研究报告

管式 TIF-4 玻璃膜的制备与 CO_2/CH_4 分离性能

刘 欢，金 花*，李砚硕*

（宁波大学 材料科学与化学工程学院，宁波 315211）

摘要： MOF 玻璃材料具有非晶态特性、易加工性，以及独特的微孔结构，使其成为制备无晶间缺陷、具有分子筛分性能的膜的优异材料。本研究创新性地采用纳米 ZnO 修饰技术，在可以实现放大制备和工业化集成的管式载体上成功制备了 TIF-4 玻璃膜。管式 TIF-4 玻璃膜在 CO_2 与 CH_4 进料物质的量比为 15∶85 时，CO_2 渗透率为 1.59×10^{-9} mol/(m^2 · s · Pa)(4.61 GPU)，CO_2/CH_4 选择性为 52.62。此外，管式 TIF-4 玻璃膜能够在 0.1～0.5 MPa 压力范围以及 25～100 ℃温度范围内保持稳定的分离性能，同时在长达 70 d 的长期储存和连续运行测试中未出现性能衰减，展现出优异的 CO_2/CH_4 分离稳定性。

关键词： TIF-4；玻璃膜；管式载体；气体分离；CO_2 分离

中图分类号： TQ028.8 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2025)06-0001-12

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.001

膜分离技术凭借高效、节能与环保的显著特性，在化工、食品、医药和环保等领域展现出巨大应用潜力[1-3]。金属-有机骨架(metal-organic frameworks，MOFs)膜具有规则的孔道结构，表现出优异的分子筛分能力，是当今膜分离领域的研究热点之一[4-8]。然而，MOFs 晶体膜在制备的过程中极易出现晶间缺陷，致使气体分离性能大幅下降，如何克服晶间缺陷是无机分离膜应用的一大难题[9-14]。MOF 玻璃膜是 MOF 晶体膜熔融淬火得到的，在这一过程中，MOF 晶体历经固态向液态的转变，进而形成无定形状态[15-17]。这一转变有效消除了晶间存在的缺陷，使材料的气体分离性能得到显著提升，在气体分离应用中展现出优异的性能[18-19]。

近年来，MOF玻璃膜制备技术的研究取得了一系列突破性进展[20-24]。Wang 等[25]首次通过熔融淬火法将多晶 ZIF-62 膜转化为无晶界玻璃膜，消除了晶间缺陷，显著提升了分子筛分性能。ZIF-62 玻璃膜的 H_2/CH_4、CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离选择性分别达 50.7、34.5 和 36.6。Xia 等[26]通过调控 TIF-4 中混合配体咪唑(Im)与 5-甲基苯并咪唑(5-mbIm)的物质的量比，最终通过熔融淬火法制备出了 TIF-4 玻璃膜，该分离膜的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离选择性分别达到 27 和 30，并可以在长达 10 个月的测试中保持稳定。Xie 等[27]使用电化学沉积法合成了厚度可控(2～15 μm)的 ZIF-62 玻璃膜。优化后的 2 μm 玻璃膜展现出优异性能，CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离因子分别达 31.4 和 33.4，CO_2 渗透率高达550.9 GPU[1 GPU=7.5×

收稿日期：2025-06-10；修改稿收到日期：2025-09-11

基金项目：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：刘 欢(1998-)，女，山东临沂人，硕士，从事 MOF 玻璃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：刘 欢，金 花，李砚硕. 管式 TIF-4 玻璃膜的制备与 CO_2/CH_4 分离性能[J]. 膜科学与技术，2025，45(6)：1-12.

Citation：Liu H，Jin H，Li Y S. Preparation of tubular TIF-4 glass membrane and its CO_2/CH_4 gas separation performance [J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(6)：1-12.

10^{-10} $cm^3(STP)/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$]。Yang 等[28]提出通过聚合物热分解辅助熔融策略制备 ZIF-62 玻璃泡沫自支撑膜，实现高效 CO_2/N_2 分离。Ao 等[29]以熔融淬火 ZIF-62 玻璃作为膜基质，将 ZIF-8 晶体作为填料制备了自支撑 MOF 晶体玻璃复合膜(CGC)，展现出超高的 C_2H_6 渗透性。Ao 等[30]后续又报道了一种基于 ZIF-62 玻璃与 SSZ-13/SAPO-34 沸石的自支撑晶体玻璃复合膜，实现了高效的 C4 烃的分离。这些成果的取得，标志着 MOF 玻璃膜的研究已进入快速发展阶段，并展现出巨大的应用潜力与广阔的发展前景。

MOF 玻璃膜展现出优异的加工性、气体分离性能以及稳定性，是极具工业化应用潜力的膜材料。MOF 玻璃膜存在一定的脆性，以自支撑形式进行大规模制备与应用会面临机械强度不足的问题。因而，如何在商业化支撑体上实现 MOF 玻璃膜的放大制备，是推动其走向工业化应用的关键前提。借鉴已成功实现工业化的沸石膜的经验，管式载体不仅能够提供良好的机械支撑，还能有效提高膜组件的装填密度，同时便于集成到现有的工业分离系统中，是膜材料放大制备的优选支撑体之一[31-33]。基于此，本研究选择了具有超高成玻能力，能够长达 10 个月保持优异气体分离性能的 TIF-4 玻璃膜为膜材料，在氧化铝管式支撑体上开展 TIF-4 玻璃膜的制备研究。

本研究采用与 TIF-4 同源的金属氧化锌修饰载体表面，诱导 TIF-4 晶体依附于带有曲率的载体生长，将得到的多晶膜进行熔融淬火后成功制备了具有 CO_2/CH_4 分离性能的管式 TIF-4 玻璃膜。探究了载体的孔径、氧化锌浓度、配体浓度等对 TIF-4 玻璃膜的分离性能的影响，获得最佳合成条件。此外，探究了温度、压力、组分含量等操作参数对管式 TIF-4 玻璃膜的 CO_2/CH_4 混合气体分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

六水合硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，质量分数 99%]，Sigma-Aldrich 公司；咪唑(Im，质量分数 99%)，Sigma-Aldrich 公司；5-甲基苯并咪唑(5-mbIm，质量分数 99%)，Aladdin 公司；纳米氧化锌分散液(ZnO，异丙醇分散，质量分数 40%)，Aladdin 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；异丙醇(IPA，质量分数 99.5%)，国药集团化学试剂有限公司；去离子水(实验室自制)。

α-Al_2O_3 管状载体来自不同厂家：广东揭西利顺科技有限公司(GD)、贵州膜锐新材料科技有限公司(MR)、深圳天凌科技有限公司(TL)、山东博纳生物科技集团(SD)、浙江汇甬新材料有限公司(WU)。不同厂家提供的 α-Al_2O_3 管状载体的孔特征如表 1 所示。

表 1 各厂家提供的 α-Al_2O_3 管状载体的参数

Table 1 Specific information of tubular supports from various manufacturers

厂家	整体孔径/μm	涂层/μm	孔隙率/%
广东揭西利顺(GD)	2～3	0.05	36
膜锐新材料(MR)	1	0.10	44
天凌科技(TL)	2	0.05	36
山东博纳生物科技(SD)	2	0.20	44
浙江汇甬新材料(WU)	0.2～0.5	无	42

1.2 管式 TIF-4 玻璃膜的制备

制备流程如图 1 所示。将管状 α-Al_2O_3 载体(外直径 1.2 cm，长度 5 cm)放入水中超声洗涤一段时间，反复清洗至载体孔内残留砂砾等去除干净后，将载体管放入 80 ℃干燥箱中进行干燥以备后用。

管状 α-Al_2O_3 载体两端用缠有生料带的聚四氟乙烯堵头堵死，垂直放置于纳米氧化锌分散液中超声 5 min 后取出在通风橱中自然风干备用。设置不同的 ZnO 分散液浓度梯度，用异丙醇作为溶剂对纳米氧化锌分散液(异丙醇分散，质量分数 40%)进行稀释，制备出 ZnO 质量分数为 4%、8%、12%、16%、20%的纳米 ZnO 分散液。

