

SiO₂@ZIF-8 复合膜的制备及渗透汽化性能

吴红丹, 孙兆颖, 周志辉, 刘晓迪

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 二氧化硅(SiO₂)膜因其耐高温且孔径可调在分离纯化领域得到了广泛关注, 但其表面的无定型结构导致渗透性与选择性相互制约, 影响分离效果。以二氧化硅膜为基膜, 金属有机框架材料(ZIF-8)对其进行修饰改性, 制得 SiO₂@ZIF-8 复合膜, 探究了 ZIF-8 合成条件、ZIF-8 添加量及原料液温度对复合膜乙醇渗透汽化脱水性能的影响。结果表明: ZIF-8 规则的孔道结构提供了额外的水分子传输通道, 复合膜的渗透侧含水率可达 99.5%, 渗透通量提高至 9.6 kg/(m²·h), 分离因子为 1 973。采用 Arrhenius 方程对改性前后膜的渗透通量与温度的关系进行拟合, 发现复合膜在渗透汽化过程中水分子的表观活化能更高, 随着温度升高水通量增加的更快, 分离效果更好。SiO₂@ZIF-8 复合膜有效改善了无定型网状结构的缺陷, 在渗透汽化有机溶剂脱水方面具有广阔的应用前景。

关键词: 二氧化硅; 金属有机框架材料; 复合膜; 渗透汽化; 乙醇脱水

中图分类号: TQ028 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1978-10

网络出版时间: 2022-06-01



Preparation and Pervaporation Performance of SiO₂@ZIF-8 Composite Membrane

WU Hongdan, SUN Zhaoying, ZHOU Zhihui, LIU Xiaodi

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Abstract: Silicon dioxide (SiO₂) membrane has attracted much attention in the field of separation and purification due to its high-temperature resistance and adjustable pore size. However, the amorphous structure on the surface leads to the mutual restriction of permeability and selectivity, which affects the results of separation. A SiO₂@ZIF-8 composite membrane was prepared with SiO₂ membrane as a base membrane and modified with metal organic framework material (ZIF-8). The effects of synthesis condition of ZIF-8, addition amount of ZIF-8 and temperature of raw material solution on the dehydration in aqueous ethanol solution mixture under pervaporation conditions were investigated. The results show that the regular channel structure in ZIF-8 can provide additional channels for water molecule transport, the water content on the permeate side of the composite membrane is 99.5 %, the permeate flux increased to 9.6 kg/(m²·h) and the separation factor is 1 973. A relationship between membrane permeation flux and temperature follows the Arrhenius equation. The apparent activation energy of water molecules in the composite membrane is higher, and the water flux increases faster with the increase of temperature, indicating a better separation effect. SiO₂@ZIF-8 composite membrane can effectively improve the defects of amorphous network structure of silica film, which has a broad application prospect in the dehydration of organic solvent by pervaporation.

Keywords: silicon dioxide; metal organic framework material; composite membrane; pervaporation; ethanol dehydration

非晶态二氧化硅(SiO₂)膜分离材料具有耐高温、耐酸性能优异、机械强度大等特点, 已广泛用于渗

透汽化有机溶剂脱水。相较于其他膜材料, SiO₂ 膜表现出均匀、易制备且与基底亲和力高的优点。其

收稿日期: 2021-12-06。 修订日期: 2022-01-04。

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2020019)。

第一作者: 吴红丹(1982—), 女, 讲师。

通信作者: 周志辉(1980—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-12-06 Revised date: 2022-01-04.

First author: WU Hongdan (1982—), female, Lecturer.

E-mail: wu_dan725@wust.edu.cn

Correspondent author: ZHOU Zhihui (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhouzh_wust@163.com

分离过程是通过有机硅烷水解缩合形成的网状结构对不同大小分子进行筛分来实现的^[1]。 SiO_2 膜制备的前驱体已由最初的正硅酸乙酯(TEOS)^[2]逐渐转变为目前使用较多的 1,2-二(三乙氧基硅基乙烷)(BTESE)。这是由于 BTESE 水解缩合所形成的网络结构表面减少了—OH 的存在,可有效改善 SiO_2 膜的水热稳定性^[3]。但因无定形态的膜表面结构,膜的渗透性和选择性相互制约(Trade-off 效应),很难保证渗透汽化脱水的分离效果;为了提高 SiO_2 膜的渗透汽化性能,可采取诸如填充多孔材料的改性方法对网络结构进行调控。

金属有机框架材料(MOFs)是近些年兴起的一类多孔材料,其骨架是以金属节点或簇团为无机部分,以有机配体为连接体^[4-5]。可通过调节金属离子与有机配体的比例来改变其孔隙结构和性质,以 MOFs 制备的膜材料逐渐成为膜分离的热点^[6-7]。然而 MOFs 与管状载体之间的亲和力较弱,难以获得高质量的 MOFs 膜^[8]。若将 MOFs 与 SiO_2 膜的网状结构相匹配来制备得到复合膜,可使 MOFs(可调节孔径、高比表面积、高孔隙度以及稳定的化学性质)与有机硅膜(均匀、与陶瓷载体的高亲和力)二者的优势充分结合,从而表现出优异的分性能^[9]。例如, Kong 等^[10]提出将 MOFs 添加至 SiO_2 膜中,制备得到 MOFs/ SiO_2 复合膜,充分利用 2 种材料的优点,复合膜表现出优异的气体分离性能。

ZIF-8 是由咪唑配体(2-甲基咪唑)与过渡金属离子 Zn^{2+} 配位而形成的具有沸石类晶体拓扑结构的金属有机骨架(MOFs)材料^[11-12]。在 ZIF-8 中,2-甲基咪唑与金属离子 Zn^{2+} 以类似于沸石中的 Si-O-Si 通过四面体配位形成具有超分子微孔网络结构^[13-14]。同时,2-甲基咪唑可与金属离子 Zn^{2+} 形成强配位键,这使得 ZIF-8 具有优越的热稳定性和化学稳定性^[15-16]。其次,与其他 MOFs 相比,ZIF-8 可以在常温下合成,生产成本更低,产率高,且微孔形状和尺寸可调,更容易形成超薄、无缺陷的膜。最重要的是,ZIF-8 的孔道尺寸为 0.34 nm,介于水分子(~ 0.27 nm)与大部分有机溶剂之间,可利用分子筛分效应实现有机溶剂的脱水^[17-18]。

综上所述,具有无定形网状结构的 SiO_2 膜,受到 Trade-off 效应的制约,在进行渗透汽化乙醇脱水处理时很难达到较高水平。在 SiO_2 膜网络结构中引入具有规则晶体结构的 ZIF-8 纳米颗粒,可实现膜网络结构的精细调控,且 ZIF-8 可以提供额外的传输通道,减小水分子传输时的阻力,使得膜材料具

有更高的分离选择性。因此,本研究采用溶胶-凝胶法将 ZIF-8 纳米颗粒引入 BTESE 水解缩合形成的 SiO_2 网状结构中,制备得到 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜。探究了 ZIF-8 合成条件、ZIF-8 添加量及原料液温度等对复合膜渗透汽化乙醇脱水性能的影响,分析了引入 ZIF-8 纳米颗粒对水和乙醇分子的传输路径的影响。

