

专题综述

MOF 玻璃膜研究进展

宋 昊, 张雅婷, 金 花*, 李砚硕*

(宁波大学, 宁波 315211)

摘要: 金属-有机框架(MOF)材料, 作为一类新兴的高性能分子筛膜材料, 具有规整而均匀的亚纳米级孔道, 可实现分子水平的混合物分离. 受限于 MOF 的多晶性质, MOF 膜容易产生晶间缺陷, 从而降低分离选择性和合成重复性, 不利于放大制备和工业应用. MOF 玻璃材料由可形成液态的 MOF 材料熔融淬火形成, 继承了前体 MOF 的化学连接性和组成, 同时保留了 MOF 材料的永久孔隙率, 可以实现对不同气体的选择性吸附. MOF 玻璃材料的非晶态特性、易加工性和独特微孔结构使其成为制备无晶间缺陷、具有分子筛分性能的优异膜材料. 本文总结了 MOF 材料的熔融机理, 分析了不同种类的 MOF 玻璃材料, 概述了其结构和性能, 并且综述了近年来 MOF 玻璃膜的设计开发及其在气体分离应用方面的研究进展.

关键词: 金属-有机骨架; 非晶态; 吸附; MOF 玻璃膜; 气体分离

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0132-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.016

金属-有机框架材料(MOF)是近二十多年内发展起来的一种新型有机-无机杂化材料, 它是无机金属节点(金属离子或金属簇)与有机配体通过配位作用形成的网状结构材料. 与传统多孔材料相比, MOF 材料具有高比表面积、高孔隙率、结构多样等特点, 在气体分离、催化反应、传感及生物医学等领域中得到广泛应用^[1-4]. 由于金属和有机配体的选择多样性和拓扑结构的设计多样性, 目前已公开报道的 MOF 材料多达 90 000 种, 其中绝大多数属于晶体材料. 随着表征手段和分析方法学的发展, 非晶态 MOF 受到越来越多的关注, 成为该领域的一个新的研究趋势和重要方向. 非晶态 MOF 展现出无晶界特性、良好的可加工性、各向同性、永久孔隙率以及对气体选择性吸附等独特的物理化学性

质^[5-6], 在离子传输^[7]、光学器件^[8]、表面涂料、气体吸附分离等领域中展现出广泛的应用前景.

MOF 玻璃是非晶态 MOF 中非常重要的一类材料, 由 MOF 晶体经历熔融淬冷过程得到(图 1)^[9]. MOF 玻璃由 Bennett 等^[10]于 2015 年首次报道. Bennett 等发现, ZIF-4 这类三维网络结构晶体在发生熔融后, 将其液态 MOFs 淬火冷还可以得到相应的 MOF 玻璃材料. 这一类以 MOF 为主体的玻璃材料与传统的熔融玻璃材料(无机玻璃、有机玻璃和金属玻璃)相比, 在化学组成、结构特征、理化性质等方面有所区别^[9], 因此 MOF 玻璃也可被划分为“第四类熔融淬火玻璃”. 相对于晶态 MOF 材料, MOF 玻璃种类较少, 这主要是由于大部分材料的分解温度低于熔融温度. 膜材料是影响分离膜性能

收稿日期: 2024-05-20; 修改稿收到日期: 2024-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(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: 宋 昊(1999-), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向为气体分离膜. * 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: 宋 昊, 张雅婷, 金 花, 等. MOF 玻璃膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 132-144.

Citation: Song H, Zhang Y T, Jin H, et al. Research progress in MOF Glass membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 132-144.

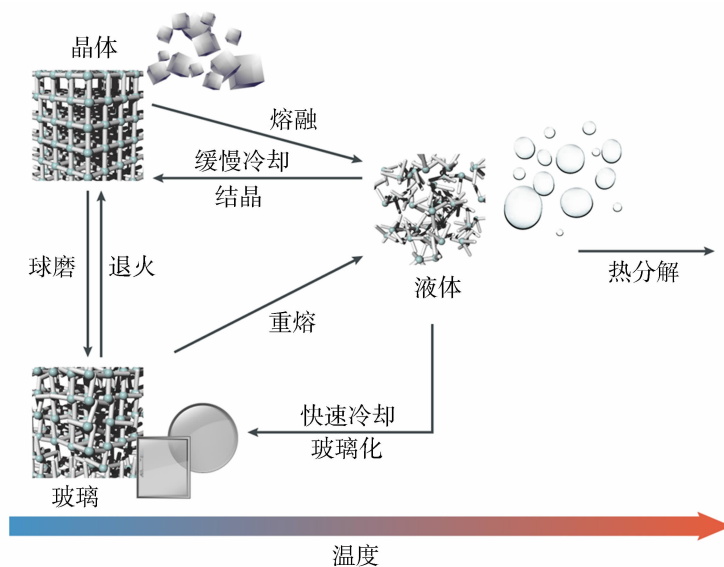


图 1 MOF 晶体、液体和非晶体(玻璃)之间通过不同方式发生相变的示意图^[9]

Fig. 1 Schematic diagram of the transitions of a three dimensional MOF between crystal, glass and liquid phases^[9]

的关键因素之一,MOF 玻璃材料能够保留其晶态前体的化学连接、组成以及部分的孔隙率,同时,在非晶化转变过程中消除晶态前体原有的晶间缺陷,另外 MOF 玻璃成膜过程中的熔融-冷却过程,使其具备良好的可加工性,上述特性使得 MOF 玻璃在膜分离领域有巨大的应用前景。

笔者主要围绕 MOF 玻璃材料及其在膜分离领域的应用进展,介绍了 MOF 玻璃材料的制备方法、熔融过程的影响因素及形成机理。系统地总结了 MOF 玻璃膜的制备方法及其在气体分离领域的应用,重点阐述了玻璃膜的结构调控与其性能之间的构效关系,以期为高性能 MOF 玻璃膜的精准构建提供一定的理论指导与技术支持。

1 MOF 玻璃材料

MOF 玻璃的合成包括直接合成法和晶态 MOF 转化法。现有直接合成法的报道主要是在压力降低、溶剂蒸发以及快速降温等条件下,通过硝酸分子抑制结晶,从而直接制备得到 MOF 玻璃。Zhou 等^[11]首先报道了一种自下而上直接组装合成 MOF 玻璃的方法。通过将硝酸锌/硝酸镉与有机配体溶解后,在 373 K 条件下将溶液中水分逐渐蒸发,在该过程中金属离子与有机配体配位自组装,最后快速降温淬冷直接合成得到具有较高杨氏模量和硬度的 MOF 玻璃。Ali 等^[12]报道了通过抑制结晶直接合成金属-有机无机配合物(MIOC)玻璃的方法。将

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和苯并咪唑溶于乙醇中,在 373 K 条件下进行反应时,由于压力的降低以及乙醇的挥发,硝酸分子起到抑制 ZIF-7 结晶的作用,从而得到 ZIF-7 玻璃。而晶态 MOF 转化法是目前 MOF 玻璃的主要合成途径,即通过对 MOF 晶体框架实施热诱导,促使 MOF 的有序结构发生扭曲或者重整。Bennett 等^[10]报道了 ZIF-4 晶体在升温时会发生熔融过程,其液态淬火形成的玻璃也具有相应的 Zn-Im-Zn 配位结构。

通过分子动力学(MD)计算和 X 射线对分布函数(PDF)实验探讨了 ZIF-4 的熔融机理及熔融过程中结构的演变^[13]。综合模拟计算和实验分析表明,熔融过程是由高温下 Zn-Im 键解离驱动的。Zn-Im 键解离产生的咪唑化物以不饱和配位的 Zn^{2+} 为中心扩散开,而该 Zn^{2+} 中心随后与另一个咪唑化物缔合,结构重新变为四配位构型(图 2)。这一结果说明 ZIFs 的熔融过程与金属离子-有机配体之间相互作用的强度密切相关,可以通过对有机配体适当官能化以减少有机配位作用,从而更利于熔融的进行。

在熔融过程的基础上,Widmer 等^[14]进一步研究了在同时施以高温高压条件下 ZIF-4 和 ZIF-62 ($[\text{Zn}(\text{Im})_{1.75}(\text{bIm})_{0.25}]$,bIm 为苯并咪唑,Im 为咪唑)复杂的相变行为。通过特定的膜驱动 DAC (Diamond anvil cell) 组件研究 ZIF-62 分别在常压

至 8 GPa 和常温至 450 °C 的 p - t 范围内的物质结构,得到包含 ZIF-62 的晶态、非晶态和液态的 p - t 相图(图 3)^[14]. 对于 ZIF-62,单纯的压力诱导与温度诱导都可以实现材料的非晶化过程,但诱导机理和结果并不相同. 高压下的同步加速器 X 射线粉末衍射实验发现,当施加压力超过 5 GPa 时 ZIF-62 骨架坍塌,而重新减压至 5 GPa 以下时会恢复为原始晶态,这说明压力诱导的非晶化是一种可逆的位错相变,而高温下的非晶化是不可逆的重组相变. 在

p - t 相图中,晶体到非晶固体转变的变化梯度表明存在不同密度的高压和高温非晶相. 通过原位粉末 X 射线衍射(PXRD)、拉曼光谱和光学显微镜结果及第一性原理分子动力学(FPMD)研究,发现压力增加时 MOF 材料的熔点显著降低,这有助于在较低温度下制备具有永久性多孔结构的 MOF 玻璃,从而避免常压下加热温度太高而导致的热分解. 此外,熔融淬火得到的 MOF 玻璃材料能够保留其晶态前驱体的化学连接、组成以及部分的孔隙率.

