

用于CO₂分离的IL/MOF三元混合基质膜研究进展

牟小轩 张志恒 李深奥 郭炜豪 王甫

Research development of IL/MOF ternary mixed matrix membrane for CO₂ separation

MU Xiaoxuan, ZHANG Zhiheng, LI Shen'ao, GUO Weihao, WANG Fu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241018.001>

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>

[离子液体改性金属-有机骨架复合材料的构筑策略及在环境介质中的应用](#)

Construction strategy of ionic liquid modified metal-organic framework composite and application in environmental medium

复合材料学报. 2022, 39(6): 2527–2542 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211129.005>

[离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展](#)

Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 298–314 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.003>

[生物质壳聚糖基复合材料在CO₂分离捕获和资源化利用中的应用](#)

Application of biomass chitosan-based composites for CO₂ separation and capture and resource utilization

复合材料学报. 2024, 41(3): 1153–1165 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230913.001>

[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>

[石墨相氮化碳-硫化铋复合膜的染料分离与自清洁性能](#)

Dye separation and self-cleaning performance of graphite carbon nitride-bismuth sulfide composite membrane

复合材料学报. 2024, 41(1): 293–306 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230425.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

用于 CO₂ 分离的 IL/MOF 三元混合基质膜研究进展



分享本文

牟小轩, 张志恒, 李深奥, 郭炜豪, 王甫*

(宁波大学 海运学院, 宁波 315832)

摘要: 气体膜分离技术, 作为实现碳中和的一种关键气体分离方法, 在 CO₂ 捕集领域取得了显著进展, 混合基质膜 (Mixed matrix membrane, MMM) 结合了聚合物膜和多孔填料的优点, 使其成为传统聚合物膜的有效替代品。然而, 界面不相容性问题限制了 MMM 的气体分离性能。在膜分离技术中, 通过引入第三种组分 (通常是功能化添加剂) 来制备的三元 MMM, 能够有效克服二元 MMM 在结构上存在的问题, 并对膜的分离性能产生积极的影响。本综述聚焦于探讨离子液体 (Ionic liquid, IL) 与金属有机框架 (Metal-organic framework, MOF) 作为高效填料共同用于三元相 MMM 的制备过程, 深入分析了 IL 与 MOF 整合入 MMM 后所产生的协同效应, 尤其是它们对提升膜材料机械稳定性和气体吸附性能方面的显著贡献。文中详细介绍了 MMM 中气体分离的传输机制, 总结了 IL/MOF 复合材料的结构和制备工艺, 并对三元相 MMM 的 CO₂ 分离性能进行详尽的综述与分析。基于这些分离性能数据, 进一步讨论了三元相 MMM 所面临的挑战, 为未来膜分离技术的发展提供了新的思路 and 方向。

关键词: CO₂ 捕集; 膜分离; 混合基质膜; 离子液体; 金属有机框架

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)07-3613-17

Research development of IL/MOF ternary mixed matrix membrane for CO₂ separation

MU Xiaoxuan, ZHANG Zhiheng, LI Shen'ao, GUO Weihao, WANG Fu*

(College of Maritime and Transportation, Ningbo University, Ningbo 315832, China)

Abstract: Gas separation membrane technology, as a key gas separation method to achieve carbon neutrality, has made significant progress in the field of carbon dioxide capture, mixed matrix membrane (MMM) combines the advantages of polymer membranes and porous fillers, making it an effective alternative to conventional polymer membranes. However, interface incompatibility issues limit MMM's gas separation performance. In membrane separation technology, MMM prepared by introducing a third component (usually a functional additive) can effectively overcome the structural problems of binary phase MMM and have a positive impact on the separation performance of the membrane. This review focuses on the preparation process of ternary phase MMM using ionic liquid (IL) and metal-organic framework (MOF) as high efficiency fillers, and further analyzes the synergistic effect of integrating IL and MOF into MMM. In particular, they contribute significantly to improving the mechanical stability and gas adsorption properties of membrane materials. In this paper, the transport mechanism of gas separation in MMM is introduced in detail, the structure and preparation process of IL/MOF composites are summarized, and the CO₂ separation performance of ternary phase MMM is reviewed and analyzed in detail. Based on these separation performance data, the challenges faced by ternary phase MMM are further discussed, which provides new ideas and directions for the development of membrane separation technology in the future.

收稿日期: 2024-08-14; 修回日期: 2024-09-26; 录用日期: 2024-10-12; 网络首发时间: 2024-10-21 11:21:27

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241018.001>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52276010)

National Natural Science Foundation of China (52276010)

通信作者: 王甫, 博士, 特聘研究员, 博士生导师, 研究方向为二氧化碳减排与资源化利用 E-mail: wangfu@nbu.edu.cn

引用格式: 牟小轩, 张志恒, 李深奥, 等. 用于 CO₂ 分离的 IL/MOF 三元混合基质膜研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(7): 3613-3629.

MU Xiaoxuan, ZHANG Zhiheng, LI Shen'ao, et al. Research development of IL/MOF ternary mixed matrix membrane for CO₂ separation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(7): 3613-3629(in Chinese).

Keywords: CO₂ capture; membrane separation; mixed matrix membrane; ionic liquid; metal-organic framework

近年来, 由于气候变化引起的极端天气情况日益增多, 减缓气候变化和实现碳中和的呼声不断高涨。气体膜分离技术, 作为实现碳中和的一种关键气体分离方法, 近年来备受瞩目。CO₂ 膜分离技术通过利用膜的渗透性和选择性, 将 CO₂ 从混合气体中高效地分离出来, 为碳捕集、回收和利用提供了关键支持。近年来, CO₂ 捕集/分离技术取得了显著进展^[1]。然而, 传统的聚合物膜在渗透性和选择性之间存在着不可逾越的平衡点, 即罗伯逊上限^[2]。相比之下, 许多无机膜, 特别是由多孔填料构成的无机膜, 表现出优于罗伯逊上限的气体分离性能^[3], 但是它们的制备过程复杂, 易脆, 而且成本很高^[4]。为了克服这些挑战, 研究人员开始关注二元混合基质膜 (Mixed matrix membrane, MMM), 这种膜是将聚合物作为连续基质, 多孔材料作为分散填料^[5]。MMM 结合了聚合物的良好加工性和填料的优异分离性能^[6]。在构建 MMM 时, 多孔填料为各种纳米材料, 如沸石^[7]、二氧化硅、金属有机框架化合物 (Metal-organic framework, MOF)^[8]、共价有机骨架 (Covalent organic framework, COF)^[9]、氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO)^[10]、碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT)^[11]、层状双氢氧化物 (Layered double hydroxide, LDH)^[12] 等。其中, MOF 的可调孔径和形状使其能够针对特定气体分离任务进行优化设计, 以提升分离效率。此外, 通过选择合适的构建单元和后处理步骤, 可以调控 MOF 的表面性质, 增强其对特定气体的吸附选择性。某些 MOF 还具有限制性的小孔结构, 能够基于分子大小或形状的差异实现气体混合物的有效分离。将 MOF 嵌入聚合物基质中形成的混合矩阵膜, 结合了 MOF 的高选择性和聚合物的优良力学性能, 创造出具有优异分离性能的新型膜材料。这些特性使得 MOF 在气体膜分离技术中展现出广阔的应用前景^[13]。

然而, 在应用二元 MMM 进行气体分离时, 由于有机聚合物与无机填料之间的不相容性, 以及它们之间的粘附性差异, 实现理想的填料分散和填料/聚合物界面仍然具有挑战性^[6]。为了克服这些问题, 研究人员开始探索向二元 MMM 中引入第三组分的可能性。这些第三组分可以填补填

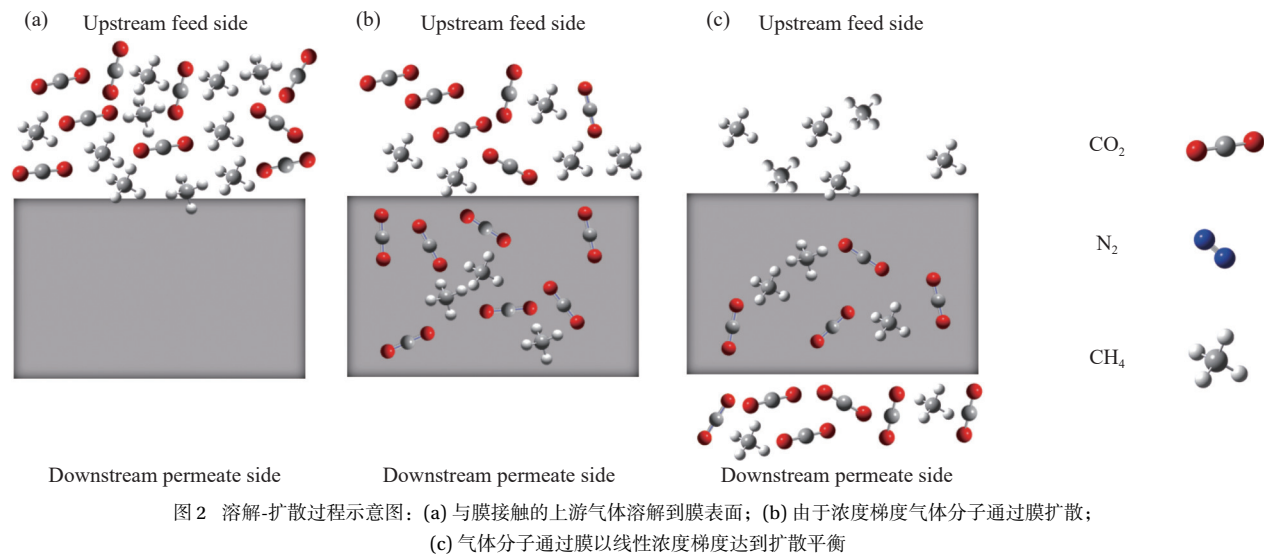
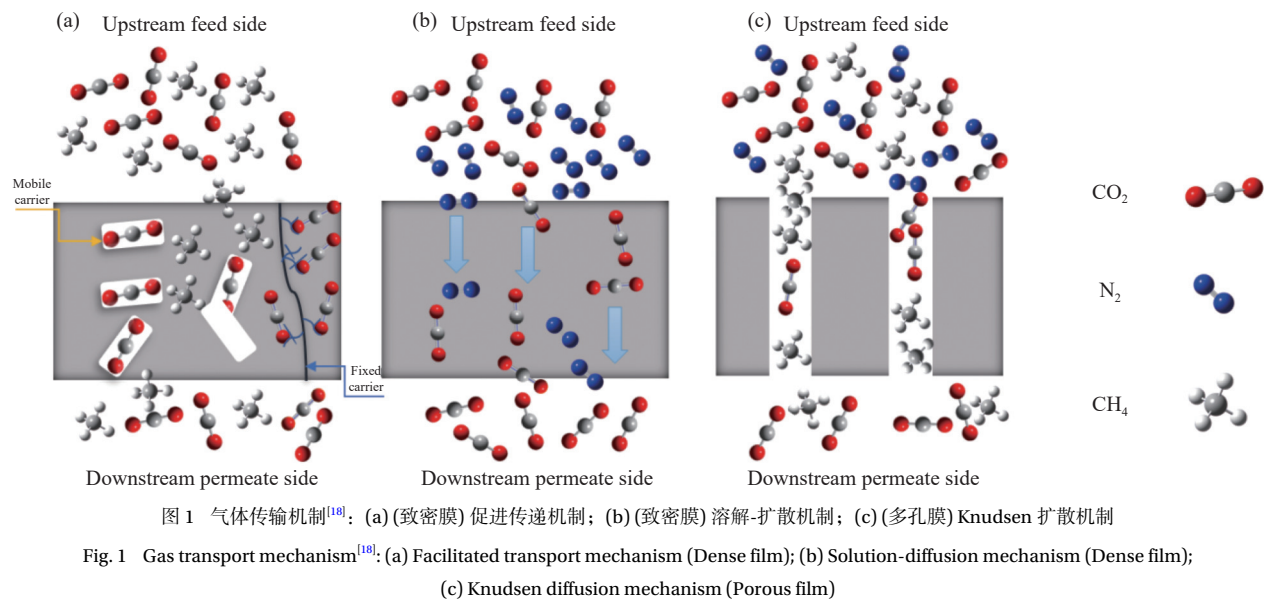
料与聚合物相之间的空隙, 并改善填料的分散性和填料/聚合物界面的结合性。近年来, MOF 与离子液体 (Ionic liquid, IL) 在气体吸附分离中的独特优势使得 MMM 在气体膜分离领域有了进一步的应用——IL 与聚合物和无机填料结合形成 IL/填料/聚合物的三元 MMM^[3, 14]。向 MOF 中添加 IL 并融入聚合物基质中, 不仅可提升膜材料的机械强度, 还能增强对某些气体的吸收能力^[15]。利用 IL 进行功能化处理, 可以调节填料的孔道结构和化学特性, 改善三元 MMM 对 CO₂ 的捕获能力^[16]。本文首先介绍了三元 MMM 的基本原理及气体传输机制, 然后综合总结了 IL/MOF 作为填料的三元 MMM 制备方法及其在 CO₂ 分离领域的应用效果及最新发展, 最后对 MMM 在 CO₂ 分离领域的未来发展进行了展望。

