多孔氧化锌支撑体上合成 MAF-4 膜及其 H₂/CO₂ 分离性能

张飞^{1,2}, 廖培钦¹, 张杰鹏^{1*}

1. 中山大学化学学院, 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 广州 510275;

2. 江西师范大学化学化工学院, 分子筛膜材料国家地方联合工程实验室, 先进材料研究院, 南昌 330022

* 联系人, E-mail: zhangjp@mail.sysu.edu.cn

2017-12-15 收稿, 2018-02-28 修回, 2018-03-05 接受, 2018-04-12 网络版发表

国家自然科学基金(21731007, 21473260, 21766010)资助

摘要 为了简化多孔配位聚合物(porous coordination polymer, PCP)或金属-有机框架(metal-organic framework, MOF)膜分离器件的制备流程, 本文研究了以多孔氧化锌作为含锌离子MOF膜的支撑体, 使用简易的二次生长法合成了SOD-[Zn(mim)₂](MAF-4, Hmim=2-甲基咪唑, 2-methylimidazole)的致密连续、厚度约为4 μm的膜层. 在100℃和100 kPa压差下, 膜对H₂/CO₂的理想选择性达到25, H₂的渗透速率达到 2.0×10^{-7} mol/(m² s Pa); 在25℃和100 kPa压差下, 等摩尔H₂/CO₂混合气的选择性达到5.7. 本工作表明多孔氧化锌可能是基于锌离子的MOF膜材料的理想载体.

关键词 MAF-4, ZIF-8, 多孔氧化锌, 二次生长法, 气体分离

作为一种来源广泛、能量密度高的能源载体, 氢气(H₂)引起了人们的广泛关注^[1]. 目前, H₂的生产主要是通过水煤气反应(water-gas shift, WGS)转化而来, 在产物当中主要包括H₂和CO₂. 该过程受到热力学平衡的限制, 制约了H₂的产率^[2]. 传统的分离方法主要包括变压吸附和化学吸收^[3]. 如果将高效节能的膜分离技术与WGS技术耦合成膜反应器用于对H₂的有效纯化, 在节能分离H₂的同时也可以通过打破化学平衡提高H₂的产率^[2,4,5].

目前研究用于分离H₂的膜主要包括致密钯膜^[6]、微孔非晶二氧化硅膜^[7]、分子筛膜^[8]和高分子膜^[9]. 钯膜对H₂透过具有很高的选择性, 但是它极易被CO和H₂S毒化, 而且Pd的价格昂贵. 微孔非晶二氧化硅膜从小分子中分离氢气性能较好, 但是在潮湿的环境中很不稳定^[10]. 全硅或高硅分子筛膜如Silicalite-1

(0.51 nm×0.55 nm)、DDR(0.36 nm×0.44 nm)和SAPO-34(0.43 nm)等稳定性较好, 但是由于此类分子筛的有效孔道比H₂(0.29 nm), CO₂(0.33 nm)的动力学直径大, 且容易存在较多的晶间孔, 导致膜对H₂/CO₂的选择性较低, 通常需要通过复杂的后处理的方式提高其选择性^[11]. 高分子膜具有H₂选择性高的优点, 已经在工业纯化氢气中得到应用, 但是由于其在高温下非常不稳定, 使其推广使用受到制约^[4,12].

多孔配位聚合物(porous coordination polymer, PCP), 又称金属有机框架(metal-organic framework, MOF), 因具有高比表面积、规则有序和可调节的孔径大小和形状, 在吸附、分离、催化、传感等领域得到广泛的研究^[13]. 近年来, 将MOF材料成膜化用于气体分离领域的研究报道也越来越多. SOD-[Zn(mim)₂](MAF-4, 也称ZIF-8, Hmim=2-甲基咪唑, 2-methylimi-

