



金属有机框架/聚合物气体分离膜的界面结构设计研究进展

樊燕芳^{1*}, 王雪莉¹, 李南文^{2*}

1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001

* 联系人, E-mail: yanfang.fan@cup.edu.cn; linanwen@sxicc.ac.cn

2020-09-23 收稿, 2020-11-06 修回, 2020-11-20 接受, 2020-11-25 网络版发表

国家自然科学基金(21978321, 21506252, U1510123)资助

摘要 气体分离膜技术在节能减排领域具有突出优势, 是一项具有很大发展潜力的气体分离技术. 基于金属有机框架/聚合物的混合基质膜兼具聚合物膜材料的易加工性和金属有机框架的优良气体选择吸附特性, 受到全球学者的关注. 如何有效调控两相界面处微观结构, 改善混合基质膜材料的气体分离性能是混合基质膜领域的关键问题. 针对这一热点问题, 主要综述了近几年学者在金属有机框架/聚合物基混合基质膜的界面结构设计优化、膜材料构效关系研究、膜的规模化制备等领域的研究现状与进展. 重点介绍了如何优化与表征界面结构以及金属有机框架与聚合物对膜性能的影响规律两个方面. 此外, 对混合基质膜材料未来的发展方向进行展望, 以期为高性能混合基质膜的理性设计等方面提供研究思路.

关键词 气体分离, 混合基质膜, 金属有机框架材料, 界面结构设计

在快速发展的当今社会, 化石能源的消耗日益增加, 产生大量温室气体. 出于清洁能源开发 and 环境治理的需求, 针对 H_2 和 CO_2 的高效气体分离技术的研发受到全球性的关注^[1,2]. 此外, 烯烃-烷烃的分离一直是石油化工行业中的高能耗过程, 当前主要分离技术中低温精馏应用最广, 由于烯烃和烷烃相对挥发度相近, 低温精馏同时也是能耗最高的分离模式. 研究人员一直致力于寻求一种高效、节能、低成本的方法以取代传统的低温精馏实现炼厂气的高效利用, 尤其是高附加值气体组分的回收利用^[3~5]. 膜分离技术具有能耗低(不需要再生、不涉及相变)、占地面积小、操作方便、易于放大等优点, 在节能减排领域具有突出优势, 是一项具有很大发展潜力的节能型气体分离技术^[6~8].

自Permea公司首次开发了基于聚砜材料的气体分

离膜并将其应用于氢气回收过程中以后, 气体膜分离技术发展迅速, 尤其是膜材料的研发成果呈指数增长. 然而, 目前已有的聚合物膜材料往往难以兼顾高气体透过性和高分离选择性这两个相互矛盾的性质(渗透性与选择性的相互制约关系, 图1). 例如: 聚酰亚胺膜(PI)^[9]、自具微孔聚合物(PIM)^[10,11]等均呈现出较高的 CO_2 渗透通量, 渗透系数 >100 Barrer, 然而这类膜的气体选择性很难突破20. 此外, 聚合物膜材料的抗塑化性能较差, 高压下膜材料的 CO_2/CH_4 气体选择性显著降低. 这些问题是膜技术大规模产业化应用的主要障碍^[2,12,13]. 由此可见, 同时提高膜材料渗透性和选择性, 突破气体分离性能上限, 提高膜材料的抗塑化性能以及抗老化效应是目前气体分离膜研发领域的主要目标.

近年来, 兼备聚合物膜的易加工性和无机膜材料

引用格式: 樊燕芳, 王雪莉, 李南文. 金属有机框架/聚合物气体分离膜的界面结构设计研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2930–2942

Fan Y F, Wang X L, Li N W. Interfacial manipulation of MOFs/polymer mixed matrix membranes for gas separations: A review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2930–2942, doi: [10.1360/TB-2020-1208](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1208)

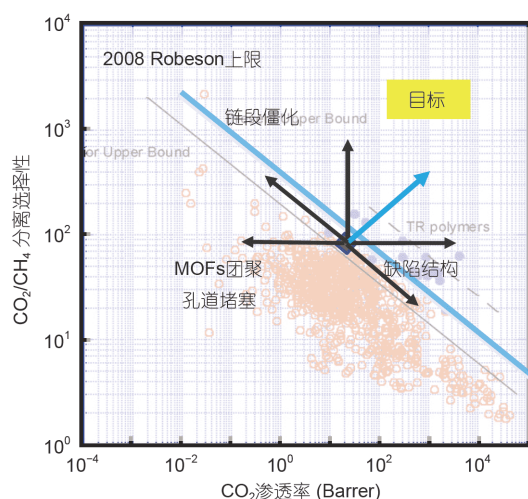


图1 (网络版彩色)膜材料CO₂/CH₄分离性能的Robeson上限图
Figure 1 (Color online) Upper bound of CO₂/CH₄ for membranes

的优异气体分离特性以及化学稳定性的混合基质膜(mixed matrix membranes, MMMs)备受研究者关注^[14~17]。这类膜材料通过在聚合物中掺杂无机填充相或金属有机框架类材料(metal organic frameworks, MOFs)制备而成。与本体聚合物膜相比,混合基质膜优势在于:有显著增强的抗塑化特性(分散相与聚合物的相互作用力抑制了CO₂以及轻烃类气体对聚合物的溶胀塑化效应);填充相种类繁多,选择范围广泛,拓宽了混合基质膜的设计可能性;填充相的性质可控性强,易于实现膜分离性能的优化。因此,基于填充相/聚合物的混合基质膜设计与分离性能研究成为气体分离膜材料研究工作中的重要研究方向,为克服气体高透过和高选择性的矛盾关系和CO₂塑化效应等问题提供了行之有效的思路。

目前,对新型MOFs材料的设计和分离性能研究有很多报道^[18~20],诸多MOFs材料对CO₂均呈现出较强的选择吸附/筛分特性,吸引了众多学者的关注。学者开始采用MOFs作为混合基质膜的分散相。与传统无机填料分子筛、二氧化硅、活性炭等相比,MOFs可设计性强,CO₂吸附容量高,粒径分布均一。此外,这类材料具有部分有机特性,与聚合物的相容性较好。例如,高稳定性的ZIFs、MILs、MOF-74等与不同聚合物掺杂,均制备出了机械性能良好以及MOFs分散均匀的混合基质膜,其膜的分离性能得到一定程度的改善^[21~23]。

众所周知,制备兼具高通量以及高气体选择性的膜材料是实现高效气体分离的关键。相关研究结果表

明通过加入MOFs等第二相材料后,混合基质膜材料的渗透系数和气体分离选择性难以同时改善。气体渗透系数和分离选择性无法同步调控的微观结构层面的主要原因是:(1) MOFs纳米颗粒未实现有效分散,形成团聚体,使渗透系数下降,选择性维持不变;(2) 两相界面存在无选择性的缺陷结构,膜的渗透性显著提高,而丧失了分离选择性;(3) MOFs孔道堵塞,聚合物链段僵化,气体渗透阻力增大,导致渗透性下降,此时选择性会有所增大。这些因素均会造成膜分离性能的下降(图1)。理想的混合基质膜应呈现出两相界面处接触良好、两相间作用力适宜、无孔道堵塞的完美结构。过去的研究结果表明当MOFs负载量增大时,大多数膜出现了颗粒团聚、无选择性界面缺陷结构等共性问题,导致分离性能显著下降。因此,改善MOFs的分散度,对混合基质膜的界面结构进行有效调控,实现膜材料的渗透系数和选择性的同时提高并突破Robeson上限成为混合基质膜领域的热点研究方向。实现膜性能的突破性提升主要在于从微观角度对两相界面处的结构、相互作用机制以及结构-性能关联性的全面认知,从而提出行之有效的措施对高性能MOFs混合基质膜进行理性设计。

