

气体分离用金属有机骨架基混合基质膜的界面构建策略

贾 妍¹ 刘鹏霄² 皮行健¹ 张 瑛^{1*}

(¹中国石油大学(北京)新能源与材料学院 北京 102249; ²中国石油大学(北京)理学院 北京 102249)

摘 要 混合基质膜(MMMs)结合了多孔填料优异的气体分离性能和聚合物材料良好的加工性能,被认为是最具有应用前景的一种气体分离膜材料。金属-有机骨架材料(MOF)由于具有高比表面积和孔隙率、可调节的孔径以及可修饰的表面性能,成为制备 MMMs 的重要多孔材料。本文针对 MOF 基 MMMs 制备中所面临的主要挑战,聚焦于 MOF 和聚合物界面缺陷问题,分析了界面缺陷的产生原因及其对性能的影响,重点阐述了改善 MOF 填料和聚合物基质界面相容性的策略,以期制备具有良好界面形态和优异气体分离性能的 MMMs 提供借鉴思路。

关键词 混合基质膜 MOF 界面构建 气体分离

Interface Construction Strategy of MOF-Based Mixed Matrix Membrane for Gas Separation

Jia Yan¹, Liu Pengxiao², Pi Xingjian¹, Zhang Ying^{1*}

(¹ College of New Energy and Materials ; ² College of Science,
China University of Petroleum (Beijing), Beijing, 102249)

Abstract Mixed matrix membranes (MMMs) possess both the advantages of the high gas separation performance of porous fillers and the excellent processing performance of polymer materials. They are considered to be the most promising gas separation membrane materials. Metal-organic framework (MOF) materials are important porous fillers for preparing mixed matrix membranes due to their high specific surface area and porosity, adjustable pore size, and modifiable surface functionality. Herein, this paper presents the main challenges faced in the preparation of MOF-based MMMs, focusing on the interfacial defects between MOF and polymers. Then the reasons for the formation of interface defects and their impact on membrane performance are analyzed. Finally, we discuss the strategies for improving the interfacial compatibility between MOF fillers and polymer matrices. It is hoped that this article can provide ideas for the preparation of MMMs with good interface morphology and excellent gas separation performance.

Keywords Mixed matrix membranes(MMMs), MOF, Interface construction, Gas separation

气体分离在当今的化工、能源、医药等工业领域中至关重要,与吸附和蒸馏等传统分离技术相比,膜分离技术具有环境友好、成本低、能耗小、操作相对简单、工艺占地面积小等显著优势,从而更具竞争力^[1]。在商业膜组件中占主导地位的聚合物膜具有低成本和易于制造等优势,但其分离能力受限于渗透性(P)和选择性($\alpha = P_A/P_B$)之间的权衡(以 Robeson 上限表示),因而同时实现高渗透性和高选择性存在挑战^[2]。多孔膜如碳

膜、沸石膜、金属有机骨架(MOF)膜等^[3-5],可以克服兼具高渗透性和优异选择性的 Robeson 上限,但仍有一些普遍的缺点(成本较高、制备工艺复杂、机械强度差)阻碍了其工业化应用^[6]。为了克服上述两种膜的不足,将多孔填料加入聚合物基质中制成的混合基质膜(MMMs),集成了多孔填料优异的气体分离性能和聚合物材料良好的加工性能,被认为是一种非常有竞争力的气体分离膜材料。

* 联系人,张瑛 女,博士,教授,主要从事多孔材料的制备和性能研究,E-mail: y. zhang@cup.edu.cn

国家重点研发计划项目(2016YFC0303704)资助

2023-03-22 收稿,2023-04-29 接受

作为一类新兴的多孔晶体材料,MOF 因其具有高比表面积和孔隙率、丰富的骨架拓扑结构以及表面可修饰性,成为传统多孔材料的有力竞争对手。与纯无机填料相比,MOF 是由金属离子/簇和有机配体组成的无机-有机杂化材料,因含有有机成分,能更好地匹配有机聚合物基体^[7,8]。因此,MOF 往往与聚合物相具有更好的兼容性,是多孔填料的重点研究对象^[9,10]。

本文介绍了 MOF 基 MMMs 研发领域所面临的主要挑战,聚焦于 MOF/聚合物界面缺陷问题,分析了界面缺陷的产生原因及其对性能的影响,重点阐述了改善 MOF 填料和聚合物基质界面相容性的策略。最后,基于目前的研究状况,对 MOF 基 MMMs 领域未来的研究方向进行了展望。

1 制备 MOF 基混合基质膜的挑战

到目前为止,受限于气体分离膜对材料稳定性、孔径、气体选择性、溶解度和扩散率的要求,只有少数种类 MOF 被用来制备 MMMs。多数情况下,MOF 基 MMMs 展现出优于传统填料的 MMMs 的分离效率,但实际的膜性能仍远远低于模拟计算得到的理论预测值。这是由于 MMMs 制备过程中存在填料和聚合物之间的界面相容性问题,这也是构建 MOF 基 MMMs 的挑战。