将咪唑(72 mmol)和 5-甲基苯并咪唑(7.9 mmol)溶解在 50 mL DMF 中，混合均匀后倒入放置了 ZnO 修饰后管状载体的反应釜中，通过溶剂热法在 130 ℃下加热 12 h 生长晶体，后于烘箱中 40 ℃烘干 10 h、100 ℃烘干 50 min 后可得管式 TIF-4 多晶膜。

将 TIF-4 多晶膜在氩气氛围下于管式炉中以 5 ℃/min 上升到 100 ℃保持 30 min，除去溶剂 DMF，再以 10 ℃/min 的速率加热至 470 ℃并保持 30 min，冷却至室温后即得 TIF-4 玻璃膜。

制备不同配体浓度 TIF-4 玻璃膜的步骤为：在上述加入溶剂量不变的条件下，分别将合成液中有机配体的质量等比例改变至初始值的 1/4、1/2、3/4、5/4、3/2，得到浓度为 0.25 U、0.5 U、0.75 U、1.25 U、1.5 U 的配体溶液。后续步骤同上。

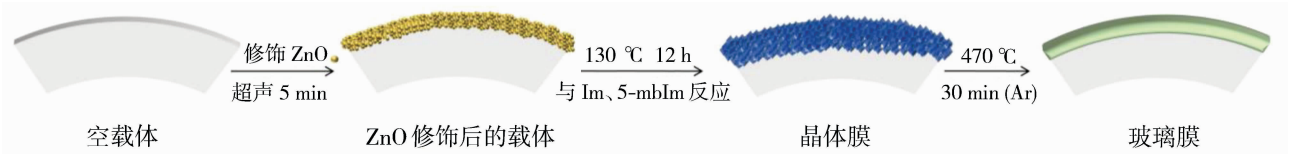


图 1　管式 TIF-4 玻璃膜的合成示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the preparation process for tubular TIF-4 glass membranes

1.3　管式 TIF-4 多晶膜和玻璃膜的测试表征

采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射系统(XRD)对 TIF-4 多晶膜和玻璃膜进行表征,该设备配置 Cu 靶 Kα 辐射(λ=0.154 nm),射源工作电压设定为 40 kV,电流调整为 40 mA,扫描角度(2θ)范围为 5°～40°。

通过 COXEM-30PLUS 扫描电镜(SEM)对 TIF-4 多晶膜和玻璃膜的微观形貌进行表征,实验中分别设置 10 kV 和 20 kV 的电子加速电压。

采用实验室自主搭建的装置以及密封膜组件,测试膜的单组分和双组分气体渗透性能。将膜密封于自制的膜组件之中,在膜的上游侧(也就是原料侧),通入流量为 20 mL/min 的单一组分测试气体;或者引入等物质的量比的 CO_2/CH_4 混合气体。在膜的下游侧(即渗透侧),以 20 mL/min 的流量通入 He 作为吹扫气,利用吹扫气将渗透至下游侧的气体引入气相色谱仪(Agilent 8860)进行分析。

采用式(1)计算膜的通量:

$$P_i=\frac{N_i}{A\cdot\Delta p_i} \tag{1}$$

式中:P_i 是组分 i 的渗透通量,mol/(m^2 · s · Pa);N_i 是组分 i 的渗透速率,mol/s;A 是实际有效膜面积,m^2;Δp_i 是组分 i 在膜的上下游侧的压差,Pa。

由式(2)计算混合气体的理想选择性 S_{ij},其为两种组分分别通过膜的渗透通量之比:

$$S_{ij}=\frac{P_i}{P_j} \tag{2}$$

式中:P_i 和 P_j 是组分 i 和组分 j 的渗透通量,mol/(m^2 · s · Pa)。

由式(3)计算混合气体的分离选择性 α_{ij}:

$$\alpha_{ij}=\frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \tag{3}$$

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

2　结果与讨论

2.1　管式 TIF-4 玻璃膜的制备与表征

参考已报道的片状载体上 TIF-4 玻璃膜的制备方法[26],在 SD 载体上制备管式 TIF-4 玻璃膜。结果表明,TIF-4 多晶膜的 XRD 图谱与模拟图谱中的峰的位置基本一致,表明可以制备出 TIF-4 晶体,熔融淬火后晶体结构消失,转变为玻璃的无定形态(图 2)。由 SEM 表征也可看出熔融后 TIF-4 晶体结构消失,变为 TIF-4 玻璃态(图 3)。然而,该方法在管式载体上制备的晶粒颗粒较大,有很多载体暴露,不易成膜,并且与载体结合性不好,制备出的晶体膜不连续,从而熔融煅烧后的玻璃膜也不连续。对其进行气体性能测试,CO_2 渗透率为 5.02×10^{-8} mol/(m^2 · s · Pa),CO_2/CH_4 选择性为 1.23,并没有气体选择性能。

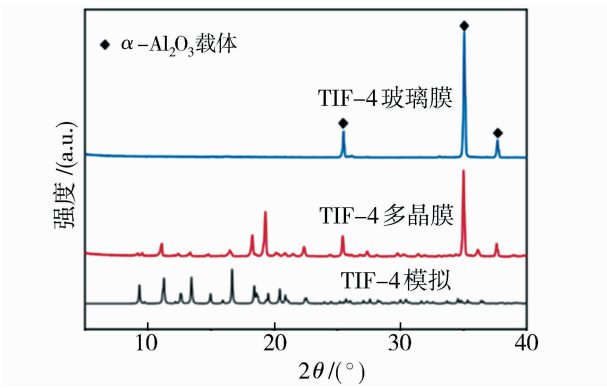


图 2　管式 TIF-4 晶体膜和玻璃膜的 XRD 表征

Fig. 2　XRD characterizations of tubular TIF-4 membranes

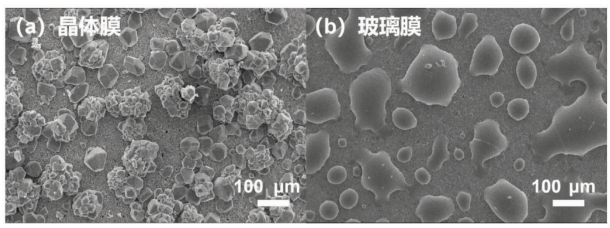


图 3　TIF-4 晶体膜(a)和 TIF-4 玻璃膜(b)的 SEM 图

Fig. 3　SEM images of TIF-4 crystal membrane (a) and TIF-4 glass membrane (b)

相较于在平整的片状载体上制备，由于管式载体曲率的存在，管式载体上的晶体在不同位置的生长速率不同，晶体生长时会受到空间限制，导致晶粒大小不均，形成非均匀的膜结构，加上表面比较粗糙，不易生长出完整、连续和缺陷较少的膜。但是由于载体的成型工艺决定了载体特征，因此可以考虑对管式载体进行后处理修饰来解决问题。最终选择了在管式载体修饰金属位点，来诱导 TIF-4 晶体依附于载体生长。使用了 TIF-4 的同源金属氧化物纳米 ZnO 修饰载体，ZnO 修饰后不仅一定程度上改善了载体表面的粗糙，并且相较于片状载体使用的六水合硝酸锌，纳米 ZnO 成本低，易于购买，还能增强载体的抗腐蚀性和抗氧化性，稳定性更好，更加有利于工业化制备。

以 1.2 节所述制备方法在 5 种载体上同时制备 TIF-4 管式玻璃膜，由于载体的制备工艺和孔隙率不同，因此在 ZnO 进行修饰时，情况会略有不同。使用 20%（质量分数）ZnO 对每种载体进行修饰后进行电镜表征（图 4），可知载体表面越均匀致密，ZnO 修饰越均匀，当载体表面有大的孔隙时，由截面电镜图（图 5）可知会有 ZnO 渗入载体内部。在生成晶体膜时，ZnO 修饰改变了载体表面能，提供了更有利的热力学条件，这种基于表面能驱动的生长模式为晶体的生长提供了丰富且均匀的成核位点，晶体膜生长时会在 ZnO 提供的优化位点上有序成核，这种有序生长过程中，晶体膜与载体之间的结合会因成核生长的连续性而紧密，两者之间的结合力自然增强，逐渐形成连续膜层。由图 6 的 XRD 表征可知，修饰金属位点后得到的晶体峰型同 TIF-4 标准峰型一致。将制备的晶体膜熔融淬火成玻璃膜后，TIF-4 晶型消失，变为玻璃的无定形态，但会有一定的 ZnO 残留。同时由 SEM（图 4）表面表征可知，除却 GD 载体表面上的玻璃膜出现明显的断裂缺陷外，其余载体表面都有较为致密的玻璃膜。由截面图（图 5）可知，因为会有 ZnO 渗入载体内部，所以载体内部也有玻璃态 TIF-4 的存在。

