

摘要

最近几年,随着经济的快速发展,工业生产中排放的 CO_2 日益增多,加重了全球温室效应。为了解决 CO_2 的排放问题,促进环境生态可持续发展,我国提出了碳达峰、碳中和这一政策,所以找到能够高效便捷回收利用 CO_2 的材料迫在眉睫。膜分离技术因低能耗、操作便捷和绿色环保等优点而备受关注。其中,金属-有机骨架(MOFs)材料是由金属源和有机配体连接而成的,具有结构可调性和超高的比表面积等优点,已经广泛应用于气体膜分离领域。在 MOF 领域中,有关非晶态材料的研究日益增多,尤其是玻璃化 MOF 材料,因具有很多特殊的性质而被大量关注,比如玻璃化 ZIF 材料对 CO_2 具有很强的吸附作用,常用于 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 等体系分离,这也是烟道气捕集和天然气纯化的关键体系,在 CO_2 分离领域具有巨大的潜力。因此,本文以提高 CO_2 选择性作为切入点,通过烧结制备出了玻璃化 MOF 材料,并将其制备成混合基质膜和纯玻璃膜,研究了 CO_2 的分离性能。本文的主要研究内容如下:

(1) 本文首先将烧结 ZIF-300 (SZIF-300) 粉末作为填料加入到 PSU6010 中,制备出了 SZIF-300/PSU6010 系列混合基质膜。对 SZIF-300/PSU6010 系列混合基质膜进行 CO_2/CH_4 气体分离性能研究,发现膜的选择性与烧结温度正相关,在 450°C 时选择性最高,为 34.5;而渗透性出现了略微下降的趋势,渗透系数为 8.22 barrer。然后在烧结温度为 450°C 的条件下得到了玻璃化 SZIF-300-3 粉末,研究了玻璃化 SZIF-300-3 粉末的负载量对 SZIF-300-3/PSU6010 混合基质膜 CO_2/CH_4 分离性能的影响,发现随着 SZIF-300-3 负载量增加,膜选择性也在增加,但是渗透性出现了少许的下降。在 30 wt% 负载量时, CO_2/CH_4 选择性最高,达到了 60.22;此时,渗透系数为 7.16 barrer。

(2) 为解决 SZIF-300/PSU6010 系列混合基质膜渗透性低的问题,将 ZIF-300 晶体粉末与玻璃化 SZIF-300-3 粉末作为双填料加入到 PSU6010 中,制备了 ZIF-300 & SZIF-300-3/PSU6010 混合基质膜。控制 ZIF-300 粉末的负载量为 30 wt%,研究了玻璃化 SZIF-300-3 粉末的负载量对混合基质膜的 CO_2/CH_4 气体分离性能的影响,发现 CO_2/CH_4 的选择性随着 SZIF-300-3 负载量的提高出现了先升高后降低的趋势,在负载量为 5 wt% 时,混合基质膜选择性最高,为 65.56,渗透系数提升到了 20.28 barrer。同时对负载量为 5wt% 的混合基质膜进行气体循环实验,发现该膜的渗透性和选择性能能够在 20 次测试中保持稳定。

(3) 以上述工作为基础,制备出了玻璃化 ZIF-300-3 材料,对其进行深入的研究,将其制备成自支撑 ZIF-300 玻璃膜(1#、2#、3#),并探究了不同厚度的 ZIF-300 玻璃膜对 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 气体分离性能的影响。玻璃膜的选择性出现了先升高后下降的趋势,而渗透性则出现了先下降后升高的趋势,其中 2#玻

璃膜具备最高的选择性，其 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 选择性分别为 42.7 和 43.6， CO_2 渗透系数分别为 726 barrer 和 801 barrer。2#玻璃膜在 24h 稳定性测试中，选择性和渗透性均保持了良好的稳定性。

