Fabrication of Polymer-Supported Metal Organic Framework Membrane and Its Gas Separation Performance

Jingru Fu¹, Teng Ben¹, Shilun Qiu^{2,*}

¹ College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China.

² State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparation Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China.

Abstract: The fabrication of compact, continuous, and large-scale metal organic framework (MOF) membranes with high permeability and H₂/CO₂ selectivity remains challenging because of the weak interaction between the MOF membrane and the substrate. In addition, substrates with smooth and plain surfaces and suitable pore size are required to prepare high-quality MOF membranes because it is difficult to obtain dense and continuous MOF membranes on a substrate with large pores and rough surfaces. To overcome these challenges, numerous MOF membrane growth methods have emerged, including *in situ* (direct) growth, secondary (seeded) growth, and layer-by-layer growth methods as well as electrostatic spinning and the chemical modification of the substrate. Among these methods, usage of substrates suitable for surface-functionalization is a promising technique. Herein, Al₂O₃ was selected as the substrate and was coated with PIM-1 (one polymer of intrinsic microporosity), followed by carboxylation of PIM-1 to furnish a large number of carboxyl groups on the surface. *In situ* growth of the MOF membrane using the interactions between the carboxyl group and the metal yielded two types of compact, continuous, and large-scale polymer-supported MOF membranes (PIM-1-COOH/ZIF-8 and PIM-1-COOH/HKUST-1). Furthermore, the fabricated polymer-supported MOF membrane structures were investigated by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Gas separation experiments were performed to explore the gas permeability and selectivity of the prepared MOF membranes. The XRD characterization confirmed the pure phase and high crystallinity of the MOF membranes. The SEM images showed that the MOF membranes were compact and continuous with a tight combination between the MOF crystal membrane and the substrate. Gas separation measurements showed that both MOF membranes exhibited high H₂ permeability and selectivity for H₂/CO₂. For the PIM-1-COOH/ZIF-8 and PIM-1-COOH/HKUST-1 membranes, the 1 : 1 binary mixtures gas separation factors of H₂/CO₂ calculated as the gas molar ratios in the permeate and retentate side 7.32 and 9.69, respectively, at room temperature and atmospheric pressure. The H₂/CO₂ mixture separation factors of the two MOF membranes exceeded the corresponding Knudsen constants (4.7), with H₂ permeances higher than 3.16×10^{-6} and 1.14×10^{-6} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹, respectively. The ideal separation factors of H₂/CO₂ of both MOF membranes calculated as the ratio of single gas permeances were 7.70 and 12.04, respectively, with the respective H₂ permeances of up to 3.73×10^{-6} and 3.86×10^{-6} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹. Because of their outstanding characteristics, these novel MOF membranes can be widely used in the fields of H₂ purification and separation.

Key Words: Membrane; Polymer; Metal organic frameworks; Gas separation; Hydrogen purity

Received: January 29, 2019; Revised: February 25, 2019; Accepted: February 26, 2019; Published online: March 6, 2019.

*Corresponding author. Email: sqiu@jlu.edu.cn; Tel.: +86-431-85168589.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21390394, 21471065, 21871103) and the Science and Technology Department of Jilin Province Foundation, China (20180414009GH).

国家自然科学基金(21390394, 21471065, 21871103)和吉林省科技发展计划项目(20180414009GH)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

聚合物支撑的金属有机骨架膜的制备及其气体分离性能

付静茹¹, 贾腾¹, 裘式纶^{2,*}

¹ 吉林大学, 化学学院, 长春 130012

² 吉林大学, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012

摘要: 由于MOF (金属有机骨架)膜与基底之间的作用力较薄弱, 所以制备具有高的H₂渗透性和H₂/CO₂选择性的致密连续的大面积金属有机骨架膜仍具有巨大挑战。本文选取多孔Al₂O₃作为基底, 在表面涂覆一层PIM-1 (一种固有微孔聚合物), 并对其羧基化处理, 使得表面具有大量的羧基基团, 随后利用羧基与金属之间的相互作用, 原位生长得到了两种致密连续的聚合物支撑的MOF膜(PIM-1-COOH/ZIF-8和PIM-1-COOH/HKUST-1)。通过XRD的表征可以看出MOF膜是纯相的并且具有较高的结晶性; SEM的测试结果表明MOF膜是致密连续的并且MOF膜与基底之间紧密结合。气体分离测试结果表明, 这两种MOF膜对H₂具有较高的渗透性以及H₂/CO₂选择性。在常温常压下, 对于PIM-1-COOH/ZIF-8和PIM-1-COOH/HKUST-1膜, H₂/CO₂双组分气体的分离系数分别为7.32、9.69, 并且它们H₂的渗透通量分别高于 3.16×10^{-6} 、 $1.14 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。在单组份测试中, 这两种MOF膜的H₂/CO₂的理想分离系数分别为7.70、12.04; H₂的渗透通量分别高达 3.73×10^{-6} 、 $3.86 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 这就表明这两种MOF膜有望在H₂的纯化和分离方面广泛应用。