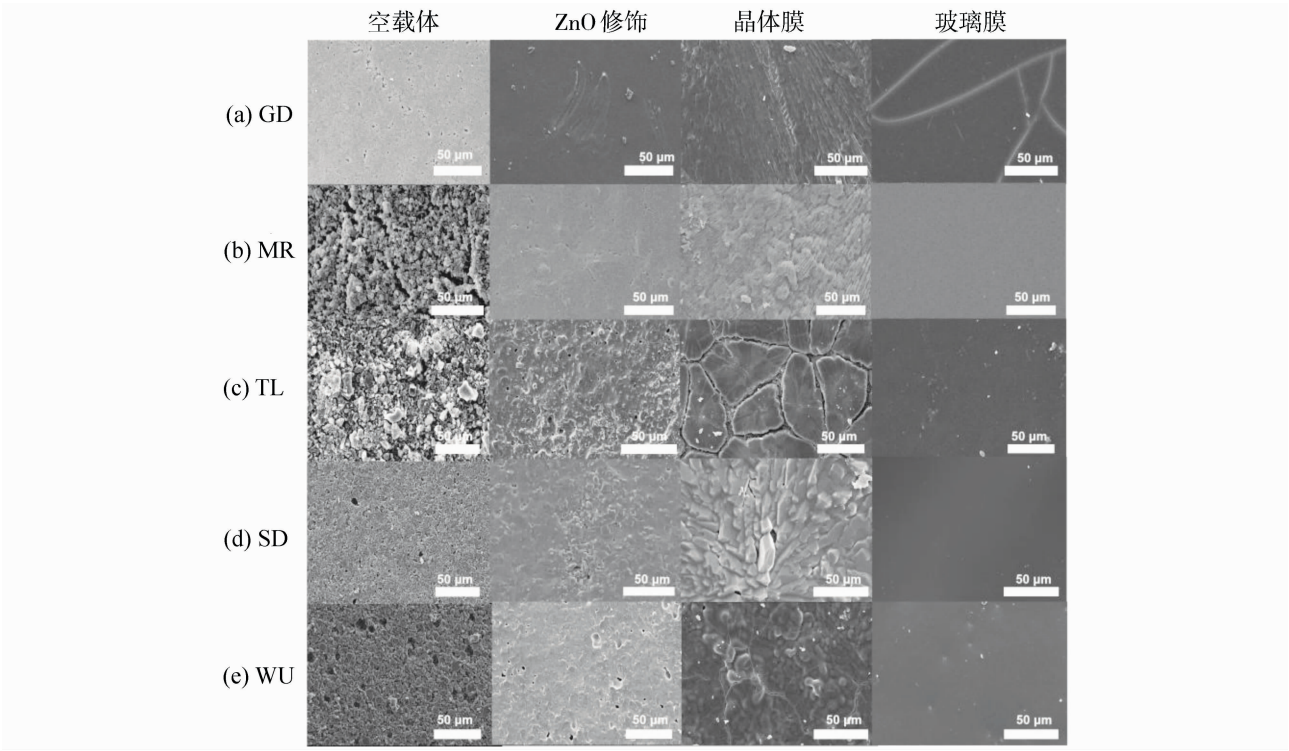


图 4 GD 载体(a)、MR 载体(b)、TL 载体(c)、SD 载体(d)和 WU 载体(e)上制备玻璃膜过程中的表面 SEM 图

Fig. 4 Surface morphological evolution during the preparation process of tubular TIF-4 glass membrane on GD support (a), MR support (b), TL support (c), SD support (d) and WU support (e)

测试了 ZnO 修饰前后载体的 CO_2 渗透率[图 7(a)]，GD 载体修饰后不透气，其他载体 ZnO 修饰后气体渗透率降低 1/100～1/10，这是由于载体表面和孔道中的 ZnO 增加了气体传输阻力。对不同载体制备的 TIF-4 玻璃膜进行气体分离性能测试，如图 7(b)所示，并根据多次实验结果的综合误差分

析,GD 载体在气体分离性能方面表现得并不理想,SD 载体不仅在渗透性能方面表现优异,而且在气体分离性能上也显著优于其他载体,这种一致性使其成为后续实验条件的首选。在接下来的探究中,将使用 SD 载体,以期望获得更加稳定和可靠的数据。

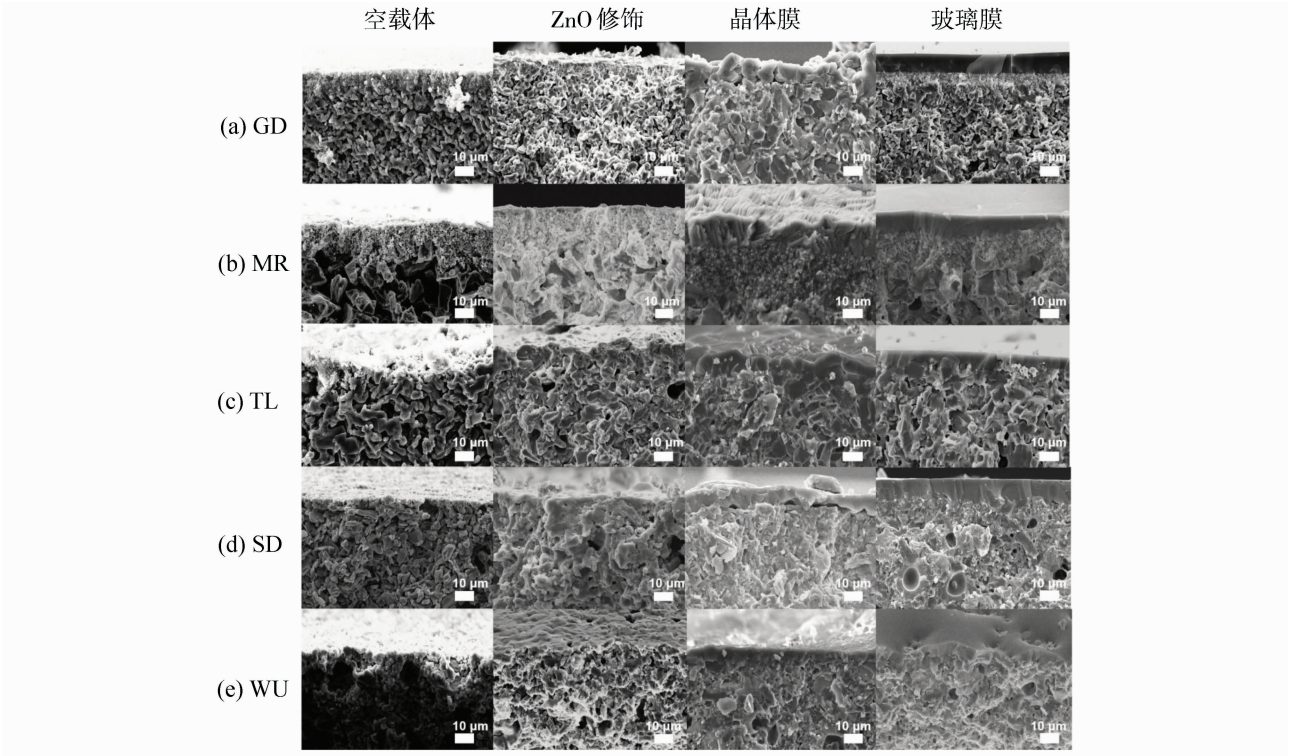


图 5　GD 载体(a)、MR 载体(b)、TL 载体(c)、SD 载体(d)和 WU 载体(e)上制备玻璃膜过程中的截面 SEM 图

Fig. 5　Cross-sectional morphological evolution during the preparation process of tubular TIF-4 glass membrane on GD support (a), MR support (b), TL support (c), SD support (d) and WU support (e)