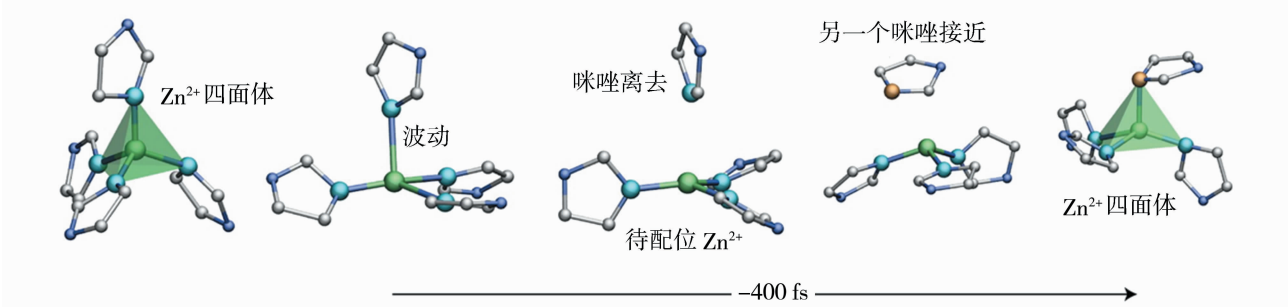


图 2 液相 ZIF-4 中咪唑配体交换的过程^[13]

Fig. 2 Visualization of the imidazolate ligand exchange event in the liquid ZIF phase^[13]

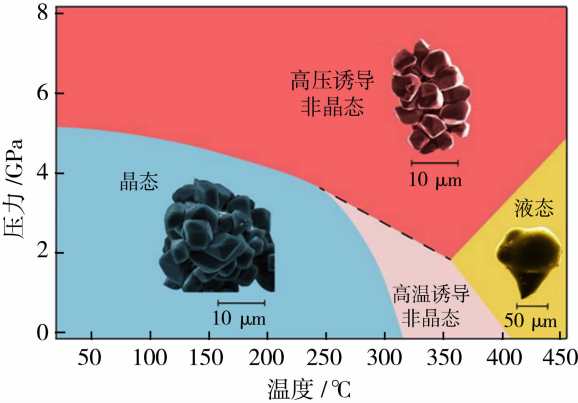


图 3 ZIF-62 的 p - t 相图,显示出晶态,液态,高压诱导非晶态和高温诱导非晶态^[14]

Fig. 3 Schematic p - t phase diagram for ZIF-62 showing the crystalline, liquid, higher density amorphous phase from the high pressure regime, and lower density amorphous phase from the high temperature regime^[14]

目前,已研究报道的 MOF 基玻璃材料按照组成可分为纯相 MOF 玻璃材料和复合 MOF 玻璃材料(图 4)^[15]. 自 Bennett 等^[10] 2015 年首次报道 ZIF-4 晶体通过高温熔融淬火得到 ZIF-4 玻璃以来,已经发展出大量的纯相 MOF 玻璃材料. 例如, Zhou 等^[16]通过 ZIF-76 晶体熔融淬火制备得到 ZIF-76 玻璃,并且对 ZIF-76 玻璃的孔隙结构和气体吸附性进行了详细的表征,显示出其在气体分

离领域的应用潜力. 目前纯相 MOF 玻璃依旧有大量研究领域有待进一步探索,对比剑桥结构数据库中报告的 MOF 结构数量(超过 60 000 个),现有的 MOF 玻璃的种类显得十分有限,这一定程度上是由于 MOF 晶体的熔点以及玻璃化转变温度对 MOF 玻璃材料的制备以及应用影响巨大. 笔者总结了现有 MOF 玻璃的熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g),见表 1.

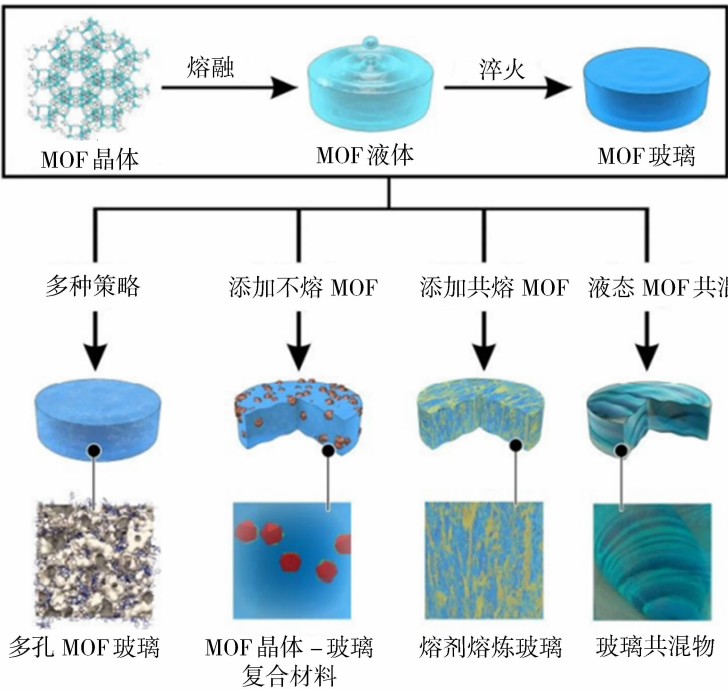


图 4 利用液态 MOF 形成不同 MOF 基玻璃材料的示意图^[15]

Fig. 4 Schematic of the different MOF-based materials formed by utilizing the liquid^[15]

表 1 MOF 玻璃形成体的熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)^[10,16-21]

Table 1 Melting points (T_m) and glass-transition temperatures (T_g) for the glasses formed by melting and quenching MOFs^[10,16-21]

MOF 材料	T_m /K	T_g /K	$T_{rg}=T_g/T_m$	参考文献
ZIF-4[Zn(Im) ₂]	866	570	0.66	[10]
GIS[Zn(Im) ₂]	857	564	0.66	[17]
TIF-4[Zn(Im) _{1.5} (mbIm) _{0.5}]	740	616	0.83	[17]
TIF-4[Zn(Im) _{1.95} (mbIm) _{0.05}]	650	608	0.94	[18]
TIF-4[Zn(Im) _{1.9} (mbIm) _{0.1}]	693	619	0.89	[18]
TIF-4[Zn(Im) _{1.8} (mbIm) _{0.2}]	703	631	0.90	[18]
TIF-4[Zn(Im) _{1.7} (mbIm) _{0.3}]	712	644	0.91	[18]
TIF-4[Zn(Im) _{1.6} (mbIm) _{0.4}]	722	650	0.90	[18]
TIF-4[Zn(Im) _{1.34} (mbIm) _{0.66}]	733	653	0.89	[18]
ZIF-62[Zn(Im) _{1.75} (bIm) _{0.25}]	710	591	0.83	[17]
ZIF-76[Zn(Im) _{1.62} (clbIm) _{0.38}]	724	583	0.81	[16]
ZIF-76-mbIm[Zn(Im) _{1.33} (mbIm) _{0.67}]	744	590	0.79	[16]
ZIF-UC-2(6-Cl-5-FbIm)	679	523	0.77	[19]
ZIF-UC-3(5-Cl-2-mbIm)	663	609	0.92	[19]
ZIF-UC-4(5-FbIm)	694	563	0.81	[19]
ZIF-UC-5(5-ClbIm)	705	593	0.84	[19]
Zn(Im) _{1.72} (bIm) _{0.28}	709	596	0.84	[20]
Zn(Im) _{1.68} (bIm) _{0.32}	714	600	0.84	[20]
Zn(Im) _{1.64} (bIm) _{0.36}	721	602	0.83	[20]
Zn(Im) _{1.56} (bIm) _{0.44}	724	607	0.84	[20]
Zn-P-dmbIm	449	385	0.86	[21]
Cd-P-dmbIm	445	378	0.85	[21]
Cu-P-dmbIm	439	413	0.94	[21]
Mn-P-dmbIm	435	411	0.95	[21]

