



Metal-Organic  
Framework Membranes

# 金属-有机骨架分离膜

杨维慎 班宇杰/著

---

 科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 金属-有机骨架分离膜

杨维慎 班宇杰 著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

膜分离是一项先进的物质分离技术。膜材料的开发是构筑高效分离膜的核心和基础。金属-有机骨架材料组成丰富、具有多样化的孔道结构,这为膜材料的优化选择提供了广阔的空间。本书依据国内外及作者研究团队在金属-有机骨架分离膜方面的研究进展,从基本原理、实验策略和技术手段等方面深入阐述了金属-有机骨架分离膜的基本类型、制备方法、传质分离机理、表征方法以及应用领域,并展望了金属-有机骨架分离膜的未来发展方向和应用潜力。

本书可供膜分离领域的专业人员以及化学、化工和材料领域的研究人员参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属-有机骨架分离膜/杨维慎, 班宇杰著. —北京: 科学出版社, 2017.9  
ISBN 978-7-03-052039-5

I. ①金… II. ①杨…②班… III. ①金属材料-有机材料-骨架材料-分离膜-研究 IV. ①TQ051.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 048840 号

责任编辑: 张 震 姜 红 / 责任校对: 何艳萍  
责任印制: 张 倩 / 封面设计: 无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 9 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017 年 9 月第一次印刷 印张: 11 3/4

字数: 240 000

定价: 99.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

膜分离是一项先进的物质分离提纯技术，因其具有效率高、能耗小、环境友好等特点，在化工、医药等领域中得到了广泛应用。近年来，以无机多孔晶体材料发展出的分离膜，凭借规整的孔道结构和优良的稳定性，受到国际学术界的广泛关注。膜材料的开发是构筑高效分离膜的核心和基础。金属-有机骨架材料是一类新型的多孔晶体材料，它组成丰富、具有多样化的孔道结构，对特定的气体或液体分子具有选择性吸附的特点，这就为膜材料的优化选择提供了广阔的空间。金属-有机骨架分离膜有望在分子尺度上实现对气体、液体的高效分离。

本书共七章。第1章为金属-有机骨架材料概述，主要阐述金属-有机骨架材料的组成、结构、性质、用途以及材料的孔道工程和选择性吸附等，为金属-有机骨架分离膜材料的优化选择奠定了基础。第2章与第3章为金属-有机骨架多晶膜与金属-有机骨架杂化膜的类型及制备方法，主要从实验策略方面阐述了金属-有机骨架分离膜的制备方法、技术难点以及形成机理。第4章为金属-有机骨架分离膜传质分离机理，主要结合客体分子在膜材料上吸附（溶解）和扩散理论阐述了金属-有机骨架多晶膜和金属-有机骨架混合基质膜的传质机理及分离模型。第5章为金属-有机骨架分离膜及纳米晶粒的表征方法，主要从技术手段方面阐述了金属-有机骨架分离膜及纳米晶粒的结晶结构、化学组成、原子环境、晶粒度、显微结构与微区形貌、热分析、孔道结构、自由体积、渗透分离性能等表征方法。第6章为金属-有机骨架分离膜的应用，主要阐述了金属-有机骨架分离膜在气体分离以及渗透气化或蒸气渗透液体分离领域的应用潜力。第7章为二维超薄金属-有机骨架分离膜，主要阐述了二维超薄金属-有机骨架分离膜的结构特点、制备和应用过程中所涉及的科学与技术难点以及未来发展方向。

近年来，国内外已有不少金属-有机骨架晶体材料的专著出版。将金属-有机骨架晶体材料拓展为分离膜，是其最重要的应用领域之一，但国内外至今未有这

方面的专著问世。本书的出版可填补金属-有机骨架分离膜领域的空白，为膜分离领域的专业人员以及化学、化工和材料领域的研究人员提供一定的参考。

本书涉及领域较广，其中关联到许多复杂的科学问题，加之金属-有机骨架分离膜正处于快速发展当中，膜类型、制备方法及表征手段等日新月异，书中难免存在诸多不足或疏漏，在此恳请广大读者批评指正。