引用格式: 张飞, 廖培钦, 张杰鹏. 多孔氧化锌支撑体上合成 MAF-4 膜及其 H₂/CO₂ 分离性能. 科学通报, 2018, 63: 2272–2279

Zhang F, Liao P Q, Zhang J P. Fabrication of MAF-4 membrane on porous ZnO support for H₂/CO₂ separation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2272–2279, doi: 10.1360/N972017-01326

图1 (网络版彩色)MAF-4 的框架和孔道结构
Figure 1 (Color online) Framework and pore structures of MAF-4

dazole)是一个具有超小有效孔径(0.34 nm)以及很高的化学稳定性和热稳定性的分子筛型MOF(图1)^[14-16]。除了吸附、催化等领域,MAF-4还被广泛用于膜分离H₂/CO₂研究。例如,Caro研究组^[17]采用微波合成的方法在多孔钛支撑体上合成了MAF-4膜,其H₂/CO₂分离选择达到4.5,渗透速率为6.04×10⁻⁸ mol/(m² s Pa)。他们也研究了取向膜[200]合成的条件,合成了高[200]取向的MAF-4膜,H₂/CO₂的选择性为5.0^[18]。

MOF与支撑体的材质属性通常相差较大,容易导致两者的结合性较差,难以得到致密的MOF膜层^[19]。研究者尝试了很多方法来提高支撑体和MAF-4膜层之间结合力。Chen研究组^[20]在氧化铝中空纤维上,采用浓度是常规合成近10倍的高浓度的溶胶,合成了对H₂/CO₂理想选择性高达32的MAF-4膜。Huang研究组^[21]使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane)修饰氧化铝支撑体,通过微波合成法在其上生长了MAF-4膜。在测试温度100℃,膜对H₂/CO₂理想选择性达到19.5,H₂的渗透速率为1.02×10⁻⁷ mol/(m² s Pa)。Qiu研究组^[22]使用静电纺丝技术(electrospinning technology),通过制备MAF-4/PVP溶胶(PVP: 聚乙烯醇),利用PVP黏合作用固化晶种和支撑体,制备的MAF-4膜对H₂的渗透速率高达1.50×10⁻⁶ mol/(m² s Pa),H₂/CO₂的理想选择性为7.3。

当MOF和支撑体具有相同金属时,两者的交联生长较好,容易形成缺陷较少的膜层^[23]。ZnO可以作为MAF-4的金属离子来源,也可以直接原位和配体反应转化成MAF-4^[24]。很多研究表明在ZnO表面可以生长高质量的MAF-4膜^[25-28]。例如,Zhang等人^[26]

在氧化铝中空纤维上,使用溶胶-凝胶法先涂覆,再经过400℃高温固化得到ZnO薄层,并成功生长了MAF-4膜,其H₂/CO₂理想选择性达到4.3。Zhang等人^[27]在陶瓷支撑体上首先合成单晶ZnO层,再将其转化成MAF-4膜,其H₂/CO₂的理想选择性达到5.2,H₂渗透速率为2.05×10⁻⁷ mol/(m² s Pa)。

为了进一步利用ZnO表面有利于MAF-4成膜的特性并简化合成制备方法,本文研究了直接使用多孔氧化锌支撑体作为MAF-4膜的载体,成功利用二次生长法在其表面合成了无缺陷MAF-4膜,并研究其在不同温度和压差条件下对H₂/CO₂的分离性能。

1 实验

(i) 氧化锌支撑体的制备。配制0.3 g质量分数为3%的聚乙烯醇水溶液(聚乙烯醇纯度≥97%,天津市大茂化学试剂厂)。称取3.5 g氧化锌粉末(纯度99.9%,粒径<5 μm, Sigma-Aldrich公司),将聚乙烯醇溶液逐滴加入氧化锌粉末中,研磨使其混合均匀,然后装入压片模具中,在30 MPa下保持3 min,得到直径28 mm,厚度2 mm的块体。将其置于管式炉中在550℃下煅烧12 h后取出,再按顺序经过1200目SiC砂纸打磨,超声10 min并烘干,得到所需支撑体。