界面形态在决定渗透分子的传输过程中起着关键作用^[11]。理想的 MMMs 中连续的聚合物相和分散的填料相界面处是没有缺陷的。但实际情况中两相界面上常常可能存在多种类型的缺陷,包括界面空隙、多孔填料周围的聚合物硬化和颗粒孔隙堵塞等。当聚合物基质和填料之间的界面相互作用弱时,往往会形成界面空隙,导致选择性降低,渗透率增加。当该相互作用弱到不足以与填料-填料之间的相互作用抗衡时,填料还会发生聚集和不均匀分布,从而导致填料之间也出现非选择性空隙,降低选择性。而当界面相互作用太强时,界面处聚合物的链段活动能力会受到限制,出现界面硬化,通过测量玻璃化转变温度(T_g)可以证实界面刚性化现象。同时这也可能导致聚合物链侵入填料的孔隙,从而减小孔径,使渗透性降低。当填料的孔径大于扩散较慢气体的尺寸时,孔隙堵塞通常会增加选择性。相反,当填料的孔径与扩散较快气体的尺寸相当时,孔隙堵塞可能会降低选择性^[12]。因此,界面相互作用的调控可以改善 MMMs 的界面形态、填料分散度和结构稳

定性,从而提高分离性能。随着研究的深入,多种界面构建策略被提出,如图 1 所示,包括调控 MOF 几何形貌及取向、官能化修饰 MOF 或聚合物主链、引入第三组分以及优化膜的制备方法等。

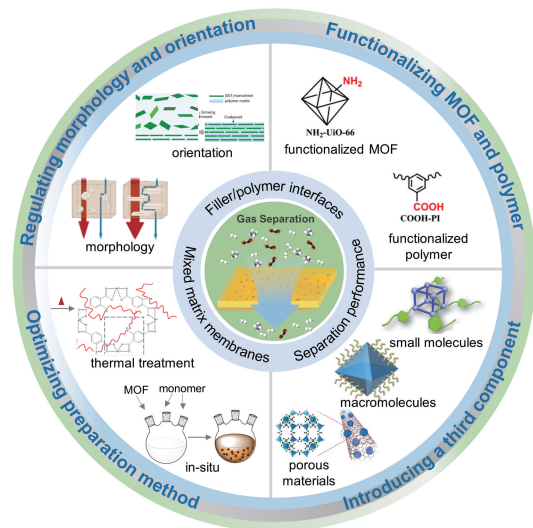


图 1 MMMs 的界面构建策略

Fig. 1 Interface construction strategies of MMMs

2 界面构建策略

2.1 调控 MOF 几何形貌及取向

填料的几何形貌是制备高性能 MOF 基 MMMs 时需要考虑的重要方面之一。可通过改变 MOF 合成条件(如时间、温度以及使用调节剂(如酸或碱)等)来调节颗粒尺寸和几何形貌,不同粒径或不同形状的同种 MOF 掺入 MMMs 中,可以表现出不同的气体分离性能。Sivaniah 等^[13]通过水调制技术合成纳米级的 UiO-66-NH₂ 颗粒(20~30 nm),然后将该 MOF 颗粒掺入自具微孔聚合物(PIM-1)中制成 MMMs,两相界面处显示出强烈的相互作用,CO₂/CH₄ 气体分离选择性增加了 95%。与微米级 MOF 相比,纳米级 MOF 颗粒具有更高的比表面积,与刚性聚合物的接触面积更大,界面上高密度的氢键可以增强界面相互作用,减少非选择性界面缺陷,从而显著改善膜的气体分离性能。此外,还可以进行合成后物理处理来减小粒径并提高与聚合物基质的相容性。例如,Ge 等^[14]使用超声处理来减小 Cu-BTC 颗粒的尺寸,从而增强了 Cu-BTC 晶体与聚合物基质之间的粘附性。与未经处理的 Cu-BTC 制成的 MMMs 相比,用超声处理的 Cu-BTC 纳米颗粒填充的 MMMs 的气体渗透性和选择性有明显的提高。

除了填料尺寸外,填料的形状也是影响性能的关键要素。Sabetghadam 等^[15]合成了三种具有不同形状的 NH_2 -MIL-53 晶体,将其与 6FDA-DAM 聚合物混合制备膜并应用于 CO_2/CH_4 气体分离。在 8 (wt)% MOF 负载下,相比于纳米棒和微针晶体,具有更高比表面积的纳米颗粒的掺入使膜表现出最好的气体分离性能。此外,相比于传统 MMMs 中通常采用的三维颗粒,使用高纵横比的二维纳米片掺入聚合物基质中,能够扩大两者的接触面积,更好地与聚合物基质相容,并防止颗粒团聚和沉淀,在低填料负载下实现优异的气体分

