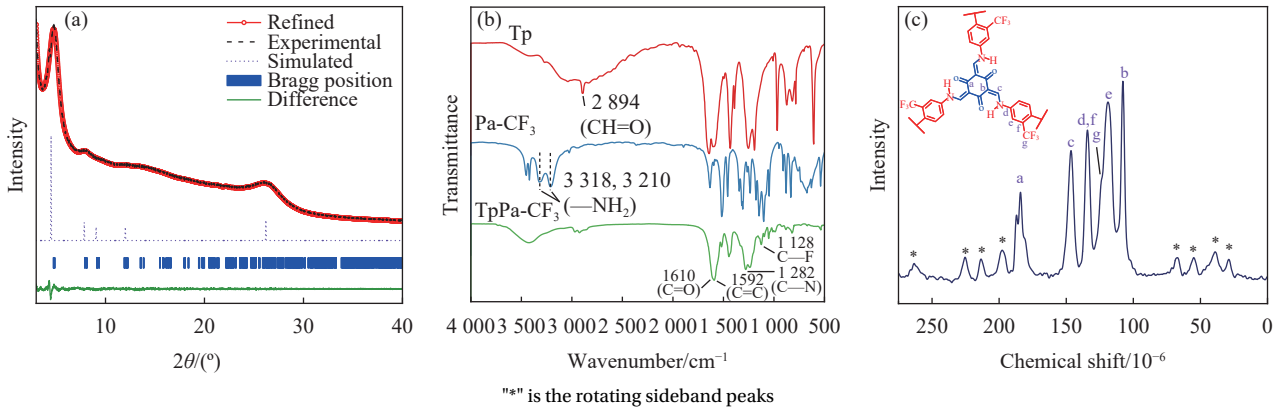
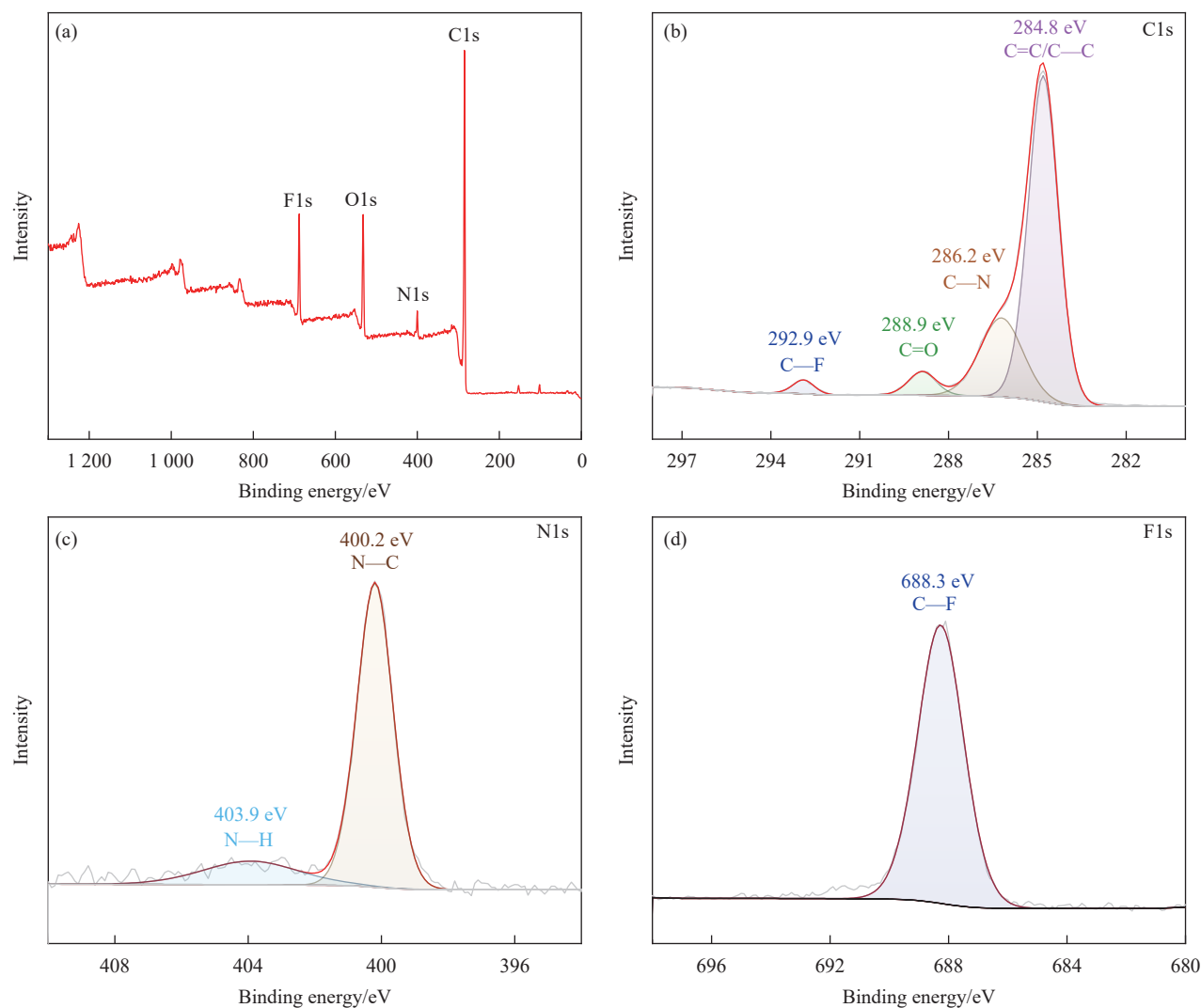


图1 TpPa-CF₃ 的 PXRD 精修谱图 (a)、FTIR 谱图 (b)、¹³C 固体核磁谱图 (c)