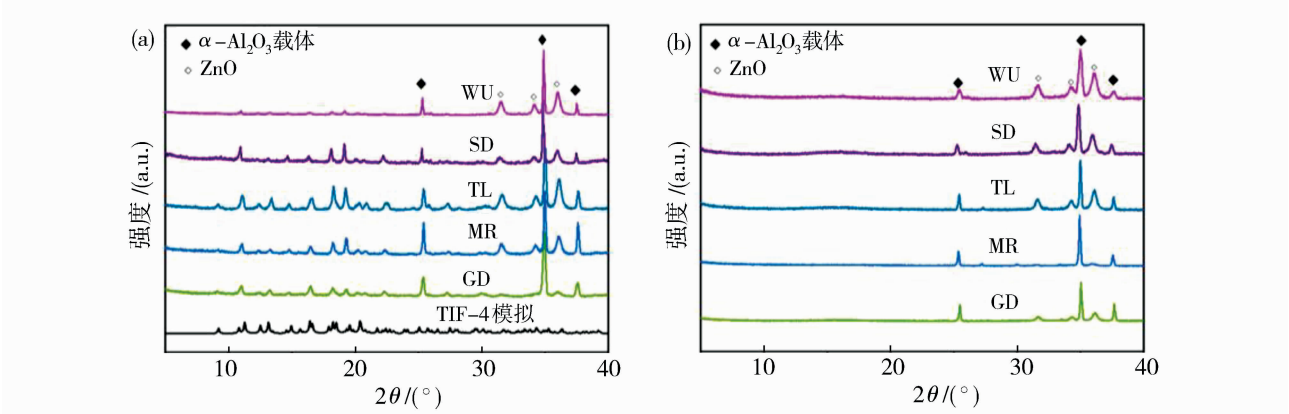


图 6　不同载体上制备的管式 TIF-4 晶体膜(a)和玻璃膜(b)的 XRD 表征

Fig. 6　XRD patterns of tubular TIF-4 crystal (a) and glass (b) membranes on different supports

2.2　ZnO 质量分数对管式 TIF-4 玻璃膜性能的影响

为探究 ZnO 分散液浓度对载体金属位点分布及管式 TIF-4 膜性能的影响规律,本研究分别制备了质量分数为 4%、8%、12%、16%和 20%的 ZnO 修饰载体,并在 1.0 U 配体浓度条件下合成 TIF-4 晶体膜。通过 XRD 表征(如图 8 所示),随着 ZnO 质量分数增加,TIF-4 晶体的衍射峰强度逐渐增

强，表明 ZnO 含量的提升显著促进了晶体的生长。进一步对所有晶体膜进行熔融淬火处理，结果表明不同质量分数的 ZnO 修饰载体均能成功实现晶态向玻璃态的转变。

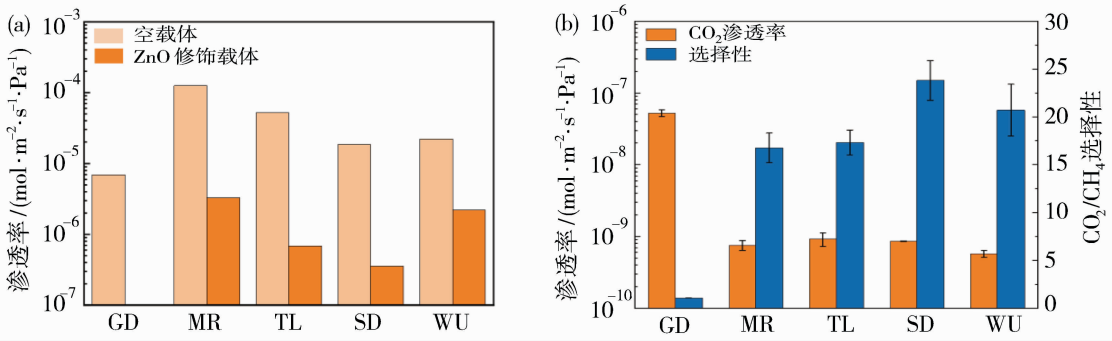


图 7 ZnO 修饰载体前后 CO_2 渗透率(a)；不同管式载体上 TIF-4 玻璃膜的 CO_2/CH_4 分离性能(b)

Fig. 7 CO_2 permeance of the supports before and after ZnO modification (a); CO_2/CH_4 separation performance of TIF-4 glass membranes on different tubular supports (b)

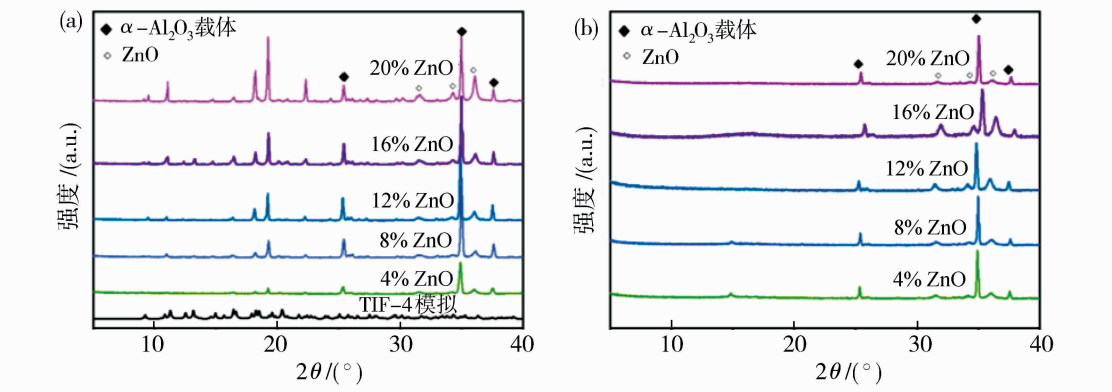


图 8 不同质量分数氧化锌制备的 TIF-4 晶体膜(a)和玻璃膜(b)的 XRD 表征

Fig. 8 XRD patterns of tubular TIF-4 crystal (a) and glass (b) membranes prepared with different mass fraction of zinc oxide

利用扫描电子显微镜对不同 ZnO 质量分数修饰的载体及玻璃膜表面形貌进行分析(图 9)。结果显示，随着 ZnO 含量升高，载体表面修饰效果逐渐增强：低含量(4%、8%)时，载体表面存在明显裸露区域，晶体膜连续性较差；当含量提升至 12%、16%时，载体表面晶体生长趋于致密，但仍存在局部非连续区域；而 20% ZnO 修饰的载体表面形成了均匀连续的晶体膜，经熔融淬火后得到的玻璃膜呈现完整无缺陷的致密结构。

对不同质量分数 ZnO 修饰的玻璃膜进行气体分离性能测试(图 10)。可以发现 ZnO 含量对玻璃膜的渗透率与选择性具有显著调控作用。低含量 ZnO(4%、8%)因载体暴露导致膜层不连续，分离选择性较差；12%、16%下，虽然表面并没有致密的玻璃膜，载体内部玻璃相的形成可赋予材料一定分离能力，但选择性仍较低；当 ZnO 质量分数为 20%时，产生连续致密的玻璃膜结构，选择性最高。同时随着 ZnO 含量的升高，玻璃膜的渗透率逐渐降低，这是因为载体内部和载体表面的金属位点越多，最终载体内部和载体表面得到的玻璃态 TIF-4 越多，从而阻碍了气体的渗透。综合所有性能，在 ZnO 质量分数为 20%时，载体表面修饰效果最佳，CO_2/CH_4选择性提升至 20.69，CO_2 渗透率为5.7×10^{-10} mol/(m² · s · Pa)，性能最优。