离性能。例如,Rodenas 等^[16]提出了一种自下而上的合成策略来制备高纵横比的 CuBDC 薄片,将 MOF 纳米片混合到聚酰亚胺基质中,制备出 MMMs 用于 CO_2/CH_4 混合气体分离。运用聚焦离子束扫描电子显微镜 (FIB-SEM) 研究了 MMMs 的内部微观结构,与块状晶体相比,MOF 纳米片在基质中表现出均匀的分散和良好的相容性。这提高了膜的分子筛分的效率,并大幅度消除了非选择性渗透途径。在特定测试条件下,掺入纳米片的 MMMs 的气体分离选择性比掺入块状晶体的 MMMs 的分离选择性高 8 倍。

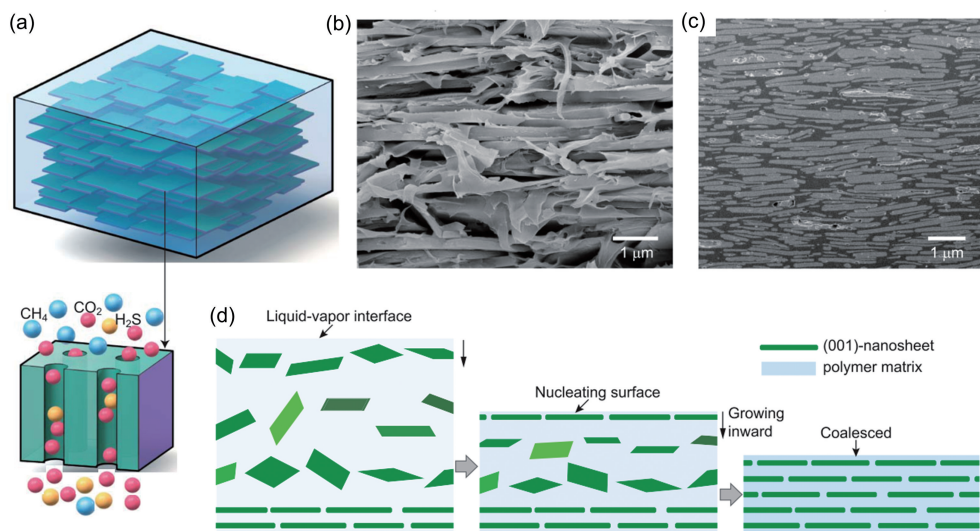


图 2 (a) [001]取向膜和通过 1D 通道的高效的 H_2S 和 CO_2 分离过程的示意图; (b 和 c) (001)-AIFVIVE(58.9)/6FDA-DAM 膜的横截面 SEM 图像 (b) 和聚焦离子束 SEM 图像 (c); (d) 聚合物基质中纳米片的“缓慢蒸发诱导的面内排列”图解^[18]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of [001]-oriented membrane and an efficient H_2S and CO_2 separation process through 1D channel; (b and c) Cross-section SEM image (b) and focused ion beam-SEM image (c) of (001)-AIFVIVE(58.9)/6FDA-DAM membrane; (d) Illustration of “slow evaporation-induced in-plane alignment” of nanosheets in polymer matrix^[18]

此外,可以进一步通过旋涂、溶剂缓慢蒸发等方法,使分散在膜中的纳米片具有高度取向性。这种有序排列有利于减少非选择性界面缺陷,也为气体分子提供快速筛分和传输通道。Cheng 等^[17]报道了采用旋涂法将 2D CuBDC 纳米片嵌入 PIM-1 聚合物基质中制备用于 CO_2/CH_4 分离的高性能超薄 MMMs。旋涂过程中产生的离心力促使 CuBDC 纳米片优先水平取向,有序孔产生的尺寸选择性会增强气体分离选择性。其中负载 10 (wt)% 的 CuBDC 纳米片的 MMMs,其 CO_2/CH_4 选择性为 15.6, CO_2 渗透率高达 407 GPU。最近, Datta 等^[18]合成出具有最佳孔径和形状的 MOF 填料 AIFVIVE-1-Ni,并嵌入聚酰亚胺基质中制备了 MMMs,该膜可以选择性地增强 H_2S 和 CO_2 扩

散,同时阻碍 CH_4 的通过。该项工作中沿着 001 晶面方向将 MOF 晶体的形态定制成高长径比的 (001) 纳米片。纳米片的面内 (c 轴) 取向是由膜制备过程中溶剂的缓慢蒸发诱导引起的。在缓慢的溶剂蒸发过程中,纳米片根据最小能量配置机理逐渐自行排列,使 1D 通道平行于气体扩散的方向,如图 2 所示。将纳米片掺入聚合物基质会导致杨氏模量的增强,并且还可以实现高达 58.9 (wt)% 的负载,这可以归因于与纳米颗粒相比,纳米片提供了光滑和扩展的外表面,促进了纳米片和聚合物之间更好的相容性。

