

新型自支撑 ZIF 玻璃膜的制备及气体分离性能

叶 茂^{1,2}, 奥 德^{1,5}, 孙玉绣^{1,3}, 顾振杰^{1,4}, 杨紫博⁶, 乔志华^{1,3}

(1. 天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学纺织科学与工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学化学工程与技术学院, 天津 300387; 4. 天津工业大学物理科学与技术学院, 天津 300387; 5. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387; 6. 邯郸学院, 河北省杂环化合物重点实验室, 河北 邯郸 056006)

摘 要: 金属-有机骨架(MOF)材料因其较高的比表面积、丰富的化学官能团、可调的孔隙结构和良好的热化学稳定性而可作为膜材料备受关注。本工作利用液体辅助球磨法合成了沸石型咪唑酯骨架材料(ZIF-62), 通过对压制的 ZIF-62 薄片进行热处理, 得到了具有良好气体分离性能的自支撑 ZIF-62 玻璃膜。结果表明, 热处理过程未改变 ZIF-62 晶体的化学键和配体组成, 实现了 ZIF-62 晶体从晶态到无定形玻璃态的转化。通过改变 ZIF-62 粉末的添加量, 可以得到不同厚度的自支撑 ZIF-62 玻璃膜, 随着厚度的不断降低, 制备的 ZIF-62 玻璃膜的 CO₂ 渗透速率不断增加, CO₂/CH₄ 分离选择性不断降低。此外, 在 48 h 的连续测试过程中, ZIF-62 玻璃膜的气体分离性能依旧保持良好的稳定性。本工作对 MOF 材料在膜气体分离领域中的应用具有参考意义。

关键词: 金属-有机骨架; 玻璃膜; 可加工性; 气体分离

中图分类号: TQ051.893 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2545-08

网络出版时间: 2024-04-25



与变压吸附^[1]、低温蒸馏^[2]和胺吸收法^[3]等传统的气体分离技术相比, 膜分离技术具有低能耗、占地面积小和易操作等显著的优点, 被认为是一种能够广泛应用于工业分离领域的“绿色技术”。在众多多孔材料中, 金属-有机骨架(MOF)材料具有孔隙率高、结构易调节和官能团丰富且可设计等优点, 成为最具发展潜力的膜材料之一。近年来, MOF 气体分离膜因其能够展现出较为优异的渗透选择性^[4], 受到了研究人员的广泛关注。

纯 MOF 膜由于其高孔隙率和可调节的孔径尺寸, 在众多化工分离应用中表现出优异性能。然而, 多晶 MOF 气体分离膜存在不可避免的晶界^[5], 易产生无选择性缺陷, 在很大程度上破坏纯 MOF 材料的固有分离性能, 这对其制备和应用提出了严峻的挑战。许多研究人员长期以来一直致力于减少晶界缺陷和裂纹, 开发了多种后处理方法, 如焦化沉积^[6]、气相化学沉积(CVD)改性^[7]等。尽管性能有

所提高, 但晶界缺陷的根本问题仍未有效解决。

MOF 玻璃作为一种新兴的 MOF 材料, 被称为第 4 代配位化合物^[8]。MOF 玻璃通常采用熔融-淬火法制备, 即对 MOF 晶体进行热处理, 使其熔融, 然后快速冷却使 MOF 液体凝固成玻璃^[9-10]。MOF 玻璃具备易加工、无晶界缺陷和拥有永久孔隙率等优点^[11-12]。目前, 包括 ZIF-62^[13]、ZIF-4^[14]和 ZIF-76^[15]在内的少数 MOF 已被证明在分解之前会发生熔化, 它们是一类四面体配位的、由金属离子和咪唑酯配位形成的沸石咪唑酯骨架(ZIF)材料^[16]。针对 MOF 玻璃独特的性质, 将这些多晶 MOF 进行热压或热浇筑^[17-18], 利用熔融过程中 MOF 的液相状态修复 MOF 膜的晶界缺陷^[19], 进而得到金属位点丰富、无晶界缺陷、表面致密的 MOF 玻璃气体分离膜, 已成为高性能气体分离膜制备的新思路。

Wang 等^[20]在多孔陶瓷氧化铝基底上原位生长

收稿日期: 2023-11-12。 修订日期: 2023-12-05。

基金项目: 河北省科技计划(22373709D); 河北省高等学校科学研究项目(BJK2024029)。

第一作者: 叶 茂(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 杨紫博(1991—), 男, 博士, 讲师;

乔志华(1985—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-12. Revised date: 2023-12-05.

First author: YE Mao (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 15020367203@163.com

Correspondent author: YANG Zibo (1991—), male, Ph.D., Lecturer.

QIAO Zhihua (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangzibo0125@163.com; qiaozhihua@tiangong.edu.cn

ZIF-62 晶体, 然后对其进行热处理, 利用 ZIF-62 的熔融特性消除了多晶膜中存在的晶间缺陷, 首次报道了 MOF 玻璃气体分离膜, 并展现了良好的气体分离性能。随后 Xia 等^[21]采用熔融淬火工艺对 TIF-4 多晶膜进行处理, 成功制备了 TIF-4 玻璃膜。该 TIF-4 玻璃膜表现出优异的 CO₂ 选择性和长达 10 个月的气体分离长期稳定性, 进一步加快了 MOF 玻璃气体分离膜在 CO₂ 分离方面的工业应用。