Fig. 1 PXRD refined spectra (a), FTIR spectra (b), and ¹³C solid-state NMR spectrum (c) of TpPa-CF₃

图2 TpPa-CF₃的XPS图谱: (a) 全谱; (b) C1s; (c) N1s; (d) F1sFig. 2 XPS spectra of TpPa-CF₃: (a) Survey spectrum; (b) C1s; (c) N1s; (d) F1s

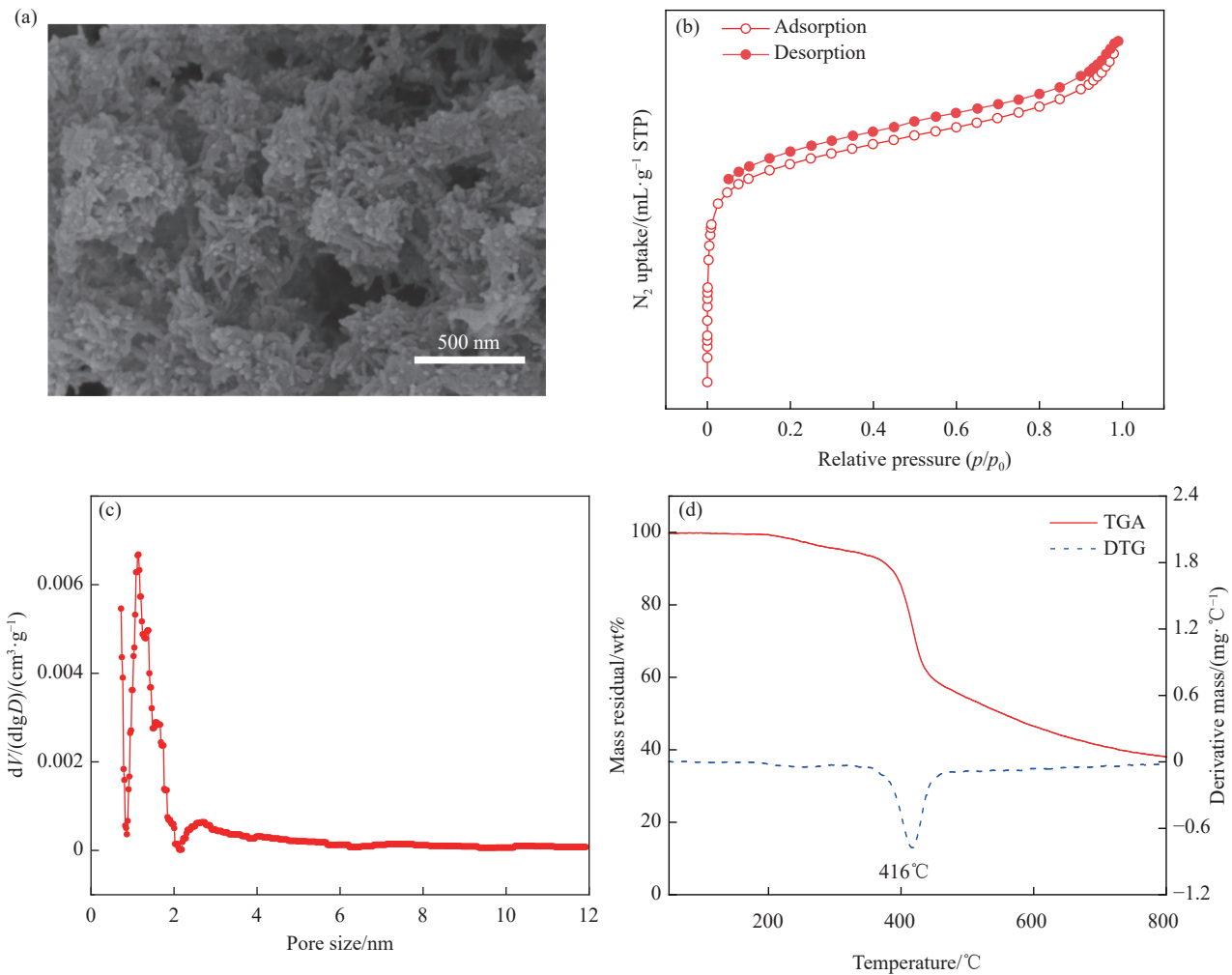
附-脱附测试。图 3(b) 中 N₂ 吸脱附曲线呈现出 I 型曲线特征, TpPa-CF₃ 在相对压力较低的区域 ($p/p_0 < 0.1$), N₂ 的吸附量快速增加, 说明材料中存在丰富的微孔结构。通过计算分析得出 TpPa-CF₃ 具有较大的比表面积 ($791.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 图 3(c) 显示 TpPa-CF₃ 具有较小的孔径 (1.18 nm)。这归因于 TpPa-CF₃ 中氟原子的高电负性增强了框架中芳香环之间的相互作用力, 这种相互作用力有助于 COF 形成较大的比表面积以及较小的孔径^[17]。

通过热重分析 TpPa-CF₃ 的热性能。热重曲线如图 3(d) 所示, 从图中看到热损失分为两个阶段, 大约在 400℃ 之前的损失可能为残留在孔道里的高沸点溶剂 (DMF) 的挥发。400℃ 后出现明显的质量损失, 从 DTG 曲线上可以看到在 416℃ 质量损失的速度最快, 这主要归因于 TpPa-CF₃ 框架的