关键词：ZIF-300，混合基质膜，玻璃膜， CO_2 分离

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 MOFs 材料详细介绍	2
1.2.1 MOFs 的发展	2
1.2.2 MOFs 的分类	3
1.2.3 MOFs 材料的特点和优势	3
1.2.4 MOFs 材料的合成方法	4
1.2.5 MOFs 的实际应用	6
1.3 混合基质膜	9
1.3.1 混合基质膜的概念	9
1.3.2 混合基质膜的发展现状	10
1.3.3 混合基质膜的现存问题	11
1.4 纯 MOFs 膜	11
1.4.1 纯 MOFs 膜简介	11
1.4.2 纯 MOFs 膜的发展现状	12
1.4.3 纯 MOFs 膜的现存问题	12
1.4.4 纯 MOFs 膜的制备方法	12
1.5 气体分离膜	13
1.5.1 MOFs 混合基质膜的气体分离	13
1.5.2 纯 MOF 膜的气体分离	14
1.6 非晶态 MOF	14
1.6.1 非晶 MOF	14
1.6.2 MOF 玻璃	17
1.7 本文的选题及其意义	21
1.8 本文的创新点	22

第二章 用于 CO ₂ /CH ₄ 分离的 SZIF-300/PSU6010 系列混合基质膜研究	23
2.1 引言	23
2.2 实验部分	24
2.2.1 材料与试剂	24
2.2.2 ZIF-300 晶体材料及烧结 ZIF-300 材料的制备	25
2.2.3 SZIF-300 /PSU6010 混合基质膜的制备	25
2.2.4 ZIF-300 & SZIF-300/PSU6010 混合基质膜的制备	25
2.2.5 实验表征	26
2.2.6 混合基质膜的分离性能测试	27
2.3 结果与讨论	27
2.3.1 MOF 材料的结构表征	27
2.3.2 混合基质膜的结构表征	29
2.3.3 混合基质膜的气体渗透选择性能分析	31
2.4 本章小结	36
第三章 用于 CO ₂ /CH ₄ 和 CO ₂ /N ₂ 分离的 ZIF-300 玻璃膜研究	37
3.1 引言	37
3.2 实验部分	38
3.2.1 材料与试剂	38
3.2.2 ZIF-300 晶体材料的制备	39
3.2.3 ZIF-300 玻璃膜的制备	39
3.2.4 实验表征	39
3.3 结果与讨论	39
3.3.1 ZIF-300 玻璃膜的气体分离机理	39
3.3.2 ZIF-300 玻璃膜的结构表征	40
3.3.3 ZIF-300 玻璃膜的气体渗透选择性能分析	42
3.4 本章小结	45
第四章 结论	47

第一章 绪论

1.1 引言

近些年来,新型多孔材料因具有优异的特性和特殊的结构,受到研究者的广泛关注,而金属-有机骨架(MOFs)材料是新型多孔材料中的佼佼者。MOFs 是一种通过金属盐中金属离子和有机配体通过配位键连接在一起的具有极大分子孔隙的新型有机无机杂化材料。MOFs 优于其他无机多孔材料的一个非常重要的优势就是其特殊的孔结构特征,可以改变其金属离子和有机配体之间的键合作用和微观排列改变其宏观结构特性,形成一种不同的多孔框架结构,达到对特定气体分子的吸附与筛分的效果,因而 MOFs 材料在气体吸附与分离领域展现了巨大的应用潜力。

MOFs 材料在近二十年的时间里得到了飞速的发展,其独特的性质,受到了来自各个领域研究者的欢迎,尤其是其分离提纯方面的特性引起了化学、材料、医学等领域的广泛关注。由于其晶体特性使其很容易进行单晶衍射,表征其微观结构,使其在研究中能够得到更好的反馈,利于对其性质进行深入挖掘,可对我们当前新 MOFs 材料的研究进行反向指导。

如今有关 MOFs 的研究主要集中在晶态 MOF 的性质以及应用。然而,非晶态 MOFs 材料的无序、缺陷和结构灵活性的作用现在也开始引起了研究者的关注。事实上,最近已经证明,结晶度本身不是 MOFs 材料已知的许多特性的先决条件,例如孔隙率、催化活性以及化学和结构可调性。其中,MOFs 材料的玻璃化是非晶态化研究的一种方向,其特点是材料长程无序、短程有序。MOFs 材料的常规非晶化处理是通过高压、热处理或球磨结晶框架来实现的,其可以设计和成型具有特定物理和机械性能的材料。目前,沸石咪唑酯骨架(ZIF)材料是一种主要的玻璃化 MOF 材料,在气体的分离、存储、质子传导和电池材料等领域均有优异的性能和巨大的应用潜力。