(ii) MAF-4膜的合成。将2-Hmim(22.7 g)的甲醇(40 mL)溶液加入Zn(NO₃)₂·6H₂O(1.1 g)的甲醇(40 mL),继续快速搅拌2 h,得到MAF-4粉末悬浊液。取出后用新鲜甲醇,离心洗涤3次,真空干燥12 h,得到晶体直径尺寸约150 nm的MAF-4粉末(图2)。将粉末(0.5 g)和水(2.0 g)均匀混合,均匀涂覆到氧化锌支撑体表面,烘干备用^[29]。

图2 MAF-4 纳米晶的扫描电子显微(SEM)图
Figure 2 SEM image of MAF-4 nanocrystals

将Hmim(2.27 g)的水(20 mL)溶液加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.11 g)的水溶液(20 mL)中,继续快速搅拌30 min后倒入75 mL具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,然后将晶种化的氧化锌支撑体固定在特制的聚四氟乙烯架上,缓慢垂直放入反应釜,并在室温下反应6 h^[30].将支撑体(附着MAF-4膜)取出后用新鲜的甲醇清洗3次,并浸入甲醇溶液浸泡12 h,然后在室温下真空干燥12 h.

(iii) 膜的测试与表征. 晶粒尺寸和形貌以及膜断面厚度及致密程度用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi SU8000)在加速电压为1~10 kV下测定.物相和结晶度用Bruker D8 Advance X射线粉末衍射仪(PXRD)表征,测试条件为采用Cu-K α 辐射,石墨单色器,管压40 kV,管流40 mA.

单组分和双组分气体渗透/分离性能采用压差法进行测试,渗透侧均与大气相通^[31].主要通过测试和计算膜的气体渗透速率 P ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$)和选择性 α 来评判膜的分离性能.每隔30 min测试1次,直至连续3次测得膜的渗透速率变化 $\leq 3\%$ 取值.

$$P = n / st \Delta p, \quad (1)$$

其中, n 为单组分测试时,气体在单位时间 t 内通过膜渗透的物质的量; s 为膜的有效面积; Δp 为气体在膜两侧的压力差.

理想选择性 $\alpha = P_i / P_j$,其中, P_i 和 P_j 为气体 i 和 j 的渗透率.双组分体系分离选择性 $\alpha(i/j) = (Y_i/Y_j)/(X_i/X_j)$,其中, X_i , X_j , Y_i 和 Y_j 分别表示在双组分混合物渗透测试时,组分 i , j 在原料侧和渗透侧气体中的摩尔分数.

2 结果与讨论

电子显微图显示,自制的氧化锌支撑体具有较均匀、孔径约200 nm的孔道(图3(a)).在25℃和压差100 kPa的测试条件下,该支撑体对 CO_2 的渗透速率为 $3.39 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})\text{s}^{-1}$,对 H_2 的渗透速率为 $4.71 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$.非常接近的 CO_2 和 H_2 渗透速率说明支撑体对 H_2 和 CO_2 没有分离选择性能.为了诱导形成致密的膜层,提高合成的重复性,我们选用了二次生长法^[32].在氧化锌支撑体表面可以很容易涂覆一层MAF-4纳米晶作为晶种(图2和3(b)).将晶种化支撑体置入反应釜,在室温下经过6 h反应,得到MAF-4膜.如图4(e)所示,反应后MAF-4的PXRD特征峰变强,且仅包含MAF-4和氧化锌支撑体的峰,说明我们在氧化锌支撑体表面生成了非常纯的和更厚

图3 SEM图.(a) 氧化锌支撑体,(b) 晶种化支撑体表面和MAF-4膜的(c)截面和(d)表面

Figure 3 SEM images for ZnO support (a), seeded surface of support (b), cross-section (c) and surface (d) of as-synthesized MAF-4 membrane

图4 (网络版彩色)PXRD谱图.(a) 模拟自MAF-4 晶体结构;(b) 合成的MAF-4 粉末;(c) 氧化锌支撑体;(d) 晶种化支撑体;(e) 合成的MAF-4 膜

