

ZIF-76-mbIm 膜的制备及其 CO₂ 分离研究

毛海悦, 金花, 李砚硕*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用二次生长法在 α -Al₂O₃ 载体上制备 ZIF-76-mbIm 膜, 从纳米晶种的制备、晶种层厚度的优化以及二次生长条件优化 3 个方面进行调控以制备连续致密的 ZIF-76-mbIm 膜, 并使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)对 ZIF-76-mbIm 膜进行修饰, 提高膜的机械强度. 使用 X 射线衍射、扫描电子显微镜对膜的形貌结构进行表征, 通过 Wicke-Kallenbach 方法测试所得 ZIF-76-mbIm 膜对 CO₂/N₂ 二元混合物的分离性能. 结果表明: 经 PDMS 修饰的 ZIF-76-mbIm 膜对 CO₂/N₂ 的分离系数可达 15.53, 对应 CO₂ 的渗透率为 $7.98 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$.

关键词: 金属-有机骨架; ZIF-76-mbIm 膜; 二次生长; 气体分离

中图分类号: TB3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 02-0105-08

金属-有机骨架(Metal-organic Frameworks, MOFs)材料是由金属离子与有机配体配位连接, 具有周期性网络结构的开放式多孔材料. 得益于金属离子和有机配体的多样性, 现已有近 100 000 种 MOFs 材料被报道^[1]. MOFs 材料具有极高的孔隙率和比表面积、规整且有可调的孔道结构及丰富的化学环境, 使其在药物传输^[2-3]、催化^[4-5]、吸附^[6-7]和分离^[8-9]领域展现出潜在的应用前景, 尤其作为一种膜材料, 通过组装形成 MOF 膜可用于气体分离^[10].

MOF 膜发展至今, 其合成及应用研究已取得重大进展. Ma 等^[11]通过快速热沉积法在 α -Al₂O₃ 多孔载体上制备了 ZIF-8 膜, 对 C₃H₆/C₃H₈ 分离表现出优异的分子筛分能力. Hara 等^[12]通过反扩散法在多孔氧化铝管上制得了适用于 CO₂/CH₄ 分离的 HKUST-1 膜. 此外, 研究人员还开发了包括原位晶化法^[13-14]、二次生长法^[15-16]、层层组合法^[17-18]在内的多种 MOF 膜合成方法. 其中, 二次生长法是目前制备 MOF 膜的首选方法^[19]. 二次生长法通过在载体表面预涂晶种的方式, 不仅能克服膜合成过程中的成核瓶颈, 大大降低成核难度, 还能将晶体的成核和生长过程分离, 使膜的致密程度不再完全依赖于液相环境下的晶粒生长, 通过对晶

种层结构和二次生长参数进行调控, 更容易制备得到连续致密的 MOF 膜. Li 等^[20]通过微波辅助-二次生长法制得 ZIF-7 膜, 用于 H₂/CO₂、H₂/CH₄ 等混合体系的分离. Pan 等^[21]通过二次生长法制备的 ZIF-8 膜, 对多种 C₃H₆/C₃H₈ 二元混合物表现出优异的分离性能, 分离系数最高可达 50.

ZIF-76-mbIm 是由 Zn²⁺ 离子和咪唑及 5-甲基苯并咪唑配位而成的三维骨架材料, 呈林德 A 型(LTA)拓扑结构. 因具有较大的孔径和比表面积, 被认为是一种用于吸附和分离的理想材料^[22-23]. 据报道^[24], ZIF-76-mbIm 能可逆吸附质量分数为 10% 的 CO₂, 并实现对混合气体组分的吸附分离^[22].

本文通过二次生长法制备 ZIF-76-mbIm 膜, 系统考察了 ZIF-76-mbIm 纳米晶种的最优制备条件、二次生长液组成及反应温度对膜致密度的影响, 并使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)对合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜进行修饰, 测试其对 CO₂/N₂ 二元混合物的分离性能.

1 实验试剂与方法

1.1 实验试剂

六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O, 99%)、咪唑

收稿日期: 2021-05-26.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21808113).

第一作者: 毛海悦(1996-), 男, 浙江杭州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 气体分离. E-mail: 278477537@qq.com

*通信作者: 李砚硕(1978-), 男, 河南郑州人, 教授, 主要研究方向: 先进分离材料. E-mail: liyanshuo@nbu.edu.cn

(Im, $\geq 99\%$)和聚乙烯亚胺(PEI, 质量分数为50%水溶液)购于上海西格玛奥德里奇贸易有限公司; 5-甲基苯并咪唑(5-mbIm, 98%)购于上海阿拉丁生物试剂有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、片状氢氧化钠固体和异辛烷均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; N,N-二乙基甲酰胺(DEF, 99%)购于上海麦克林生化科技有限公司; 聚二甲基硅氧烷(DC184)购于道康宁(上海)有限公司. 所有实验用试剂均在购买后直接使用. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体片(直径18 mm, 厚度1.0 mm, 顶层70 nm的氧化铝纳米颗粒堆积而成的过渡层)购于德国弗劳恩霍夫陶瓷技术和系统研究所.