1.2 MOFs 材料详细介绍

1.2.1 MOFs 的发展

1995 年 Yaghi 研究组发现了一种配位聚合物, 是由有机配体均苯三甲酸 (H_3BTC) 与 $Co(II)$ 自组装构成的一种具有极其稳定孔道结构的配位聚合物, 它是一种具有 2D 结构的多孔材料, 被称作 MOFs 材料。在过去十几年的时间里, 研究 MOFs 材料的结构、性质以及潜在应用的文献报道也呈快速增长的趋势。

1999 年, 美国科学家 Omar M. Yaghi 在 *Nature* 上报导了由过渡金属锌与对苯二甲酸 (H_2BDC) 在溶剂热条件下合成出的 $Zn_4O(BDC)_3(DMF)_8(C_6H_5Cl)$ 也就是著名的 MOF-5。该化合物对氮气等小分子表现出良好的吸附性能。

制备 MOFs 材料除了利用羧酸基配体进行, 还有很大一类含氮的杂环化合物作为选择。例如, 咪唑、吡啶、吡咯等氮杂环化合物。而且, 一般氮杂环配体的酸性弱于羧酸基配体的酸性。因此与过渡金属离子所形成的骨架结构的稳定性比较高。其中最具代表性的是分子筛咪唑基骨架 (ZIFs)。MOFs 材料由于金属离子和配体的多变性和其键合结构的复杂性, 其种类是极其繁杂的, 而 ZIFs 材料是其中的一个小类, 其合成方法是指以咪唑及其衍生物作为有机配体与 Zn 、 Co 等具有四面体配位结构的金属离子结合在一起的类分子筛结构的 MOFs 材料。

Yaghi 等运用了以上的方法, 利用咪唑及其衍生物作为有机配体合成了一个新系列的 ZIFs 材料—ZIF-n 系列化合物, 并且较为全面的研究了它们的性质和特点及其气体分离方面的性能等。而 ZIF-n 系列中较为典型的材料就是 ZIF-8 材料, 其是由 Zn 作为金属离子与 2-甲基咪唑作为有机配体合成的一种具有分子筛拓扑结构的材料。它具有优良的热稳定性而且具有极其良好的化学稳定性, 既能在达到 $550^{\circ}C$ 的环境下保持骨架完整又能在强碱和有机溶剂中保持其孔道结构。

如今, 随着生活生产的需要 MOF 材料的种类日越来越多, 将会开发出更多有潜力, 具有优良性质的 MOF 材料, 其性能更能适应当时的需求。

1.2.2 MOFs 的分类

MOFs 材料大体上是两部分组成, 金属离子和有机配体, 按照金属离子和有机配体的不同和合成结构、合成方法上的不同, 分为以下几类:

(1)网状金属和有机骨架材料(IRMOFs): 其是由一类次级结构单元 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 作为无机配体与一类芳香羧酸配体以八面体形成桥连自组装构成的一类微孔晶体材料, 具有比表面积高, 孔容积大的优点, 可以用来储氢;

(2)类沸石咪唑骨架材料(ZIFs):其是由二价金属离子 Zn 或者 Co 与有机配体咪唑及其衍生物合成的一种类分子筛材料;

(3)莱瓦希尔骨架材料(英文名称(MILs):其是由硝酸铬四水合物、对苯二甲酸、氢氟酸和水按比例反应, 空间相互桥连制得的具有菱形孔道结构的材料, 具有独特的柔韧性, 受外界刺激, 孔道大小会变宽或变窄;

(4)孔、通道式骨架材料(PCNs): 其是由卟啉, 氯化锆和苯甲酸等物质进行合成一种具有孔笼孔道结构的材料。

这几种不同类型的 MOFs 材料是具有结构相似性和相关性的, 可以进行不同种类 MOFs 材料的转换, 因为它们都是由金属离子和有机配体构成的, 通过更换不同的过渡金属材料 and 有机配体可以合成更多的新型 MOFs 材料。

1.2.3 MOFs 材料的特点和优势

首先, 其组成成分和框架结构, 具有良好的可调节性和结构多样性; 其次, 具有 MOFs 材料典型的多孔性能和极高的比表面积, 孔道尺寸和形状可调性突破了传统的有机材料及部分有机无机杂化材料的瓶颈; 合成方法较为简便, 在温和的水热或者溶剂热反应条件下即可合成; 材料的尺寸大小也易于调控, 为大范围的实际应用提供了可能。但是其热稳定性和化学稳定性相对较差。不同类型的 MOF 材料又有各自的特点:

(1)IRMOF 材料: 通过调节和改变有机配体从而实现孔径和功能性的调节, 其热稳定性很高, 但是水稳定性和化学稳定性较差是它最大的不足。

(2)ZIF 材料: 与分子筛相比, ZIFs 材料不需要借助结构导向剂, 仅仅通过

配体和金属之间的络合,而且所有的 ZIFs 结构都拥有四面体骨架,大部分的 ZIFs 材料都具有极高的热和化学稳定性,使得这类材料能够适应更为苛刻的环境。

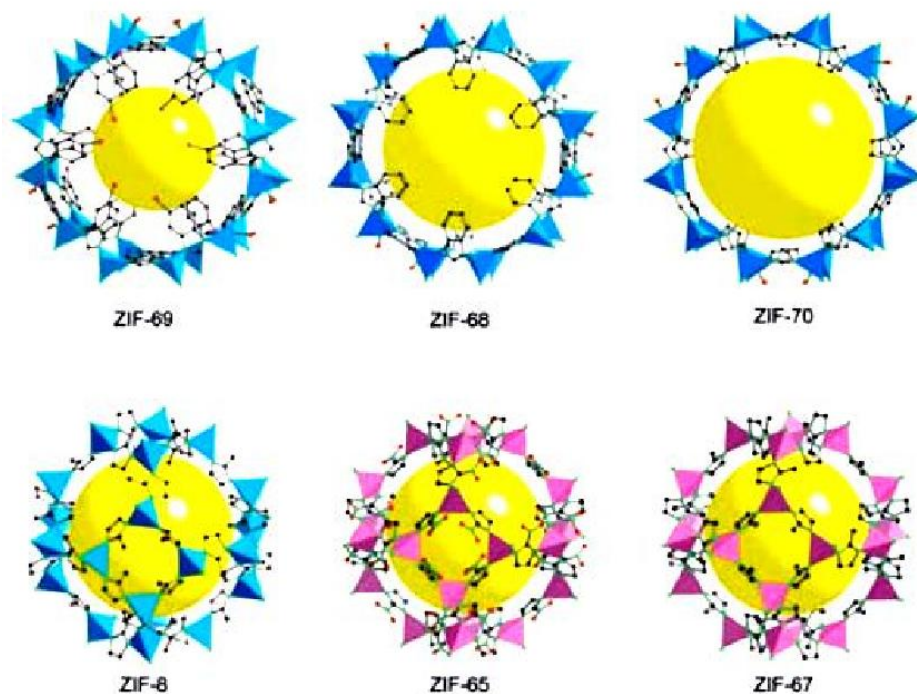


图 1-1 一些代表性的 ZIFs 的晶体结构^[1]。

(3)MILs 材料: 该种材料使用的是三价金属,如钒、铝、铁、铬等金属,与对苯二甲酸等配位而成,MILs 系列材料最大的优势在于不仅具有大的孔径和孔笼,同时它们具有极高的水稳定性。

(4)PCN 材料: PCNs 材料具有孔笼-孔道结构,具有介孔的孔笼。这种结构使得 PCNs 系列材料具有优良的吸附性能。

1.2.4 MOFs 材料的合成方法

1.2.4.1 溶液法

将金属盐和有机配体混合在一起,溶于水或 N-N 二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂中,在一定温度下反应一段时间,静置滤液,在浓度慢慢变大的过程中,晶体会慢慢析出。Chen 课题组^[2,3]以此方法为基础在含有 2-甲基咪唑的甲醇和氨水混合溶剂中,通过室温搅拌 5h 合成了 ZIF-8 晶体。此外,通过硝酸锌和 2-甲基咪唑在甲醇溶液中混合,在室温下也可制备 ZIF-8 晶体^[4]。这一方法操作较为