1 实验

1.1 材料与试剂

大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管式载体(平均孔径 2 μm 左右,外径 12 mm,内径 8 mm,孔隙率 38%); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(平均粒径 50 nm); 硝酸(HNO_3 , 分析纯, $\geq 65\%$); 盐酸(HCl , 分析纯, $\geq 98\%$); 无水乙醇(分析纯, $\geq 99.8\%$); 正丁醇锆(ZrBT, 80%正丁醇溶液); 1,2-二(三乙氧基硅基乙烷)(BTESE, $\geq 96\%$); 正硅酸乙酯(TEOS, $\geq 99\%$); 2-甲基咪唑($\geq 98\%$); 六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, $\geq 98\%$; 无水甲醇(分析纯, $\geq 99.5\%$)。

1.2 溶胶及 ZIF-8 纳米颗粒的制备

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶胶: 将 18.9 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末分散在 483.0 mL 去离子水中,剧烈搅拌 3 h,加入 15.0 mL HNO_3 (1.6 mol/L),继续搅拌 1 h,后陈化即得到乳白色、均一稳定的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶胶。

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶: 将 3.5 g TEOS 溶解在 139.0 mL 无水乙醇中,之后加入 3.2 g HCl 和 1.2 mL 去离子水,振荡 3 h;再向其中加入 6.5 g ZrBT,振荡 12 h。振荡结束后加入去离子水使溶液体积达到 500 mL,用 HCl 调节溶液 pH 值小于 2,煮沸 8 h 以上,即可得到淡黄色透明的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶(硅锆溶胶)。

SiO_2 溶胶: 按摩尔比为 $n(\text{BTESE}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{H}^+)=1.0: 120.0: 0.2$ 的比例制备溶胶。将 12.5 g 的 BTESE 溶解在 55.1 g 无水乙醇中,之后加入 3.6 mL 去离子水和 0.5 g HCl ,振荡 1 h,再加入 72.5 mL 的去离子水继续振荡 3 h 后得到 SiO_2 溶胶。

ZIF-8 纳米颗粒: ZIF-8 纳米颗粒的制备在室温下进行,其反应条件温和、操作简单且绿色经济^[19]。将 258.0 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 263.0 mg 2-甲基咪唑分别溶于 120 mL 甲醇中,混合搅拌 5 min 后静置 24 h,再经过离心干燥得到 ZIF-8 纳米颗粒。此外为了形成对比,将上述甲醇替换为去离子水,得到以水为溶剂合成的 ZIF-8 纳米颗粒。

1.3 SiO₂@ZIF-8 复合膜的制备

1.3.1 α -Al₂O₃ 载体的表面修饰 α -Al₂O₃ 载体管用去离子水超声振荡清洗数次, 以去除载体管表面残留的颗粒及细小空隙内杂质, 载体管干燥后放置于无尘环境下备用。

γ -Al₂O₃ 溶胶层的制备: 采用真空浸渍法将 γ -Al₂O₃ 溶胶均匀地涂覆在 α -Al₂O₃ 载体管表面, 自然晾干后放入马弗炉于 600 °C 煅烧 3 h, 升温速率为 1 °C/min。通过涂覆 γ -Al₂O₃ 溶胶, 可以对载体本身的大孔缺陷起到很好的修饰作用。但由于 γ -Al₂O₃ 溶胶层较粗糙, 若直接涂覆分离层溶胶, 会使分离层溶胶胶粒分布不均, 表面不够光滑, 因此需要在 γ -Al₂O₃ 溶胶层与分离层之间加入中间层作为过渡。

过渡层的制备: 采用真空浸渍法将硅锆溶胶均匀地涂覆在经过 γ -Al₂O₃ 溶胶修饰后载体管表面, 自然晾干后放入马弗炉于 550 °C 煅烧 30 min, 升温速率为 1 °C/min。

经过 γ -Al₂O₃ 溶胶与硅锆溶胶的修饰之后, 不仅可以使载体本身的大孔缺陷得到修复, 还可以为分离层提供一个孔径更小、表面更光滑的基底。

1.3.2 SiO₂@ZIF-8 复合膜的制备 分离层的制备: 将 SiO₂ 溶胶和乙醇按照体积比 1: 1 稀释后, 加入一定量的 ZIF-8 纳米颗粒, 超声混合均匀后, 得到 SiO₂ 与 ZIF-8 的复合溶胶。采用真空浸渍法将复合溶胶均匀涂覆在经过 γ -Al₂O₃ 溶胶与硅锆溶胶的修饰之后载体管表面, 重复 3 次, 自然晾干后在一定温度下煅烧, 由于分离层最薄且容易开裂, 该层的升温速率为 0.5 °C/min。煅烧 3 h 后即得到 SiO₂@ZIF-8 膜层, 也就是分离层, 膜层的结构如图 1 所示。将 ZIF-8 纳米颗粒添加量分别为 0、20、40、60、80、100、120 mg 和 140 mg 的得到的膜分别命名为 M-0、M-20、M-40、M-60、M-80、M-100、M-120 和 M-140。

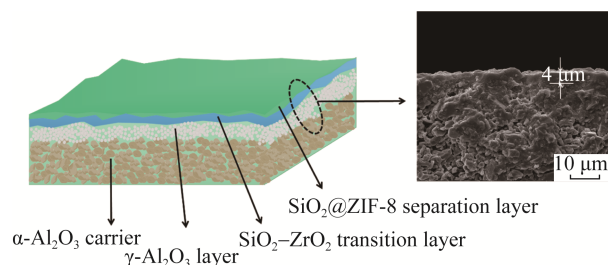


图 1 SiO₂@ZIF-8 复合膜膜层结构

Fig. 1 Structure of SiO₂@ZIF-8 composite membrane

1.4 渗透汽化性能测试

渗透汽化有机溶剂脱水分离过程是液体与膜的

进料侧接触, 利用真空产生蒸汽从膜的渗透侧产生的化学位差作为驱动力而实现分离^[20]。经分离操作后, 膜进料侧出口得到无水的有机溶剂产品, 而渗透侧组分经(液氮)冷凝后收集。将合成的 SiO₂@ZIF-8 复合膜在 90% (质量分数)乙醇/水的混合体系中测试渗透汽化性能。除特别说明外, 均在 70 °C 的温度下进行。采用浙江福力 GC9790 型气相色谱检测分析渗透侧液体中各组分含量。

通常, 膜材料的渗透汽化性能可以用渗透侧含水率、渗透通量以及分离因子来衡量。渗透侧含水率为渗透液中水分子的质量分数。渗透通量是指单位时间内透过单位面积的膜的渗透液质量。在乙醇脱水过程中, 渗透汽化膜分离性能可采用水的渗透通量及乙醇的渗透通量来表征。分离因子表示膜对不同组分分离效率的高低, 采用原料液与渗透侧中水和乙醇的质量分数来计算, 分离因子越高, 膜材料的分离选择性越好。