对于 MOF 玻璃而言, 熔融过程中出现的液相状态可以满足于不同形状和尺寸的处理和加工, 并应用于更多的场景^[22], 但是当前的 MOF 玻璃膜主要附着在无机支撑层 α -氧化铝上, 无机支撑体使得 MOF 玻璃膜的可加工性和气体渗透性能提升大大受限。因此, 本工作提出了一种自支撑 MOF 玻璃膜, 利用液体辅助球磨法合成了 ZIF-62 晶体, 通过设定的加热程序对特定模具中压成薄片的 ZIF-62 晶体进行热处理, 制备了均匀致密的自支撑型 ZIF-62 玻璃(Amorphous Glass ZIF-62, a_gZIF-62)膜, 并展现出较为优异的 CO₂/CH₄ 气体分离性能。

1 实验

1.1 原料

氢氧化锌(Zn(OH)₂, 纯度为 99%), 二水合乙酸锌(Zn(OAC)₂·2H₂O, 纯度为 99%), 生产厂家均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 咪唑(HIm, 纯度为 99.5%)生产厂家为安徽泽升科技有限公司; 苯并咪唑(HbIm, 纯度为 96%), 生产厂家为上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水甲醇(MeOH, 纯度为分析纯), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度为分析纯), 生产厂家均为国药化学试剂有限公司。

1.2 ZIF-62 晶体的合成

采用液体辅助球磨法制备 ZIF-62^[23]。首先, 将 3.479 g 的 Zn(OH)₂、3.293 g 的 Zn(OAC)₂·2H₂O、5.955 g 的 HIm、1.475 g 的 HbIm 以及 5 mL 的 DMF 添加到 100 mL 的不锈钢球磨罐中, 在 300 r/min 的转速下, 运行 90 min。待反应结束后, 用 DMF 和甲醇分别浸泡 12 h, 将悬浊液倒入抽滤杯进行抽滤, 将得到的白色样品放置真空烘箱中于 80 °C 干燥 12 h。

1.3 a_gZIF-62 膜的制备

先将 ZIF-62 晶体粉末研磨, 研磨后转移至压片模具中均匀铺展, 使用压片机施加 10 t 的压力, 等待 60 s 后缓慢释放压力, 以防止 ZIF-62 薄片开裂。然后, 使用镊子将所制备的 ZIF-62 薄片缓慢的从模

具中脱下, 转移到石英材质的载玻片上, 放入管式炉中, 采用氩气为保护气, 以 3 °C/min 的升温速率加热至 440 °C, 并保温 20 min, 最后冷却至室温, 得到自支撑 a_gZIF-62 膜。

1.4 表征与测试

X 射线衍射仪(XRD, D2 PHASER, USA)用于分析所制备的 ZIF-62 晶体在 440 °C 的加热程序处理前后结晶性的变化。

Fourier 变换红外光谱(FT-IR, 1244 ATR-IR, Bruker)利用样品对不同波长红外辐射的吸收曲线差异, 分析样品的分子结构和化学键; 使用氢谱核磁共振仪(¹H NMR, AVANCE 400M, Bruker)测定材料分子中氢原子在碳原子骨架上的位置和数目, 进而推断出材料的分子结构。

使用热重分析仪(TGA, 209F3 Tarsus, Germany)测试样品在氮气气氛下质量与温度的变化关系, 测定 ZIF-62 晶体的分解温度; 使用差示扫描量热仪(DSC, 200F3, Germany)研究材料的熔融温度和玻璃化转变温度。

使用 X 射线光电子能谱(XPS, K-alpha, ThermoFisher)分析元素组成, 及 ZIF-62 煅烧前后 Zn 元素的结合能变化。

比表面与孔隙度分析仪(ASAP2020, USA)在 195、298 K 进行 CO₂ 吸附, 分析 ZIF-62 煅烧前后孔径和比表面积的变化, 研究材料的 CO₂/CH₄ 的吸附分离性能。

使用聚焦离子束显微镜(FIB, Cross Beam550, Germany)分析不同厚度的玻璃膜的表面形貌和断面形貌, 观测膜的致密性和晶体的熔融情况; 原子力显微镜(AFM, AFM-5000, Japan)对膜表面形貌进行了表征。

1.5 膜气体分离性能测试

首先, 按照膜池直径将铝箔胶带裁剪成圆片, 然后在圆形铝箔胶带中间使用打孔器打孔, 将制备的不同厚度的玻璃膜淬断成合适大小后, 贴在打过孔的圆形铝箔胶带中间, 刚好将打孔器留下的圆孔完全覆盖。

测试过程中将 2 种相同流量体积的气体(CO₂、CH₄)作为原料气通入不锈钢膜池, 使用变压阀调节膜前上游气体压力(压力范围为: 0.1~0.6 MPa), 膜后下游气体采用干燥的 He 作为吹扫气。

膜后下游气体组分分别为吹扫气 He 和通过膜渗透过来的 CO₂ 和 CH₄, 将该下游气体通入到气相色谱仪(HP7890, Porapak N)中进行检测, 测试下游

气体中各组分的浓度, 得到各组分之间的比例, 通过 He 的流量和各组分之间的比例得到 CO_2 和 CH_4 的流量, 进而计算 CO_2 和 CH_4 的渗透速率和实际选择性。

2 结果与讨论

合成的 ZIF-62 晶体以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 双锌源, 通过液体辅助球磨法制备。由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与有机配体不能完全反应, 因此所获得的样品中含有一定量的 ZnO 杂质^[23]。而 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以在反应过程中产生乙酸, 从而在机械化学反应过程中降低 ZnO 的产生^[24], 得到纯度较高的 ZIF-62 晶体。图 1 为 ZIF-62 晶体、 $a_g\text{ZIF-62}$ 膜的 XRD 谱。由图 1 可见, 液体辅助球磨法合成的 ZIF-62 晶体的衍射峰与模拟出的 ZIF-62 的标准衍射峰位置基本一致, 具有相同的特征峰, 无明显杂峰, 证明液体辅助球磨法成功合成了纯相的 ZIF-62 晶体。同时可以看到, ZIF-62 晶体经热处理后形成的 $a_g\text{ZIF-62}$ 的晶体衍射峰消失, 说明具有周期性晶体结构的 ZIF-62 成功转化为无定形材料^[25-26]。