复合 MOF 玻璃材料分为玻璃共混物(MOF-blends)、熔剂熔炼玻璃(Flux melted MOFs)、MOF 晶体-玻璃复合材料(Crystal-glass composites, CGCs). 玻璃共混物是指 2 种或多种 MOF 玻璃形成体通过球磨共混后熔融淬火得到的玻璃产品, 制备方法与纯相 MOF 玻璃的方法类似. Louis 等^[22]选择 MOF 玻璃形成体 ZIF-4 和 ZIF-62 作为共混的对象, 将 2 种晶体通过球磨混合均匀, 加热至熔融状态, 并进行 DSC 和 TGA 分析. 在 TGA 测试中没有观察到质量损失, 熔融温度分别为 445 °C 和 580 °C, 随后将熔融淬火后得到的样品进行 DSC 扫描, 发现 2 种液相 MOF 的融合后, 最终样品只显示唯一的玻璃转化温度.

熔剂熔炼玻璃是一种以 MOF 的高温液态作为助熔剂, 促使另一种不能熔融的 MOF 转变为熔融状态, 最终淬火形成的相容复合玻璃材料. Louis 等^[23]选择 ZIF-8 和 ZIF-62 晶体作为研究对象, 将它们球磨混合均匀, 并在惰性气氛条件下加热进行 DSC 实验. 在温度为 457 °C 时, 观察到单一的熔融相. 第二次扫描淬火后的样品, 显示玻璃化转变温度为 334 °C, 略高于 ZIF-62 的玻璃化转变温度($T_g = 318$ °C). 淬火后样品的 XRD 图谱不包含任何晶态特征峰, 结合观察到的 T_g 值, 说明样品呈完全无定形的状态. SEM 图像显示制得的玻璃内并没有独立的颗粒相, 而是熔融形成了单一整体. 变温广角 X 射线散射数据显示, 加热过程中 ZIF-62 的特征峰比 ZIF-8 先消失, 混合体系中先发生 ZIF-62 的熔化, 后发生 ZIF-8 相态转变过程.

MOF 晶体-玻璃复合材料(MOF crystal-glass composites, CGCs), 即将 ZIFs 晶体相嵌于 MOF 玻璃基底. 晶态 MOFs 由于自身的晶体属性, 部分存在材料机械强度低、固体呈粉末状等不足的问题, 使其在某些领域中的应用受到一定局限. 将 MOFs 材料与其他功能性材料组成制备新型的 MOF 基复合材料, 有望实现优势互补, 弥补各自的固有缺陷, 实现不同的应用^[24]. 例如 MOFs 可以与金属纳米颗粒或者酶结合, 作为运载体, 以及与二氧化硅和聚合物材料复合用作填料等^[25]. 在 Hou 等^[26]的报道中, 将一定质量比的 MIL-53 ($[Al(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)]$) 和 ZIF-62 晶体(MIL-53/ZIF-62=1/3)球磨混合均匀, 加热温度至高于 ZIF-62 熔点但低于 MIL-53 的热分解温度, 得到 ZIF-62 液态和 MIL-53 晶态的混合相, 将其淬火得到复合玻璃

(MIL-53)0.25(a_g ZIF-62)0.75[图 5(a)]. a_g ZIF-62 玻璃基底对 MIL-53 柔性结构起到固定作用, 在室温下保持其开放的孔隙结构. 并且 MIL-53 较强的气体吸附能力, 使 CGCs 对 H_2 、 N_2 和 CO_2 气体吸附性能得到显著提高. 但 MOF-CGCs 的合成却受一个关键条件限制, 即 MOF 晶体必须在玻璃形成体的熔融温度以上保持热稳定性. 此外, MOF-CGCs 的制备过程可能会影响晶体结构的完整性. Li 等^[27]开发了用于合成 MOF-CGCs 的低温方法. 将预先制备的 a_g ZIF-62 和 MOF 晶体的混合物在高于 T_g (318 °C)、低于 T_m (437 °C) 的温度下 (400 °C) 进行退火, 在 ZIF-62 处于过冷液体状态时与 MOF 晶体相混合. 该方法避免了 MOF 晶体的热分解问题, 存在更广泛的适用性. 与 MOF 晶体相比, MOF-CGCs 的热机械性能和化学稳定性均得到了显著改善.

ZIF-4 和 ZIF-62 共混玻璃的制备, 提供了一种制备新型 MOF 玻璃的设计思路, 熔剂熔炼玻璃拓宽了玻璃形成体 MOFs 的范围, 而 MOF 玻璃-无机玻璃复合材料则提高了 MOF 玻璃的机械柔韧性. 同时不同的复合玻璃材料因不同结构导致不同的理化性质差异, 对比纯相 MOF 玻璃材料, 在膜气体分离领域有各自的优势, 具有广泛的潜在应用价值, 这些研究都会为 MOF 玻璃膜的结构调控提供重要指导. 下面对由不同 MOF 玻璃材料通过不同方法制备得到的 MOF 玻璃气体分离膜进行总结和介绍.

2 MOF 玻璃气体分离膜

膜分离在分离纯化过程中起着重要作用. 无机多孔材料因其分子筛分特性、高热稳定性和化学稳定性, 而有望用于气体分离. 然而, 无机多孔材料在成膜过程中, 晶间缺陷无法避免, 会导致膜性能的大幅下降, MOF 玻璃通过熔融淬火过程可以从根本上解决晶间缺陷问题. 此外, MOF 玻璃材料被证实具有永久性孔道和出色的气体吸附能力. Zhou 等^[16]最先合成了 2 种无需后处理、拥有永久孔隙率的 MOF 玻璃 a_g ZIF-76 和 a_g ZIF-76-mbIm. 研究表明, a_g ZIF-76 和 a_g ZIF-76-mbIm 在玻璃化过程中有孔径收缩现象, 但依旧保持着较大孔隙, 展现出优异的 CO_2 吸附能力, 同时 2 种 MOF 玻璃对 CO_2 均有一定的吸附能力, 且在吸附等温线上有显著区别.

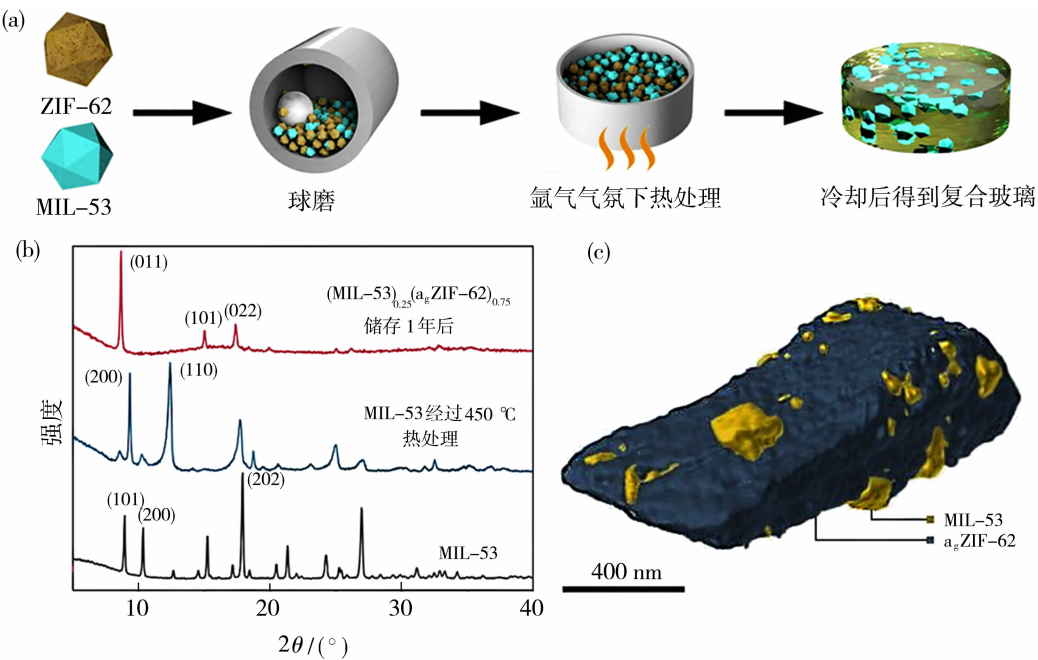


图 5 (a) MOF-CGC 制备工艺示意图;(b) MIL-53 、MIL-53 经过 450 °C 热处理、(MIL-53)_{0.25} (a_gZIF-62)_{0.75} 储存 1 年后的 XRD 图; (c) (MIL-53)_{0.25} (a_gZIF-62)_{0.75} 的三维成像图^[26]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the CGC fabrication process; (b) XRD pattern of the MIL-53, MIL-53 crystal after thermal treatment and CGC; (c) Three-dimensional tomography of (MIL-53)_{0.25} (a_gZIF-62)_{0.75} CGC^[26]

