

利用水热二次生长法制备用于 H_2/CO_2 分离的 KAUST-8 膜

Asad Sharif, 王泓博, 鲁金明*, 杨建华, 刘毅

(大连理工大学 吸附与无机膜研究所, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: KAUST-8 纳米片比表面积和孔隙率较高、铝金属位点丰富, 因此具有出色的二氧化碳吸附能力. 在本研究中, 采用水热二次生长技术, 在粗糙的大孔 $\alpha-Al_2O_3$ 载体管上, 引入氧化铝和硝酸镍作为前驱体, 其中, Al_2O_3 用于控制无机支柱 $[AlF_5(H_2O)]^{2-}$ 的生长, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 用于提高金属前驱体镍源在溶剂中的溶解度, 促进 $Ni(II)$ -吡嗪方格的形成, 并与无机柱中心 $[AlF_5(H_2O)]^{2-}$ 反应, 合成了多晶 KAUST-8 膜. 并进一步探讨了反应物浓度、时间、温度等合成条件以及溶剂对 KAUST-8 膜性能的影响. 优化后的 KAUST-8 膜的 H_2 渗透率为 $1.27 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (25°C 、 0.1 MPa 条件下), H_2/CO_2 的理想选择性为 19.3.

关键词: CO_2 分离; KAUST-8 膜; 氟化金属有机框架膜; 水热合成; H_2 纯化

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0090-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.011

全球工业的高速发展, 引起资源与能源的巨大消耗, 在此过程中, 导致大量的 CO_2 产生, 加剧了人们对 CO_2 排放的担忧. 工业行业面临着双重挑战, 既要应对环境影响, 又要考虑分离过程的高能耗需求, 而分离过程消耗的能源几乎占到整个行业能耗的一半^[1]. 因此, 向可持续分离方法过渡以减少能源消耗是至关重要的^[2]. 膜分离技术作为一种可持续的高效解决方案, 为气体分离、海水淡化和工业用水纯化^[3]提供了更经济、低碳的选择.

金属有机框架(MOFs)是一种由金属离子或团簇和有机配体配位形成的多孔材料^[4-5]. 它们因其比表面积大、孔径大小可调而备受关注^[6-7]. 其结晶结构丰富且可调, 使其成为吸附、催化、传感、气体储存^[8]和膜分离的理想材料^[9]. 多晶 MOF 膜尤其适

用于分离气体和液体混合物、二氧化碳捕获、氢气纯化^[10]和有机化合物分离^[11-12]. MOFs 膜的制备对于气体的精确分离至关重要, 所合成的膜具有更好的选择性和渗透性, 从而克服了传统膜的渗透性-选择性的相互限制^[13], 但是既要使高质量的膜在室温下快速生长, 又要防止水热合成过程中的奥斯特瓦尔德熟化^[14]一直是 MOF 膜制备中的重大挑战. 首次将 MOF-5 膜在 $\alpha-Al_2O_3$ 载体上创造性地制备^[15], 进一步证明了 MOF 在实际应用中的多功能性和有效性. 同时, Jeazet 等^[16]探索了将 Cu-BTC 作为分子筛膜用于 H_2/CO_2 、 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 等气体的分离, 凸显了 MOFs 膜在各种分离过程中的广泛潜力. 此后, 许多 MOF 材料因其优异的性能被用于气体分离膜研究.

收稿日期: 2024-04-14; 修改稿收到日期: 2024-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21776031, 22378044)

第一作者简介: Asad Sharif(1995-), 男, 巴基斯坦人, 硕士生, 从事 MOF 膜的制备与应用. * 通讯作者, E-mail: ljinming@dlut.edu.cn

引用本文: Asad Sharif, 王泓博, 鲁金明, 等. 利用水热二次生长法制备用于 H_2/CO_2 分离的 KAUST-8 膜[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 90-99.

Citation: Asad S, Wang H B, Lu J M, *et al.* Preparation of KAUST-8 membranes by hydrothermal secondary growth method for H_2/CO_2 [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 90-99.

源自 SIFSIX 家族的氟化金属有机框架 KAUST-7 和 KAUST-8 的孔体积分别为 0.095 和 0.102 cm³/g^[17]. 它们的区别在于其结构: M'(II)-吡嗪层与 [NbOF₅]²⁻ 或 [AlF₅(H₂O)]²⁻ 无机支柱相结合. KAUST-8 的独特之处在于有一个非配位的 Al³⁺ 位点, 可增强分子间的相互作用, 而 KAUST-7 则只与氟相互作用. 与 SIFSIX-3-Ni 相比, 较大无机单元的加入使吡嗪环倾斜, 从而减小了孔径. 这种结构特异性使 KAUST-7 能够用作新型 H₂/CO₂ 分离膜, 显示了其在气体分离技术方面的潜力^[18]. 然而, 以 [AlF₅]²⁻ 无机支柱为特征的 KAUST-8 比 KAUST-7 的孔隙率更高, 因此能捕获更多的碳氢化合物. 尽管 KAUST-8 极具潜力, 但目前还没有关于纯 KAUST-8 膜在气体分离应用方面的报道. 因此, 它通过 Al³⁺ 位点和开放金属位点与 CO₂ 的强相互作用, 使其成为从混合物中分离 CO₂ 的一种有前途的材料, 凸显了其作为膜材料的潜力. 此外, KAUST-8 的独特结构有助于分离 CO₂、H₂S、SO₂ 和 H₂O, 有效去除复杂气流中的水蒸气, 并选择性地捕捉富氮混合物中的 H₂O 和 CO₂^[19]. 将 KAUST-8 开发成纳米片, 专门用于增强分子筛分, 在用于天然气处理的混合基质膜(MMM)中, 特别是在选择性去除 H₂S 和 CO₂ 方面, 显示出显著的效率^[20-21]. Hou 等^[22] 制备了具有显著二氧化碳吸收能力(60 cm³/g)的高纵横比(30/1)KAUST-8 纳米片, 并将这些纳米片以质量分数 30% 的浓度加入交联聚(环氧乙烷)(XLPEO)膜中,