关键词: 膜; 聚合物; 金属有机骨架; 气体分离; 氢气纯化

中图分类号: O641

1 引言

在过去的几十年里, 膜材料因其在气体分离¹⁻⁵, 液体分离^{6,7}, 催化^{8,9}等方面具有潜在和实际的应用价值而得以迅速的发展, 已经广泛的应用于人们生活的各个方面。与传统的分离过程例如蒸馏和吸附相比, 基于膜材料的分离更加具备节能和高效性。在将来H₂被公认为是最有前景的能源, 这是由于H₂具有优越的特性, 例如H₂是全宇宙中最丰富的元素和最轻的能源, 同样它还是单位质量最丰富的能源以及二次清洁能源^{10,11}。然而氢气的纯化和分离严重限制了它的商业应用。而基于膜材料分离的方法在氢气纯化领域得到了广泛的关注, 这是由于膜材料分离的方法与其他的氢气纯化方法相比具备更高的节能和环境友好的优点。一直以来, 膜分离技术都被认为是高效、节能且无污染, 而其核心就是分离膜, 分离膜的好坏直接影响分离性能的好坏, 因此, 选择合适的材料制备高效稳定的膜材料是十分必要的。

金属有机骨架材料(MOFs)是由金属离子或者金属簇通过配位键与有机配体相结合得到的。不同的配体与不同的金属离子或者金属簇相结合, 可以得到丰富多样的拓扑结构。据报道, 在过去的10年, 有超过20000种MOFs被报道, 并且这个数目还在持续增长¹²。此外, MOFs规整的孔尺寸, 较高的表面积以及气体吸附能力, 都使得MOFs成为制备气体分离膜的理想材料。基于MOF的膜材

料在小分子气体分离中具备相对较强的孔尺寸筛分效应和吸附扩散效应, 因此MOF膜在H₂的选择性分离和纯化领域具备极大的应用前景。但是如何制备既具有高的气体渗透通量又具备良好的气体分离选择性的大范围的连续致密的MOF膜仍是一个巨大的挑战。

目前制备MOF膜的方法主要有原位晶化法¹³⁻¹⁵, 层层(LBL)沉积法¹⁶⁻¹⁸, 二次生长法¹⁹⁻²¹, 双金属源合成法²²等, 而这些方法很难得到大面积的连续致密的MOF膜。这是由于在基底上MOF晶体很难异相成核, 导致MOF膜和基底之间的相互作用很薄弱, 除此之外晶体与晶体之间的共生性也比较差。人们发现要想解决这一问题, 对基底进行化学修饰的处理^{23,24}以及晶种涂覆基底²⁵是非常必要的, 其中尤其以基底的表面功能化修饰效果比较好。Caro和他的同事们²⁶⁻²⁸利用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)修饰基底, 通过胺基共价功能化作用制备了ZIF-22、ZIF-90、ZIF-95等一系列MOF膜。但是APTES修饰基底过程复杂, 要求无水无氧苛刻的实验条件, 并且在修饰过程中用到了甲苯这种毒性比较大的危险药品, 所以简化基底的化学修饰方法是非常必要的。在2012年, 我们课题组²⁹首次利用聚合物支撑原位生长的方法, 简单高效地制备了大面积且连续的MOF膜, 并且依然具有良好的气体渗透分离选择性能。在此基础上, 本文以Al₂O₃为基底, 涂覆一层固有

图1 MOF膜的制备示意图

Fig. 1 The schematic illustration of the MOF membrane.

微孔聚合物(PIM-1),并将PIM-1进行羧基化处理,利用羧基与金属之间的相互作用以达到促进MOF晶体在基底上异相成核的目的,最终原位生长了两种致密连续的MOF膜(PIM-1-COOH/ZIF-8和PIM-1-COOH/HKUST-1膜)。具体制备流程图如图1所示。气体分离的测试结果表明所制备的MOF膜表现出了良好的气体渗透分离选择性能,既具有高的 H_2 渗透通量又具有较高的 H_2/CO_2 分离系数。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CaH_2 (99.99%)购买于西格玛奥德利奇(中国), 5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺旋双茛满(>96%), 2,3,5,6-四氟对苯二腈(>98%)购买于TCL。 Al_2O_3 (99.99%), $ZnCl_2$ (ACS), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99%), 1,3,5-苯三甲酸(BTC) (95%), 二甲基咪唑(98%)和甲酸钠(99.5%)购于阿拉丁。 $NaOH$ ($\geq 96.0\%$), 甲醇(AR, $\geq 99.5\%$), 乙醇(AR, $\geq 99.5\%$), N,N -二甲基甲酰胺(AR, $\geq 99.5\%$)(DMF)均购买于西陇化工。氯仿(AR, $\geq 99.0\%$)购买于广州化工。DMF使用前用 CaH_2 进行减压蒸馏。