2.2 官能化修饰 MOF 或聚合物主链

为了增强填料和聚合物之间的相容性,可以通过对 MOF 或聚合物主链进行简单的表面官能化处理来引入氢键等相互作用力。最近的研究表

明,这种调控方法可有效提高界面粘附力^[19~21]。Wang 等^[19]通过将官能化处理的 UiO-66-NH₂ 填料掺入尼龙 6(PA6)中,开发了高效的用于天然气除水的 MMMs。与纯 PA6 膜相比,负载 20(wt)% UiO-66-NH₂ 的 MMMs 的水蒸气渗透性和 H₂O/CH₄ 选择性分别提高了 116% 和 146%。Yuan 等^[20]将胺改性的 ZIF-8 与渗透性很强的含咪唑共聚酰亚胺(6FBD)结合制备了 6FBD/ZIF-8-NH₂ MMMs。与 ZIF-8 相比,胺改性的 ZIF-8 与基质间表现出显著增强的界面粘附性,这归因于填料的胺基和聚合物基质之间形成的氢键。氢键诱导的界面力增强有利于 CO₂/CH₄ 和 H₂/CH₄ 分离。

除了可以采用预先官能化的有机配体来合成 MOF,还可以通过制备后修饰的方法来改性 MOF。Venna 等^[21]通过用苯基乙酰基修饰 UiO-66-NH₂ 的表面,以改善其与 Matrimid 聚合物基质间的相互作用。MMMs 展现出更好的热性能和机械性能,且气体分离得到显著增强,CO₂ 渗透性增加了 200%,理想选择性提高了 25%。这种修饰策略使 MOF 的表面功能化以改善与聚合物的粘附性,同时不改变其本体结构。

Bi 等^[22]用高纵横比(>1000)的超薄 Co-苯二甲酸酯 MOF 纳米片(CBMN)作为填料,并使用羧基官能化聚酰亚胺作为聚合物基质制备了 MMMs。由于 CBMNs 中的 Co²⁺ 和聚酰亚胺中的 -COOH 基团之间形成了丰富的金属-有机配位键。增强的界面相互作用导致 MMMs 对 H₂/CH₄ 和 CO₂/CH₄ 选择性分别达到 42 和 33.6。Ma 等^[23]制备了由 ZIF-8 和羟基官能化的聚酰亚胺 PIM-6FDA-OH 形成的 MMMs。由于 ZIF-8 和聚合物的羟基间大量氢键的形成,即便在负载量高达 65(wt)% 时,PIM-6FDA-OH 和 ZIF-8 之间也具有优异的兼容性。纯气体渗透测试表明,MMMs 的 C₃H₆ 渗透性为 34.6 barrer, C₃H₆/C₃H₈ 选择性为 31.5。通过化学反应引入新的结构以改变聚合物链段,并以新的结构来制备 MMMs 也是一种策略。Smith 等^[24]制备了一系列由 6FDA-durene 和低 *T_g* 的聚醚共聚合成的聚醚酰亚胺共聚物。共聚物与 MOF 纳米粒子 Mg₂(dobdc) 或 Ni₂(dobdc) 相结合制备 MMMs,两者间形成 π - π 共轭、强氢键作用力,减少界面缺陷的形成。通过对聚合物中加入高含量的柔性醚单元进行调控增加了聚合物基体的韧性,从而在更柔性的薄膜中可以实现

更高的 MOF 负载。H₂/CH₄ 和 H₂/N₂ 分离的渗透性和选择性明显改善。

此外,还可以通过选择具有相似化学结构的填料和基质互相匹配来优化界面相互作用。如 ZIF 被认为是制备 MMMs 的非常有前途的填料,因为配体中含有咪唑连接物,和聚苯并咪唑(PBI)化学结构之间有相似性,因此可以更好地与 PBI 等聚合物相互作用^[25~27]。

2.3 引入第三组分

在过去的几十年中,许多种类的材料被用作制备 MMMs 的填料。除了开发具有先进性能的新型填料外,包括有机小分子、大分子和多孔材料等第三组分的引入也可以显著提高分离性能,可以通过物理共混、填料改性等方法把第三组分引入到 MMMs 中,起到填充界面间隙或结合边界以消除界面空隙的作用,从而调整填料和聚合物之间的界面结构,显著提高了原始 MMMs 的气体分离性能。

2.3.1 小分子

有机硅烷包含能与有机物反应或相容性好的有机官能团和与无机物反应的硅氧基。基于这一特点,已有研究通过填料改性引入有机硅烷,以优化 MMMs 中填料与聚合物基体之间的界面相互作用来增强界面相容性。Zhu 等^[28]将 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)接枝的 MIL-53 掺入 Ultem1000 聚合物中制备不对称 MMMs。烷基链接枝的 MOF 可以与聚合物链形成氢键,增强与聚合物基质的亲和力,并减少通过界面缺陷的非选择性传输。负载 10(wt)% 填料的 MMMs 的 CO₂ 渗透率达到 24.1 GPU,与纯 Ultem1000 膜相比增加了 165%,理想的 CO₂/N₂ 选择性也从 31.0 提高到 41.1。