2019 年,Louis 等^[28]发现通过调变较大位阻的苯并咪唑含量($x=0\sim0.35$),能够对 $\text{Zn}(\text{Im})_{2-x}(\text{bIm})_x$ (下文称为 ZIF-62-bIm_x)的熔融温度及其孔径实现一定调控.与此同时,他们首次证明了 ZIF-62 系列的玻璃不仅对 CO_2 等小气体分子具有多孔吸附性能,对更大的 C_3 和 C_4 烃类也具有一定吸附作用.对 ZIF-62 进行丙烯/丙烷吸附研究,从动态吸附的结果[图 6(b)]可以看出,丙烯在玻璃中

的扩散比丙烷的扩散快得多.丙烯/丙烷在 ZIF 玻璃中的扩散速率与苯并咪唑的量有很大的关系.当大体积的苯并咪唑配体的浓度较大时,空间位阻增强,与低浓度苯并咪唑的玻璃相比, $\text{a}_g\text{ZIF-62-bIm}_{0.35}$ 显示出较慢的动力学吸附曲线.而在整个动态吸附过程中,丙烷的扩散速率差异并不显著,说明可以通过调节 ZIF 玻璃中的有机配体比例可以在一定程度上改变气体的扩散速率,从而达到较高的

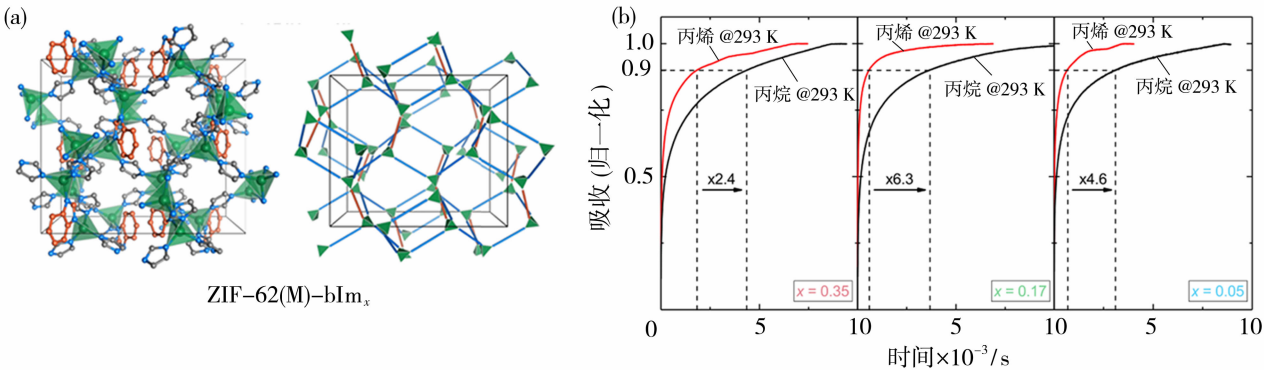


图 6 (a) ZIF-62(M)-bIm_x 的晶体结构(左)和相应 cag 拓扑结构(右);(b) $\text{a}_g\text{ZIF-62(M)-bIm}_x$ 对两种气体的动态吸附^[28]

Fig. 6 (a) Crystal structure (left) and augmented representation of the corresponding cag topology (right) of ZIF-62(M)-bIm_x ; (b) kinetic sorption profiles of both gases recorded of $\text{a}_g\text{ZIF-62(M)-bIm}_x$ ^[28]

动力学吸附选择性.

MOF 玻璃材料因其具有永久性孔道、良好的气体吸附能力以及出色的可加工性,被认为是理想的气体分离膜材料. 目前 MOF 玻璃气体分离膜分为纯相 MOF 玻璃膜和 MOF 玻璃复合膜两类. MOF 玻璃复合膜主要包括 MOF 晶体-MOF 玻璃复合膜、聚合物-MOF 玻璃复合膜以及沸石-MOF 玻璃复合膜等. 下面对上述不同种类 MOF 玻璃气体分离膜进行详细的介绍和总结.

2.1 纯相 MOF 玻璃气体分离膜

2020 年,Wang 等^[29]首次报道用于气体分离的 MOF 玻璃膜. 选择成玻能力较强的 ZIF-62 在多孔陶瓷氧化铝载体片上通过原位晶化法制得 ZIF-62 多晶膜,通过熔融-淬火得到 ZIF-62 玻璃膜(图 7). 对比 ZIF-62 多晶膜和玻璃膜表面 SEM 图像[图 7 (a)、(b)]可以发现,ZIF-62 多晶膜表面存在明显的间隙和晶界特征,而多晶膜经过熔融淬火后得到相应玻璃膜的表面呈现光滑的状态,无晶间缺陷.

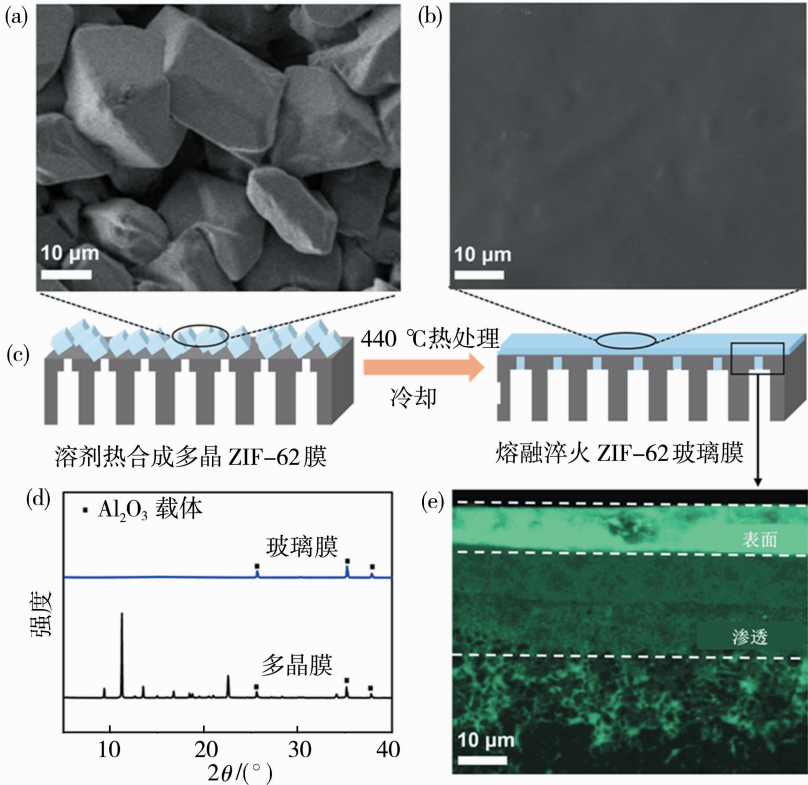


图 7 (a), (b)分别为 ZIF-62 多晶膜和玻璃膜表面 SEM 图像;(c) MOF 玻璃膜形成过程简图;(d) XRD 图像;
(e) ZIF-62 玻璃膜的 EDX 图,包括位于氧化铝载体表面和顶层渗透层的膜^[29]

Fig. 7 Top SEM images of (a) polycrystalline ZIF-62 membrane and (b) ZIF-62 glass membrane. ;