红外测试是在日本岛津 IRAFFINITY-1 型傅里叶变换红外光谱仪上进行,采用KBr压片法,扫描范围为 $400-4000\text{ cm}^{-1}$ 。X射线衍射是在日本SHIMADZU XRD-6000 X-Ray粉末X射线衍射仪上进行,Cu靶,加速电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围为 $4^\circ-40^\circ$,扫描速率为 $0.3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ)。扫描与EDS元素分析是在日本JEOS JSM 6700扫描电子显微镜上进行,加速电压为15 kV,景深为10 mm。

气体峰面积测试在日本SHIMADZU GC-14C气相色谱仪上进行,载气为Ar,检测器温度为

120°C ,柱箱温度为 30°C 。自制气体分离装置,与气相色谱连用。气体分离测试, He 为载气, H_2 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 为原料气,载气流速为 $150\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,原料气流速为 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。室温下进行测试,并且膜两侧的压力维持在1 bar (1 bar = 100 kPa)。用皂泡流量计测量气体流速。具体的气体分离装置如图2所示。

2.2 实验过程

Al_2O_3 基底的处理:将 Al_2O_3 基底用砂纸打磨成直径为2 cm,厚度为2 mm的圆片。将得到的 Al_2O_3 片浸泡在50 mL蒸馏水中,超声清洗20 min,重复三次。随后用无水乙醇清洗三次,每次50 mL。最后,放到 80°C 烘箱中干燥过夜。

PIM-1的合成³⁰:将5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺旋双茛满(1.02 g, 3 mmol), 2,3,5,6-四氟对苯二腈(0.60 g, 3 mmol)以及无水 K_2CO_3 (3.14 g, 24 mmol)置于50 mL两口瓶中,Ar保护下注入20 mL无水DMF,有黄色沉淀析出,并在

图2 气体分离装置图

Fig. 2 Schematic illustration of gas separation set-up.

MFC: Mass flow controller; GC: Gas chromatograph;

f: volumetric flow rate.

Ar 保护下于 65 °C 搅拌 72 h。反应结束后, 冷却到室温, 倒入 60 mL 水中, 搅拌 1 h, 过滤, 得到粗产物。随后将得到的固体用极少量的氯仿完全溶解, 加入大量甲醇重沉淀, 过滤, 并于 80 °C 抽真空干燥 8 h, 得到最终产物亮黄色的 PIM-1。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底和自支撑 PIM-1 膜的制备: 将 PIM-1 配成 3% (w, 质量分数) 的 CHCl_3 溶液, 均匀的涂覆在 Al_2O_3 基底和玻璃片上, 为了减缓溶剂的挥发速度, 在其上面盖上一个径口塞有棉花的长颈玻璃漏斗, 一天以后 CHCl_3 溶剂挥发完全, 得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底和自支撑的 PIM-1 膜。

PIM-1 的羧基化 (PIM-1-COOH)³¹: 将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底和自支撑的 PIM-1 膜浸泡在 10% NaOH 的乙醇/水溶液 ($V:V=9:1$) 中, 室温下反应 48 h。反应结束后, 用蒸馏水把基底和 PIM-1 膜清洗至中性, 然后放入用浓 HCl 调 PH 值为 2–4 的蒸馏水中煮沸 1 h, 随后再次用蒸馏水洗到中性, 最后浸泡在无水乙醇中过夜, 室温下自然干燥, 得到羧基化的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ 和 PIM-1-COOH 自支撑膜。

PIM-1-COOH 上生长 ZIF-8 膜³² (PIM-1-COOH/ZIF-8): 将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ 浸入到 ZIF-8 的母液中 (ZnCl_2 : 544.0 mg; 2-甲基咪唑: 492.0 mg; 甲酸钠: 288.0 mg; 甲醇: 41.0 mL), 置于反应釜中, 120 °C 反应 4 h。将得到的 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜用甲醇洗, 并于室温下干燥。

PIM-1-COOH 上生长 HKUST-1 膜²⁹ (PIM-1-COOH/HKUST-1): 将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ 浸入到 HKUST-1 的母液中 (水/乙醇: (40 mL, 1:1, V/V); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0.7 g; H_3BTC : 0.336 g), 置于反应釜中, 120 °C 反应 72 h。将得到的 PIM-1-COOH/HKUST-1 膜用乙醇洗, 并于室温下干燥。