混合基质膜的相关研究成果层出不穷,然而目前对混合基质膜的界面结构认识尚不清晰,膜材料的设计制备也是以经验为主,缺乏定量调控手段。以近几年MOFs/聚合物气体分离膜为研究对象,本综述主要阐述与分析了混合基质膜的界面结构表征和界面结构调控,MOFs、聚合物对膜性能的影响机制和混合基质膜批量化制备的相关研究现状以及关键问题,并提出高性能混合基质膜研发领域相关问题的解决思路,展望了未来的研究方向(图2)。

1 界面结构的理论与实验表征

为了实现混合基质膜界面结构的理性设计,采用模拟手段与先进的结构表征手段,试图建立相界面相互作用机制的理论模型,为膜材料设计提供理论指导。法国的Steunou课题组^[24]和美国的Cohen课题组^[25]通过实验与模拟计算证明,混合基质膜的微观结构与涂膜溶剂类型、超声强度、MOFs的表面特性、聚合物的物理化学性质(链段结构、刚性)密切相关。铸膜液中聚合物分子不能充分覆盖MOFs粒子表面,导致两相接触面减少,从而削弱了两相作用力使混合基质膜出现缺陷结构。尤其是对高MOFs负载量的混合基质膜,MOFs晶体依然团聚明显。Maurin课题组^[26]结合密度泛函理

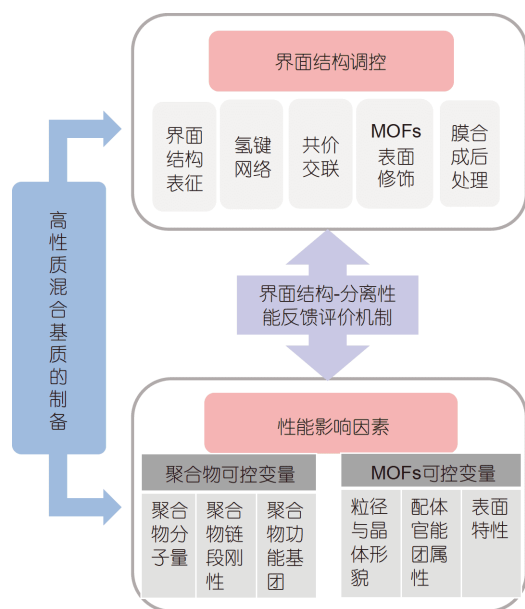


图2 (网络版发表) MOFs/聚合物混合基质膜研究现状概括
Figure 2 (Color online) MOFs/polymer mixed matrix membrane research summary

论,通过计算揭示了ZIF-8/PIM-1复合膜中的相界面微观结构。模拟结果表明两相相互作用力取决于相互作用基团的能量优化距离、PIM-1链段刚性以及锯齿状ZIFs表面形貌。而MOFs的表面柔性、聚合物的多分散性对界面性质的影响较弱。界面处聚合物链段刚性大于体相聚合物,导致界面处总有部分缺陷结构。随后,他们进一步采用模拟手段调研了MOFs表面的缺陷结构对聚合物/MOFs界面形貌的影响^[27]。他们对比了含有缺陷结构的ZIF-8与两种聚合物PIM-1和含乙撑蒽和特勒格碱基元的PIM(PIM-EA-TB)间的相互作用力差异,结果表明,MOFs表面的缺陷对不同体系的界面结构影响较小,而界面的微观结构主要取决于聚合物链段柔性、界面的几何形状。其中ZIF-8/PIM-EA-TB膜界面处相互作用力分布均匀,因此MOFs表面与聚合物充分接触,二者接触面积更大。前人的模拟计算结果一定程度上为研究学者设计新型的混合基质膜提供了指导方向。

近几年,研究人员试图采用多种测试手段对微观界面结构进行深入分析。Gascon课题组^[28]采用聚焦离子束与扫描电子显微镜(FIB-SEM)揭示了纳米尺度上NH₂-MIL-53、聚合物和缺陷空位在混合基质膜中的空间分布情况。FIB-SEM 3D图像更直观地展示了界面两相接触行为,表明MOFs表面的氨基增强两相相互作用力,抑制了缺陷结构的形成。Cohen课题组^[29]以掺杂

UiO-66的聚偏氟乙烯(PVDF)和聚氧化乙烯(PEO)两种混合基质膜作为研究体系,采用固态NMR探测了混合基质膜的界面结构。他们发现柔性聚合物PEO聚合物链段更容易扩散进入UiO-66的孔道,而PVDF与UiO-66有较弱的相互作用力。

模拟手段与实验数据相结合有助于研究人员从分子角度阐明两相界面相互作用机制,从而实现混合基质膜的理性设计。随着测试手段的技术更迭,对两相界面微观尺度和介观尺度结构的精准表征非常必要,追踪界面处微观结构的变化进而采用适宜的调控手段,是实现混合基质膜理性设计的关键。除此之外,利用热力学理论定量揭示两相界面的微观作用机制,阐明膜结构与性能的调控机制,构建聚合物-MOFs界面相互作用热力学模型,有望为介观尺度界面结构调控提供理论指导。

2 MOFs/聚合物膜界面结构调控

诸多研究表明,仅凭经验借助于单一的物理手段比如超声、物理共混等对于混合基质膜材料分离性能的改善有很大局限性。为了实现混合基质膜性能的突破性提升,关键在于深刻认识膜材料的界面结构,研究调控两相相互作用力的有效方法,实现膜材料界面结构的精准调控。利用功能化MOFs中官能团的化学特性,通过原位聚合、热/光交联等手段使聚合物和MOFs构建氢键网络、共价交联、配位络合,可显著增强混合基质膜的两相亲和力,抑制膜材料中微观尺度缺陷结构的形成,从而改善膜材料的气体分离性能。本节主要阐述了近几年在混合基质膜界面结构设计及调控方面的科研工作,表S1总结了不同方法制备的典型混合基质膜的CO₂/CH₄分离性能。

2.1 构筑氢键

针对混合基质膜中普遍存在的界面缺陷问题,研究人员提出了多种解决方案,通过聚合物和MOFs中的极性官能团构筑氢键是最为常见并较为有效的方法。人们采用合适的配体或者配体交换的方法在MOFs引入氨基(-NH₂)、羟基(-OH)、硝基(-NO₂)和磺酸基(-SO₃H)等有机官能团,有效利用这些官能团形成氢键的能力从而增强混合基质膜的两相亲和力,同时这些基团能优先选择吸附特定气体分子(如CO₂分子)从而提高气体选择性。

诸多报道中采用NH₂-ZIF-7、NH₂-MIL-53和NH₂-

UiO-66等氨基化MOFs制备混合基质膜。李砚硕课题组^[30]制备了掺杂氨基化双配体ZIF-7的交联聚环氧乙烷混合基质膜,氨基化ZIF-7中的金属中心与聚合物的醚键发生络合,发挥了增强两相相容性的作用。此外,2-氨基苯并咪唑的引入使ZIF-7的孔径和CO₂吸附容量增大,促使混合基质膜分离性能的提高。