1.2 二次生长法制备 ZIF-76-mbIm 膜

1.2.1 ZIF-76-mbIm 纳米晶种的制备

采用溶剂热法制备 ZIF-76-mbIm 晶种. 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 1.68×10^{-3} mol)、Im (0.24 g, 3.53×10^{-3} mol)、5-mbIm (0.23 g, 1.74×10^{-3} mol)、DMF (16.5 mL)和 DEF (11.5 mL)混合搅拌均匀, 待溶液中所有固体溶解后, 再加入 0.64 mL 的 NaOH 溶液($2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)继续搅拌 5 min, 然后将混合均匀的前驱液转移至反应釜中, 在 90°C 条件下加热 20 min. 反应结束后通过离心收集粉体, 并用乙醇洗涤 3 次, 最终产物分散在乙醇中备用.

1.2.2 ZIF-76-mbIm 晶种液及晶种层的制备

晶种液的制备: 将 ZIF-76-mbIm 晶粒的乙醇分散液稀释至适当浓度, 并添加适量的 PEI (质量分数为 50%水溶液), 配制成晶种浓度和 PEI 浓度一致的 ZIF-76-mbIm 晶种液. 所得晶种液进一步在超声辅助下搅拌, 以获得晶种分散均匀的晶种液.

晶种层的制备: 采用提拉法制备 ZIF-76-mbIm 晶种层. 将干净的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体片竖直放入事先超声分散的晶种液中, 浸泡 15 s 后竖直取出放在滤纸上自然晾干至载体表面无明显溶液, 最后置于 80°C 烘箱中干燥.

1.2.3 二次生长

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Im、5-mbIm、DMF 和 DEF 按一定摩尔比混合, 剧烈搅拌以获得分散均匀的澄清二次生长液. 将预涂 ZIF-76-mbIm 晶种的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体片固定在自制的载体架上, 垂直放入装有二次生长液的反应釜中, 密封并置于鼓风烘箱中反应. 反应结束后将膜取出, 用 DMF 清洗数

次, 再水平置于滤纸上室温晾干.

1.2.4 ZIF-76-mbIm 膜的后修饰

使用 PDMS 溶液对二次生长得到的 ZIF-76-mbIm 膜进行修饰. PDMS 溶液的配制: 取适量异辛烷于玻璃瓶中, 按顺序加入 PDMS 和固化剂, 室温条件下搅拌 1 h (溶液中各物质的质量比为 $M_{\text{异辛烷}}:M_{\text{PDMS}}:M_{\text{固化剂}} = 90:10:1$).

ZIF-76-mbIm 膜后修饰: 采用滴涂法对合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜进行修饰. 用移液枪取 PDMS 溶液 150 μL , 缓慢滴加到水平放置的 ZIF-76-mbIm 膜表面, 然后在 90°C 鼓风烘箱中干燥过夜.

1.3 表征及测试

X-射线衍射分析(XRD): 采用德国布鲁克 D8 Advance X-射线衍射仪, 对合成得到的 ZIF-76-mbIm 晶种以及制备得到的 ZIF-76-mbIm 膜进行表征, 分析确定样品的晶体结构. 在 XRD 测试中, 采用 Cu K α 射线, 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度 2θ 为 $5^\circ \sim 30^\circ$.

扫描电子显微镜(SEM): 采用美国 FEI 的 Nova Nano SEM 450 超高分辨率扫描电子显微镜和国产 Coxem EM-30 Plus 台式扫描电镜, 观察合成所得 ZIF-76-mbIm 晶种的尺寸、晶种层厚度、致密程度以及 ZIF-76-mbIm 膜的表面和截面形貌.

气体分离性能测试: 采用 Wicke-Kallenbach 法对合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜进行气体分离性能测试, 主要考察膜对不同气体的渗透率(渗透通量)和分离选择性(分离系数). 将制备得到的 ZIF-76-mbIm 膜密封在自制的膜组件中, 膜的上游侧(原料侧)通入原料气, 膜的下游侧(渗透侧)通入吹扫气, 利用吹扫气将透过膜的原料气带入气相色谱进行浓度分析. 吹扫气的存在可以让下游侧的原料气的浓度始终保持在较低水平, 利用原料气在膜的上下游的压力差作为驱动力实现气体分离(图 1).

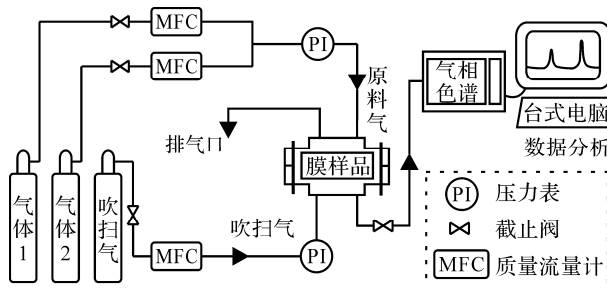


图 1 气体分离装置示意图

双组分(CO₂/N₂)气体性能测试: 在测试过程中使用质量流量计控制膜上游侧通入的 CO₂ 和 N₂ 的流速一致(各 20 mL·min⁻¹), 以实现原料气体积比为 1:1 进气; 在膜的下游侧通入氮气作为吹扫气, 同样使用质量流量计控制氮气的流速为 25 mL·min⁻¹. 膜的渗透率和分离系数的计算公式为:

$$P_i = \frac{N_i}{A\Delta P_i},$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j},$$