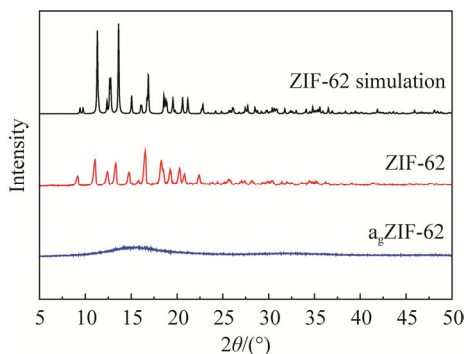
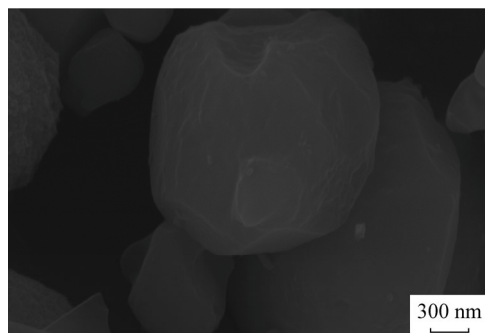


图 1 ZIF-62 晶体、 $a_g\text{ZIF-62}$ 膜的 XRD 谱

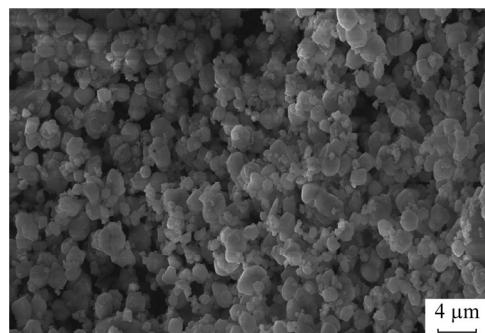
Fig. 1 XRD patterns of ZIF-62 crystals, $a_g\text{ZIF-62}$ membranes

图 2 为 ZIF-62 晶体的扫描电子显微镜照片。从图 2 可见, 液体辅助球磨法合成的 ZIF-62 晶体具有规则的晶体结构, 颗粒尺寸较为均匀, 直径约 $2\ \mu\text{m}$ 。由于机械球磨时产生的高外力使反应时间缩短, 从而提高了 ZIF-62 晶体的成核速度和成核数量, 因此所获得的 ZIF-62 晶体具有相对较小晶体颗粒^[27]。

图 3 为 ZIF-62 晶体、 $a_g\text{ZIF-62}$ 的核磁共振氢谱 (^1H NMR)。由图 3 可见, 不同状态下的 ZIF-62 都含有 Hblm 和 Hlm 2 种配体的 H 吸收峰, $a_g\text{ZIF-62}$ 中 2 种配体 H 吸收峰面积比例与 ZIF-62 晶体相比基本不变, 且无新增的吸收峰出现, 说明热处理并未导致配体的分解, 即加热过程前后 ZIF-62 的组成没有发生改变。



(a) High magnification



(b) Low magnification

图 2 不同倍数下 ZIF-62 晶体的扫描电子显微镜照片
Fig. 2 Scanning electron micrographs of ZIF-62 crystals at different magnifications

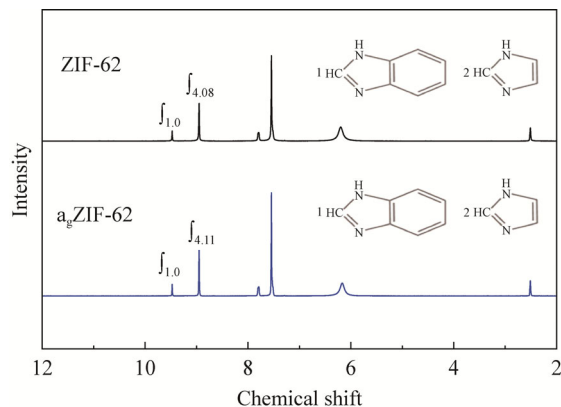
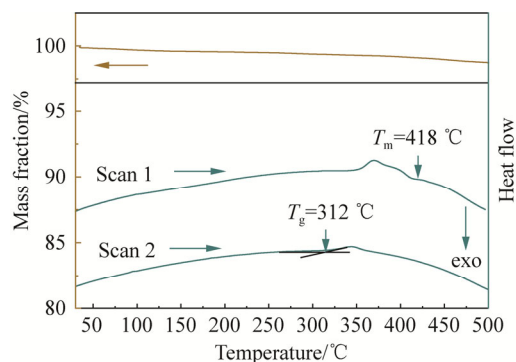


图 3 ZIF-62 晶体、 $a_g\text{ZIF-62}$ 的 ^1H NMR 谱

Fig. 3 ^1H NMR (nuclear magnetic resonance hydrogen) patterns of ZIF-62 crystals, $a_g\text{ZIF-62}$