1.5 表征

采用 ThermoFisher/Apreo S HiVac 场发射扫描电子显微镜(FSEM)对膜表面以及截面形貌进行表征; 采用 Nicolet IS5 Fourier 红外光谱(FTIR)测试溶胶的组成; 采用 Rigaku/SmartLab SEX 射线衍射仪(XRD)对 ZIF-8 纳米颗粒的物相组成进行表征; 采用 SDTQ600V20.9Build20 热分析仪对 SiO₂@ZIF-8 复合溶胶进行热分析(TG-DSC), 确定复合膜分离层的热处理温度。

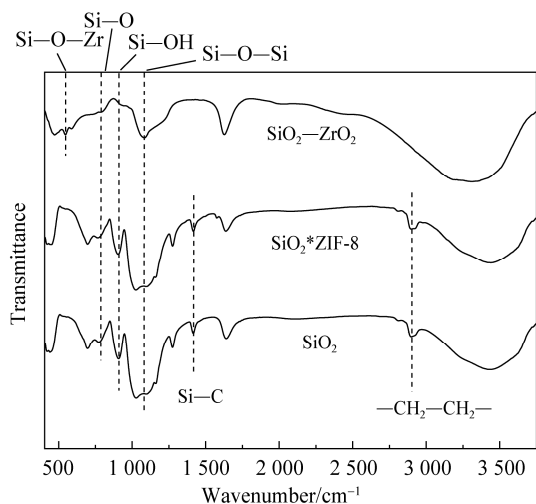
2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 网状结构的形成

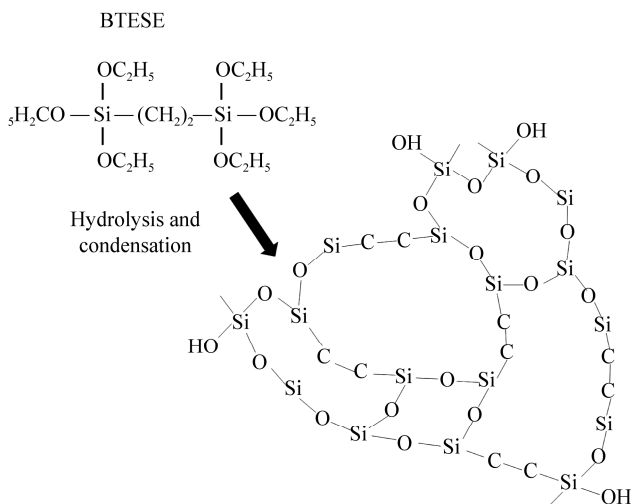
从 SiO₂-ZrO₂ 的 FTIR 图 2a 中可以看出, 在 540 cm⁻¹ 处出现了 Si—O—Zr 的振动峰, 说明了 Zr 元素的成功添加。Zr 通过吸附在硅烷水解反应后产生的胶粒上, 与 Si—OH 形成 Si—O—Zr, 这种化学键的稳定性要比单纯的硅羟基稳定性更高。BTESE 在进行水解缩合反应时, 首先乙氧基(—OC₂H₅)会通过水解反应形成硅醇基(—SiOH), 紧接着硅醇基之间或者硅醇基与乙氧基之间会发生缩合反应, 水解与缩合反应几乎是同时发生的, 在经过一段时间的反应之后, 最终以 BTESE 为前驱体所形成的二氧化硅网状结构是由 Si—C—Si、Si—O—Si 和 Si—OH 组成的(图 2b)。从 SiO₂ 凝胶粉末的 FTIR 谱中可以看出, 在 870、1 046、2 970 cm⁻¹ 出现的吸收峰分别是由 Si—OH、Si—O—Si 以及—CH₂—CH₂—引起的, 这

与图 2b 中所形成的网状结构相一致。相较于 SiO_2 溶胶, SiO_2 与 ZIF-8 复合溶胶粉末的 FTIR 谱中并未

观察到新的化学键生成, 也就是说 SiO_2 溶胶与 ZIF-8 纳米颗粒之间为单纯的物理混合。



(a) FTIR spectra of SiO_2 , $\text{SiO}_2@ZIF-8$ and $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol powder



(b) Hydrolysis and condensation process of BTESE

图 2 SiO_2 网状结构的形成

Fig. 2 Formation of SiO_2 reticular structure

2.2 ZIF-8 合成溶剂的影响

在室温合成的过程中, 不同的溶剂具有不同的溶解 Zn^{2+} 、 NO_3^- 和有机配体的能力, 可以调节有机配体与金属中心的组装, 因此合成溶剂会对 ZIF-8 的物相纯度以及晶粒大小产生影响。分别采用水和甲醇 2 种溶剂合成得到的 ZIF-8 粉末, 其粒径分布如图 3a 所示。从图 3a 可以看出, 以甲醇为溶剂合成的晶粒粒径更小, 集中分布在 40 nm 左右; 而以水为溶剂合成的晶粒粒径较大 (200 nm), 粒径分布较宽。从两者的 XRD 谱(图 3b)中可以看到以甲醇为溶剂所合成的 ZIF-8 晶体在 7.3° 、 10.4° 、 12.7° 、 14.7° 、 16.4° 、 18.0° 、 24.5° 和 26.7° 处有 8 个特征峰, 分别对应 ZIF-8 晶体的 (011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(233) 和 (134) 晶面, 这与标准谱中的衍射峰位置一致^[21-22]。而以水为溶剂所合成 ZIF-8 的 XRD 谱与标准谱相差较多, 且含有许多杂峰, 为 2-甲基咪唑的水解产物。甲醇和水都是极性的, 都具有溶解 Zn^{2+} 、 NO_3^- 和有机配体的能力, 但 ZIF-8 晶体在甲醇和水体系中的形成机制有一定的差异。有机溶剂甲醇作为模板剂在合成具有沸石拓扑的咪唑化合物中起着关键作用, 有机溶剂作为结构的模板, 被非共价相互作用纳入框架^[23-24]。然而, 在相同反应条件下以水为溶剂时, 配体 2-甲基咪唑会在水溶液中发生水解, 水解产生的产物抑制了配体分子的去质子化, 从而延缓了晶体的形成^[25], 所以

在水体系中需要更多的配体来完成水溶液中的去质子化步骤以获得更纯的 ZIF-8 晶体。若要以水为溶剂合成 ZIF-8 晶体, 则需控制温度或其他反应物的摩尔比, 因此从物相组成以及合成条件等方面考虑, 初步选定以甲醇作为合成 ZIF-8 的溶剂。