3 结果与讨论

3.1 自支撑 PIM-1 膜与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底的羧基化表征

首先将 PIM-1 粉末配制成 3% (w) 的氯仿溶液, 涂覆在 Al_2O_3 基底或玻璃片上, 利用溶液浇铸的方法得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底和自支撑的 PIM-1 膜。因为 PIM-1 结构中的氰基在强碱性溶液中可以经过水解转化为羧基, 所以我们对得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 和自支撑的 PIM-1 膜进行羧基化处理, 最终得到了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ 和自支撑的 PIM-1-COOH 膜。图 3a 为 PIM-1 和 PIM-1-COOH 自支撑膜的红外图, 可以很明显的看出, PIM-1-COOH 在 1690 cm^{-1} 处以及 3000–3600 cm^{-1} 处较

图 3 (a) PIM-1 膜(黑色)和 PIM-1-COOH 自支撑膜(红色)的傅里叶变换红外谱图; (b) PIM-1 和 PIM-1-COOH 自支撑膜的光学照片

Fig. 3 (a) FTIR spectra of PIM-1 membrane (black) and PIM-1-COOH free-standing membrane (red); (b) the optical pictures of PIM-1 and PIM-1-COOH free-standing membrane.

PIM-1 膜有着明显的区别。经过分析, 1690 cm^{-1} 可以归属于羰基伸缩振动, 3000–3600 cm^{-1} 则可归属于羟基的伸缩振动, 同时 2220 cm^{-1} 处氰基的特征吸收仍然存在但是强度减弱, 表明我们成功的在 PIM-1 膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 表面部分修饰上了羧酸基团。从图 3b 中也可以看出羧基化前后 PIM-1 膜的颜色变化, 经过羧基化处理以后, PIM-1 颜色加深变为黄褐色, 这表明 PIM-1 中导致表现出亮黄色的 CN 基团的强共轭作用在逐渐弱化³¹。

3.2 PIM-1-COOH/ M^{2+} (Zn^{2+} , Cu^{2+}) 的表征

随后我们利用羧基和金属之间的相互作用, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ 基底上原位生长了两种 MOF 膜, 得到了聚合物支撑的 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜和 PIM-1-COOH/HKUST-1 膜。为了验证羧基化后的 PIM-1 和金属离子之间确实可以通过相互作用把金属离子锚定在 PIM-1 膜上。我们利用生长 MOF 的两种金属盐分别与在相同羧基化条件下得到的 PIM-1-COOH 粉末在相应的 MOF 生长条件下去反应, 随后对所得到的 PIM-1-COOH/ Zn^{2+} 以及 PIM-1-COOH/ Cu^{2+} 两种产物进行 EDS-Mapping 的表征, 如图 4 所示。通过图 4a, b, e 以及图 4c, d, f 我们可以看出两种材料中分别含有 Zn 元素和 Cu 元素, 表明通过羧基和金属离子之间的相互作用³¹, 确实可以把金属离子引入到 PIM-1-COOH 中, 这就证实了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ 基底确实可以与 MOF 膜生长母液中的金属离子发生相互反应, 随后把金属离子锚定在基底上, 这一部分金属离子接着再与配体发生配位作用, 从而参与到 MOF 晶体的生长过程中。具体的反应过程如示意

图4 PIM-1-COOH/Zn²⁺(a, b, e)和
PIM-1-COOH/Cu²⁺(c, d, f)的元素分析

Fig. 4 The EDS-Mapping spectrum of the PIM-1-COOH/Zn²⁺(a, b, e) and PIM-1-COOH/Cu²⁺(c, d, f).

图1所示。

3.3 PIM-1-COOH/MOF 膜的表征

图5a是Al₂O₃/PIM-1和Al₂O₃/PIM-1-COOH基底的光学照片,从图中我们可以清楚地看到涂覆在Al₂O₃基底上的PIM-1颜色在羧基化前后发生了明显的变化,说明即使把PIM-1涂覆在基底上同样可以同自支撑的PIM-1膜一样发生羧基化反应。从图5b可以看出,白色和蓝色的MOF层把基底上的PIM-1-COOH层完全覆盖,同时也没有肉眼可见的裂纹缺陷,说明我们制备的MOF膜整体上是致密连续的。图5c是Al₂O₃/PIM-1-COOH基底的SEM照片,从中我们可以看到其表面平整光滑,并且除了少有的裂缝绝大部分看不出大孔的存在,说明通过涂覆小孔的聚合物可以去调控大孔的基底并且使其表面平整光滑,而稍有的裂缝也保证了基底不会阻碍气体透过MOF膜而牺牲气体渗透性。为了表征MOF膜的结晶性,我们对实验所得到的两种MOF膜以及MOF粉末分别进行了XRD的测试。图5f为合成的PIM-1-COOH/ZIF-8膜与ZIF-8粉末的XRD衍射图,结

示意图1 PIM-1-COOH/M²⁺的合成

Scheme 1 Synthesis of PIM-1-COOH/M²⁺.