分解。以上结果可以看出 TpPa-CF₃ 具有较好的热稳定性。

2.2 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的表征

通过 XRD 对膜结构表征, 评价了填料对聚合物链排列的影响。从图 4(a) 中可以看到所有曲线在 $2\theta=15^\circ$ 左右均出现典型的聚合物宽峰。通过布拉格方程计算, 得到膜的分子链间距。纯 6FDA-ODA 膜的分子链间距为 0.574 nm, 随着填料 TpPa-CF₃ 负载量的增加, 链间距呈现先增大后下降的趋势, 7%TpPa-CF₃/6FDA-ODA 膜的链间距最小 (0.566 nm)。分子链间距先增大主要是由于小负载量的掺入破坏了分子链的堆积, 随着负载量的增大, 填料与聚合物基质的相互作用逐渐增强, 限制了分子链的迁移率, 链间距减小有利于提高气体的选择性。同时, 在 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基



$dV/(d \lg D)$ —Pore volume change per logarithmic unit of pore diameter; STP—Standard temperature and pressure

图 3 TpPa-CF₃ 的微观形貌 (a)、N₂ 吸附-脱附曲线 (b)、孔径分布图 (c)、TGA 和 DTG 曲线 (d)

Fig. 3 Microscopic morphology (a), N₂ adsorption-desorption curves (b), pore size distribution (c), and TGA and DTG curves (d) of TpPa-CF₃

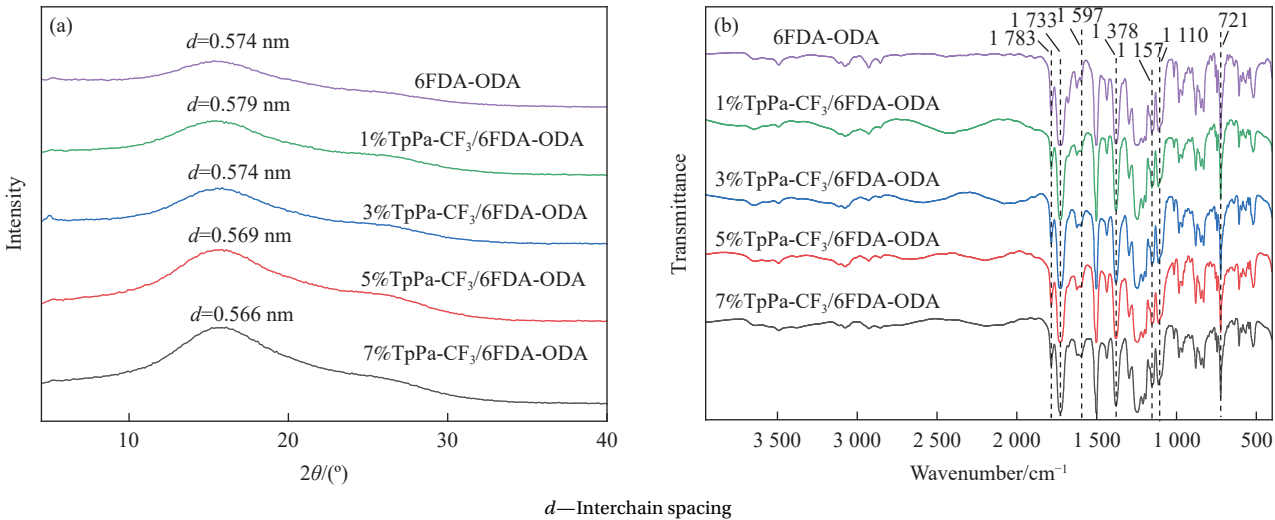


图 4 6FDA-ODA 及 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的 XRD (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig. 4 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of 6FDA-ODA and TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes

质膜中没有观察到 TpPa-CF₃ 粉末的特征峰,这主要是由于在超声搅拌过程中 COF 填料的部分剥落^[21]。

混合基质膜的 FTIR 图谱如图 4(b) 所示,所有膜都表现出 6FDA-ODA 的特征峰,包括 C=O 的对称 (1 783 cm⁻¹) 和不对称拉伸 (1 733 cm⁻¹)、C—N 的拉伸振动 (1 378 cm⁻¹)、C—O—C 的拉伸振动 (1 157 cm⁻¹)、C—F 键的吸收峰 (1 110 cm⁻¹),以及酰亚胺环的弯曲振动 (721 cm⁻¹),值得注意的是在 1 597 cm⁻¹ 处的特征峰,随着填料的增加而增强,这主要归因于 TpPa-CF₃ 和 6FDA-ODA 中芳香环上的 C=C 的吸收峰重叠^[22]。以上结果说明聚酰亚胺基体和填料之间具有良好的相容性,填料的加入并没有破坏聚酰亚胺的结构。

为分析 TpPa-CF₃ 的加入对混合基质膜热稳定

性的影响,对 6FDA-ODA 及 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜进行了热重测试。如图 5(a) 所示,混合基质膜的分解分为两个阶段,第一阶段是 400℃ 左右 TpPa-CF₃ 框架的分解,第二阶段是 500℃ 左右 6FDA-ODA 基体膜的分解,填料的加入对膜的热稳定性影响不大。所有混合基质膜都表现出高达 500℃ 的良好热稳定性,远高于工业中膜的操作温度,表明这些膜具有良好的适用性。DSC 曲线用于分析膜的玻璃化转变温度 (T_g)。如图 5(b) 所示,6FDA-ODA 膜的 T_g 出现在 297.5℃。随着 TpPa-CF₃ 负载量的增加, TpPa-CF₃/6FDA-ODA 膜的 T_g 从 297.5℃ 逐渐增加到 302.1℃,说明 TpPa-CF₃ 与 6FDA-ODA 之间具有良好的界面相互作用,这有利于提升混合基质膜的气体选择性^[23]。