1 MMM 中气体的传递机制

在气体膜分离中, 气体分子在膜中的传质阻力决定了气体分子在 MMM 中从高压侧向渗透侧的扩散效率, 合适的填料能降低传质阻力, 为气体分子提供较快的传输通道, 从而大大提升透过性。填料的结构特征决定了 MMM 中的孔道属性, 根据填料的选择与结构特征, MMM 中存在无孔 (致密) 和多孔的结构。在致密的 MMM 中, 气体传递主要遵循两种机制: 溶解-扩散机制和促进传递机制 (也称为反应机制)^[17]。相比之下, 在多孔的 MMM 内部存在规则且连续的孔道结构, 其传输机制为扩散机制 (包括 Knudsen 扩散、分子筛分、表面扩散和毛细管凝聚等)。图 1 展示了 3 种常见的气体分子输运模型, 即促进传递、溶解-扩散与 Knudsen 扩散机制^[18]。

1.1 溶解-扩散机制

溶解-扩散机制最初是针对聚合物提出来的, 是描述气体通过致密无孔膜传输行为的理论框架。在膜不存在任何形式的微孔结构的前提下, 不同的气体分子将依据其在膜材料中的溶解度以及在膜内的扩散速率得以分离^[19]。具体而言, 在溶解-扩散过程中, 上游的气体 (图 2(a)) 首先与处于高压状态的膜表面接触, 并随后在该膜中溶解 (图 2(b))。接着, 气体分子沿浓度梯度穿越膜体, 并在膜的低压面发生解吸现象 (图 2(c))。需要特别指出的是, 在这一阶段, 气体分子的扩散过程是非平衡



的。随着时间的推移，该非平衡的扩散过程最终会达到一个动态平衡状态，此时，气体分子在膜两侧的浓度梯度趋于稳定，从而维持了气体分子的持续、稳定的传输。当加入 MOF 形成 MMM 后，因为在 MMM 中聚合物是作为连续相，所以该理论也适用于气体在 MMM 的分离。

1.2 促进传递机制

促进传递机制指的是通过引入可与 CO₂ 产生特异性相互作用的活性载体即特定的官能团或物质，利用载体与 CO₂ 之间的可逆化学反应实现更高效快速的 CO₂ 传递，膜上游侧溶解的 CO₂ 与活

性载体反应生成不稳定的中间体，通过活性载体的移动或 CO₂ 在载体间的跳跃抵达膜下游侧，最终中间体分解释放出 CO₂。其他气体分子 (如 CH₄、N₂ 等) 不与载体发生特异性反应，从而提升膜材料的 CO₂ 渗透性和选择性，此传递过程为促进传递机制即反应机制，这种机制通过增加 CO₂ 分子在膜内的移动速率和选择性，显著提高膜分离性能^[20]；混合基质膜通过在膜内添加化学反应功能基团来增强 CO₂ 通过膜的传递速率和选择性，来克服普通高分子膜普遍存在的 Trade-off 效应的限制^[2]，同时实现分离膜的高渗透性和高选择性，

被认为是一类极具发展潜力的分离膜。如图 3 所示, 根据活性载体在膜内的移动性分为移动载体膜和固定载体膜。固定载体膜是将载体固定于膜内, 载体不易流失。移动载体膜是将含 CO₂ 载体的液化化合物 (如 IL) 填充至高分子支撑体中, 载体可在膜内自由移动。但载体在膜内的移动性较强, 容易造成流失, 不利于长时间的分离操作。

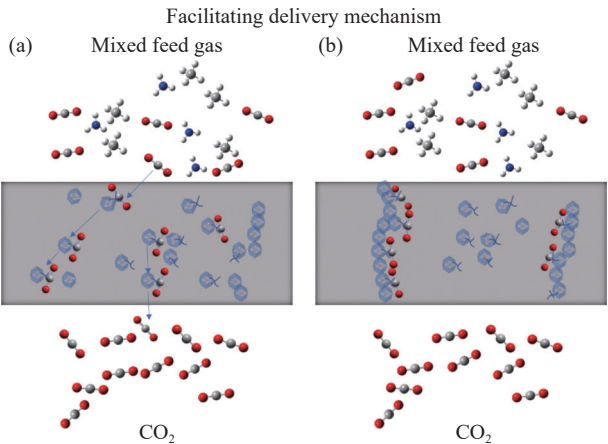


图 3 气体在移动载体膜 (a) 和固定载体膜 (b) 内传递过程
Fig. 3 Gas transfer process in moving carrier film (a) and fixed carrier film (b)

1.3 多孔膜扩散机制

MMM 的无机填料具有多孔的特性, 在气体分离过程中同时存在多孔膜的扩散机制。气体分

子 在 多 孔 内 的 扩 散 机 制 主 要 包 括 Knudsen 扩 散、分子筛分、表面扩散和毛细管凝聚等。基于分子筛分机制的膜 (图 4(a)), 通过精确设计和制造介于两种气体动力学尺寸之间的孔径, 可以实现超高的气体选择性。有些 MOF 可以充当分子筛填料, 其孔径大小与目标气体的尺寸匹配, 而 IL 具有高 CO₂ 亲和力, 能够在复合材料中协同作用, 优化传输通道^[21]。Knudsen 扩散 (图 4(b)) 是一种在多孔介质中发生的扩散过程, 分子通过多孔介质时, 不仅要考虑分子在气相或液相中的扩散, 还要考虑分子与多孔介质表面的相互作用。在多孔膜的扩散中, 气体透过多孔膜的通量主要受控于膜的孔径大小, 而选择性则取决于渗透气体的动力直径与膜孔径之间的相互关系。例如, MOF 材料中沸石咪唑酯框架 (ZIFs) 的窗口尺寸可在 0.3~0.44 nm 范围内调控, 正好位于诸多气体小分子的尺寸范围内。例如, ZIF-8 具备高度有序的孔道结构, 理论上能够通过分子尺寸排斥机制优先传输 CO₂ 分子, 其晶体学窗口尺寸为 0.34 nm, 适合用于 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的筛分分离。然而, 由于 ZIF-8 框架具有一定的柔性, 其窗口尺寸可增大至 0.4 nm 左右, 导致尺寸筛分作用减弱, 对 CO₂ 分离效果有限。目前, 大多数 MOF 膜对 CO₂ 与其他气体的选择性通常低于 10 甚至 5。

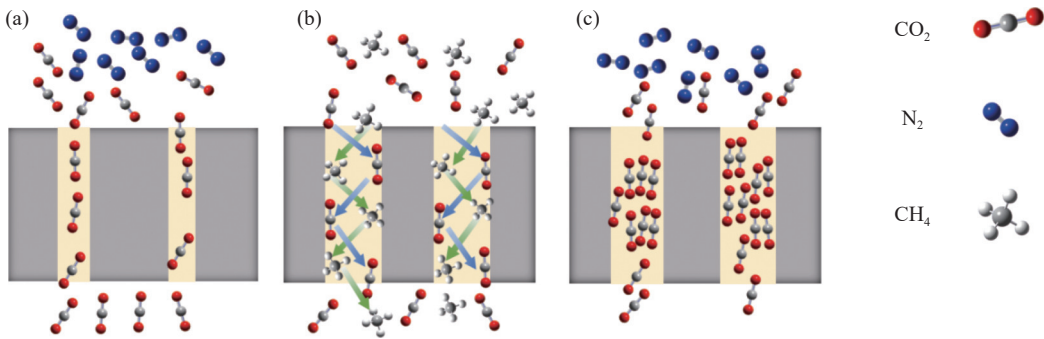


图 4 多孔复合膜的不同扩散机制: (a) 分子筛; (b) Knudsen 扩散; (c) 毛细凝聚

Fig. 4 Different diffusion mechanisms of porous composite membranes: (a) Molecular sieve; (b) Knudsen diffusion; (c) Capillary condensation

为了挖掘 ZIF-8 膜在 CO₂ 分离中的潜力, 研究者们致力于调控其孔道结构。研究表明, 当孔径缩小到一定程度时, 膜内孔道形成受限空间, 在这种限域条件下, 孔壁与流体分子的相互作用显著增强, 甚至成为决定性因素, 形成了所谓的限域传质效应。利用小孔径的 MOF 作为限域传质通道的构筑单元, 有助于放大孔壁的化学作用, 进而实现高效的选择性分离。有代表性的研究包

括通过引入体积较大的配体 (如苯并咪唑^[22] 或胺基苯并咪唑^[21]) 部分替代 ZIF-8 中的 2-甲基咪唑配体 (2-MIM), 或对 ZIF-8 膜进行高温后处理^[21], 以缩小其窗口尺寸, 从而提高物理筛分能力。诸多研究在积极探讨通过改变填料性质以优化膜的传输机制, 实现不同的选择性能。影响 MMM 气体分离性能的因素主要包括多孔填料材料与聚合物的匹配关系、多孔填料的粒径, 以及

多孔填料与聚合物的界面形貌等^[23]。其中, MMM 的界面形貌对膜的分离性能具有至关重要的影响。由于 MMM 中的主导机制是溶液扩散和 Knudsen 扩散的结合^[24]。研究表明, 在 MMM 中引入 IL 通常能提高 CO₂ 的溶解度和聚合物界面与填料之间的相容性, 且能够充当功能性添加剂促进 CO₂ 传递^[25]。由于具有极高的 CO₂ 亲和性, IL 近年来在 CO₂ 分离膜中得到了广泛的应用^[26]。IL 可以通过物理吸收和化学吸收两种方式吸收 CO₂, 并且由于其消除界面缺陷的润滑作用而经常用作三元 MMM 中的功能化添加剂。特别是, 新兴的 IL/MOF 复合材料在聚合物基体中的扩散行为^[18], 以及 IL 在填坑周围发挥的湿润作用, 从外部调控 MOF 的能力, 均能强化 MOF 与聚合物之间的相互作用^[27]。