式中: P_i 为组分 i 的渗透率, mol·(m²·s·Pa)⁻¹; N_i 为组分 i 的渗透速率, mol·s⁻¹; A 为有效膜面积, m²; ΔP_i 为组分 i 在膜上下游侧的分压差, Pa; $\alpha_{i/j}$ 为分离系

数; y_i / y_j 和 x_i / x_j 分别是组分 i/j 在原料侧和渗透侧的摩尔分数.

2 结果与讨论

2.1 ZIF-76-mbIm 纳米晶种的制备

对于二次生长法, 晶种形貌和尺寸对膜的制备过程和膜的致密程度有显著影响, 形貌和尺寸均一的纳米粒子是最理想的晶种.

有研究表明^[22], 反应所得的 ZIF-76-mbIm 晶体尺寸与反应时间成正相关, 且碱性环境(加入 NaOH)可以抑制 ZIF-76-mbIm 晶体的生长. 图 2 给出了不同条件合成得到的 ZIF-76-mbIm 晶体的 SEM 图和部分晶体的 XRD 图, 对应的反应条件见表 1.

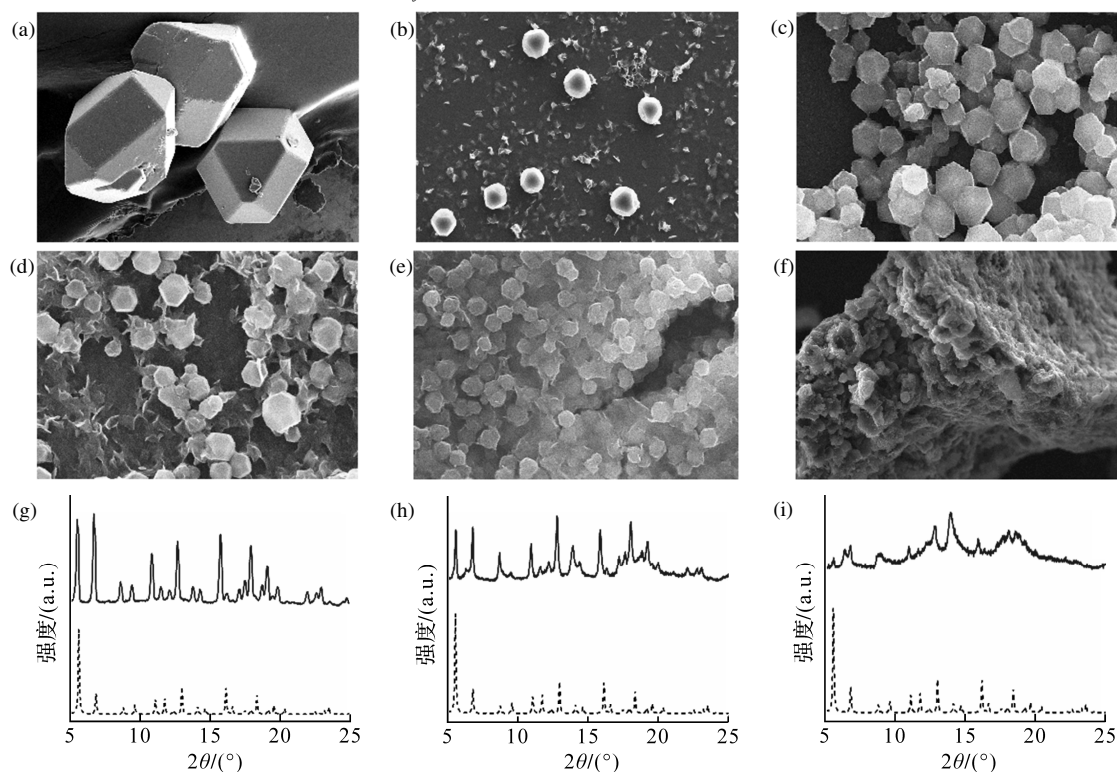


图 2 不同条件合成所得 ZIF-76-mbIm 晶种的 SEM 图和部分晶种 XRD 图

表 1 ZIF-76-mbIm 晶种的优化合成实验结果

编号	NaOH/mL	Im/g	5-mbIm/g	DMF/mL	DEF/mL	反应时间	晶体尺寸
S1(对应图 2(a))	0	0.24	0.23	16.5	11.5	3 d	约 50 μm
S2(对应图 2(b))	0.32	0.24	0.23	16.5	11.5	4 d	约 18 μm
S3(对应图 2(c))	0.32	0.24	0.23	16.5	11.5	5 h	约 2.5 μm
S4(对应图 2(d))	0.32	0.24	0.23	16.5	11.5	20 min	约 1.5 μm
S5(对应图 2(e))	0.64	0.24	0.23	16.5	11.5	20 min	约 900 nm
S6(对应图 2(f))	1.30	0.24	0.23	16.5	11.5	20 min	团聚

