

ZIF-8/PSF 复合膜的制备及其 CO₂ 分离性能研究

程娟娟¹, 金花^{1*}, 李砚硕^{1,2*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 浙江汇甬新材料有限公司, 宁波 315211)

摘要: 由无机填料和有机基质组成的混合基质膜(MMMs)被广泛认为在 CO₂ 分离中发挥着重要作用. 本研究开发了一种逐层复合工艺, 即通过浸涂-热转换制备与载体结合强度高的 ZIF-8 薄膜层, 而后涂覆 PSF 聚合物溶液使其与 ZIF-8 膜层紧密结合得到 ZIF-8/PSF 混合基质复合膜. ZIF-8/PSF 复合膜展现出 CO₂ 优先渗透性能, 对于等摩尔 CO₂/CH₄ 混合气分离, CO₂ 渗透率为 1.5×10^{-8} mol/(m² · s · Pa), CO₂/CH₄ 的选择性为 39. 此外, ZIF-8/PSF 复合膜具有优异的耐温性、耐压性、以及长周期稳定性.

关键词: ZIF-8; PSF; 复合膜; CO₂ 分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0010-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.002

原料天然气主要由甲烷(CH₄)和轻质气体如乙烷(C₂H₆)、丙烷(C₃H₈)、丁烷(C₄H₁₀)、以及酸性气体如二氧化碳(CO₂)和硫化氢(H₂S)组成^[1]. 消除 CO₂ 是天然气净化过程的基本要求, 因为它的存在会导致管道腐蚀, 降低热值, 并增加维护和运营成本^[2]. 相比于化学吸收^[3]、低温蒸馏^[4] 以及其它方法^[5-7]存在的成本高, 占地面积大和高耗能等缺点^[8], 膜分离技术^[9]因其操作简单、耗能少、占地面积小、分离效率高等优点^[10-14]成为 CO₂ 捕集最有发展前景的方法之一.

混合基质膜由高性能无机填料掺杂到聚合物中得到, 被广泛认为在 CO₂ 分离中发挥着重要作用. 聚砜(PSF)作为一种常见的商业膜, 是一种分子主链含有链节的热塑性无定形树脂玻璃状聚合物, 具有优异的机械稳定性、热稳定性、化学稳定性和高耐塑

性^[15-16]. 此外, PSF 的高溶解度和良好的成膜性能, 使其在膜应用中具有优势^[17]. 作为用于气体分离的膜材料, 聚砜具有较好的选择性, 但其渗透率相对较低, 这是玻璃状聚合物的典型特征^[18]. Guo 等^[19]制备了纯 PSF 聚合物膜, 其 CO₂/CH₄ 选择性达到了 22, 但 CO₂ 渗透率为 3.38×10^{-10} mol/(m² · s · Pa). 为了提高聚合物的渗透率, Guo 等^[19]报道了将 NH₂-MIL-125(Ti)分散在 PSF 中制备混合基质膜, 研究表明制备的 NH₂-MIL-125(Ti) (30%)/PSF 混合基质膜在增加选择性的条件下, CO₂ 渗透率也有大幅提高, 为 1.4×10^{-9} mol/(m² · s · Pa).

金属-有机框架(MOFs)材料因其与聚合物基质较好的亲和力, 以及自身较高的比表面积等优点, 被广泛应用到混合基质膜中^[20-21]. 作为 MOFs 材料的子类, 沸石咪唑骨架(ZIFs)易于制备、具有出色

收稿日期: 2024-01-05; 修改稿收到日期: 2024-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(22178182, 22178183); 宁波市科技创新 2025 重大专项(2022Z154); 浙江省省属高校基本科研业务费(SJLZ2023004)

第一作者简介: 程娟娟(1997-), 女, 重庆彭水人, 硕士研究生, 从事复合膜的制备及其气体分离性能研究. * 通讯作者, 金花, E-mail: jinhua@nbu.edu.cn; 李砚硕, E-mail: liyanshuo@nbu.edu.cn

引用本文: 程娟娟, 金花, 李砚硕. ZIF-8/PSF 复合膜的制备及其 CO₂ 分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 10-20.

Citation: Cheng J J, Jin H, Li Y S, *et al.* Study on preparation of ZIF-8/PSF composite membrane and its CO₂ separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 10-20.

的分子筛分效果和良好的稳定性^[20]. 在报道的不同类型 ZIFs 对于 CO₂/CH₄ 的分离结果中,ZIF-8 具有较高的渗透率 $[\sim 169 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 和选择性 (~ 7) ^[22]. Shahid 等^[23]将 ZIF-8 分散到 PI/PSF 共混物中制备混合基质膜并研究了其对气体分离性能的影响,研究表明当负载质量分数为 30% ZIF-8 时,混合基质膜的 CO₂ 渗透率为 $1.1 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,较纯聚合物膜增加了 136%. Ch'ng 等^[24]采用直接共混法制备得到的 ZIF-8/PSF 混合基质膜,在 ZIF-8 负载 1%(质量分数)时,CO₂/CH₄ 选择性达到了 39,CO₂ 渗透率为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. 综上可看出,将 ZIF-8 掺杂到 PSF 中制备混合基质膜的方法已被广泛研究,但其渗透率依旧较低,远远达不到工业应用要求. 传统制膜方法采用机械搅拌使无机填料分散在聚合物中,但无机填料由于较高的表面能以及无机/有机相容性差等问题,在制备混合基质膜时往往会出现颗粒团聚、机械性能差等问题. 此外,传统方法制备的对称性混合基质膜通常厚度较大,这不利于气体传输过程,导致膜层的渗透率极低.

非对称混合基质复合膜,通常可由原位结晶法在多孔载体上制备 MOF 层,而后在 MOF 膜表面涂

覆超薄聚合物膜制备得到^[25-26]. 通过该方法制备的复合膜被证明是修复缺陷和提高选择性的有效方法^[27]. Ashtiani 等^[28]通过原位法在碳纳米管上生成了 ZIF-8 晶体,然后在其表面喷涂上了 PDMS 层,制备得到无缺陷的 CNT-ZIF-8-PDMS 复合膜. 该膜对多种气体分子具有选择性,其中 CO₂/N₂、C₃H₆/N₂、CO₂/CH₄ 和 C₃H₆/C₃H₈ 的分离性能分别为 45.6、26.4 和 4.9. Jomekian 等^[29]采用原位结晶法在 PPSU 载体上合成了 ZIF-8 膜,并使用 PDMS 进行涂层处理. 由结果可知,存在 PDMS 涂层的分离膜的 CO₂/CH₄ 选择性提高了 2 倍,达到 17.3.

