

HKUST-1 掺杂聚醚酰亚胺混合基质膜的制备及性能

李海柯^{1,2}, 李新冬^{1,2*}, 欧阳果仔^{1,2}, 李浪^{1,2}, 李文豪^{1,2}, 黄万抚^{1,2}

(1. 江西理工大学 赣州市赣江流域水质安全保障技术创新中心, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 赣州市流域污染模拟与控制重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要:为改善超滤膜结构和性能,将金属有机框架 HKUST-1 掺杂于聚醚酰亚胺(PEI)铸膜液中,制备了 HKUST-1/PEI 混合基质膜。通过 FTIR、SEM、AFM 和视频水接触角测定仪对其结构、形貌以及表面浸润性能进行了表征。结果表明, HKUST-1 纳米粒子掺杂质量分数为 0.05% 的混合基质膜具有较好的性能,在 0.1 MPa 运行压力下,其纯水通量能够达到 1304 L/(m²·h),对质量浓度为 1.0 g/L 牛血清白蛋白(BSA)的截留率在 97% 以上。在酸性(pH=2)、碱性(pH=12)溶液中浸泡 24 h 后,其对 BSA 的截留率仅下降约 2% (纯水通量基本保持不变),在 80 °C 高温下的纯水通量达到 1587 L/(m²·h)且 BSA 截留率>95%,通量恢复率达到 92%,表明混合基质膜具有良好的耐酸碱性能、较强的耐高温性能及优异的抗污性能。

关键词:超滤膜;金属有机框架;混合基质膜;耐高温;耐酸碱;水处理技术

中图分类号:TQ051.8; X703 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2022)05-1012-08

Preparation and properties of HKUST-1 doped polyetherimide mixed matrix membrane

LI Haike^{1,2}, LI Xindong^{1,2*}, OUYANG Guozi^{1,2}, LI Lang^{1,2}, LI Wenhao^{1,2}, HUANG Wanfu^{1,2}

(1. Ganzhou Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Ganzhou Key Laboratory of Basin Pollution Simulation and Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: In order to improve the structure and performance of ultrafiltration membrane, metal-organic framework HKUST-1 was doped in polyetherimide (PEI) casting solution to prepare HKUST-1/PEI mixed matrix membrane. The structure, morphology and surface wettability of the mixed matrix membrane were characterized by FTIR, SEM, AFM and video water contact angle tester. The results showed that the mixed matrix membrane doped with 0.05% (mass fraction) HKUST-1 nanoparticles had good performance. Under the operating pressure of 0.1 MPa, the pure water flux could reach 1304 L/(m²·h), and the rejection rate of mass concentration of 1.0 g/L bovine serum albumin (BSA) was over 97%. After soaking in acidic (pH=2) and alkaline (pH=12) solutions for 24 h, the rejection rate of BSA was only decreased by about 2% (the pure water flux remained basically unchanged). The pure water flux and BSA rejection rate were 1587 L/(m²·h) and more than 95% at 80 °C. In addition, the flux recovery rate reached 92%. These indicated that the mixed matrix membrane exhibited good acid and alkali resistance, strong high temperature resistance, and excellent antifouling performance.

Key words: ultrafiltration membrane; metal-organic frameworks; mixed matrix membranes; high-temperature resistance; acid and alkali resistance; water treatment technology

膜分离技术具有能耗低、操作简单、分离高效及环境友好等优势,近些年在废水处理、中水回用、

食品工业以及石油化工等领域得到了广泛应用^[1]。与纳滤(NF)和反渗透(RO)膜相比,超滤(UF)

收稿日期:2021-09-28; 定用日期:2021-12-22; DOI:10.13550/j.jxhg.20210990

基金项目:国家自然科学基金(41662004);江西省研究生创新专项资金(YC2021-S557)

作者简介:李海柯(1996—),男,硕士生,E-mail:343330025@qq.com。联系人:李新冬(1976—),女,副教授,E-mail:lixind@163.com。

膜因其水通量高、操作压力低、成本低等优点具有更广泛的应用前景^[2]。理想的 UF 膜应具有良好的渗透能力和较强的防污性能,而这些性能主要受膜材料本身性能的影响。在各类高分子材料中,聚醚酰亚胺(PEI)因其耐高温、结构稳定、抗化学性以及高强度等特点在制膜领域得到较多的应用^[3]。然而,如何进一步提升 PEI 超滤膜的通量及耐污染性能受到学者广泛关注。