中国科学院大连化学物理研究所 杨维慎 班宇杰  
催化基础国家重点实验室

2017年2月于大连

# 目 录

## 前言

1 金属-有机骨架材料概述 .....	1
1.1 金属-有机骨架材料的组成和结构 .....	1
1.1.1 金属-有机骨架材料的组成 .....	1
1.1.2 金属-有机骨架材料的结构 .....	3
1.2 几种典型的金属-有机骨架材料 .....	4
1.3 金属-有机骨架材料的性质与用途 .....	8
1.3.1 金属-有机骨架材料的性质 .....	8
1.3.2 金属-有机骨架材料的用途 .....	8
1.4 金属-有机骨架材料的孔道工程与选择性吸附 .....	11
1.5 金属-有机骨架材料的设计、合成与功能化 .....	16
1.6 金属-有机骨架材料的计算化学研究 .....	17
参考文献 .....	17
2 金属-有机骨架多晶膜的类型及制备方法 .....	20
2.1 多晶膜的主要类型 .....	20
2.2 支撑型多晶膜的制备 .....	20
2.2.1 原位晶化法 .....	20
2.2.2 二次生长法 .....	25
2.2.3 反向扩散界面生长法 .....	31
2.2.4 层层组合法 .....	33
2.2.5 快速热沉积法 .....	34
2.3 支撑型取向多晶膜的制备 .....	35
2.3.1 取向膜的意义 .....	35
2.3.2 形成机理对制备取向膜的指导 .....	36

2.4	无支撑型多晶膜的制备 .....	40
2.4.1	反向扩散界面生长法 .....	40
2.4.2	二次生长法 .....	41
2.5	多晶膜的后处理过程 .....	41
2.6	多晶膜的后修饰过程 .....	42
	参考文献 .....	42
3	金属-有机骨架杂化膜的类型及制备方法 .....	46
3.1	金属-有机骨架-石墨烯(氧化石墨烯)杂化膜 .....	46
3.2	金属-有机骨架-碳纳米管杂化膜 .....	49
3.3	金属-有机骨架-水滑石杂化膜 .....	49
3.4	金属-有机骨架-沸石分子筛杂化膜 .....	51
3.5	金属-有机骨架与其他骨架材料形成的杂化膜 .....	52
3.6	金属-有机骨架-离子液体杂化膜 .....	53
3.6.1	离子液体的气体溶解性 .....	53
3.6.2	支撑型离子液体膜 .....	55
3.6.3	金属-有机骨架-离子液体杂化膜的类型及制备方法 .....	56
3.7	金属-有机骨架-有机聚合物杂化膜 .....	58
3.7.1	表面生长型杂化膜 .....	59
3.7.2	有机相填充型杂化膜 .....	59
3.7.3	混合基质型杂化膜 .....	59
	参考文献 .....	73
4	金属-有机骨架分离膜传质分离机理 .....	76
4.1	分离膜的基本概念、学术用语及性能参数 .....	76
4.1.1	分离膜的基本概念与学术用语 .....	76
4.1.2	分离膜的性能参数 .....	80
4.2	膜的传质分离过程概述 .....	81
4.2.1	气体传质分离过程 .....	81
4.2.2	渗透气化传质过程 .....	82
4.2.3	蒸气渗透传质过程 .....	82
4.3	多晶膜的传质分离机理 .....	83
4.3.1	吸附-扩散分离模型 .....	83
4.3.2	吸附控制的膜分离过程 .....	86