Figure 4 (Color online) PXRD patterns for (a) simulated MAF-4, (b) as-synthesized MAF-4, (c) ZnO support, (d) seeded ZnO support and (e) MAF-4 membrane

的MAF-4膜层.从SEM图看,膜层的厚度大约为4 μm ,而且晶体交联生长较好(图3(c), (d)).从膜截面的能量色散X射线光谱(EDX)图来看,锌元素的含量从支撑体到膜层有一段均匀过渡的区域(图5).这说明膜层与支撑体层结合过渡较好,膜层与支撑体的良好交联生长有利于提高膜的稳定性^[33].

图6显示了合成的MAF-4膜在25℃, 100 kPa压差下对单气体的渗透性能测试结果.MAF-4膜对研究的 H_2 (0.29 nm), CO_2 (0.33 nm), N_2 (0.36 nm)和 CH_4 (0.38 nm)几种气体有明显的气体筛分效果.气体渗透速率整体随着动力学直径的增加而减少,膜对 H_2/CO_2 ,

图5 MAF-4膜截面EDX谱图(白色代表Zn)

Figure 5 EDX image for cross-section of MAF-4 membrane (white: Zn)

图6 不同动力学直径气体分子透过膜的渗透速率

Figure 6 Single component permeance as a function of molecular kinetic diameter through MAF-4 membrane

H_2/N_2 和 H_2/CH_4 的理想选择性分别为7.5, 5.7和6.9, 均大于他们的努森扩散值4.7, 3.7和2.8. H_2 和 CO_2 渗透速率分别达到 2.1×10^{-7} 和 $2.8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$. 值得注意的是, 本工作中 CO_2 的渗透速率比动力学直径更大的 N_2 和 CH_4 的渗透速率更小, 与Huang研究组^[21]和Qiu研究组^[22]的研究结果有所不同. CO_2 渗透速率小可能是由于 CO_2 被强烈的吸附. 虽然 H_2 , N_2 , CO_2 和 CH_4 都是非极性分子, 但 CO_2 的分子量、四极矩和沸点远高于其他3种气体, 所以MAF-4对 CO_2 的吸附最强, 导致其扩散速率最慢, 渗透速率最低^[34], 与Xu等人^[20]报道的结果相同. Zhao研究组^[35]将MAF-4粉末交联到氧化石墨烯膜层中, 也观察到 CO_2 比直径大的分子渗透速率更低.

图7给出了 H_2 和 CO_2 单气体透过MAF-4膜的渗透速率受膜两侧压差的影响. 随着压差的增加, 膜的理想选择性由7.5逐渐升高到18. 在压差为100, 200和300 kPa时, H_2 渗透速率分别为 2.1×10^{-7} , 2.0×10^{-7} 和

图7 (网络版彩色)25℃下MAF-4膜分离性能与压差的关系

Figure 7 (Color online) Single-gas permeance and ideal selectivity for H_2 and CO_2 on MAF-4 membrane under various pressure drops at 25°C

$2.1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$. 压力对 H_2 透过膜的渗透影响不大, 可能是因为MAF-4对 H_2 吸附作用较弱. 该结果也同时表明该膜缺陷很少^[36,37]. 对 CO_2 而言, 在研究的压差范围内, CO_2 的通量随压差升高而明显下降, 其渗透速率从 2.8×10^{-8} 下降到 $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$. MAF-4对 CO_2 的吸附较强, 随压力增加吸附加强, 导致渗透率的上升. 但是, 吸附加强的同时也可能导致扩散变慢, 最终造成渗透率的下降.