2 IL/MOF 三元 MMM 的制备方法

一般来说, MOF、IL 和聚合物基质的膜溶液可以自由组合, 如采用共混法将高分子铸膜液与含有 IL 的无机填料直接混合, 经溶剂挥发固化成膜, 或者在无机填料即 MOF 嵌入 MMM 之前使用 IL 掺入其中进行预改性制备 IL/MOF 复合材料^[28]。MMM 具体制备方法的选择取决于几个因素, 包括 MOF 的类型、聚合物基体、功能化 IL、物理化学性质以及物质之间的相互作用。目前制备三元 MMM 的主流方法有共混法、IL 对二元 MMM 后处理、IL 改性聚合物等方法。不同的制备方法会影响材料的微观结构, 如晶粒尺寸、晶体取向和缺陷密度等, 还会直接影响膜的孔隙率、孔径分布和表面粗糙度等特性, 从而影响膜的分离性能。同时对膜的性能差异如渗透速率和分离因子有一定影响^[26]。

2.1 IL/MOF 复合材料的制备

IL/MOF 复合材(填)料的制备涉及在膜制备之前对 MOF 材料进行特定的化学改性, 例如引入新的官能团或改变材料的结构以增强其性能^[29]。利用 IL 对选定的 MOF 材料进行表面改性或功能化, 可提高其在基础膜材料中的分散性和相容性, 从而改善 MMM 的选择性和渗透性。

IL/MOF 复合材(填)料的制备包括多个关键步骤。首先, 根据 MOF 的性质和应用需求, 选择合适阳离子和阴离子组合的 IL。例如, 针对需要提高气体吸附性能的 MOF, 可以选用比表面积大、孔隙率高的 IL。其次, 在对 MOF 进行改性前, 通

常需要对其进行预处理, 如干燥或活化, 以确保其孔隙清洁且具备良好的反应活性。然后, 将 MOF 浸入含 IL 的溶液中, 使 IL 充分渗透到 MOF 的孔隙中。浸渍的时间、温度以及 IL 浓度等需要通过实验优化。浸渍后的 MOF 通常需要进行热处理以促进 IL 与 MOF 之间的相互作用, 并将 IL 固定在 MOF 表面。热处理的温度和时间必须严格控制, 以避免破坏 MOF 的结构。

完成改性后, 通常需要用适当的溶剂清洗 MOF, 以去除未反应的 IL 残留物, 接着进行干燥处理, 获得最终的 IL/MOF 复合材料^[30]。由于 MOF 的孔壁与 IL 之间存在显著的相互作用, IL 能够成功地渗透到 MOF 中, 从而在较低的 IL 含量下显著提高 MOF 的气体捕获能力^[31]。此外, IL 在室温下为液态, 且其蒸汽气压极低, 即使在真空条件下, 也很难从 MOF 孔隙中逸出。目前, 已有数十种 IL/MOF 复合材料被制备并用于气体吸附与分离、催化、离子导体和纳米多孔碳的合成等多种应用^[28]。IL/MOF 复合材料的主要合成方法包括离子热合成(也称溶剂热合成)和合成后浸渍技术(也称后合成技术)。

2.1.1 离子热合成

离子热合成是制备 IL/MOF 复合材料的一种常用方法。在该方法中, MOF 材料被归类为固态物质, 而 IL 则扮演结构导向剂和溶剂的双重角色。该过程涉及将 MOF 前驱体溶解在 IL 中, 随后将其置入聚四氟乙烯 (PTFE) 涂层的不锈钢高压反应釜中, 所得混合物在设定温度下加热数日, 然后在室温下冷却, 并通过萃取法分离出形成的晶体。但此方法的缺点在于它仅限于合成小批量的 IL/MOF^[28]。

Liu 等^[32] 开发了一种新型的离子热合成方法, 该方法通过在 ZIF-8 中实现离子热合成来解决 IL 的泄漏问题。为了合成 IL/MOF-5, 1-丁基-3-甲基咪唑溴化物 ([BMIM]Br) 和 1,4-苯二甲酸 (H₂BDC) 分别作为模板剂和有机配体^[33]。Ban 等^[30] 通过原位溶剂热合成将基于咪唑的 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 ([BMIM][Tf₂N]) 限制在 ZIF-8 的单斜相氧化锆 (SOD) 笼中, 并使用聚砜 (Polysulfon, PSf) 作为聚合物基质制备了 IL/ZIF-8 的 MMM, 结果表明, H₂、CO₂ 和 O₂ 的渗透性显著增加, 而 N₂ 和 CH₄ 的渗透性几乎没有变化。

2.1.2 合成后浸渍

合成后浸渍是一种为了解决溶剂热合成中批

量小以及在制膜过程中 IL 容易流失等问题而开发的一种策略^[34]。这种方法是在合成 MOF 之后将 IL 浸渍到其多孔结构中, 此策略允许通过调整组分来获得具有不同特性和性能的 IL/MOF 复合材料。合成后浸渍可以通过多种方法来实现, 其中最常用的包括湿浸渍法^[35]、毛细管作用法^[36]和瓶中船 (SIB) 法^[37]。

(1) 湿浸渍法^[35]

湿浸渍是合成后浸渍法中最常用的一种方法。首先, 将 IL 溶解在足量的惰性溶剂 (如甲醇、丙酮或乙醇) 中以更好地促进分散。然后, 将 MOF 粉末加入到该溶液中, 并在环境温度下搅拌数小时, 直至充分浸渍。最后, 通过过滤去除溶剂, 得到粉状的 IL/MOF 复合材料。这种制备方法已被广泛用于催化、分离和吸附的 IL/MOF 杂化物。

Mohamedali 等^[38]通过湿浸渍法将两种乙酸盐基 IL (1-丁基-3-甲基咪唑乙酸 ([BMIM][Ac]) 和 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸 ([EMIM][Ac])) 掺入 ZIF-8 中, 显著提高了 CO₂ 的吸附性能。在 303.15 K 和 10 kPa 下, [BMIM][Ac]/ZIF-8 的 CO₂ 吸附量增加了 7 倍以上, 达到 0.8 mmol/g, 而 [EMIM][Ac]/ZIF-8 在 323.15 K 和 10 kPa 下的选择性是 ZIF-8 的 18 倍。研究表明, IL 与 ZIF-8 内表面之间存在化学相互作用, 这有助于将 IL 限制在 ZIF-8 的内部孔隙中而不是外表面。另一项研究中, Kinik 等^[28]发现使用浸渍法将 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM][BF₄]) 与铜 (II) 苯-1,3,5-三甲酸盐 (CuBTC) 组合可以实现更高的 CO₂ 吸附量, 可达到 4.92 mmol/g。Hussain 等^[39]则利用两种任务特异性 IL (TSIL) 浸渍在 ZIF-8 中制备 IL/MOF 复合材料。其中, 用四甲基咪唑 ([TMGHIM]) 浸渍的复合材料表现出优异的 CO₂ 吸附性能, 对 CO₂ 的选择性高达 110, 而原始 ZIF-8 的选择性仅为 12。

(2) 毛细管作用法^[36]

毛细管作用法仅使用 IL 和 MOF 两种原料。首先, 去除 MOF 孔道内的所有可能污染物, 并对 MOF 和 IL 进行干燥处理。然后, 使用研钵和杵将两种干燥后的组分按特定体积比混合, 并加热数小时, 以促进 IL 渗透到 MOF 的孔隙中。

Chen 等^[36]用毛细管的方法制得了 SA-EIMS@MIL-101、MSA-EIMS@MIL-101 和 PTSA-EIMS@MIL-101 (MIL-101 为拉瓦锡研究所材料 101; SA 为硫酸; MSA 为甲磺酸; PTSA 为对甲苯磺酸; EIMS

为 1-(1-乙基-3-咪唑) 丙烷-3-磺酸) 等 IL/MOF 复合材料。其合成过程为: 在手套箱中, 将 80 mg 活化的 MIL-101 加入研钵中。强制研磨后, MIL-101 粉末变得蓬松细腻。然后将 0.1512 mL IL (基于所测量的 1.89 cm³/g 的 MIL-101 孔体积, 等于 80 mg MIL-101 总孔体积), 滴加到粉末中并连续研磨, 直到 IL 被 MIL-101 完全吸收。然后将混合物密封到玻璃小瓶中, 并在 80℃ 的干燥箱中加热 24 h, 以使 IL 更均匀地分布到 MIL-101 通道中。将所得粉末收集并储存在 N₂ 下, 使用前无需进一步净化。

(3) 瓶中船 (SIB) 法^[37]

此方法利用 MOF 的微孔道来捕获 IL。当 IL 的前体 (类比为小船) 溶解在溶剂中时, 它们分散成微小颗粒并填满 MOF 的孔道 (如同瓶子里装满了颗粒), 随后在 MOF 内部发生反应, 形成被捕获在孔道内的 IL。最后, 通过溶剂处理去除未反应的 IL 前体, 形成干燥的 IL/MOF 复合物。这种方法允许捕获的 IL 固定在 MOF 的腔内, 通常生成的 IL 大于 MOF 的孔道。

Chong 等^[40]通过瓶中船的方法制备了 IL@MIL-101-NH₂, 简要步骤如下: 首先, 通过温和的水热反应制备 MIL-101-NH₂, 然后加入 357 mg (2.2 mmol) 羰基咪唑 (N,N-carbonyldiimidazole, CDI), 并室温搅拌 12 h。浆料过滤后, 用 100 mL 甲苯洗涤 3 次, 在 100℃ 真空烘箱中干燥 12 h, CDI 与 MIL-101-NH₂ 的氨基反应生成 IM-MIL-101-NH₂。最后, IM-MIL-101-NH₂ 与 1-溴丁烷 (C₄H₉Br) 进行烷基化反应, 并通过离子交换将 Br⁻ 替换为 OAc⁻, 制得 IL(OAc⁻)/MIL-101-NH₂。

值得注意的是, 由于 MOF 中引入了 IL, 可用的孔隙体积和孔径尺寸将相应减少, 这一变化可能进一步优化所得 MMM 的分子筛分性能^[30]。

图 5 显示了 IL/MOF 复合材料合成中使用的不同合成后浸渍技术的示意图^[34-37, 41-42]。表 1 综述了用于 IL/MOF 复合材料的各种制备方法^[26, 32-33, 35-37, 40-59]。

2.2 共混法制备 MMM

在共混法中, 将高分子铸膜液与 IL 添加剂和无机填料或 IL/MOF 复合填料直接混合, 并通过溶剂挥发后固化成膜。其中, IL 添加剂可以在无机填料与聚合物铸膜液共混前、中、后添加; 如将 IL 作为添加剂首先与聚合物基质混合, 然后将 MOF 填料加入到混合溶液中以制备铸膜溶液。在