4.3.3 扩散控制的膜分离过程	89
4.3.4 选择性吸附-分子筛分过程	93
4.4 混合基质膜的传质分离机理	94
4.4.1 聚合物基质的分离机理	94
4.4.2 填充粒子的分离作用	97
4.4.3 两相界面缺陷对分离的影响	102
4.4.4 混合基质膜渗透性预测模型	102
参考文献	105
5 金属-有机骨架分离膜及纳米晶粒的表征方法	107
5.1 X射线衍射结晶结构研究	107
5.1.1 X射线衍射基本原理	107
5.1.2 X射线衍射模式	108
5.1.3 X射线衍射的应用	109
5.2 材料的组成、结构与化学环境研究	111
5.2.1 核磁共振波谱法	111
5.2.2 电感耦合等离子体原子发射光谱	113
5.2.3 红外光谱与拉曼光谱	114
5.2.4 X射线光电子能谱	116
5.2.5 二次离子质谱	118
5.3 动态光散射纳米粒度分析	119
5.3.1 动态光散射基本原理	119
5.3.2 动态光散射的应用	119
5.4 显微结构与微区形貌研究	119
5.4.1 扫描电子显微镜	119
5.4.2 透射电子显微镜	122
5.4.3 原子力显微镜	124
5.5 热分析	125
5.5.1 热分析基本原理	125
5.5.2 热分析的应用	125
5.6 气体吸附与孔道结构分析	126
5.6.1 吸附等温线的测定	127
5.6.2 表面积、孔体积及孔分布的测定	128
5.6.3 吸附热的测定	130





5.6.4	理想吸附选择性的计算	131
5.7	自由体积分析	133
5.8	膜的渗透分离技术	135
5.8.1	气体渗透分离	135
5.8.2	渗透气化分离与蒸气渗透分离	136
	参考文献	137
6	金属-有机骨架分离膜的应用	139
6.1	气体分离	139
6.1.1	几种气体分离方法对比	139
6.1.2	金属-有机骨架分离膜气体分离应用	141
6.2	渗透气化或蒸气渗透液体分离	150
6.2.1	几种液体分离方法对比	150
6.2.2	金属-有机骨架分离膜渗透气化或蒸气渗透液体分离应用	151
6.3	其他分离应用	155
	参考文献	157
7	二维超薄金属-有机骨架分离膜	163
7.1	二维膜材料的分类	163
7.2	二维超薄金属-有机骨架分离膜的结构特点	164
7.3	二维超薄金属-有机骨架分离膜的科学与技术难点	165
7.3.1	纳米片的制备	166
7.3.2	由纳米片组装二维超薄膜	170
7.3.3	二维超薄膜的分离应用	170
7.4	二维超薄金属-有机骨架分离膜的发展方向	170
	参考文献	171
	索引	173

# 1 金属-有机骨架材料概述

金属-有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料是由金属离子或离子簇与有机配体配位连接而成的一类含有孔隙的材料<sup>[1]</sup>, 又被称为多孔配位聚合物 (porous coordination polymers, PCPs), 一些具有结晶性的材料也被称为金属-有机骨架晶体。自 20 世纪 90 年代开始, 关于金属-有机骨架材料合成、表征和应用方面的研究蓬勃发展, 并带动了与之相关的其他新材料、新方法和新过程的探索。目前, 该领域的学术研究依然处于持续增长的繁荣态势<sup>[2]</sup>。

## 1.1 金属-有机骨架材料的组成和结构

金属-有机骨架材料具有丰富的组成和结构<sup>[3]</sup>。按照配位化学理论, 在金属-有机骨架材料中, 金属离子和有机配体是材料的分子构筑单元。金属离子为电子受体, 提供两个或两个以上的空电子轨道; 有机配体是含有两个或两个以上配位原子的多齿配体, 配位原子提供孤电子对, 为电子给体 (授体)。金属离子与有机配体通过配位键连接形成一维、二维或三维配位聚合物, 如图 1.1 所示。金属离子所含空轨道的数目和有机配体的齿数共同决定了配位聚合物的维度<sup>[4]</sup>。金属-有机骨架材料往往是指具有二维或三维网络的配位聚合物。