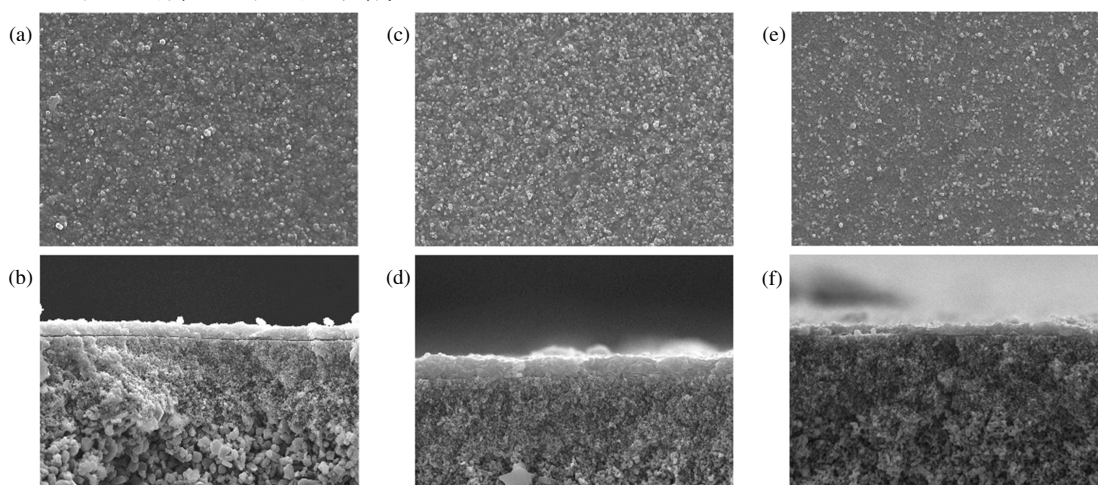
注: 反应中 Zn(NO₃)₂·6H₂O 使用量均为 0.50 g; 反应温度均为 90 °C.

由图 2(a)、图 2(b)和图 2(g)可以发现, 加入适量的 NaOH 可显著减小晶体的尺寸, 且晶体的结晶度非常高; 对比图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)可以看到, 晶体尺寸随着反应时间的缩短而减小, 最小的 ZIF-76-mbIm 晶体仅为 $1.5\ \mu\text{m}$ (S4). 尽管 S4 的晶体尺寸相较于 S1 晶体尺寸要小很多, 但仍未达到纳米级, 并非最理想的晶种尺寸. 此时的反应时间已缩短至 20 min, 继续缩短反应时间无实际意义, 因此尝试通过增加反应液中 NaOH 的添加量来减小晶体尺寸. 当 NaOH 的使用量为 0.64 mL 时(S5), 合成的 ZIF-76-mbIm 晶体的 SEM 和 XRD 如图 2(e)和图 2(h)所示, 晶体尺寸均一旦达到纳米级(约 900 nm), 同时表现出较高的结晶度, 适合作为二次生长的晶种(图 2(f)). 进一步增加 NaOH 使用量至 1.3 mL, 合成所得的晶体存在严重的团聚现象, 难以观察到明显的晶界结构. 此外, 从该晶体的 XRD 图(图 2(i))可发现, 其衍射峰强度非常弱, 表明该晶体的结晶度非常低.

2.2 ZIF-76-mbIm 晶种层的调控

晶种层的连续性和均匀性直接影响膜的微观形貌和致密程度, 同时晶种层不宜太厚, 否则晶种层易在干燥过程中由于受力不均而产生微裂痕^[25]. 本研究晶种层的制备采用常规且有效的提拉法^[26], 在晶种层的制备过程中, 晶种和载体之间的相互作用力十分重要, 通过向晶种液中加入 PEI 可以有效增强晶种和载体之间的连接强度^[16].

图 3 分别为使用晶种质量分数为 2.00%、1.20% 和 0.85% 晶种液制得的晶种层的表截面 SEM 图.



(a)和(b)质量分数为 2.00%; (c)和(d)质量分数为 1.20%; (e)和(f)质量分数为 0.85%.

图 3 不同晶种浓度制备的 ZIF-76-mbIm 晶种层的表截面 SEM 图

从图 3 可看到, 以提拉法制备得到的晶种层均连续且致密, 同时晶种层的厚度随着晶种质量分数的下降而逐渐变薄, 分别为 3.5、2.5、 $1.3\ \mu\text{m}$. 其中, 以晶种质量分数为 0.85% 的晶种液制备得到的晶种层厚度近似于由单层 ZIF-76-mbIm 纳米晶粒堆积而成的晶种层厚度, 表明该条件制备得到的晶种层适合用于后续的二次生长.

2.3 二次生长条件优化及膜的后修饰

二次生长过程是二次生长法制备 MOF 膜的核心和关键. 反应温度、反应时间和反应液的组成均可显著影响二次生长过程. 表 2 给出了本研究进行二次生长实验所有条件合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜(按反应编号命名为 M-x, 如反应 1 制得的膜命名为 M-1), 且在清洗后置于室温条件下晾干, 避免加热过程对膜的致密性产生影响^[27].