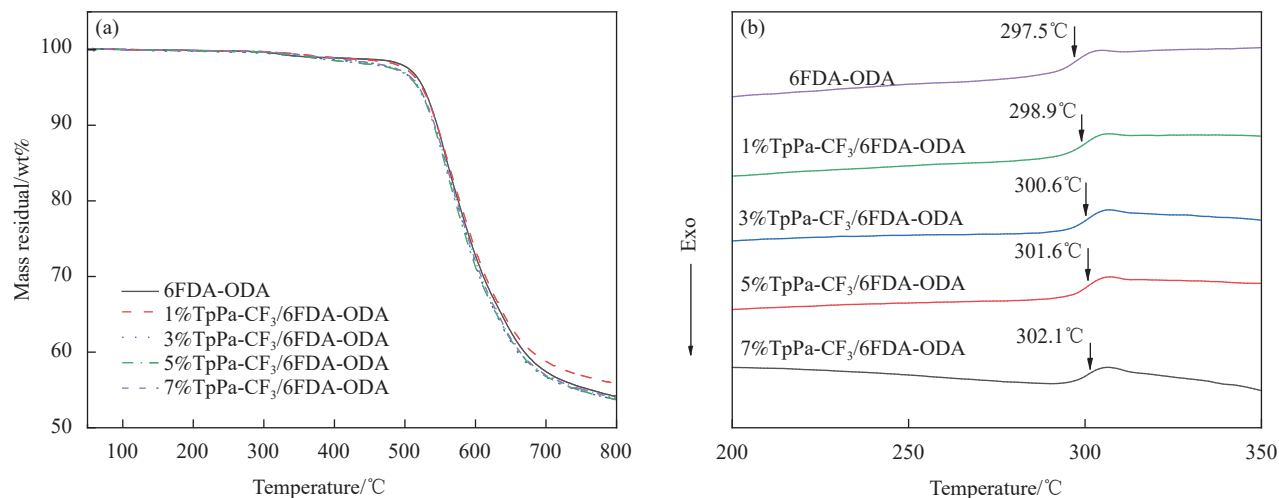


图 5 6FDA-ODA 和 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的 TGA 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 5 TGA curves (a) and DSC curves (b) of 6FDA-ODA and TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes

膜表面、截面的扫描电镜表征能够反映出填料在膜内的分散情况。如图 6(a1)~6(e1) 所示,与表面光滑平整的纯膜相比,混合基质膜的表面随着填料负载量的增加逐渐变得粗糙,在负载量达到 7wt% 时可以看到膜表面出现不平整及大颗粒团聚的现象。图 6(a2)~6(e2) 为纯膜及其混合基质膜的截面扫描电镜图,纯膜的截面表现出均匀、致密的微观结构,在 1wt%~5wt% 混合基质膜的截面图中能够观察到随着负载量的增加其截面形貌逐渐变粗糙,同时在膜内能够观察到 TpPa-CF₃ 颗粒很好地被聚合物包裹且分散均匀。当填料负载量达到 7wt% 时膜内出现填料与聚合物基质相分离的现象,说明此时负载量已经达到聚合物基质所能承受的上限,5wt% 为其最优负载量。

通过接触角测试仪分析纯膜及其混合基质膜的水接触角 (θ_w)。如图 7(a) 和表 2 所示,6FDA-ODA 膜的水接触角为 79.9°, TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的水接触角为 81.4°~89.1°,呈现逐渐增大的趋势。这主要归因于 TpPa-CF₃ 框架中含有 —CF₃ 疏水基团,因此随着 TpPa-CF₃ 含量的增加相应负载量的混合基质膜水接触角也逐渐增加。提升膜的疏水性能有助于阻止水汽进入,提升其气体传输性能。

对混合基质膜进行拉伸实验以此来检验其力学性能。测试结果如图 7(b) 和表 2 所示。从表中可以看出, TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的抗拉强度和杨氏模量随着 TpPa-CF₃ 负载量的增加呈现出先增加后下降的趋势,而断裂伸长率呈现逐