Khdhayyer等人^[31]将UiO-66、UiO-66-NH₂、UiO-66-(COOH)₂嵌入到微孔聚合物PIM-1中制备混合基质膜并用于CO₂/CH₄分离。UiO-66和UiO-66-(COOH)₂混合基质膜的渗透系数随MOFs负载量的增加而增加,而CO₂/CH₄选择性仅略有下降;UiO-66-NH₂可在保持选择性的同时提高渗透性。Ma等人^[32]成功地开发了一种基于超微孔ZIF-8和二羟基官能化自具微孔聚酰亚胺(PIM-6FDA-OH)的高性能、抗塑化混合基质膜用于分离C₃H₆/C₃H₈。FTIR和XPS光谱结果表明,聚酰亚胺上的-OH和ZIF-8上的含N咪唑结构之间通过氢键产生强相互作用,形成了无缺陷的高性能混合基质膜。纯C₃H₆渗透系数最高可达38 Barrer, C₃H₆/C₃H₈理想选择性为43。在C₃H₆/C₃H₈混合气分离中该混合基质膜展现了优异的分选性能和抗塑化能力。2019年,樊燕芳与李南文课题组^[21]将具有V型立体结构的特勒格碱(Tröger base, TB)聚合物与NH₂-MIL-53(Al)共混制备了CO₂分离膜

(图3)。TB的C-N基团与NH₂-MIL-53(Al)形成氢键,促使膜材料的抗CO₂塑化性能有所改善, NH₂-MIL-53的优异CO₂选择吸附特性促使膜的CO₂溶解度系数比纯膜提高1倍。

2019年, Urban课题组^[33,34]利用-OH、-NH₂与含有-COOH基团的聚合物形成氢键的特点,采用含有-COOH基团的6FDA-DAM-DABA(6FDA=六氟二酐, DAM=2,4,6-三甲基-1,3-二氨基苯, DABA=3,5-二氨基苯甲酸)共聚酰亚胺作为聚合物基质与UiO-66-NH₂物理共混制备了高性能混合基质膜。如图4所示,聚合物中的-COOH基和-C=O结构与UiO-66-NH₂形成氢键,使得MOFs的掺杂量高达55wt%,所得膜材料具有良好的机械强度。高MOFs负载量赋予了该膜显著提高的渗透性,而氢键的生成使膜中缺陷减少,选择性依然可以保持不变。他们随后利用相同的思路,将UiO-66-(OH)₂与同一种聚合物6FDA-DAM-DABA掺杂, -OH与-COOH构筑氢键提高了膜的分离性能,并超越了Robeson上限,但是渗透性远低于掺杂UiO-66-NH₂的混合基质膜,选择性略有提升。他们的工作表明UiO-66配体中官能团的类型在调控其与聚合物两相相互作用力的同时,使所得混合基质膜的分离性能也发生变化。这主要是因为同一类型MOFs的比表面积、孔隙率、粒径等结

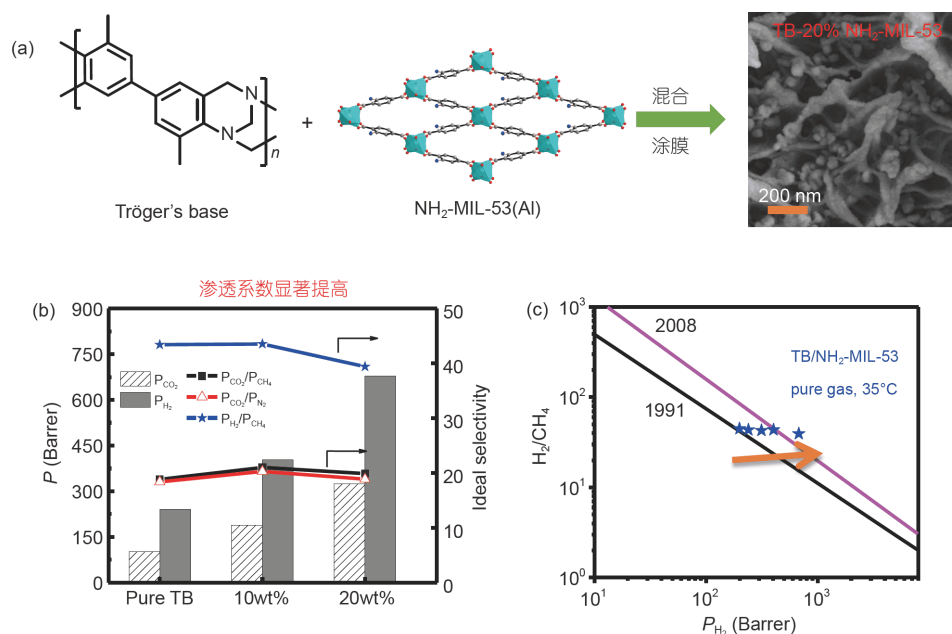


图3 (网络版彩色)TB/NH₂-MIL-53的合成及结构示意图(a)、TB/NH₂-MIL-53的气体分离性能(b),以及气体分离性能与Robeson上限的比较(c)^[21]

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of synthesis and structure of TB/NH₂-MIL-53 (a), gas separation performance of TB/NH₂-MIL-53 (b), and comparison of gas separation performance and Robeson upper limit (c)

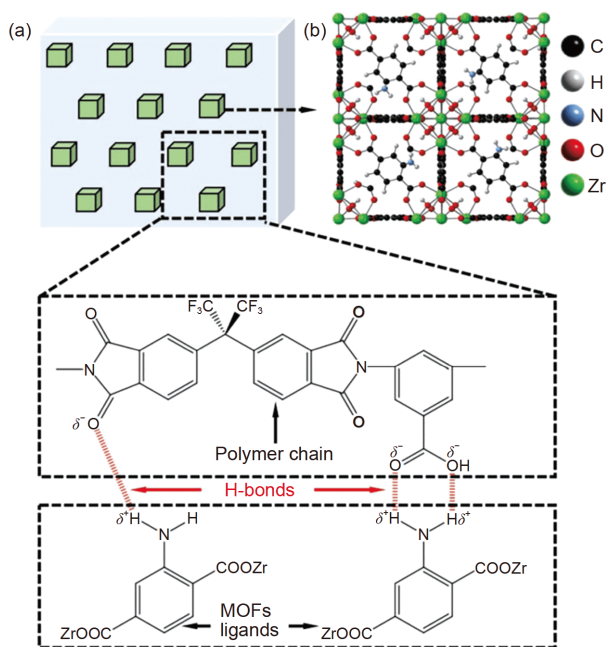


图4 (网络版彩色)6FDA-DAM-DABA/ NH_2 -UiO-66混合基质膜界面相互作用力微观示意图(a)和 NH_2 -UiO-66颗粒的分子结构图(b)^[33]
Figure 4 (Color online) 6FDA-DAM-DABA/ NH_2 -UiO-66 interfacial interaction schematic diagram (a) and molecular structure of NH_2 -UiO-66 particles (b)^[33]

构参数与配体的官能团密切相关, 这些因素均会影响膜的综合性能。

2.2 共价交联

为了尽可能避免无气体选择性界面缺陷的形成, 通常选取纳米尺度的MOFs与聚合物共混增大两相接触面, 并通过MOFs表面修饰、聚合物包覆等手段实现两相界面交联, 期望提高两相界面亲和力^[13,35,36]。例如, 哈尔滨工业大学的邵路课题组^[37]通过合成后改性对 NH_2 -UiO-66的表面进行修饰引入异丙基基团, 在紫外光照射下该基团与丙烯酸甲酯封端的聚环氧乙烷发生交联反应, 使界面形貌得到显著改善。与未交联的杂化膜相比, 交联后膜材料的 CO_2 渗透系数增大1.3倍而 CO_2/CH_4 选择性保持不变。加拿大的Serge课题组^[38]在 NH_2 -UiO-66分散液中进行PIM-1的原位聚合, NH_2 -UiO-66表面的氨基与聚合物单体发生反应, 在两相界面处产生共价交联, 实现MOFs表面的低聚物涂层包覆, 显著增强两相界面亲和力。所制备的杂化膜老化现象得到明显抑制, 渗透系数和选择性同时提高。