果表明合成的ZIF-8膜的XRD与ZIF-8粉末的XRD可以很好地相吻合,且没有多余的杂峰,证明我们成功的制备出了PIM-1-COOH/ZIF-8膜,并且所得到的PIM-1-COOH/ZIF-8膜是由ZIF-8晶体组成的纯相。同样地,PIM-1-COOH/HKUST-1膜的XRD与HKUST-1粉末XRD相一致(如图5i),表明我们也得到了纯相的且具有高的结晶性的PIM-1-COOH/HKUST-1膜。

为了进一步表征MOF膜的形貌以及观察MOF晶体之间的共生性和MOF膜和基底之间的连接紧密性,我们对MOF膜的正面与截面均进行了SEM的测试。如图5d和5g所示,从图上我们可以很明显的看到ZIF-8和HKUST-1的晶体并不是随机离散地分布在基底上而是排列紧密,没有明显的针孔或裂纹,表明这两种MOF膜生长致密连续且共生性良好。这是由于基底上聚合物层含有丰富的羧基,在MOF膜生长的初始阶段,羧基首先与MOF膜生长母液中的金属离子之间发生相互作用,利用配位把大量的金属离子牢牢地锚定在基底上,这一部分金属离子再继续与配体发生配位作用而参与到MOF晶体的成核与生长过程中,最终形成致密连续的MOF膜。图5e, h分别是PIM-1-COOH/ZIF-8和PIM-1-COOH/HKUST-1膜的截面图,膜的厚度分别为70和72 μm。从中我们还可以看到MOF膜与基底之间连接紧密,没有出现裂缝或断痕,说明MOF膜和基底之间具有强的结合力,这是由于基底上的大量的羧基为MOF晶体在基底上的生长提供了异相成核的位点,羧基与金属离子之间具有强的相互作用力。这就保障了所制备的MOF膜具有良好的气体分离选择性能。

3.4 PIM-1-COOH/MOF 膜分离性能

为了研究实验所得的MOF膜的分离性能,我们分别测试了PIM-1-COOH/ZIF-8膜和PIM-1-

图5 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ (左)和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ (右)的光学照片; (b) PIM-1-COOH/ZIF-8 膜(左)和 $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ 膜的光学照片(右); (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底的扫描图; (d, e, f) PIM-1-COOH/ZIF-8 膜的正面和截面扫描图以及 XRD 图; (g, h, i) $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ 膜的正面和截面扫描图以及 XRD 图

Fig. 5 (a) Optical images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ (left) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1-COOH}$ (right); (b) Optical images of PIM-1-COOH/ZIF-8 membrane (left) and $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ membrane (right); (c) SEM picture of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ support; (d, e, f) SEM top view, cross-section view and XRD patterns for PIM-1-COOH/ZIF-8 membrane; (g, h, i) SEM top view, cross-section view and XRD patterns for $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ membrane.

图6 常温常压下, 单组份气体透过 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜(a)和 $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ 膜(b)的渗透通量与相应的动力学直径之间的关系

Fig. 6 Single gas permeance of various gases through the (a) PIM-1-COOH/ZIF-8 membrane and (b) $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ membrane at room temperature and atmospheric pressure as a function of their kinetic diameter.

COOH/HKUST-1 膜对 H_2 、 CO_2 、 N_2 和 CH_4 四种单组分气体的渗透性能以及体积比 1 : 1 H_2/CO_2 、 H_2/N_2 、 H_2/CH_4 混合气体的渗透分离选择性。图 6a, b 分别为 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜和 $\text{PIM-1-COOH/HKUST-1}$ 膜对不同单组份气体的渗透性与其动力学直径的关系。 H_2 、 CO_2 、 N_2 和 CH_4 四种

气体的动力学直径分别为 0.29, 0.33, 0.36, 0.38 nm。由图 6a 可知, 常温常压下, 四种气体透过 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜的通量大小顺序为 $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ 。 H_2 的通量为 $3.73 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, CO_2 , N_2 和 CH_4 的通量分别为 4.85×10^{-7} , 3.83×10^{-7} , $4.17 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。 H_2 的通量明显

