辐射诱导 Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$ 膜的制备及其轻烃吸附性能

王兴兴[1,2] 崔帅川[1,2] 黄一凡[1,2] 刘诗涵[1,2] 张依帆[2] 李志刚[3] 邓鹏飏[2]

[1]（中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026）

[2]（中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022）

[3]（黑龙江省原子能研究院核化学与放射化学研究中心 哈尔滨 150086）

摘要 本研究采用辐射诱导法在柔性聚合物基材上制备了连续金属-有机框架Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$膜，通过X射线衍射、傅里叶红外光谱和扫描电子显微镜等对其形貌和结构进行了表征，并通过BET比表面积测定、密度泛函理论孔径分析以及单组分吸附等温线的测定来研究了连续金属-有机框架Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$膜的轻烃吸附性能。研究结果表明，相比甲烷，Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$膜对乙烷和丙烷具有较高的吸附。且Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$膜具有更高的乙烷/甲烷选择性（常压下达到11）和丙烷/甲烷选择性（常压下达到10），这一工作体现了MOF膜在分离领域中独特的优势。

关键词 辐射，吸附，轻烃，金属-有机框架，膜

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0095

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0095

引用该文：

王兴兴, 崔帅川, 黄一凡, 等. 辐射诱导Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$膜的制备及其轻烃吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0095.

WANG Xingxing, CUI Shuaichuan, HUANG Yifan, *et al*. Radiation-induced preparation of Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$ membrane and its light hydrocarbon adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060205. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2024-0095.

Radiation-induced preparation of Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$ membrane and its light hydrocarbon adsorption performance

WANG Xingxing[1,2] CUI Shuaichuan[1,2] HUANG Yifan[1,2] LIU Shihan[1,2]
ZHANG Yifan[2] LI Zhigang[3] DENG Pengyang[2]

[1](*School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

[2](*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

[3](*Research Center of Nuclear chemistry and radiochemistry, Heilongjiang Institute of Atomic Energy, Harbin 150086, China*)

基金资助：中国科学院青年创新促进会（E2202005）资助
第一作者：王兴兴，男，2000年11月出生，现为中国科学技术大学硕士研究生
通信作者：李志刚，副研究员，E-mail: lzg0015@163.com；邓鹏飏，研究员，E-mail: pydeng@ciac.ac.cn
收稿日期：初稿 2024-10-29；修回 2024-12-03
Supported by Youth Innovation Promotion Association CAS（E2202005）
First author: WANG Xingxing (male) was born in November 2000. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China
Corresponding author: LI Zhigang, associate professor, E-mail: lzg0015@163.com; DENG Pengyang, professor, E-mail: pydeng@ciac.ac.cn
Received 29 October 2024; accepted 03 December 2024

ABSTRACT This article describes the preparation of continuous metal-organic framework (MOF) Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$ membranes on flexible polymer substrates using a radiation-induced method. The morphologies and structures of the membranes were investigated using X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. Their light hydrocarbon-adsorption properties were characterized using Brunauer-Emmett-Teller specific surface area measurements, density functional theory pore-size analysis, and single-component adsorption isotherms. The results indicated that the Zn(bdc) (dabco)$_{0.5}$ membranes exhibited higher adsorption for ethane and propane than for methane. Moreover, the Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$ membranes showed enhanced ethane/methane selectivity (reaching 11 at atmospheric pressure) and propane/methane selectivity (reaching 10 at atmospheric pressure). This study demonstrates the unique advantages of MOF membranes in the field of separation.

KEYWORDS Radiation, Adsorption, Light hydrocarbon, Metal-organic frameworks, Membrane

CLC TL13

天然气是优质的燃料和化工原料，其主要由气态轻烃和氧化物、硫化物等组成。气态轻烃主要成分包含甲烷和少量乙烷、丙烷等。乙烷、丙烷等杂质的存在会影响甲烷的能量转化率和存储安全性、运输稳定性，然而，乙烷、丙烷却是优质的乙烯制备原料。因此，研究天然气中气态轻烃的分离方法对于有效分离天然气中的甲烷和杂质轻烃、提高能源利用率和优化能源配置具有重要意义[1]。对于轻烃气体的分离[2]，目前工业上一般采用沸石/分子筛吸附[3]、液相过冷、低温分离等较为成熟的技术，但这些技术存在着耗能大、对于轻烃收率较低、循环性差、换洗困难等问题。开发成本低，合成方法简单，且具有明显特异性吸附的材料是解决上述问题的一条有效途径。

金属-有机框架（Metal-organic frameworks，MOFs）具有孔径可调的框架结构、巨大的比表面积和结构可修饰性，因此，在气体、液体等吸附分离领域中展现出了独特的优势[4-6]。MOFs用于特异性吸附轻烃，主要是基于开放的金属位点、大比表面积和适宜的孔径等[7]，研究人员对于轻烃吸附用MOF材料进行了大量探索并取得了系列成果[8-9]。Li等[10]最早合成了MOF-5，发现其具有极高的比表面积和适合的孔径，在甲烷吸附与存储方面极具前景。南开大学张振杰教授课题组开发了NKMOF-8-Me[11]，NKMOF-8-Me对乙烷和乙烯均具有高吸附量（108.12 cm^3/g和104.82 cm^3/g），由于对乙烷的吸附更快达到饱和，因此具有高的乙烷/乙烯选择性NKMOF-8-Me在298 K下对C_2H_6/C_2H_4（1∶1，*v*/*v*）混合物的分离系数达到1.9。

相比MOF粉体，MOF膜可以进一步增加有效吸附面积和吸附位点[12-13]，提高MOF材料的稳定性，并且更容易回收再利用，适应多种复杂的应用环境[14]，因此MOF膜具有更好的应用前景。在本文中，我们通过辐射接枝技术将具有轻烃吸附性能的Zn(bdc)(dabco)$_{0.5}$（DMOF）与柔性聚合物膜基底相结合，制备了连续DMOF膜。与其他轻烃吸附用MOF相比，DMOF独特的横纵向配体使其具有更多的窗口和孔道结构，DMOF优异的稳定性也使其具有更强的抗老化能力[15-16]。我们通过扫描电镜、红外、XRD等方法证明了DMOF膜结构合成的准确性，通过单组分等温吸附测试分析了其对于轻烃的吸附性能，结果表明，相比对甲烷的吸附，DMOF膜体现出了更高的乙烷和丙烷吸附量。通过吸附测定以及理想吸附溶液理论[17]，分析了DMOF膜对于各类烷烃的吸附选择性，DMOF膜比DMOF粉体表现出更高的C_2H_6/CH_4和C_3H_8/CH_4选择性。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

硝酸锌六水合物（$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，99%，M_w=297.49，西陇科学有限公司）、N-N′-二甲基甲酰胺（DMF，西陇科学有限公司）、对苯二甲酸（H_2BDC，>99.0%，M_w=166.13，东京化成工业株式会社）、三乙烯二胺（TEDA，上海麦克林生化科技有限公司）、去离子水，无需进一步纯化，所有试剂直接使用。聚丙烯无纺布（PP）购自深圳市昌泰包装材料有限公司，厚度为0.42 mm，质量密度为120 g/m^2。