离子液体(ILs)是一种在室温下以液态形式存在的熔融有机盐。由于其优异的热稳定性、非挥发性以及 CO₂ 溶解性,已经作为第三组分引入 MMMs 中,不仅可以优化填充颗粒与聚合物基体之间的界面相互作用和结构,而且由于不同组分之间的协同作用,还可以进一步增强气体分离性能。Li 等^[29]通过将 ZIF-8 浸泡在 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺([bmim][Tf₂N])溶液中制备填料,并掺入 Pebax1657 中制备 MMMs。ILs 占据 ZIF-8 孔洞,减小有效孔径,所以 IL@ZIF-8/Pebax 膜显示出更好的分子筛分性能。浸渍的 ILs 分子在溶剂去除过程中被拖拽到 ZIF-8

纳米颗粒的外表面,使得填料和聚合物之间的界面显著增韧。与没有引入 ILs 的膜相比,IL@ ZIF-8/Pebax1657 MMMs 的 CO_2 渗透率增加了 45%, CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 选择性都有显著改善。此外,另一种将 ILs 引入 MMMs 的方法是将 ILs 包覆在填料表面。Lin 等^[30]用 [Emim][Tf₂N] 修饰 HKUST-1 粒子表面,包覆在填料颗粒表面的 ILs 层作为 HKUST-1 与 6FDA-Durene 聚合物界面间的粘结剂,增强了界面相互作用。与未修饰的 HKUST-1 作为填料的 MMMs 相比,消除了 90 (vol) % 的界面空隙,从而提高了 CO_2 选择性。

除了上述比较常见的有机硅烷和 IL 之外,还可以通过物理或化学方法将具有复杂结构和功能的其他类型的小分子添加到 MOF 基 MMMs 中^[31~34]。如 Diestel 等^[31]将乙二胺(EDA)混合到 ZIF-90/Matrimid® 5218 MMMs 中,由于 EDA 与 ZIF-90 配体和 Matrimid® 5218 聚合物链的醛基反应,可使填料和聚合物之间进一步产生共价键合,导致渗透率略降低,但 H_2/CO_2 分离因子显著提高。

2.3.2 大分子

与小分子相比,大分子具有丰富的官能团,并且与聚合物基质有着良好的相容性,它们可以包覆在填料表面,通过共价或非共价的相互作用桥接填料和聚合物基质,有利于减少填料与聚合物基质之间的间隙。目前,常用的大分子包括聚多巴胺(PDA)^[35,36]、聚乙炔亚胺(PEI)^[37,38]和聚乙二醇(PEG)^[39]以及少数其他聚合物。

在多巴胺的自聚合过程中,通过与表面形成强共价键或非共价键,可以在各种物质的表面上形成一层致密且具有粘性的 PDA 涂层。多巴胺的这一特性应用于 MMMs 的制备中,通常通过合成后处理或 MOF 合成过程中的原位聚合涂覆在 MOF 颗粒上,用于改善分散相和连续相之间的粘附性,修复界面处缺陷。Fan 等^[36]报道了将 PDA 改性的 ZIF-8 掺入含氮的 Tröger's bases (TB) 微孔聚合物中,形成了负载量高达 50 (wt) % 的 TB/ZIF-8 MMMs, TB 聚合物和包覆在 ZIF-8 表面的 PDA 之间形成的氢键网络增强了两相间相互作用,并减少了聚合物基质中的颗粒团聚,使得膜的理想 H_2/CH_4 和 CO_2/CH_4 选择性得到显著改善。

支链状 PEI 含有大量对 CO_2 分子具有强亲和力的伯、仲和叔氨基,可以通过浸渍负载或者化

学接枝到多孔填料表面,从而增强对 CO_2 的吸附能力和选择性。Gao 等^[38]原位合成了 PEI 接枝的 PEI-g-ZIF-8。用合成的 PEI-g-ZIF-8 粒子掺到聚乙烯胺(PVAm)基质中,然后涂覆在基底上制备了 PEI-g-ZIF-8/PVAm MMMs。随着 PEI 分子的引入,纳米颗粒呈现出更好的多孔结构,大量氨基的引入有利于纳米粒子的分散,接枝的 PEI 分子充当两相的连接桥,改善了与 PVAm 基质的界面相容性,并促进了 CO_2 的运输。

同支链状 PEI 类似,PEG 由于极性环氧乙烷(EO)单元和 CO_2 分子之间相互作用力的存在而具有优异的 CO_2 亲和力。此外,由于 PEG 与许多物质有良好的相容性,并且在水和多种有机溶剂中溶解性良好,因此可以用作悬浮液中不溶性固体颗粒的分散剂和稳定剂。Xie 等^[39]通过用 PEG 化学包覆 UiO-66-NH₂,制备出核-壳结构的 MOF 纳米粒子。与具有 20 (wt) % 填料负载的 UiO-66-NH₂/PA (Polyactive 嵌段共聚物) MMMs 相比,将核-壳结构的 MOF 纳米粒子嵌入 PA 膜中使 CO_2/N_2 选择性从 2.1 显著增加到 47。原 MMMs 的低选择性归因于填料颗粒的团聚以及填料与聚合物基质之间的不相容性导致膜中的非选择性缺陷,通过在 MOF 颗粒外包覆 PEG 可以有效地消除这种缺陷,促使 CO_2/N_2 选择性增加。