本研究开发了一种逐层复合工艺(图 1),成功制备了 CO₂ 优先渗透的 ZIF-8/PSF 混合基质复合膜. 首先通过浸涂-热转换制备与载体结合强度高的 ZIF-8 薄膜层,而后涂覆 PSF 聚合物溶液使其与 ZIF-8 膜层紧密结合得到复合膜. 聚合物层的存在一定程度上修复了 ZIF-8 膜层的缺陷,并且通过控制聚合物料液的质量分数可以使 ZIF-8 的孔道成为气体分子跨膜传递的主要通道,从而显著提升复合膜的分离性能. 此外,本实验还探究了 ZIF-8/PSF 复合膜的最佳合成条件,并在该基础上研究了温度、压力、组分含量对膜性能的影响.

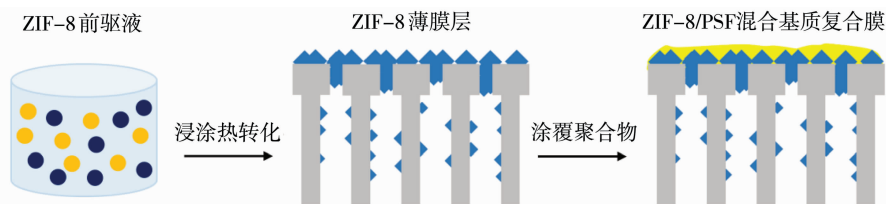


图 1 ZIF-8/PSF 复合膜合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation method for ZIF-8/PSF composite membrane

1 实验部分

1.1 材料与试剂

二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,质量分数 99%,Sigma - Aldrich 公司;六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,质量分数 99%,Sigma - Aldrich 公司;2-甲基咪唑(Hmim,质量分数 99%),Sigma - Aldrich 公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,质量分数 99%),国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,质量分数 99.5%),国药集团化学试剂有限公司;聚砜(PSF,MW-80000),上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水,实验室自制;多孔氧化铝陶瓷载体(直径 18 mm,厚度 1 mm),

德国 Fraunhofer Institute IKTS.

1.2 ZIF-8 膜的制备

ZIF-8 膜的制备参照 Ma 等^[30]报道步骤,将 1.320 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.000 g Hmim 分别溶解于 5 mL H_2O /10 mL DMAc 混合溶液中,超声至试剂溶解,然后将 Hmim 溶液逐滴加入至 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中并搅拌 30 s,得到澄清透明的 ZIF-8 前驱液. 将氧化铝载体浸没于 ZIF-8 前驱液中 30 s 后取出,转移至 200 °C 的烘箱中加热 15 min. 不同前驱液浓度制备 ZIF-8 膜的步骤为:将上述溶剂加入量不变的条件下,分别将金属盐和有机配体的质量等比例降低至初始值的 1/2、1/4 和 1/8 得到浓度为 0.5 U、0.25 U 和 0.125 U 的 ZIF-

8 前驱液, 后续步骤同上。

1.3 ZIF-8 粉体的制备

将 1.488 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 20 mL 去离子水中, 加入到含有 32.80 g Hmim 的 180 mL 去离子水中, 室温搅拌 24 h, 然后将溶液离心, 并用去离子水洗涤 3 次, 80 °C 真空干燥 12 h 收集粉体。

1.4 cZIF-8/xPSF 膜的制备

将 PSF 颗粒溶解于 DMF 溶液中, 室温搅拌溶解 12 h, 再超声脱气 0.5 h 得到质量分数为 x 的 PSF 溶液。随后将生长了 ZIF-8 膜的载体固定在聚四氟乙烯支架中进行提拉, 提拉参数为: 上升/下降 = 180 mm/min, 停留时间为 10 s。最后将涂覆聚合物溶液的膜放入 150 °C 烘箱抽真空加热 24 h 制备得到 cZIF-8/xPSF 复合膜。其中 c 代表前驱液的浓度, x 代表聚合物溶液的质量分数。

常规法制备混合基质膜的方法为: 将一定量的 ZIF-8 粉体加入到质量分数为 5% 的 PSF 溶液中, 室温搅拌 12 h 得到均匀的混合溶液。将氧化铝载体固定在聚四氟乙烯支架中进行提拉, 提拉参数为: 上升/下降 = 180 mm/min, 停留时间为 10 s。最后将涂覆溶液的膜放入 150 °C 烘箱抽真空加热 24 h。

1.5 ZIF-8 膜和 cZIF-8/xPSF 膜的测试表征

采用德国布鲁克 (Bruker) 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪对制备的 ZIF-8 膜样品进行结构分析, 测试条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描角度 (2θ) 范围 $5^\circ \sim 40^\circ$, 扫描速度为 $0.5^\circ/\text{min}$; 采用 NoVa Nano450 扫描电子显微镜 (SEM) 对 ZIF-8 膜、cZIF-8/xPSF MMMs 进行形貌等微观结构分析, 测试时电子加速电压为 20 kV。

CO_2 的渗透率 (P_{CO_2}) 和 CO_2/CH_4 的渗透选择性 ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$) 是评价分离膜性能的重要参数。采用实验室自制的渗透装置和密封膜组件进行膜的单组分和双组分气体渗透性能测试。单组份气体性能测试采用实验室自建的气体渗透装置进行, 将待测试的膜片两侧以全氟醚 O 型圈密封于不锈钢组件中, 膜组件上游连接原料气, 下游渗透侧连接皂泡流量计以记录渗透组分的流量。测试在常温下进行, 上游压力至少大于 0.1 MPa, 每次测试结束后必须用下一组待测气对管路以及膜组件中残留的气体进行吹扫置换。对于非对称复合膜, 有效分离膜层的厚度不明确, 在这种情况下不考虑它的厚度, 因此用渗透率来评估膜的性能。测试的气体渗透率计算公式如(1)

所示。

膜的渗透率由公式(1)进行计算:

$$P_i = \frac{N_i}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

式中: P_i 是组分 i 的渗透率, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; N_i 是组分 i 的渗透速率, mol/s ; A 是有效膜面积, m^2 ; Δp 是组分 i 在膜的上下游侧的压差 (Pa)。渗透率的单位有多种, 本论文中测试的气体渗透率单位用 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 表示。

单组分理想选择性 S_{ij} 是指两种组分的渗透率之比, 可通过公式(2)计算:

$$S_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

式中: S_{ij} 是单组分理想选择性, P_i 和 P_j 分别是组分 i 和组分 j 的渗透率。

对于混合组分气体分离测试, 采用 Wicke-Kallenbach (W-K) 技术。测试时, 原料侧通入总流量为 40 mL/min 的等摩尔 CO_2/CH_4 混合物, 氦气作为吹扫气, 流量为 10 mL/min, 将渗透气体带入气相色谱仪 (Agilent 7890B) 中进行组分含量分析。混合气体的分离选择性 α_{ij} 由公式(3)计算:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (3)$$