容易简单,而且极易操控,但是对设备的要求较高,由于浓度的不均匀,导致粒度大小不一且产率较低。

1.2.4.2 水或溶剂热法

将金属盐、有机配体和溶剂加入到聚四氟乙烯容器中,将它们充分搅拌混合,再将其放入不锈钢反应釜中,密封紧放入烘箱中。随着温度的升高,由于溶剂的挥发会产生一定的气压。这样就制造了一个密闭高温高压的环境,促进反应的充分进行。一般来说,有机溶剂大部分使用甲醇、乙醇、DMF、DMAC 和乙腈等。Tran 等^[5]利用二甲基咪唑和六水硝酸锌在 DMF 溶液中合成了 ZIF-8。刘等^[6]利用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2BDC ,以 DMF 为溶剂合成了 MOF-5 晶体。惠等^[7]将硝酸钴、四(4-羧基苯基)硅烷和 1-(四唑-5-基)-4-(三唑-1-基)-苯溶于 DMF 中,利用溶剂热法合成了一种 MOF-Co 材料。Liu 等^[8]利用溶剂热法合成了不同配比的 MIL-101 材料。虽然该方法具有操作简单,反应速率高的优点,但是其反应产物中会生成不同结构的 MOF,影响产物的纯度,而且由于烘箱的使用,其能耗较高(一般反应温度均大于 100°C)且反应时间较长。

1.2.4.3 扩散法

扩散法主要分为三种,液相扩散法、凝胶扩散法和气相扩散法。液相扩散法是将有机配体和金属盐溶于两种互不相容的溶液中,后向一种溶液中滴加另一种溶液,这个过程中二者相互扩散会析出晶体;凝胶扩散法是将有机配体分散到凝胶中,使其与溶于溶液中的金属盐混合,二者分层,经过一段时间,两种组分互相扩散,在界面处会出现晶体;气相扩散法是将金属盐溶于溶剂中,将有机配体溶于一种容易挥发溶剂中,在溶剂挥发的过程中,将有机配体带入金属盐溶液中,从而析出晶体。Wu 等^[9]在 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与对苯二甲酸的共混过程中加入 PVP 和柠檬酸共热,通过凝胶界面得到微孔和介孔结构的 Zr-MOF。

1.2.4.4 微波法

微波法是利用微波能够快速、均匀加热的特点促进 MOFs 的生长,相比其它几种方法能够显著提高成核速率。Laybourn 等^[10]以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2BDC

等为原料，通过微波法在 4.3 s 内快速合成了 MOF 材料 MIL-53(Al)，这是迄今为止批量合成 MOF 的最快速度。Haque 等^[11]以三氯化铁(FeCl_3)和 H_2BDC 为原料，通过传统加热法和微波法分别合成了 MOF 材料 MIL-53(Fe)。微波法反应 1.5-2.5 h 可得到 MIL-53(Fe)，而传统加热法反应 3 h 左右才能得到 MIL-53(Fe)，由此可见微波法合成 MOF 的成核速率明显高于传统方法。

1.2.5 MOFs 的实际应用

1.2.5.1 分离材料

MOFs 材料是一种具有规则孔道结构和高比表面积的材料。同时，其结构多样性和可调性能使其成为一种非常有潜力的材料。在对其分离方面的研究不仅拓展了 MOFs 应用领域，而且可能会解决一些分离科学和相关技术中的关键问题。Long 等^[12]使用乙二胺合成修饰得到 $\text{H}_3[(\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{BTri})_8](\text{en})_{1.25}$ ， CO_2 与 MOFs 框架之间的相互作用，使得框架与 CO_2 之间相互作用加强， CO_2/N_2 的选择性得到了提高。还有一种能够吸附有机分子进行选择分离的 MOF 材料，它是由 5, 5'-二羧酸-2, 2'-联吡啶与 $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ 自组装而成的 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{bpydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[13]。

1.2.5.2 气体储存材料

化石燃料储存量日益减少以及由 CO_2 排放量增加引起的全球性气候变暖的问题，使得我们不得不去寻找开发新的能源。氢气是一种清洁绿色的能源，按照单位质量计算能量是同等质量汽油的三倍，而且其燃烧后不排放任何污染物质和温室气体，但是正常条件下，氢气是极其容易挥发的，使其能量密度很低，利用成本过大。近些年来的研究一直在解决其安全性和普及性，但是其单位体积内的能量密度过低导致无法实际应用。如果要使用氢气作为汽车的动力源，那么必须将其压缩到很高的压力或者在低温下储存。而这两种储存氢气的方法能量成本高，安全性有待考量，并且会加重汽车自身重量。因此，找出一种能够在正常条件下安全储氢的材料是如今解决能源问题的根本任务，MOFs 材料的高比表面积和大孔径性质使其成为一种非常理想的储氢材料，在如今的研究中更是一大极其

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/268033112026006131>