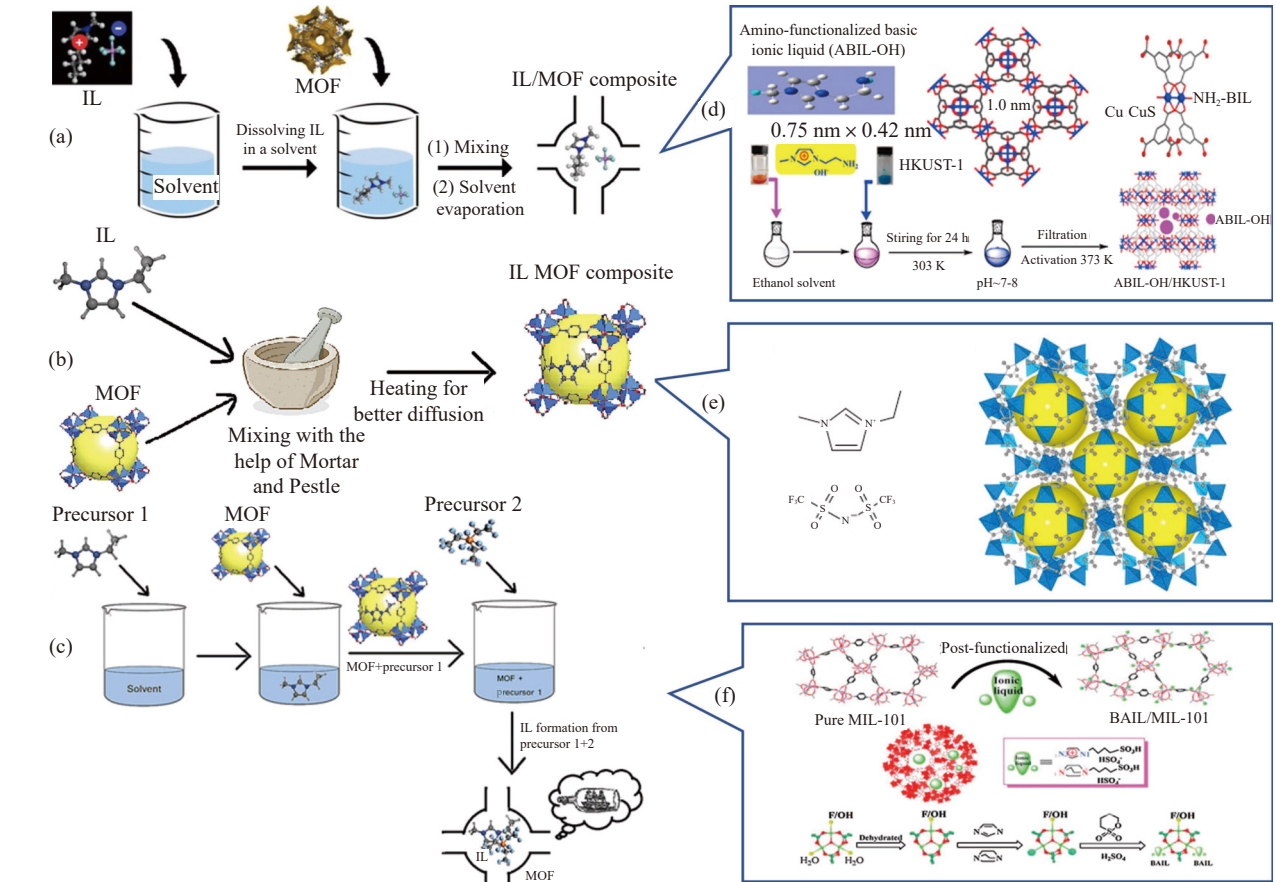


图 5 离子液体 (IL)/金属有机框架 (MOF) 复合材料合成中使用的不同的合成后浸渍^[34]方法的示意图: (a) 湿法浸渍法^[35]; (b) 毛细管作用法^[36]; (c) 瓶中船法^[37]; (d) 采用湿法浸渍合成氨基官能化碱性离子液体 (ABIL-OH) 负载的 HKUST-1 (ABIL-OH@HKUST-1)^[35]; (e) 采用毛细管作用法合成的 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 (EMI-TFSA) 的结构^[41]; (f) 合成限制在铬基 MIL-101 (Cr-MIL-101) 纳米笼中的 Brønsted 酸性离子液体 (BAIL) 的示意图^[42]

Fig. 5 Schematic diagram of different post-synthetic impregnation methods used in ionic liquid (IL)/metal-organic framework (MOF) composites synthesis^[34]: (a) Wet impregnation method^[35]; (b) Capillary action method^[36]; (c) Ship in a bottle method^[37]; (d) Wet impregnation method for amino-functionalized basic ionic liquid (ABIL-OH) immobilized on HKUST-1 (ABIL-OH@HKUST-1)^[35]; (e) Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSA) prepared by capillary action^[41]; (f) Schematic diagram of synthesized Brønsted acidic ionic liquid (BAIL) confined to chromium-based MIL-101 (Cr-MIL-101) nanocages^[42]

成膜步骤中，最常用的成膜方法是湿法相转化法和溶剂蒸发法，首先将聚合物溶液倒在平玻璃板上，湿法相转化法是将玻璃板浸入水或乙醇中，此时会发生相转化。溶剂蒸发法则是可以通过自身重力流滴成膜或用刮刀刮膜，放入烘箱干燥去除溶剂。刮涂法便于控制膜的厚度，因此在成膜工艺中广泛采用。成膜除了刮涂法，还可以采用旋涂法、浸涂法、滴铸法等方法，如图 6 所示。基于此类干湿相转化法技术制备的 MMM 通常具有更高的通量^[28, 60]。

共混法制备 MMM 是一种高效便捷的膜材料制备技术，它通过将 MOF、IL 和聚合物这 3 种组分进行有效的结合，利用它们各自的优点协同作用，以实现高性能的膜材料。这种方法的核心优

势在于它显著改善了 MOF 与聚合物之间的相容性问题，从而克服了传统二元 MMM 中常见的界面分离问题。Li 等^[61]将含有 15wt% ZIF-8 的聚醚嵌段聚酰胺 (Pebax) 混合物与 [BMIM][Tf₂N] 以 5wt% 至 80wt% 的各种成分进行共混制备 MMM。结果显示，掺入 10wt% [BMIM][Tf₂N] 的 MMM 表现出最高为 42.07 的 CO₂/N₂ 选择性。Casado-Coterillo 等^[62]进一步采用相同的方法，将乙酸盐基 IL 添加到壳聚糖/ZIF-8 中。结果表明，壳聚糖/ZIF-8 (5wt%)/[EMIM][Ac] 的 MMM 获得了优良的 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 分离性能。研究人员还引入了另一种策略，即在制备 MMM 铸膜溶液之前对聚合物颗粒进行预处理。

制备方法的选择会影响膜的孔隙率、孔径分

表 1 通过不同合成方法合成 IL/MOF 复合材料的相关研究

Table 1 Studies on the synthesis of IL/MOF composites by different synthesis methods

IL	MOF	IL/MOF method of preparation	Ref.
[HMIM]Br	ZIF-8	Solvothermal synthesis	[32]
[BMIM]Br	MOF-5	Solvothermal synthesis	[33]
[rmi]X	Mn-MOF	Solvothermal synthesis	[43]
[EMIM][HBDC], [EMIM] ₂ [BDC]	UiO-66	Solvothermal synthesis	[44]
[AMI]Br	Co-MOF	Solvothermal synthesis	[45]
[BMI]Cl	Zn-MOF	Solvothermal synthesis	[46]
[BMIM]Otf	ZIF-8	Solvothermal synthesis	[35]
[EMIM][Tf ₂ N]	HKUST-1	Wet dipping method	[47]
[HEMIM][DCA]	ZIF-8	Wet dipping method	[48]
C ₈ H ₁₅ ClN ₂	MIL-101(Cr)	Wet dipping method	[49]
[SO ₃ H-(CH ₂) ₃ -HIM][HSO ₄]	MIL-100(Fe)	Wet dipping method	[50]
[BMIM]Cl	MIL-101	Wet dipping method	[51]
[mim(CH ₂) ₃ COOH]Cl	UiO-66	Wet dipping method	[52]
[OMIM]Br	MIL-100(Fe)	Wet dipping method	[53]
[BMIM][Tf ₂ N], [Emim][Tf ₂ N], [BMIM][BF ₄]	ZIF-67	Wet dipping method	[54]
[DPP-NC ₍₃₎ bim][PMO]	MIL-101(Al)	Ship in a bottle method	[37]
MBIAIL	MIL-101(Cr)	Ship in a bottle method	[55]
BMIMOAc	MIL-101-NH ₂	Ship in a bottle method	[40]
BAIL	MIL-101	Ship in a bottle method	[42]
N(n-Bu) ₃ Br, P(n-Bu) ₃ Br	MIL-101	Ship in a bottle method	[56]
AmPyI	ZIF-90	Ship in a bottle method	[57]
EMIMCl	UiO-67(Zr)	Capillary action method	[36]
EIMS	MIL-101	Capillary action method	[58]
EMI-TFSI	ZIF-8	Capillary action method	[41]
EIMS-HTFSI	MIL-101(Cr)	Capillary action method	[58]
EMI-TFSI	ZIF-8	Capillary action method	[26]
[EMIM][DCN], [EMIM][TCB]	MIL-100(Al)	Capillary action method	[59]

Notes: [HMIM]Br—1-hexyl-3-methylimidazolium bromide; [BMIM]Br—1-butyl-3-methylimidazolium bromide; [rmi]X—rmi=1-alkyl-3-methylimidazolium, r=ethyl or propyl, X=Cl, Br, or I (As a template agent); [EMIM][HBDC]—1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen bis(2-ethylhexyl) phosphate; [EMIM]₂[BDC]—1-ethyl-3-methylimidazolium bis(2-ethylhexyl) phosphate; [AMI]Br—1-allyl-3-methylimidazolium chloride; [BMI]Cl—1-butyl-3-methylimidazolium chloride; [BMIM]Otf—1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonate; [HEMIM][DCA]—1-hexyl-3-methylimidazolium dicyanamide; C₈H₁₅ClN₂—1-butyl-3-methylimidazolium chloride; [SO₃H-(CH₂)₃-HIM][HSO₄]—3-sulfonic acid propylimidazolium hydrogen sulfate; [BMIM]Cl—1-butyl-3-methylimidazolium chloride; [mim(CH₂)₃COOH]Cl—1-methyl-3-(3-carboxypropyl)imidazolium chloride; [OMIM]Br—1-octyl-3-methylimidazolium bromide; [BMIM][Tf₂N]—1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; [EMIM][Tf₂N]—1-ethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; [BMIM][BF₄]—1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; [DPP-NC₍₃₎bim][PMO]—Di(3,3'-dipyridyl)methane di(3-cyanomethyl)imidazolium phosphate; MBIAIL—Methylbenzimidazolium ionic liquid; BMIMOAc—1-butyl-3-methylimidazolium acetate; BAIL—Amine-based ionic liquid; N(n-Bu)₃Br—Tributylamine bromide; P(n-Bu)₃Br—Tributylphosphine bromide; AmPyI—1-aminopyridinium iodide; EMIMCl—1-ethyl-3-methylimidazolium chloride; EIMS—1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate; EMI-TFSI—1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; EIMS-HTFSI—1-ethyl-3-methylimidazolium bis(heptafluorobutylsulfonyl)imide; [EMIM][DCN]—1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide; [EMIM][TCB]—1-ethyl-3-methylimidazolium trichlorobenzene.