式中: x_i (x_j) 和 y_i (y_j) 分别代表组分 i (组分 j) 在原料侧和渗透侧的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8 膜层结构对复合膜性能的影响

在 Ma 之前的报道中^[30], 不同前驱液浓度下制备得到的 ZIF-8 膜的表面结构与膜层厚度差异较为显著。对于本实验合成的 ZIF-8/PSF 复合膜, ZIF-8 膜作为氧化铝载体和聚合物相的中间膜层, 其微观结构对 ZIF-8 相与聚合物相、以及 ZIF-8/PSF 复合膜与氧化铝载体之间的相互作用有重要影响, 从而影响复合膜的气体分离性能。因此, 本实验探究了 ZIF-8 前驱液浓度对 ZIF-8/PSF 复合膜性能的影响。

在 4 个前驱液浓度下合成了 ZIF-8 膜, 并且涂覆质量分数为 5% 的 PSF 聚合物溶液, 得到的复合膜分别记为 0.125 U ZIF-8/5% PSF, 0.25 U ZIF-8/5% PSF, 0.5 U ZIF-8/5% PSF 和 1 U ZIF-8/5% PSF。XRD 谱图 (图 2) 表明在 4 个浓度下均合成了 ZIF-8 纯相, 并且涂覆聚合物及后续加热干燥

过程没有影响 ZIF-8 的晶粒结构. 随着 ZIF-8 浓度的增加, 复合膜特征衍射峰强度增加, 这是 ZIF-8 膜层的结晶性增强和厚度增加导致的.

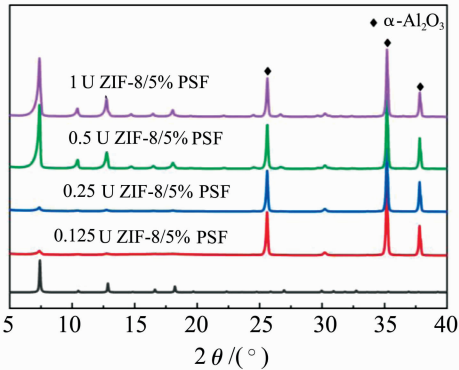


图2 不同 ZIF-8 前驱液浓度下制备的 cZIF-8/5% PSF 复合膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of cZIF-8/5% PSF composite membranes prepared with different ZIF-8 precursor solution concentrations

考察了 PSF 纯膜以及 ZIF-8/PSF 复合膜对 CO₂/CH₄ 混合气的分离性能, 结果如图 3 所示. PSF 纯膜的 CO₂ 渗透率较低, 仅为 6.5×10^{-9} mol/(m² · s · Pa), CO₂/CH₄ 选择性仅为 5 左右. 4 个前驱液浓度下制备的 ZIF-8 膜 CO₂/CH₄ 选择性范围在 2~5 之间, 选择性较低可能是由于: (1) ZIF-8 的柔性使其有效孔径大于 CO₂ 和 CH₄ 的动力学直径; (2) ZIF-8 薄膜层存在晶间缺陷, 从而使 ZIF-8 膜难以实现 CO₂/CH₄ 混合气的有效筛分. 当涂覆 PSF 聚合物溶液使其与 ZIF-8 膜层紧密结合得到

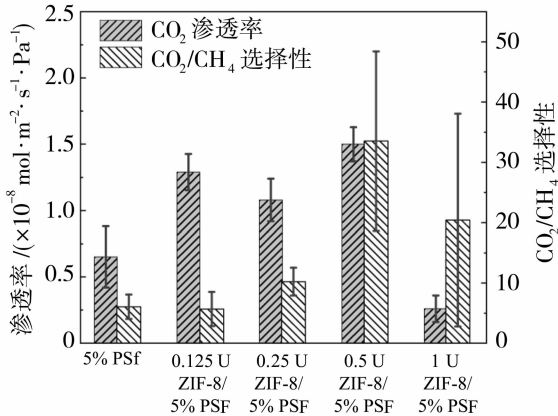


图3 不同前驱液浓度下制备的 cZIF-8/5% PSF 复合膜 CO₂/CH₄ 混合气体分离性能

Fig. 3 CO₂/CH₄ mixture gas separation performance of cZIF-8/5% PSF composite membrane prepared with different precursor solution concentrations

ZIF-8/PSF 复合膜后, CO₂ 渗透率和 CO₂/CH₄ 选择性均有较大提升. 当前驱液浓度为 0.5 U 时, 制备得到的 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的性能最优, CO₂ 渗透率为 1.5×10^{-8} mol/(m² · s · Pa), CO₂/CH₄ 选择性为 39. 这可能是由于 0.5 U 浓度下制备的 ZIF-8 膜的结晶性和致密性较为合适, 较高的结晶性使 ZIF-8 具有较高的气体渗透性, 适中的致密性使得涂覆的 PSF 聚合物溶液可以渗透到 ZIF-8 膜层中修复晶间缺陷, 同时 PSF 相的引入有望限制 ZIF-8 的柔性, 从而实现 CO₂/CH₄ 的有效筛分.

对不同前驱液浓度下制备的 ZIF-8 膜和相应的 ZIF-8/5% PSF 复合膜进行了电镜表征, 结果如图 4 所示. 结果表明, 随着 ZIF-8 前驱液浓度增加, ZIF-8 膜层晶粒变大、膜层变得致密, 测得的 CO₂ 渗透率逐渐降低, 分别为 6.3×10^{-7} 、 4.4×10^{-7} 、 3.0×10^{-7} 和 2.2×10^{-7} mol/(m² · s · Pa). 相应地, 随着 ZIF-8 前驱液浓度增加, ZIF-8/5% PSF 复合膜的表面出现明显的致密聚合物层 (a2)~(d2), 这主要是由于 ZIF-8 多晶膜层变得致密后, 涂覆的 PSF 聚合物会更多停留在 ZIF-8 膜表面, 而非渗入到 ZIF-8 晶粒之间 (a1)~(d1). 同时, ZIF-8/5% PSF 复合膜的厚度也逐步增加, 分别为 0.8 μm (0.125 U ZIF-8/5% PSF)、1.0 μm (0.25 U ZIF-8/5% PSF)、1.4 μm (0.5 U ZIF-8/5% PSF) 和 7.5 μm (1 U ZIF-8/5% PSF). 因而, 1 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的 CO₂ 渗透率比纯 PSF 还低, 仅为 2.6×10^{-9} mol/(m² · s · Pa).