### 1.1.1 金属-有机骨架材料的组成

#### 1.1.1.1 金属离子

在金属-有机骨架材料中, 金属离子通常为 Zn、Co、Fe、Cr、Ni、Mn 等。近年来, 镧系元素也被证实可以形成金属-有机骨架材料。南开大学程鹏研究组以 Eu、Tb 为金属离子合成出了多金属中心的一维孔道材料, 该晶体在掺入  $Zn^{2+}$  后荧光发射显著增强<sup>[5]</sup>。另外, 碱金属 (如 K、Li 等) 离子和碱土金属 (如 Mg 等) 离子也可用于形成金属-有机骨架材料。例如, Smaldone 等以  $K^+$  为金属中心,  $\gamma$ -环糊精为有机配体, 制备出了可以食用的金属-有机骨架晶体<sup>[6]</sup>。

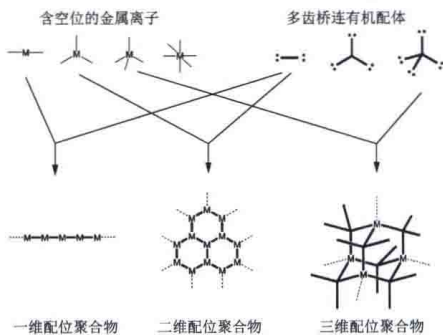


图 1.1 金属离子、有机配体与一维、二维、三维配位聚合物<sup>[4]</sup>

### 1.1.1.2 有机配体

按照配位原子区分，有机配体可分为两种，即含氧配体和含氮配体，两者分别以氧原子和氮原子进行配位。按照化合物区分，通常将有机配体归纳为以下两种类型：

(1) 羧酸类配体。羧酸类配体种类丰富（图 1.2），易于形成组成和结构丰富的金属-有机骨架材料。羧基部分本身易于通过化学反应进行修饰和官能化，这为新材料的衍生提供了更多的可能性<sup>[7]</sup>。

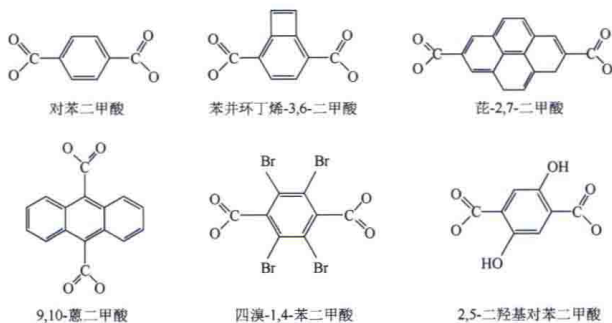


图 1.2 几种典型的羧酸类配体

(2) 氮杂环类配体。常见的氮杂环类配体包括 4,4'-联吡啶、咪唑、邻二氮菲、腺嘌呤等。图 1.3 列举了几种典型的咪唑类配体。值得一提的是,以生物分子腺嘌呤作为有机配体可以合成出一系列生物型金属-有机骨架(Bio-MOFs)材料,其在吸附和分离领域展现出良好的应用前景<sup>[8]</sup>。



图 1.3 几种典型的咪唑类配体

### 1.1.2 金属-有机骨架材料的结构

在描述金属-有机骨架材料的结构时常用到以下专业术语:

(1) 节点 (node)。结构网络中的交点,称为节点。金属离子就是金属-有机骨架网络中的节点。

(2) 链接 (linker)。连接网络节点的化学键或包含多个化学键在内的有机官能团,称为链接。

(3) 拓展 (extension)。以长的链或有机官能团来代替化学键以延伸节点之间的距离,称为拓展。

(4) 次级结构单元 (secondary building units, SBUs)。金属-有机骨架网络中有限的成分单元,称为次级结构单元。金属-有机骨架材料包含两种次级结构单元:一种是由双齿或多齿配体形成,即有机次级结构单元;另一种是由金属离子或离子簇形成,即无机次级结构单元。次级结构单元的设计与合成是拓展金属-有机骨架材料结构的关键。