(c) Representation of the glass membrane formation process; (d) XRD pattern; (e) EDX-mapping of ZIF-62 glass membrane, including the membrane on the surface and the infiltration part of the top layer of the alumina support^[29]

玻璃膜对单组分气体的渗透性与气体动力学直径的关系[图 8(a)],表明玻璃膜的平均孔径介于 CO₂ 和 N₂ 之间. 二元气体混合物(H₂/CH₄、CO₂/N₂、CO₂/CH₄)测试, ZOF-62 玻璃膜对等摩尔 H₂/CH₄混合气体的选择性为 50.7. MOF 玻璃膜对 CO₂ 的分离性能是由分子筛分效应和吸附作用共同控制的,对于 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 混合气体的选择性分别为 34.5 和 36.6,略高于理想选择性. 这是因为相较于 N₂ 和 CH₄,CO₂ 与玻璃膜之间的吸附作用更

强. ZIF-62 玻璃膜对 H₂/CH₄、CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 混合气体的分离性能远优于 Robeson 上限^[29].
2021 年,Li 等^[21]开发了 4 种具有低玻璃化转变温度和低黏度的配位聚合物,并且采用快速热铸法制备得到了玻璃膜. 得到的玻璃膜消除了晶间缺陷,同时对 H₂/CO₂、H₂/N₂ 和 H₂/CH₄ 的分离具有很高的选择性,远高于 Robeson 的上限. 2022 年, Xia 等^[18]制备了一系列不同 5-mbIm 摩尔分数的 ZIF-4 晶体,并且通过改变 ZIF-4 晶体中 5-mbIm

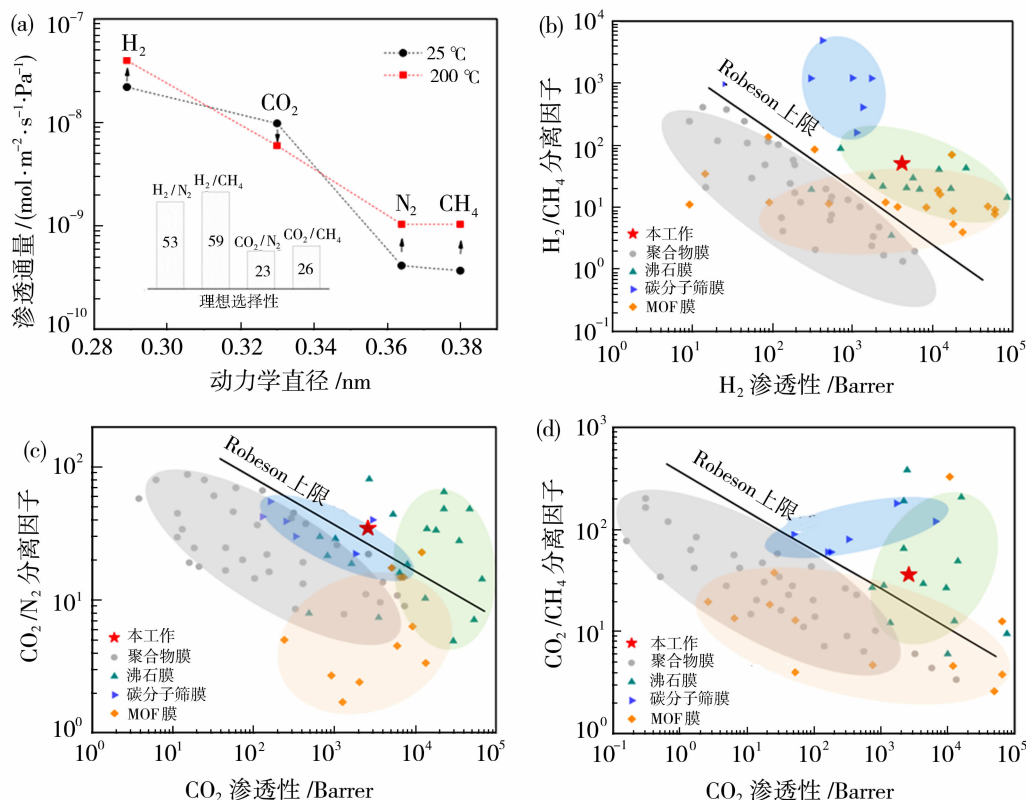


图 8 (a) ZIF-62 玻璃膜对单组分气体的渗透性与气体动力学直径的关系;插图:在 25 °C 下各混合气体的理想选择性;通过文献资料对比(b) H_2/CH_4 、(c) CO_2/N_2 和(d) CO_2/CH_4 的气体分离性能^[29]

Fig. 8 (a) Single gas permeance as a function of the gas kinetic diameter. The inset shows the ideal selectivity at 25 °C. Comparison of the (b) H_2/CH_4 , (c) CO_2/N_2 and (d) CO_2/CH_4 separation performances of glass-membrane with literature data^[29]

配体的含量实现了对 ZIF-4 晶体的熔点、玻璃化转变温度以及对 CO_2 和 N_2 吸附量的有效调控。通过 ZIF-4 晶体制备的 ZIF-4 玻璃膜 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离因子分别达到 27 和 30,并且具有出色的长期分离稳定性。2023 年, Ma 等^[30] 选用通过 5-FbIm 配体取代 bIm 得到氟基 ZIF,制 ZIF-UC-4 晶体,通过熔融淬火得到了自支撑的 a_g ZIF-UC-4 玻璃膜。通过引入氟基官能团得到的氟基 MOF 具有更低的熔点以及更好的 CO_2 和 CH_4 气体选择性吸附效果,其 CO_2/N_2 分离因子达到 32, CO_2 渗透通量达到 3 685 GPU。

MOF 玻璃的孔隙率较前体晶态材料有所降低,导致 MOF 玻璃膜气体渗透通量相对较低。通过与其他多孔材料复合或分解辅助造孔等方式有望提高 MOF 玻璃的孔隙率,从而进一步提高 MOF 玻璃膜的气体渗透通量。例如,2023 年, Yang 等^[31] 发展了一种聚合物热分解辅助熔融策略(图 9)。在 ZIF-62 玻璃膜制备过程中掺入低分子量聚乙烯亚胺,在成膜过程中通过聚合物热分解产生的 CO_2 、 NH_3 和

H_2O 等气体,在 ZIF-62 玻璃膜内产生大量和种类繁多的孔隙,增加 MOF 玻璃孔隙的互连性,同时保持了结晶的 ZIF-62 超微孔,得到的自支撑 ZIF-62 玻璃膜在保持一定 N_2/CH_4 分离性能的同时具有超高的 CH_4 渗透通量。

2.2 MOF 玻璃复合膜

将 2 种材料复合以实现性能的协同改善是现代研究中广泛采用的方法。MOF 玻璃材料作为基底或填料与其他膜材料如有机聚合物、MOF 晶体、沸石晶体等组装得到的复合膜,可以同时具备两相的优势并且弥补各自不足,得到具有理想气体分离效果的分离膜。下面对目前主要的几类 MOF 玻璃复合膜作进一步叙述。

熔剂熔炼玻璃被广泛用于 MOF 玻璃分离膜领域。2022 年, Zhang 等^[32] 制备了一系列不同 ZIF-8 掺杂量的 ZIF-8/ZIF-62 杂化玻璃材料,采用液态 ZIF-62 作为助熔剂促进 ZIF-8 晶体熔融。通过原位溶剂热生长后熔融淬火后得到的 ZIF-8/ZIF-62 杂化膜对 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 的分离选择

性分别达到 34.6 和 29.9,同时对于 C_3H_6/C_3H_8 分离选择性达到 18.7,实现了 MOF 玻璃膜对于大分子气体分离的突破. 2023 年, Ao 等^[33]以 ZIF-62 为基底、ZIF-8 为填料,通过熔融淬火得到了自支撑 ZIF-8-ZIF-62 玻璃复合(CGC)膜,通过 ZIF-62 的熔融态促进 ZIF-8 晶体的部分熔融,消除了膜结构中的非选择性晶界,提高了选择性(图 10). CGC 膜表现出高达 41 569 GPU 的超高 C_2H_6 渗

透通量,同时 C_2H_6/C_2H_4 选择性达到 7.16. 最近, Li 等^[34]将 ZIF-7 掺入 ZIF-62 玻璃膜中,制备用于气体分离的自支撑助熔剂熔融玻璃膜. ZIF-7 的引入改善了孔隙连续性,同时增强了所得玻璃膜的孔隙率. 此外, ZIF-62 的熔融特性促进了 ZIF-7 的共熔,从而有效地提高了界面相容性. 在这种情况下,得到的 $a[(ZIF-62)(ZIF-7)]$ 膜具有良好的 CO_2/CH_4 选择性.