对比了本研究制备的 ZIF-8/PSF 复合膜与直接共混法制备的 ZIF-8/PSF 混合基质膜的 CO₂/CH₄ 混合气体分离性能. 表 1 展示了直接共混法制备的混合基质膜的气体分离性能结果, 如表所示, 直接共混法制备的 ZIF-8/PSF 混合基质膜的 CO₂/CH₄ 选择性较低, 这主要是由于聚合物质量分数较低, 无法在多孔氧化铝载体表面形成致密膜层 (图 5).

2.2 PSF 质量分数对复合膜性能的影响

聚合物的质量分数直接影响膜层厚度, 从而影响复合膜的气体渗透性能. 如图 6 所示, 0.5 U ZIF-8/2.5% PSF 复合膜表面聚合物分布极为不均, 加热干燥时由于聚合物的收缩产生了裂纹, 并且从截面并未观察到连续的聚合物层, 因此在聚合物质量分数较低时, 不能形成具有优异气体分离能力的复

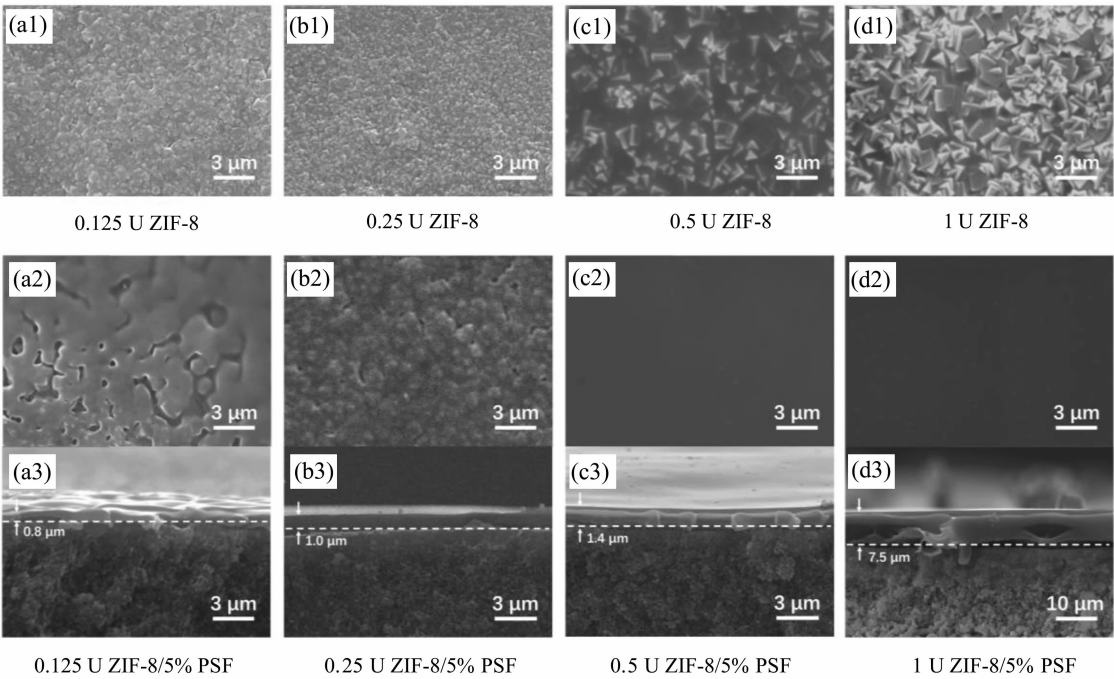


图 4 不同前驱液浓度下制备的 *c*ZIF-8 膜和相应的 *c*ZIF-8/5% PSF 复合膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of *c*ZIF-8 membrane and the corresponding *c*ZIF-8/5% PSF composite membranes prepared with different *c*ZIF-8 precursor solution concentrations

表 1 直接共混法制备的 ZIF-8/PSF 混合基质膜的气体分离性能

Table 1 Gas separation performances of ZIF-8/PSF mixed matrix membranes prepared by the direct blending method

ZIF-8 负载量(质量分数)/%	$P_{\text{CO}_2}/(\times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
15	20.4	0.85
18	29.2	1.87
30	36.7	0.78
50	40.5	1.00

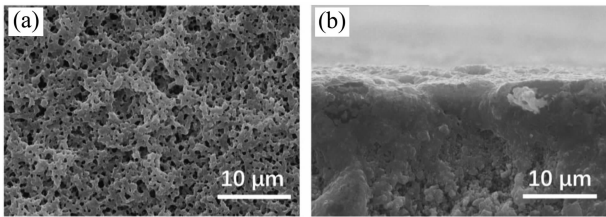


图 5 直接共混法制备的 ZIF-8(15%)/PSF 混合基质膜的(a)表面和(b)截面电镜图

Fig. 5 (a) The top surface and (b) cross-sectional SEM images of ZIF-8 (15%)/PSF mixed matrix membrane prepared via the direct blending method

合膜层(图 7)。随着 PSF 质量分数增加,膜层厚度逐渐增加,当 PSF 质量分数增加至 10% 时,复合膜厚度由 0.5 U ZIF-8/5% PSF 膜的 1.4 μm 增加至 6.1 μm , CO_2 气体渗透率明显降低(图 7)。综上所述,在固定 ZIF-8 浓度为 0.5 U 时,涂覆质量分数为 5% 的 PSF 制备的复合膜具有较高的 CO_2 渗透

率以及 CO_2/CH_4 分离选择性。

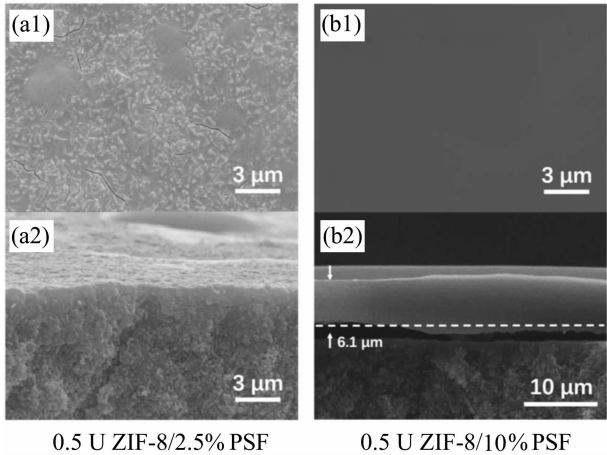


图 6 不同 PSF 质量分数下制备的 0.5 U ZIF-8/PSF 复合膜的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of 0.5 U ZIF-8/PSF composite membranes prepared with different PSF mass fraction