用于分离二氧化碳. 最近, Zhou 等^[23] 利用 KAUST-8 纳米片作为种子层, 生长出 c 取向的 KAUST-7 膜, 重点研究二氧化碳捕集. 因为 KAUST-8 具有较大的孔隙和来自 Al³⁺ 和氟的强 CO₂ 吸附位点, 允许氢气和二氧化碳的同时进入, 但降低了 CO₂ 的渗透性能, 从而在单组分气体测试中提高了 H₂/CO₂ 选择性. 这表明 KAUST-8 是利用选择性吸附作用来影响气体分离效率和选择性, 在 CO₂ 气体分离中是一种很有前途的材料.

在本研究中, 率先采用水热二次生长法在室温下开发了一种多晶 KAUST-8 膜. 利用 Al₂O₃ 金属前驱体直接形成 [AlF₅(H₂O)]²⁻ 无机柱, 增强了与 α-Al₂O₃ 载体管的化学排列, 从而加强了晶体与载体之间的相互作用; 使用 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 作为镍金属源, 有助于形成和控制 Ni(II)-吡嗪方格. 这一过程形成了均匀致密的 KAUST-8 膜, 表现出卓越的气体分离性能. 此外, 深入研究了反应物浓度、合成时间、温度和溶剂等合成条件对成膜及其气体分离选择性的影响, 并对 KAUST-8 膜与其他多晶 MOF 膜的气体分离效率进行了比较分析.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料如表 1 所示. α-Al₂O₃ 载体管(外径 12 mm, 内径 8 mm, 平均孔径 > 5 μm), 广东省佛山市陶瓷研究所; H₂、N₂、CO₂、CH₄ 纯度均为 99.9%, 大连特种气体有限公司.

表 1 用于制备 KAUST-8 膜的实验试剂

Table 1 Experimental reagents used for the preparation of KAUST-8 membrane

试剂名称	规格(质量分数)/%	生产厂家
吡嗪(C ₄ H ₄ N ₂)	≥99.0	Amethyst 试剂公司
四水合乙酸镍[Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O]	≥99.0	MACKLIN 试剂公司
六水合硝酸镍[Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]	≥98.0	D & M Reagent 公司
氢氧化铝[Al(OH) ₃]	≥99.9	Aladdin 试剂公司
氧化铝(Al ₂ O ₃)	≥99.9	Aladdin 试剂公司
氢氧化钠(NaOH)	≥96.0	科密欧试剂公司
盐酸(HCl)	36.0~38.0	科密欧试剂公司
氢氟酸(HF)	≥48.0~51.0	百灵威试剂公司
无水乙醇(C ₂ H ₅ OH)	≥99.7	科密欧试剂公司
无水甲醇(CH ₃ OH)	≥99.5	Cameo 试剂公司
去离子水(H ₂ O)	—	实验室自制

1.2 载体预处理

分别使用 800 目(约 18 μm)、1 500 目(约 10 μm)砂纸打磨 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管表面使其光滑,依次使用 1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液超声清洗,然后用去离子水冲洗至溶液呈中性.将载体管放置在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中进行干燥,将干燥后的载体管放入马弗炉中煅烧,煅烧温度为 550 $^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 6 h,升温 and 降温程序设置为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,煅烧结束后用丙酮清洗载体管,并放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 4 h,最后将其密封保存以备后续使用.

1.3 KAUST-8 纳米片的制备

KAUST-8 纳米片是通过 Eddaoudi 方法略加修改后制备的^[21].将 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (1.8 g, 22.47 mmol) 在超声处理下溶解在 9 mL 的体积比 2 : 1 的乙醇和去离子水的混合溶液中.然后向溶液中加入 $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.20 g, 8.84 mmol) 并超声处理 2 min.此外,将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0.24 g, 3.07 mmol) 溶解在 4 mL 的体积比 3 : 1 的 HF 和 H_2O 的混合溶液中.将上述两种溶液混合后超声处理 3 min,然后将溶液转移至装有内衬的反应釜中,密封后放置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应 2 d.反应结束后,离心获得天蓝色产物,使用去离子水 (300 mL) 和无水乙醇

(60 mL) 进行洗涤,最后放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h 得到 KAUST-8 纳米片.

1.4 KAUST-8 纳米片膜的制备

为了获得最佳的晶种层,采用了提拉-热浸渍方法.将 0.15 g 的 KAUST-8 纳米片分散在 50 mL 乙醇中,超声 2 min 并搅拌 6 h 制备了 3 mg/mL 的晶种溶液.将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管放在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中预热 12 h 后,垂直浸入晶种溶液中 10 s,然后慢慢取出,放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 24 s.

二次生长的先驱体溶液反应物的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 : \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 32 : 4 : 47 : 2\ 190$.在超声处理下将吡嗪溶解在去离子水中,然后加入六水合硝酸镍.将氧化铝溶解在用去离子水稀释的氢氟酸溶液中.将上述溶液混合并超声处理 3 min 后,得到膜的合成溶液.将负载晶种的载体管两端用聚四氟乙烯盖塞住后,放入装有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,然后将合成溶液倒入釜中密封后,置于室温水浴中 24 h 以生长 KAUST-8 纳米片膜.反应结束后,将膜清洗并浸泡在乙醇中置换 2 d.然后,将膜放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h,进行气体渗透测试. KAUST-8 膜的制备示意图如图 1 所示.