对 ZIF-62 晶体进行热处理使其熔融成膜, 其从晶态转化为无定形玻璃态。图 4 为 ZIF-62 晶体的热重分析法(TGA)曲线和差示扫描量热法(DSC)曲线。由图 4 的 TGA 曲线可见, ZIF-62 晶体在 $480\ ^\circ\text{C}$ 处理过程中没有明显的质量损失, 但是在加热过程中存在溶剂分子从 ZIF-62 孔道中脱附而造成微量的质量损失, 证明了 ZIF-62 晶体具有优异的热稳定性。由图 4 的 DSC 曲线可见, ZIF-62 晶体的熔融温度为 $418\ ^\circ\text{C}$, 玻璃化转变温度为 $312\ ^\circ\text{C}$ 。因此, 在 $440\ ^\circ\text{C}$ 保温 20 min 的热处理条件下, ZIF-62 晶体将

充分熔融, 由晶态转化为无定形玻璃态^[10], 且不会发生分解。



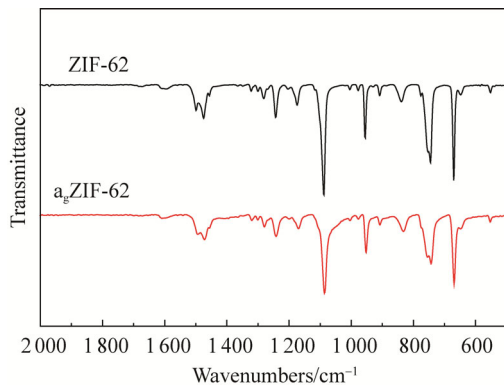
TGA is thermogravimetric analysis method. DSC is differential scanning calorimetry. T_m is melting temperature. T_g is glass transition temperature.

图4 ZIF-62晶体的TGA和DSC曲线

Fig. 4 TGA and DSC curves of the ZIF-62 crystals

图5为ZIF-62晶体、 a_g ZIF-62的红外光谱。由图5可见, 热处理后得到的 a_g ZIF-62、与ZIF-62晶体的红外吸收峰一一对应, 热处理后得到的 a_g ZIF-62仍保持之前ZIF-62晶体的化学键或官能团。表明ZIF-62晶体的周期性晶体结构通过熔融淬冷为无定形的玻璃结构时, 其化学键或者官能团一般不会发生改变, 这与文献[22]中报道一致。 a_g ZIF-62的部分峰强度要低于ZIF-62晶体, 归因于熔融过程中配体的解离后未完全重新配位, 与XPS结果中Zn的2p峰结合能向高结合能偏移的结果相对应。

通过红外光谱和核磁共振氢谱分析, 可以推断 a_g ZIF-62具有与晶体ZIF-62相同的化学键和比例一致的配体组成, 而 a_g ZIF-62的XRD晶体衍射峰的消失, 归因于热处理下晶体ZIF-62发生了相变, 证明 a_g ZIF-62与晶体ZIF-62为不同状态下的同种材料。



FT-IR is Fourier transform infrared spectroscopy.

图5 ZIF-62晶体、 a_g ZIF-62的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectras of ZIF-62 crystals, a_g ZIF-62

图6为ZIF-62晶体、 a_g ZIF-62在195 K CO_2 的吸附-脱附等温线和利用非局部密度泛函理论(NLDFT)拟合得出孔径分布图。由图6a可见, ZIF-62晶体的 CO_2 吸附量高于 a_g ZIF-62的 CO_2 吸附量, ZIF-62晶体的比表面积也远高于 a_g ZIF-62, 是 a_g ZIF-62的2倍左右。由图6b可见, 晶体ZIF-62的孔隙率高于 a_g ZIF-62。这主要归因于ZIF-62晶体经热处理后, 将熔融成无定形玻璃态, 这种相变导致ZIF-62晶体原有的骨架变形, 孔道中的自由体积变小, 材料的比表面积和孔隙率降低, 二氧化碳吸附量减少。