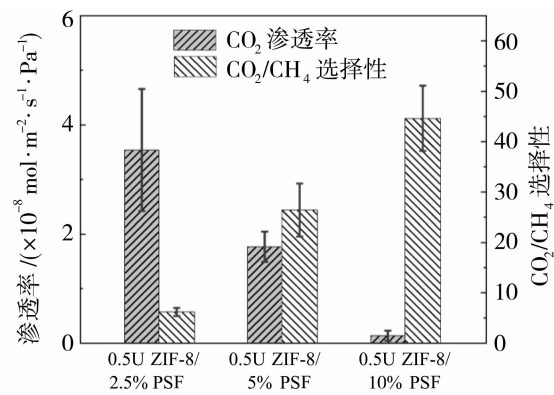


图 7 不同 PSF 质量分数下制备的 0.5 U ZIF-8/PSF 复合膜的 CO₂/CH₄ 混合气体分离性能

Fig. 7 CO₂/CH₄ mixture gas separation performance of 0.5 U ZIF-8/PSF composite membranes prepared with different PSF mass fraction

2.3 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的气体分离性能

综上所述,前驱液浓度为 0.5 U 时,制备的 ZIF-8 膜表面涂覆质量分数为 5% 的 PSF 聚合物溶

液得到的复合膜具有最佳的 CO₂/CH₄ 气体分离性能,因此对该复合膜进行了系统的性能测试,以探究其在不同条件下的气体分离性能. 首先测试了 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜在室温和 0.1 MPa 条件下的单组分气体渗透率,并计算了对应气体的努森扩散选择性以及理想选择性. 如图 8(a)所示,随着气体动力学直径的增加,ZIF-8/PSF 复合膜中的气体渗透率逐渐下降. 其中 CO₂ 的渗透率为 $1.6 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的理想选择性分别为 27.8 和 47.5,远高于其对应的努森扩散选择性 0.8 和 0.6,如图 8(b)所示,这表明制备的复合膜能够实现 CO₂ 的高效分离. 但是在用混合气体测试复合膜时,通常不使用理想选择性,这是因为气体之间的相互作用和竞争,以及一些膜存在浓差极化效应,实际的分离选择性并不总是等于理想选择性. 因此,接下来的一系列测试都将用 CO₂/CH₄ 混合气体进行.

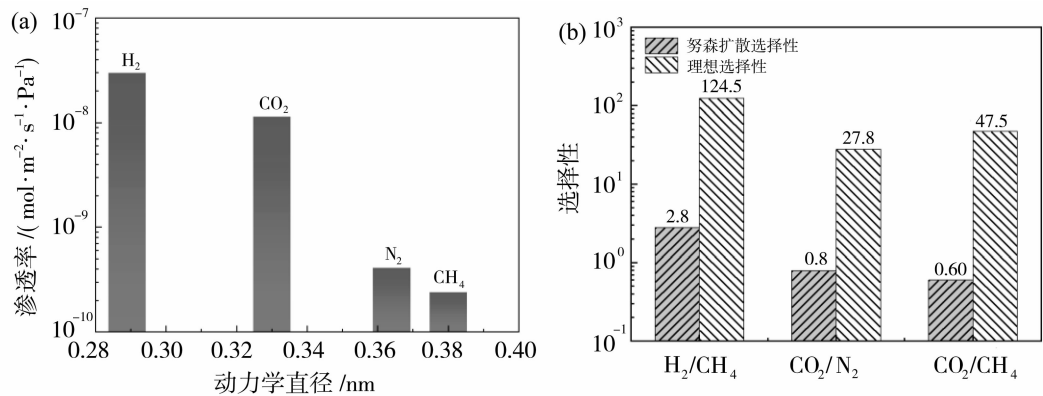


图 8 (a) 0.5 U ZIF-8/5% PSF 膜的单组分气体渗透率随气体动力学直径的变化关系;(b) 0.5 U ZIF-8/5% PSF 膜对于不同气体对的理想选择性和努森扩散选择性的对比图

Fig. 8 (a) Single gas permeance of 0.5 U ZIF-8/5% PSF membrane as a function of the gas kinetic diameter; (b) comparison of the ideal selectivities and the Knudsen selectivities of the 0.5 U ZIF-8/5% PSF membran for separating different gas mixtures

系统考察了进料气压力、进料气中 CO₂ 的组分含量、以及测试温度对 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的 CO₂/CH₄ 气体分离性能的影响. 如图 9(a)所示,在进料气压力为 0.1~0.6 MPa 的条件下,制备的 ZIF-8/PSF 复合膜表现出优异的耐压性. 0.1 MPa 时膜的 CO₂ 渗透率为 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄ 选择性为 39;当进料气压力逐渐增加至 0.6 MPa 时,CO₂ 渗透率和 CO₂/CH₄ 选择性略有下降,CO₂ 渗透率为 $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,CO₂/CH₄ 选择性为 34.7. 当进料气压力恢复

至 0.1 MPa 时,复合膜的分离性能恢复如初. 这表明在 0.6 MPa 的压力下,膜层结构并未被破坏,制备的复合膜具有良好的耐压性. 图 9(b)为原料气中 CO₂ 组分含量对 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜分离性能的影响. 当进料气中 CO₂ 含量增加时,CO₂ 渗透率略微降低,CH₄ 渗透率基本不变,膜的选择性降低. 当原料气中 CO₂ 含量为 15% 时,0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜分离性能最佳. 当 CO₂ 浓度逐渐增加时,CO₂/CH₄ 分离选择性随 CO₂ 含量的增加波动较小,这表明合成的 ZIF-8/PSF 复合膜对不同进

料气浓度范围的 CO_2/CH_4 混合体系均表现出优异的分离性能. 图 9(c) 考察了温度对 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜性能的影响, 随着温度的升高, CO_2 和 CH_4 的渗透率逐渐增加, CH_4 的渗透率增加幅度明显大于 CO_2 , 进而导致 CO_2/CH_4 的选择性降低. 当测试温度恢复到 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 0.5 U ZIF-8/5%

PSF 复合膜的性能恢复到初始状态, 证明 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜具有较好的耐温性. 对 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜进行了常温常压下的长期稳定性测试, 如图 9(d) 所示, 该分离膜在长达 30 d 的测试和 10 d 的室温密封储存的条件下均保持了优异的 CO_2/CH_4 分离性能.