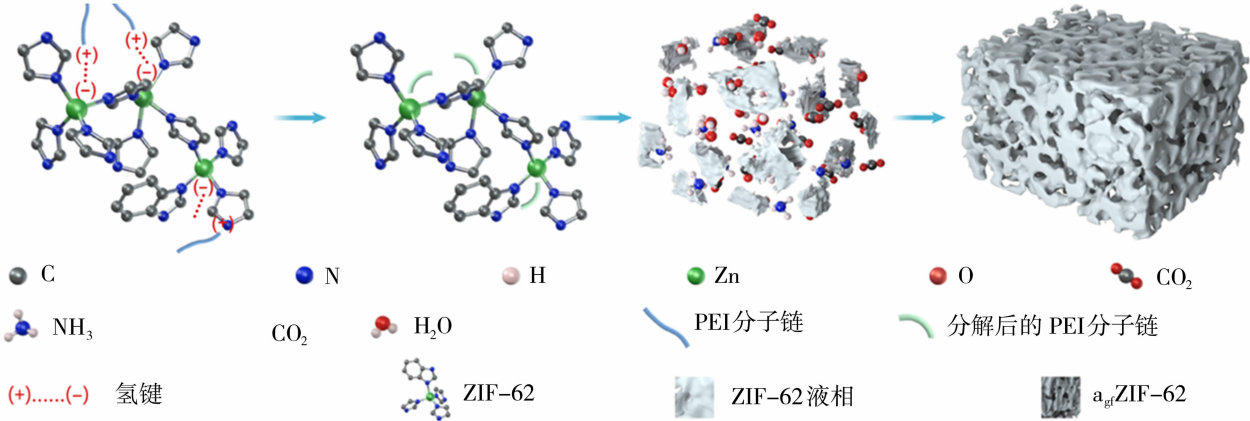


图 9 PEI 分解对 ZIF-62 玻璃自支撑膜成膜过程的作用效果示意图^[31]

Fig. 9 Effect of the PEI decomposition process on the formation of $a_g[ZIF-62]$ ^[31]

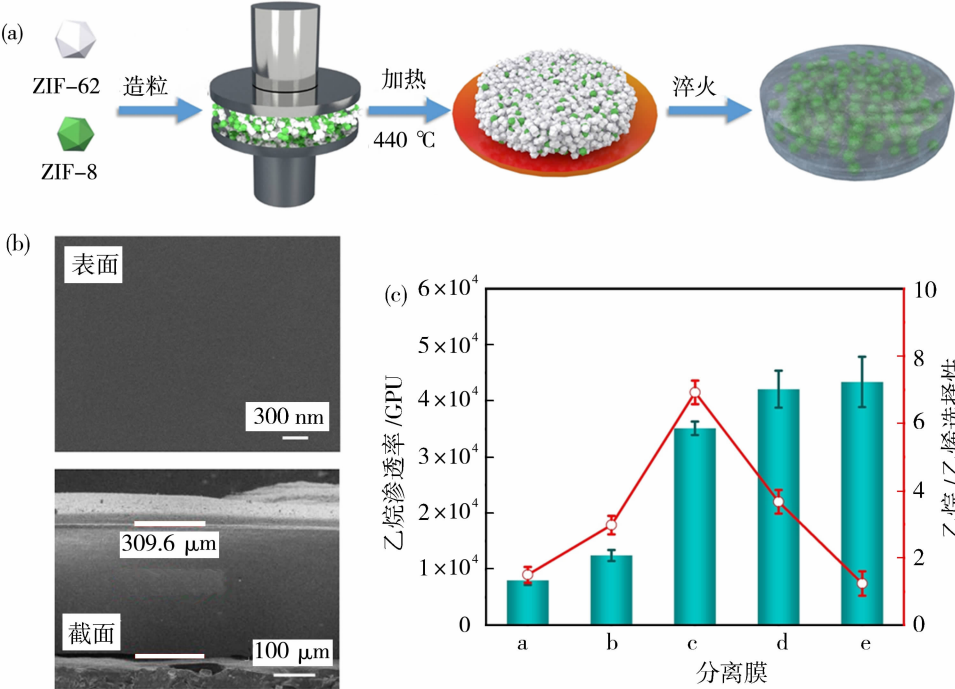


图 10 (a) CGC 膜形成过程示意图; (b) $a_g[(ZIF-62)_{0.7}/(ZIF-8)_{0.3}]$ 膜的表面和截面电镜图; (c) CGC 膜的乙烷/乙烯混合气分离性能, 分离膜编号 a 到 e 分别代表膜从 $a_g[(ZIF-62)_{0.9}/(ZIF-8)_{0.1}]$ 到 $a_g[(ZIF-62)_{0.5}/(ZIF-8)_{0.5}]$ ^[33]

Fig. 10 (a) Preparation process of CGC membranes; (b) Surface and cross-sectional SEM images of $a_g[(ZIF-62)_{0.7}/(ZIF-8)_{0.3}]$ membrane; (c) Mixed gas C_2H_6/C_2H_4 separation performance of CGC membranes. a to e represent $a_g[(ZIF-62)_{0.9}/(ZIF-8)_{0.1}]$ to $a_g[(ZIF-62)_{0.5}/(ZIF-8)_{0.5}]$, respectively^[33]

目前,通过在聚合物基底中掺杂无机填料是聚合物膜突破 Robeson 上限的重要手段.相比于结晶 MOF,MOF 玻璃与聚合物材料具有更好的相容性,液相 MOF 玻璃可以填充无机填料与聚合物界面处的空隙,修复缺陷以达到更好的气体分离效果. Lin 等^[36]使用结晶 ZIF-62 $[\text{Zn}(\text{Im})_{1.95}(\text{bIm})_{0.05}]$ 作为聚酰亚胺的填料颗粒用于制备混合基质膜,通过原位熔融将 ZIF-62 转化为 $a_g\text{ZIF-62}$. 通过在混合基质膜中原位熔融 ZIF-62,液态 ZIF-62 可以修复 MOF 和聚合物之间的缺陷,减小了 79%的空隙体积,同时使膜 CO_2/N_2 的选择性增加 23.7%(图 11). Mubashir 等^[37]采用 ZIF-62 纳米玻璃与醋酸

纤维素(CA)进行复合. 掺杂 8%ZIF-62 玻璃后,得到的 ZIF-62 玻璃/CA 复合膜的 CO_2/CH_4 选择性和渗透通量分别增加了 436.7%和 189.3%,同时对原聚合物膜抗塑性大幅提高 160%. 2023 年, Feng 等^[38]选择 ZIF-62 玻璃和自具微孔聚合物 PIM 共混,经过热处理后得到 $a_g\text{ZIF-62}/\text{PIM-1 MMM}$,通过 PIM-1 较高的孔隙率抵消 ZIF-62 晶体热诱导玻璃化转变后孔隙率降低导致的分离膜气体渗透通量降低. 最终得到的 $a_g\text{ZIF-62}/\text{PIM-1 MMMCO}_2/\text{CH}_4$ 选择性达到 67, CO_2 渗透通量达到 5 914 Barrer,对比原始 PIM-1 膜分别提高 27%和 268%.