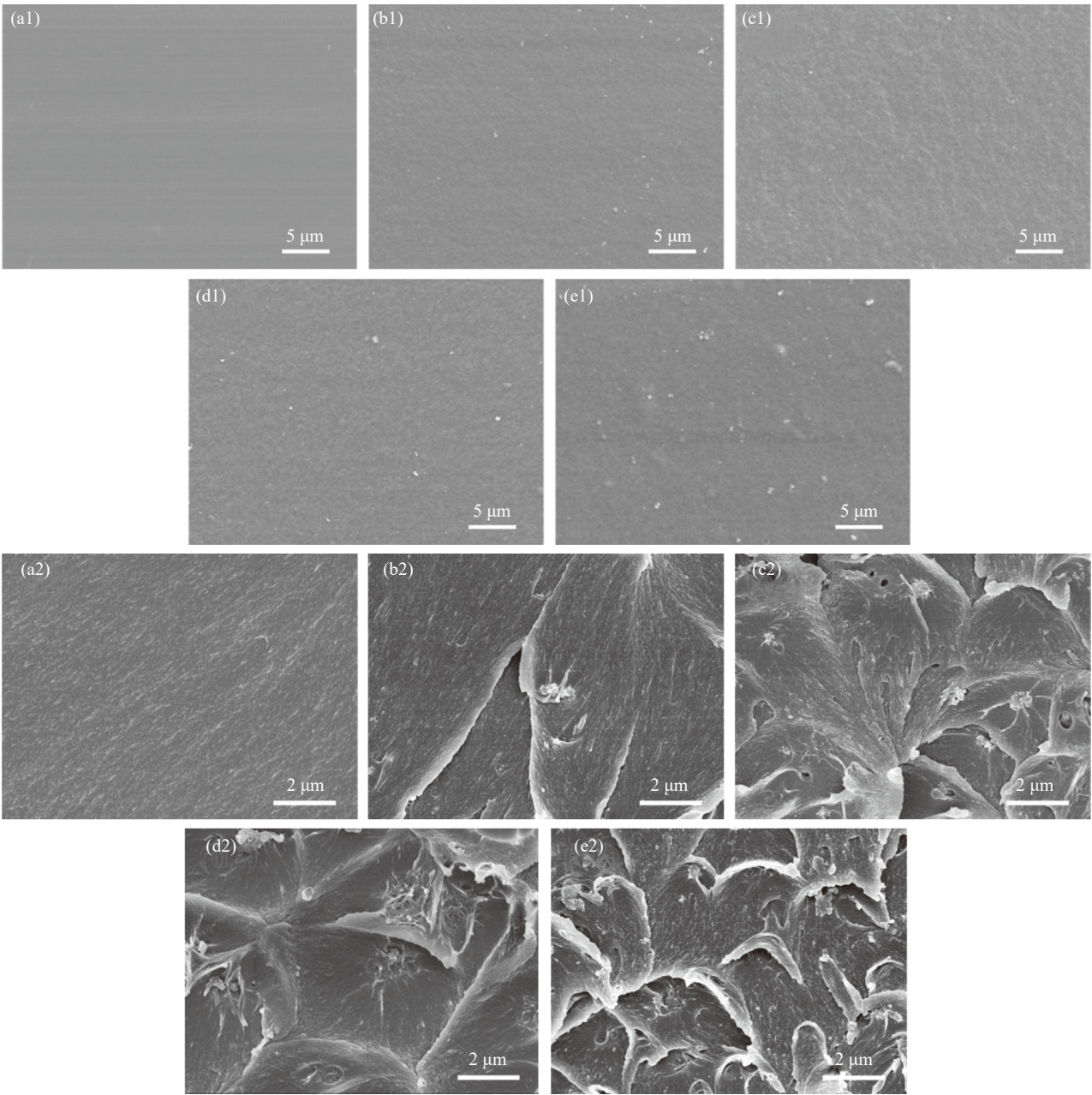


图6 膜表面 ((a1)~(e1)) 和膜截面 ((a2)~(e2)) 的 SEM 图像 ((a)~(e) 分别代表不同 TpPa-CF₃ 的负载量: 0wt%、1wt%、3wt%、5wt%、7wt%)
Fig. 6 SEM images of membrane surface ((a1)~(e1)) and cross-section ((a2)~(e2)) ((a)~(e) represent different TpPa-CF₃ loadings: 0wt%, 1wt%, 3wt%, 5wt%, 7wt%, respectively)

渐下降的趋势。这主要归因于，在混合基质膜中 TpPa-CF₃ 与 6FDA-ODA 之间较好的相互作用力使得填料与聚合物之间具有良好的界面相容性，增强了膜的刚性。然而，当负载量达到 7wt% 时，抗拉强度和杨氏模量略微下降，这主要是过量的 TpPa-CF₃ 颗粒之间发生团聚，使得界面出现缺陷导致应力集中，降低了膜的力学性能^[24]。

利用 3 种纯气体 (CO₂、O₂、N₂) 渗透测试来评估不同负载量下 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质

膜的渗透性及 CO₂/N₂ 和 O₂/N₂ 的理想选择性。结果如表 3 所示，每一种膜气体渗透系数的大小均与气体分子动力学直径呈反比，即膜的 3 种气体渗透系数大小排列为 $P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$ ，3 种气体分子动力学直径大小排列为 $\text{N}_2(0.36 \text{ nm}) > \text{O}_2(0.35 \text{ nm}) > \text{CO}_2(0.33 \text{ nm})$ 。同 6FDA-ODA 膜相比所有混合基质膜的气体渗透性都有所提升。由图 8(a) 中可得，随着 TpPa-CF₃ 含量的增加，膜的气体渗透性呈现出先增大后下降的趋势，其中

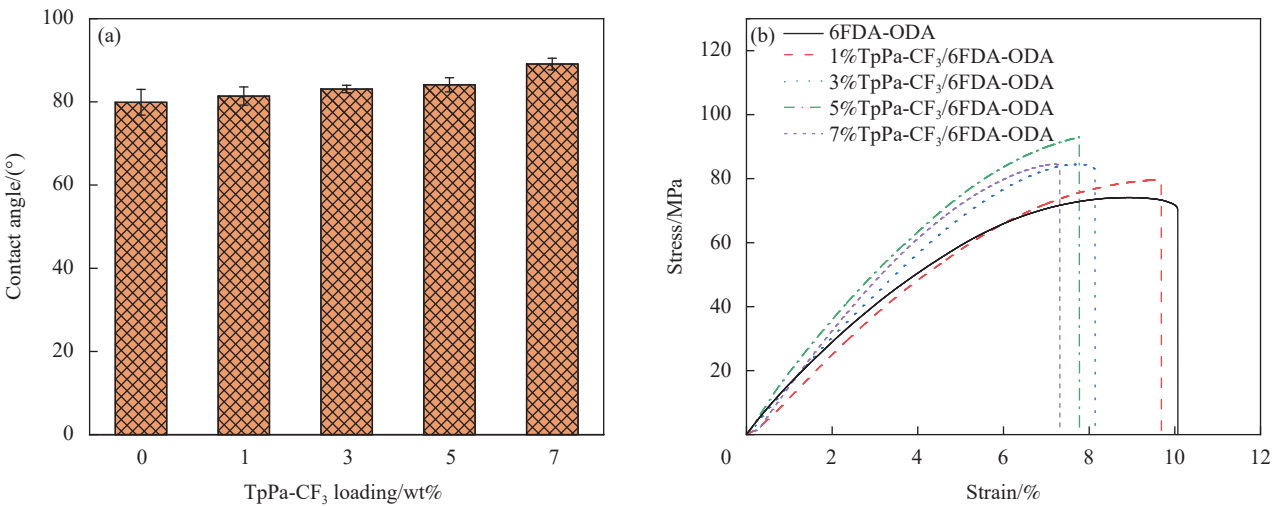


图 7 不同负载量下 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的接触角 (a) 和应力-应变曲线 (b)