无机次级结构单元是由无机金属离子或离子簇连接而成的具有一定空间结构的成分单元(图 1.4)。对结晶性金属-有机骨架(即金属-有机骨架晶体)而言,多种次级结构单元与有机配体桥连所形成的有序网络结构,被称为金属-有机骨架的拓扑结构<sup>[1]</sup>。金属-有机骨架拓扑结构种类繁多,其详细信息可在网络化学结构来源数据库(Reticular Chemistry Structure Resource, RCSR, <http://rcsr.anu.edu.au>)中检索查询。每种拓扑结构通常以 3 个小写英文字母(如 sod、lta)来标记,称

之为 RCSR 拓扑结构代码。图 1.5 为无机次级结构单元与有机配体配位组装形成拓扑结构的示意图。

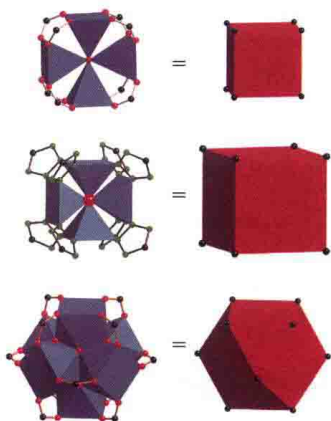


图 1.4 几种典型的无机次级结构单元<sup>[9]</sup>

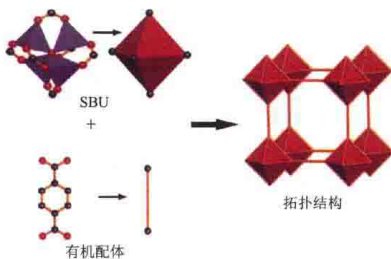


图 1.5 从无机次级结构单元到金属-有机骨架拓扑结构<sup>[10]</sup>

## 1.2 几种典型的金属-有机骨架材料

(1) IRMOFs 系列。IRMOFs (isoreticular metal-organic frameworks) 系列是由 Yaghi 研究组合成的最具有代表性的金属-有机骨架材料之一。这类材料是由

[ $M_4O$ ]无机离子簇作为次级结构单元，芳香羧酸为有机配体连接而成的具有立方网状结构的微孔晶体材料。其中最常见的是 IRMOF-1<sup>[11]</sup> (也称作 MOF-5, 图 1.6)。IRMOF-1 为立方晶体，孔道结构规整，孔体积和比表面积较大。IRMOF-1 可以通过溶剂热合成方法得到。其中，四水合硝酸锌为金属源，对苯二甲酸为有机配体，*N,N'*-二乙基甲酰胺为反应溶剂，合成温度为 85~105℃。



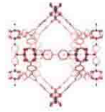

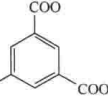
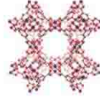

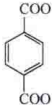




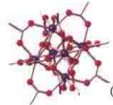
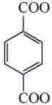

次级结构单元	有机配体	金属-有机骨架
$M_4^{\text{II}}O(-CO_2)_6$  M=Zn (八面体形)	对苯二甲酸 	IRMOF-1/MOF-5 
$M_2^{\text{II}}O(-CO_2)_4$  M=Cu (桨轮形)	均苯三甲酸 	HKUST-1 
$M^{\text{III}}(OH)(-CO_2)_2$  M=Cr, Al, Fe (一维棒状)	对苯二甲酸 	MIL-53 
$M^{\text{II}}N_4$  M=Zn, Co, Fe, In (四面体形)	2-甲基咪唑 	ZIF-8 
$M_6^{\text{IV}}O_4(OH)_4$  M=Zr (八面体形)	对苯二甲酸 	UiO-66 