为了进一步判断 2 种合成溶剂对膜性能的影响, 将用 2 种 ZIF-8 所制得的膜用于乙醇溶剂脱水处理, 结果如图 4a 所示。由甲醇合成 ZIF-8 所得到的膜用于乙醇脱水, 渗透侧含水率可达到 95.1%, 远高于以水为溶剂合成 ZIF-8 形成的膜 (75.4%)。结合 2 个膜表面的 SEM 照片可以看出, 以甲醇为溶剂的 $\text{SiO}_2@ZIF-8$ 复合膜表面较为规整均一(图 4b), 而以水为溶剂的 $\text{SiO}_2@ZIF-8$ 复合膜表面较为杂乱(图 4c), 并没有规则晶型的 ZIF-8 分布在表面。究其原因, 以水为溶剂合成的 ZIF-8 粒径大且分布范围较广, 在溶胶中的分散性较差, 在与 SiO_2 基膜的网状结构融合时会使结构松散, 导致膜表面不够连续均一, 形成较多缺陷。这使得渗透汽化乙醇脱水过程中, 大量乙醇透过膜层, 造成渗透侧水分子的含量降低, 膜的选择性变差; 同时, 粒径较大的晶体形成的膜层更厚(图 4e), 会增加物质透过的阻力, 进而降低整体物质的渗透通量。而由甲醇合成的 ZIF-8 晶体在与 SiO_2 溶胶混合时, 较小的粒径更容易填充在 SiO_2 膜的网状结构中, 且粒径小的晶体与晶体之间的空隙更少, 形成较薄的、均匀的膜层(图 4d)。

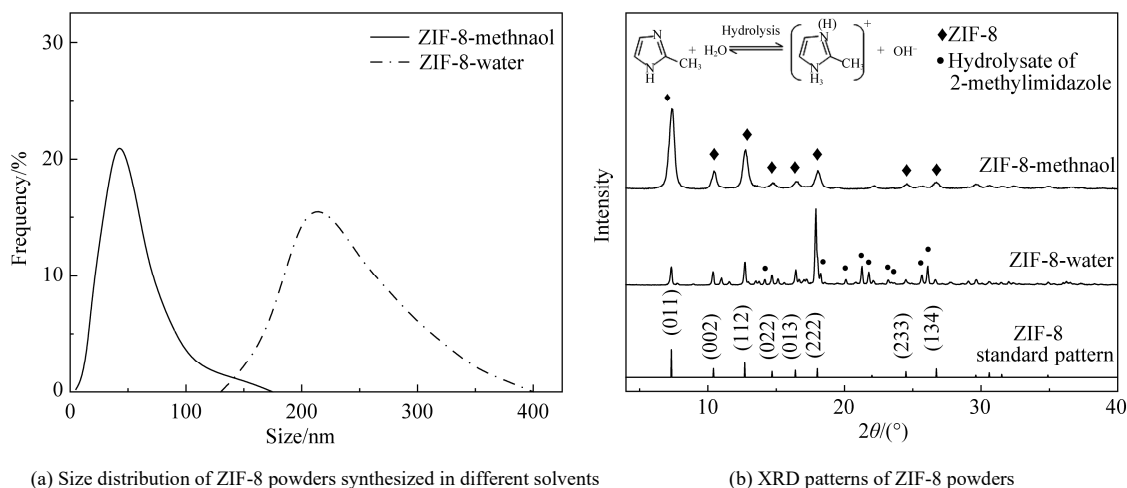


图3 不同溶剂对 ZIF-8 的影响
Fig. 3 Effects of different solvents on ZIF-8

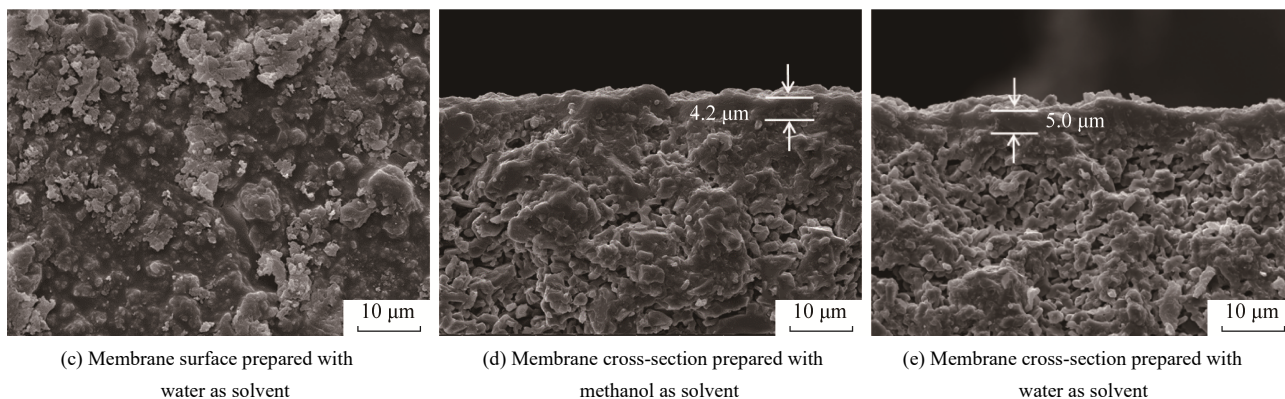
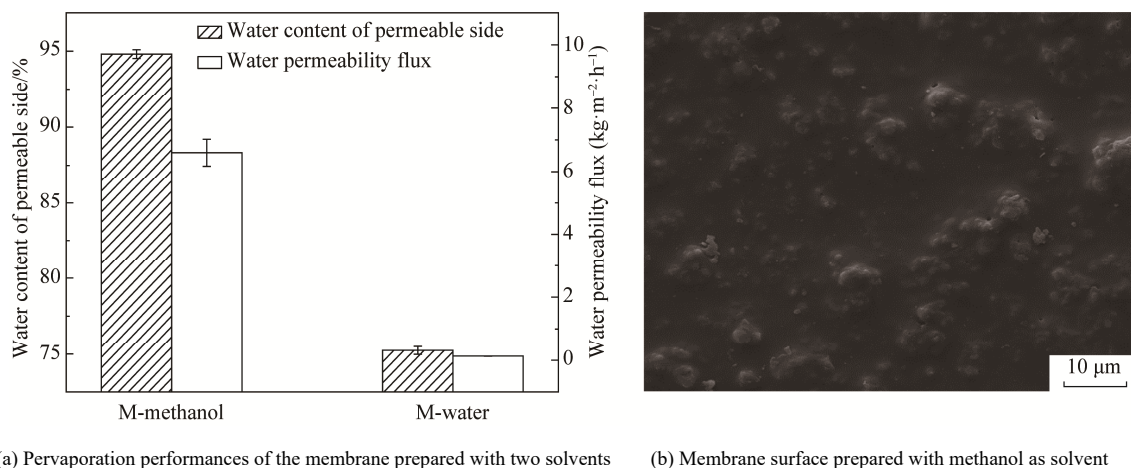


图4 ZIF-8 合成溶剂对 $\text{SiO}_2\text{@ZIF-8}$ 复合膜的影响
Fig. 4 Effect of ZIF-8 synthetic solvent on $\text{SiO}_2\text{@ZIF-8}$ composite membrane