图8展示了温度对 H_2 和 CO_2 透过膜渗透速率的影响. 从图中得知, 在压差100 kPa, 实验所考察的25~100℃温度范围内, H_2 在75℃时出现极小值, 继续升高温度, 其通量有缓慢的增加. CO_2 有相似的变化规律, 在25~75℃范围内其通量比 H_2 通量下降幅度更

图8 (网络版彩色)压差100 kPa下, MAF-4膜分离性能与测试温度的关系

Figure 8 (Color online) Single-gas permeance and ideal selectivity for H_2 and CO_2 on MAF-4 membrane at various temperature under pressure drop of 100 kPa

大, 导致 H_2/CO_2 理想选择性提高到44. CO_2 的吸附热显著高于 H_2 , 温度升高可更显著降低其吸附量, 从而导致渗透率的下降. 随着温度的进一步升高, 吸附量的影响变弱, 分子扩散开始主导渗透率, 所以 H_2 和 CO_2 的渗透速率都有所提高. 本研究结果与James和Lin^[38]报道的MAF-4膜分离 H_2/CO_2 有类似的趋势.

图9是合成的膜在室温25℃和压差100 kPa下测得的等摩尔 H_2/CO_2 混合气体分离性能. 在180 min的测试时间内, 膜的分离性能保持稳定. 与单组分气体测试结果相比, 膜的理想选择性从7.5降低到约5.7, H_2 和 CO_2 的速率分别从 2.1×10^{-7} 和 2.8×10^{-8} $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 降至 1.2×10^{-7} 和 2.2×10^{-8} $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$, 降低了43%和21%. 因为实际分离选择性大于努森扩散值4.7, 说明合成的膜非常致密连续. 选择性和渗透速率的降低可能是由于膜层对 CO_2 的强吸附作用导致了 H_2 的渗透速率减小^[27]. 表1是文献报道的MAF-4膜用于 H_2/CO_2 分离的性能数据. 在25℃时, 本文报道的膜对 H_2/CO_2 的理想选择性达到7.5, 仅比Xu等人^[20]采用高浓度二甲基咪唑在氧化铝中空纤维表面合成的MAF-4膜的选择性低. 在100℃时, 本文报道的膜对 H_2/CO_2 的理想选择性达到25, 高于其他已报道的MAF-4膜材料在相同测试条件下的理想选择性. 综

合比较表明, 本研究使用相对简易的合成策略获得了不错的分离性能.

3 结论

本文采用简单易重复的方法成功在氧化锌支撑体上合成MAF-4膜, 避免了采用复杂手段修饰支撑体表面的过程. 氧化锌支撑体可以为MAF-4膜层的形成提供充足的锌离子成核位点, 使得合成的膜比

图9 (网络版彩色)MAF-4膜对等摩尔 H_2/CO_2 混合气的分离性能
Figure 9 (Color online) Permeance and selectivity of equimolar H_2/CO_2 binary mixture measured on MAF-4 membrane

表1 已报道的MAF-4膜用于 H_2/CO_2 分离的情况

Table 1 Summary of H_2/CO_2 separation performances of MAF-4 membranes

支撑体	创新点	厚度(μm)	温度($^{\circ}\text{C}$)	$P(\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}))$	选择性	文献
管状 α -氧化铝	APTES-修饰微波合成	25	100	1.2×10^{-7}	19.5 ^{a)}	[21]
				1.0×10^{-7}	5.4 ^{b)}	
管状 α -氧化铝	氧化锌涂层转化	20	100	5.5×10^{-8}	7.8 ^{b)}	[28]
管状 α -氧化铝	单晶氧化锌纳米棒转化	6 $\pm$ 0.5	30	2.1×10^{-7}	5.2 ^{a)}	[27]
				1.7×10^{-7}	4.6 ^{b)}	
管状 α -氧化铝中空纤维	涂覆氧化锌层	6	25	2.2×10^{-7}	4.3 ^{a)}	[26]
多孔二氧化硅	电纺丝技术涂晶种	60	RT ^{c)}	3.2×10^{-7}	7.3 ^{b)}	[22]
α -氧化铝片	取向膜层	12	RT	1.0×10^{-8}	5.0 ^{b)}	[18]
氧化铝中空纤维	氧化铝中空纤维	6	25	5.9×10^{-7}	32 ^{a)}	[20]
				1.7×10^{-7}	7.1 ^{b)}	
多孔二氧化钛	微波合成	40	30	6.0×10^{-8}	4.5 ^{a)}	[17]
			25	2.1×10^{-7}	7.5 ^{a)}	
			50	1.9×10^{-7}	14 ^{a)}	
多孔氧化锌片	多孔氧化锌片	4	75	1.8×10^{-7}	44 ^{a)}	本文
			100	2.0×10^{-7}	25 ^{a)}	
			25	1.2×10^{-7}	5.7 ^{b)}	