如上所述,引入多种多样的大分子为进一步提高 MMMs 的界面相容性和分离性能提供更多的可能性。除了上述研究很广泛的 PEG、PDA 和 PEI 外,其他与 MMMs 具有相同化学组成或能够与聚合物基质交联的大分子在改善 MMMs 的填料-聚合物界面结构方面也具有巨大潜力^[40,41]。

2.3.3 多孔材料

近年来,多孔材料被广泛用作 MMMs 制备中的第三组分,如共价有机骨架(COF)、碳纳米管(CNT)、氧化石墨烯(GO)等^[42~45]。这类第三组分的多孔结构除了可以提供与原始 MOF 填料相似的作用,如额外的气体输运通道、调节气体输运路径和增强分子筛分能力,还有助于改善原始填料颗粒在聚合物基质中的分散性以及与聚合物基质的相容性。将两种不同尺寸、孔隙结构和化学成分填料组合在一起,可以为改善 MMMs 的结构特性和分离性能提供更多的机会。

由于 COF 的有机性质,其与聚合物的相容性通常优于无机填料。Cheng 等^[42]合成了 UiO-66-NH₂@TpPa-1 核壳填料(图 3)。将该复合材料嵌

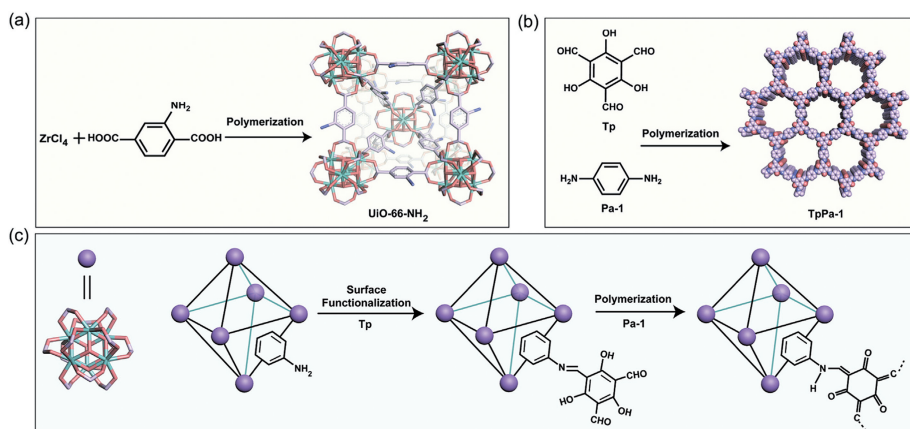


图 3 (a) MOF UiO-66-NH₂、(b) COF TpPa-1 和 (c) MOF@COF 杂化材料制备示意图^[42]

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of (a) MOF UiO-66-NH₂, (b) COF TpPa-1, (c) MOF@COF hybrid material^[42]

入聚砜 (PSf) 基质中,由 TpPa-1 形成的 COF 涂层和 PSf 基质之间的高亲和力改善了界面相容性,防止非选择性界面空隙的形成并减轻填料团聚。因此仅含有 5 (wt)% 填料负载的 UiO-66-NH₂@TpPa-1/PSf 膜与纯 PSf 膜相比,MMM 的 CO₂/CH₄ 选择性增加了 79%。Lin 等^[43]制备了包含新型 CNT/MOF 复合填料的 MMMs,用于有效分离丙烯/丙烷。在 CNT 外表面上原位生长 ZIF-8,改善了 ZIF-8 在聚合物基质中的分散。通过对 FIB-SEM 结果的定量分析发现,合成的复合填料与聚合物基质之间具有优异粘附性,即使在高填料负载下,空隙体积分数也仅为 0.086%。良好的界面相容性增强了 C₃H₆/C₃H₈ 分离性能。

综上所述,与二元 MMMs 相比,引入第三组分的 MMMs 在优化膜结构和分离性能、增强膜的稳定性和制备可重复性以及提高机械强度方面展现的优势使其在工业应用上大有潜力。

2.4 优化膜制备方法

除了对 MOF 或聚合物改性以及引入界面粘合剂的方法之外,还可以采用优化膜制备方法的方式来增强 MMMs 的界面相容性,如原位合成^[46~48]、膜合成后处理^[49~52]等。制备方法的优化可以有效地引入强的界面相互作用,如金属-有机配位相互作用、静电吸引或共价交联,这有利于消除界面缺陷。

通常,制备 MMMs 是将已经活化和干燥的 MOF 颗粒分散在溶剂中,这可能导致颗粒团聚和分散不均匀。而原位合成中 MOF 结晶过程是在聚合物存在下进行的,这使得 MOF 合成和 MMMs 制备能够使用相同的溶剂。Seoane 等^[46]在四氢呋喃 (THF) 溶剂中合成了 MIL-68,制备了 MOF/