2.3 配体浓度对管式 TIF-4 玻璃膜性能的影响

用质量分数 20%的 ZnO 分散液修饰载体，在不同配体浓度梯度下制备得到 TIF-4 玻璃膜，浓度分别记为 0.25 U、0.5 U、0.75 U、1.0 U、1.25 U、1.5 U。对该 6 个配体浓度下制备的晶体膜进行 XRD表征，如图11所示，制备的晶体膜衍射峰与

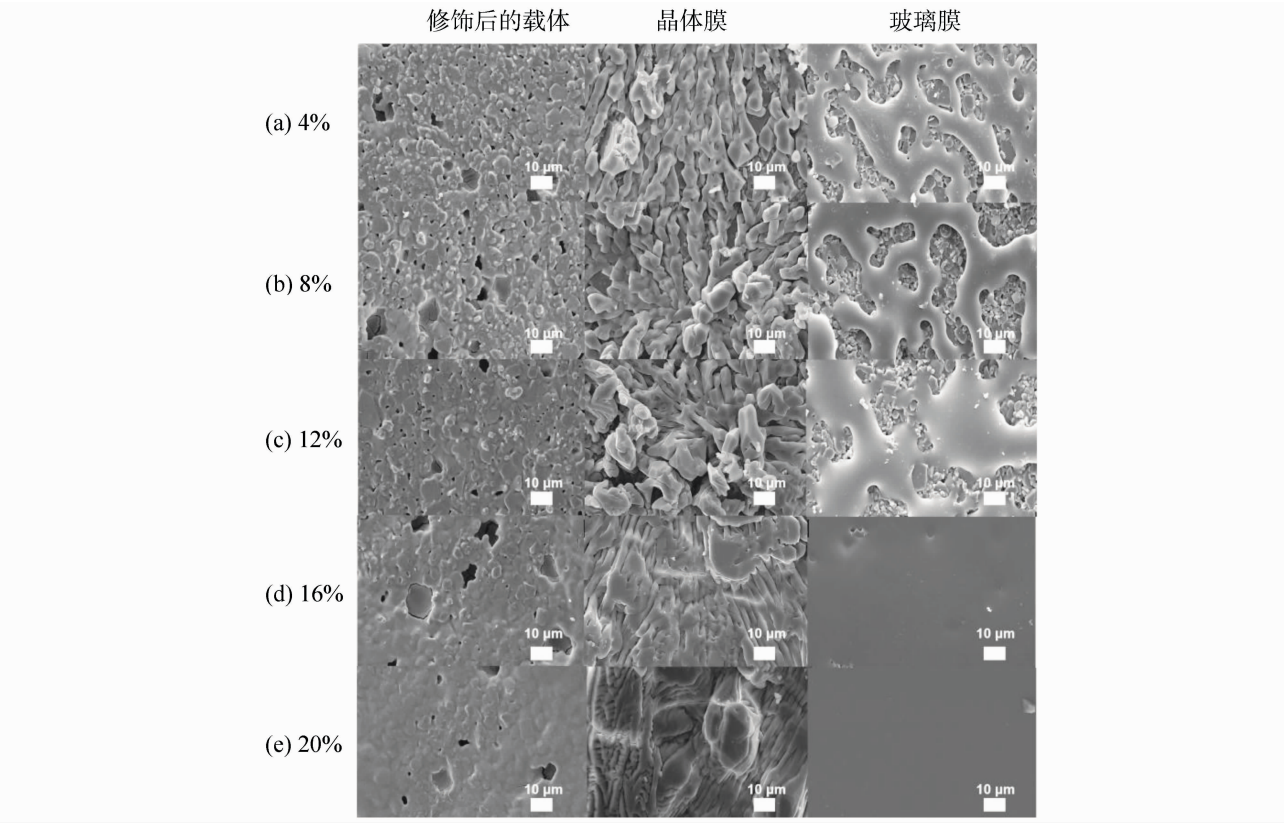


图 9　4%(a)、8%(b)、12%(c)、16%(d)和 20%(e) ZnO 修饰制备玻璃膜的表面 SEM 图

Fig. 9　Surface morphological evolution during the preparation process of tubular TIF-4 glass membranes with different mass fraction of ZnO: 4% (a), 8% (b), 12% (c), 16% (d) and 20% (e)

TIF-4 标准峰型一致,并随着配体浓度的增加,晶体的衍射峰也逐渐加强,由此可知,当配体溶液提供的营养越多,越有益于晶体的生长,晶体的结晶度越好。将每一种晶体膜进行熔融淬火后,皆可转变为无定形的 TIF-4 玻璃膜。

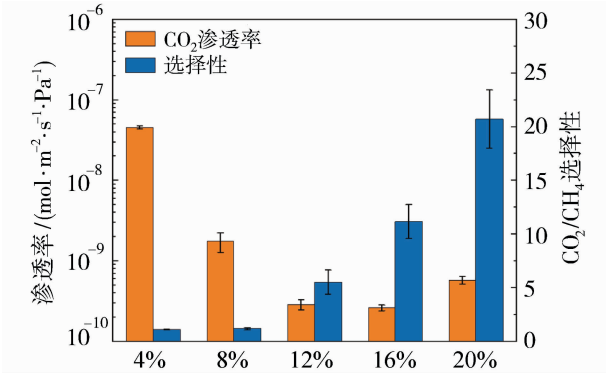


图 10　不同质量分数氧化锌修饰后制备的管式 TIF-4 玻璃膜的 CO_2/CH_4 分离性能

Fig. 10　CO_2/CH_4 separation performance of tubular TIF-4 glass membranes prepared with different mass fraction of zinc oxide

对不同配体浓度梯度下制备的晶体膜进行 SEM 表征(图 12)。结果表明,在配体浓度较低(0.25 U和 0.5 U)的条件下制备的 TIF-4 晶体膜和玻璃膜,其表面均观察到大量载体暴露。这是由于配体溶液浓度不足,无法为与 ZnO 的反应提供足够的反应物,导致生成的 TIF-4 层不够致密。随着配体浓度的增加,晶体逐渐铺满整个载体,可见 TIF-4晶体在载体上生长的连续性,随配体浓度的增加而变好。熔融淬火后,表面玻璃膜的连续性也随之变好,玻璃膜几乎全覆盖载体表面。当配体浓度为 0.75 U,TIF-4 玻璃膜的厚度约 13 μm。当配体浓度为 1.0 U、1.25 U 和 1.5 U 时,得到的 TIF-4 玻璃膜的厚度均在 16 μm 左右。由此可见,当配体浓度达到 1.0 U 后,膜厚不再随浓度显著增加,趋于稳定,表明膜的生长在较高浓度下达到了饱和。

对不同配体浓度梯度下制备的玻璃膜的 CO_2/CH_4 混合气体分离性能进行表征,如图 13 可知,当配体浓度为 1.0 U 时所得的 TIF-4 玻璃膜的性能最好,CO_2/CH_4 选择性为 40.07。由图 12 玻

璃膜表面 SEM 图可以看出，0.75 U 的玻璃膜，表面仍有部分的载体暴露，因此通量较高，选择性却较低；1.0 U玻璃膜表面平整致密，有利于气体分离，从而性能最好；随着浓度的增加，1.25 U、1.5 U 膜表面逐渐出现越来越多的裂纹，虽通量并未上升很多，但选择性却下降很多。

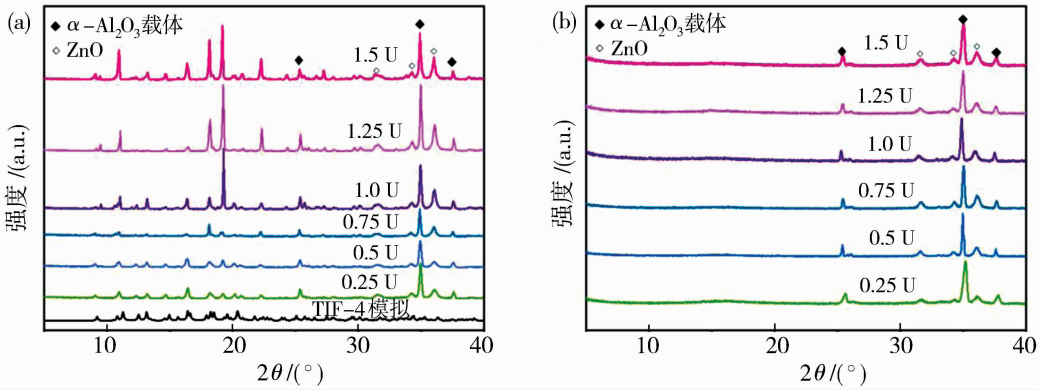


图 11 不同浓度配体溶液的 TIF-4 晶体膜(a)和 TIF-4 玻璃膜(b)的 XRD 表征

Fig. 11 XRD patterns of tubular TIF-4 crystal (a) and TIF-4 glass (b) membranes prepared with different concentrations of ligand solutions