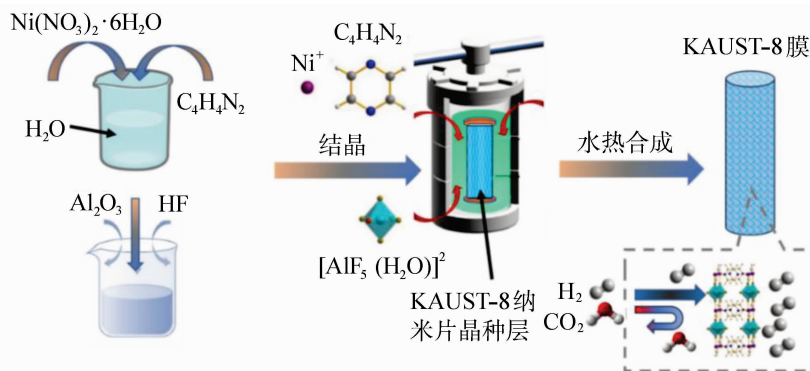


图1 金属先驱体取代的水热合成法制备 KAUST-8 膜的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of KAUST-8 membrane by hydrothermal synthesis with metal-precursors substitutions

1.5 仪器及气体分离性能测试

1.5.1 仪器

X 射线衍射仪 (XRD), D/max-2400 型, 日本 Rigaku 公司; 扫描电子显微镜 (SEM), QUANTA450 型, 美国 FEI 公司; 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR), IS10 型, 美国 Nicolet 公司; 电子天平, FA1004 型, 北京飞博电子有限公司; 升温磁力搅拌器, 65-2 型, 威海汇鑫化工机械有限公司; 电热恒温干燥箱,

101-00SB 型, 北京海富达科技有限公司.

1.5.2 气体渗透测试

用实验室自组装的气体渗透测试装置, 来评价膜的致密性、气体渗透速率和分离选择性. 在进行单组分气体渗透测试时, 将膜一端封死, 另一端与皂泡流量计相连, 气体进料侧使用背压阀调节压力, 跨膜压力差维持在 0.1 MPa, 用秒表和皂泡流量计测定鼓泡通过一定体积所用的时间, 然后根据式 (1) 和式

(2)计算出膜气体渗透通量 P_i 和理想分离选择性 α .

膜气体渗透通量为单位压力差下单位时间单位面积上通过的气体摩尔流量,其计算公式为:

$$P_i=\frac{N_i}{\Delta p_i\times A}$$

(1)

式中: P_i 为 i 组分的渗透通量, $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$; N_i 为 i 组分的渗透速率, mol/s ; Δp_i 为膜层内外侧的压力差, Pa ; A 为气体通过膜层的有效面积, m^2 .

膜的理想选择性 α 计算公式为:

$$\alpha=\frac{P_i}{P_j}$$

(2)

式中: P_i 、 P_j 分别为气体组分 i 和 j 的气体渗透通量.

2 结果与讨论

2.1 KAUST-8 晶体及纳米片的表征

通过扫描电镜、XRD 和 FTIR 对 KAUST-8 纳米片进行表征,证明了其作为膜生长的晶种层的有效性.如图 2(a)及 2(b)所示,扫描电子显微镜表征显示,纳米片的高宽比为 50 : 1,厚度约为 27.3 nm,这对于想要获得最佳取向的 KAUST-8 膜层至关重要.这些纳米片均匀地沉积在大孔载体上,晶种层厚度达到 400~600 nm,详见图 2(c)及 2(d).如

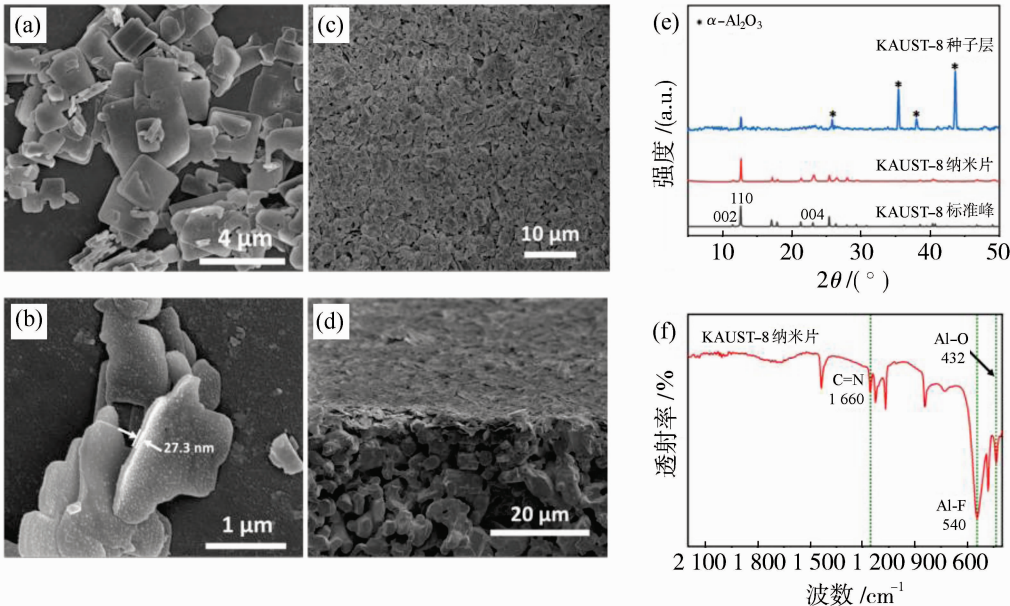
图 2(e)所示,XRD 图谱验证了 KAUST-8 的晶体结构,在(110)和(002)平面上出现了特征峰,表明纳米片的成功合成并沉积了有效的晶种层.