Fig. 7 Contact angle (a) and stress-strain curves (b) of TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes at different loadings

表 2 不同负载量下 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的力学性能

Table 2 Mechanical properties of TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes at different loadings

TpPa-CF ₃ loadings/wt%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Young's modulus/GPa	$\theta_w/(^\circ)$
0	74.1	10.1	1.59	79.9
1	79.6	9.7	1.63	81.4
3	82.9	8.6	1.70	83.1
5	93.0	7.8	1.82	84.1
7	84.5	7.3	1.76	89.1

Note: θ_w —Water contact angle.

表 3 6FDA-ODA 及 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的气体渗透系数 P 和理想选择性

Table 3 Gas permeability coefficient P and ideal selectivity of 6FDA-ODA and TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes

Membrane	Permeability/Barrer			Ideal selectivity α	
	CO ₂	O ₂	N ₂	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$
6FDA-ODA	12.47	2.55	0.64	19.5	4.0
1%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	16.91	3.76	0.98	17.2	3.8
3%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	22.77	4.43	1.03	22.0	4.3
5%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	31.08	6.08	1.27	24.4	4.8
7%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	18.62	4.16	1.11	16.8	3.8

Notes: 1 Barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP)·cm·cm⁻²·s⁻¹·cmHg⁻¹; Ideal selectivity $\alpha=P(\text{A})/P(\text{B})$, A and B are two different pure gases.

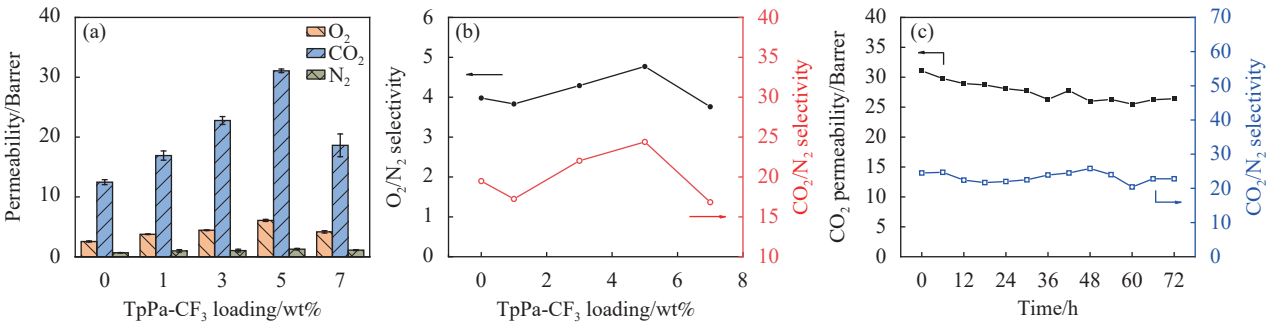


图 8 不同负载量下 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的气体渗透性 (a)、气体选择性 (b)、72 h 连续渗透性测试 (c)

Fig. 8 Gas permeability (a), gas selectivity (b), and 72 h continuous permeability performance test (c) of TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes at different loadings

5%TpPa-CF₃/6FDA-ODA 膜气体渗透性能最佳，*P*(CO₂) 提升了 149%，*P*(O₂) 提升了 138%，*P*(N₂) 提升了 98%。这主要归因于 TpPa-CF₃ 的高孔隙率提高了 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 膜的比表面积及固有孔隙率，为气体传输提供了快速通道。TpPa-CF₃ 负载量到 7wt% 时，气体的渗透性明显下降，但仍然比 6FDA-ODA 膜高。这主要是由于负载量过大，造成 TpPa-CF₃ 在膜内团聚堵塞了气体传输的孔道。

TpPa-CF₃/6FDA-ODA 膜的气体选择性变化趋势和气体渗透性变化趋势不同，如图 8(b) 所示，CO₂/N₂ 和 O₂/N₂ 均呈现出先下降后上升再下降的趋势，CO₂/N₂ 及 O₂/N₂ 的理想选择性范围分别在 16.8~24.4 和 3.8~4.8。其中，当 TpPa-CF₃ 负载量为 5wt% 时，混合基质膜的 CO₂/N₂ 和 O₂/N₂ 选择性最好，分别是 6FDA-ODA 膜的 125% 和 119%。理想选择性的提高主要归因于两个方面：一个方面是 CO₂ 和 O₂ 的分子动力学直径要小于 N₂ 的分子动力学直径，从而 CO₂ 和 O₂ 分子倾向于优先通过。另一个方面，TpPa-CF₃ 中富含大量对 CO₂ 具有亲和力的 N、O 和 F 等电负性原子，同时框架内还存在能与 CO₂ 发生偶极-四极相互作用的强极性 C—F 键，因此 CO₂/N₂ 选择性相较于 O₂/N₂ 的提升更明显^[25]。然而，当负载量到 7wt% 时，混合基质膜的 CO₂/N₂ 和 O₂/N₂ 选择性大幅下降，略低于 6FDA-ODA 膜，这主要归因于当 TpPa-CF₃ 的负载量增加一定程度时，其在膜内发生团聚，并和聚合物基质产生部分相分离，产生一些非选择的孔，从而造成 CO₂/N₂ 和 O₂/N₂ 理想选择性的大幅下降。