大于 CO_2 、 N_2 和 CH_4 ，这可以归因于 H_2 的动力学直径较小，较其他气体更容易通过膜材料。其他气体的渗透基本符合尺寸筛分效应， CH_4 与 N_2 的动力学直径较大，所以渗透通量要低于动力学直径较小的 CO_2 ，也从侧面说明了 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜的致密性良好，没有明显的缺陷，尺寸筛分效应在气体渗透分离中占主导作用。膜材料的理想分离系数由两种气体的渗透通量比而求得，而混合双组分气体的分离系数由两种气体在渗透端和残留端的摩尔分数之比求得。通过计算，PIM-1-COOH/ZIF-8 膜的 H_2/CO_2 理想分离系数为 7.70，1:1 H_2/CO_2 混合气体的分离系数为 7.32 (表 1)，均高于努森扩散系数(H_2/CO_2 : 4.7)，并且超过了目前很多由 ZIF-8 合成的膜，例如，Jeong 等人³³在 α -氧化铝基底上生长的 ZIF-8 膜(H_2/CO_2 : 3.89)，Lai 等人³⁴通过晶种生长的方法在氧化铝基底上制备的 ZIF-8 膜(H_2/CO_2 : 2.57)以及 Banerjee 等人³⁵在多孔聚砜基底上制备的 ZIF-8@PSF 复合膜(H_2/CO_2 : 3.8)等等。同时， H_2/N_2 和 H_2/CH_4 的理想分离系数分别为 9.7 和 8.9，也高于相应的努森扩散系数(H_2/N_2 : 3.7; H_2/CH_4 : 2.8)，并且超过了我们组之前所报道²⁹的 PMMA-PMAA/HKUST-1 膜(H_2/N_2 : 5.08; H_2/CH_4 : 7.93)，Qiu 等人²²利用双铜源制备的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜(H_2/N_2 : 4.60; H_2/CH_4 : 7.8)等，由此可知，所制备的 PIM-1-COOH/ZIF-8 膜具有优异的气体渗透分离性能，通过尺寸筛分可以实现 H_2 对 CO_2 、 N_2 和 CH_4 的分离，达到氢气纯化和分离的目的。

随后我们对合成的另外一种 PIM-1-COOH/HKUST-1 膜进行了分离性能的研究，PIM-1-COOH/HKUST-1 膜对不同气体的渗透性与其动力学直径的关系如图 6b 所示，常温常压下，四种气体透过 PIM-1-COOH/HKUST-1 膜的通量大小顺序为 $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ 。 H_2 ， CH_4 ， N_2 和 CO_2 的通量依次为 3.86×10^{-6} ， 7.42×10^{-7} ， 5.82×10^{-7} ，

$3.87 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。 H_2 有着最高的通量， CO_2 有着最低的通量，这是因为 H_2 的动力学直径较小，另一方面在常温下 HKUST-1 对 H_2 的吸附作用较弱，所以对于 H_2 而言，尺寸筛分效应占主导地位，导致 H_2 比较容易透过；而 CO_2 分子中含有孤对电子，能够增强与 HKUST-1 中的路易斯酸位点的相互作用，也就是说该 MOF 对 CO_2 具有选择性吸附作用，在 CO_2 气体渗透过 MOF 膜的过程中会被吸附在 MOF 材料的孔道中，这样就阻碍了气体 CO_2 的顺利渗透，因此 CO_2 动力学直径比 N_2 和 CH_4 小，却比较难透过。这也就是接下来 H_2/CO_2 的分离系数要高于 H_2/N_2 ， H_2/CH_4 的原因。

经过计算， H_2/CO_2 、 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 的理想分离系数分别为 12.04、9.69 和 7.77，相对应的 1:1 混合气体分离系数依次为 9.69、7.03 和 5.27 (表 2)，均远远高于努森扩散系数(H_2/CO_2 : 4.7; H_2/N_2 : 3.7; H_2/CH_4 : 2.8)，也超过了许多之前报道过的 HKUST-1 膜，例如 H_2/CO_2 和 H_2/N_2 的理想分离系数超过了我们组之前发表²⁹的 PMMA-PMAA/HKUST-1 (H_2/CO_2 : 8.68; H_2/N_2 : 5.08)， H_2/CO_2 、 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 均超过了 Xu 等人²¹利用晶种法在氧化铝基底上二次生长的 HKUST-1 膜(H_2/CO_2 : 5.1; H_2/N_2 : 3.7; H_2/CH_4 : 2.9)，Jeong 等人³⁶利用晶种法在氧化铝基底上二次生长的 HKUST-1 膜(H_2/CO_2 : 3.5; H_2/N_2 : 3.7; H_2/CH_4 : 2.4)等，表明致密连续的 PIM-1-COOH/HKUST-1 膜同样具有很好的气体分离选择性能，可以用于 H_2 的分离和纯化。