邹小勤课题组^[39]在UiO-66与PIM-1界面处构筑了气体扩散通道, 先将UiO-66- NH_2 部分酰胺化处理生成

UiO-66-CN(酰胺化反应将 NH_2 取代为-CN), 然后将其掺入具有良好成膜性和高孔隙率的PIM-1中制备原始混合基质膜(UiO-66-CN/PIM-1)。原始膜经过额外的热处理后形成UiO-66-CN@sPIM-1。经过热处理, 一方面sPIM-1(热处理后的PIM-1膜)链段僵化, 形成大量聚合物空隙; 另一方面, sPIM-1链与UiO-66-CN纳米晶体以共价键结合, 从而增强了二者之间的相互作用, 极大地抑制了界面缺陷。由于UiO-66-CN本身出色的 CO_2 吸附能力及热处理后大量聚合物空隙的形成, UiO-66-CN@sPIM-1膜 CO_2 渗透系数显著提高, CO_2 纯气渗透性可达16121 Barrer, CO_2/N_2 理想选择性为27。

Kertik等人^[40]利用氧化交联, 制备了高性能Matrimid®/ZIF-8混合基质膜。他们在350°C空气中对膜进行热处理, 聚合物基体与ZIF-8之间发生氧化交联, 增强了填料与聚合物之间的相容性, 有效消除了MOFs与聚合物界面缺陷。在高达40 bar(1 bar=10⁵ Pa)的压力下, 混合基质膜仍具有较高的稳定性和抗塑化能力。混合基质膜对 CO_2/CH_4 的选择性达到了134, 超过了2008 Robeson上限。除了热/紫外交联, 采用化学交联剂如均苯三甲酰氯^[41]、二胺^[42,43]等也可以实现膜材料的共价交联。Yu等人^[41]借助于化学交联剂均苯三甲酰氯在聚酰胺/ NH_2 -ZIF-8复合薄膜中进行共价交联, 聚酰胺与 NH_2 -ZIF-8之间形成共价键, 显著提高了两相相容性。

综上所述, 混合基质膜中共价交联反应一方面基于聚合物在外界光照、加热或者交联剂的作用下发生化学反应来进行; 另一方面利用MOFs表面的官能团如-CN、 NH_2 的反应活性, 使MOFs与聚合物单体或者聚合物链段发生反应构建共价键。这些方法的适用范围较窄, 大多数研究集中于ZIFs、UiO-66相关混合基质膜的制备。这是由于ZIFs、UiO-66系列的MOFs具有优异结构稳定性, 发生交联反应后, 它们依然可以保持完整的形貌与孔道结构, 在混合基质膜的分离过程中发挥重要作用。相比于化学交联, 光照氧化交联和热氧化交联反应简单易行, 值得持续关注。

2.3 其他调控手段

除了构筑氢键和共价键来调控分子间作用力, MOFs表面修饰也可以显著增强两相界面相互作用力。贺高红课题组^[44]采用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺([bmim][Tf₂N])增强Pebax/ZIF-8相界面, 促使 CO_2 渗透系数和 CO_2/N_2 选择性同时提高, 膜的机械性能也有所提升, 这使得提高MOFs负载量成为可能。

靳建课题组^[45]利用聚多巴胺对ZIF-8进行表面包覆,随后与含有刚性TB基团的聚酰亚胺(TBDA2-6FDA-PI)进行混合,所得混合基质膜表现出优异的两相相容性。这主要归功于聚多巴胺表面丰富的含N基团与TB官能团形成氢键网络,从而增强了两相作用力。

樊燕芳与李南文课题组^[46]将一种含咪唑结构的6FDA型聚酰亚胺(6FDA-BI)与ZIF-8混合制备混合基质膜,随后用不同 Zn^{2+} 浓度的溶液对该膜进行改性,进一步提高其 H_2/CH_4 及 CO_2/CH_4 气体分离能力(图5)。ZIF-8与聚合物之间共有的咪唑结构使二者具有良好的相容性,当ZIF-8含量为20wt%时,混合基质膜的 H_2 和 CO_2 渗透系数分别为78.5和20.3 Barrer, H_2/CH_4 和 CO_2/CH_4 选择性分别为224和58。改性处理后,由于 Zn^{2+} 与咪唑结构中的C-N发生配位形成配位交联网络,因此ZIF-8与聚合物之间的相互作用力增强,混合基质膜的热稳定性及气体分离性能提高。该结果表明金属-N络合物的形成可以增强界面相互作用,对提高混合基质膜气体分离性能有重要作用。

一些新型膜制备技术也是混合基质膜界面结构调控的有效手段。北京工业大学李建荣课题组^[47]报道了一种新型配位驱动原位自组合的策略来制备MOFs基杂化膜。 Zn^{2+} 与聚合物基底配位后,浸入到配体与聚苯乙烯磺酸钠的混合溶液中,基底表面原位生成了ZIF-8,并均匀分散于聚苯乙烯磺酸钠连续相中,随后重复上述步骤,层层组装合成不同厚度、ZIF-8分散均匀、具有良好相容性的杂化膜。

黄爱生课题组^[48]采用float casting涂膜法(图6),制备出了掺杂片状ZIF-7具有双连续结构的混合基质膜。

与传统的混合基质膜结构不同(纳米填充相包裹在聚合物连续相中),这类膜中水平取向的ZIF-7为连续相,聚酰亚胺充当胶水的作用填充于ZIF-7缝隙中,制备了ZIF-7贯穿膜,气体直接透过ZIF-7,而聚合物发挥修复ZIF-7纳米片间缺陷结构的作用。

3 MOFs/聚合物膜性能的影响因素

为了实现混合基质膜性能的提升,除了借助物理化学手段实现两相官能团之间产生共价键、氢键的形式对MOFs和聚合物的两相界面进行直接改性,从基础研究层面系统考察MOFs和聚合物本征性能与混合基质膜的关联机制至关重要。诸多工作选取一系列不同官能团、形貌以及孔道结构的MOFs制备混合基质膜,研究了MOFs结构和形貌以及聚合物的本征性能对混合基质膜微观结构的影响规律。本部分主要综述MOFs形貌、自身性质以及聚合物特性对膜性能影响的相关研究。

3.1 MOFs性质对混合基质膜性能的影响

MOFs具有形貌多样化和粒径可控的特征,前人实验结果已经证实了MOFs的形貌对膜性能影响很大,调节其形貌是一项改善膜性能的有效途径。例如,纳米多孔片状MOFs材料具有高纵横比,二维纳米片MOFs与聚合物掺杂产生了高度曲折的气体运输路径,增大较大气体分子的扩散阻力,而小分子依然可以快速扩散,最终提高了膜的分离选择性,被认为是开发高性能混合基质膜的良好填充剂^[49-51]。Rodenas等人^[49]分别将三维块状CuBDC(立方体型MOF晶体,粒径为2~10 μm)和

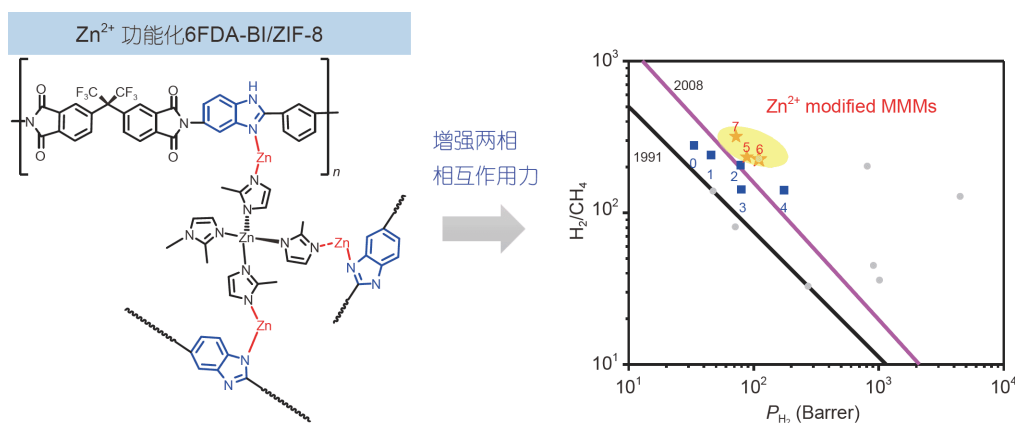


图5 (网络版彩色) Zn^{2+} 功能化混合基质膜6FDA-BI/ZIF-8示意图^[46]