傅立叶变换红外光谱通过识别 C=N、Al-F 和 Al-O 等关键的键确认了 KAUST-8 的化学结构,如图 2(f)所示.这些晶种层被进一步用于 KAUST-8 膜的二次生长.

2.2 KAUST-8 膜的表征

2.2.1 配体量变化对 KAUST-8 膜的影响

图 3 的 SEM 显示,摩尔比为 1 : 320 的膜 M-1 由于缺乏 Al₂O₃ 导致载体上 KAUST-8 纳米片的形成不理想.这种不足阻碍了有效配体相互作用所必需的[AlF₅(H₂O)]²⁻ 的充分生成,导致纳米片生长不足而产生膜的宏观缺陷[图 3(a)及 3(b)].将膜 M-2 的摩尔比调整为 1 : 64,缓解了膜宏观缺陷的问题,并提高了对 H₂/CO₂ 的理想选择性,使其超过了努森选择性,这表明膜合成策略进行了积极调整.将膜 M-3 的摩尔比进一步提高到 1 : 32, H₂ 的渗透率和 H₂/CO₂ 的理想选择性都得到了显著改善[图 3(e)及 3(f)].然而,将膜 M-4 的摩尔比提高到 1 : 16 后则需要进行权衡:由于晶体间的相互作用受到影响,在提高渗透率的同时,也牺牲了理想的选择性(表 2).



(a)、(b) 纳米片 SEM; (c) 晶种层表面 SEM; (d) 晶种层断面 SEM; (e) 纳米片与晶种层的 XRD; (f) 纳米片的 FTIR 图

图 2 KAUST-8 纳米片及晶种层的 SEM、XRD 及 FTIR

Fig. 2 SEM images, XRD and FTIR pattern of KAUST-8 nanosheets and seeds layer

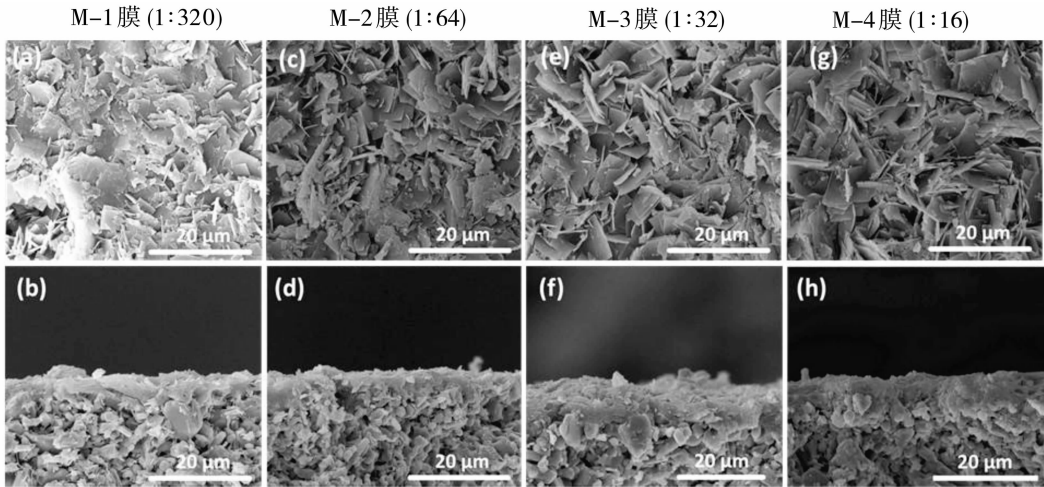


图 3 不同 Al_2O_3 与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ 摩尔比制备的 KAUST-8 膜的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of KAUST-8 membrane prepared with different molar ratios of Al_2O_3 to $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$

XRD 分析(图 4)进一步揭示了膜的结晶情况. 膜 M-2 的峰强度较低,直接反映了无机柱形成的减少导致结晶度降低. 相比之下,膜 M-3 的 XRD 峰值证实了纳米片的成功生长,表明这种膜的配体浓度最佳. 然而,膜 M-4 的峰强度降低,表明晶体堆积过于致密,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上形成了过厚的膜层,这可能会阻碍膜的渗透性能. 因此,根据膜 M-3 的气体分离性能,确定摩尔比 1 : 32 是制备 KAUST-8 膜的最佳条件. 因此,在 Al_2O_3 与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ 的摩尔比为 1 : 32 这一最佳条件下,进一步研究了时间、温度和溶剂选择等合成条件对 KAUST-8 膜的影响.

通过扫描电子显微镜成像和 XRD 分析并结合气体渗透测试,探究了合成时间对膜性能的影响. 合成时间为 24 h 所制备的膜 M-3,显示出较高的 H_2 渗透率,但 H_2/CO_2 的选择性不理想, H_2/CO_2 理想选择性为 7. 5. 其原因是没有形成致密膜结构所需的纳米片[图 3(e)、3(f)]. 将 M-5 的合成时间延长至 36 h 后,纳米片的形成得到改善,尽管降低了 H_2 的渗透率,但由于膜层更平整、致密, H_2/CO_2 的理想选择性得到提高[图 5(a)、5(b)], H_2/CO_2 理想选择性达到了 15. 6. 将合成时间进一步延长至 48 h 后,得到了膜 M-6,它表现出最高的 H_2 渗透率和 H_2/CO_2 理想选择性. 这要归功于在优化合成条件后形成的高质量纳米片,从而形成了薄而紧凑、连续的膜[图 5(c)、5(d)]. 然而,将 M-7 的合成时间延长至 72 h 会导致膜出现宏观缺陷的问题,这可能是由于氢氟酸长时间的侵蚀作用,会造成晶体间裂纹[图 5(e)、5(f)]. 因此,确定了 48 h 为膜的最佳合成时间,以防止载体因为氢氟酸的侵蚀作用而无法获得理想的膜结构.