1.2 仪器和设备

X射线衍射仪（Bruker D8，德国Bruker公司）；电感耦合等离子体质谱仪（Xseries II，美国Thermo Scientific公司）；扫描电子显微镜（FEI XL30 FEG）

配有能量色散X射线光谱仪(EDS)；红外光谱分析(INVENIO-R FTIR，VERTEX 70，德国Bruker公司)；气体吸附分析仪(Quantachrome Instruments公司Quantachrome® ASiQwin ™-Automated Gas Sorption Data Acquisition)。

1.3 制备方法

DMOF膜合成过程如图1所示，首先在无纺布辐射接枝活性官能团形成活性基底，然后再在活性基底上原位上生长DMOF，形成DMOF膜。

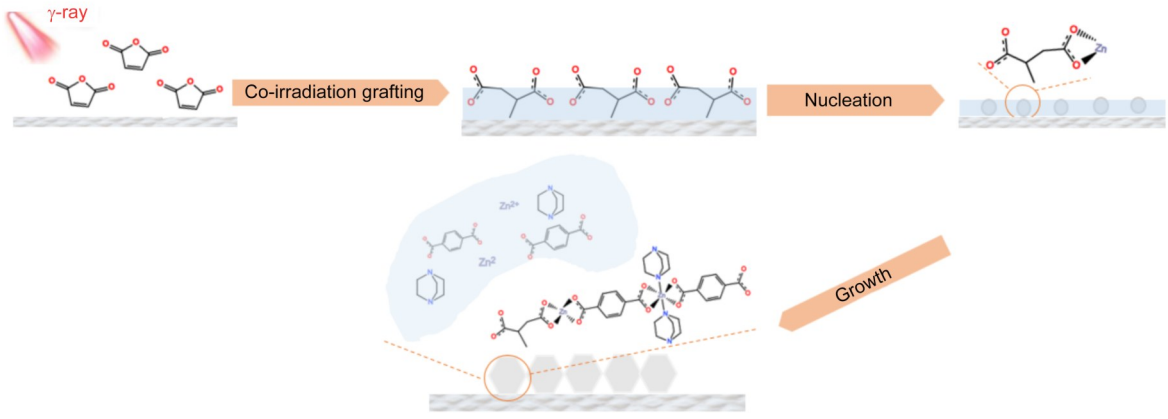

图1 辐射诱导接枝和DMOF膜生长过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of radiation grafting and membrane growth of DMOF

1.3.1 辐射接枝制备活性基底

通过采用两步法在无纺布膜表面引入锌位点作为DMOF的成核点，形成制备DMOF膜的活性基底。首先，配置1.5 g/mL的马来酸酐溶液(溶剂THF)并脱气，将其作为反应单体溶液，氮气吹扫铝箔袋，在氮气氛中放入无纺布及配制好的单体溶液并热封。以^{60}Co为辐射源，在室温下，以45 Gy/min的剂量率辐射样品至吸收剂量达到20 kGy。将辐射后的无纺布膜依次在四氢呋喃和乙醇中浸泡，清洗，超声，再以乙醇为溶剂索氏提取12 h，取出进行水解，乙醇脱水后60 ℃真空干燥过夜，得到含羧基的无纺布；其次，称量2.00 g的$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$溶于80 mL的DMF中，充分搅拌超声至溶解，将含羧基的无纺布置于聚四氟乙烯内衬的反应釜中，倒入配好的溶液，于120 ℃反应24 h。反应结束后，取出后无纺布基底，自然冷却至室温，用DMF进行清洗，得到含有金属节点锌的活性基底。

1.3.2 金属有机框架(DMOF粉体)的制备

将1.00 g的$Zn(NO_3)_2.6H_2O$、0.56 g的对苯二甲酸和0.187 g三乙烯二胺分别溶于DMF(10 mL、10 mL、20 mL)中，搅拌超声至混匀，再将3种溶液缓慢混合并超声至混合均匀。烘箱预热至120 ℃，将混合溶液加入反应釜，120 ℃下反应48 h。取出反应釜，自然冷却至室温，用DMF超声清洗，同时离心后弃去上层洗涤液，重复3遍，后乙醇清洗一遍，放入真空烘箱50 ℃负压真空干燥12 h，得到均匀的白色晶体粉末，即DMOF粉体。

1.3.3 金属有机框架膜(DMOF膜)的制备

将2.00 g的$Zn(NO_3)_2.6H_2O$、1.12 g的对苯二甲酸和0.374 g三乙烯二胺分别溶于DMF(20 mL、30 mL、30 mL)中，搅拌超声至混匀澄清，再将3种溶液缓慢混合并超声至混合均匀。将混合溶液和活性基底加入反应釜，120 ℃反应48 h。取出反应后的膜，用DMF超声清洗至DMF不再浑浊，乙醇清洗两遍，放入真空烘箱50 ℃负压真空干燥12 h，得到具有白色晶体附着的无纺布膜片，即DMOF膜。

1.4 X射线衍射分析

将制备好的晶体粉末及DMOF膜分别干燥处理结束，进行XRD测试，射线源为Cu Kα(λ = 0.154 056 nm)，为5°~50°慢扫。

1.5 扫描电镜分析

使用扫描电镜及能量色散X射线谱仪(EDS)，对晶体粉末及DMOF膜的表观形态、晶体分布及元素分布进行了测定。

1.6 傅里叶变换红外光谱测定

制备后的样品进行ATR-FTIR测试，晶体粉末为透射光谱测定，DMOF膜为全反射光谱测定。

1.7 BET比表面积测定及吸附等温线测定

利用气体吸附分析仪通过在77 K温度下液氮的饱和吸附量测定了MOF晶体颗粒和DMOF膜的比表面积，运用密度泛函理论（DFT）法分析孔径分布和孔容积，同时测定了298 K下DMOF晶体及膜对单组分轻烃和其他天然气组分的吸附，程序升压，每一测试点均饱和吸附至浓度不变。

1.8 IAST理想吸附溶液选择性计算

通过Python 3.12以及内置的科学计算库Numpy和Scipy，来执行以上数值计算和数据拟合工作[18]，测量了DMOF晶体粉末和DMOF膜在298 K下对于单组分甲烷、乙烷和丙烷等轻烃的吸附等温线，将这些数据作为计算文件。