a) 表示理想选择性; b) 表示双组分分离选择性; c) RT, 室温

较致密连续。这归因于孔道筛分效应和MAF-4对CO₂强烈的吸附作用,在100℃和压差100 kPa测试条件下,膜对H₂/CO₂的理想选择性达到25,同时H₂的渗透速率达到 2.0×10^{-7} mol/(m² s Pa)。在25℃和压差

100 kPa测试条件下,膜对等摩尔H₂/CO₂混合物的分离选择性为5.7, H₂渗透速率为 1.2×10^{-7} mol/(m² s Pa)。本工作报告的方法可为其他基于锌离子的MOF膜材料的合成提供参考。

参考文献

- 1 Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 2003, 300: 1127–1129
- 2 Dong J, Lin Y S, Kanezashi M, et al. Microporous inorganic membranes for high temperature hydrogen purification. *J Appl Phys*, 2008, 104: 120301–120307
- 3 Adhikari S, Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 875–881
- 4 Ockwig N W, Nenoff T M. Membranes for hydrogen separation. *Chem Rev*, 2007, 107: 4078–4110
- 5 He J, Duan X Y, Yan J P, et al. A review on the membrane reactors for water gas shift reaction (in Chinese). *Mater Rev*, 2011, 25: 43–70 [何俊, 段小勇, 闫建平, 等. 用于水煤气变换的透氢膜反应器研究现状. 材料导报, 2011, 25: 43–70]
- 6 Huang Y, Li X, Fan Y Q, et al. Palladium-based composite membranes: Principle, preparation and characterization (in Chinese). *Prog Chem*, 2006, 18: 230–238 [黄彦, 李雪, 范益群, 等. 透氢钯复合膜的原理、制备及表征. 化学进展, 2006, 18: 230–238]
- 7 Hong Z Q, Wei Q, Li G W, et al. Preparation, H₂ separation and hydrothermal stability of trifluoropropyl-modified silica membranes (in Chinese). *Chin J Inorg Chem*, 2013, 29: 941–947 [洪志发, 韦奇, 李国华, 等. 三氟丙基修饰的二氧化硅膜制备、氢气分离及其水热稳定性能. 无机化学学报, 2013, 29: 941–947]
- 8 Chen D D, Zhang C, Hong Z, et al. MFI zeolite membrane modified by different silanes and their performances for H₂/CO₂ separation (in Chinese). *Membrane Sci Technol*, 2016, 36: 1–6 [陈冬冬, 张春, 洪周, 等. 不同硅烷修饰的 MFI 分子筛膜及其 H₂/CO₂ 分离性能. 膜科学与技术, 2016, 36: 1–6]
- 9 Orme C J, Stone M L, Benson M T, et al. Testing of polymer membranes for the selective permeability of hydrogen. *Separ Sci Technol*, 2003, 38: 3225–3238
- 10 Lin Y S, Kumakiri I, Nair B N, et al. Microporous inorganic membranes. *Separ Purif Method*, 2002, 31: 229–379
- 11 Li Y S, Liang F Y, Bux H G, et al. Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation. *J Membrane Sci*, 2010, 354: 48–54
- 12 Xing W H, Wang Y, Chen R Z, et al. Membranes and membrane reactors: State of the art, challenges, and opportunities (in Chinese). *Sci China Chem*, 2014, 44: 1469–1481 [邢卫红, 汪勇, 陈日志, 等. 膜与膜反应器: 现状、挑战与机遇. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1469–1481]
- 13 Li B, Wen H M, Cui Y, et al. Emerging multifunctional metal-organic framework materials. *Adv Mater*, 2016, 28: 8819–8860
- 14 Huang X C, Lin Y Y, Zhang J P, et al. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1557–1559
- 15 Zhang J P, Zhang Y B, Lin J B, et al. Metal azolate frameworks: From crystal engineering to functional materials. *Chem Rev*, 2012, 112: 1001–1033
- 16 Park K S, Ni Z, Cote A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 10186–10191
- 17 Bux H, Liang F Y, Li Y S, et al. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16000–16001
- 18 Bux H, Feldhoff A, Cravillon J, et al. Oriented zeolitic imidazolate framework-8 membrane with sharp H₂/C₃H₈ molecular sieve separation. *Chem Mater*, 2011, 23: 2262–2269
- 19 Du S H, Liu Y G, Kong L Y, et al. Seeded secondary growth synthesis of ZIF-8 membranes supported on α -Al₂O₃ ceramic tubes (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2012, 27: 1205–1211 [杜淑慧, 刘亚光, 孔令寅, 等. 预涂晶种诱导法在 α -Al₂O₃ 陶瓷管载体上合成 ZIF-8 膜. 无机材料学报, 2012, 27: 1205–1211]
- 20 Xu G S, Yao J F, Wang K, et al. Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel. *J Membrane Sci*, 2011, 385: 187–193
- 21 Zhu Y Q, Liu Q, Huang A S. Microwave synthesis of tubular zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Separ Sci Technol*, 2016, 51: 883–891
- 22 Fan L L, Xue M, Kang Z X, et al. Electrospinning technology applied in zeolitic imidazolate framework membrane synthesis. *J Mater Chem*, 2012, 22: 25272–25276