表 2 二次生长条件

反应编号	Zn ²⁺ /g	Im/g	5-mbIm/g	DMF/mL	DEF/mL	反应温度/℃	反应时间/h	膜编号
1	0.31	0.31	0.31	23.6	16.4	90	12	M-1
2	0.31	0.31	0.31	23.6	16.4	90	24	M-2
3	0.13	0.13	0.13	23.6	16.4	70	18	M-3
4	0.13	0.13	0.13	23.6	16.4	90	18	M-4
5	0.13	0.13	0.13	23.6	16.4	110	18	M-5
6	0.13	0.13	0.13	23.6	16.4	110	30	M-6
7	0.10	0.10	0.10	23.6	16.4	110	18	M-7
8	0.10	0.10	0.10	40.0	0	110	18	M-8

反应 1 和反应 2 对比可考察在高反应物浓度下, 反应时间对二次生长的影响; 反应 3~5 对比可考察

低反应物浓度下, 反应温度对二次生长的影响; 反应 5 和反应 6 对比可考察在低反应物浓度下, 反应时间对二次生长的影响; 反应 5 和反应 7 对比可考察二次生长液中反应物浓度对二次生长的影响; 反应 7 和反应 8 考察了溶剂种类对二次生长的影响, 其中反应 8 仅使用 DMF 作为反应溶剂. 各条件合成所得 ZIF-76-mblm 膜通过测试其对 CO₂/N₂ 的分离性能, 来评估膜的致密性. 在反应 1 和反应 2 中, 所用二次生长液中各反应物的摩尔比为 $C_{Zn^{2+}}:C_{\text{咪唑}}:C_{5\text{-甲基苯并咪唑}}:C_{DMF}:C_{DEF}=1:4.37:2.25:289:141$, 该反应配比基于文献[24]的 ZIF-76-mblm 晶体的合成. 为了观察膜的最初形貌, 将合成所得 ZIF-76-mblm 膜直接用于电镜表征(图 4), 未进行气体分离性能的测试.

对比图 4(a)和图 4(c)给出的 M-1 和 M-2 的表面电镜图可以看到, M-1 的表面存在很多裂缝, M-2 表面裂缝数量较少, 但存在明显的凹陷或凸起区域. 这是因为 M-1 的二次生长时间较短, 晶体生长有限, 晶体之间未完全交联共生, 故膜表面存在许多裂缝. M-2 的表面凹凸不平是因为二次生长时间过长, ZIF-76-mblm 晶体之间为了争夺生长空间而导致非同一水平面生长. 图 4(d)观察到的 MOF 层与载体分离的现象进一步证实了上述结论. 对比图 4(b)和图 4(d)发现, M-2 的膜厚(10.6 μm)显著大于 M-1(5.9 μm), 这与晶种调控实验中观察到的晶体尺寸和反应时间之间成正比的规律相符.

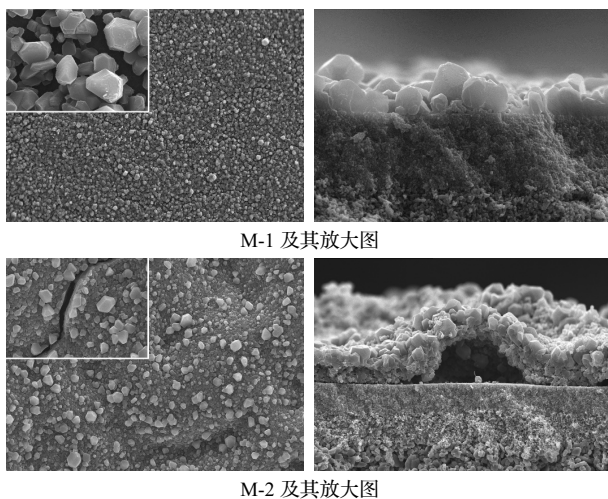


图 4 膜表截面及其裂缝放大 SEM 图

综上所述, 当二次生长时间过短, 晶体之间未能很好地交联易产生裂缝; 相对当二次生长时间

过长, 晶体之间为了争夺生长空间而倾向于在非同一水平面上生长. 因此, 在后续的二次生长调控实验中, 反应时间设定为 18 h.

此外, 在 M-1 和 M-2 的反应液中存在大量的 ZIF-76-mblm 晶体, 表明二次生长中有大量的反应物用于 ZIF-76-mblm 晶体在液相的成核和生长. 因此, 在反应 3~5 中, 同比例降低了二次生长液中各反应物的浓度($C_{Zn^{2+}}:C_{\text{咪唑}}:C_{5\text{-甲基苯并咪唑}}:C_{DMF}:C_{DEF}=1:4.37:2.25:726:349$), 并考察了反应温度对二次生长的影响. 合成所得 ZIF-76-mblm 膜的气体分离性能见表 3. 从表 3 可知, 合成所得 ZIF-76-mblm 膜均表现出极高的 CO₂ 渗透率和极低的 CO₂/N₂ 分离选择性.