2 结果与讨论

辐射接枝技术在用于杂化材料以及MOF膜的制备方面具有独特的优势[19-20]，例如：辐射接枝技术可以在表面引入均匀分布的活性官能团，从而有利于材料的进一步合成和修饰；辐射接枝技术适用于各种聚合物基材，具有普适性；辐射接枝技术对于基材形成、尺寸限制小，有利于实现材料的大面积制备等。我们前期通过辐射接枝和化学处理（在铬酸中浸泡）两种方法在聚合物基材表面引入羧基，通过对比发现，采用化学处理方法得到的PP基材表面羧基含量偏低最高仅能达到23.78 nmol/cm^2，而通过辐射接枝则可在较宽的范围内调节表面羧基含量（3.42~151.6 nmol/cm^2）。同时，为了能清楚比较两种方法对于基材的影响，我们用两种方法分别处理了PP膜，如图2所示，化学处理会对PP膜产生腐蚀，破坏了基材表面结构，而相比之下，辐射接枝未对基材造成破坏。因此，选择辐射接枝法制备活性基底有利于后续连续DMOF膜的合成。

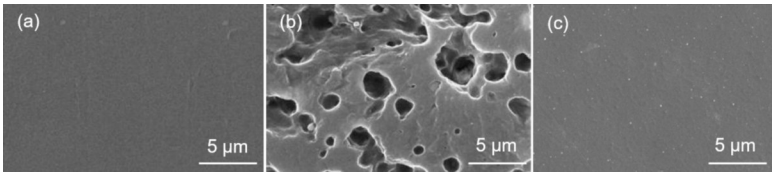

图2 不同基底的SEM图像：(a) 未处理PP基底；(b) 铬酸处理PP基底；(c) 辐射处理PP基底

Fig.2 SEM images of different substrates: (a) untreated PP substrate; (b) chromic acid treated PP substrate; (c) radiation treated PP substrate

2.1 形貌表征

通过扫描电子显微镜（SEM）对合成的DMOF粉末和DMOF膜的形貌进行了表征，如图3所示。SEM结果显示了DMOF粉末呈规则的棱柱状，表面较光滑，无明显缺陷。合成的DMOF膜表面负载了丰富的DMOF晶体，且分布均匀，膜表面无明显缺陷，说明合成的DMOF膜具备大面积连续性与高覆盖度。能量色散X射线谱仪分析（EDS）结果表明，C、N、O、Zn均匀分布于DMOF粉体颗粒表面以及DMOF膜上（图4）。可见，采用辐射接枝法在无纺布膜表面引入MOF成核点的方法，可实现在无纺布基底上的均匀连续生长DMOF膜。

我们研究了不同吸收剂量对于DMOF膜制备的影响。分别使用不同吸收剂量对无纺布进行了处理，并对其表面羧基含量进行了表征。吸收剂量12 kGy、24 kGy和60 kGy处理的无纺布基材，其表面羧基含量分别为42.75 nmol/cm^2、83.75 nmol/cm^{2}和188.19 nmol/cm^2。可见，表面羧基含量随吸收剂量而增加。在3种无纺布基材表面生长得到的DMOF膜如图5所示，在吸收剂量为12 kGy时，合成的DMOF膜存在不连续和基底裸露的现象；在吸收剂量为24 kGy时，DMOF在无纺布基材表面均匀的生长，且晶粒大小一致；在吸收剂量为60 kGy时，膜表面出现了大块晶体结晶和细小晶粒共存的现象。在不同吸收剂量处理的无纺布膜表面生长的DMOF膜形貌不同，是由于DMOF膜在基材表面的生长受到表面羧基含量的影响，即制备连续DMOF膜存在最佳羧基含量区间。因此，通过调控吸收剂量可以调控表面羧基含量，从而得到具有不同形貌的DMOF膜。由于均匀连续的DMOF膜有利于气体吸附，因此采用24 kGy作为吸收剂量，进行后续研究。

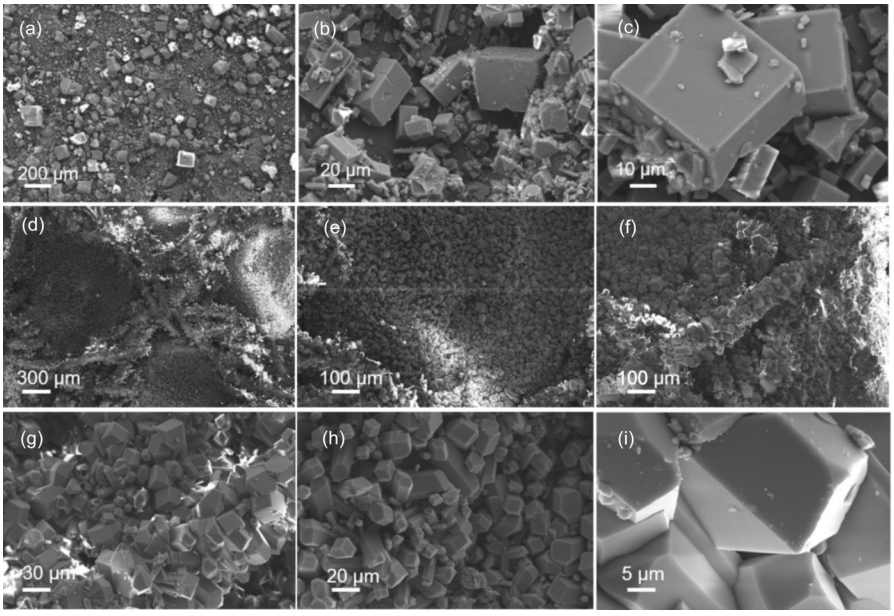

图3 (a)、(b)、(c)为DMOF粉体的SEM形貌表征；(d)、(e)、(f)为DMOF膜上的压点形貌；(g)、(h)、(i)为DMOF膜上的纤维形貌

Fig.3 (a), (b), (c) Morphological characterization of DMOF crystal powder; (d), (e), (f) pore morphology on DMOF membrane; (g), (h), (i) fiber morphology on DMOF membrane