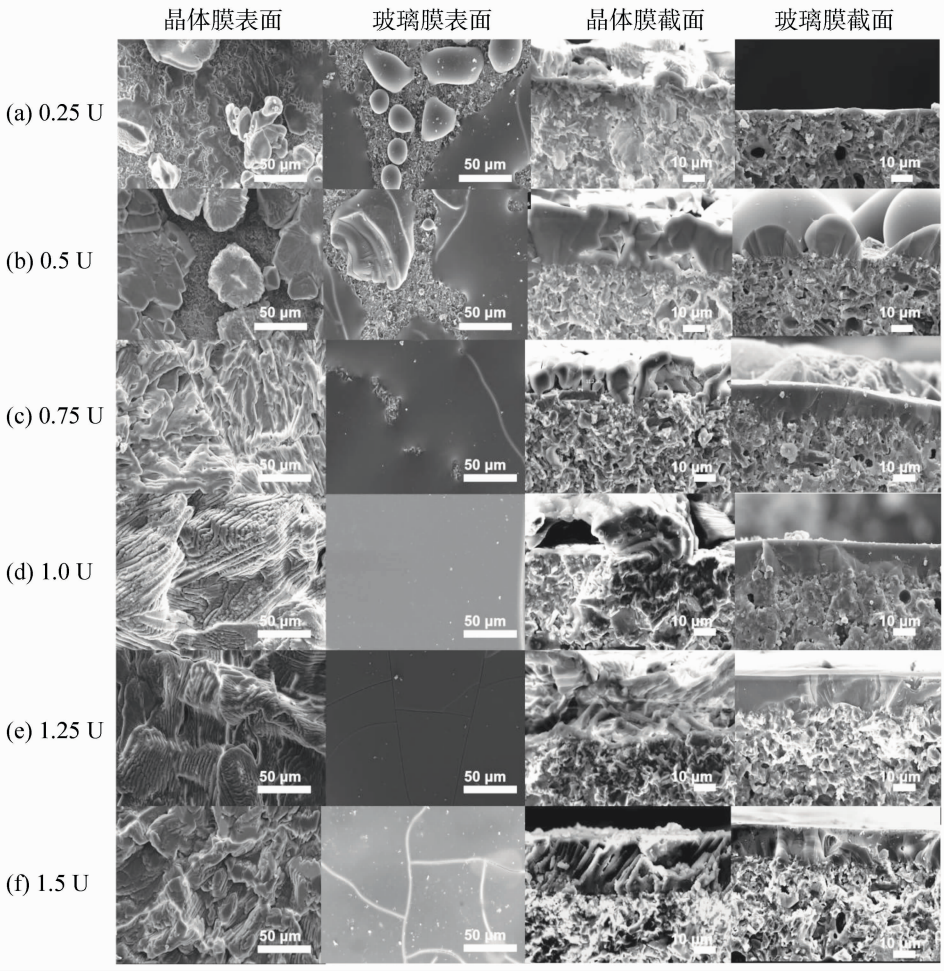


图 12 0.25 U(a)、0.5 U(b)、0.75 U(c)、1.0 U(d)1.25 U(e)和 1.5 U(f)配体浓度合成 TIF-4 玻璃膜的 SEM

Fig. 12 SEM of TIF-4 glass membranes synthesized at ligand concentrations of 0.25 U (a), 0.5 U (b), 0.75 U (c), 1.0 U (d), 1.25 U (e) and 1.5 U (f)

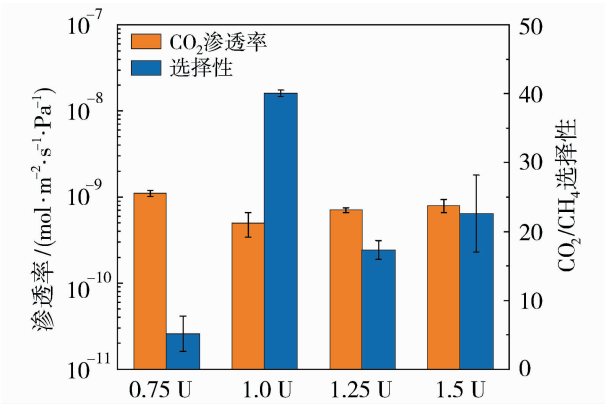


图 13　不同浓度配体溶液制备的管状 TIF-4 玻璃膜的 CO_2/CH_4 分离性能

Fig. 13　CO_2/CH_4 separation performance of tubular TIF-4 glass membranes prepared with different concentrations of ligand solutions

2.4　管式 TIF-4 玻璃膜的 CO_2 分离性能

综上所述,最终选择在 SD 载体上制备 20%(质量分数)ZnO 修饰、1.0 U 配体溶液条件下的玻璃膜,系统评估了管式 TIF-4 玻璃膜对 H_2、CO_2、N_2 及 CH_4 的气体单组分渗透率,如图 14(a)所示。实验数据显示,CO_2 和 N_2 之间通量差距很大,存在着明显的"cut-off",证明了 TIF-4 管式玻璃膜的分子筛分窗口位于 3.30 Å(CO_2)~3.64 Å(N_2)(1 Å=10^{-10} m)动力学直径区间。由单组分通量得出不同气体的理想选择性[H_2/N_2(139)、H_2/CH_4(286)、CO_2/N_2(7.4)、CO_2/CH_4(20.5)]和努森扩散选择性[H_2/N_2(3.7)、H_2/CH_4(2.8)、CO_2/N_2(0.8)、CO_2/CH_4(0.6)]。由努森扩散选择性和理想选择性的对比[图 14(b)]可知,该膜的理想选择性远高于其扩散选择性,证明 TIF-4 玻璃膜具有高度致密的微孔结构,膜致密无缺陷。

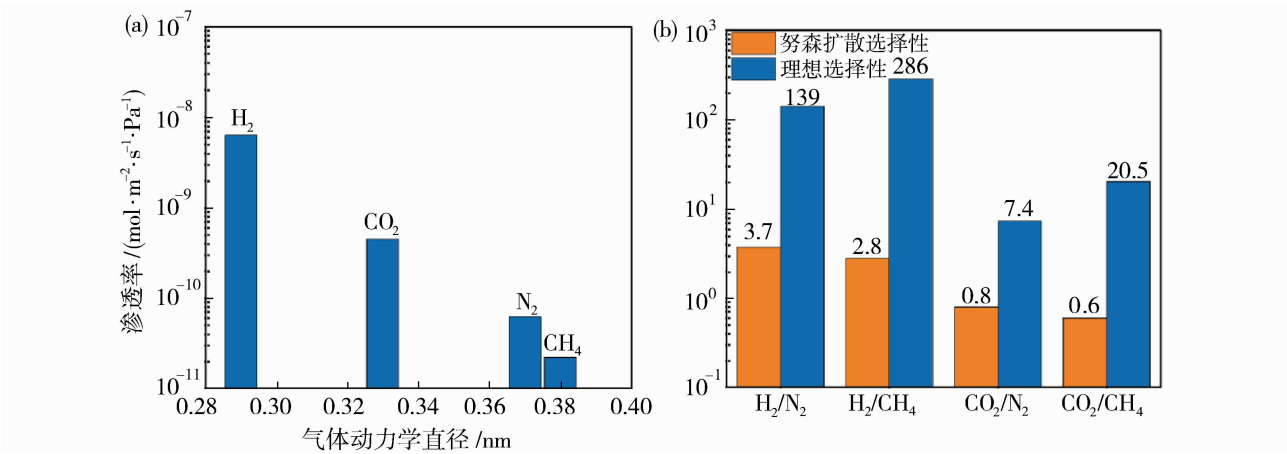


图 14　管式 TIF-4 玻璃膜的单组分气体渗透性能(a)和选择性(b)