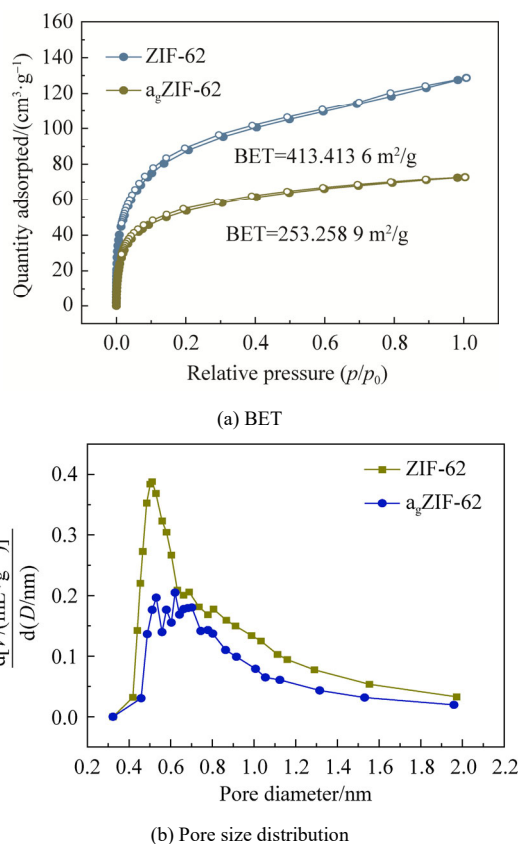
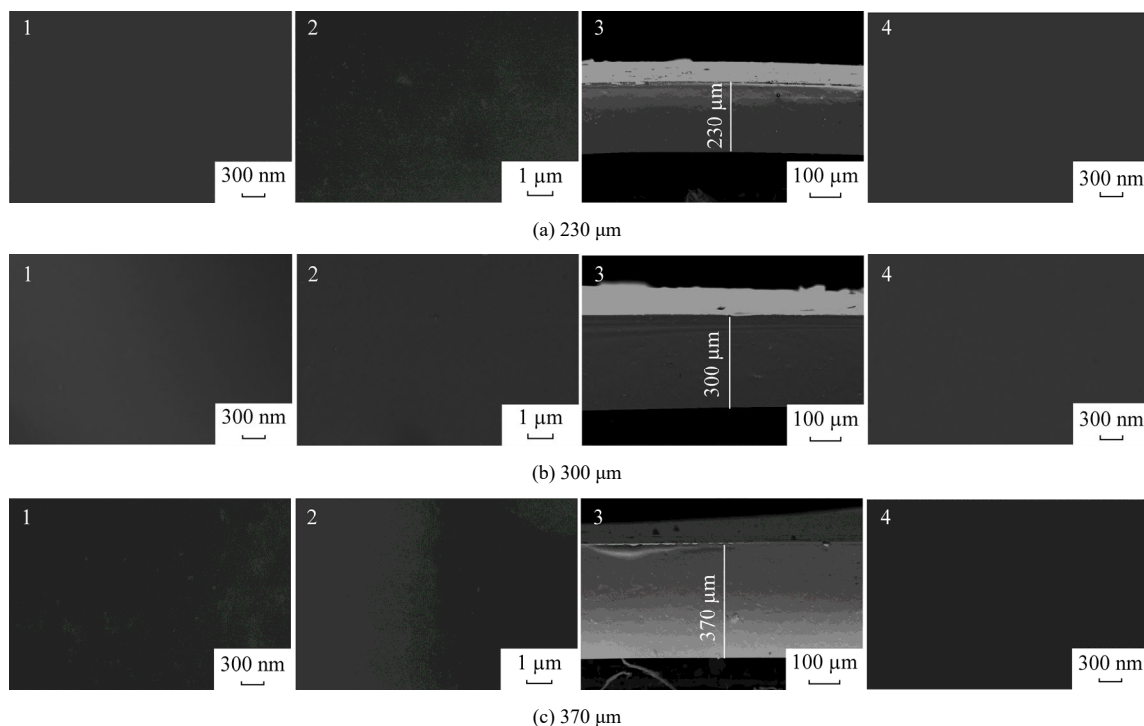


图6 ZIF-62晶体和 a_g ZIF-62在195 K的 CO_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 6 CO_2 adsorption-desorption isotherms of ZIF-62 crystals and a_g ZIF-62 at 195 K

图7为不同厚度的 a_g ZIF-62的表面(1, 2)和断面(3,4)的扫描电子显微镜照片。由图7可见, 自支撑玻璃膜表面和断面均没有观察到ZIF-62的晶体颗粒, 膜表面和断面都表现出平整均匀、无缺陷, 表明该工艺制备出的 a_g ZIF-62玻璃膜是致密的, 进一步验证了在440 °C的热处理程序后, ZIF-62晶体已充分熔融, 并从晶态完全转化为玻璃态, 消除了纯MOF膜的晶界缺陷^[28]。



1: Surface under high magnification. 2: Surface under low magnification. 3: Cross-section under low magnification. 4: Cross-section under high magnification.

图 7 不同厚度的 a_g ZIF-62 的扫描电子显微镜照片

Fig. 7 Scanning electron microscopy of a_g ZIF-62 with different thicknesses

此外,在相同的热处理条件的处理下,即使增加 ZIF-62 薄片的质量,使其厚度增加,所得到的自支撑玻璃膜依然具备表面形态致密且无明显缺陷的特征,这一特征是气体分离膜进行气体分离之前必须达到的工艺要求,代表可以通过简单的手段改变 a_g ZIF-62 膜的厚度和面积。

图 8 为 ZIF-62 晶体和 a_g ZIF-62 两者中 Zn 元素经过 C 1s (284.8 eV)校正拟合后的 XPS 精细谱。由图 8 可见, a_g ZIF-62 的 Zn 的 2p 峰结合能向高结合能方向发生了偏移,表明 a_g ZIF-62 中 Zn 元素含有更丰富的开放金属活性位点^[29],其可能原因为 ZIF-62 晶体经热处理得到的 a_g ZIF-62 解离之后存在少量 Zn^{2+} 与配体之间未重新配位,导致 a_g ZIF-62 相比 ZIF-62 晶体具有更多裸露的金属活性位点。对于 CO_2/CH_4 分离而言,丰富的开放金属位点可以提高其分离效果。

图 9 为 298 K a_g ZIF-62 对 CO_2 、 CH_4 的吸附等温线以及 CO_2/CH_4 的理想吸附溶液理论(IAST)选择性。由图 9 可见, a_g ZIF-62 对 $CO_2(11.5 \text{ cm}^3/\text{g STP})$ 表现出良好的吸附,而对 $CH_4(2.7 \text{ cm}^3/\text{g ST})$ 表现出较低的吸附。根据 IAST 对材料的吸附选择性进行了计算, a_g ZIF-62 的 CO_2/CH_4 理想吸附选择性在 8 左右,证明 a_g ZIF-62 对 CO_2/CH_4 具有较为良好的吸