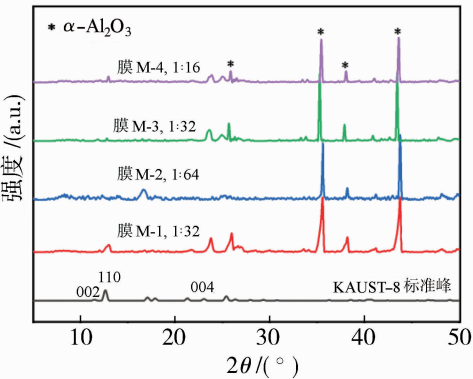


图 4 不同摩尔比的 Al_2O_3 与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ 合成膜的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of as-synthesized membranes at different molar ratios of Al_2O_3 to $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$

2. 2. 2 合成时间对 KAUST-8 膜的影响

在本研究中,通过改变合成时间来探索 KAUST-8 膜(M-5~M-7)的合成,以优化膜的性能.

不同时间合成的膜的 XRD 图谱(图 6)显示,合成时间越短,特征峰强度越弱,表明基底上形成的晶体越少. 36 h 时,膜 M-5 的光谱显示出更宽的峰值,表明纳米片以不同的结晶相生长. 经 48 h 合成的膜 M-6 膜的峰值与 KAUST-8 纳米片的晶面完全一致,表明成功合成了 KAUST-8 纳米片膜. 经 72 h 合成的 M-7 膜,其谱图中显示 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰出现减弱的情况,这是氢氟酸对载体造成侵蚀的迹象,其腐蚀性导致膜产生缺陷.

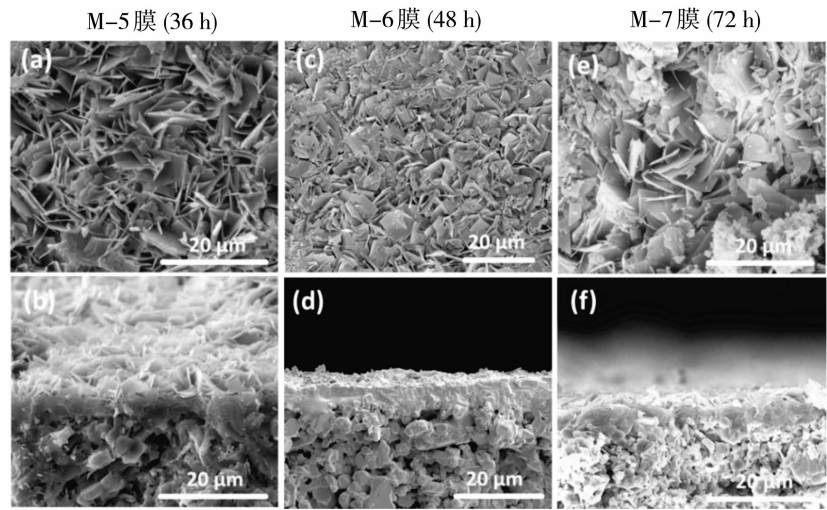


图 5 不同合成时间制备的 KAUST-8 膜的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of KAUST-8 membranes prepared at different synthesis times

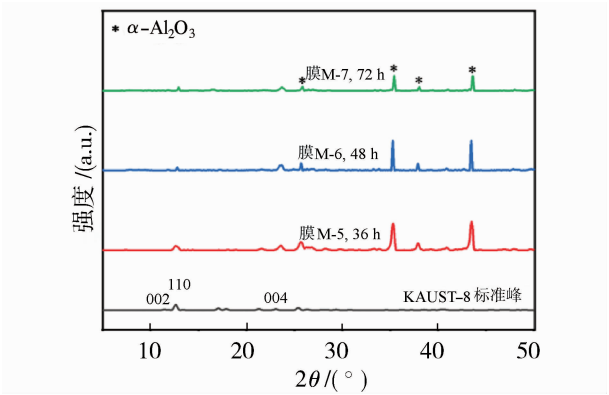


图 6 不同合成时间和 25 °C 合成温度下制备的 KAUST-8 膜的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of KAUST-8 membranes prepared at different synthesis times and 25 °C synthesis temperature

2.2.3 合成温度对 KAUST-8 膜的影响

如图 7 所示,在 40~80 °C 的温度范围内合成了 M-8~M-10 膜,探讨了不同温度对 KAUST-8 膜生长的影响.膜 M-8 和膜 M-9 的 SEM 图像显示了纳米片形态的晶体生长.然而,由于膜 M-8 和膜 M-9 的温度是从 40 °C 升至 60 °C,因此膜 M-9 的厚度大于膜 M-8 的.温度越高,成核率越高.

膜 M-8 的 H₂ 渗透率高于膜 M-9,但 H₂/CO₂ 的理想选择性为 17.4,低于膜 M-9 的 19.9.当温度进一步升高到 80 °C 时,膜 M-10 的 H₂/CO₂ 理想选择性为 15.5, H₂ 渗透率高于膜 M-8 和膜 M-9.但是膜开始在 α-Al₂O₃ 管载体的孔隙内生长.此外,氢氟酸会侵蚀载体管,导致晶体与载体表面之间的相互作用减弱.温度越高,晶体的尺寸越大,从而