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of Zn^{2+} functionalized 6FDA-BI/ZIF-8^[46]

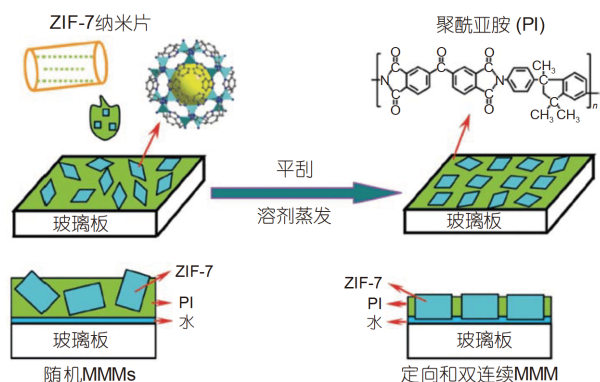


图6 (网络版彩色)定向掺杂片状ZIF-7混合基质膜的制备工艺示意图^[48]

Figure 6 (Color online) Oriented ZIF-7 nanosheets based mixed matrix membrane fabrication process^[48]

纳米片CuBDC(方形薄片的横向尺寸为 $0.5\sim 4\ \mu\text{m}$,厚度为 $5\sim 25\ \text{nm}$)掺入聚酰亚胺(PI)中制备混合基质膜用于 CO_2/CH_4 分离.与纯膜相比,块状CuBDC晶体的掺杂使混合基质膜 CO_2/CH_4 选择性降低,而纳米片型ns-CuBDC@PI混合基质膜的分离选择性比聚合物膜高 $30\%\sim 80\%$. Gascon课题组^[52]考察了不同形貌的 $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ 对6FDA-DAM基混合基质膜气体分离性能的影响.结果表明,相比于棒状、针状的 $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ 晶体,掺杂颗粒状 $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ 的膜材料 CO_2 渗透系数最高,约为660 Barrer, CO_2/N_2 选择性为26.可见MOFs材料的形貌直接影响膜的气体分离性能. Deng等人^[53]将叶状二维ZIF-L片状材料掺入杂环TB聚合物中用于 H_2 分离,二维层状结构的ZIF-L在膜中形成的夹层通道对气体分子起到筛分作用.通过对比掺杂不同金属簇配位的Zn-ZIF-L和Co-ZIF-L表明掺杂高含量Co-ZIF-L的混合基质膜的 H_2 渗透性提升更加明显,而这主要是由于不同金属离子对气体的吸附能力差异所造成的.

MOFs材料的气体选择吸附性能与配位金属离子种类密切相关;而MOFs的粒径决定其分散性以及界面相互作用强度,因此MOFs中的配位金属离子类型与粒径也是混合基质膜性能的重要影响因素. MOF-74丰富的开放金属位点赋予其优异的气体选择性,美国加州大学伯克利分校Long课题组^[23,54,55]报道了诸多关于掺杂MOF-74混合基质膜的研究工作.他们先后考察了MOF-74中不同配位金属离子、晶体粒径对MOF-74/聚合物膜分离性能的影响规律.分别将与不同金属离子配位的Co、Ni、Mn、Mg-MOF-74与6FDA-DAM掺杂,结果发现掺杂粒径较小的Co、Ni-MOF-74膜的 $\text{C}_2\text{H}_4/$

C_2H_6 分离性能远优于其掺杂粒径较大的Mn、Mg-MOF-74混合基质膜.这主要是因为Co、Ni-MOF-74对 C_2H_4 的强吸附作用进一步提高了膜的 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 选择性.此外,按照Irving-Williams次序,金属离子配位能力呈以下趋势: $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni}$.配位能力较强的金属离子强化了MOFs与聚合物的相互作用力,减小了相界面缺陷结构,粒径较小的MOFs在聚合物基体中分散更加均匀,能够与聚合物充分接触,形成较强的界面相互作用力.上述因素也有助于强化Co、Ni-MOF-74/聚合物膜的分离性能.

除了MOFs形貌、配位金属簇特性对膜性能的影响,正如2.1部分所述,MOFs的自身特性与有机配体官能团属性息息相关,利用功能化MOFs的表面特性在聚合物和MOFs界面间构筑氢键、共价键等,可以显著改善膜中两相相互作用力,改善膜的分离性能.

3.2 聚合物性质对混合基质膜性能的影响

聚合物连续相的本征渗透性能决定了混合基质膜的渗透性能和选择性,而链段的刚性程度、官能团类型影响界面微观结构和相互作用强弱.研究人员选取不同聚合物与同一类型的MOFs掺杂,通过对比气体分离性能差异分析讨论了聚合物性质对膜性能的影响,试图阐述二者之间的关联机制.

Long课题组^[54]将较多开放金属位点的Mg-MOF-74分别引入玻璃态和橡胶态聚合物体系中,制备出一系列可用于分离 CO_2/N_2 的混合基质膜.研究发现基于玻璃态聚合物膜的 CO_2 渗透系数从650 Barrer增大到850 Barrer, CO_2/N_2 选择性基本不变.与前者有所不同,基于橡胶态聚合物膜的气体分离性能未得到有效改善.2018年,Long课题组^[55]考察了聚醚酰亚胺中含醚链段含量对掺杂MOF-74复合膜性能的影响.柔性链段醚键含量的提高,有助于界面缺陷愈合,使得MOFs掺杂量提高至51wt%,膜的机械性能和分离性能也得到提升.这主要得益于聚醚链段的柔软特性,强化了膜的两相相容性.

Askari和Chung^[36]将ZIF-8与几种不同摩尔比的6FDA-Durene:DABA共聚酰亚胺混合制备混合基质膜,并在不同温度下进行了热处理.聚合物中DABA基团在高温下会发生脱羧交联,使膜结构致密化.高DABA摩尔含量的聚合物和较高的退火温度使得相应混合基质膜交联度增大,从而膜的选择性和抗塑化性能得到显著提高.