值得说明的是，通过对这两种 MOF 膜进行气体渗透分离的测试我们可以看出，它们气体的渗透通量要比文献^{37,38}报道的在高压下测试的自支撑的 PIM-1 膜要大很多，这是由于最初在氧化铝基底上涂布的那一层 PIM-1 膜是不连续的，只是通过羧基化处理后在整个 MOF 膜的生长过程中起到与金属离子相互配位链接的作用，而基底上的羧基的量又是丰富的，可以为 MOF 膜在基底上

表 1 常温常压下，PIM-1-COOH/ZIF-8 的 1:1 混合气体的分离性能

Table 1 The mixture gas (1:1) separation properties of PIM-1-COOH/ZIF-8 membrane at room temperature and atmospheric pressure.

Gas (i/j)	KC	Permeance _(i) ^a	Permeance _(j) ^a	SF
H_2/CO_2	4.7	39.6	5.41	7.32
H_2/N_2	3.7	38.4	8.19	5.63
H_2/CH_4	2.8	37.6	1.15	3.92

KC: Knudsen constant; SF: Selectivity factor;

^a Permeance: $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

表 2 常温常压下，PIM-1-COOH/HKUST-1 的 1:1 混合气体的分离性能

Table 2 The mixture gas (1:1) separation properties of PIM-1-COOH/HKUST-1 membrane at room temperature and atmospheric pressure.

Gas (i/j)	KC	Permeance _(i) ^a	Permeance _(j) ^a	SF
H_2/CO_2	4.7	11.4	1.97	9.69
H_2/N_2	3.7	11.5	1.89	7.03
H_2/CH_4	2.8	11.9	2.71	5.27

^a Permeance: $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

的生长提供足够多的异相成核的位点, 所以这一部分小裂痕不会影响整个 MOF 膜的连续性, 也不会阻碍气体的渗透。通过 PIM-1 在基底上浇铸成有缺陷的膜, 而后经过羧基化处理为 MOF 膜生长这就既保证了 MOF 膜的致密连续性也避免了渗透通量的降低, 进而增强了 MOF 膜的渗透选择性。从图 5c 中我们也可以看出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PIM-1}$ 基底上的平整的 PIM-1 层有少量的微米级裂痕存在。作为对比我们在玻璃片上同样利用浇铸 PIM-1 的氯仿溶液的方法得到了自支撑的连续的 PIM-1 膜(如图 1b 所示), 这是由于玻璃片较 Al_2O_3 基底平整并且没有孔, 表面张力较小, 更有利于 PIM-1 成膜。

4 结论

总之, 我们利用 Al_2O_3 作为基底, 通过溶液浇铸的方法在表面涂覆形成一层不连续的平整的 PIM-1 膜, 并对其进行羧基化处理, 使得表面具有大量的羧基基团, 随后利用羧基与金属之间的相互作用, 为 MOF 膜在基底上的生长提供了异相成核的位点, 最终原位生长得到了两种致密连续的 PIM-1-COOH/MOF 膜。经过气体分离测试结果表明, PIM-1-COOH/ZIF-8 膜和 PIM-1-COOH/HKUST-1 膜对 H_2/CO_2 混合气体的分离系数分别为 7.32 和 9.69, 理想分离系数分别为 7.70 和 12.04, 均远远超过了 H_2/CO_2 的努森系数(4.7), 并且具有比较高的 H_2 的渗透通量, 依次为 3.73×10^{-6} 及 $3.86 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。表明两种 MOF 膜对 H_2 具有较好的渗透分离选择性, 使其在 H_2 的分离和纯化方面具有一定潜在的应用价值。