图 1.6 几种典型的金属-有机骨架材料

(2) CuBTC 系列。CuBTC 系列是由硝酸铜溶液与均苯三甲酸 (BTC) 配位反应生成的典型金属-有机骨架材料<sup>[12]</sup>。这类材料最早是由香港科技大学 (Hong Kong University of Science and Technology, HKUST) 的研究人员合成得到, 因此又被称为 HKUST 系列。典型材料为 HKUST-1 (图 1.6), 其具有孔笼-孔道结构, 中央孔道呈三维交叉, 尺寸为 0.95 nm。对于新鲜合成的材料而言, 水分子与  $\text{Cu}^{2+}$  配位。经过加热后, 水分子被脱除, 获得开放的金属位。HKUST-1 对氢气、二氧化碳、不饱和烃类具有较大的吸附热, 原因是材料开放的金属位与气体分子之间强烈的相互作用。

(3) MIL 系列。MIL (materials of Institute Lavoisier) 系列最早是由法国拉瓦锡研究所 (Institute Lavoisier) Férey 研究组合成得到, 并因此得名。这类材料主要是由 V、Cr、Al、Fe 等三价金属离子与有机配体对苯二甲酸、均苯三甲酸配位形成。典型材料 MIL-53 是由金属 Cr、Al 和 Fe 的三价离子与对苯二甲酸配位连接而成, 孔道结构呈一维菱形<sup>[13]</sup> (图 1.6)。MIL 材料最大的特点是其孔道对外界的“应激变形性”, 即当材料受到外界温度和压力的刺激作用时, 其孔道将由大孔向小孔转变。撤去外界刺激时, 材料又可以由小孔恢复到大孔结构, 这种现象也称为金属-有机骨架材料的孔道呼吸效应。

(4) ZIFs 系列。ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks, 沸石咪唑酯骨架) 系列是金属-有机骨架材料的重要分支, 典型代表为 ZIF-8<sup>[14]</sup> (图 1.6)。这类材料是由金属离子与咪唑类配体配位连接而成, 因与硅铝沸石分子筛具有相同的键角和类似的拓扑结构而得名, 如图 1.7 所示。在描述 ZIFs 材料结构时, 常沿用沸石分子筛的拓扑结构代码, 即以三个大写英文字母来表示。ZIFs 材料具有笼形孔道结构。近年来, Yaghi 研究组合成和报道了大量组成和结构多样的 ZIFs 材料, 如 RHO 结构的 ZIF-11、SOD 结构的 ZIF-8、LTA 结构的 ZIF-21 和 GME 结构的 ZIF-78 等 (图 1.8, 中心球体代表材料笼内腔体)。ZIFs 材料往往具有较高的热稳定性, 因此, ZIFs 常被用作气体或液体分离的膜材料。

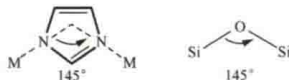


图 1.7 ZIFs 材料配位键角<sup>[15]</sup>

(5) UiO 系列。UiO (University of Oslo) 系列是由 Lillerud 研究组合成的一类新型金属-有机骨架材料, 典型代表为 UiO-66<sup>[16]</sup> (图 1.6)。UiO-66 是由 Zr 的