布和表面粗糙度等特性，膜的渗透性、选择性、机械强度等与膜的孔结构直接相关，改变制备条件与策略从而影响膜的气体分离性能。如在湿法相转化过程中，通过控制相转化过程，可以调节膜的孔径大小及分布，从而影响膜的分离性能。而 MMM 的共混法制备难点主要在于相容性问题、填料分布均匀性和稳定性问题。膜的制备过程中填料与高分子基质之间可能存在界面相容性、填料的团聚和制膜过程中的沉降，这会影响膜的稳

定性和性能。目前，针对上述问题研究人员主要采用：(1) 优化制备工艺，通过调整制备参数，如温度、压力、时间、退火后处理等，来优化 IL/MOF 填料的结构和性能，以及减少膜内填料团聚的情况；(2) 改进 IL/MOF 复合材料与聚合物支链的相互作用体系，提高分散性和界面相容性问题；(3) 通过引入功能性基团或小分子进行功能化修饰，可以赋予 MOF 新的功能，如增加吸附位点或提高界面相容性。

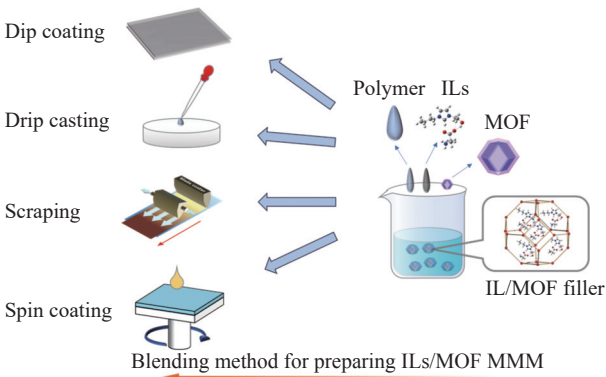


图 6 共混法制备三元混合基质膜 (MMM) 示意图

Fig. 6 Schematic diagram of preparation of ternary mixed matrix membrane (MMM) by blending method

2.3 其他方法

2.3.1 IL 修饰二元 MMM

这种方法基于制备的二元 MMM，通过特定的修饰策略将 IL 掺入其中。在后修饰步骤中，IL 分子借助极性溶剂扩散到膜中，并通过静电相互作用吸附在 MOF 表面。这种相互作用有助于密封 MMM 中的界面缺陷，由于 IL 能够填充空隙或增强填料和基材之间的相互作用以实现改善相容性方面的积极作用。Ahmad 等^[25]通过在 IL 的乙醇溶液中对 MMM 进行后浸渍，引入了 [BMIM][Ac] 作为 硅磷铝酸盐-34 (SAPO-34)/聚砜 (PSf) 不对称 MMM 的第 3 种成分。他们发现 IL 分子可以扩散到填料-聚合物界面以密封非选择性空隙，从而大大提高原始 MMM 的 CO₂/N₂ 选择性，与未改性的 MMM 相比，IL 改性的 SAPO-34(5wt%)/PSf 的 CO₂/N₂ 选择性显著增加 (>800%)。

2.3.2 IL 改性聚合物

在制造 MMM 之前，可以通过使用 IL 处理聚合物基质，以增强填料-聚合物界面的相容性。IL 能够改善聚合物的表面性质，从而促进填料在聚合物基质中的分散和结合。例如，在 Jomekian 等^[63]的研究中，使用 3-二正丁基-2-甲基咪唑氯化物 (DnBMCl) 对 Pebax 1657 颗粒进行了预改性。具体方法是将聚合物颗粒在与 ZIF-8 共混之前先与 IL/甲醇溶液在 70℃ 下搅拌，然后离心过滤并干燥 24 h。利用 FTIR 和 NMR 分析表明，Pebax 1657-DnBMCl 和 ZIF-8-DnBMCl 之间可能通过碳-碳键相互作用。这种相互作用增强了聚合物和 ZIF-8 之间的相容性，导致 IL 改性的 MMM 相比未改性的 MMM 具有更好的热稳定性。

在 MMM 制备方面也存在无法大规模制备，

以及规模化制膜时由于设备精度、布液方式和制膜环境等问题可能导致膜均匀性和稳定性差等难点，为了克服这些困难，研究人员采取了优化制备工艺、改进材料设计、探索新型材料的研究等方法^[64]。

3 三元 MMM 分离 CO₂ 的性能分析

在三元 MMM 中，MOF、IL 种类和气体成分是影响 CO₂ 去除效率的关键因素。在 MOF 的选择上，ZIF-8、挪威奥斯陆大学-66 (UiO-66) 和 MIL-101 等材料表现出较好的 CO₂ 吸附性能。IL 的选择如 [BMIM][Tf₂N]、[EMIM][Tf₂N] 等能够显著提高膜的渗透性和选择性。而聚合物基质如 PSf、Pebax 和固有微孔聚合物 (PIM-1) 为膜提供了必要的机械支撑和分离基础。表 2 汇总和对比了各类 IL/MOF 的三元 MMM 在 CO₂ 渗透性、CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 选择性方面的差异^[27, 30, 47, 54, 63, 65-70]。

3.1 MOF 的选择

MOF 由于其极高的表面积、可调节的孔径和通道尺寸以及可定制的功能化，成为用于各种分离应用的极具潜力的分子筛材料。尽管目前已经报道的 MOF 上万种，但只有极少数被证明是有效的 CO₂/H₂、CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 分离填料。这主要是由于气体分子具有相似的物理和化学性质，需要对 MOF 结构进行精确控制，以实现分离过程中最佳的分子筛分选择性和亲和力。常见的晶体如图 7 所示。

在过去 5 年中，如 x-UiO-66(x 官能团)、Cu-BTC、ZIFs、MIL-101 和 MIL-53 的高比表面积和可调控的孔道结构使其成为了 CO₂ 相关分离研究中最受关注的几种 MOF 填料。x-UiO-66 和 x-MIL-53 (如 NH₂-UiO-66 和 NH₂-MIL-53) 因其与 CO₂ 之间的有利相互作用，通过引入高度可调的官能团进一步增强 CO₂ 的捕获能力，其中 ZIF-8 凭借其高热稳定性、化学稳定性和理想的孔径 (~0.34 nm)，能够有效分离气体分子，允许目标分子 CO₂ 轻松通过，同时阻碍其他分子^[60]，使其成为目前气体分离混合基质膜中应用最广泛的 MOF 材料。尺寸是影响界面结构和气体分离性能的关键因素之一，尺寸过小的 MOF 可能存在结晶度不够、孔道结构不好、更容易团聚等问题，尺寸过大的 MOF 容易导致界面相容性差、出现界面缺陷进而导致选择性下降，并且容易在成膜固化过程中发生沉降等问题。

表 2 不同 IL/MOF 复合材料的制备方法和 MOF 纳米填料负载的聚合物基 MMM 的 CO₂ 捕获能力渗透性的比较、膜的 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 选择性

MOF	IL	Polymer	Preparation method	Filler content/%	CO ₂ permeability/ barrer	CO ₂ /CH ₄ selectivity	CO ₂ /N ₂ selectivity	Ref.
ZIF-8	[BMIM][Tf ₂ N]	Pebax 1657	Blending method	16.8%-18.3% IL in ZIF-8; 0%-25% composite	104.9	34	83.9	[27]
ZIF-8	[BMIM][Tf ₂ N]	PSf	Blending method	6	307	26	53	[27]
ZIF-8	[BMIM][Tf ₂ N]	Pebax	Blending method	5	80	21	58	[27]
ZIF-8	[BMIM][Tf ₂ N]	PSf	Pre-modified by ship in bottle method	Wide range	310	45.7	130	[30]
ZIF-8	[BMIM]Otf	PVIM/PI	Pre-modified by ship in bottle method		570	37.5	39	[30]
ZIF-8	[EMIM][DCA]	PSf		10%/30%	8.3	35.51	36.83	[65]
ZIF-8	[EMIM][TCM]	PSf	Blending method	(Composite—	10.05	56.29	60.43	[65]
ZIF-8	[EMIM][Tf ₂ N]	PSf		3%-30% IL)	7.36	85.3	64.25	[65]
ZIF-8	DnBMCl	Pebax 1657	Blending method	40% IL in Pebax—0%-32% filler	260	37	70	[63]
ZIF-8	[EMIM][BF ₄]	PIL	Wet	33% IL in PIL—	340	16.59	29.06	[66]
ZIF-8	[EMIM][Tf ₂ N]	P[vbim][Tf ₂ N]	impregnation	0%-25% filler	693.6	12.1	19.65	[66]
ZIF-8	[EMIM][B(CN) ₄]				1 062.4	12.34	24.2	[66]
ZIF-67	[BMIM][BF ₄]				1 300	17	27	[54]
ZIF-67	TSIL	PIM-1	Wet		9 971.3	7.6		[67]
ZIF-67	[EMIM][Tf ₂ N]	6FDA-durene	impregnation	10% ZIF-67/PIM-1	1 200	25	25	[54]
ZIF-67	[BMIM][Tf ₂ N]		Wet	5% IL in composite	900	28	27.5	[54]
ZIF-67	[BMIM][BF ₄]	PI	Pre-modified by ship in bottle method	20	1 250	24	25	[54]
HKUST-1/ Cu ₃ (BTC) ₂	[EMIM][BF ₄]	Matrimid 5218	Blending method	10	32.5	46.7	18.69	[68]
HKUST-1/ Cu ₃ (BTC) ₂	[EMIM]Otf	Matrimid 5218	Blending method	10	37.78	97	24.4	[68]
HKUST-1	[EMIM][Tf ₂ N]	PI	Pre-modified by ship in bottle method	10	1 101.6	29.3	27.1	[47]
NH ₂ -MIL-101(Cr)	[NH ₂ bim][Tf ₂ N]	PIM-1	Solvothermal synthesis	5	2 979	—	37	[69]
UiO-66	IL-ClO ₄	PU	Solvothermal synthesis	30	—	15.3	24.4	[70]
UiO-66	IL-ClO ₄	PU	Solvothermal synthesis	50	—	32.3	18.3	[70]

Notes: Pebax 1657—Poly (ether-block-amide) resin-1657; PSf—Polysulfone; PVIM—Poly(N-vinylimidazole); [EMIM][TCB]—1-ethyl-3-methylimidazolium 4-chlorobenzoate; PI—Polyimide; PIL—Poly(N-isopropylacrylamide); P[vbim][Tf₂N]—Poly(vinylimidazole) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; PIM-1—Prolyl isomerase of mammalian-1; 6FDA-durene—Hexafluoroisophthalic dianhydride-durene; Matrimid 5218—Polyamide-imide; PU—Polyurethane; 1 barrer=7.5×10⁻⁴ m/(s·Pa) at STP (Standard temperature and pressure).

另一方面，IL、聚合物分子链和 MOF 的有效结合可以优化膜的性能，如果 MOF 不能与离子液体、聚合物分子链形成良好的相互作用，复合材料可能会表现出不均匀性或相分离，其中与聚合物基体之间的界面相容性是一个关键问题。不良的相容性会导致膜的选择性下降和寿命缩短进而影响气体渗透性能。并且在作为 MMM 填料时，

一些 MOF 在被 IL 处理后也会造成 MOF 孔道结构的塌陷，例如 Da Silva 等^[71] 研究发现 Cu-BTC 不是适合于如 [BMIM][PF₆] 或 [BMIM][Tf₂N] 此类 IL 浸渍的载体。所以，MOF 的选择需综合考虑 MOF 晶体尺寸结构、结构稳定性、在聚合物基体中的分散性，以及其与 IL 和聚合物分子链的相互作用等因素。常见的 MOF 晶体结构如图 7 所示。

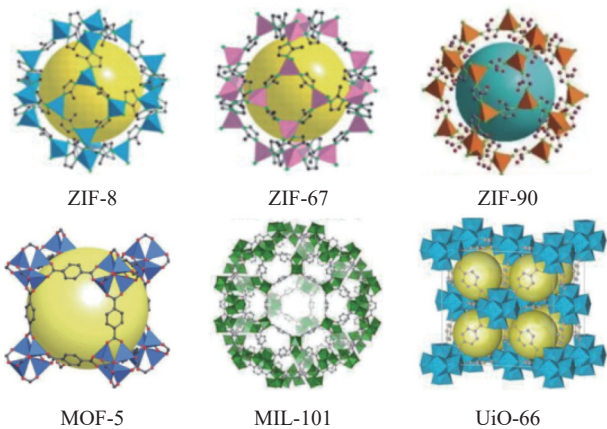


图 7 常见 MOF 晶体结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of common MOF crystal structures