对 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜进行 72 h 的连续气体渗透性测试，以验证膜的稳定性。如图 8(c) 所示，该膜在 72 h 的运行试验中 *P*(CO₂) 下降了 18%，CO₂/N₂ 的选择性下降了 16%，总体表现出了良好的分离稳定性。

为了评估混合基质膜的气体分离性能，图 9 显示了不同负载量的 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜的气体分离性能与 Robeson 上限的对比。当负载量为 5wt% 时，其气体分离性能更靠近 Robeson 上限，气体的渗透性与选择性同步提升。说明适量的引入 TpPa-CF₃ 能够改善聚合物膜的气体分离性能。此外，表 4 显示了文献 [26-30] 中报道的混合基质膜气体分离性能与本工作的对比，TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜显示出适中的气体渗透性以及适中的气体选择性，说明 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜还有进一步提升的潜力。

3 结论

- (1) 采用溶剂热法合成了一种氟化共价有机框架材料(TpPa-CF₃)，其具有高比表面积(791.83 m²·g⁻¹)，较小且均一的孔径(1.18 nm)以及良好的热稳定性。
- (2) 采用共混法成功制备 TpPa-CF₃/聚酰亚胺(6FDA-ODA)混合基质膜。通过表征得出，所得膜具有良好的界面相容性以及较高的热稳定性(热分解温度在 500℃ 左右)。水接触角的范围在 81.4°~89.1°，且膜具有良好的力学性能，有利于膜在分离过程中的稳定性。
- (3) TpPa-CF₃ 的掺入提高了混合基质膜的气体渗透性，随着膜中 TpPa-CF₃ 负载量的增加，混合

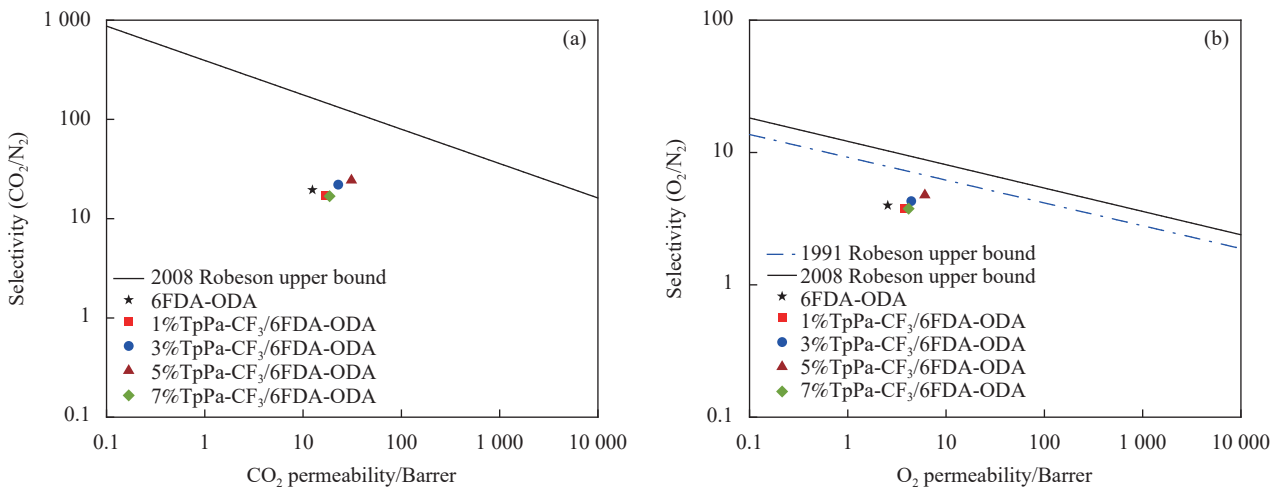


图9 不同负载量的 TpPa-CF₃/6FDA-ODA 混合基质膜 CO₂/N₂ (a) 和 O₂/N₂ (b) 的 Robeson 上限图

Fig. 9 Robeson upper bound plots of TpPa-CF₃/6FDA-ODA mixed matrix membranes with different loadings CO₂/N₂ (a) and O₂/N₂ (b)

表 4 文献中报道的混合基质膜气体分离性能与本工作的对比

Table 4 Comparison of gas separation performance of mixed matrix membranes reported in the literature with the present work

Membrane type	$P(\text{CO}_2)/\text{Barrer}$	$P(\text{O}_2)/\text{Barrer}$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	Ref.
TpPa-1-nc/Pebax	21	—	72	—	[26]
COFp-PVAm	270	—	86	—	[27]
TpBD@PBI-BuI	14.8	—	23	—	[28]
ZIF-7-I/(BPDA/6FDA-ODA)	—	2.9	—	0.19	[29]
PBI-PI-based carbon	293.5	93.1	8.3	2.6	[30]
5%TpPa-CF ₃ /6FDA-ODA	31.08	6.08	24.4	4.8	This work

Notes: TpPa-1-nc—Trihydroxybenzene-1,3,5-tricarbaldehyde compound with benzene-1,4-diamine (1:1) nanosheet; COFp—COF-LZUI powder treated with PVAm; TpBD—1,3,5-benzenetricarboxaldehyde, 2,4,6-trihydroxy-, polymer with [1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine; BPDA—3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; Pebax—Poly(ether-block-amide); PVAm—Polyvinylamine; PBI-BuI—Tert-butyl-polybenzimidazole; ZIF-7-I—Wide-pore ZIF-7; PBI—Polybenzimidazoles; PI—Polyimide.

基质膜的气体渗透性呈现先减小后增大再减小的趋势。其中，5%TpPa-CF₃/6FDA-ODA膜的气体分离性能最好，其CO₂和O₂的渗透性能分别提高了149%和138%，CO₂/N₂和O₂/N₂的分离性能分别是6FDA-ODA基体膜的125%和119%。

参考文献：

[1] GUO X, QIAO Z, LIU D, et al. Mixed-matrix membranes for CO₂ separation: Role of the third component[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(43): 24738-24759.