PSf MMMs。由于 PSf 可溶于 THF,因此可以将 MIL-68 在溶有 PSf 的 THF 溶剂中原位合成,从而免去了从母液中分离晶体和干燥的必要步骤,有利于 MMMs 中的填料分散。MMM 的横截面 SEM 图像显示,采用原位合成法得到的膜的 MOF-聚合物界面相容性有所改善。

此外,还可以在含有 MOF 颗粒的悬浮液中直接合成聚合物。Tien-Binh 等^[47]采用原位合成方法制备了 UiO-66-NH₂/PIM-1 MMMs。如图 4 所示,在 PIM-1 合成过程中,将 MOF 直接引入聚合介质中,通过单体和 MOF 表面上的氨基之间的反应将 PIM-1 接枝到 MOF 表面,原位产生交联,从而在整个 MMMs 中形成相互贯通的微孔网络。这种设计既增强了两相相互作用力,又对膜内的气体传输起到了促进作用。与传统的非交联 MMMs 相比,原位合成的 MMMs 对 CO₂ 气体的渗透性明显提高,CO₂/CH₄ 的理想选择性也从 12.3 提高到 31.9。Jia 等^[48]通过原位界面交联策略制备了以 NH₂-MIL-53 为分散颗粒、聚酰亚胺为连续相的 MMMs。NH₂-MIL-53 颗粒在聚合物酰亚胺化反应中与聚酰胺酸 (聚酰亚胺的前体) 原位交联,在界面处形成氢键和酰胺键,从而显著增强膜的稳定性,负载 30 (wt)% MOF 的 MMMs 表现出优异的 H₂/CO₂ 渗透选择性 (16.7)。

除了原位合成外,膜合成后处理工程也有助于解决聚合物填料界面缺陷的问题。Kim 等^[49]发现,膜合成后热重排 (TR) 过程可以有效缓解 ZIF-8 纳米颗粒和聚合物之间的界面空隙。在 90% 的 TR 转化率和 20 (wt)% ZIF-8 负载下 MMMs 在不牺牲选择性的同时显示出良好的透气性,MMM 达到 1206barrer 的 H₂ 渗透率, H₂/N₂

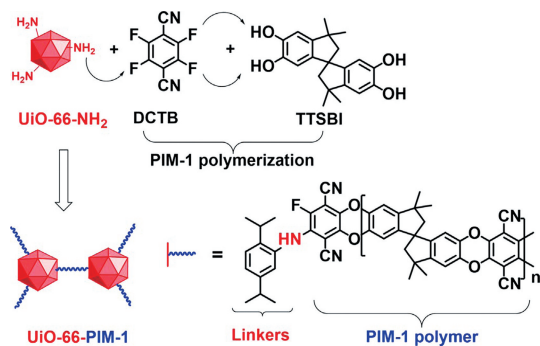


图 4 原位聚合过程中发生的 UiO-66-NH₂ 和 PIM-1 之间的界面交联^[47]

Fig. 4 Cross interface linking between UiO-66-NH₂ and PIM-1 obtained during the in situ polymerization^[47]

选择性为 21.3。Kertik 等^[50]采用原位控制热氧化处理制备了高性能的无定形 ZIF-8/聚酰亚胺膜。通过将热处理温度调整至 350℃,实现了聚酰亚胺与 ZIF-8 纳米颗粒间的共价交联,增加了界面相互作用,减少了界面缺陷,提高了膜的稳定性。该研究表明,热氧化处理能显著提高界面相互作用和抑制界面空隙,且便于大规模应用。

3 总结与展望

随着膜分离技术的发展,对具有高分离性能和稳定性膜的需求不断增加,促进了对 MMMs 的广泛研究。为了获得具有良好界面亲和性的 MOF 基 MMMs,本文总结了 MMMs 界面构建策略,并提出以下展望。首先,开发适合的分析模型,并结合模拟计算来分析传输机理以及预测膜分离性能。通过将模拟结果与实验测试数据进行比较来验证,对界面构建策略进行指导。其次,应采用先进的设备和技术来对 MMMs 的微观结构进行表征以研究分离机理,大力鼓励开发新的非破坏性表征膜微观结构的方法。最后,MMMs 的规模化生产需要业界和学术界做出更大的进步。学术界应对成果进行生命周期评估和技术经济性审查,以更全面地评估 MMMs 用于气体分离方面的潜力。行业界和学术界应该加强沟通和合作,提高研究成果的实用性和可行性。随着多方面的发展,相信不久的将来,具有优异气体分离性能的 MMMs 商业化的实现将加强膜分离技术在气体分离领域的竞争地位。

参 考 文 献

[1] Ma X, Wan Z, Li Y, et al. *Angew. Chem.*, 2020, 132: 21044~21048.

[2] Yang F, Wu M, Wang Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2019, 11: 990~997.

[3] Lin H, Liu R, Dangwal S, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2018, 10: 28166~28175.

[4] Huang A, Wang N, Caro J. *Chem. Commun.*, 2012, 48: 3542~3544.

[5] Sun Y, Song C, Guo X, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2020, 12: 4494~4500.