- 23 Guo H L, Zhu G S, Hewitt I J, et al. "Twin copper source" growth of metal-organic framework membrane: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with high permeability and selectivity for recycling H_2 . *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1646–1647
- 24 Lin J B, Lin R B, Cheng X N, et al. Solvent/additive-free synthesis of porous/zeolitic metal azolate frameworks from metal oxide/hydroxide. *Chem Commun*, 2011, 47: 9185–9187
- 25 Yu J, Pan Y C, Wang C Q, et al. ZIF-8 membranes with improved reproducibility fabricated from sputter-coated ZnO/alumina supports. *Chem Eng Sci*, 2016, 141: 119–124
- 26 Zhang X F, Liu Y G, Kong L Y, et al. A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10635–10638
- 27 Zhang X F, Liu Y G, Li S H, et al. New membrane architecture with high performance: ZIF-8 membrane supported on vertically aligned ZnO nanorods for gas permeation and separation. *Chem Mater*, 2014, 26: 1975–1981
- 28 Drobek M, Bechelany M, Vallicari C, et al. An innovative approach for the preparation of confined ZIF-8 membranes by conversion of ZnO ALD layers. *J Membrane Sci*, 2015, 475: 39–46
- 29 Zhang F, Zheng Y H, Hua L L, et al. Preparation of high-flux zeolite T membranes using reusable macroporous stainless steel supports in fluoride media. *J Membrane Sci*, 2014, 456: 107–116
- 30 Pan Y C, Lai Z O. Sharp separation of C_2/C_3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions. *Chem Commun*, 2011, 47: 10275–10277
- 31 Wu T, Diaz M C, Zheng Y H, et al. Influence of propane on CO_2/CH_4 and N_2/CH_4 separations in CHA zeolite membranes. *J Membrane Sci*, 2015, 473: 201–209
- 32 Huang A S, Lin Y S, Yang W S. Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding. *J Membrane Sci*, 2004, 245: 41–51
- 33 Gascon J, Kapteijn F. Metal-organic framework membranes-high potential, bright future? *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1530–1532
- 34 Liu D H, Zheng C C, Yang Q Y, et al. Understanding the adsorption and diffusion of carbon dioxide in zeolitic imidazolate frameworks: A molecular simulation study. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 5004–5009
- 35 Wang X R, Chi C L, Tao J F, et al. Improving the hydrogen selectivity of graphene oxide membranes by reducing non-selective pores with intergrown ZIF-8 crystals. *Chem Commun*, 2016, 52: 8087–8090
- 36 Yang Q P, Li L J, Tan W Q, et al. Exceptional high selectivity of hydrogen/methane separation on a phosphonate-based MOF membrane with exclusion of methane molecules. *Chem Commun*, 2017, 53: 9797–9800
- 37 Poshusta J C, Noble R D, Falconer J L. Temperature and pressure effects on CO_2 and CH_4 permeation through MFI zeolite membranes. *J Membrane Sci*, 1999, 160: 115–125
- 38 James J B, Lin Y S. Thermal stability of ZIF-8 membranes for gas separations. *J Membrane Sci*, 2017, 532: 9–19