近几年的工作中,很多学者设计合成刚性、扭曲结构的聚合物作为聚合物基质,与ZIFs、MILs等掺杂制备混合基质膜。Zhang等人^[56]设计了一类含有三蝶烯结构单元的聚酰亚胺材料,他们采用这类聚酰亚胺作为聚合物基质制备了掺杂ZIF-90的混合基质膜。三蝶烯部分不仅有效破坏聚合物链组装,使微孔结构能够快速传质,而且三蝶烯单元固有的内部自由体积引入了超细微孔,提高膜的分离性能。结果表明,三蝶烯单元可以与ZIF-90中的有机配体之间形成较强的相互作用力,有效提高纳米颗粒分散性抑制MOFs团聚。所得膜的 H_2 渗透系数提高3倍,而 H_2/CH_4 选择性几乎不变。Lee课题组^[57]将热重排聚合物与ZIF-8混合制备了 H_2 分离膜,选取聚苯并噁唑类热重排聚合物作为聚合物基质,可以充分利用其沙漏状结构特点,提高气体分子的筛分能力。此外,热处理工艺抑制了界面缺陷结构的产生,有效改善了混合基质膜的分离性能。

上述研究表明聚合物基质的结构与特性直接影响了膜分离性能。研究开发高通量、高选择性聚合物基质是制备高性能混合基质膜的关键。通过分子结构设计,制备具有柔性链段、刚性位阻基团的聚合物,并进一步提高MOFs掺杂量,可以大幅度提升混合基质膜的分离性能。

4 混合基质膜的规模化制备

混合基质膜具有优异的可加工性以及气体分离性能,是一类极具应用前景的膜材料,混合基质膜的规模化制备是实现其从实验室向工业转化的前提条件。中

空纤维构型的膜组件装填密度大,占地面积小,可承受的跨膜压差高达7 MPa,是工业上常用的气体分离膜组件。相比于纯MOFs膜,混合基质膜克服了其脆性高、难以放大的缺点,具有与聚合物膜相似的加工特性,对现有的商业化聚合物纺丝设备稍作改进即可能实现中空纤维杂化膜的批量制备^[58]。

目前,有少量研究借鉴聚合物中空纤维膜的纺丝技术,将实验室研发的均质混合基质膜制备成非对称双层中空纤维膜材料^[59](图7),应用于 CO_2 分离、 H_2 回收以及轻烃体系分离。Liu课题组^[60]制备了基于 Cu_3BTC_2 /聚酰亚胺的中空纤维杂化膜。 H_2 渗透系数和选择性随着 Cu_3BTC_2 含量增大而增大。Koros课题组^[61]选用Ultem 1000聚醚酰亚胺为聚合物,ZIF-8为填充材料,制备了含有ZIF-8的双层中空纤维膜用于 CO_2/N_2 分离。当选择层中的ZIF-8含量为13wt%,在 $35^\circ C$ 和2 bar下,该膜的 CO_2 渗透通量从14 GPU增大到26 GPU, CO_2/N_2 选择性从30增大到36。Chung课题组^[62]将ZIF-8掺杂到聚苯并咪唑聚合物中制得无缺陷的双层中空纤维膜材料,在 $180^\circ C$ 下,膜的 H_2 渗透通量约为64.5 GPU, H_2/CO_2 的选择性为12.3。上述工作为MOFs/聚合物杂化膜向中空纤维形态的发展提供了良好的起点,然而这些膜的MOFs负载量均低于20wt%。随后,Koros课题组^[59]将6FDA-DAM/ZIF-8制备成一系列不同ZIF-8负载量的中空纤维膜,对该膜的缺陷结构进行后续的涂层修复后,中空纤维膜表现出与平板混合基质膜相似的气体分离性能。值得一提的是,ZIF-8的负载量可以达到30wt%,此时膜的 C_3H_6 渗透通量为0.27 GPU, C_3H_6/C_3H_8 选择性

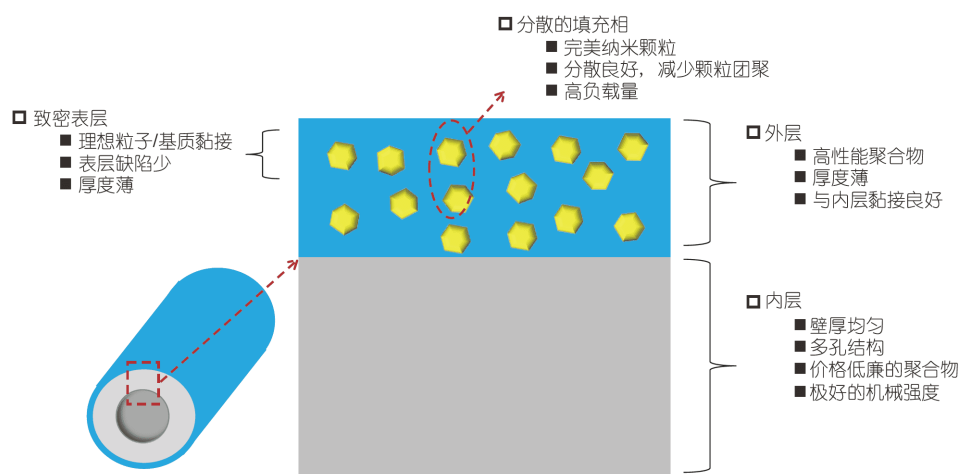


图7 (网络版彩色)混合基质中空纤维膜的结构示意图^[59]

Figure 7 (Color online) Structural illustration of dual-layer mixed matrix hollow fiber membranes^[59]

为27.5.

2020年, Jeong课题组^[63]借鉴早先开发的聚合物改性促使原位MOFs生成以构筑杂化膜的研究思路, 将纯6FDA-DAM中空纤维膜转化成了无缺陷6FDA-DAM/ZIF-8杂化膜. 该工艺将膜的纺丝步骤与混合基质膜中MOFs掺杂步骤分步进行. 首先制备纯聚合物中空纤维, 其次MOFs在金属离子改性后的聚合物中空纤维膜中原位生成, 这种设计思路更容易实现无缺陷中空纤维杂化膜的制备. 所得膜的分离性能与Koros课题组^[59]开发的修复后的6FDA-DAM/ZIF-8膜性能相当.

由此可见, 将混合基质膜升级至适合工业应用的中空纤维膜的相关工作仍处于初步探索阶段, 目前大多数有关高性能MOFs混合基质膜的研究依然是针对自支撑平板膜展开. 如何将更多的平板式高性能混合基质膜制备成无缺陷非对称中空纤维膜是需重点关注的研究方向. 此外, 在实际工业应用中使用完全干燥的原料气在经济上不可行, 而混合基质膜中MOFs普遍存在水稳定性差、成本高的问题, 开发结构稳定、绿色环保、低成本、可规模化制备的MOFs填充材料也是要攻克的主要难题.

5 展望

膜分离技术作为一项节能型高效分离技术是实现化工、能源、环境领域节能减排的重要途径. 已商业化应用的聚合物膜材料往往难以突破渗透系数和选择性的相互制约关系, 为了突破Trade-off效应, 将聚合物与多孔纳米颗粒掺杂, 所得混合基质膜的气体分离性能得到显著提升. 自从MOFs材料的出现, 基于MOFs的混合基质膜再次激发了人们的研究兴趣. 纵观近10年混合基质膜相关研究成果, 人们对混合基质膜材料的制备工艺、微观结构以及构效关系有了较为深入的认知与阐述, 在基础研究方面, 学者致力于考察MOFs特性(形貌、配位金属、官能团等)、聚合物的结构对混合基质膜性能的影响机制, 深入分析膜材料的构效关

系, 进行膜材料的理性设计; 在膜材料制备方面, 采用各种物理、化学手段调控两相界面相互作用力, 对膜材料的界面结构进行优化, 改善MOFs的分散性, 抑制缺陷结构的形成, 从而达到膜分离性能的大幅度提升.

自2019年以来, 针对膜中缺陷结构调控方面的技术难题, 采用了一系列具有特殊官能团、特殊形貌的MOFs设计混合基质膜, 一方面利用MOFs表面官能团的反应活性, 在光照、热处理的作用下, 通过原位共聚、界面共聚法实现MOFs与聚合物间共价键的构筑; 另一方面, 选取二维MOFs纳米材料作为填充材料, 保证聚合物与填充材料的界面充分接触, 构筑分子筛分孔道, 抑制缺陷结构形成. 还有研究设计制备兼具柔性链段与刚性链段的共聚物作为聚合物基质, 旨在提高膜的综合性能. 随着结构调控手段升级, 混合基质膜中两相分离性能匹配度提高, 混合基质膜不仅局限于常规CO₂分离和H₂回收, 混合基质膜对物理化学特性差异较小的C₂H₄/C₂H₆和C₃H₆/C₃H₈体系分离逐渐呈现出令人满意的分离性能.