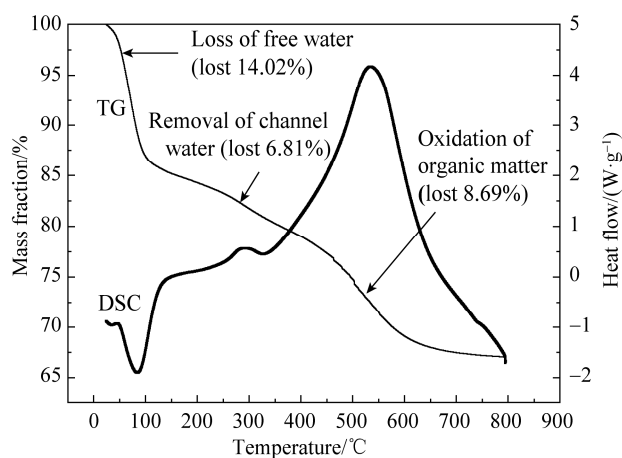
2.3 分离层煅烧温度对膜性能的影响

为确定分离层煅烧温度,对 $\text{SiO}_2\text{@ZIF-8}$ 的复合溶胶进行了热分析,如图 5a 所示。从溶胶的热分析曲线中可以看出,共有 3 段明显的质量损失:第 1 段是在温度低于 200 °C 时质量损失明显(14.0%)。在该温度范围内,DSC 曲线上存在 1 个明显的吸热谷,这是由于凝胶中的乙醇以及自由水的失去引起

的;第 2 个质量损失阶段在 200~400 °C,质量损失较缓慢约为 6.8%,对应 DSC 曲线上 1 个较弱的放热峰,该阶段应为结构中的孔道水的缓慢脱除引起结构的微调,导致了热效应。最后 1 个质量损失阶段是 400~600 °C,质量损失约 8.7%。该阶段的质量损失是由于凝胶中有机物的氧化导致的,对应 DSC 曲线上有 1 个较强的放热峰;此外,在温度高于

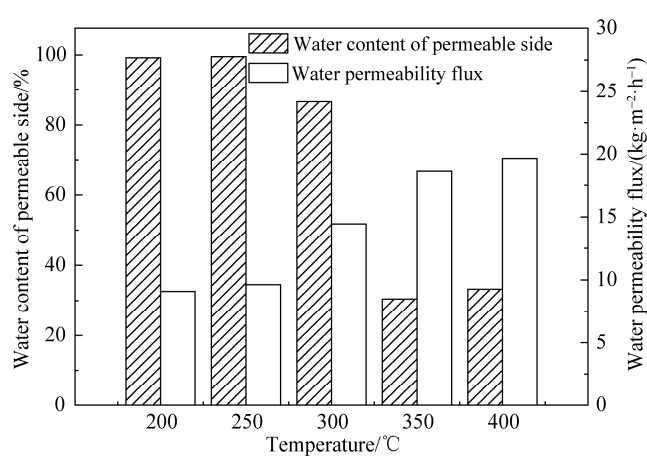
400℃时 ZIF-8 会发生热分解。因此,结合热分析结果,分离层的煅烧温度在 200~400℃的范围可以将硅烷中的有机官能团以及 ZIF-8 的晶体结构保留在二氧化硅膜的骨架中。

为进一步确定分离层的煅烧温度,将 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合溶胶均匀涂覆后置于不同温度下煅烧,膜表面的 SEM 照片如图 5c 所示。从图 5c 可以看到,当分离层煅烧温度为 200℃和 250℃时,均可以看到凝胶状物质分布在表面,且膜层均匀致密;当煅烧温度达到 300~400℃时,膜表面看不到凝胶状物质,表面较为粗糙,膜表面出现多处开裂(框内),产生膜层缺陷,这些缺陷会影响其渗透汽化性能。

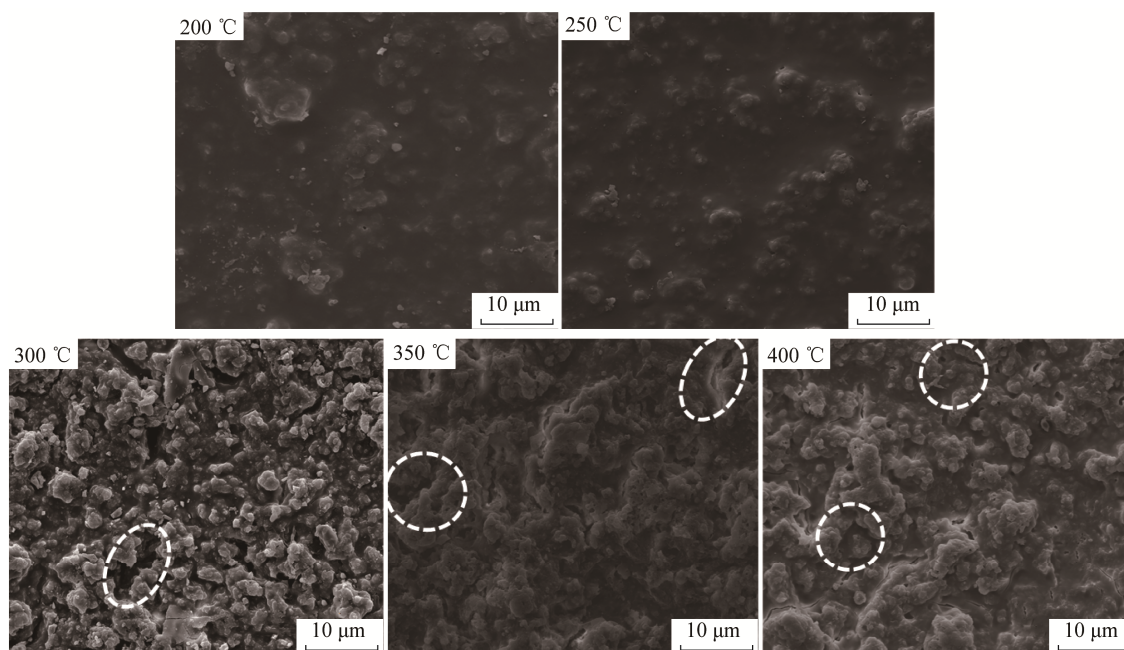


(a) Thermogravimetric analysis of $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ sol

将分别在 5 个温度下煅烧得到的复合膜材料进行渗透汽化性能测试,结果如图 5b 所示。可以看出在 200℃和 250℃下煅烧得到的膜材料的分离效果相差不大,但温度为 250℃时的通量稍高,这是因为煅烧温度升高使得结构中的孔道水脱除,膜孔尺寸略微增大,从而膜材料的通量较高。当温度达到 300℃以上,膜材料的渗透侧含水率均出现大幅度下降,尽管通量较其它 2 个温度来说有明显提升,但这是因为膜层表面大量开裂,较大的缺陷使得渗透通量变大。因此,分离层的煅烧温度为 250℃时, $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜层均匀致密,在渗透汽化乙醇脱水中渗透侧含水率可达 99.5%。



(b) Properties of composite membranes at different calcination temperatures



(c) SEM images of composite membranes prepared at different calcinations temperatures (200 °C, 250 °C, 300 °C, 250 °C, 400 °C)

图 5 煅烧温度对 SiO_2 复合膜的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on SiO_2 composite membrane