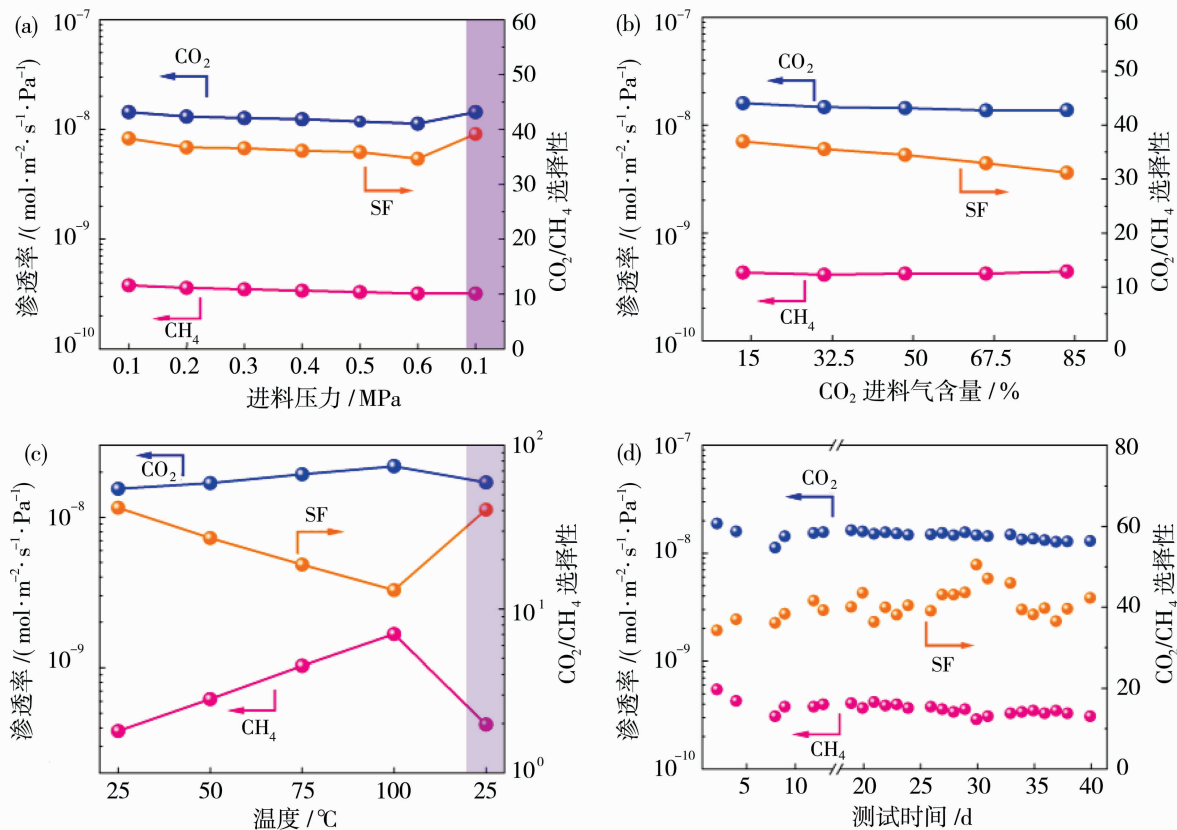


图9 0.5 U ZIF-8/5% PSF 膜对于 CO_2/CH_4 双组分的性能与(a)进料气压力; (b) 进料气中 CO_2 的含量和(c)温度的关系; (d) 0.5 U ZIF-8/5% PSF 膜长期稳定性测试

Fig. 9 Binary CO_2/CH_4 separation performance of 0.5 U ZIF-8/5% PSF membrane as a function of (a) feed pressure; (b) CO_2 fraction in feed and (c) temperature; (d) long-term stability of 0.5 U ZIF-8/5% PSF membrane for equimolar CO_2/CH_4 mixture separation

将 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的 CO_2/CH_4 分离性能与文献报道的分离膜性能进行对比, 结果如表 2 和图 10 所示. 由表 2 可知, 本工作制备的复合膜 CO_2/CH_4 分离性能及 CO_2 渗透率优于大部分文献, 因为本工作制备的复合膜膜厚度不能准确得知, 所以参考了文献[55]中的 Robeson 上限, 将膜厚度归一化为 10 μm 后绘制了 GPU 单位的 upper bound, 从图 10 可知, 复合膜的性能较优异. 综上所述, 本文制备的复合膜具有较好的 CO_2/CH_4 选择性以及较高的 CO_2 渗透率, 在 CO_2 分离捕集领域具有良好的应用前景.

3 结论

本文开发了一种逐层复合工艺, 成功制备了 ZIF-8/PSF 混合基质复合膜用于 CO_2 的高效分离. 当 ZIF-8 前驱液浓度为 0.5 U, PSF 聚合物质量分数为 5% 时, 制备的 0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的性能最佳, 此时, CO_2 渗透率为 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO_2/CH_4 的选择性为 39. 考察了进料压力、温度、组分含量对膜性能的影响, 结果表明 0.5 U ZIF-8/5% PSF 具有良好的耐温性、耐压性. 此外, 复合膜对不同进料气浓度范围的 CO_2/CH_4

表 2 不同膜的气体分离性能对比

Table 2 Comparison of gas separation performance of different membranes

膜类型	$P(\text{CO}_2)/\text{GPU}$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	膜厚/ μm	参考文献
ZIF-8	49 010	7.0	—	[22]
ZIF-69	290	4.6	—	[31]
ZIF-90	37.70	4.7	—	[32]
ZIF-7	32.8	0.93	—	[33]
ZIF-8	1 194	3.3	—	[34]
ZIF-22	71.64	0.8	—	[35]
ZIF-90	122.4	2.2	—	[36]
ZIF-95	2 010.5	4.4	—	[37]
Matrimid®	0.33	35.0	22	[38]
PSF	0.20	19.0	37	[39]
P84	0.02	50.0	50	[40]
PIM-1	63.20	17.0	—	[41]
ZIF-8/PSF	47.80	25.7	—	[42]
ZIF-8/PI/PSF	0.31	42.0	65	[23]
MCM-41/PSF	0.84	19.6	24.5	[39]
Silica/PSF	0.28	18.0	70	[43]
ZSM-5/PSF/PI	0.01	2.9	200	[44]
NH ₂ -MIL-125(Ti)/PSF	4.00	29.2	7.8	[18]
MIL-101/ZIF-8/PSF	0.15	40.3	100	[45]
HKUST-1/SIC/PSF	0.10	22.4	90	[46]
MIL-101(Cr)/PSF	0.61	25.3	58	[47]
ZIF-8/Matrimids/PI	0.36	40.0	55	[48]
ZIF-8/Matrimids	0.52	25.0	55	[49]
H-ZIF-8/PVC-g-POEM	6.56	11.2	95	[50]
ZIF-8/6FDA-BI	1.02	41.0	—	[51]
ZIF-8/Pebax/PES	116	13.8	—	[52]
PEI-g-ZIF-8/PVAm/MPSPF	1 790	40.7	—	[53]
APTES-ZIF-8/PEBA	194.20	16.0	—	[54]
0.5 U ZIF-8/5% PSF	43.5	39	—	本工作