[6] Samarasinghe S, Chuah C, Yang Y, et al. *J. Membrane Sci.*, 2018, 557: 30~37.

[7] 高明, 朱元璐, 闫江毅, 等. *化学通报*, 2022, 85: 425~431.

[8] Lin R, Hernandez B V, Ge L, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6: 293~312.

[9] Yang Y, Goh K, Wang R, et al. *Chem. Commun.*, 2017, 53: 4254~4257.

[10] Mubashir M, Fong Y, Keong L, et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 199: 140~151.

[11] Kertik A, Wee L, Sentosun K, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2020, 12: 2952~2961.

[12] Zhao J, He G, Liu G, et al. *Prog. Polym. Sci.*, 2018, 80: 125~152.

[13] Ghalei B, Sakurai K, Kinoshita Y, et al. *Nat. Energy*, 2017, 2: 17086.

[14] Ge L, Zhou W, Rudolph V, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1: 6350~6358.

[15] Sabetghadam A, Seoane B, Keskin D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26: 3154~3163.

[16] Rodenas T, Luz I, Prieto G, et al. *Nat. Mater.*, 2015, 14: 48~55.

[17] Cheng Y, Wang X, Jia C, et al. *J. Membrane Sci.*, 2017, 539: 213~223.

[18] Datta S, Mayoral A, Bettahalli N, et al. *Science*, 2022, 376: 1080~1087.

[19] Wang R, Zhang Y, Xie X, et al. *Fuel*, 2021, 285: 119161.

[20] Yuan X, Yu H, Xu S, et al. *J. Membrane Sci.*, 2022, 644: 120071.

[21] Venna S R, Lartey M, Li T, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 5014~5022.

[22] Bi X, Zhang Y, Zhang F, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2020, 12: 49101~49110.

[23] Ma X, Swaidan R J, Wang Y, et al. *ACS Appl. Nano. Mater.*, 2018, 1: 3541~3547.

[24] Smith Z P, Bachman J E, Li T, et al. *Chem. Mater.*, 2018, 30: 1484~1495.

[25] Yang T, Xiao Y, Chung T. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 4171~4180.

[26] Li L, Yao J, Wang X, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131: 1~7.

[27] Sánchez-Laínez J, Zornoza B, Friebe S, et al. *J. Membrane Sci.*, 2016, 515: 45~53.

[28] Zhu H, Wang L, Jie X, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*,

2016;8: 22696~22704.

[29] Li H, Tuo L, Yang K, et al. J. Membrane Sci. , 2016, 511: 130~142.

[30] Lin R, Ge L, Diao H, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2016, 8: 32041~32049.

[31] Diestel L, Wang N, Schulz A, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2015, 54: 1103~1112.

[32] Gao X, Zhang J, Huang K, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2018, 10: 34640~34645.

[33] Fan Y, Yu H, Xu S, et al. J. Membrane Sci. , 2020, 597: 117775.

[34] Shi Y, Wu S, Wang Z, et al. Sep. Purif. Technol. , 2021, 277: 119449.

[35] Wang Z, Wang D, Zhang S, et al. Adv. Mater. , 2016, 28: 3399~3405.

[36] Wang X, Wu L, Li N, et al. J. Membrane Sci. , 2021, 636: 119582.

[37] Xin Q, Ouyang J, Liu T, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2015, 7: 1065~1077.

[38] Gao Y, Qiao Z, Zhao S, J. Mater. Chem. A, 2018, 6: 3151~3161.

[39] Xie K, Fu Q, Kim J, et al. J. Membrane Sci. , 2017, 535: 350~356.

[40] Katayama Y, Bentz K C, Cohen S M. ACS Appl. Mater. Interf. , 2019, 11: 13029~13037.

[41] Ashtiani S, Khoshnamvand M, Bouša D, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2021, 46: 5449~5458.

[42] Cheng Y, Ying Y, Zhai L, et al. J. Membrane Sci. , 2019, 573: 97~106.

[43] Lin R, Ge L, Diao H, et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 4: 6084~6090.

[44] Dong L, Chen M, Li J, et al. J. Membrane Sci. , 2016, 520: 801~811.

[45] Sánchez-Lafnez J, Veiga A, Zornoza B, et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5: 25601~25608.

[46] Seoane B, Sebastián V, Téllez C, et al. CrystEngComm. , 2013, 15: 9483~9490.

[47] Tien-Binh N, Rodrigue D, Kaliaguine S. J. Membrane Sci. , 2018, 548: 429~438.

[48] Jia Y, Liu P, Liu Y, et al. Fuel, 2022, 339: 126938.

[49] Kim J, Moon S, Wang H, et al. J. Membrane Sci. , 2019, 582: 381~390.

[50] Kertik A, Wee L, Pfannmöller M, et al. Energy Environ. Sci. , 2017, 10: 2342~2351.

[51] Askari M, Chung T S. J. Membrane Sci. , 2013, 444: 173~183.

[52] Hao L, Liao K S, Chung T S. J. Mater. Chem. A, 2015, 3: 17273~17281.