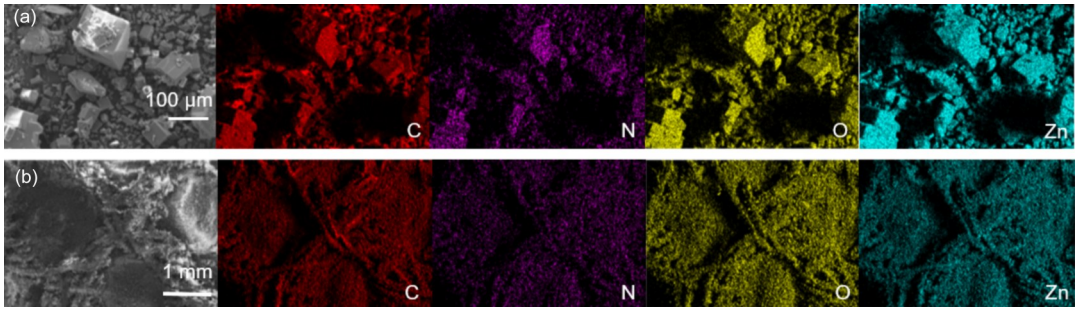

图4 EDS图谱：(a)DMOF粉体；(b)DMOF膜

Fig.4 EDS images: (a) DMOF powder; (b) DMOF membrane

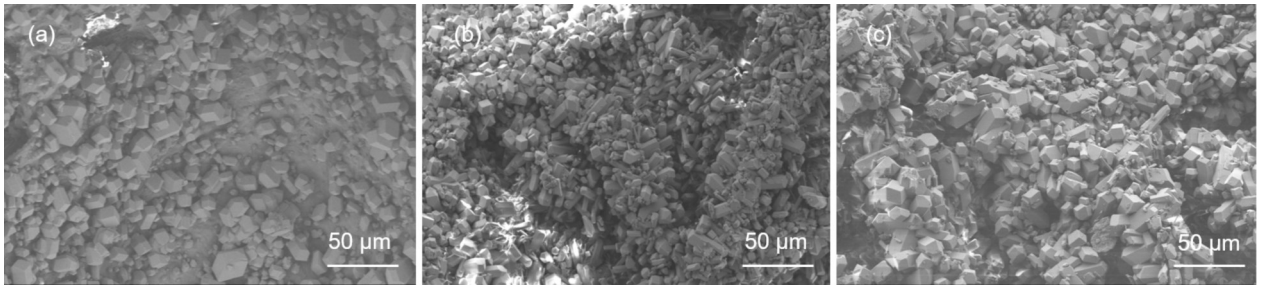

图5 不同吸收剂量处理的无纺布基底上生长的DMOF膜扫描电镜图：(a)12 kGy；(b)24 kGy；(c)60 kGy

Fig.5 SEM images of DMOF membranes grown on nonwoven substrates treated with different absorption doses: (a) 12 kGy; (b) 24 kGy; (c) 60 kGy

我们还研究了不同单体浓度对于DMOF膜制备的影响。固定$Zn(NO_3)_2.6H_2O$、对苯二甲酸、三乙烯二胺的摩尔比为2∶2∶1，分别在反应液总浓度为105 mmol/L、210 mmol/L、315 mmol/L和420 mmol/L时，制备了DMOF膜，如图6所示。在浓度105~210 mmol/L时，随着浓度增加，DMOF膜的覆盖度逐渐增加，逐渐形成大面积连续的形貌；而当浓度增长在315~420 mmol/L时，DMOF晶体趋向于形成大块结晶，而不是均匀生长，出现了大面积的裸露基底，因此，制备连续

DMOF膜，存在最佳单体浓度区间。在后续实验中，我们选择反应液浓度210 mmol/L进行连续DMOF膜的合成。

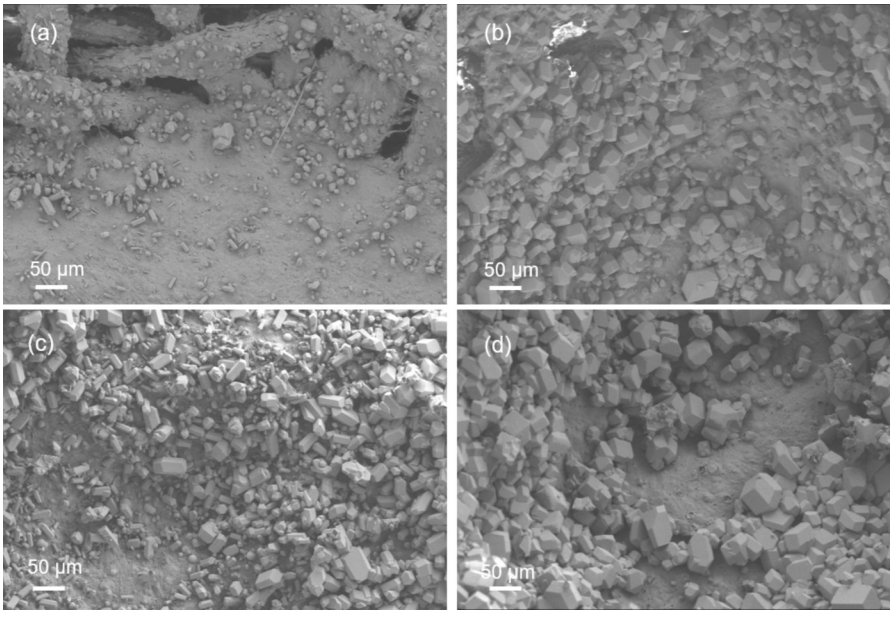

图6 不同单体浓度下生长的DMOF膜形貌：(a)105 mmol/L；(b)210 mmol/L；(c)315 mmol/L；(d)420 mmol/L
Fig.6 Morphology of DMOF membranes grown with different monomer concentrations: (a) 105 mmol/L; (b) 210 mmol/L; (c) 315 mmol/L; (d) 420 mmol/L

2.2 红外光谱分析结构

为进一步分析DMOF膜结构，对DMOF粉末和DMOF膜分别进行了ATR-FTIR测试，见图7。

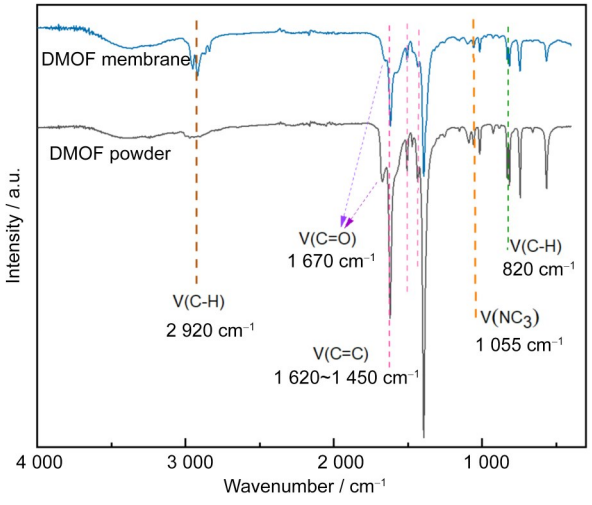

图7 DMOF粉体和DMOF膜的红外谱图分析
Fig.7 Infrared spectrum analysis of DMOF powder and DMOF membrane

在DMOF膜的红外谱图中体现出了DMOF的特征吸收峰，其中2 920 cm^{-1}处为饱和碳上的C−H伸缩振动；1 670 cm^{-1}处为羧基上C=O特征峰；1 620~1 450 cm^{-1}处为苯环骨架上的双键振动；1 055 cm^{-1}处为纵向配体三乙烯二胺的氮碳三键振动峰[21]，证实了DMOF膜表面具有DMOF结构的存在。

同时，我们还分析了合成时间对MOF膜结构的影响，如图8所示，和对照样品的接枝马来酸酐的无纺布相比，合成时间分别为12 h、24 h和48 h的DMOF膜表面均具有DMOF的特征吸收峰，证明合成时间为12~48 h时，均可在聚合物基材表面形成DMOF结构。