附分离选择性,这有利于 ZIF-62 玻璃膜实现 CO_2/CH_4 混合气的有效分离。

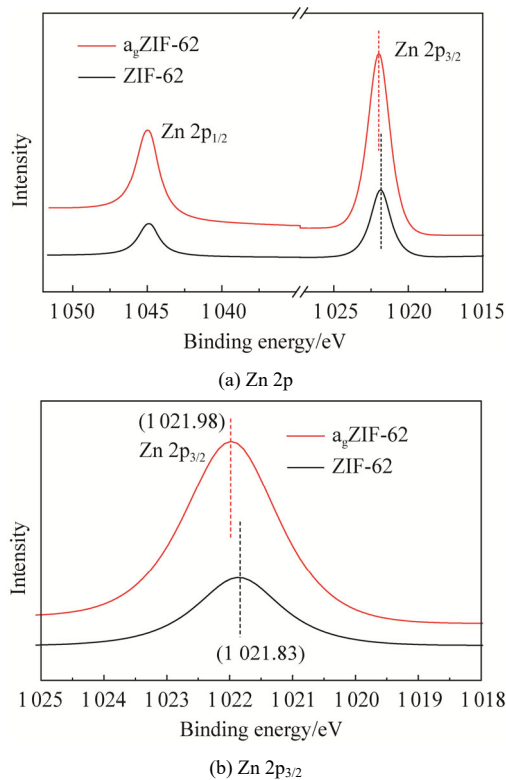
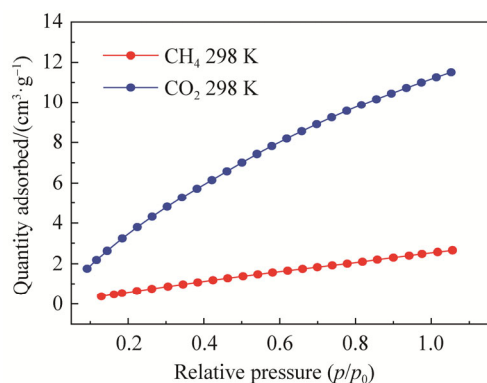
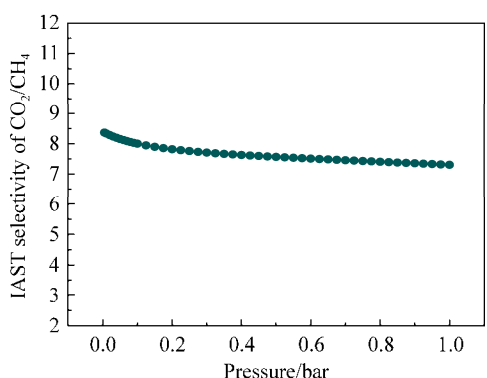


图 8 ZIF-62 晶体与 a_g ZIF-62 的 XPS 谱

Fig. 8 XPS spectras of ZIF-62 crystals and a_g ZIF-62

(a) Adsorption capacity of CO₂ and CH₄(b) IAST selectivity of CO₂/CH₄

IAST is ideal adsorbed solution theory. 1 bar=0.1 MPa.

图9 在298 K, a_gZIF-62对CO₂和CH₄的吸附等温线
Fig. 9 Adsorption isotherms of a_gZIF-62 for CO₂ and CH₄ at 298 K

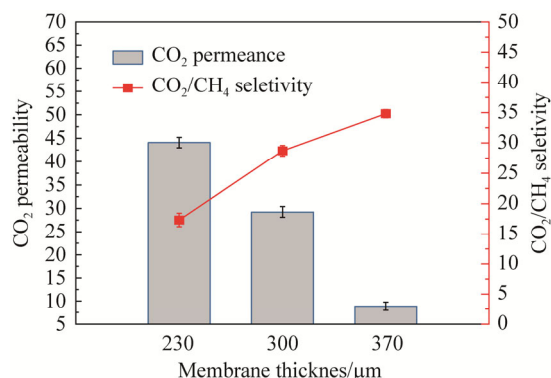
图10为不同厚度的a_gZIF-62膜的CO₂/CH₄分离性能以及0.2 MPa、25℃a_gZIF-62膜用于CO₂/CH₄分离的长期稳定性。由图10a可见:厚度为230 μm的a_gZIF-62膜的CO₂渗透速率为44.09 GPU, CO₂/CH₄的分离选择性为17.32;厚度为300 μm的a_gZIF-62膜的CO₂渗透速率为29.23 GPU, CO₂/CH₄的分离选择性为28.71;厚度为370 μm的a_gZIF-62膜的CO₂渗透速率为8.86 GPU, CO₂/CH₄的分离选择性为34.81。GPU为气体渗透单位,其计算方法为:

$$\text{GPU} = (V/t) / (A \times \Delta P) \quad (1)$$

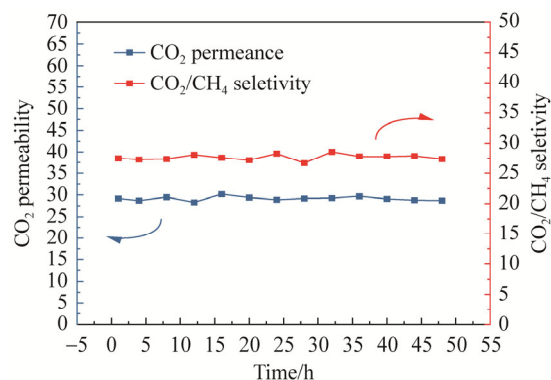
其中:V为渗透气体的体积;t为渗透时间;A为渗透膜的面积;ΔP为压力差。随着a_gZIF-62膜的厚度不断增加,其CO₂渗透速率逐渐降低,CO₂/CH₄的分离选择性逐渐变大,说明对于自支撑玻璃膜而言,厚度是影响其渗透速率和选择性的关键性因素。