References

- Venna, S. R.; Carreon, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 76. doi: 10.1021/ja909263x
- Huang, A. S.; Chen, Y.; Liu, Q.; Wang, N.; Jiang, J.; Caro J. *J. Membr. Sci.* **2014**, *454*, 126. doi: 10.1016/j.memsci.2013.12.018
- Zhao, Z. X.; Ma, X. L.; Kasik, A.; Li, Z.; Lin, Y. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1102. Doi: 10.1021/ie202777q
- Bux, H.; Feldhoff, A.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Li Y. S.; Caro J. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2262. doi: 10.1021/cm200555s
- Nian, P.; Li, Y. J.; Zhang, X.; Cao, Y.; Liu, H. O.; Zhang, X. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 4151. doi: 10.1021/acsami.7b17568
- Wang, W. J.; Dong, X. L.; Nan, J. P.; Jin, W. Q.; Hu, Z. Q.; Chen, Y. F.; Jiang, J. W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7022. doi: 10.1039/c2cc32595k
- Dong, X. L.; Lin, Y. S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1196. doi: 10.1039/C2CC38512K
- Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211. doi: 10.1021/ja300539p
- Maina, J. W.; Schutz, J. A.; Grundy, L.; Ligneris, E. D.; Yi, Z. F.; Kong, L. X.; Pozo-Gonzalo, C.; Ionescu, M.; Dumee, L. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35010. doi: 10.1021/acsami.7b11150
- Jain, I. P. *J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 7368. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.093
- Berry, G. D.; Pasternak, A. D.; Bambach, G. D.; Ray, Smith, J.; Schock, R. N. *Energy* **1996**, *21*, 289. doi: 10.1016/0360-5442(95)00104-2
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 1230444. doi: 10.1126/science.1230444
- Liu, Y. Y.; Ng, Z. F.; Khan, K. A.; Jeong, H. K.; Ching, C. B.; Lai, Z. P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 296. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.08.054
- Liu, Y. Y.; Hu, E. P.; Khan, E. A.; Lai, Z. P. *J. Membr. Sci.* **2010**, *353*, 36. doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.023
- Zhuang, J. L.; Terfort, A.; Wöll, C. *Coord. Coordination Chem. Rev.* **2016**, *307*, 391. doi: 10.1016/j.ccr.2015.09.013
- Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanake, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565. doi: 10.1038/nmat2769
- Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118. doi: 10.1021/ja076210u
- Nijem, N.; Fürsich, K.; Kelly, S. T.; Swain, C.; Leone, S. R.; Gilles, M. K. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2948. doi: 10.1021/acs.cgd.5b00384
- Ranjan, R.; Tsapatsis, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4920. doi: 10.1021/cm902032y
- Hu, Y. X.; Dong, X. L.; Nan, J. P.; Jin, W. Q.; Ren, X. M.; Xu, N. P.; Lee, Y. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 737. doi: 10.1039/c0cc03927f
- Nan, J. P.; Dong, X. L.; Wang, W. J.; Jin, W. Q.; Xu, N. P. *Langmuir* **2011**, *27*, 4309. doi: 10.1021/la200103w
- Guo, H. L.; Zhu, G. S.; Hewitt, I. J.; Qiu, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1646. doi: 10.1021/ja8074874
- Zacher, D.; Baunemann, A.; Hermes, S.; Fischer, R. A. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2785. doi: 10.1039/B703098C
- Biemmi, E.; Scherb, C.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054. doi: 10.1021/ja0701208
- Li, Y. S.; Liang, F. Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W. S.; Caro, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 548. doi: 10.1002/anie.200905645
- Huang, A. S.; Bux, H.; Steinbach, F.; Caro, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4958. doi: 10.1002/anie.201001919
- Huang, A. S.; Wang, N.; Kong, C. L.; Caro, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10551. doi: 10.1002/anie.201204621

- (28) Huang, A. S.; Chen, Y. F.; Wang, N.; Hu, Z. Q.; Jiang, J.; Caro, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10981. doi: 10.1039/C2CC35691K
- (29) Ben, T.; Lu, C. J.; Pei, C. Y.; Xu, S. X.; Qiu, S. L. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10250. doi: 10.1002/chem.201201574
- (30) Budd, P. M.; Elabas, E. S.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Wang, D. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456. doi: 10.1002/adma.200306053
- (31) Zhao, H. Y.; Xie, Q.; Ding, X. L.; Chen, J. M.; Hua, M. M.; Tan, X. Y.; Zhang, Y. Z. *J. Membr. Sci.* **2016**, *514*, 305. doi: 10.1016/j.memsci.2016.05.013
- (32) Fu, J. R.; Das, D.; Xing, G. L.; Valtchev, V.; Qiu, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7673. doi: 10.1021/jacs.6b03348
- (33) McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H. K. *Langmuir* **2010**, *26*, 14636. doi: 10.1021/la102409e
- (34) Pan, Y. C.; Lai Z. P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10275. doi: 10.1039/C1CC14051E
- (35) Nagaraju, D.; Bhagat, D. G.; Banerjee, R.; Kharul, U. K. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8828. doi: 10.1039/c3ta10438a
- (36) Guerrero, V. V.; Yoo, Y.; McCarthy, M. C.; Jeong, H. K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3938. doi: 10.1039/B924536G
- (37) Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Ghanem, B. S.; Reynolds, K. J.; McKeown, N. B.; Fritsch, D. *J. Membr. Sci.* **2005**, *251*, 263. doi: 10.1016/j.memsci.2005.01.009
- (38) Li, P.; Chung, T. S.; Paul, D. R. *J. Membr. Sci.* **2013**, *432*, 50. doi: 10.1016/j.memsci.2013.01.009