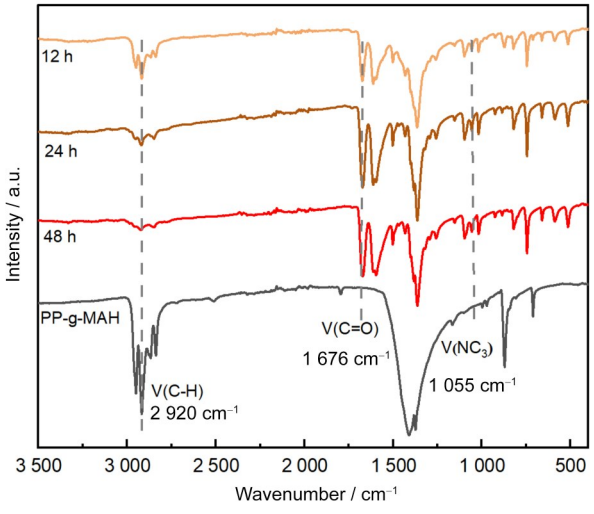

图8 不同时间合成的DMOF膜与接枝马来酸酐的无纺布(对照)的红外谱图
Fig.8 Infrared spectra of DMOF membranes synthesized at different time and maleic anhydride grafted non-woven fabric (control)

2.3 X射线衍射分析结构

首先我们测试了DMOF粉体的衍射峰，并与晶体库里导出的晶体学数据拟合出的DMOF标准卡片相比对[22]，如图9所示，特征衍射峰位置一致，证明了合成的准确性。

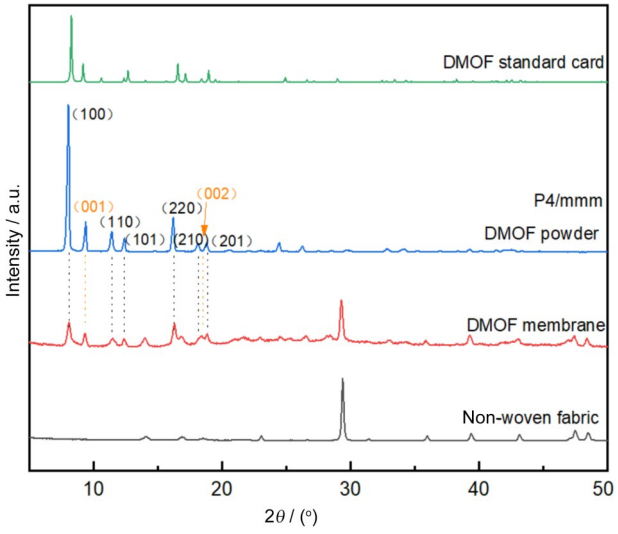

图9 DMOF标准卡片、DMOF粉体、DMOF膜、无纺布的X射线衍射能谱图

Fig.9 X-ray diffraction spectras of DMOF standard card, DMOF powder, DMOF membrane, and non-woven fabric

我们测试了DMOF膜表面的特征峰，并与DMOF粉末和无纺布进行对比，如图9所示。图9中DMOF膜7.8°、11.5°、12.3°和16.2°的衍射峰分别对应于DMOF晶体(100)、(110)、(101)、(220)晶面的衍射峰。图中DMOF粉体在9.37°和18.39°位置的衍生峰对应于的DMOF的(001)和(002)晶面的衍射峰，这是纵向配体三乙烯二胺产生的晶格衍射峰[23]，由于合成过程中纵向配体始终不变，也不受客体环境影响，所以其晶格间距不变，其衍射峰位置也不变。因此，在DMOF膜上，也可以观察到相应位置的衍射峰。以上结果说明DMOF膜表面具有DMOF的晶体结构。

2.4 比表面积与孔径分布

为研究DMOF晶体与DMOF膜的孔径和比表面积，我们对材料在77 K下进行了N_2的吸附-脱附实验，如图10和图11所示。

可以看出，DMOF晶体及DMOF膜对于N_2的吸附均符合典型的I型吸附等温线，说明二者均具有微孔结构[24]，且快速达到吸脱附平衡，根据吸附等温线，计算出DMOF晶体及DMOF膜的Brunauer-Emmett-Teller（BET）比表面积分别为1 844.25 m^2/g、215.91 m^2/g。考虑到MOF结构固有的多孔道，我们使用DFT模型对数据进行校正处理以及孔径孔容分析，可得DMOF晶体的比表面积为1 767.727 m^2/g，孔径分布主要集中于0.783 nm，累计孔容达到0.713 mL/g；DMOF膜的比表面积为223.958 m^2/g，孔径分布集中于0.723 nm附近，累计孔容为0.126 mL/g。说明DMOF膜表面具有DMOF本身的孔道结构特点。

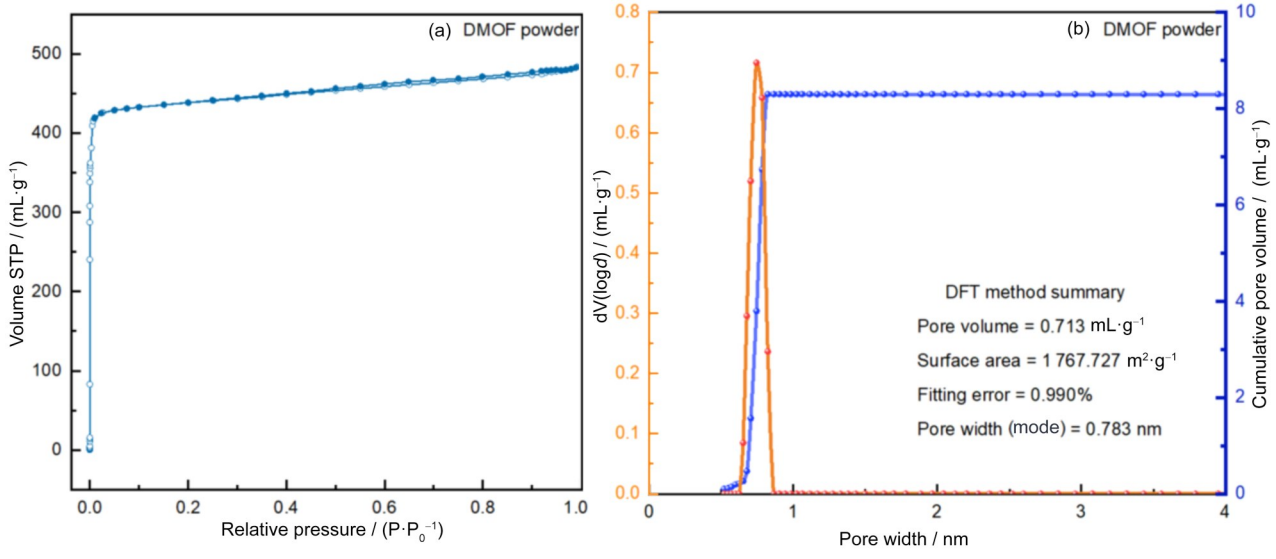

图10 DMOF粉体的N_2吸脱附等温线(a)和DFT模型计算结果(b)