Summary for “多孔氧化锌支撑体上合成 MAF-4 膜及其 H₂/CO₂ 分离性能”

Fabrication of MAF-4 membrane on porous ZnO support for H₂/CO₂ separation

Fei Zhang^{1,2}, Peiqin Liao¹ & Jiepeng Zhang^{1*}

¹ Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, Ministry of Education School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

² Institute of Advanced Materials (IAM), State-Province Joint Engineering Laboratory of Zeolite Membrane Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China

* Corresponding author, E-mail: zhangjp7@mail.sysu.edu.cn

Membrane separation is a cost-effective and energy-saving technology compared with physical adsorption, chemical absorption, distillation, and other conventional methods. With high surface area, uniform and adjustable pore aperture size/shape, etc., porous coordination polymers or metal-organic frameworks (MOFs) have demonstrated outstanding potentials for storage, separation, catalysis, sensing and many other applications. MOFs are also emerging as promising membrane materials in recent years. Nevertheless, most MOF-based membranes still suffer from complicated synthesis, low stability, low permeability, and/or low selectivity.

SOD-[Zn(mim)₂] (MAF-4 or ZIF-8, Hmim=2-methylimidazole) with a very small aperture size (0.34 nm) is a zeolitic MOF material having high chemical stability and thermal stability. Besides adsorption, catalysis, and many other functions, MAF-4 has also been extensively studied as a membrane material, and many membrane synthesis methods and membrane supports have been reported. As a Zn(II)-based MOF, MAF-4 crystals/membranes can grow on ZnO surface by partial conversion of the oxide to the MOF component. Therefore, porous ZnO may be a suitable support for a MAF-4 membrane. However, for known MAF-4 membrane synthesis methods, the ZnO layers need to be coated on the surface of conventional supports such as porous α -Al₂O₃, silica, and titania, by complicated procedures.

To utilize the advantage of ZnO and simplify the membrane preparation process, porous ZnO supports were used in this work, and MAF-4 membranes were successfully grown by the facile secondary growth method. Powder X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy and scanning electron microscope showed that the obtained membranes were compact and continuous with thickness of 4 μ m. Single-component gas permeation experiments gave an H₂/CO₂ ideal selectivity of 7.5 and an H₂ permeance of 2.1×10^{-7} mol/(m² Pa s) under a pressure drop of 100 kPa at 25°C. When the temperature increased to 100°C, the H₂/CO₂ ideal selectivity increased to 25, while the H₂ permeance remained 2.0×10^{-7} mol/(m² Pa s). For equimolar H₂/CO₂ mixture, the obtained MAF-4 membrane showed a selectivity of 5.7 for H₂/CO₂ and a H₂ permeance of 1.2×10^{-7} mol/(m² Pa s) under a pressure drop of 100 kPa at 25°C. This work indicates porous ZnO as a suitable support for fabrication of other Zn-based MOF membranes.

MAF-4, ZIF-8, porous ZnO, secondary growth method, gas separation

doi: 10.1360/N972017-01326