Fig. 14　Single-gas permeance (a) and the selectivity (b) of the tubular TIF-4 glass membrane

系统性地考察了进料气压力、温度以及进料气中 CO_2 的组分含量对管式 TIF-4 玻璃膜的 CO_2/CH_4 气体分离性能的影响。如图 15(a)所示,当进料气的压力从 0.1 MPa 增加到 0.5 MPa,CO_2 的渗透率和 CO_2/CH_4 选择性(SF)随之下降。CO_2 吸附等温线存在非线性特征,CO_2 吸附量的增长幅度小于压力的增加幅度,导致高压下 CO_2 吸附系数下降,从而导致渗透率和选择性下降。在将压力恢复到 0.1 MPa 后,膜的性能也随之恢复,由此可知,TIF-4 管式玻璃膜具有良好的耐压性。温度对于 TIF-4 管式玻璃膜性能的影响如图 15(b)所示。随着环境温度逐步上升,CH_4 的渗透率呈现出略微增加的趋势,CO_2 的渗透率却渐趋下降,这种变化趋势最终致使 CO_2/CH_4 选择性降低。CO_2 的渗透主要由吸附决定,而 CH_4 的渗透主要由扩散决定,因此温度升高以后,不利于 CO_2 的吸附,而利于 CH_4 的扩散。当测试温度恢复到 25 ℃时,TIF-4 玻璃膜的性能可以恢复至初始性能,证明 TIF-4 玻璃膜在较高的温度条件下仍可保持性能的稳定。TIF-4 管式玻璃膜分离性能受原料气中 CO_2 含量的影响,相关结果呈现在图 15(c)中。当原料气内 CO_2 含量上升时,CO_2 渗透率却稍有下降,这主要源于 CO_2 吸附量的增加幅度小于压差变化幅度。在实验考察范围内,当原料气中 CO_2 摩尔分数达 15%时,TIF-4 管式玻璃膜展现出最为优异的 CO_2/CH_4 分离性能。此时,CO_2 渗透率测定

为 1.59×10^{-9} mol/(m² · s · Pa)(4.61 GPU)，CO_2/CH_4选择性为 52.62。对 TIF-4 管式玻璃膜的长期稳定性进行深入探究，结果如图 15(d)所示。对 TIF-4 管式膜进行了 70 d 的连续测试(其中包括室温储存约 40 d)，结果表明其仍然保持着稳定的 CO_2/CH_4 分离性能。

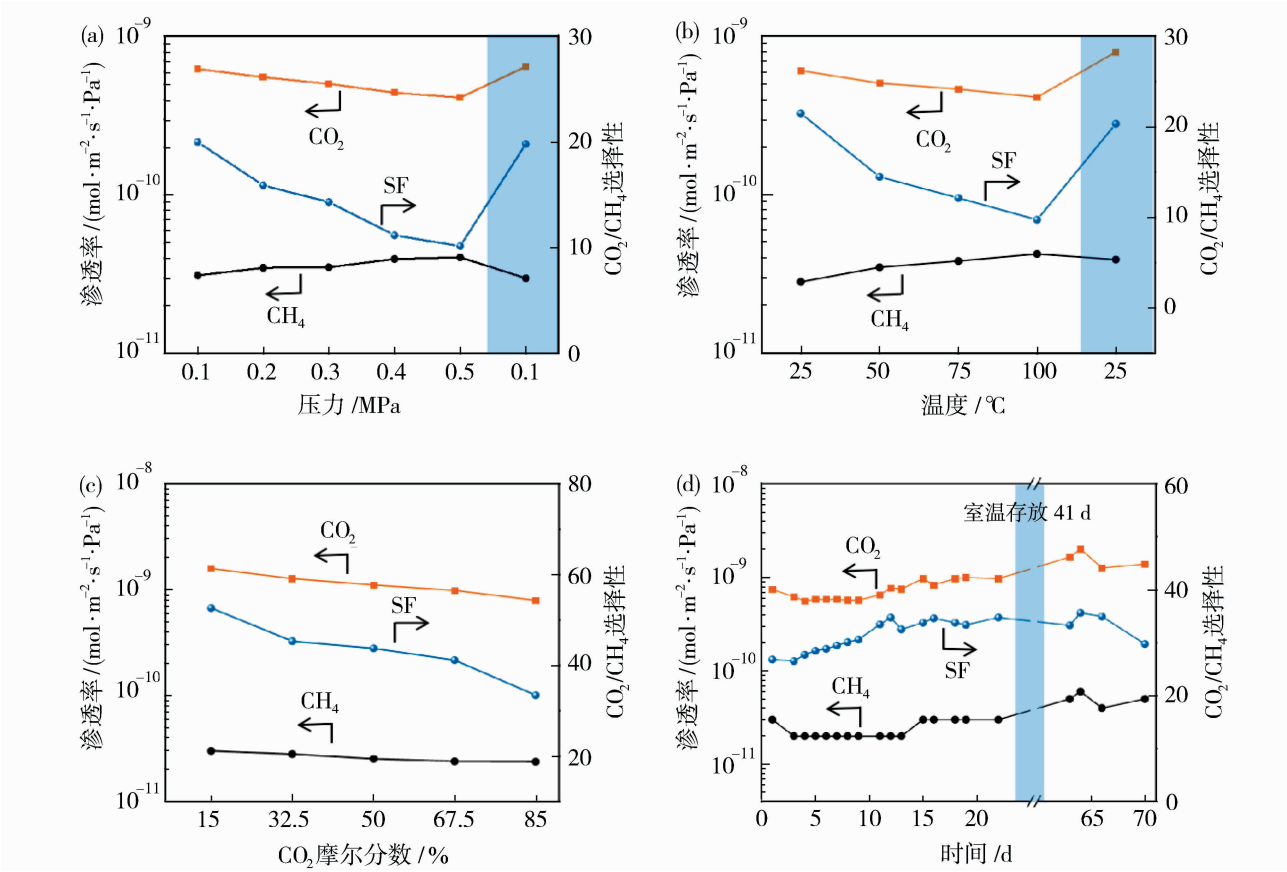


图 15 管式 TIF-4 玻璃膜对于双组分 CO_2/CH_4 的分离性能与进料气压力(a)、温度(b)和进料气中 CO_2 的含量(c)的关系；管式 TIF-4 玻璃膜的长期稳定性测试(d)

Fig. 15 Separation performance of tubular TIF-4 glass membrane for CO_2/CH_4 mixture as a function of feed gas pressure (a), temperature (b) and CO_2 content in the feed gas (c); long-term stability test of tubular TIF-4 glass membrane (d)

3 结论

本工作创新性地采用纳米 ZnO 修饰技术，通过调控晶体膜的定向生长，解决了管式载体曲率导致的成膜不均匀问题。通过对五种不同厂家的管式载体(GD、MR、TL、SD、WU)进行对比，最终确定 SD 载体在 ZnO 修饰后制备的 TIF-4 玻璃膜的综合性能优于其他载体。对管式 TIF-4 玻璃膜制备工艺进行优化，在纳米氧化锌质量分数为 20%、配体溶液浓度为 1.0 U 时，该条件下制备的玻璃膜重复性最好，性能最优。对最优参数下制备的管式 TIF-4 玻璃膜的 CO_2/CH_4 气体分离性能进行系统性探究，考察了进料压力、温度、组分含量对于膜性能的影响。结果表明，管式 TIF-4 玻璃膜在 0.1～0.5 MPa的压力范围和 25～100 ℃的温度范围内展现出良好的耐压与耐温性能，并且在 70 d 的连续测试(其中包括室温储存约 40 d)中分离性能保持稳定，无明显衰减。

参考文献：

[1] Huang Z, Zhao D L, Shen L, *et al*. MXenes for membrane separation: from fabrication strategies to advanced applications[J]. Sci Bull, 2024, 69(1): 125-140.