[2] FAN H, PENG M, STRAUSS I, et al. MOF-in-COF molecular sieving membrane for selective hydrogen separation[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 38.

[3] ZHANG B, LI J, ZHANG L, et al. Tuning free volume for enhanced gas separation by introducing fluorinated aryl ether diamine moiety in Tröger's-based membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 62: 749-759.

[4] 李金岭, 赖石清, 刘婵娟, 等. ZIF-67@PDA/含氟聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(2): 950-958.

LI Jinling, LAI Shiqing, LIU Chanjuan, et al. Preparation of ZIF-67@PDA/fluorine-containing polyimide mixed matrix membrane and gas separation performance[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2023, 40(2): 950-958(in Chinese).

[5] ROBESON L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 62(2): 165-185.

[6] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1): 390-400.

[7] CHEN K, NI L, GUO X, et al. Introducing pyrazole-based MOF to polymer of intrinsic microporosity for mixed matrix membranes with enhanced CO₂/CH₄ separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 688: 122110.

[8] HABIB N, DURAK Ö, UZUN A, et al. Incorporation of a pyrrolidinium-based ionic liquid/MIL-101(Cr) composite into Pebax sets a new benchmark for CO₂/N₂ selectivity[J]. *Separation Purification Technology*, 2023, 312: 123346.

[9] ZHANG Y, JIA H, WANG Q, et al. Optimization of a MOF blended with modified polyimide membrane for high-performance gas separation[J]. *Membranes*, 2021, 12(1): 34.

[10] JIA Y, LIU P, LIU Y, et al. In-situ interfacial crosslinking of NH₂-MIL-53 and polyimide in MOF-incorporated mixed matrix membranes for efficient H₂ purification[J]. *Fuel*, 2023, 339: 126938.

[11] JHENG L C, PARK J, YOON H W, et al. Mixed matrix membranes comprising 6FDA-based polyimide blends and UiO-66 with co-continuous structures for gas separations[J]. *Separation Purification Technology*, 2023, 310: 123126.

[12] ZHANG C, ZHAO Y, LI J, et al. Construction of microporous covalent organic frameworks for high gas uptake capacities[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(46): 21485-21489.

[13] RIAZ A, LIU L, XU Z, et al. Nanocomposite membranes comprising covalent organic framework and polymer of intrinsic microporosity for efficient CO₂ separation[J]. *Separation Purification Technology*, 2024, 343: 127175.

[14] ZHANG Y, MA L, LYU Y, et al. Facile manufacture of COF-based mixed matrix membranes for efficient CO₂ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133001.

[15] DING S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(2): 548-568.

[16] SHAN M, SEOANE B, ROZHKO E, et al. Azine-linked covalent organic framework (COF)-based mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(41): 14467-14470.

[17] ALAHAKOON S B, MCCANDLESS G T, KARUNATHILAKE A A K, et al. Enhanced structural organization in covalent

- organic frameworks through fluorination[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(18): 4255-4259.
- [18] GAO C, LI J, YIN S, et al. Isostructural three-dimensional covalent organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(29): 9770-9775.
- [19] YANG Z, WANG S, ZHANG Z, et al. Influence of fluorination on CO₂ adsorption in materials derived from fluorinated covalent triazine framework precursors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29): 17277-17282.
- [20] KANDAMBETH S, MALLICK A, LUKOSE B, et al. Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19524-19527.
- [21] KANG Z, PENG Y, QIAN Y, et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising exfoliated 2D covalent organic frameworks (COFs) for efficient CO₂ separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1277-1285.
- [22] 刘继阳. 聚酰亚胺和共价有机骨架混合基质膜的制备及其对 CO₂/CH₄ 气体渗透和选择性能的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- LIU Jiyang. Fabrication of polyimide and covalent organic framework mixed matrix membranes for research of CO₂/CH₄ gas permeability and selectivity[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018(in Chinese).
- [23] CHENG Y, YING Y, ZHAI L, et al. Mixed matrix membranes containing MOF@COF hybrid fillers for efficient CO₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 97-106.
- [24] 于广莉. 微孔有机框架材料的可控制备及气体分离性能的研究 [D]. 长春: 东北师范大学, 2021.
- YU Guangli. Controlled synthesis of microporous organic frameworks and their applications in gas separations[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2021(in Chinese).
- [25] CHEN H, YANG Z, DO-THANH C L, et al. What fluorine can do in CO₂ chemistry: Applications from homogeneous to heterogeneous systems[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(23): 6182-6200.
- [26] ZOU C, LI Q, HUA Y, et al. Mechanical synthesis of COF nanosheet cluster and its mixed matrix membrane for efficient CO₂ removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 29093-29100.
- [27] CAO X, XU H, DONG S, et al. Preparation of high-performance and pressure-resistant mixed matrix membranes for CO₂/H₂ separation by modifying COF surfaces with the groups or segments of the polymer matrix[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601: 117882.
- [28] BISWAL B P, CHAUDHARI H D, BANERJEE R, et al. Chemically stable covalent organic framework (COF)-polybenzimidazole hybrid membranes: Enhanced gas separation through pore modulation[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(14): 4695-4699.
- [29] XIANG L, LIU D, JIN H, et al. Locking of phase transition in MOF ZIF-7: Improved selectivity in mixed-matrix membranes for O₂/N₂ separation[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(1): 223-228.
- [30] HOSSEINI S S, OMIDKHAH M R, ZARRINGHALAM MOGHADDAM A, et al. Enhancing the properties and gas separation performance of PBI-polyimides blend carbon molecular sieve membranes via optimization of the pyrolysis process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122: 278-289.