表 3 PDMS 修饰前后 ZIF-76-mblm 膜的气体分离性能

编号	后处理方式	渗透率/(mol·(m ² ·s·Pa) ⁻¹)		分离系数
		CO ₂	N ₂	
M-3	室温晾干	4.91×10 ⁻⁷	4.82×10 ⁻⁷	1.02
MP-3	PDMS 修饰	1.60×10 ⁻⁹	5.70×10 ⁻⁹	2.79
M-4	室温晾干	1.22×10 ⁻⁷	9.32×10 ⁻⁸	1.31
MP-4	PDMS 修饰	1.69×10 ⁻⁹	1.69×10 ⁻⁹	1.43
M-5	室温晾干	6.87×10 ⁻⁷	6.49×10 ⁻⁷	1.06
MP-5	PDMS 修饰	1.08×10 ⁻⁸	7.93×10 ⁻¹⁰	13.61
M-6	室温晾干	5.70×10 ⁻⁷	5.68×10 ⁻⁷	1.00
MP-6	PDMS 修饰	7.98×10 ⁻⁹	5.14×10 ⁻¹⁰	15.53
M-7	室温晾干	1.32×10 ⁻⁸	1.21×10 ⁻⁸	1.08
MP-7	PDMS 修饰	5.55×10 ⁻¹⁰	4.40×10 ⁻¹¹	12.62
M-8	室温晾干	1.00×10 ⁻⁷	8.35×10 ⁻⁸	1.20
MP-8	PDMS 修饰	1.90×10 ⁻¹⁰	8.81×10 ⁻¹¹	2.15

注: 所有反应均为同批次制备 2 份 ZIF-76-mblm 膜, 1 份在干燥后直接用于双组分性能测试(M-x), 1 份经 PDMS 修饰且干燥后用于双组分性能测试(MP-x).

值得一提的是, 在双组分渗透测试过程中存在如下现象: M-3 和 M-4 在测试过程中一直表现出高渗透率和低分离选择性; M-5 在气体渗透性能测试初期表现出一定的分离选择性, 但随着气体渗透测试的进行, CO₂ 和 N₂ 的渗透率逐渐上升并最终持平, 对应的 CO₂/N₂ 分离系数降至 1.06. 此外, 将膜从膜组件中取出时, 在膜表面观察到明显的裂缝和 MOF 层破裂现象. 基于此, 推测 ZIF-76-mblm 膜没有分离选择性的原因有 2 种: (1)膜本身存在大量缺陷, 气体直接从无选择性的缺陷通过, 表现为膜的渗透率一直很高, 对应的分离系数很

低。(2)膜的机械强度弱,在测试过程中 MOF 层被气流破坏,表现为一开始有分离选择性,随着测试的进行最终表现为无分离选择性。为了验证上述猜想,对合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜使用 PDMS 进行修饰。PDMS 是一种刚性聚合物,通过在膜表面涂覆一层 PDMS 可有效增加膜的机械强度^[28],防止其在测试过程中被气流破坏。同时,PDMS 可在一定程度上填补膜存在的缺陷,提高气体分离性能^[29]。

结合表 2 和表 3 可知,当反应温度较低时(70 °C 和 90 °C),所得 MP-3 和 MP-4 对 CO₂/N₂ 的分离系数只有个位数,这可能是因为合成所得 M-3 和 M-4 本身存在很大的缺陷(致密度低),PDMS 不足以修复填补所有缺陷^[30]。当反应温度提高至 110 °C 时,经 PDMS 修饰的 ZIF-76-mbIm 膜 MP-5 的 CO₂/N₂ 分离系数为 13.61,表明在较高反应温度合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜更为致密。

通常在反应温度恒定时,反应物浓度和反应时间共同决定晶体的最终尺寸。由于反应 5 中的反应物浓度较低,因此晶体的生长速率和晶体间的交联度势必受到影响,此时可以通过延长反应时间的方式促进晶体交联。反应 6 在反应 5 的基础上进一步考察了低反应物浓度下,反应时间对二次生长的影响。按照反应 6 的条件制备了 2 批 ZIF-76-mbIm 膜,其中 1 份在室温晾干后用于气体分离性能测试,另 1 份使用 PDMS 修饰后用于气体分离性能测试。在气体分离性能测试过程中,M-6 与 M-5 表现出相似的结果,M-6 在测试初期表现出一定的 CO₂/N₂ 分离性能,但随着测试的进行,该膜 CO₂/N₂ 的分离系数降至 1.00。对比 MP-5 和 MP-6 的气体分离性能可发现,MP-6 的 CO₂/N₂ 分离系数略高于 MP-5,达到 15.53,且 MP-6 的 CO₂ 渗透率略低于 MP-5,表明在低反应物浓度下通过延长反应时间可提高膜的致密性。综上所述,在较高反应温度下制备得到的 ZIF-76-mbIm 膜较为致密,且经过 PDMS 修饰后可在气体分离性能测试中保持稳定的 CO₂/N₂ 分离性能,并随着反应时间的延长,ZIF-76-mbIm 膜的致密性进一步提高。