Fig.10 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of DMOF powder (a) and results from DFT model calculations (b)

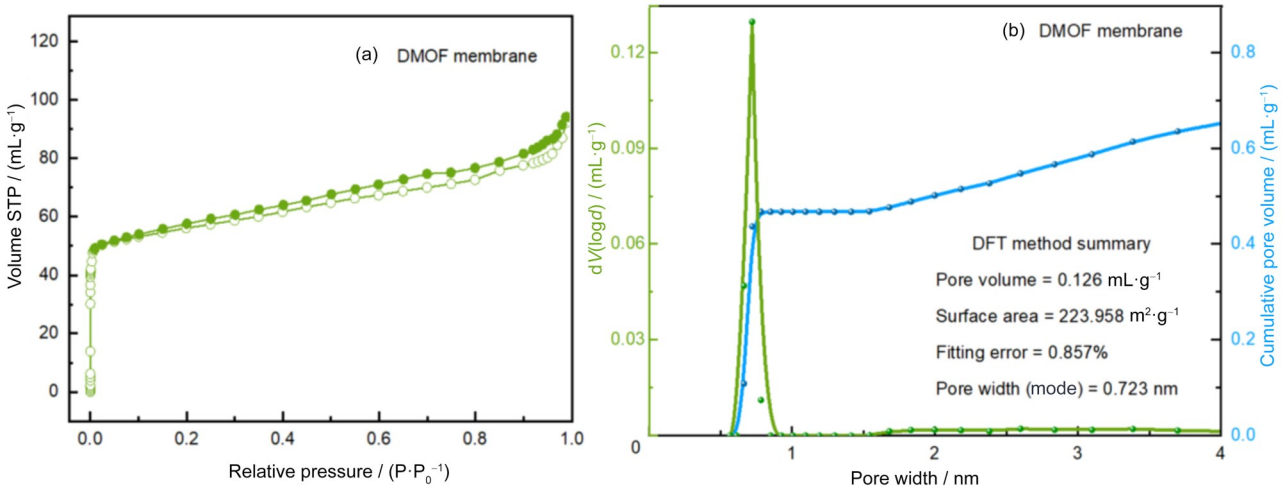

图11 DMOF膜的N_2吸脱附等温线(a)和DFT模型计算结果(b)

Fig.11 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of DMOF membrane (a) and results from DFT model calculation (b)

2.5 轻烃吸附测试

我们研究了DMOF晶体与DMOF膜对轻烃的吸附性能，如图12所示。在298 K下测定了DMOF晶体对单组分轻烃的吸附，程序升压，每一测试点均饱和吸附至浓度不变。如图12（a）所示，在常压下，DMOF粉末对轻烃吸附量均达到较高数值，其中常压下C_2H_6达到99.718 cm^3/g，C_3H_8达到145.508 cm^3/g，对CH_4吸附量较少，常压下为10.31 cm^3/g，这与CH_4难以局部极化、电负性低，分子动力学半径较小有关[25]。DMOF膜吸附等温线如图12(b)所示，常压下DMOF膜对于单组分轻烃吸附量为CH_4：2.62 cm^3/g、C_2H_6：38.59 cm^3/g、C_3H_8：56.25 cm^3/g。可见，DMOF膜对轻烃的吸附规律与DMOF粉体相似，对C_2H_6和C_3H_8的吸附量较高，对CH_4吸附量较低。

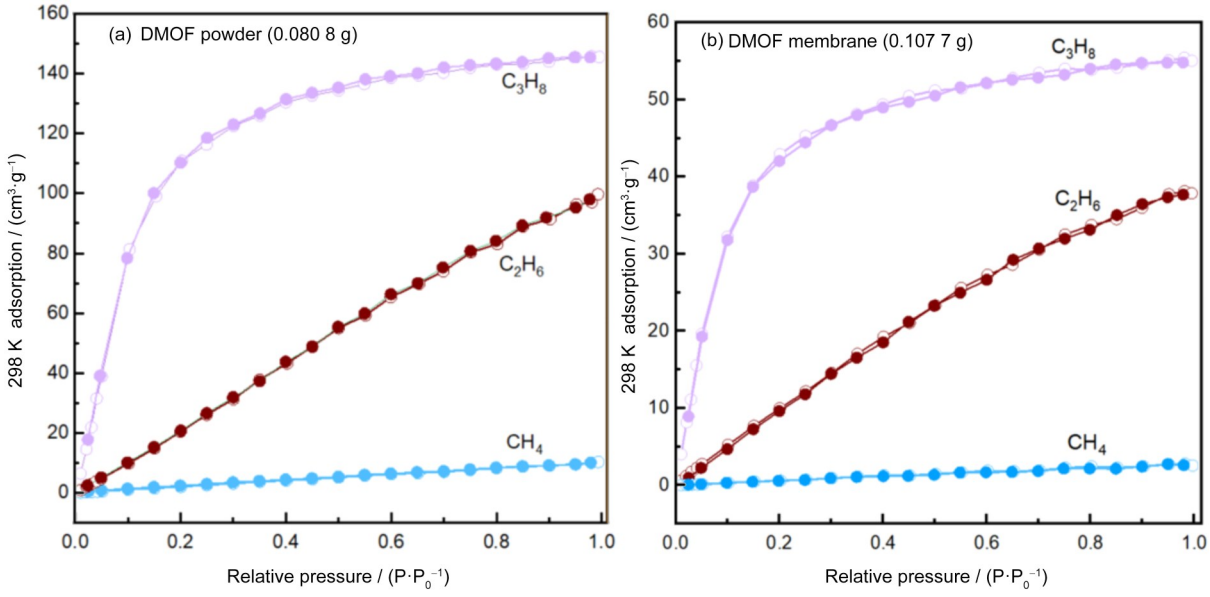

图12 DMOF粉体对轻烃的吸脱附等温线(a)；DMOF膜对轻烃的吸脱附等温线(b)

Fig.12 Adsorption-desorption isotherms of light hydrocarbons on DMOF powder (a); adsorption-desorption isotherms of light hydrocarbons on DMOF membrane (b)