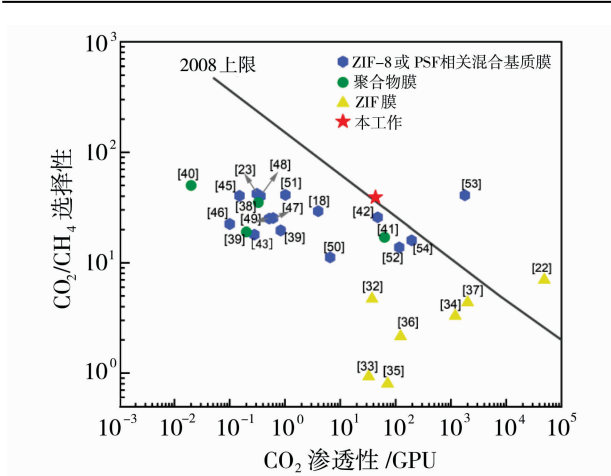


图 10 ZIF-8/PSF 复合膜与文献报道的膜 CO₂/CH₄ 分离选择性对比

Fig. 10 Comparison of the selectivity of CO₂/CH₄ separation of ZIF-8/PSF composite membrane with other reported in the literature

混合体系均表现出优异的分 离性能. 经过长达 40 d 的储存和测试,ZIF-8/PSF 复合膜的渗透率有所下降但选择性增加,能够保证长效稳定性. 与文献报道结果相比,0.5 U ZIF-8/5% PSF 复合膜的性能优于大部分文献,因此在 CO₂ 分离捕集领域具有良好的应用前景.

参考文献:

[1] Askari M, Chung T S. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable copolyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes[J]. J Membr Sci, 2013, 444: 173—183.

[2] Choi Y S, Nešić S. Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high pCO₂-water environments[J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2011, 5(4): 788—797.

[3] Granite E J, O'Brien T. Review of novel methods for

- carbon dioxide separation from flue and fuel gases[J]. *Fuel Process Technol*, 2005, 86(14/15): 1423–1434.
- [4] Dantas T L P, Luna F M T, Silva Jr I J, *et al.* Carbon dioxide-nitrogen separation through pressure swing adsorption[J]. *Chem Eng J*, 2011, 172(2/3): 698–704.
- [5] Bahamon D, Vega L F. Systematic evaluation of materials for post-combustion CO₂ capture in a Temperature Swing Adsorption process[J]. *Chem Eng J*, 2016, 284: 438–447.
- [6] Plaza M G, García S, Rubiera F, *et al.* Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies [J]. *Chem Eng J*, 2010, 163(1/2): 41–47.
- [7] Nafisi V, Hägg M B. Gas separation properties of ZIF-8/6FDA-durene diamine mixed matrix membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 128: 31–38.
- [8] Hussin F, Aroua M K. Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014 – 2018)[J]. *J Cleaner Prod*, 2020, 253: 119707.
- [9] Baker R W, Low B T. Gas separation membrane materials: a perspective [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(20): 6999–7013.
- [10] Chen X, Liu G, Jin W. Natural gas purification by asymmetric membranes: An overview[J]. *Green Energy Environ*, 2021, 6(2): 176–192.
- [11] Valappil R S K, Ghasem N, Al-Marzouqi M. Current and future trends in polymer membrane – based gas separation technology: A comprehensive review[J]. *J Ind Eng Chem*, 2021, 98: 103–129.
- [12] Dalane K, Dai Z, Mogseth G, *et al.* Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2017, 39: 101–117.
- [13] Ma Y, Guo H, Selyanchyn R, *et al.* Hydrogen sulfide removal from natural gas using membrane technology: A review[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(36): 20211–20240.
- [14] Bandehali S, Amooghin A E, Sanaeepur H, *et al.* Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 278: 119513.
- [15] Martin-Gil V, Ahmad M Z, Castro-Muñoz R, *et al.* Economic framework of membrane technologies for natural gas applications[J]. *Sep Purif Rev*, 2019, 48(4): 298–324.
- [16] Natarajan P, Sasikumar B, Elakkiya S, *et al.* Pillared cloisite 15A as an enhancement filler in polysulfone mixed matrix membranes for CO₂/N₂ and O₂/N₂ gas separation[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2021, 86: 103720.
- [17] Liu Q, Liu J, Li M, *et al.* Plasticization of a novel polysulfone based mixed matrix membrane with high-performance CO₂ separation studied by positron annihilation[J]. *Colloids Surf, A*, 2022, 654: 130108.
- [18] Widiastuti N, Caralin I S, Widyanto A R, *et al.* Annealing and TMOS coating on PSF/ZTC mixed matrix membrane for enhanced CO₂/CH₄ and H₂/CH₄ separation[J]. *R Soc Open Sci*, 2022, 9(6): 211371.
- [19] Guo X, Huang H, Ban Y, *et al.* Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO₂/CH₄ separation[J]. *J Membr Sci*, 2015, 478: 130–139.
- [20] Ordóñez M J C, Balkus Jr K J, Ferraris J P, *et al.* Molecular sieving realized with ZIF – 8/Matrimid. mixed-matrix membranes[J]. *J Membr Sci*, 2010, 361(1/2): 28–37.
- [21] Bushell A F, Attfield M P, Mason C R, *et al.* Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF – 8[J]. *J Membr Sci*, 2013, 427: 48–62.
- [22] Venna S R, Carreon M A. Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(1): 76–78.
- [23] Shahid S, Nijmeijer K. Matrimid. /polysulfone blend mixed matrix membranes containing ZIF-8 nanoparticles for high pressure stability in natural gas separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 189: 90–100.
- [24] Ch’ng C W M, Yeong Y F, Jusoh N, *et al.* High performance membranes containing zeolitic imidazolate framework-8 and polysulfone for CO₂ removal from CH₄[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2022, 97(4): 995–1005.
- [25] Fan S T, Qiu Z J, Xu R Y, *et al.* Ultrahigh carbon dioxide-selective composite membrane containing a γ -CD-MOF layer [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(11): 13034–13043.
- [26] Dai Z, Ansaloni L, Deng L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review[J]. *Green Energy Environ*, 2016, 1(2): 102–128.
- [27] Zhang Y, Feng X, Yuan S, *et al.* Challenges and re-