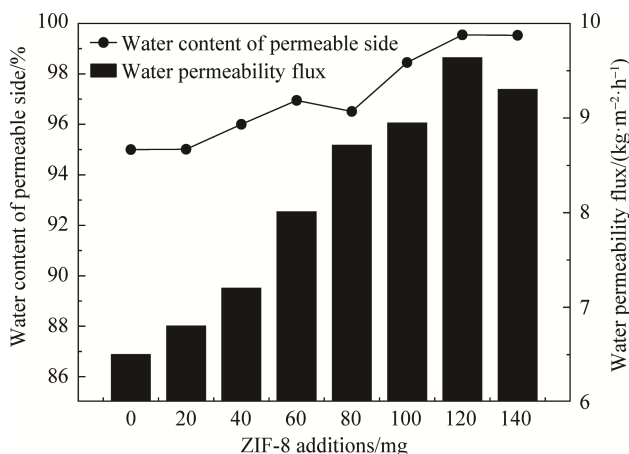
2.4 ZIF-8 添加量对膜性能的影响

不同 ZIF-8 添加量复合膜的渗透汽化性能如

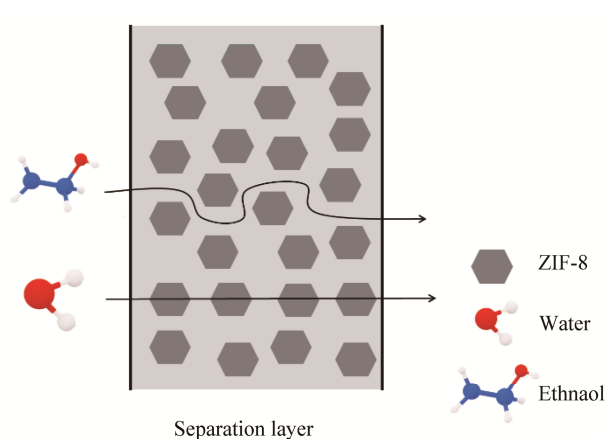
图 6a 所示。从图 6a 可以看出,随着 ZIF-8 添加量的增加,膜的渗透通量和分离效果呈上升趋势,

在添加量为 120 mg 时,复合膜的渗透测含水率为 99.5%,通量可达 $9.6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子为 1 973。研究表明,根据溶液扩散机制,扩散选择性起着关键作用^[26]。ZIF-8 本身存在规则的孔道结构,其孔径(0.34 nm)介于水分子(0.27 nm)与乙醇(0.44 nm)之间,可为水分子提供更多的传输路径,有利于水分子与乙醇分子之间的筛分。图 6b 为 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜分离层的分离机理,由于 ZIF-8 的孔道尺寸可产生介于水的动力学直径和乙醇的动力学直

径之间的筛分效应,使得大部分的水分子可以通过其规则的孔道结构,而较大的乙醇分子只能在 ZIF-8 颗粒的周围绕行。这样水分子在穿过膜层时的路径变短,摩擦力减小,阻力降低,渗透通量较高,因此复合膜具有更高的选择性。然而随着添加量继续增加,膜表面涂覆了较多的 ZIF-8 颗粒,极易造成团聚现象,使水分子透过膜的阻力增加,因此在添加量超过 120 mg 时膜的渗透通量下降。



(a) Properties of membranes with different ZIF-8 additions



(b) Separation mechanism of $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ composite membrane separation layer

图 6 ZIF-8 添加量的影响
Fig. 6 Effect of ZIF-8 additions

2.5 原料液温度的影响

将 SiO_2 以及 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ (M-120, ZIF 添加量为 120 mg) 2 种膜材料分别在 30、40、50、60 °C 以及 70 °C 下进行渗透汽化性能测试,探究原料液温度对分离效果的影响。从图 7a 和图 7b 可以看出,2 种膜材料对水和乙醇的渗透通量均随着进料液温度的升高而增大,这是因为:1)渗透侧几乎处于真空状态,水和乙醇的分压变化不大,而进料侧的分压随着温度的升高而增加,导致分压差不断增大;2)随着温度的升高,高分子链的流动性增强,膜内自由体积增大;3)分子扩散速率随温度的增加而增加^[27–28]。

渗透汽化通量与温度的关系可用 Arrhenius 方程描述,表观活化能越高,表示物质在渗透汽化过程中对温度越敏感,随着温度的升高渗透通量也就增加的越快。从 2 种膜材料对水和乙醇渗透汽化的 Arrhenius 曲线拟合结果(图 8a 和图 8b)可以看出,水渗透汽化的表观活化能均大于乙醇渗透汽化的表观活化能,这说明水通量随温度升

高的趋势相较于乙醇的趋势更快,也就使得温度越高,膜材料的分离因子越高。通过横向对比 2 种材料水渗透汽化的表观活化能和乙醇渗透汽化的表观活化能,发现 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜水渗透汽化的表观活化能大于 SiO_2 膜,但是乙醇渗透汽化的表观活化能小于 SiO_2 膜,说明 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜水的通量对温度的变化更敏感,随着温度变化的更快,乙醇通量随着温度升高变化较慢,这就使得复合膜的选择性相较于纯 SiO_2 膜来说更高。正是由于 ZIF-8 晶体带有规则的孔道,提供了额外的水分子传输通道,减小了水分子传输的阻力,使水分子的通量增加,提高了复合膜的选择性。

将本研所得 $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜的乙醇脱水性能与现有文献中的 SiO_2 膜、ZIF-8 基复合膜以及分子筛膜的分离效果进行对比,结果如表 1 所示。由表 1 可知, $\text{SiO}_2@\text{ZIF-8}$ 复合膜具有优异的分性能,在乙醇脱水处理方面具有非常广阔的应用前景。

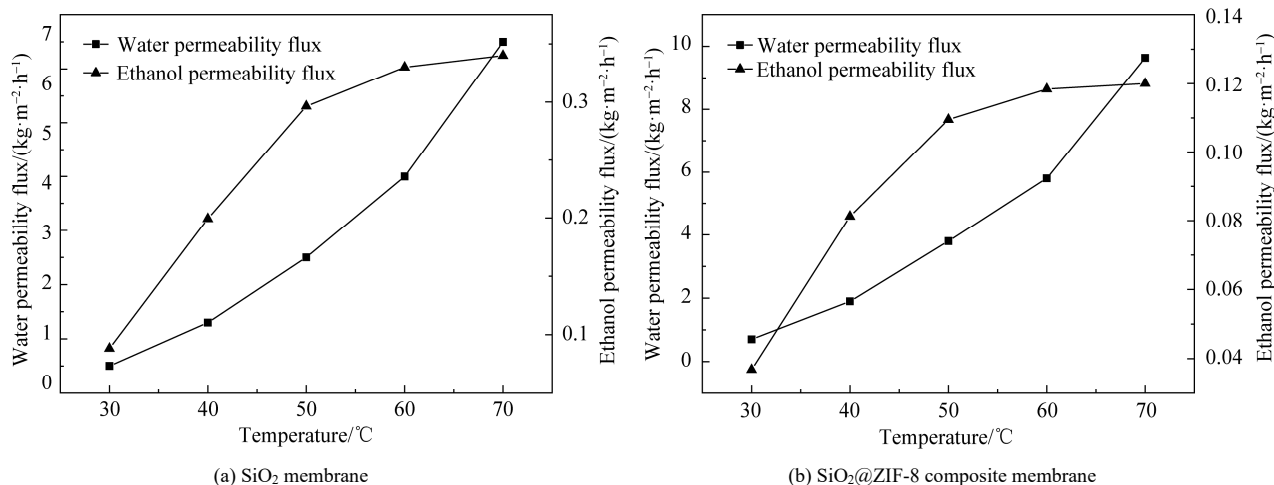


图 7 原料液温度对膜材料分离性能的影响(水和乙醇渗透通量)