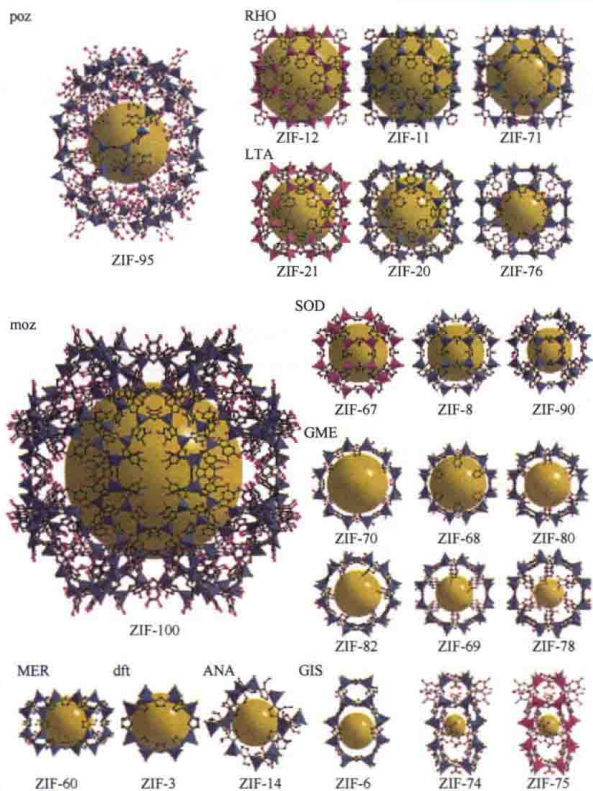


图 1.8 ZIFs 材料结构示意图 (分别以 RCSR 及分子筛拓扑结构代码标记) [15]

正八面体次级结构单元 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 与 12 个有机配体对苯二甲酸配位连接而成。其八面体中心孔笼 (孔径约为 1.1 nm) 和另外 8 个四面体角笼 (孔径约为 0.8 nm) 共同构成了材料的三维孔道体系。根据软硬酸碱理论,  $\text{Zr}^{4+}$  与羧酸类配体之间以硬酸-硬碱方式结合, 配位键强度极高, 加之两种笼形结构以三角形的窗口 (孔径约为 0.6 nm) 相连, 因此 UiO-66 具有极其优异的热稳定性和化学稳定性。



## 1.3 金属-有机骨架材料的性质与用途

### 1.3.1 金属-有机骨架材料的性质

金属-有机骨架材料具有如下性质：

(1) 化学组成丰富。种类多样化的金属离子和有机多齿配体可形成化学组成丰富的金属-有机骨架材料。此外，对材料本身所进行的化学后修饰过程，如金属或配体交换、官能团化学反应等，可进一步调变材料的组成<sup>[7]</sup>。

(2) 比表面积大。Li 等合成的 MOF-5 比表面积为  $2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[11]</sup>。Koh 等以  $\text{Zn}^{2+}$  为中心离子，4,4',4''-苯基-1,3,5-三苯甲酸为有机配体，合成的 UCMC-2 比表面积高达  $5000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。

(3) 拓扑结构多样化。金属-有机骨架材料是由金属离子和有机配体配位聚合而成。种类丰富的金属离子和有机配体可以形成不同构型的次级结构单元，进而组装生成多样化的拓扑结构，并最终影响材料的晶格排列方式和晶面衍化规律。

(4) 孔道可调变。金属-有机骨架材料具有孔道可调变的性质。Eddaoudi 等在合成 MOF-5 的基础上，系统地应用不同的对苯二甲酸衍生物以及分子长度较长的 2,6-萘二酸、三联苯对二甲酸等有机配体，得到一系列结构相似但孔径不同 (0.38~2.88 nm) 的 IRMOFs 系列材料。这一性质是传统多孔无机化合物所不具有的<sup>[18]</sup>。

### 1.3.2 金属-有机骨架材料的用途

近年来，对金属-有机骨架材料的研究重心逐渐从晶体合成向性能探索转变。越来越多的金属-有机骨架材料开始在吸附、分离、催化、传感、荧光、医药传输等领域崭露头角并取得杰出成果。这类材料因其潜在的应用价值，已然成为科学界持续关注的焦点。金属-有机骨架材料可广泛应用于如下领域。

(1) 催化领域。目前，以金属-有机骨架材料作为催化剂可以在加氢、氧化、脱氢、环氧化、开环、酰化、羰基化、水合、酯化、烷氧基化、脱水、异构化、重整、聚合和光催化领域中得到应用<sup>[19]</sup>。金属-有机骨架材料还可以用作仿生催化剂。例如，浙江大学吴传德研究组设计合成了一类含有八个羧基的金属卟啉配体，并由此出发合成了一系列以纳米笼作为基本结构单元的金属-有机骨架材料<sup>[20]</sup>。该纳米笼直径为 2.1 nm，可作为微反应器；隧道直径为 1.1 nm，可用于传输反应物和产物分子。这些多孔催化剂具有非常高的仿生催化氧化活性，可以选择性氧