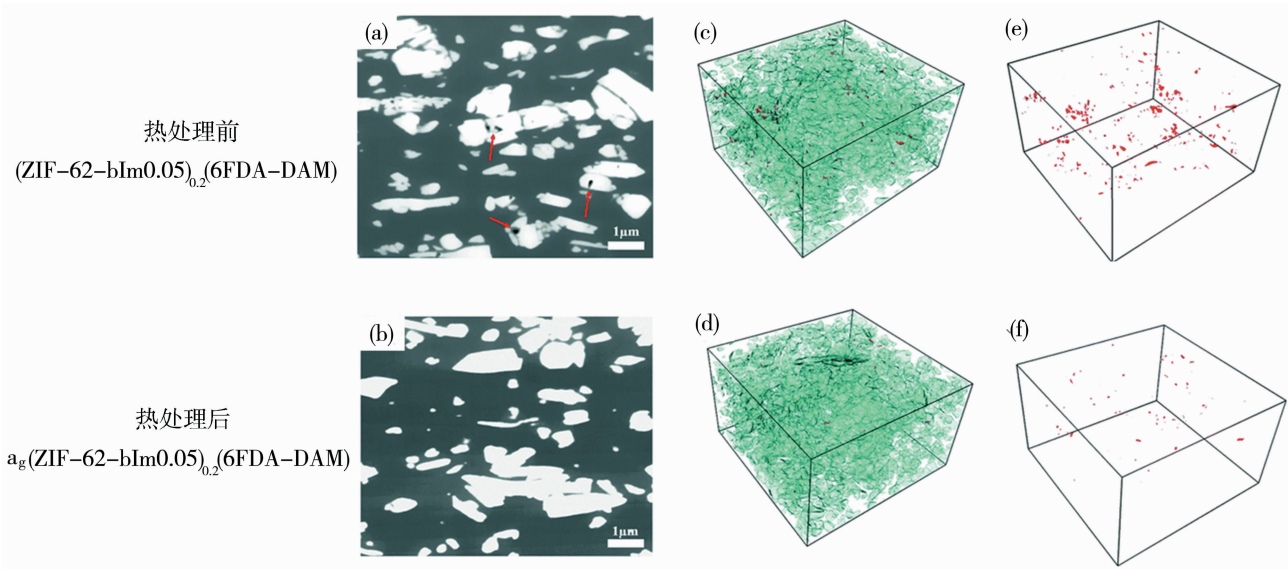


图 11 MOF 复合材料在热处理前(上)和热处理后(下)的 FIB-SEM 图像和三维重建. (a)和(b)在背散射电子(BSE)成像模式下拍摄的 SEM 图像,表现出聚合物基底(灰色)、填料(白色)和界面空隙(箭头处黑色)之间的对比差异; 聚焦离子束扫描电子显微镜(FIB-SEM)断层图的渲染视图: $(\text{ZIF-62})_{0.2}(\text{6FDA-DAM})_{0.8}$ 混合基质膜 [(c) 填充物和空隙; (e) 仅空隙]和热处理后的 $(a_g\text{ZIF-62})_{0.2}(\text{6FDA-DAM})_{0.8}$ 膜 [(d) 填充物和空隙; (f) 仅空隙]^[35]

Fig. 11 FIB-SEM images and 3D reconstruction of MOF composite before (top) and after (bottom) thermal treatment. (a) and (b) 2D SEM images captured under BSE imaging mode with contrast difference of polymer matrix, filler, and interfacial voids. (c) and (d) Surface-rendered view of the segmented FIB-SEM tomograms for $(\text{ZIF-62})_{0.2}(\text{6FDA-DAM})_{0.8}$ [(c) fillers and voids; (e) voids only] and $(a_g\text{ZIF-62})_{0.2}(\text{6FDA-DAM})_{0.8}$ [(d) fillers and voids; (f) voids only]^[35]

最近, Ao 等^[38]将多种硅酸铝沸石材料作为填料,掺入 ZIF-62 基底,熔融淬火后得到沸石-ZIF-62 玻璃复合膜. 首次将沸石分子筛晶体作为填料,掺入 $a_g\text{ZIF-62}$ 基底得到自支撑沸石 CGC 膜. 通过 $a_g\text{ZIF-62}$ 相和晶态分子筛相间形成界面键,使得 2 种微孔相之间表现出出色的相容性,确保了气态分子的有效扩散并抑制了不必要的框架柔韧性. 同时

沸石分子筛的加入提高了自支撑沸石 CGC 膜的气体渗透通量. 得到的复合膜表现出良好的 C_4 气体分离选择性,自支撑沸石 CGC 膜 $\text{C}_4\text{H}_6/\text{C}_4$ 选择性为 10.06, C_4H_6 渗透通量为 693 GPU.

MOF 玻璃膜较高的气体分离性能及其良好的稳定性等优势,使其在实际应用方面有着巨大的潜力,对目前 MOF 玻璃膜气体分离效果进行了汇总,

见表 2. MOF 玻璃有希望成为高性能气体分离膜的新型材料,MOF 玻璃具有永久性的孔隙结构,并且熔融时的易加工性能对缺陷有一定的修饰作用,同时 MOF 玻璃与其他聚合物材料和无机材料构成的复合材料拓宽了 MOF 玻璃在实际工业中的应用范围.

表 2 用于气体分离的 MOF 玻璃膜^[18,21,31-38]

Table 2 MOF glass membranes for gas separation^[18,21,31-38]

MOF	膜结构	气体分离应用及性能(分离选择性,气体渗透通量/GPU	参考文献
ZIF-62	氧化铝载体 ZIF-62 玻璃膜	CO ₂ /CH ₄ 、CO ₂ /N ₂ 、H ₂ /CH ₄ 选择性分别为 36、34、50 CH ₄ 、CO ₂ 、H ₂ 渗透通量分别为 1.10、28.95、65.67	[29]
ZIF-62	6FDA-DAM/a _g ZIF-62 混合基质膜	CO ₂ /N ₂ 选择性为 21.9 CO ₂ 渗透通量为 579.82	[35]
Zn-P-dmbIm	自支撑 Zn-P-dmbIm 玻璃膜	H ₂ /CO ₂ 、H ₂ /N ₂ 、H ₂ /CH ₄ 选择性分别为 92.7、49.6、75.0 H ₂ 渗透通量为 6851.52	[21]
ZIF-62	CA/ZIF-62 玻璃 混合基质膜	CO ₂ /CH ₄ 选择性为 35.3 CO ₂ 渗透通量为 84.8	[36]
ZIF-8/ZIF-62	氧化铝载体 ZIF-8/ZIF-62 杂化玻璃膜	CO ₂ /CH ₄ 、CO ₂ /N ₂ 、C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ 选择性分别为 29.9、34.6、17.6 CO ₂ 渗透通量为 6.5	[32]
TIF-4	氧化铝载体 ZIF-4 玻璃膜	CO ₂ /CH ₄ 、CO ₂ /N ₂ 选择性分别为 30、27 CO ₂ 渗透通量为 149	[18]
a _g ZIF-62	a _g ZIF-62/PIM-1 混合基质膜	CO ₂ /CH ₄ 选择性为 67 CO ₂ 渗透通量为 5 914	[37]
ZIF-62/ZIF-8	自支撑 ZIF-8/ZIF-62 玻璃复合膜	C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄ 选择性为 7.16 C ₂ H ₆ 渗透通量为 41 569	[33]
a _{gf} ZIF-62	自支撑 ZIF-62 泡沫玻璃膜	N ₂ /CH ₄ 选择性为 6 CH ₄ 渗透通量为 30 000	[31]
a _g ZIF-UC-4	自支撑 a _g ZIF-UC-4 膜	CO ₂ /CH ₄ 、CO ₂ /N ₂ 选择性分别为 6.2、36 CH ₄ 、CO ₂ 渗透通量分别为 818、4753	[30]
ZIF-7/ZIF-62	自支撑 ZIF-7/ZIF-62 助熔玻璃膜	CO ₂ /CH ₄ 、H ₂ /CH ₄ 选择性分别为 35.3、98.6 CO ₂ 、H ₂ 渗透通量分别为 43.1、120.3	[34]
a _g ZIF-62	自支撑 SSZ-13-ZIF-62 玻璃复合膜	C ₄ H ₆ /C ₄ 选择性为 10.06 C ₄ H ₆ 渗透通量为 693	[38]

3 结论与展望

MOF 玻璃材料是极具潜力的理想气体分离膜材料,经过近年来的快速发展,依旧有大量研究领域有待进一步探索.随着模拟计算和分析表征的发展,MOF 玻璃的局部和短程结构特征也可以被表征,

表征手段和分析方法学的发展为研究非晶材料内部结构提供了多种新途径,极大地推动了无定形 MOF 材料的研究^[39].经过不断的研究,目前已经开发了各种 MOF 玻璃材料以及制备方法,并发展出各类 MOF 玻璃膜和 MOF 玻璃复合膜及其制膜策略,适用于多种气体分离体系.多种纯相 MOF 玻璃的发

现,开拓了气体分离膜材料的选择范围,同时也进一步发展了 MOF 玻璃材料. 另外,MOF 玻璃作为填充剂于聚合物基质中,利用原位熔融修饰界面缺陷得到的聚合物-MOF 玻璃复合膜,以及以 MOF 玻璃作为基底,掺杂其他 MOF 以及沸石等无机材料得到晶体-MOF 复合膜的思路,也较大程度拓宽了其在实际分离工业应用的范围. 目前,基于 MOF 材料的灵活性和多样性,以及表征和测试手段的发展,MOF 玻璃材料有望发展大量新材料. 同时 MOF 玻璃膜机械强度、渗透通量以及放大制备等问题依旧有待解决. 通过与聚合物、MOF、分子筛等其他材料掺杂得到复合物,以及降低熔融淬火前 MOF 多晶膜的厚度,已初步证明可以改善 MOF 玻璃膜机械强度和渗透通量等问题.