[2] Demirel S E, Li J, Hasan M M F. Membrane separation process design and intensification[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(19): 7197-7217.

[3] Castel C, Favre E. Membrane separations and energy efficiency[J]. J Membr Sci, 2018, 548: 345-357.

[4] Wang H, Liu Y, Li J. Designer metal-organic frameworks for size-exclusion-based hydrocarbon separations: progress and challenges[J]. Adv Mater, 2020, 32(44): 2002603.

[5] Wang Z, Qi J, Lu X, *et al*. Epitaxially grown MOF membranes with photocatalytic bactericidal activity for biofouling mitigation in desalination [J]. J Membr Sci, 2021, 630: 119327.

[6] Qian Q, Asinger P A, Lee M J, *et al*. MOF-based membranes for gas separations[J]. Chem Rev, 2020, 120(16): 8161-8266.

[7] 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 Int Ed, 2020, 59(49): 21909-21914.

[8] Peng Y, Li Y, Ban Y, *et al*. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes[J]. Science, 2014, 346(6215): 1356-1359.

[9] Li Z, Dai Y, Ruan X, *et al*. Hierarchical and defect-free metal-organic framework membranes deep-rooted within flexible nanofiber substrate[J]. J Membr Sci, 2024, 712: 123258.

[10] Kwon H T, Kim J, Shon M, *et al*. Postsynthetic modification strategies to improve polycrystalline metal-organic framework membranes[J]. Mater Today Sustain, 2023, 21: 100296.

[11] Ji S, Li Z, Dai Y, *et al*. A "Rigid and flexible" molecular sieving membrane constructed by in-situ polymerization of COFs to repair defects in MOF membrane [J]. Sep Purif Technol, 2025, 371: 133253.

[12] Dorosti F, Ge L, Wang H, *et al*. A path forward: Understanding and mitigating defects in polycrystalline membranes[J]. Prog Mater Sci, 2023, 137: 101123.

[13] 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): 132-144,157.

[14] Sheng L, Wang C, Yang F, *et al*. Enhanced C_3H_6/C_3H_8 separation performance on MOF membranes through blocking defects and hindering framework flexibility by silicone rubber coating [J]. Chem Commun, 2017, 53(55): 7760-7763.

[15] 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(1): 8079.

[16] Frentzel-Beyme L, Kloß M, Kolodzeiski P, *et al*. Meltable 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.

[17] Lin R, Chai M, Zhou Y, *et al*. Metal-organic framework glass composites[J]. Chem Soc Rev, 2023, 52(13): 4149-4172.

[18] Khudozhitkov A E, Ogiwara N, Donoshita M, *et al*. Dynamics of linkers in metal-organic framework glasses[J]. J Am Chem Soc, 2024, 146(19): 12950-12957.

[19] 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.

[20] Liu H, Xia H, Yao R, *et al*. Gas transport mechanisms through MOF glass membranes[J]. Adv Membr, 2024, 4: 100104.

[21] Li S, Ma C, Hou J, *et al*. Highly porous metal-organic framework glass design and application for gas separation membranes[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 1622.

[22] Li N, Ma C, Wang Z, *et al*. Highly porous MOF integrated with coordination polymer glass membrane for efficient CO_2/N_2 separation[J]. J Membr Sci, 2025, 715: 123453.

[23] 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.

[24] Zhang Y T, Wang Y C, Xia H N, *et al*. A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation[J]. Chem Commun, 2022, 58(68): 9548-9551.

[25] Wang Y, Jin H, Ma Q, *et al*. A MOF glass membrane for gas separation[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(11): 4395-4399.

[26] Xia H, Jin H, Zhang Y, *et al*. A long-lasting TIF-4 MOF glass membrane for selective CO_2 separation[J]. J Membr Sci, 2022, 655: 120611.

[27] Xie S, Tan X, Xue Z, *et al*. Cathodic deposition-assisted synthesis of thin glass mof films for high-performance gas separations[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(27): e202401817.

[28] Yang Z, Li D, Ao D, *et al*. Self-supported membranes fabricated by a polymer-hydrogen bonded network with a rigidified MOF framework[J]. J Membr Sci, 2022,

650：120427.
[29] 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，2023，135(28)：e202304535.
[30] Ao D，Yang Z，Chen A，*et al*. Effective C_4 separation by zeolite metal-organic framework composite membranes[J]. Angew Chem Int Ed，2024，63(21)：e202401118.
[31] 李贝贝. NaA 型分子筛膜的低成本合成研究[D]. 宁波：宁波大学，2020.
[32] Hancke R，Larsen T V，Xing W，*et al*. Ohmically heated ceramic asymmetric tubular membranes for gas separation[J]. J Membr Sci，2018，564：598-604.
[33] Fardazad A M，Azadani L N. Multi objective optimization of the baffle parameters for a tubular membrane[J]. J Taiwan Inst Chem E，2021，126：14-22.

Preparation of tubular TIF-4 glass membrane and its CO_2/CH_4 gas separation performance

LIU Huan，*JIN Hua*，*LI Yanshuo*
(School of Material Science and Chemical Engineering，Ningbo University，Ningbo 315211，China)

Abstract：MOF glass materials possess amorphous characteristics，good processability and unique microporous structures，making them excellent materials for fabricating defect-free and molecular-sieving membranes. In this study，an innovative ZnO modification technique was employed to successfully prepare TIF-4 glass membranes on tubular supports that allow for scalable fabrication and industrial integration. The resulting tubular TIF-4 glass membrane exhibited a CO_2 permeance of 1.59×10^{-9} mol/(m^2 · s · Pa) (4.61 GPU) and a CO_2/CH_4 selectivity of 52.62 under a feed molar ratio of 15∶85. Moreover，the membrane maintained stable separation performance under pressure fluctuations up to 0.5 MPa and across a temperature range of 25～100 ℃. It also showed no performance degradation over a 70 d period of long-term storage and continuous operation，demonstrating outstanding stability in CO_2/CH_4 separation.

Key words：TIF-4；glass membrane；tubular support；gas separation；CO_2 separation

欢迎订阅 2026 年《膜科学与技术》杂志(双月刊)

CN 10－1905/TB ISSN 1007－8924

《膜科学与技术》创刊于 1981 年，是膜技术领域专业性科技期刊，内容涵盖基础研究和应用研究，报道国内外膜科学与技术最新研究成果，尤其涉及膜材料在水质安全、水资源保护、新能源开发、医疗与健康过程的应用，以及在石油、化工、冶金、医药、食品、环保及生物制品提纯等领域的应用成果及产业化情况，反映该学科的发展趋势及最新科技信息。

《膜科学与技术》入选北京大学《中文核心期刊要目总览》、《中国科学引文数据库》(CSCD)核心期刊目录、RCCSE 中国核心学术期刊(A)、《中国科技核心期刊(中国科技论文统计源期刊)》，入选首版《化工领域高质量科技期刊分级目录》T2 期刊，被美国化学文摘社 CAS、EBSCO、日本 JST、《中国学术期刊(光盘版)》(CNKI)、万方数据库、维普数据库及《世界期刊影响力指数(WJCI) 报告》等收录。

2022 年在西部科技期刊联盟“西牛计划”项目评选中，《膜科学与技术》被评为“优秀中文科技期刊”，2023 年入选全国石油和化工期刊百强榜，学术期刊 60 强排行榜。欢迎从事膜与水处理行业的科研、教学及工程技术人员投稿和订阅。可通过全国各地邮局或登录《膜科学与技术》网站、公众号进行订阅。

邮发代号：54－40
国内定价：30 元/本，全年 180 元(共 6 期)
地　　址：北京市朝阳区北三环东路 19 号蓝星大厦 1012 室(100029)
订阅电话：010-64426130
E-mail：mkxyjs@163.com
网　　址：https://mkxyjs.boyuanxc.cn/
微信公众号二维码：