Hao 等^[66]首先报道了用于天然气 CO₂ 捕集的室温 IL@ZIF-8 三元 MMM，将 1-乙烯基-3-丁基咪唑-双(三氟甲基磺酰基)咪酯(PIL)/1-乙基-3-甲基咪唑四氰硼酸盐(RTIL)混合 ZIF-8 得到的 MMM 体系(25.8wt% ZIF-8)，即 PIL/RTIL/ZIF-8，在 35℃ 和 350 kPa 下，CO₂ 通量为 90.64 MPa，CO₂/N₂ 选择性为 21。Ban 等^[30]则通过溶剂热合成将咪唑型离子液体 [BMIM][Tf₂N] 限制在 ZIF-8 的 SOD 笼中，与 PSf 结合制备的 MMM 实现了 CO₂ 渗透性和选择性的显著提高。Li 等^[61]进一步研究发现，将 Pebax@15wt%ZIF-8 混合物与 10wt% 的 [BMIM][Tf₂N] (测试范围为 5wt%~80wt%)^[60] 共混法制备的 MMM 表现出最高的 CO₂/N₂ 选择性，为 42.07。主要原因是 MOF 填料周围形成了 IL 涂层(作为密封剂)，从而改善了 Pebax@ZIF-8 的界面接触。

还有一种增强 ZIF-8 界面相互作用的方法是 IL 预改性聚合物，如 Jomekian 等^[63]合成了 DnBMCl 的 IL，并用于聚合物 Pebax 1657 表面的改性，随后将合成的 ZIF-8 颗粒引入 IL-Pebax 1657 的基体中制备 MMM。将 DnBMCl 掺入 Pebax 1657 溶液中可增强 Pebax 1657 与 ZIF-8 界面间的相互作用，从而在改性 MMM 的颗粒-聚合物界面上具有更好的相容性。DnBMCl 改性的 MMM 表现出优异的 CO₂/CH₄、CO₂/N₂ 选择性，用高摩尔比的 2-甲基咪唑 (MEIM)/Zn²⁺(8/1 和 32/1) 制备的 ZIF-8 所合成的 MMM 在低压 (2 kPa 和 400 kPa) 下甚至超过了 2008 年 Robeson 上限。

进一步地，为了提升 MOF 的孔径和比表面积，将 MOF 进行功能化处理。例如，Ma 等^[69]通过将任务特异性 IL (TSIL) 3-氨基-1-丙基苯并咪唑双三

氟甲磺酰亚胺盐 ([C₃NH₂bim][Tf₂N]) 负载在氨基改性的 NH₂-MIL-101(Cr) 上，与纯 PIM-1 膜相比，制备的 MMM 在 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性上均显著提高。分析得出 MOF 的不饱和金属位点充当路易斯酸位点并有效地锚定 TSIL，从而在孔中实现更好的分散，有效避免了 TSIL 的泄漏。

同时，有研究指出 UiO-66 作为填料具有高机械强度和化学稳定性，是 MMM 中 MOF 填料的很好选择。Yao 等^[70]对比了几种离子改性 UiO-66 基填料的 CO₂ 吸附性能，随后通过后合成方法制备了含 IL@UiO-66-ClO₄ 的化学交联 MMM。与纯聚氨酯膜相比，IL/MOF 的添加显著提高了 MMM 的 CO₂ 渗透性。当 IL@UiO-66-ClO₄ 纳米颗粒的含量从 30wt% 增加到 50wt% 时，CO₂ 的渗透性相比纯聚氨酯膜增加了 4.5 至 5.9 倍，CH₄ 渗透性增加了 1.1 倍，膜表现出优异的 CO₂/CH₄ 选择性(高达 18.3)。

此外，在其他的 MOF 方面，Lee 等^[72]将通过离子热合成法合成的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM][BF₄])CrO₃ 颗粒加入到聚氧化乙烯 (Polyethylene oxide, PEO) 中，CrO₃ 颗粒增加了 CO₂ 气体分子的溶解度。BMIM-BF₄ 的游离咪唑离子能够促进 CO₂ 的输运。不含 CrO₃ 颗粒的 PEO 膜的 CO₂ 渗透率和选择性分别为 11.0 barrer (1 barrer=7.5×10⁻⁴ m/(s·Pa) at STP (标准状况)) 和 6.5，而含 CrO₃ 颗粒的复合膜的最大 CO₂ 渗透率为 144 barrer，选择性为 30。

3.2 IL 的选择

在 IL 的选择方面，可以通过计算研究的方式先匹配 IL 与 MOF 的相容性和稳定性。例如，Rogers 等^[73]研究了几种常见 IL 加载到 IRMOF-1 和 IRMOF-10 中的稳定性情况。这些 IL 包括 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([BMIM][PF₆])、1-丁基-3-甲基咪唑溴化物 ([BMIM][Br])、[BMIM][Tf₂N]、1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺 ([BMIM][DCA]) 和 N-丁基吡啶四氟硼酸盐 ([BuPy][Tf₂N])。通过分子动力学 (MD) 模拟发现，所有这些 IL 的浸渍都会使等网状金属有机骨架 (Isorecticular metal-organic framework, IRMOF) 结构不稳定，并导致其晶体结构的变形坍塌。进一步的密度泛函理论 (DFT) 计算证实，IL 阴离子与 IRMOF 中的 Zn 原子之间的相互作用是导致框架崩溃的原因，从而得出 IRMOF 不适宜作为 IL 的主体材料的结论。

传统的离子液体按照阳离子结构不同包括咪唑类、吡咯盐类、吡啶盐类、铵盐类和氨基酸盐类等。常见离子液体分子式如图 8 所示。其中咪唑类 IL 在 CO_2 吸收研究中应用广泛, 表现出显著优势。首先, 咪唑类 IL 对 CO_2 具有极高的溶解度, 这主要源于其独特的化学结构和物理性质, 某些咪唑类 IL 在常温常压下即可高效吸收 CO_2 , 且吸收量较大^[74]。其次, 咪唑类 IL 的热稳定性和化学稳定性良好, 确保了在吸收 CO_2 过程中不易分解或失效。除此之外, 咪唑类 IL 具备高度的可设计性, 通过调整阳离子和阴离子的组合, 研究者可以根据具体需求设计出具有特定性能的 IL。例如, 通过引入不同的功能基团或调整阳离子的长度, 可以优化离子液体对 CO_2 的吸收能力和选择性^[75]。

Yao 等^[70]研究表明, 通过将咪唑基 IL 修饰的 UiO-66 纳米颗粒与异氰酸酯封端的聚氨酯 (Polyurethane) 低聚物在温和条件下进行后合成聚合, 可以构建一种双功能的坚固的化学交联的 MOF 基三元 MMM。IL 的添加在改善 MOF-聚合物界面的膜结构、提高 MOF 纳米颗粒在膜中的均匀性和相容性的同时, 显著提高了 CO_2 渗透性。

另外, Casado-Coterillo 等^[62]将乙酸盐基 IL 即 [EMIM][Ac](5wt%) 添加到壳聚糖 (CS)/ZIF-8 MMM 中。在 50°C 和 200 kPa 下, 含有 10wt% ZIF-8 和 5wt% IL@香港科技大学一号金属有机框架材料 (HKUST-1)/CS 膜的 MMM 获得了理想的 CO_2/N_2 选择性与最高的 CO_2 渗透率 (分别为 $(5\,413 \pm 191)$ barrer 和 11.5 以及 $(4\,754 \pm 1\,388)$ barrer 和 19.3)。在 ZIF-8 负载量为 35wt% 的情况下, 具有相似形态的 ZIF-8@Pebax 的 MMM 最大可达到 1 300 barrer 的 CO_2 渗透率, 并在 25°C 和 260 kPa 时的 CO_2/N_2 选择性为 32.3。这种透气性的增加是由于膜游离体积的增加, 而选择性的提高则是由于 IL 在 MMM 中作为填充剂, 提高了聚合物与填料的相容性。

在优化 MMM 以提升其 CO_2 分离选择性和渗透性方面, 阴离子的多样性同样起着关键作用。例如, Vu 等^[54]研究了含有不同阴离子的 IL 的影响, 比较了不同 IL@ZIF-67 ([BMIM][BF₄]₄@ZIF-67 和 [BMIM][Tf₂N]₄@ZIF-67) 掺入聚合物 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐-四甲基苯 (6FDA-durene) 中的效果。结果表明, 阴离子的 CO_2 溶解性显著影响了 MMM 的 CO_2 渗透性, 即 IL 改性的 ZIF-67 的 MMM

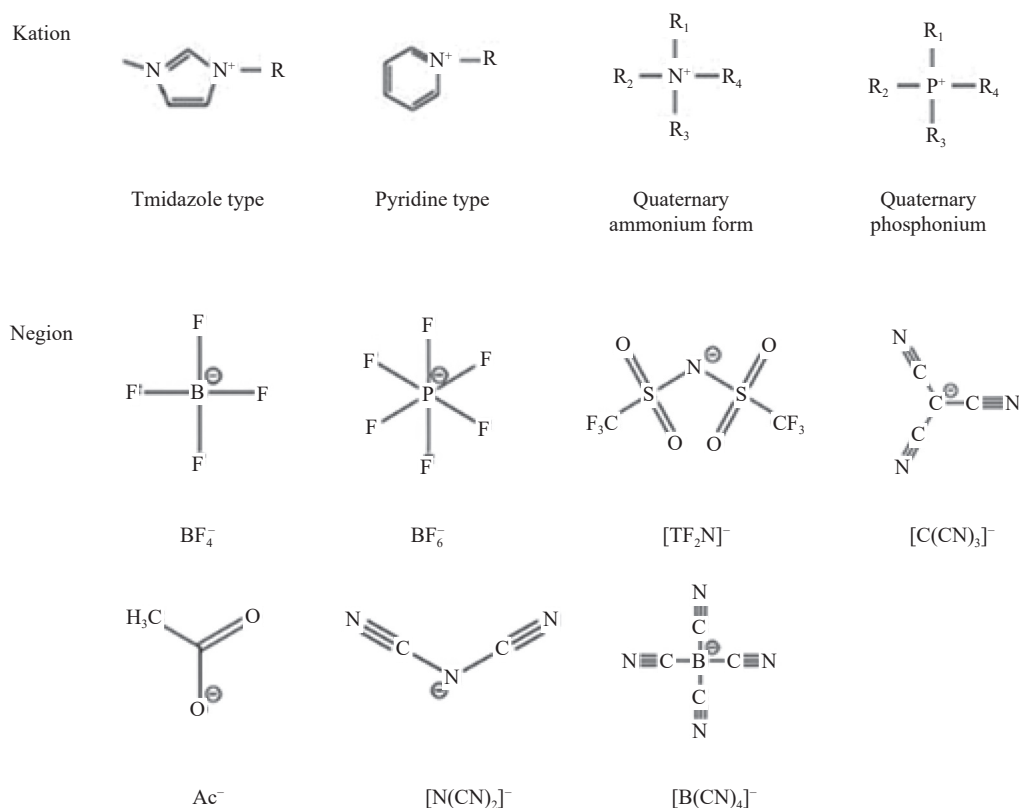


图 8 常见离子液体的分子式

Fig. 8 Molecular formulas of common ionic liquids

的气体分离性能的促进作用为 [BF₄]⁻>[Tf₂N]⁻。类似地，Hao 等^[66] 也对比了 [EMIM][BF₄]@ZIF-8、[EMIM][Tf₂N]@ZIF-8、[EMIM][B(CN)₄]@ZIF-8 的复合材料的气体渗透性，发现对于 CO₂ 渗透性的变化趋势为 [BF₄]⁻>[Tf₂N]⁻>[B(CN)₄]⁻。Ortiz-Albo 等^[65] 则系统地讨论了不同阴离子对 IL/ZIF-8 MMM 分离性能的影响，研究了 [EMIM][DCA]@ZIF-8、1-乙基-3-甲基咪唑对氯苯酚盐 ([EMIM][TCM])@ZIF-8 和 [EMIM][Tf₂N]@ZIF-8 在 PSf 中的低、高负荷 MMM 在 303.15 K 条件下的 CO₂ 和 CH₄ 纯气体渗