- cent advances in MOF - polymer composite membranes for gas separation[J]. *Inorg Chem Front*, 2016, 3(7): 896—909.
- [28] Ashtiani S, Sofer Z, Prusa A F, *et al.* Molecular-level fabrication of highly selective composite ZIF-8-CNT-PDMS membranes for effective CO₂/N₂, CO₂/H₂ and olefin/paraffin separations[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 119003.
- [29] Jomekian A, Behbahani R M, Mohammadi T, *et al.* Innovative layer by layer and continuous growth methods for synthesis of ZIF-8 membrane on porous polymeric support using poly (ether-block-amide) as structure directing agent for gas separation[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 234: 43—54.
- [30] Ma Q, Mo K, Gao S, *et al.* Ultrafast semi-solid processing of highly durable ZIF-8 membranes for propylene/propane separation[J]. *Angew Chem*, 2020, 132(49): 22093—22098.
- [31] Liu Y, Zeng G, Pan Y, *et al.* Synthesis of highly oriented ZIF - 69 membranes by secondary growth and their gas permeation properties[J]. *J Membr Sci*, 2011, 379(1/2): 46—51.
- [32] Huang A, Liu Q, Wang N, *et al.* Organosilica functionalized zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for CO₂/CH₄ separation[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 192: 18—22.
- [33] Li Y S, Liang F Y, Bux H, *et al.* Molecular sieve membrane: Supported metal - organic framework with high hydrogen selectivity[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, 49(3): 548—551.
- [34] Pan Y, Wang B, Lai Z. Synthesis of ceramic hollow fiber supported zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes with high hydrogen permeability[J]. *J Membr Sci*, 2012, 421: 292—298.
- [35] Huang A, Bux H, Steinbach F, *et al.* Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker[J]. *Angew Chem*, 2010, 122(29): 5078—5081.
- [36] Huang A, Wang N, Kong C, *et al.* Organosilica-functionalized zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane with high gas-separation performance[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(42), 10551—10555.
- [37] Huang A, Chen Y, Wang N, *et al.* A highly permeable and selective zeolitic imidazolate framework ZIF-95 membrane for H₂/CO₂ separation[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(89): 10981—10983.
- [38] Zhang Y, Musseman I H, Ferraris J P, *et al.* Gas permeability properties of Matrimid (R) membranes containing the metal-organic framework Cu - BPY - HFS[J]. *J Membr Sci*, 2008, 313: 170—181.
- [39] Reid B D, Ruiz-Trevino F A, Musselman I H, *et al.* Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 2366—2373.
- [40] Tin P S, Chung T S, Liu Y, *et al.* Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide[J]. *Carbon*, 2004, 42(15): 3123—3131.
- [41] Budd P M, McKeown N B, Ghanem B S, *et al.* Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1[J]. *J Membr Sci*, 2008, 325: 851—860.
- [42] Khan I U, Othman M H D, Jilani A, *et al.* ZIF-8 based polysulfone hollow fiber membranes for natural gas purification[J]. *Polym Test*, 2020, 84: 106415.
- [43] Ahn J, Chung W J, Pinnau I, *et al.* Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2008, 314(1/2): 123—133.
- [44] Dorosti F, Omidkhah M R, Pedram M Z, *et al.* Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide-zeolite mixed matrix membrane for gas separation[J]. *Chem Eng J*, 2011, 171(3): 1469—1476.
- [45] Tanh Jeazet H B, Sorribas S, Román-Marín J M, *et al.* Increased selectivity in CO₂/CH₄ separation with mixed-matrix membranes of polysulfone and mixed-MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-8[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 27: 4363—4367.
- [46] Zornoza B, Seoane B, Zamaro J M, *et al.* Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes[J]. *Chem Phys Chem*, 2011, 12(15): 2781—2785.
- [47] Jeazet H B T, Koschine T, Staudt C, *et al.* Correlation of gas permeability in a metal-organic framework MIL-101(Cr)-polysulfone mixed-matrix membrane with free volume measurements by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS)[J]. *Membranes*, 2013, 3(4): 331—353.
- [48] Shahid S, Nijmeijer K. Performance and plasticization behavior of polymer-MOF membranes for gas separation at elevated pressures[J]. *J Membr Sci*, 2014, 470: 166—177.
- [49] Song Q, Nataraj S K, Roussanova M V, *et al.* Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nano-

composite membranes for gas separation[J]. Energy Environ. Sci., 2012, 5(8): 8359—8369.

[50] Hwang S, Chi W S, Lee S J, *et al.* Hollow ZIF-8 nanoparticles improve the permeability of mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ gas separation[J]. J Membr Sci, 2015, 480: 11—19.

[51] Fan Y, Yu H, Xu S, *et al.* Zn(II)-modified imidazole containing polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separations [J]. J Membr Sci, 2020, 597: 117775.

[52] Jomekian A, Behbahani R M, Mohammadi T, *et al.* CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax-1657/PES mixed matrix membrane[J]. J Nat Gas Sci Eng, 2016, 31: 562—574.

[53] Gao Y, Qiao Z, Zhao S, *et al.* In situ synthesis of polymer grafted ZIFs and application in mixed matrix membrane for CO₂ separation[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(7): 3151—3161.

[54] Amedi H R, Aghajani M. Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2017, 247: 124—135.

[55] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. J Membr Sci, 2008, 320(1/2): 390—400.

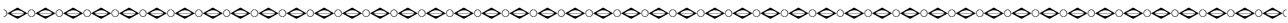
Study on preparation of ZIF-8/PSF composite membrane and its CO₂ separation performance

CHENG Juanjuan¹, JIN Hua¹, LI Yanshuo^{1,2}

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2. Zhejiang Huiyong New Materials Corporation, Ningbo 315211, China)

Abstract: Mixed matrix membranes (MMMs), composed of inorganic fillers and organic substrates, are widely believed to play an important role in CO₂ separation. In this study, a layer-by-layer composite technology was developed, that is, the ZIF-8 layer with high adhesive strength to the porous support was prepared by the dip coating and thermal conversion method, and then the ZIF-8/PSF mixed matrix composite membrane was achieved by coating PSF polymer solution on the ZIF-8 layer. Due to the excellent interfacial bonding strength between the membrane matrix and the coating layer, the ZIF-8/PSF composite membrane showed CO₂-preferred permeability. For equimolar CO₂/CH₄ mixture separation, the CO₂ permeance was 1.5×10⁻⁸ mol/(m²·s·Pa) and the selectivity of CO₂/CH₄ was 39. In addition, the ZIF-8/PSF membrane exhibited satisfactory temperature and pressure resistance, and durability.

Key words: ZIF-8; PSF; composite membranes; CO₂ separation



广 告 目 次

中科瑞阳膜技术(北京)有限公司	(封 面)	山东招金膜天股份有限公司	前插 4
沃顿科技股份有限公司	(封 二)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
海南立昇净水科技实业有限公司	(封 三)	上海湛信科技发展有限公司	前插 6
常州冀德环保科技有限公司	(封 四)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
北京碧水源膜科技有限公司	前插 1	《膜科学与技术》杂志	前插 8
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	蓝星工程有限公司	前插 9
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3	天邦膜技术国家工程研究中心有限公司	前插 10