反应 7 在反应 5 的基础上降低了二次生长液中反应物的浓度。M-7 的 CO₂/N₂ 分离系数仅为 1.08,经 PDMS 修饰得到的 MP-7 的 CO₂/N₂ 分离系数上

升到 12.62,略低于 MP-5 的分离性能,且 MP-6 的 CO₂ 渗透率要高于 MP-5。这意味着进一步降低反应物的浓度不利于 ZIF-76-mbIm 膜的致密生长。此外,尝试了在溶剂仅为 DMF 体系中进行 ZIF-76-mbIm 膜的制备(反应 8),考察溶剂对二次生长的影响。当溶液仅为 DMF 时,经 PDMS 修饰的 MP-8 的 CO₂/N₂ 分离系数仅为 2.15,表明 DEF 对二次生长过程有着较为关键的作用。

为更直观地了解合成所得 ZIF-76-mbIm 膜的致密程度和 PDMS 在修复过程中起到的作用,对 M-5 和 MP-5 进行了表征(图 5)。

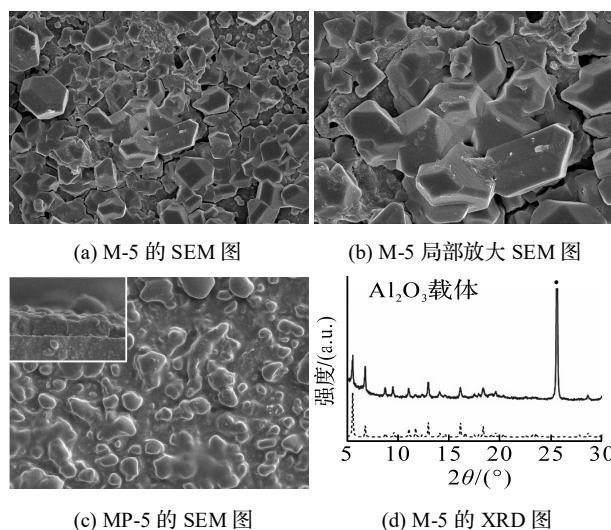


图 5 膜的 XRD 图和 PDMS 修饰前后膜表面 SEM 图

从图 5(a)和图 5(b)可看到,M-5 表面的 ZIF-76-mbIm 晶体尺寸约为 5 μm,显著大于 ZIF-76-mbIm 纳米晶种的尺寸,同时晶体之间有明显的交联现象,膜表面存在明显的针孔和裂缝等缺陷。正是这些无选择性的缺陷存在,导致合成得到的 ZIF-76-mbIm 膜在未经 PDMS 修饰之前无分离选择性。值得注意的是,裂缝两侧的 ZIF-76-mbIm 晶体的轮廓可以很好地拼合在一起,表明膜表面存在的裂缝缺陷很可能是由外力造成的断裂而非晶体之间的不交联。图 5(c)是 MP-5 的 SEM 图,可以发现膜表面已被 PDMS 完全覆盖,但仍可以清楚地观察到 ZIF-76-mbIm 晶体的形貌,这意味着覆盖在 ZIF-76-mbIm 层表面的 PDMS 层很薄。MP-5 的膜厚为 6.9 μm,显著大于二次生长使用的晶种层的厚度(1.5 μm)。图 5(d)为 M-5 的 XRD 图,通过与 ZIF-76-mbIm 晶种的 XRD 对比可知,尽管 ZIF-76-mbIm 膜