Fig. 7 Effect of raw material temperature on membranematerials separation performance (permeation flux of water and ethanol)

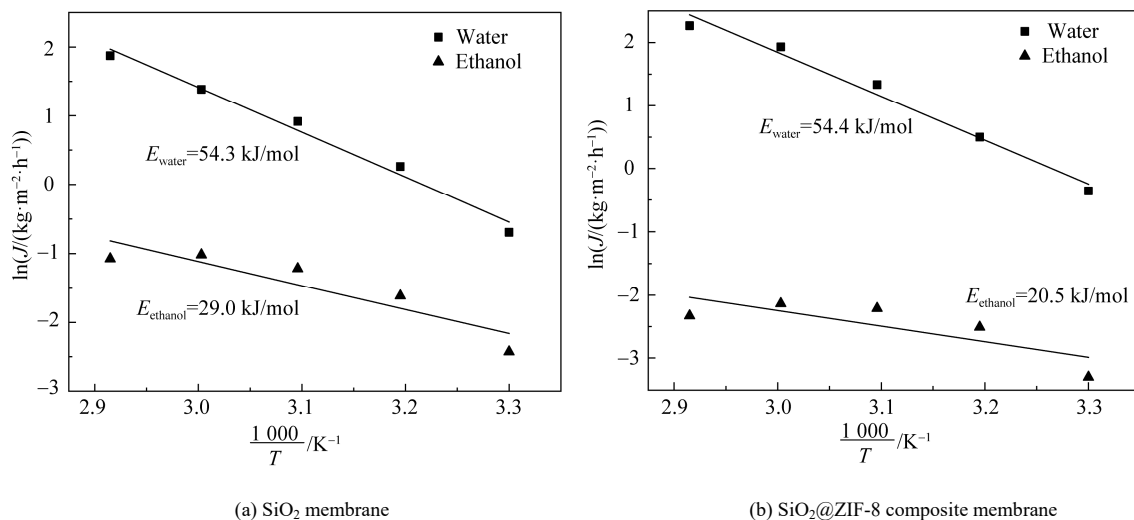


图 8 水和乙醇的 Arrhenius 曲线

Fig. 8 Arrhenius curves of water and ethanol

表 1 本研究 $\text{SiO}_2/\text{ZIF-8}$ 复合膜与现有文献的渗透汽化分离效果对比Table 1 Comparison of separation effect between $\text{SiO}_2/\text{ZIF-8}$ composite membrane in this study and existing literature

Membrane materials	Raw material temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Flux/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor	Ref.
$\text{SiO}_2/\text{ZIF-8}$ membrane	70	9.6	1 973	This work
PBI@ZIF-8membrane	60	0.2	310	[29]
Co- SiO_2 membrane	75	1.1	2 530	[30]
SiO_2 membrane	75	3.9	100	[31]
ZIF-8/PDMSmembrane	50	0.2	8	[32]
PA/MZIF-8membrane	70	4.5	127	[33]
SA/ZIF-8membrane	75	0.9	678	[34]
SiO_2 membrane	50	0.4	1 000	[35]
NaAzeolite membrane	75	8.8	1 585	[36]
SAPO-34zeolite membrane	60	0.9	1 170	[37]
Chabazite membrane	75	6.3	1 950	[38]
FAUzeolite membrane	70	2.2	1 791	[39]
Tzeolite membrane	70	2.3	1 348	[40]
NaYzeolite membrane	75	2.6	1 000	[41]

3 结论

以 SiO_2 膜为基膜, 通过填充 ZIF-8 多孔材料进行修饰改性, 在大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上制得 $\text{SiO}_2\text{@ZIF-8}$ 复合膜。研究发现, 以甲醇为溶剂合成的 ZIF-8 纳米颗粒粒径较小, 在与 SiO_2 溶胶混合时更容易填充。在 SiO_2 膜的网状结构中, 形成较薄的、均匀的膜层。当分离层煅烧温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$, ZIF-8 添加量为 120 mg 时, 复合膜的渗透侧含水率可达 99.5% , 渗透通量提高至 $9.6\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 分离因子为 $1\ 973$ 。通过引入具有规则孔道结构的 ZIF-8 颗粒, 膜层更加致密均一, 并且 ZIF-8 特殊的孔道结构可以为水分子的传输提供额外的通道, 减小传输阻力, 提高膜的分选性能。采用 Arrhenius 方程对改性前后膜的渗透通量与温度的关系进行拟合, 发现复合膜对水分子渗透汽化的表观活化能更高, 随着温度升高水通量增加的更快, 分离效果更好。

参考文献:

- [1] NAGASAWA H, YAMAMOTO Y, TSUDA N, et al. Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 524: 644–651.
- [2] KUSAKABE K, SHIBAO F, ZHAO G, et al. Surface modification of silica membranes in a tubular-type module[J]. *J Membr Sci*, 2003, 215(1/2): 321–326.
- [3] MORIYAMA N, NAGASAWA H, KANEZASHI M, et al. Improved performance of organosilica membranes for steam recovery at moderate-to-high temperatures via the use of a hydrothermally stable intermediate layer[J]. *J Membr Sci*, 2021: 118895.
- [4] 王隆杰, 范鸿川, 秦渝, 等. 金属有机框架材料在分离分析领域的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(4): 1167–1176.
WANG Longjie, FAN Hongchuan, QIN Yu, et al. *Chem J Chin Univ* (in Chinese), 2021, 42(4): 1167–1176.
- [5] 翟睿, 焦丰龙, 林虹君, 等. 金属有机框架材料的研究进展[J]. 色谱, 2014, 32(2): 107–116.
ZHAI Rui, JIAO Fenglong, LIN Hongjun, et al. *Chin J Chrom* (in Chinese), 2014, 32(2): 107–116.
- [6] 葛亮, 伍斌, 王鑫, 等. MOFs 分离膜在水系分离中的应用[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3748–3763.
GE Liang, WU Bin, WANG Xin, et al. *CIESC J* (in Chinese), 2019, 70(10): 3748–3763.
- [7] XU X, NIKOLAEVA D, HARTANTO Y, et al. MOF-based membranes for pervaporation[J]. *Sep Purif Technol*, 2021(11): 119233.
- [8] ZHUANG Z, LIU D. Conductive MOFs with photophysical properties: Applications and thin-film fabrication[J]. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12(10): 32.
- [9] DECHNIK J, GASCON J, DOONAN C J, et al. Mixed-matrix membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(32): 9292–9310.
- [10] KONG C, DU H, CHEN L, et al. Nanoscale MOF/organosilica membranes on tubular ceramic substrates for highly selective gas separation[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(8): 1812–1819.
- [11] 王天龙, 张燕, 王新红, 等. 类沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)的研究进展[J]. 化工进展, 2015(11): 3959–3964, 3978.
WANG Tianlong, ZHANG Yan, WANG Xinhong, et al. *Chem Indust Engin Pro* (in Chinese), 2015(11): 3959–3964, 3978.
- [12] HE C T, JIANG L, YE Z M, et al. Exceptional hydrophobicity of a large-pore metal-organic zeolite[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(22): 7217–7223.
- [13] DAI H, YUAN X Z, JIANG L B, et al. Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 441: 213985.
- [14] 韩文华, 刘诗新, 邢甜甜, 等. ZIF-8 微纳晶体的控制合成[J]. 化工时刊, 2017, 31(11): 15–19.
HAN Wenhua, LIU Shixin, XING Tiantian, et al. *Chem Indust Times* (in Chinese), 2017, 31(11): 15–19.
- [15] HE T, HUANG Z H, YUAN S, et al. Kinetically controlled reticular assembly of a chemically stable mesoporous Ni(II)-pyrazolate-metal-organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(31): 13491–13499.
- [16] KOLMYKOV O, COMMENGE J M, ALEM H, et al. Microfluidic reactors for the size-controlled synthesis of ZIF-8 crystals in aqueous phase[J]. *Mater Des*, 2017, 122: 31–41.
- [17] ZHANG C, LIVELY R P, ZHANG K, et al. Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2130–2134.
- [18] 陈英波, 赵林飞, 王彪, 等. 沸石咪唑酯骨架材料(ZIF-8)的结构生长过程[J]. 天津工业大学学报, 2016, 35(5): 1–4.
CHEN Yingbo, ZHAO Linfei, WANG Biao, et al. *J Tiangong Univ* (in Chinese), 2016, 35(5): 1–4.
- [19] CRAVILLON J, MÜNZER S, LOHMEIER S J, et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(8): 1410.
- [20] LIU G P, JIN W Q. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives[J]. *J Membr Sci*, 2021, 636(15): 119557.
- [21] YU R B, WU Z C. High adsorption for ofloxacin and reusability by the use of ZIF-8 for wastewater treatment[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 308(1): 110491.
- [22] 刘明明, 吕文苗, 史秀峰, 等. 不同方法合成的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)的表征和催化性能[J]. 无机化学学报, 2014, 30(3): 579–584.
LIU Mingming, LYU Wenmiao, SHI Xiufeng, et al. *Chin J Inorg Chem* (in Chinese), 2014, 30(3): 579–584.
- [23] BUSTAMANTE E L, FERNÁNDEZ J L, ZAMARO J M, et al. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 424(15): 37–43.
- [24] TOPOLOGIES Z, TIAN Y, ZHAO Y, et al. Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): Synthesis and crystal structures of zinc(II) imidazolate polymers with zeolitic topologies[J]. *Chem-Eur J*, 2007, 13: 4146–4154.
- [25] MALEKMOHAMMADI M, FATEMI S, RAZAVIAN M, et al. A comparative study on ZIF-8 synthesis in aqueous and methanolic solutions: Effect of temperature and ligand content[J]. *Solid State Sci*, 2019, 91: 108–112.
- [26] FENG X S, HUANG RYM. Liquid separation by membrane pervaporation: A review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(4): 1048–1066.
- [27] SVANG-ARIYASKUL A, HUANG R, DOUGLAS P, et al. Blended

- chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *J Membr Sci*, 2006, 280(1/2): 815–823.
- [28] 张锐, 邵琦, 张华宇, 等. 硼掺杂二氧化硅杂化膜的制备及渗透汽化脱盐性能[J]. *化工学报*, 2021, 72(4): 2317–2327.
- ZHANG Rui, SHAO Qi, ZHANG Huayu, et al. *CIESC J*(in Chinese), 2021, 72(4): 2317–2327.
- [29] SHI G M, YANGT X, CHUNGT S. Polybenzimidazole (PBI)/zeoliticimidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols[J]. *J Membr Sci* 2012, 415/416: 577–586.
- [30] WANG J H, TSURU T. Cobalt-doped silica membranes for pervaporation dehydration of ethanol/water solutions[J]. *J Membr Sci*, 2011, 369(1/2): 13–19.
- [31] WANG J, KANEZASHI M, YOSHIOKA T, et al. Effect of calcination temperature on the PV dehydration performance of alcohol aqueous solutions through BTESE-derived silica membranes[J]. *J Membr Sci*, 2012, 415/416: 810–815.
- [32] 郭学彬, 王莉敏, 张秀秀, 等. ZIF-8 粒子尺寸对 PDMS 填充膜渗透汽化性能的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 124–127, 133.
- GUO Xuebin, WANG Limin, ZHANG Xiuxiu, et al. *New Chem Mater* (in Chinese), 2019, 47(3): 124–127, 133.
- [33] ZHANG X, CHENG F Y, ZHANG H Z, et al. *In-situ* synthetic modified metal-organic framework (MZIF-8) as an interlayer of the composite membranes for ethanol dehydration[J]. *J Membr Sci*, 2020, 601: 11791.
- [34] LIU G H, JIANG Z Y, CAO K T, et al. Pervaporation performance comparison of hybrid membranes filled with two-dimensional ZIF-L nanosheets and zero-dimensional ZIF-8 nanoparticles[J]. *J Membr Sci*, 2017, 523(1): 185–196.
- [35] MORIYAMA N, NAGASAWA H, KANEZASHI M, et al. Pervaporation dehydration of aqueous solutions of various types of molecules via organosilica membranes: Effect of membrane pore sizes and molecular sizes[J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 22(207): 108–115.
- [36] 王晓磊, 张玉亭, 高冰, 等. 四通道中空纤维 NaA 分子筛内膜的制备与表征[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(3): 339–344.
- WANG Xiaolei, ZHANG Yuting, GAO Bing, et al. *J Inorg Mater*(in Chinese), 2018, 33(3): 339–344.
- [37] 丁婉月, 马晓华. 合成次数及硅铝比调控 SAPO-34 分子筛膜的乙醇脱水性能[J]. *化工学报*, 2021, 72(8): 4410–4417.
- DING Wanyue, MA Xiaohua. *CIESC J*(in Chinese), 2021, 72(8): 4410–4417.
- [38] WU X W, LI Y Q, CHEN X Y, et al. Preparation of chabazite zeolite membranes by a two-stage varying-temperature hydrothermal synthesis for water-ethanol separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 231(1): 116055.
- [39] XIA B, WANG S Y, LI BB, et al. Seeding-free synthesis of FAU-type membrane with dry gel modified α -alumina support[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 323: 111219.
- [40] JI M M, GAO X C, WANG X R, et al. An ensemble synthesis strategy for fabrication of hollow fiber T-type zeolite membrane modules[J]. *J Membr Sci*, 2018, 563(1): 460–469.
- [41] ZHANG F, XU L N, HU N, et al. Preparation of NaY zeolite membranes in fluoride media and their application in dehydration of bio-alcohols[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 129(29): 9–17.