2.6 IAST理想吸附溶液选择性计算

首先，测量了DMOF粉末和DMOF膜在298 K下对于单组分甲烷和乙烷的吸附等温线(详细测试条件见§1.7)，将这两组数据作为计算文件。从原

始数据CSV文件中读取吸附等温线数据，用读取的数据创建Pointlsotherm对象，再对吸附数据进行Langmuir模型拟合。

使用Langmuir模型对甲烷和乙烷的吸附等温数据进行拟合，Langmuir方程见式(1)。

$$Q = \frac{Q_m P}{K + P} \tag{1}$$

式中：Q_m是最大吸附量；K是吸附平衡常数。

使用拟合得到的参数进行IAST计算[26]，IAST的基本假设是吸附相为理想混合物，即式(2)。

$$\frac{y_i P}{n_i^{\,0}} = \frac{P_i}{K_i} \tag{2}$$

式中：y_i和n_i°分别是气相中第i种组分的物质的量分数和吸附相中的物质的量数，P_i和K_i分别为第i种组分的分压和吸附平衡常数。

选择性α定义为式(3)。

$$\alpha = \frac{y_1 / y_2}{x_1 / x_2} \tag{3}$$

式中：y_1/y_2是气相中组分1与组分2的物质的量分数比；x_1/x_2是吸附相中组分1与组分2的物质的量分数比。

通过Python 3.12以及内置的科学计算库numpy和scipy，编写程序来执行以上数值计算和数据拟合工作。

如图13所示，在C_2H_6与CH_4体积比为50∶50，组成理想气体混合物时，DMOF粉末对C_2H_6相对于CH_4的选择性在10左右[27]；DMOF粉末对于C_3H_8/CH_4的选择性在常压下接近5。同时，我们计算了DMOF膜对于C_2H_6/CH_4选择性和C_3H_8/CH_4选择性，如图13所示，DMOF膜比DMOF粉末具有更高的乙烷选择性。在常压下DMOF膜对于C_2H_6/CH_4选择性达到11。对于C_3H_8/CH_4选择性接近10，远超DMOF粉末在常压下的C_3H_8/CH_4选择性，这些结果进一步证明了合成的DMOF膜具有良好的轻烃吸附性能和优异的选择性[28]。

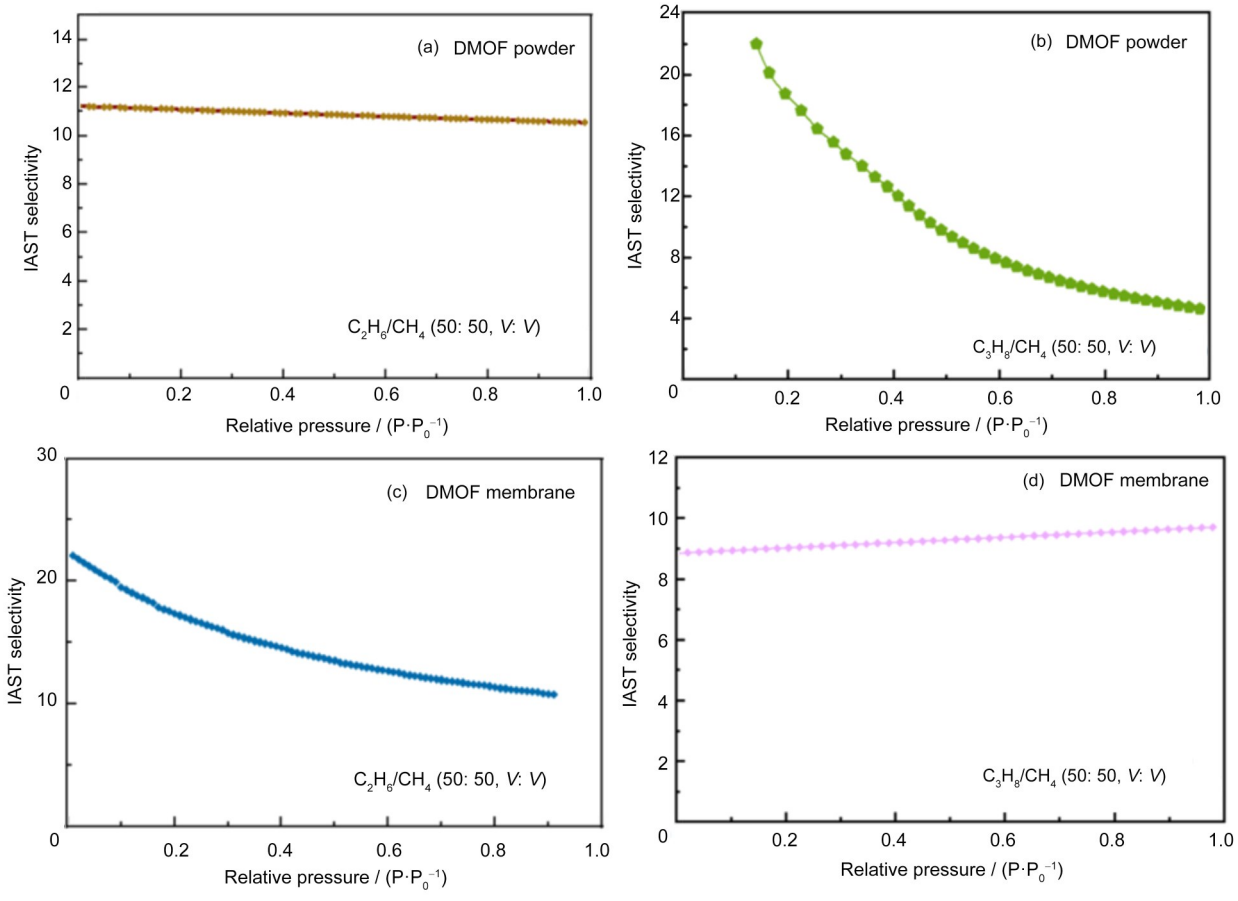

图13 IAST计算DMOF粉体对C_2H_6/CH_4选择性(a)与C_3H_8/CH_4选择性(b)；DMOF膜对C_2H_6/CH_4选择性(c)与C_3H_8/CH_4选择性(d)

Fig.13 IAST calculated the selectivity of DMOF powder for C_2H_6/CH_4 (a) and C_3H_8/CH_4 (b); DMOF membrane selectivity for C_2H_6/CH_4 (c) and C_3H_8/CH_4 (d)

3 结论

本研究通过辐射接枝诱导[29-30]的方法在无纺布表面引入了活性位点，并通过溶剂热法在接枝后的无纺布上成功制备了连续DMOF膜。通过对合成的DMOF膜进行了详细的结构表征和轻烃吸附性能研究，结果表明，所合成DMOF膜表面保留了DMOF粉体的固有晶体结构和孔道结构。DMOF膜具有良好的轻烃吸附性能，在常压下，DMOF膜对于C_2H_6/CH_4和C_3H_8/CH_4的选择性均高于DMOF粉体。这一工作证明了DMOF膜在轻烃吸附分离中的潜力以及MOF膜在分离领域中的优势，其将为未来设计高性能气体分离膜提供新思路。

作者贡献声明 王兴兴、李志刚完成了本实验材料的制备及相关性能表征；王兴兴完成了实验数据的处理分析及论文的撰写；崔帅川、黄一凡、刘诗涵和王兴兴对本文进行了校对和语言修改；李志刚、张依帆和邓鹏飏设计了本文的研究思路和实验方案。所有作者均对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

1 Zichittella G, Pérez-Ramírez J. Status and prospects of the decentralised valorisation of natural gas into energy and energy carriers[J]. Chemical Society Reviews, 2021, **50**(5): 2984-3012. DOI: 10.1039/d0cs01506g.