然而, 为了实现膜的规模化制备和工业应用, 混合基质膜的发展依然面临着诸多问题与挑战: (1) 研发新型高通量、高选择性聚合物基质是开发高性能混合基质膜的关键. (2) 结合微观尺度的界面结构表征与分子模拟的手段, 构建混合基质膜相界面相互作用力的模型, 描述其复杂的相互作用至关重要. (3) 亟须建立描述两相的本征性质、界面结构与膜分离性能关联性的理论模型, 指导膜材料的理性设计. (4) 目前混合基质膜的性能评估大部分是在短期、常温、低压下进行, 大多数工作缺乏膜的长期稳定性评价, 界面的化学结构与膜材料抗CO₂塑化能力的关联机制尚不清晰. (5) 阐明交联反应机理, 明晰膜内的微观结构变化有助于设计新型高性能混合基质膜; 气体在界面处的传递行为尚未明确, 需要深入研究. (6) 将平板式高性能混合基质膜转化成无缺陷非对称中空纤维膜, 实现高MOFs负载量中空纤维杂化膜的批量制备.

参考文献

- 1 Chuah C Y, Goh K, Yang Y, et al. Harnessing filler materials for enhancing biogas separation membranes. *Chem Rev*, 2018, 118: 8655–8769
- 2 Koros W J, Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes. *Nat Mater*, 2017, 16: 289–297
- 3 Cui X, Chen K, Xing H, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science*, 2016, 353: 141–144
- 4 Bao Z, Chang G, Xing H, et al. Potential of microporous metal-organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3612–3641

- 5 Ma X, Kumar P, Mittal N, et al. Zeolitic imidazolate framework membranes made by ligand-induced permselectivation. *Science*, 2018, 361: 1008–1011
- 6 Wilcox J, Haghighpanah R, Rupp E C, et al. Advancing adsorption and membrane separation processes for the gigaton carbon capture challenge. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2014, 5: 479–505
- 7 Merkel T C, Lin H, Wei X, et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J Membr Sci*, 2010, 359: 126–139
- 8 Zimmerman C M, Singh A, Koros W J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *J Membr Sci*, 1997, 137: 145–154
- 9 Cheng Y, Zhai L, Ying Y, et al. Highly efficient CO₂ capture by mixed matrix membranes containing three-dimensional covalent organic framework fillers. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4549–4560
- 10 Zhao S, Liao J, Li D, et al. Blending of compatible polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) with Tröger's Base polymer for gas separation membranes. *J Membr Sci*, 2018, 566: 77–86
- 11 McKeown N B, Budd P M, Msayib K J, et al. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Bridging the void between microporous and polymeric materials. *Chem Eur J*, 2005, 11: 2610–2620
- 12 Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J Membr Sci*, 1991, 62: 165–185
- 13 Robeson L M. The upper bound revisited. *J Membr Sci*, 2008, 320: 390–400
- 14 Moore T T, Koros W J. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *J Mol Struct*, 2005, 739: 87–98
- 15 Chung T S, Jiang L Y, Li Y, et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 483–507
- 16 Vu D Q, Koros W J, Miller S J. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves. *J Membr Sci*, 2003, 211: 311–334
- 17 Liu G, Chernikova V, Liu Y, et al. Mixed matrix formulations with MOF molecular sieving for key energy-intensive separations. *Nat Mater*, 2018, 17: 283–289
- 18 Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402: 276–279
- 19 Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 2003, 423: 705–714
- 20 Deng H, Grunder S, Cordova K E, et al. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks. *Science*, 2012, 336: 1018–1023
- 21 Fan Y, Li C, Zhang X, et al. Tröger's base mixed matrix membranes for gas separation incorporating NH₂-MIL-53(Al) nanocrystals. *J Membr Sci*, 2019, 573: 359–369
- 22 Zhang C, Dai Y, Johnson J R, et al. High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. *J Membr Sci*, 2012, 389: 34–42
- 23 Bachman J E, Smith Z P, Li T, et al. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal-organic framework nanocrystals. *Nat Mater*, 2016, 15: 845–849
- 24 Benzaqui M, Semino R, Menguy N, et al. Toward an understanding of the microstructure and interfacial properties of PIMs/ZIF-8 mixed matrix membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27311–27321
- 25 Semino R, Moreton J C, Ramsahye N A, et al. Understanding the origins of metal-organic framework/polymer compatibility. *Chem Sci*, 2018, 9: 315–324
- 26 Semino R, Ramsahye N A, Ghoufi A, et al. Microscopic model of the metal-organic framework/polymer interface: A first step toward understanding the compatibility in mixed matrix membranes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 809–819
- 27 Semino R, Ramsahye N A, Ghoufi A, et al. Role of MOF surface defects on the microscopic structure of MOF/polymer interfaces: A computational study of the ZIF-8/PIMs systems. *Microporous Mesoporous Mat*, 2017, 254: 184–191
- 28 Rodenas T, van Dalen M, García-Pérez E, et al. Visualizing MOF mixed matrix membranes at the nanoscale: Towards structure-performance relationships in CO₂/CH₄ separation over NH₂-MIL-53(Al)@PI. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 249–256
- 29 Duan P, Moreton J C, Tavares S R, et al. Polymer infiltration into metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes detected *in situ* by NMR. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7589–7595
- 30 Xiang L, Sheng L, Wang C, et al. Amino-functionalized ZIF-7 nanocrystals: Improved intrinsic separation ability and interfacial compatibility in mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606999
- 31 Khdayyer M R, Esposito E, Fuoco A, et al. Mixed matrix membranes based on UiO-66 MOFs in the polymer of intrinsic microporosity PIM-1. *Sep Purif Technol*, 2017, 173: 304–313
- 32 Ma X, Swaidan R J, Wang Y, et al. Highly compatible hydroxyl-functionalized microporous polyimide-ZIF-8 mixed matrix membranes for energy efficient propylene/propane separation. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 3541–3547
- 33 Ma C, Urban J J. Hydrogen-bonded polyimide/metal-organic framework hybrid membranes for ultrafast separations of multiple gas pairs. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903243