透试验，结果如图 9 所示。对于 CH₄ 渗透性的变化趋势为 [DCA]⁻<[TCM]⁻<[Tf₂N]⁻，与 CO₂ 的变化趋势相似，但方向相反。其中，[EMIM][Tf₂N]/ZIF-8 的 MMM 对 CO₂/CH₄ 的选择性为 85.30，为目前已知的 IL/MOF MMM 中最高选择性。此外，[EMIM][TCM]@ZIF-8 的 MMM 的 CO₂/N₂ 选择性达到 60.43。与纯 ZIF-8 MMM 相比，IL/MOF 的 MMM 的 CO₂ 渗透率有所提高。这种增强可能是由于聚合物基质的作用和界面上的 IL-MOF-聚合物的协同作用引起的。

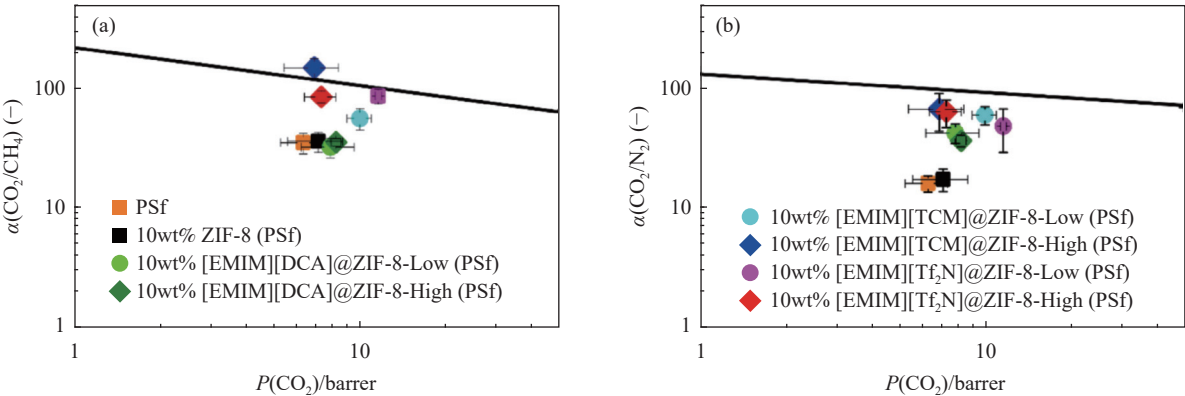


图 9 CO₂ 与 Robeson 上限 (2008 年) 相比，不同含量的 PSf 和几种固定 10wt% 填料的 MMM 在 303.15 K 时的纯气体渗透结果 (气体渗透速率 $P(\text{CO}_2)$): CO₂/CH₄ (a) 及 CO₂/N₂ (b) 理想的选择性 α ^[65]

Fig. 9 CO₂ vs. Robeson upper limit (2008) pure gas permeation results at 303.15 K for PSf with different contents and MMM of several fixed 10wt% fillers (Gas permeation rate $P(\text{CO}_2)$): Ideal selectivity α of CO₂/CH₄ (a) and CO₂/N₂ (b)^[65]

3.3 混合气体的影响

混合气体的组成是影响膜分离效率的关键因素之一，因此，进行二元气体渗透测试对于评估膜的实际性能并确定其是否适用于特定气体的分离至关重要。以往的 MMM 开发研究普遍表明，膜对混合气体的选择性通常低于对单一气体的选择性。这可能是由于气体混合物中分子间相互作用改变了单一气体的渗透行为。在气体分离过程中，常见的现象包括竞争吸附、浓差极化以及渗透剂诱导的塑化效应等。

尽管单一气体的选择性通常会高估膜的实际分离性能，但该参数在膜初步评估阶段仍具有重要参考价值。例如，Yasmeen 等^[76] 在研究中使用 IL 浸渍的 ZIF-67 作为 PSf 膜的填料，并将制备的 MMM 暴露于 1 000 kPa 压力下的二元 CO₂/CH₄ 混合气体 (50vol% CO₂/50vol% CH₄) 中。结果表明，与单一气体的选择性相比，膜对混合气体的选择性略有下降 (减少 7%)，他们发现由于气体分子间的竞争吸附效应，膜对混合气体的选择性通常较

低，并进一步指出，在二元气体的测试条件下，MMM 的渗透行为主要受到竞争吸附效应的影响，而非塑化效应。因为混合气体中的 CO₂ 分压约为 500 kPa，低于 PSf 膜发生塑化的临界压力，所以，在二元气体环境中，竞争吸附效应成为主导膜渗透行为的主要因素，而塑化效应的影响较小。Huang 等^[37] 在研究 Pebax/IL/GO 三元 MMM 的 CO₂/N₂ 分离过程中也得出了类似的结论。在 400 kPa 压力下通入 CO₂/N₂ 混合气体 (30vol%/70vol%) 时，CO₂ 和 N₂ 渗透率分别从 143 barrer 降至 118.6 barrer 和 1.80 barrer 降至 1.67 barrer，CO₂/N₂ 选择性从 79.4 下降至 71。尽管大多数 MMM 研究发现混合气体中的 CO₂ 选择性低于纯气体的选择性，Jomekian 等^[63] 的研究则报道了不同的结果。使用 Pebax 聚合物制备的 MMM 在混合气体条件下表现出更高的 CO₂ 选择性，N₂ 和 CH₄ 的渗透率均高于纯气体条件下的渗透率，CO₂/N₂ 选择性达到 37，CO₂/CH₄ 选择性达到 70。

Ban 等^[30] 通过原位溶剂热合成法将咪唑基离

子液体 [BMIM][Tf₂N] 限制在 ZIF-8 的 SOD 笼中, 并使用 PSf 作为聚合物基质, 发现在 IL@ZIF-8 的 MMM 中, CO₂ 的渗透性显著提升, 而 N₂ 渗透性基本保持不变。特别是, CO₂/N₂ 的理想选择性 (即单一气体渗透率之比) 显著增加至 53, 远高于未添加 IL 的 MMM。尽管 CH₄ 的渗透性几乎没有变化, 但 CO₂ 渗透性的显著提高使得 CO₂/CH₄ 的理想选择性提高到 26, 高于未用 IL 修饰的 MMM。在 600 kPa 的混合气体进料压力下, 膜的 CO₂/N₂ 选择性和 CO₂/CH₄ 选择性分别从 53 增加至 116.12 和 26 增加至 38.3。分析结果表明, IL 修饰的 ZIF-8 孔隙中存在挤出效应, 这种挤出效应发生在离子交换改性的 ZIF-8 分子筛的孔内, 相较于 CO₂, 较大的气体分子如 N₂ 和 CH₄ 在孔内的迁移率和吸附能力较低。

因此, 他们的研究成果为进一步探索三元 MMM 的设计提供了启示。通过综合考虑材料设计中的关键因素, 如 MOF 的类型、IL 的选择以及改性策略, 三元 MMM 有望在混合气体条件下依然表现出优异的分选性能。

4 结论与展望

混合基质膜 (MMM) 由于其分离效率高、投资成本低、占地面积小、易于放大、低能耗需求和连续操作的优点, 展示出比传统聚合物和无机膜技术更大的潜力。离子液体 (IL) 和金属有机骨架 (MOF) 因其可调特性和广泛的潜在用途, 是三元 MMM 中的理想填料。本文介绍了 MMM 中气体分离的传输机制和制备方法, 重点对 IL/MOF 复合材料的结构和制备工艺, 以及三元 MMM 的 CO₂ 分离性能的研究现状进行了综述。在今后的研究中可以从以下方面展开: (1) 可以应用分子动力学模拟、密度泛函理论计算、晶体结构建模等理论方法对 IL/MOF 的结构进行理论分析, 对 IL 在 MOF 和 MMM 中的界面特性进行研究; (2) MOF 在结构和组分上的高度可调节性和多样性等优势在三元 MMM 领域尚未得到充分体现, 未来可以以具体的分离体系为导向, 设计具有特定吸附位点和孔道结构的 MOF, 以提高膜材料的选择性和渗透性。同时, 可以通过引入不同的金属节点和有机配体, 以实现 MOF 性能的精细调控。此外, 结合离子液体的特性, 可以探索新的合成策略, 以制备出具有优异分离性能的 IL/MOF 复合膜材料; (3) 无机填料与聚合物的相容性差会导致

MMM 的分离效率和渗透性能下降, 因此需要选择合适的无机材料与聚合物共混, 控制温度、搅拌速度等操作参数, 或者开发新型制膜工艺, 以改善相容性问题。

参考文献:

- [1] HAN Y, YANG Y, HO W S W. Recent progress in the engineering of polymeric membranes for CO₂ capture from flue gas[J]. *Membranes (Basel)*, 2020, 10(11): 365.
- [2] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1-2): 390-400.
- [3] ADATOZ E, AVCI A K, KESKIN S. Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 152: 207-237.
- [4] QIU S, XUE M, ZHU G. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 6116-6140.
- [5] SIAGIAN U W R, RAKSAJATI A, HIMMA N F, et al. Membrane-based carbon capture technologies: Membrane gas separation vs. membrane contactor[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 67: 172-195.
- [6] CHUNG T S, JIANG L Y, LI Y, et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(4): 483-507.
- [7] 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]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123575.
- [8] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 869-932.
- [9] AN J, ROSI N L. Tuning MOF CO₂ adsorption properties via cation exchange[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(16): 5575-5579.
- [10] KRISHNA R, VAN BATEN J M. In silico screening of metal-organic frameworks in separation applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(22): 10593-10616.
- [11] KRISHNA R, VAN BATEN J M. In silico screening of zeolite membranes for CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 360(1-2): 323-333.
- [12] WANG Q, DAI Y, RUAN X, et al. ZIF-8 hollow nanotubes based mixed matrix membranes with high-speed gas transmission channel to promote CO₂/N₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 630: 119323.
- [13] 文桂林, 李莹, 张红星, 等. 离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 298-314.