2 Chuah C Y, Lee H J, Bae T H. Recent advances of nanoporous adsorbents for light hydrocarbon (C1 – C3) separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **430**: 132654. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132654.

3 Lei L F, Lindbråthen A, Zhang X P, *et al*. Preparation of carbon molecular sieve membranes with remarkable CO_2/CH_4 selectivity for high-pressure natural gas sweetening [J]. Journal of Membrane Science, 2020, **614**: 118529. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118529.

4 Ding M, Flaig R W, Jiang H L, *et al*. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. Chem Soc Rev, 2019, **48**(10): 2783-2828. DOI: 10.1039/c8cs00829a.

5 Wang H, Dong X L, Lin J Z, *et al*. Topologically guided tuning of Zr-MOF pore structures for highly selective separation of C6 alkane isomers[J]. Nature Communications, 2018, **9**(1): 1745. DOI: 10.1038/s41467-018-04152-5.

6 Xie K, Fu Q, Xu C L, *et al*. Continuous assembly of a polymer on a metal – organic framework (CAP on MOF): a 30 nm thick polymeric gas separation membrane[J]. Energy & Environmental Science, 2018, **11**(3): 544-550. DOI: 10.1039/C7EE02820B.

7 Wang J X, Liang C C, Gu X W, *et al*. Recent advances in microporous metal – organic frameworks as promising adsorbents for gas separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, **10**(35): 17878-17916. DOI: 10.1039/D2TA04835C.

8 Cui W G, Hu T L, Bu X H. Metal-organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(3): e1806445. DOI: 10.1002/adma.201806445.

9 Yang S Q, Hu T L. Reverse-selective metal – organic framework materials for the efficient separation and purification of light hydrocarbons[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, **468**: 214628. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214628.

10 Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, *et al*. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. Nature, 1999, **402**: 276-279. DOI: 10.1038/46248.

11 Geng S B, Lin E, Li X, *et al*. Scalable room-temperature synthesis of highly robust ethane-selective metal-organic frameworks for efficient ethylene purification[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, **143**(23): 8654-8660. DOI: 10.1021/jacs.1c02108.

12 Li Y S, Bux H, Feldhoff A, *et al*. Controllable synthesis of metal-organic frameworks: from MOF nanorods to oriented MOF membranes[J]. Advanced Materials, 2010, **22**(30): 3322-3326. DOI: 10.1002/adma.201000857.

13 Chen T, Zhao D. Post-synthetic modification of metal-organic framework-based membranes for enhanced molecular separations[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, **491**: 215259. DOI: 10.1016/j. ccr. 2023. 215259.

14 Zhang Y Y, Feng X, Li H W, *et al*. Photoinduced postsynthetic polymerization of a metal-organic framework toward a flexible stand-alone membrane[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2015, **54**(14): 4259-4263. DOI: 10.1002/anie.201500207.

15 Dybtsev D N, Chun H, Kim K. Rigid and flexible: a highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2004, **43**(38): 5033-5036.

DOI: 10.1002/anie.200460712.

16 Wang X, Liu Z W, Yan J, *et al*. High-pressure separation performance of Ni(TMBDC) $(DABCO)_{0.5}$ featured low-polarity channel for CH_4/N_2 mixture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **335**: 126019. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.126019.

17 Wu C, Sircar S. Comments on binary and ternary gas adsorption selectivity[J]. Separation and Purification Technology, 2016, **170**: 453-461. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2016.06.053.

18 Simon C M, Smit B, Haranczyk M. pyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package[J]. Computer Physics Communications, 2016, **200**: 364-380. DOI: 10.1016/j.cpc.2015.11.016.

19 Xu Z W, Zhang Y Y, Qian X M, *et al*. One step synthesis of polyacrylamide functionalized graphene and its application in Pb(II) removal[J]. Applied Surface Science, 2014, **316**: 308-314. DOI: 10.1016/j. apsusc. 2014.07.155.

20 Zhu T, Teng K Y, Shi J, *et al*. A facile assembly of 3D robust double network graphene/polyacrylamide architectures *via* γ-ray irradiation[J]. Composites Science and Technology, 2016, **123**: 276-285. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.11.007.

21 Kim Y, Haldar R, Kim H, *et al*. The guest-dependent thermal response of the flexible MOF $Zn_2(BDC)_2$ (DABCO) [J]. Dalton Transactions, 2016, **45**(10): 4187-4192. DOI: 10.1039/C5DT03710G.

22 Yan L, Zheng H T, Song L, *et al*. Microporous fluorinated MOF with multiple adsorption sites for efficient recovery of C_2H_6 and C_3H_8 from natural gas[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(5): 6579-6588. DOI: 10.1021/acsami.3c15109.

23 Zhang X P, Gao C, Li L Z, *et al*. Fe based MOF encapsulating triethylenediamine cobalt complex to prepare a FeN_3-CoN_3 dual-atom catalyst for efficient ORR in Zn-air batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, **676**: 871-883. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.07.176.

24 Krungleviciute V, Pramanik S, Migone A D, *et al*. Methane on Zn(bdc) $(ted)_{0.5}$ metal – organic framework: evidence for adsorption on distinct sites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, **161**: 134-138. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.05.032.

25 Kim T H, Kim S Y, Yoon T U, *et al*. Improved methane/nitrogen separation properties of zirconium-based metal – organic framework by incorporating highly polarizable bromine atoms[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **399**: 125717. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125717.

26 Li L B, Duan Y F, Liao S W, *et al*. Adsorption and separation of propane/propylene on various ZIF-8 polymorphs: insights from GCMC simulations and the ideal adsorbed solution theory (IAST) [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **386**: 123945. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123945.

27 Xu F, Wu Y L, Wu J, *et al*. A microporous zn(bdc)$(ted)_{0.5}$ with super high ethane uptake for efficient selective adsorption and separation of light hydrocarbons[J]. Molecules, 2023, **28**(16): 6000. DOI: 10.3390/molecules28166000.

28 李童. 基于DMOF材料用于潮湿条件下甲烷/氮气高效分离的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
LI Tong. Study on efficient separation of methane/nitrogen under humid conditions based on DMOF material[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.

29 高健, 柳美华, 魏巍, 等. 基于辐射接枝基底的宏尺寸UiO-66-S膜制备及其对代血浆中汞离子的清除[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rrj.38.030203.
GAO Jian, LIU Meihua, WEI Wei, *et al*. Preparation of large-size UiO-66-S films based on radiation grafted substrates and its mercury ion-removal performance in artificial plasma[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rrj.38.030203.

30 崔帅川, 邓子奇, 黄一凡, 等. 高性能ZIF-8膜的制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(5): 050202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0022.
CUI Shuaichuan, DENG Ziqi, HUANG Yifan, *et al*. High-performance ZIF-8 membranes: preparation and their uranium adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(5): 050202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0022.