- 34 Ma C, Urban J J. Enhanced CO₂ capture and hydrogen purification by hydroxy metal-organic framework/polyimide mixed matrix membranes. *ChemSusChem*, 2019, 12: 4405–4411
- 35 Molavi H, Shojaei A. Mixed-matrix composite membranes based on UiO-66-derived MOFs for CO₂ separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 9448–9461
- 36 Askari M, Chung T S. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes. *J Membr Sci*, 2013, 444: 173–183
- 37 Jiang X, Li S, He S, et al. Interface manipulation of CO₂-philic composite membranes containing designed UiO-66 derivatives towards highly efficient CO₂ capture. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 15064–15073
- 38 Tien-Binh N, Rodrigue D, Kaliaguine S. *In-situ* cross interface linking of PIM-1 polymer and UiO-66-NH₂ for outstanding gas separation and physical aging control. *J Membr Sci*, 2018, 548: 429–438
- 39 Yu G, Zou X, Sun L, et al. Constructing connected paths between UiO-66 and PIM-1 to improve membrane CO₂ separation with crystal-like gas selectivity. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806853
- 40 Kertik A, Wee L H, Pfannmöller M, et al. Highly selective gas separation membrane using in situ amorphised metal-organic frameworks. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2342–2351
- 41 Yu S, Li S, Huang S, et al. Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin film nanocomposite membranes for gas separation. *J Membr Sci*, 2017, 540: 155–164
- 42 Kuiper S, Embrechts A, Every H A, et al. Matrimid aerogels by temperature-controlled, solution-based crosslinking. *Macromol Mater Eng*, 2013, 298: 868–875
- 43 Powell C E, Duthie X J, Kentish S E, et al. Reversible diamine cross-linking of polyimide membranes. *J Membr Sci*, 2007, 291: 199–209
- 44 Li H, Tuo L, Yang K, et al. Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO₂ selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid. *J Membr Sci*, 2016, 511: 130–142
- 45 Wang Z, Wang D, Zhang S, et al. Interfacial design of mixed matrix membranes for improved gas separation performance. *Adv Mater*, 2016, 28: 3399–3405
- 46 Fan Y, Yu H, Xu S, et al. Zn(II)-modified imidazole containing polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separations. *J Membr Sci*, 2020, 597: 117775
- 47 Zhang R, Ji S, Wang N, et al. Coordination-driven *in situ* self-assembly strategy for the preparation of metal-organic framework hybrid membranes. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9775–9779
- 48 Ma X, Wu X, Caro J, et al. Polymer composite membrane with penetrating ZIF-7 sheets displays high hydrogen permselectivity. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16156–16160
- 49 Rodenas T, Luz I, Prieto G, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nat Mater*, 2015, 14: 48–55
- 50 Shete M, Kumar P, Bachman J E, et al. On the direct synthesis of Cu(BDC) MOF nanosheets and their performance in mixed matrix membranes. *J Membr Sci*, 2018, 549: 312–320
- 51 Yang Y, Goh K, Wang R, et al. High-performance nanocomposite membranes realized by efficient molecular sieving with CuBDC nanosheets. *Chem Commun*, 2017, 53: 4254–4257
- 52 Sabetghadam A, Seoane B, Keskin D, et al. Metal organic framework crystals in mixed-matrix membranes: Impact of the filler morphology on the gas separation performance. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3154–3163
- 53 Deng J, Dai Z, Deng L. H₂-selective Troger's base polymer based mixed matrix membranes enhanced by 2D MOFs. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118262
- 54 Bae T H, Long J R. CO₂/N₂ separations with mixed-matrix membranes containing Mg₂(dobdc) nanocrystals. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3565–3569
- 55 Smith Z P, Bachman J E, Li T, et al. Increasing M₂(dobdc) loading in selective mixed-matrix membranes: A rubber toughening approach. *Chem Mater*, 2018, 30: 1484–1495
- 56 Zhang Q, Luo S, Weidman J R, et al. Preparation and gas separation performance of mixed-matrix membranes based on triptycene-containing polyimide and zeolite imidazole framework (ZIF-90). *Polymer*, 2017, 131: 209–216
- 57 Kim J S, Moon S J, Wang H H, et al. Mixed matrix membranes with a thermally rearranged polymer and ZIF-8 for hydrogen separation. *J Membr Sci*, 2019, 582: 381–390
- 58 Keskin S, Sholl D S. Selecting metal organic frameworks as enabling materials in mixed matrix membranes for high efficiency natural gas purification. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 343–351
- 59 Zhang C, Zhang K, Xu L, et al. Highly scalable ZIF-based mixed-matrix hollow fiber membranes for advanced hydrocarbon separations. *AIChE J*, 2014, 60: 2625–2635

-
- 60 Hu J, Cai H, Ren H, et al. Mixed-matrix membrane hollow fibers of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF and polyimide for gas separation and adsorption. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 12605–12612
- 61 Dai Y, Johnson J R, Karvan O, et al. Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO_2/N_2 separations. *J Membr Sci*, 2012, 401-402: 76–82
- 62 Yang T, Shi G M, Chung T S. Symmetric and asymmetric zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)/polybenzimidazole (PBI) nanocomposite membranes for hydrogen purification at high temperatures. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1358–1367
- 63 Park S, Jeong H K. Transforming polymer hollow fiber membrane modules to mixed-matrix hollow fiber membrane modules for propylene/propane separation. *J Membr Sci*, 2020, 612: 118429
-

补充材料

表S1 代表性混合基质膜 CO_2/CH_4 气体分离性能总结

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “金属有机框架/聚合物气体分离膜的界面结构设计研究进展”

Interfacial manipulation of MOFs/polymer mixed matrix membranes for gas separations: A review

Yanfang Fan^{1*}, Xueli Wang¹ & Nanwen Li^{2*}

¹ College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

² State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

* Corresponding authors, E-mail: yanfang.fan@cup.edu.cn; linanwen@sxicc.ac.cn

Membrane-based separation technology holds great promise to effectively address separation needs in chemical industries due to advantages in energy efficiency, scalability, and small footprint. Mixed matrix membranes based on polymer/metal organic frameworks (MOFs), which combine the ease of processability of polymer materials with the excellent adsorption characteristics of MOFs, have been widely investigated for gas separations. The preparation of gas separation membrane materials with both high flux and gas selectivity is the key to achieving efficient gas separation. Recent research results show that the permeability coefficient and gas pair selectivity of mixed matrix membrane materials are hardly improved simultaneously by adding second phase materials such as MOFs. When the loading of MOFs increases, most membranes have common problems such as particle agglomeration and non-selective interfacial defective structures, which lead to a significant decrease in separation performance.

To resolve these issues, research scientists are devoted to tailoring the interfacial microstructure of mixed matrix membranes with an aim to exceed the Robeson upper limit. Many novel characterization techniques coupled with simulation studies were carried out to probe the filler dispersion behavior and interfacial structure within membranes in order to provide rules for rationally designing mixed matrix membranes. A variety of approaches have been proposed to finely tune the interfacial interaction by constructing hydrogen bonding and covalent bonding in the membranes. For example, synthesizing functionalized MOFs via mixed-linker or ligand exchange methods provides a good option to enhance interfacial adhesion within membranes. The amino groups, hydroxyl groups and other organic functional groups in MOFs have the capability to create hydrogen bonding. Moreover, these groups can preferentially adsorb specific gas molecules (such as CO₂ molecules) to improve gas selectivity. Some researchers post-functionalized MOFs to graft reactive groups on their surface, incorporating them with cross-linkable polymers. Then the light/heat induced crosslinking reaction occurred within the membrane to seal its defective structure, thereby achieving a substantial improvement in membrane separation performance.

The past publications on mixed matrix membranes in the decade demonstrated that the researchers have much more in-depth understanding and insights on the fabrication process, membrane morphology, and structure-property relationship of mixed matrix membrane materials. With respect to fundamental research, research scientists are committed to investigating the MOFs properties including crystal morphology, coordinated metal ion, functional groups on membrane performance. To yield high performance mixed matrix membranes, highly permeable polymers were rationally designed as the polymer matrix. However, to complement their widespread industrial application, scale-up of hollow fiber mixed matrix membranes needs to be further investigated. The membrane stability in humid gas feeds is required to be improved. It is also of importance to develop stable, cost-effective and scalable MOFs fillers.

With a specific focus on interfacial manipulation of MOFs/polymer mixed matrix membranes for gas separations, this paper mainly reviewed the research progress in the fields of MOFs/polymer-based hybrid matrix membranes for gas separations. It focuses on three aspects: (1) Research progress on optimizing and characterizing the interfacial structure; (2) fundamental understanding of the influences of MOFs and polymers properties on membrane performance; (3) research progress on scale-up of mixed matrix membranes. Finally, the future development direction of mixed matrix membrane materials is proposed in order to provide research ideas for the rational design of high-performance mixed matrix membranes.

gas separation, mixed matrix membrane, metal organic frameworks, interfacial structure design

doi: [10.1360/TB-2020-1208](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1208)