- WEN Guilin, LI Ying, ZHANG Hongxing, et al. Research progress on preparation methods, theoretical calculation and application of ionic liquid/metal-organic matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 298-314(in Chinese).
- [14] PANDYA I, EL SEOUD O A, ASSIRI M A, et al. Ionic liquid/metal organic framework composites as a new class of materials for CO₂ capture: Present scenario and future perspective[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 395: 123907.
- [15] 赵亚梅, 曹婷婷, 丁思奇, 等. 基于离子液体修饰的金属有机骨架材料在 CO₂ 分离与转化方面的研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(9): 1633-1641.
- ZHAO Yamei, CAO Tingting, DING Siqi, et al. Research progress on CO₂ separation and conversion of metal-organic matrix materials modified by ionic liquids[J]. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(9): 1633-1641(in Chinese).
- [16] KOYUTURK B, ALTINTAS C, KINIK F P, et al. Improving gas separation performance of ZIF-8 by [BMIM][BF₄] incorporation: Interactions and their consequences on performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(19): 10370-10381.
- [17] 俞江南, 李康, 陈飞, 等. 面向 CO₂ 分离的混合基质膜研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(3): 74-83.
- YU Jiangnan, LI Kang, CHEN Fei, et al. Research progress of hybrid matrix membrane for CO₂ separation[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2023, 40(3): 74-83(in Chinese).
- [18] QIN Z, MA Y, WEI J, et al. Recent progress in ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(5): 831-858.
- [19] WIJMANS J G, BAKER R W. The solution-diffusion model: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 107(1): 1-21.
- [20] XU X, WANG J, ZHOU A, et al. High-efficiency CO₂ separation using hybrid LDH-polymer membranes[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3039.
- [21] KRISHNA R, VAN BATEN J M. A comparison of the CO₂ capture characteristics of zeolites and metal-organic frameworks[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 87: 120-126.
- [22] HOU Q, WU Y, ZHOU S, et al. Ultra-tuning of the aperture size in stiffened ZIF-8-Cm frameworks with mixed-linker strategy for enhanced CO₂/CH₄ separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(1): 327-331.
- [23] NIU Z, HE N, YAO Y, et al. Mixed matrix membranes for gas separations: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152912.
- [24] THORNTON A W, AHMED A, KANNAM S K, et al. Analytical diffusion mechanism model combining specular, Knudsen and surface diffusion[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 485: 1-9.
- [25] AHMAD N N R, LEO C P, MOHAMMAD A W, et al. Recent progress in the development of ionic liquid-based mixed matrix membrane for CO₂ separation: A review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(7): 9800-9830.
- [26] FUJIE K, YAMADA T, IKEDA R, et al. Introduction of an ionic liquid into the micropores of a metal-organic framework and its anomalous phase behavior[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(42): 11302-11305.
- [27] DAI Z, ANSALONI L, DENG L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review[J]. *Green Energy & Environment*, 2016, 1(2): 102-208.
- [28] KINIK F P, UZUN A, KESKIN S. Ionic liquid/metal-organic framework composites: From synthesis to applications[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(14): 2842-2863.
- [29] SOO X Y D, LEE J J C, WU W Y, et al. Advancements in CO₂ capture by absorption and adsorption: A comprehensive review[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2024, 81: 102727.
- [30] BAN Y, LI Z, LI Y, et al. Confinement of ionic liquids in nanocages: Tailoring the molecular sieving properties of ZIF-8 for membrane-based CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(51): 15483-15487.
- [31] KATAYAMA Y, BENTZ K C, COHEN S M. Defect-free MOF-based mixed-matrix membranes obtained by corona cross-linking[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 13029-13037.
- [32] LIU C, ZHANG G, ZHAO C, et al. MOFs synthesized by the ionothermal method addressing the leaching problem of IL-polymer composite membranes[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(91): 14121-14124.
- [33] YANG H M, SONG X L, YANG T L, et al. Electrochemical synthesis of flower shaped morphology MOFs in an ionic liquid system and their electrocatalytic application to the hydrogen evolution reaction[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(30): 15720-15726.
- [34] 顾金盼, 李蔷薇, 王茹洁. 离子液体浸渍 ZIF-67 捕获 CO₂ 的实验研究 [J]. *化学工程与技术*, 2022, 12(3): 234-239.
- GU Jinpan, LI Qiangwei, WANG Rujie. Experimental study on CO₂ capture by impregnating ZIF-67 with ionic liquid[J]. *Hans Journal of Chemical Engineering and Technology*, 2022, 12(3): 234-239(in Chinese).
- [35] LUO Q X, SONG X D, JI M, et al. Molecular-size and shape-selective Knoevenagel condensation over microporous Cu₃(BTC)₂ immobilized amino-functionalized basic ionic

- liquid catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 478: 81-90.
- [36] CHEN H, HAN S Y, LIU R H, et al. High conductive, long-term durable, anhydrous proton conductive solid-state electrolyte based on a metal-organic framework impregnated with binary ionic liquids: Synthesis, characteristic and effect of anion[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 376: 168-176.
- [37] HUANG R, GUO X, MA S, et al. Novel phosphorus-nitrogen-containing ionic liquid modified metal-organic framework as an effective flame retardant for epoxy resin[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 108.
- [38] MOHAMEDALI M, IBRAHIM H, HENNI A. Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 817-828.
- [39] HUSSAIN S, DONG H, ZHANG Y, et al. Impregnation of 1-n-butyl-3-methylimidazolium dicyanide [BMIM][DCA] into ZIF-8 as a versatile sorbent for efficient and selective separation of CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(1): 706-715.
- [40] CHONG S Y, WANG T T, CHENG L C, et al. Metal-organic framework MIL-101-NH₂-supported acetate-based butyl-imidazolium ionic liquid as a highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 3-aryl-2-oxazolidinones[J]. *Langmuir*, 2018, 35(2): 495-503.
- [41] FUJIE K, OTSUBO K, IKEDA R, et al. Low temperature ionic conductor: Ionic liquid incorporated within a metal-organic framework[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(7): 4306-4310.
- [42] LUO Q X, JI M, LU M H, et al. Organic electron-rich N-heterocyclic compound as a chemical bridge: Building a Brønsted acidic ionic liquid confined in MIL-101 nanocages[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(22): 6530-6534.
- [43] XU L, KWON Y U, DE CASTRO B, et al. Novel Mn(II)-based metal-organic frameworks isolated in ionic liquids[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(3): 1260-1266.
- [44] ERMER M, MEHLER J, KRIESTEN M, et al. Synthesis of the novel MOF hcp UiO-66 employing ionic liquids as a linker precursor[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(41): 14426-14430.
- [45] XU L, LIU B, LIU S X, et al. The influence of 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids on a series of cobalt-1,4-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks[J]. *Crystal Engineering Communications*, 2014, 16(46): 10649-10657.
- [46] ZHANG Z H, LIU B, XU L, et al. Combination effect of ionic liquid components on the structure and properties in 1,4-benzenedicarboxylate based zinc metal-organic frameworks[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(41): 17980-17989.
- [47] LIN R, GE L, DIAO H, et al. Ionic liquids as the MOFs/polymer interfacial binder for efficient membrane separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 32041-32049.
- [48] ZEESHAN M, NOZARI V, YAGCI M B, et al. Core-shell type ionic liquid/metal organic framework composite: An exceptionally high CO₂/CH₄ selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(32): 10113-10116.
- [49] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Ionic liquids supported on metal-organic frameworks: Remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 20(2): 376-380.
- [50] WAN H, CHEN C, WU Z, et al. Encapsulation of heteropolyanion-based ionic liquid within the metal-organic framework MIL-100(Fe) for biodiesel production[J]. *ChemCatChem*, 2014, 7(3): 441-449.
- [51] BAHADORI M, TANGESTANINEJAD S, BERTMER M, et al. Task-specific ionic liquid functionalized-MIL-101(Cr) as a heterogeneous and efficient catalyst for the cycloaddition of CO₂ with epoxides under solvent free conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 3962-3973.
- [52] QI Z, QIU T, WANG H, et al. Synthesis of ionic-liquid-functionalized UiO-66 framework by post-synthetic ligand exchange for the ultra-deep desulfurization[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117336.
- [53] JIN M, NIU Q, LIU G, et al. Encapsulation of ionic liquids into POMs-based metal-organic frameworks: Screening of POMs-ILs@MOF catalysts for efficient cycloolefins epoxidation[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(19): 8199-8210.
- [54] VU M T, LIN R, DIAO H, et al. Effect of ionic liquids (ILs) on MOFs/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117157.
- [55] HAN M, LI Y, GU Z, et al. Immobilization of thiol-functionalized ionic liquids onto the surface of MIL-101(Cr) frameworks by S-Cr coordination bond for biodiesel production[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 553: 593-600.
- [56] MA D, LI B, LIU K, et al. Bifunctional MOF heterogeneous catalysts based on the synergy of dual functional sites for efficient conversion of CO₂ under mild and co-catalyst free conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23136-23142.
- [57] THARUN J, BHIN K M, ROSHAN R, et al. Ionic liquid

- tethered post functionalized ZIF-90 framework for the cycloaddition of propylene oxide and CO₂ [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2479-2487.
- [58] SUN X L, DENG W H, CHEN H, et al. A metal-organic framework impregnated with a binary ionic liquid for safe proton conduction above 100 °C [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 23(6): 1248-1252.
- [59] ALJAZ A, AKITA T, YANG H, et al. From ionic-liquid@metal-organic framework composites to heteroatom-decorated large-surface area carbons: Superior CO₂ and H₂ uptake [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(49): 6498-6501.
- [60] LI J R, KUPPLER R J, ZHOU H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1477-1504.
- [61] LI M D, ZHANG X P, ZENG S J, et al. Pebax-based composite membranes with high gas transport properties enhanced by ionic liquids for CO₂ separation [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(11): 6422-6431.
- [62] CASADO-COTERILLO C, FERNÁNDEZ-BARQUÍN A, ZORNOZA B, et al. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 5(124): 102350-102361.
- [63] JOMEKIAN A, BAZOYAR B, BEHBAHANI R M, et al. Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO₂ from CH₄, N₂ and H₂ [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 652-662.
- [64] 时飞, 李奕帆. 混合基质膜在碳捕集领域的研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2453-2462.
- SHI Fei, LI Yifan. Research progress of mixed matrix membranes in carbon capture [J]. *Advances in Chemical Industry*, 2019, 39(6): 2453-2462(in Chinese).
- [65] ORTIZ-ALBO P, FERREIRA T J, MARTINS C F, et al. Impact of ionic liquid structure and loading on gas sorption and permeation for ZIF-8-based composites and mixed matrix membranes [J]. *Membranes*, 2021, 12(1): 13.
- [66] HAO L, LI P, YANG T, et al. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 436: 221-231.
- [67] HAN J, BAI L, JIANG H, et al. Task-specific ionic liquids tuning ZIF-67/PIM-1 mixed matrix membranes for efficient CO₂ separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 60(1): 593-603.
- [68] MONTEIRO B, NABAIS A, CASIMIRO M, et al. Impact on CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation performance using Cu-BTC with supported ionic liquids-based mixed matrix membranes [J]. *Membranes*, 2018, 8(4): 93.
- [69] MA J, YING Y, GUO X, et al. Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal-organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO₂ separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7281-7288.
- [70] YAO B J, DING L G, LI F, et al. Chemically cross-linked MOF membrane generated from imidazolium-based ionic liquid-decorated UiO-66 type NMOF and its application toward CO₂ Separation and Conversion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38919-38930.
- [71] DA SILVA F W M, MAGALHAES G M, JARDIM E O, et al. CO₂ adsorption on ionic liquid-modified Cu-BTC: Experimental and simulation study [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2015, 33(2): 223-242.
- [72] LEE W G, KANG S W. Highly selective poly(ethylene oxide)/ionic liquid electrolyte membranes containing CrO₃ for CO₂/N₂ separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 312-327.
- [73] ROGERS R D, SEDDON K R. Ionic liquids—Solvents of the future? [J]. *Science*, 2003, 302(5646): 792-793.
- [74] 李孟盈, 吕春捷, 徐立华, 等. 离子液体-醇胺水溶液捕集 CO₂ 研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 70-74.
- LI Mengying, LYU Chunjie, XU Lihua, et al. Research progress of CO₂ capture in ionic liquid-alcohol amine aqueous solution [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(2): 70-74(in Chinese).
- [75] 王雪莉, 杨卫亚, 张会成, 等. MOF 基混合基质膜界面改性方法及其气体分离性能 [J]. *化工进展*, 2025, 44(2): 928-940.
- WANG Xueli, YANG Weiya, ZHANG Huicheng, et al. Interfacial modification of MOF-based hybrid matrix membrane and its gas separation performance [J]. *Chemical Industry Progress*, 2025, 44(2): 928-940(in Chinese).
- [76] YASMEEN I, ILYAS A, SHAMAIR Z, et al. Synergistic effects of highly selective ionic liquid confined in nanocages: Exploiting the three component mixed matrix membranes for CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2020, 155: 123-132.