参考文献:

- [1] Zhang W, Xiong R G. Ferroelectric metal-organic frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1163—1195.
- [2] Horcajada P, Gref R, Baati T, *et al.* Metal-organic frameworks in biomedicine[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1232—1268.
- [3] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 869—932.
- [4] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1477—1504.
- [5] 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*, 2020, 59(17): 6652—6664.
- [6] Formalik F, Mazur B, Fischer M, *et al.* Phonons and adsorption-induced deformations in ZIFs: Is it really a gate opening? [J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(14): 7999—8005.
- [7] Jiang G, Qu C, Xu F, *et al.* Glassy metal-organic-framework-based quasi-solid-state electrolyte for high-performance lithium-metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(43): 2104300.
- [8] Umeyama D, Horike S, Inukai M, *et al.* Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(2): 864—870.
- [9] Bennett T D, Horike S. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal-organic frameworks[J]. *Nat Rev Mater*, 2018, 3(11): 431—440.
- [10] Bennett T D, Tan J C, Yue Y, *et al.* Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8079.
- [11] Zhou B, Qi Z, Yan D. Highly efficient and direct ultralong all-phosphorescence from metal-organic framework photonic glasses[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(39): e202208735.
- [12] Ali M A, Winters W M W, Mohamed M A, *et al.* Fabrication of super-sized metal inorganic-organic hybrid glass with supramolecular network via crystallization-suppressing approach [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(14): e202218094.
- [13] Gaillac R, Pullumbi P, Beyer K A, *et al.* Liquid metal-organic frameworks[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(11): 1149—1154.
- [14] 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.
- [15] Tuffnell J M, Ashling C W, Hou J, *et al.* Novel metal-organic framework materials: blends, liquids, glasses and crystal-glass composites[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(60): 8705—8715.
- [16] Zhou C, Longley L, Krajnc A, *et al.* Metal-organic framework glasses with permanent accessible porosity [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 5042.
- [17] Bennett T D, Yue Y, Li P, *et al.* Melt-quenched glasses of metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(10): 3484—3492.
- [18] Xia H, Jin H, Zhang Y, *et al.* A long-lasting TIF-4 MOF glass membrane for selective CO₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 655: 120611.
- [19] Hou J, Rios Gómez M L, Krajnc A, *et al.* Halogenated metal-organic framework glasses and liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(8): 3880—3890.
- [20] Qiao A, Bennett T D, Tao H, *et al.* A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability[J]. *Sci Adv*, 4(3): eaao6827.
- [21] Li J, Wang J, Li 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.
- [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] Longley L, Collins S M, Li S, *et al.* Flux melting of metal-organic frameworks [J]. *Chem Sci*, 2019, 10 (12):3592–3601.
- [24] 付艳艳, 严秀平. 金属-有机骨架复合材料[J]. *化学进展*, 2013, 25(Z1):221–232.
- [25] Zhu Q L, Xu Q. Metal-organic framework composites [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16):5468–5512.
- [26] Hou J, Ashling C W, Collins S M, *et al.* Metal-organic framework crystal-glass composites [J]. *Nat Commun* 2019, 10(1):2580.
- [27] Li S, Yu S, Collins S M, *et al.* A new route to porous metal-organic framework crystal-glass composites [J]. *Chem Sci*, 2020, 11(36):9910–9918.
- [28] Frentzel-Beyme L, Klotz M, Kolodzeiski P, *et al.* Melttable mixed-linker zeolitic imidazolate frameworks and their microporous glasses: From melting point engineering to selective hydrocarbon sorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(31):12362–12371.
- [29] Wang Y, Jin H, Ma Q, *et al.* A MOF glass membrane for gas separation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(11):4365–4369.
- [30] Ma C, Li N, Li D, *et al.* A self-supported a_gZIF-UC-4 glass membrane for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 683:121873.
- [31] Yang Z, 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.
- [32] Zhang Y, Wang Y, Xia H, *et al.* A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation[J]. *Chem Commun*, 2022, 58(68):9548–9551.
- [33] Ao D, Yang Z, Qiao Z, *et al.* Metal-organic framework crystal-glass composite membranes with preferential permeation of ethane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(28):e202304535.
- [34] Li D, Yang Z, Yang L, *et al.* Self-supported flux melted glass membranes fabricated by melt quenching for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 695:122492.
- [35] Lin R, Hou J, Li M, *et al.* Interfacial engineering of a polymer-MOF composite by in situ vitrification[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(25):3609–3612.
- [36] Mubashir M, Dumée L F, Fong Y Y, *et al.* Cellulose acetate-based membranes by interfacial engineering and integration of ZIF-62 glass nanoparticles for CO₂ separation[J]. *J Hazard*, 2021, 415:125639.
- [37] Feng Y, Yan W, Kang Z, *et al.* Thermal treatment optimization of porous MOF glass and polymer for improving gas permeability and selectivity of mixed matrix membranes[J]. *Chem Eng J*, 2023, 465:142873.
- [38] Ao D, Yang Z, Chen A, *et al.* Effective C4 separation by zeolite metal-organic framework composite membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63 (21): e202401118.
- [39] Cliffe M J, Wan W, Zou X, *et al.* Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework [J]. *Nat Commun*, 2014, 5:4176.

Research progress in MOF Glass membrane

SONG Hao, ZHANG Yating, JIN Hua, LI Yanshuo

(Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Metal-organic framework (MOF) materials, as an emerging class of high-performance molecular sieve membrane materials, have regular and uniform sub-nanometer pores, which enable the separation of mixtures at the molecular level. Due to the polycrystalline nature of MOF, MOF membranes are prone to inter-crystalline defects, which reduces the separation selectivity and synthesis reproducibility, and is not conducive to scale-up production and industrial application. MOF glass materials, formed by the melt quenching of liquid-formable MOF materials, inherit the chemical connectivity and composition of the precursor MOF while retaining the permanent porosity of the MOF materials, which enables the selective adsorption of different gases. The amorphous properties, easy processability and unique microporous

(下转第 157 页)

Offshore Europe Conference and Exhibition. SPE, 2017; D021S006R002.

[66] Kuhn M, Bakshi A, Sheridan E, *et al.* Silicon carbide membranes for water filtration applications[J]. *Ceram*

Environ Systems, 2016, 257: 121.

[67] 叶世威,王贝辉,洪昱斌,等. 碳化硅陶瓷膜在油水分

离中的应用研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(2): 248—

251.

Recent progress on SiC membranes for high-efficient oil-water separation

GU Qilin, LI Junyou, ZHONG Zhaoxiang, XING Weihong

(National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Owing to the excellent chemical corrosion resistance, high temperature stability, surface hydrophilicity and unique surface charge, silicon carbide (SiC) membranes show great potential in oily wastewater treatment. The microstructure of SiC membranes not only determine the separation efficiency but also closely correlate to the surface wettability. Therefore, manipulating the microstructure of SiC membranes by regulating the preparation processing parameters would be an effective pathway to further improve the separation efficiency in oily wastewater. In this review, the recent progress on SiC membranes for oil-in-water (O/W) emulsion separation is briefed. Then, the methods and pathways to tune the microstructure and surface characteristics of SiC membranes are summarized, accompanying with the potential impact on the separation efficiency of O/W emulsion. Finally, the perspectives of SiC membranes for O/W emulsion separation, especially the pathways to the microstructure regulation and low-coat fabrication are provided, aiming at the cost-efficient, high-efficiency and green fabrication.

Key words: SiC membranes; oil-in-water emulsion separation; microstructure regulation; surface wettability

(上接第 144 页)

structure of MOF glass materials make them excellent membrane materials for the preparation of defect-free molecular sieving membranes. This paper summarizes the melting mechanism of MOF materials, examines various types of MOF glass materials with different structures and properties. Further, this article reviews recent research progress in the design and development of MOF glass membranes for gas separation.

Key words: metal-organic framework; amorphous; adsorption; MOF glass membrane; gas separation

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告