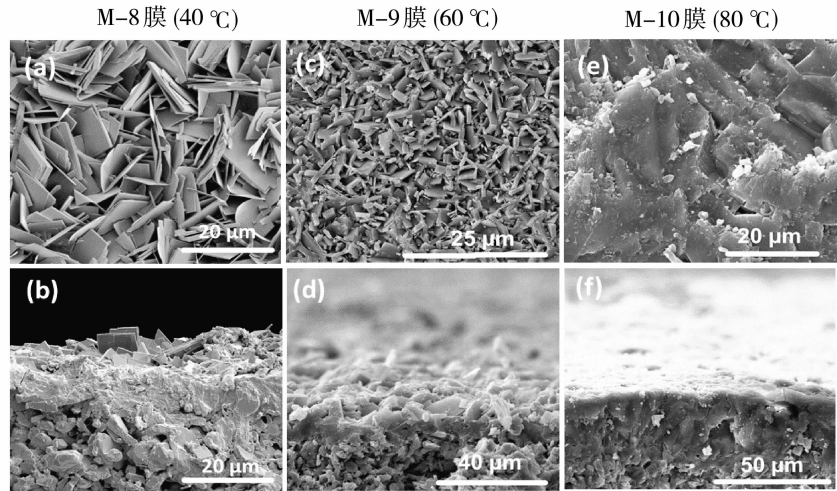


图 7 在不同合成温度下制备的 KAUST-8 膜的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of KAUST-8 prepared at different synthesis temperatures

导致晶界缺陷,生成了不连续且有缺陷的膜层.然而,这些缺陷增加了 H_2 的流量,最终增强了膜 M-10 的渗透性.晶体生长得越大,膜的厚度就越高,膜上就有大量的 AlF_2^- 位点用于吸附 CO_2 . 因此,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的较高温度下制备的膜 M-10 的 H_2/CO_2 理想选择性为 15.5,这表明较高的温度不适合 KAUST-8 薄膜的生长.

在较低温度($40\text{ }^\circ\text{C}$)下制备的膜 M-8 的 XRD 图(图 8)显示,(110)峰强度降低,这表明与膜 M-9 和膜 M-10 的(110)峰相比,膜 M-8 存在更多的纳米片形态. M-10 的(110)峰强度最高,表明 KAUST-8 晶体生长在(110)取向上,在这些取向上没有支持气体通过的孔道,形态为四方双锥体.因此,渗透率基本上是由于高浓度的氢氟酸对 $\alpha-Al_2O_3$ 管载体的侵蚀以及 M-10 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温结晶过程中形成的晶界缺陷造成的.因此,制备 KAUST-8 膜的最佳温度是 $25\text{ }^\circ\text{C}$,在此温度下可以有效控制结晶速率,使晶体缓慢生长,有助于控制结晶,避免晶界缺陷和 HF 对 $\alpha-Al_2O_3$ 管载体的侵蚀.

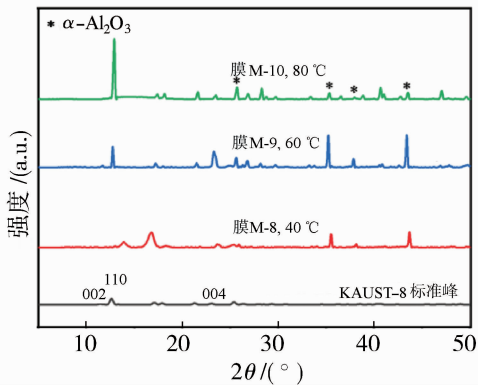


图 8 不同合成温度下 24 h 制备的 KAUST-8 膜的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of the KAUST-8 membranes prepared at different synthesis temperature

2.2.4 溶剂对 KAUST-8 膜的影响

图 9 显示了在不同反应溶剂中制备的 KAUST-8 膜的 SEM 和 XRD 图. 在乙醇中制备的膜 M-11,只显示出一些较大的纳米片状晶体,孤立地分布在 $\alpha-Al_2O_3$ 载体管的表面. 其余的则是无定形的大块团聚体、散晶、非晶体和 $\alpha-Al_2O_3$ 载体管之间没

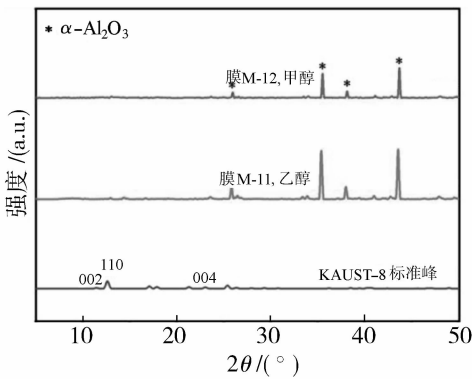
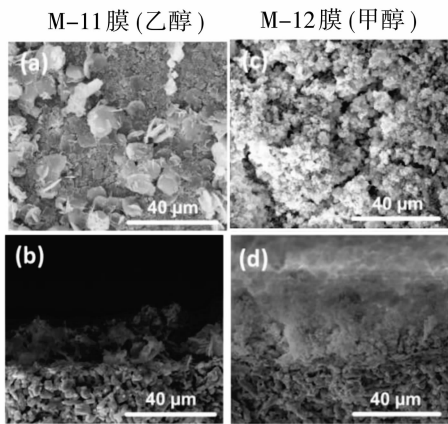


图 9 使用乙醇和甲醇制备的 KAUST-8 膜的 SEM 图像和 XRD 图

有相互作用. 图 9(a)及 9(b)所示为膜 M-11 的横截面图像,晶种层上没有膜生长,晶种层与水热反应结束后的晶种层一样,表明在乙醇存在的情况下,晶体的异质成核性很差. 不过,合成 KAUST-8 晶种层时,使用的乙醇与水的比例为 2 : 1,因为乙醇有助于 KAUST-8 纳米片形态的均匀成核生长. 如图 9 (c)及 9(d) 所示,在甲醇中合成的膜 M-12 没有出现 KAUST-8 膜的生长,而是形成了无定形块,缺乏异质成核和与载体的相互作用. 图 9 中 M-11 和 M-12 两种膜的 XRD 图样均未显示 KAUST-8 的

特征峰,证明 KAUST-8 膜没有生长. 对于膜 M-11 和 M-12,由于膜层不连续, H_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4 通过膜渗透时没有压降,与空的 $\alpha-Al_2O_3$ 载体管几乎相同,因此传质阻力极低. 单组分气体测试结果与 XRD 和 SEM 分析一致,即 $\alpha-Al_2O_3$ 载体管表面覆盖着一些单独的或生长不良的晶体.