的衍射峰较弱, 但其结晶度较之 ZIF-76-mbIm 晶种有较大的提升。

3 结论

通过二次生长法在 α -Al₂O₃ 载体片上制备 ZIF-76-mbIm 膜, 系统研究了纳米晶种的制备条件、晶种层厚度与晶种浓度之间的关系及二次生长液组成对二次生长过程的影响, 并利用 PDMS 对合成所得 ZIF-76-mbIm 膜进行修饰, 有效提高了膜的机械强度。具体而言, (1)通过控制反应液中 NaOH 的含量(0.64 mL), 在 90 °C 条件下通过溶剂热反应 20 min 制备得到 900 nm 的 ZIF-76-mbIm 晶种; (2)通过提拉法以晶种质量分数为 0.85% 的晶种液, 制备得到厚度略大于 ZIF-76-mbIm 纳米晶种尺寸的晶种层(晶种层厚 1.3 μ m); (3)上述晶种层在反应物配比为 Zn²⁺:Im:5-mbIm:DMF:DEF=1:4.37:2.25:726:349 的二次生长液中 110 °C 反应 30 h 后可得到较为连续致密的 ZIF-76-mbIm 膜, 该膜经 PDMS 滴涂修饰后, 对 CO₂/N₂ 的分离系数可达 15.53, CO₂ 渗透率为 $7.98 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Groom C R, Bruno I J, Lightfoot M P, et al. The Cambridge structural database[J]. *Acta Crystallographica Section B, Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2016, 72(2):171-179.
- [2] Wu M X, Yang Y W. Metal-organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23):1606134.
- [3] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2006, 45(36):5974-5978.
- [4] Zhu W T, He C, Wu X, et al. "Click" post-synthetic modification of metal-organic frameworks for asymmetric aldol catalysis[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 39:83-85.
- [5] Pathan N B, Rahatgaonkar A M, Chorghade M S. Metal-organic framework Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ catalyzed aldol synthesis of pyrimidine-chalcone hybrids[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(12):1170-1176.
- [6] Li J, Wang X X, Zhao G X, et al. Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(7):2322-2356.
- [7] Jin H, Li Y S, Yang W S. Adsorption of biomass-derived polyols onto metal-organic frameworks from aqueous solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(35):11963-11969.
- [8] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, et al. Membranes. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes[J]. *Science*, 2014, 346(6215):1356-1359.
- [9] Liu D F, Ma X L, Xi H X, et al. Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 451: 85-93.
- [10] Qiu S L, Xue M, Zhu G S. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16):6116-6140.
- [11] Ma Q, Mo K, Gao S S, et al. Ultrafast semi-solid processing of highly durable ZIF-8 membranes for propylene/propane separation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(49):21909-21914.
- [12] Hara N, Yoshimune M, Negishi H, et al. Metal-organic framework membranes with layered structure prepared within the porous support[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(34): 14233-14236.
- [13] Liu X L, Demir N K, Wu Z T, et al. Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(22): 6999-7002.
- [14] Wang N Y, Liu Y, Qiao Z W, et al. Polydopamine-based synthesis of a zeolite imidazolate framework ZIF-100 membrane with high H₂/CO₂ selectivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8):4722-4728.
- [15] Sun Y W, Liu Y, Caro J, et al. In-plane epitaxial growth of highly c-oriented NH₂-MIL-125(Ti) membranes with superior H₂/CO₂ selectivity[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2018, 57(49):16088-16093.
- [16] Li Y S, Liang F Y, Bux H, et al. Molecular sieve membrane: Supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2010, 49(3):548-551.
- [17] Nagaraju D, Bhagat D G, Banerjee R, et al. *In situ* growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(31):8828.
- [18] Kida K, Fujita K, Shimada T, et al. Layer-by-layer aqueous rapid synthesis of ZIF-8 films on a reactive

- surface[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(31):11128-11135.
- [19] 赵祯霞, 李忠, 林跃生. 预置纳米 MOF-5 晶种二次生长法合成 MOF-5 膜[J]. 化工学报, 2011, 62(2):507-514.
- [20] Li Y S, Liang F Y, Bux H, et al. Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 354(1/2):48-54.
- [21] Pan Y C, Li T, Lestari G, et al. Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 390/391:93-98.
- [22] Peralta D, Chaplais G, Simon-Masseron A, et al. Synthesis and adsorption properties of ZIF-76 isomorphs [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 153: 1-7.
- [23] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939-943.
- [24] Zhou C, Longley L, Krajnc A, et al. Metal-organic framework glasses with permanent accessible porosity[J]. Nature Communications, 2018, 9(1):5042.
- [25] 赵祯霞, 许锋, 李忠. 二次生长法制备 ZIF-8 膜及其对 CO₂/N₂ 的分离性能[J]. 化工学报, 2014, 65(5):1673-1679.
- [26] 张雄福, 刘海鸥, 王安杰, 等. 沸石晶种层形成的影响因素及其对 Silicalite-1 型沸石膜生长的影响[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4):520-526.
- [27] Dou H Z, Xu M, Wang B Y, et al. Microporous framework membranes for precise molecule/ion separations[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(2): 986-1029.
- [28] Ma Q, Jin H, Li Y S. Tuning the adsorption selectivity of ZIF-8 by amorphization[J]. Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2020, 26(58):13137-13141.
- [29] Sheng L Q, Wang C Q, Yang F, et al. Enhanced C₃H₆/C₃H₈ separation performance on MOF membranes through blocking defects and hindering framework flexibility by silicone rubber coating[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2017, 53(55): 7760-7763.
- [30] He G H, Huang X Y, Xu R X, et al. An improved resistance model for gas permeation in composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 118(1):1-7.

Preparation and CO₂ separation of ZIF-76-mbIm membrane

MAO Haizhuo, JIN Hua, LI Yanshuo*

(School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: ZIF-76-mbIm membrane is prepared on the α -Al₂O₃ disk using the secondary growth method. In order to prepare a continuous and dense ZIF-76-mbIm, the ZIF-76-mbIm seed size, the seed layer thickness and also secondary growth conditions are systematically optimized. Further, the as-synthesized ZIF-76-mbIm membranes are coated with polydimethylsiloxane (PDMS) to enhance the mechanical strength. The structure and morphology of the ZIF-76-mbIm membranes are characterized by XRD and SEM, respectively. The separation performance of resultant membranes for CO₂/N₂ binary mixtures is measured by Wicke-Kallenbach method. Typically, the PDMS/ZIF-76-mbIm membrane exhibits CO₂ permeance of $7.98 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ and CO₂/N₂ separation factor of 15.53.

Key words: metal-organic frameworks; ZIF-76-mbIm membrane; secondary growth; gas separation

(责任编辑 史小丽)