气体分离膜在工业领域的运用过程中,不仅要追求优异的选择性,同时要具备一定的气体渗透速率。厚度为230 μm的a_gZIF-62膜的具备较好的气体渗透速率和较低的选择性;厚度为370 μm的

a_gZIF-62膜具备较高的选择性和较低的气体渗透速率;厚度为300 μm的a_gZIF-62膜兼具良好选择性和气体渗透速率。由图10b可见,在48 h的测试中,CO₂和CH₄的气体渗透速率未发生明显变化,对应的CO₂/CH₄分离选择性亦保持在一个稳定值。这表明制备得到的a_gZIF-62膜具有良好的长期渗透稳定性,这一特性有利于其在CO₂/CH₄分离的工业领域中的应用。



(a) CO₂/CH₄ separation performance of a_gZIF-62 membranes with different thicknesses



(b) Long term stability of a_gZIF-62 membrane for CO₂/CH₄ separation

图10 a_gZIF-62膜的CO₂/CH₄分离性能
Fig. 10 CO₂/CH₄ separation performance of a_gZIF-62 membranes

3 结论

1) 利用液体辅助球磨法制备了颗粒大小均一的ZIF-62晶体,在设计好的模具中对ZIF-62晶体粉末进行压片,通过热处理制备出了自支撑ZIF-62玻璃膜。

2) 当a_gZIF-62膜的厚度不断增加时,其CO₂渗透速率逐渐降低,CO₂/CH₄的分离选择性逐渐变大。可以通过简易的手段调控a_gZIF-62膜的厚度,来获得性能优异的气体分离膜,使其满足更多的气体分离应用。

3) 制备的a_gZIF-62膜在连续测试约48 h的过程中性能保持基本不变,具备出色的长期稳定性,

在工业 CO₂ 分离方面的具有潜在优势。

4) 提出的自支撑 ZIF-62 玻璃膜的制备方案具有很好的通用性。通过改变模具的形状, 可以得到不同形状和尺寸的自支撑 MOF 玻璃膜, 充分发挥 MOF 玻璃膜的可加工性优势, 对于 MOF 玻璃膜在不同领域的应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 袁英, 陈禹嘉, 贺安平, 等. 变压吸附分离 CH₄/N₂ 用碳分子筛的制备及其分离性能研究[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(5): 155–162.
YUAN Ying, CHEN Yujia, HE Anping, et al. Low Carbon Chem Chem Eng, 2023, 48(5): 155–162.
- [2] ZHI X Q, HU S Y, GU C J, et al. Influence of structured packing geometric parameters on flow and mass transfer performance of liquid nitrogen and oxygen for cryogenic distillation[J]. Cryogenics, 2023, 130: 103647.
- [3] KWAK N S, LEE J H, LEE I Y, et al. A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption[J]. Energy, 2012, 47(1): 41–46.
- [4] ADIL K, BELMABKHOUT Y, PILLAI R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: Insights into the structure/separation relationship[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(11): 3402–3430.
- [5] QIAN Q H, ASINGER P A, LEE M J, et al. MOF-based membranes for gas separations[J]. Chem Rev, 2020, 120(16): 8161–8266.
- [6] 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]. Chem Commun, 2017, 53(55): 7760–7763.
- [7] NAGASAWA H, YASUNARI R, KAWASAKI M, et al. Facile low-temperature route toward the development of polymer-supported silica-based membranes for gas separation via atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. J Membr Sci, 2021, 638: 119709.
- [8] HORIKE S, NAGARKAR S S, OGAWA T, et al. A new dimension for coordination polymers and metal-organic frameworks: Towards functional glasses and liquids[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(17): 6652–6664.
- [9] BENNETT T D, YUE Y Z, LI P, et al. Melt-quenched glasses of metal-organic frameworks[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(10): 3484–3492.
- [10] BENNETT T D, TAN J C, YUE Y Z, et al. Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8079.
- [11] MCCOY D E, FEO T, HARVEY T A, et al. Structural absorption by barbule microstructures of super black bird of paradise feathers[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1.
- [12] FRENTZEL-BEYME L, KLOß M, PALLACH R, et al. Porous purple glass—A cobalt imidazolate glass with accessible porosity from a melttable cobalt imidazolate framework[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(3): 985–990.
- [13] QIAO A, BENNETT T D, TAO H Z, et al. A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): eaao6827.
- [14] ZHANG J Y, QIAO A, TAO H Z, et al. Synthesis, phase transitions and vitrification of the zeolitic imidazolate framework: ZIF-4[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 525: 119665.
- [15] LI S C, LIMBACH R, LONGLEY L, et al. Mechanical properties and processing techniques of bulk metal-organic framework glasses[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(2): 1027–1034.
- [16] 郑佳红, 白昕. 碳纳米管穿插 ZIF-67 衍生的镍钴锰硒化物及其电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1733–1745.
ZHENG Jiahong, BAI Xin. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1733–1745.
- [17] LI J, WANG J M, LI Q Q, et al. Coordination polymer glasses with lava and healing ability for high-performance gas sieving[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(39): 21304–21309.
- [18] LI S C, LIMBACH R, LONGLEY L, et al. Mechanical properties and processing techniques of bulk metal-organic framework glasses[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(2): 1027–1034.
- [19] ZHANG Y T, WANG Y C, XIA H N, et al. A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation[J]. Chem Commun, 2022, 58(68): 9548–9551.
- [20] WANG Y H, JIN H, MA Q, et al. A MOF glass membrane for gas separation[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(11): 4365–4369.
- [21] XIA H N, JIN H, ZHANG Y T, et al. A long-lasting TIF-4 MOF glass membrane for selective CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2022, 655: 120611.
- [22] LONGLEY L, COLLINS S M, ZHOU C, et al. Liquid phase blending of metal-organic frameworks[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 2135.
- [23] YANG Z B, BELMABKHOUT Y, MCHUGH L N, et al. ZIF-62 glass foam self-supported membranes to address CH₄/N₂ separations[J]. Nat Mater, 2023, 22(7): 888–894.
- [24] IMAWAKA K, SUGITA M, TAKEWAKI T, et al. Mechanochemical synthesis of bimetallic CoZn-ZIFs with sodalite structure[J]. Polyhedron, 2019, 158: 290–295.
- [25] GAILLAC R, PULLUMBI P, BEYER K A, et al. Liquid metal-organic frameworks[J]. Nat Mater, 2017, 16(11): 1149–1154.
- [26] WIDMER R N, LAMPRONTI G I, ANZELLINI S, et al. Pressure promoted low-temperature melting of metal-organic frameworks[J]. Nat Mater, 2019, 18(4): 370–376.
- [27] BIEMMI E, CHRISTIAN S, STOCK N, et al. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2009, 117(1/2): 111–117.
- [28] AO D, YANG Z B, QIAO Z H, et al. Metal-organic framework crystal-glass composite membranes with preferential permeation of ethane[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(28): 2304535.
- [29] CHANG Y J, HUANG H L, WANG L, et al. Synergistic dual-Li⁺ sites for CO₂ separation in metal-organic framework composites[J]. Chem Eng J, 2020, 402: 126201.