2.3 KAUST-8 膜的气体分离性能

评估了合成的 KAUST-8 膜的单组分气体分离性能,包括渗透通量和理想选择性. 表 2 列出了这些参数以及每种 KAUST-8 膜的合成条件,特别是

时间和温度.值得注意的是,M-6 膜的性能优于在各种条件下合成的其他所有的膜,在选择性和气体通量方面都表现出最优的结果.

2.4 KAUST-8 膜的气体分离性能对比

在本研究中,评估了 KAUST-8 膜的气体分离

效果,并将其与现有研究中报道的其他膜进行了比较,如表 3 所示.通过比较可以发现,本工作所合成的 KAUST-8 膜具有较好的 H₂/CO₂ 分离性能,在二氧化碳分离方面具有一定的应用潜力,为二氧化碳的捕集提供了新的途径.

表 2 在不同合成条件下制备的 KAUST-8 膜的气体渗透分离性能

Table 2 Gas permeation separation performance of KAUST-8 membranes prepaized under the different synthesis conditions

膜编号	溶剂	Al ₂ O ₃ : C ₄ H ₄ N ₂ (摩尔比)	合成温度/℃	合成时间/h	$P_{H_2}/(10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	H ₂ /CO ₂ 理想选择性
M-1	H ₂ O	1 : 320	25	24	—	—
M-2	H ₂ O	1 : 64	25	24	2.79	5.2
M-3	H ₂ O	1 : 32	25	24	2.61	7.5
M-4	H ₂ O	1 : 16	25	24	39.40	5.9
M-5	H ₂ O	1 : 32	25	36	0.69	15.6
M-6	H ₂ O	1 : 32	25	48	1.27	19.3
M-7	H ₂ O	1 : 32	25	72	—	—
M-8	H ₂ O	1 : 32	40	24	0.57	17.4
M-9	H ₂ O	1 : 32	60	24	0.97	19.9
M-10	H ₂ O	1 : 32	80	24	1.43	15.5
M-11	乙醇	1 : 32	25	24	—	—
M-12	甲醇	1 : 32	25	24	—	—

表 3 本工作与其他文献报道的性能比较

Table 3 Comparison of the performance of this work with others reported in the literature

膜名称	载体	$P_{H_2}/(10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	H ₂ /CO ₂ 理想选择性	文献
KAUST-8	α -Al ₂ O ₃	1.27	19.3	本工作
ZIF-22	TiO ₂	1.60	7.2	[24]
Cu ₃ (BTC) ₂	α -Al ₂ O ₃	0.73	13.1	[25]
KAUST-7	α -Al ₂ O ₃	2.21	23.6	[18]
ZIF-67	α -Al ₂ O ₃	5.59	—	[26]
ZIF-9	α -Al ₂ O ₃	1.85	24.2	[27]
KAUST-7	α -Al ₂ O ₃	5.52	39.9	[28]

3 结论

在本研究中,采用水热二次生长法在 α -Al₂O₃ 载体管上制备了 KAUST-8 膜.通过热浸渍引入纳米片品种,确定了质量浓度 3 mg/mL 的 KAUST-8 纳米片最适合用于晶种层的沉积,确保了载体表面被晶种均匀覆盖. Al₂O₃ 和 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 金属前驱体的使用对分别形成 [AlF₅(H₂O)]²⁻ 无机柱和 Ni(Ⅱ)-吡嗪方格至关重要. 二次生长溶液中 Al₂O₃ 与吡嗪的摩尔比为 1 : 32 是纳米片形态生长的最佳条件,这有利于增加其表面积,最终提高了 KAUST-8 膜的气体分离效率. 在优化无机柱形成和合成条件等参数后,该膜的氢气渗透率达到 1.27×10⁻⁷ mol/(m² · s · Pa),对 H₂/CO₂ 的理想

选择性为 19.3,气体分离效率显著提高.

参考文献:

[1] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world [J]. Nature, 2016, 532(7600): 435—437.

[2] Dziejarski B, Krzyżyńska R, Andersson K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment [J]. Fuel, 2023, 342: 127776.

[3] Awwad M, Bilal M, Sajid M, *et al.* MOF—based membranes for oil/water separation: Status, challenges, and prospects[J]. J Environ Chem Eng, 2023, 11(1): 109073.

[4] Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs)[J].

- Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5415–5418.
- [5] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. Nature, 1995, 378(6558): 703–706.
- [6] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, *et al.* Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage [J]. Science, 2002, 295(5554): 469–472.
- [7] Furukawa H, Ko N, Go Y B, *et al.* Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 329(5990): 424–428.
- [8] Ma S, Zhou H C. Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications [J]. Chem Commun, 2010, 46(1): 44–53.
- [9] Chakraborty G, Park I H, Medishetty R, *et al.* Two-dimensional metal-organic framework materials: Synthesis, structures, properties and applications [J]. Chem Rev, 2021, 121(7): 3751–3891.
- [10] Song Y, Sun Y, Du D, *et al.* Fabrication of *c*-oriented ultrathin TCPP-derived 2D MOF membrane for precise molecular sieving [J]. J Membr Sci, 2021, 634: 119393.
- [11] Pan Y, Lai Z. Sharp separation of C2/C3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions[J]. Chem Commun, 2011, 47(37): 10275–10277.
- [12] Wei R, Chi H Y, Li X, *et al.* Aqueously cathodic deposition of ZIF-8 membranes for superior propylene/propane separation[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(7): 1907089.
- [13] Moon J D, Freeman B D, Hawker C J, *et al.* Can self-assembly address the permeability/selectivity trade-offs in polymer membranes? [J]. ACS Publ, 2020, 53: 5649–5654.
- [14] Hao J, Babu D J, Liu Q, *et al.* Synthesis of high-performance polycrystalline metal-organic framework membranes at room temperature in a few minutes[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(16): 7633–7640.
- [15] Liu Y, Ng Z, Khan E A, *et al.* Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates [J]. Microporous and Mesoporous Mater, 2009, 118(1): 296–301.
- [16] Jeazet H B T, Staudt C, Janiak C. Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation [J]. Dalton Trans, 2012, 41(46): 14003–14027.
- [17] Cadiau A, Belmabkhout Y, Adil K, *et al.* Hydrolytically stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration [J]. Science, 2017, 356(6339): 731–735.
- [18] Lyu J, Zhou X, Yang J, *et al.* In-situ synthesis of KAUST-7 membranes from fluorinated molecular building block for H₂/CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2022, 658: 120585.
- [19] Tchalala M, Bhatt P, Chappanda K, *et al.* Fluorinated MOF platform for selective removal and sensing of SO₂ from flue gas and air [J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1328.
- [20] Georgiadis A G, Charisiou N, Yentekakis I V, *et al.* Hydrogen sulfide (H₂S) removal via MOFs[J]. Materials, 2020, 13(16): 3640.
- [21] Datta S J, Mayoral A, Murthy S B N, *et al.* Rational design of mixed-matrix metal-organic framework membranes for molecular separations[J]. Science, 2022, 376(6597): 1080–1087.
- [22] Hou R, Wang S, Wang L, *et al.* Enhanced CO₂ separation performance by incorporating KAUST-8 nanosheets into crosslinked poly (ethylene oxide) membrane[J]. Sep Purif Technol, 2023, 309: 123057.
- [23] Zhou S, Shekha O, Jin T, *et al.* A CO₂-recognition metal-organic framework membrane for continuous carbon capture[J]. Chem, 2023, 9(5): 1182–1194.
- [24] 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 Int Ed, 2010, 29(49): 4958–4961.
- [25] Zhou S, Zou X, Sun F, *et al.* Challenging fabrication of hollow ceramic fiber supported Cu₃(BTC)₂ membrane for hydrogen separation [J]. J Mater Chem, 2012, 22(20): 10322–10328.
- [26] Nian P, Cao Y, Li Y, *et al.* Preparation of a pure ZIF-67 membrane by self-conversion of cobalt carbonate hydroxide nanowires for H₂ separation [J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20(17): 2440–2448.
- [27] Liu J, Liu C, Huang A. Co-based zeolitic imidazolate framework ZIF-9 membranes prepared on α -Al₂O₃ tubes through covalent modification for hydrogen separation[J]. Int J Hydro Energy, 2020, 45(1): 703–711.
- [28] Lyu J, Cui Y, Yang J, *et al.* Inorganic pillar center-facilitated counterdiffusion synthesis for highly H₂ perm-selective KAUST-7 membranes [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(3): 4297–4306.

Preparation of KAUST-8 membranes by hydrothermal
secondary growth method for H₂/CO₂ separation

Asad Sharif, WANG Hongbo, LU Jinming, YANG Jianhua, LIU Yi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Adsorption and Inorganic Membrane,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: KAUST-8 nanosheets exhibit high surface area and pore volume, leading to exceptional CO₂ adsorption due to Al metal sites. In this study, polycrystalline KAUST-8 membranes were developed using a hydrothermal secondary growth technique on coarse microporous α -Al₂O₃ tube supports, employing aluminum oxide and nickel nitrate precursors. Al₂O₃ was to control the growth of inorganic pillar [AlF₅(H₂O)]²⁻ and Ni(NO₃)₂ · 6H₂O for its enhanced solubility of precursor nickel sources, to form Ni(II)-pyrazine square grids which reacted with the pillar to grow KAUST-8 crystals. Additionally, water was used as a solvent to promote membrane growth. Moreover, the synthesis conditions of reactant concentration, time, temperature, and effects of solvents were explored. The resulting optimized KAUST-8 membrane demonstrated H₂ permeance rate of 1.27 × 10⁻⁷ mol/(m² · s · Pa) (at 25 °C and 0.1 MPa) and ideal selectivity of H₂/CO₂ of 19.3.

Key words: CO₂ separation; KAUST-8 membranes; fluorinated MOF membranes; hydrothermal synthesis; H₂ purification

(上接第 89 页)

gradient high-performance liquid chromatography (HPLC). The mechanism of *D,L*-tryptophan splitting by CAA membranes with different degree of substitution was investigated with respect to the chiral transport property. It was found that CAA membranes with low substitution degree had better chiral splitting performance, while CAA membranes with high substitution degree had lower separation performance due to the increase of free volume after contacting with aqueous solution, and the tryptophan could easily pass through the permeation periplasm. After analysing the permeation, partitioning and diffusion coefficients of *D*-tryptophan and *L*-tryptophan, it was concluded that the chiral splitting performance of CAA membranes with high substitution degree was mainly controlled by diffusion. The enantiomeric excess percentage of CAA membranes with low substitution degree (*DS*=0.57) remained 100% for 6 h, decreased slightly beyond 6 h, and then stabilised. In this study, chiral separation membranes with certain splitting performance were prepared by simply modulating the substitution degree of CAA, which provides ideas for the design of chiral separation membranes.

Key words: chiral separation; cellulose acetoacetate membrane; ester exchange reaction; chiral transport properties; *D,L*-tryptophan