Preparation and Performance of a Novel Self-supported ZIF Glass Membrane for Gas Separation

YE Mao^{1,2}, AO De^{1,5}, SUN Yuxiu^{1,3}, GU Zhenjie^{1,4}, YANG Zibo⁶, QIAO Zhihua^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 5. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 6. Hebei Key Laboratory of Heterocyclic Compounds, Handan University, Handan 056006, Hebei, China)

Extended Abstract

Introduction MOF gas separation membranes have attracted much attention due to the large BET surface area, flexible functional groups, adjustable structure, and good thermo-chemical stability, which can significantly improve the separation efficiency and purity of the gas separation process. However, MOF gas separation membranes have unavoidable grain boundaries and are prone to non-selective defects, which greatly destroys the intrinsic separation properties of pure MOF materials, posing a serious of challenges during the preparation and application. MOF glass membranes is an emerging type of gas separation membrane with the advantages of easy processing, no grain boundary defects and permanent porosity, and have become a new access for the preparation of high-performance gas separation membranes. However, the typical MOF glass membranes are normally formed on support layers, and the presence of the supporting layers greatly limits the processability and gas permeability enhancement. In this work, a novel preparation method of self-supported MOF glass membranes is proposed, and a serious of self-supported ZIF-62 glass membranes performing excellent CO₂/CH₄ gas separation property are obtained.

Methods In the present work, ZIF-62 crystals were prepared according to the previous literature. Zinc hydroxide, zinc acetate dihydrate (purity 99%, manufacturers are Shanghai Aladdin Biochemistry Science and Technology Co., Ltd.), imidazole (purity 99.5%, manufacturers are Anhui Zesheng Science and Technology Co., Ltd.), benzimidazole (purity 96% manufacturers are Shanghai McLean Biochemistry Science and Technology Co., Ltd.), N,N- N,N- dimethylformamide (purity of analytical purity, the manufacturers are Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.), etc were used. Then, the ZIF-62 crystals were pressed to thin pellets in specific molds, and were heat-treated by a preset heating procedure, so as to prepare the homogeneous and dense self-supported amorphous ZIF-62 glass (a_gZIF-62) membranes. The difference of the properties between ZIF-62 crystals and a_gZIF-62 membranes were characterized. After that, self-supported a_gZIF-62 membranes with different thicknesses were prepared by changing the dosage of ZIF-62 crystals. The influence of thickness on the surface morphology and the CO₂/CH₄ separation performance of self-supported a_gZIF-62 membranes were investigated.

Results and discussion It is proved by XRD, DSC and TG curves that the ZIF-62 crystals will be fully melted and transformed from crystalline to amorphous glassy state under the heat treatment condition of holding at 440 °C for 20 min. Meanwhile, the chemical bonds and ligands of the periodic crystalline structure of the ZIF-62 crystals will not be changed after heat treatment verified by FTIR and ¹H NMR analyses.

According to the SEM images, it can be observed that the surface of self-supported a_gZIF-62 membranes is dense without obvious defects, indicating that the prepared self-supported a_gZIF-62 membrane qualifies the process requirements of gas separation. Combining with XPS and adsorption isotherms of CO₂ and CH₄, it is proved that the self-supported a_gZIF-62 membranes have an excellent CO₂/CH₄ separation performance. With increasing thickness of self-supported a_gZIF-62 membranes, the CO₂ permeance gradually decreases, while the separation selectivity of CO₂/CH₄ is improved. What's more, the self-supported a_gZIF-62 membrane possesses good performance and long-term stability in CO₂/CH₄ separation.

Conclusions ZIF-62 crystals with uniform particle size were prepared by liquid-assisted ball milling method, and self-supported ZIF-62 glass membranes were prepared by pressing ZIF-62 crystal powders in special designed molds succeeding with heat treatment. The thickness of the a_gZIF-62 membranes can be easily regulated to obtain gas separation membranes with excellent gas separation performance. The prepared a_gZIF-62 membranes also show excellent long-term stability with their performance remaining essentially unchanged during continuous testing for about 48 h, which is potentially advantageous for industrial CO₂ separation. The proposed scheme for the preparation of self-supported ZIF-62 glass membranes is highly adjustable. By changing the shape of the mold, self-supported MOF glass membranes with different shape and size can be obtained, giving advantages of the processability of MOF glass membranes, which is of great significance for the application of MOF glass membranes in different fields.

Keywords metal-organic framework; glass membrane; processability; gas separation