为了提升膜性能,学者做了大量研究,如以表面浸渍、表面接枝、光催化以及共混等方式对膜进行改性^[4]。SATHYA 等^[5]以果胶为共混剂,氧化钙为抗菌剂,采用相转化法制备了 PEI 超滤膜,研究发现,该超滤膜具有较强的耐污染、耐高温性能,且金属氧化物的加入增强了膜的抗生物污染特性,但改性后超滤膜在 0.1 MPa 压力下纯水通量仅为 41.6 L/(m²·h)。SARASWATHI 等^[6]将不同质量分数的剥离二硫化钼(e-MoS₂)纳米片掺入 PEI 铸膜液中,结果表明,与纯 PEI 超滤膜相比,掺杂 e-MoS₂ 纳米片的 PEI 超滤膜表现出更好的防污特性和通量恢复率,但同样纯水通量提升效果不明显。金属有机框架材料(MOF)具有高度可调的孔隙率、大的比表面积、较高的结构稳定性以及较强的结合能力,且 MOF 可以均匀地分散在聚合物基质中形成混合基质膜(MMM),这有利于降低膜的塑化速率。因此,通过在铸膜液中掺入适量的 MOF 可以提升膜的选择分离性和稳定性^[7]。SAMARI 等^[8]将三聚氰胺改性的钴金属有机框架 UiO-66-NH₂ 掺杂于聚醚砜(PES)超滤膜中,结果表明,UiO-66-NH₂ 掺入后膜的孔道结构得到了显著改善,耐污性能得到了极大提升,热稳定性和阻油方面的性能也得到了明显提高。GHOLAMI 等^[9]采用金属有机框架 TMU-5 对 PES 超滤膜进行亲水化改性,发现掺杂 TMU-5 超滤膜通量及耐污染性能都得到了显著提升,且在截留油水乳状物等方面表现良好。金属有机框架 HKUST-1 是一种尺寸结构均匀,含有羰基、羟基等多种亲水性官能团的纳米粒子,可作为制备混合基质膜的材料^[10]。为了提高醋酸纤维素(CA)膜的性能,YANG 等^[11]将氧化石墨烯(GO)和 HKUST-1 混合并掺杂于 CA 铸膜液中制备了 CA 超滤膜,结果表明,掺杂 GO 和 HKUST-1 后的 CA 超滤膜在 0.15 MPa 运行压力下纯水通量达到 183.5 L/(m²·h),且防污性能得到了明显提升,证实 HKUST-1 和 GO 是 CA 超滤膜制备时的理想填料。

本文拟将 HKUST-1 掺杂于 PEI 铸膜液中制备 HKUST-1/PEI 混合基质膜,考察不同掺杂质量分数 HKUST-1 对混合基质膜结构和性能的影响,并考察其对牛血清白蛋白的分离性能、耐高温性、耐酸碱性以及抗污染能力,旨在为基于 PEI 混合基质膜的

制备和实验研究提供一定的理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无纺布(QLM-R80),清澜膜技术有限公司;PEI(Sabic Ultem-1000),沙特基础工业公司;合成水滑石、Cu(NO₃)₂·3H₂O、均苯三甲酸(H₃BTC),AR,上海麦克林生化科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),AR,国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、无水乙醇,AR,西陇科学股份有限公司;牛血清白蛋白(BSA, M_w=6.8×10⁴),兰杰柯科技有限公司;去离子水,实验室自制。

UV-1600 紫外-可见分光光度计,美谱达(上海)仪器有限公司;Sigma 300 场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Zeiss 公司;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)、Dimension Icon 原子力显微镜(AFM),德国 Bruker 公司;Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Scientific 公司;JY-82B 视频水接触角测定仪,德国 Kruss 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 HKUST-1 纳米粒子的制备

HKUST-1 纳米粒子的制备按照文献[12]并进行了细微的调整。首先,将 0.293 g (0.48 mmol) 合成水滑石加入 8 mL 去离子水和 16 mL 无水乙醇混合溶液中,超声分散 10 min 后加入 2 mL 三乙胺,得到纳米浆分散液;然后,将 1.748 g (7.24 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解在 8 mL 去离子水中,得到硝酸铜溶液;同时,称取 0.853 g (4.06 mmol) 均苯三甲酸溶解于 16 mL DMF 中;在 25 °C 下将硝酸铜溶液和均苯三甲酸 DMF 溶液依次添加至纳米浆分散液中,在 25 °C 下搅拌 10 min;离心后,将得到的深蓝色产物依次用无水乙醇、DMF、甲醇各洗涤 3 次,每次洗涤超声 30 min;最后,将得到的产物在 70 °C 下真空活化 24 h,即可得到 HKUST-1 纳米粒子。

1.2.2 混合基质膜的制备

采用浸没沉淀相转化法来制备 HKUST-1 纳米粒子掺杂 PEI 的 HKUST-1/PEI 混合基质膜。首先,称取 0.05 g HKUST-1 纳米粒子添加至盛有 80.95 g DMAC 的 150 mL 锥形瓶中并超声分散 10 min;随后,将 17.00 g PEI 及 2.00 g PVP 加到上述分散液中,在 60 °C 恒温下以 200~300 r/min 的转速搅拌 8 h 后,静置脱泡 8 h 后可形成均相铸膜液;然后用 120 μm 厚的涂膜棒将其均匀刮至无纺布表面,立即浸入 25 °C 的凝胶水浴中,待其完成相转化 0.5 h 后,将其置于去离子水中浸泡 12 h 以去除剩余的 PVP 和 DMAC,所得 HKUST-1/PEI 混合基质膜记为 M2。其他混合

基质膜的制备方法同上,铸膜液成分分配比与膜编号列于表 1。

表 1 铸膜液的组成
Table 1 Compositions of the casting solutions

	质量分数/%			
	PEI	PVP	HKUST-1	DMAC
M0	17.00	2.00	0	81.00
M1	17.00	2.00	0.03	80.97
M2	17.00	2.00	0.05	80.95
M3	17.00	2.00	0.07	80.93
M4	17.00	2.00	0.09	80.91

1.3 表征

采用 XRD 测定 HKUST-1 纳米粒子的晶体结构,扫描速度 2 (°)/min。采用 FTIR 分析 HKUST-1 纳米粒子以及 HKUST-1/PEI 混合基质膜的表面官能团,扫描范围 4000~400 cm⁻¹。采用 AFM 测试膜的表面形貌。采用 SEM 测试 HKUST-1 纳米粒子以及 HKUST-1/PEI 混合基质膜的形貌。采用视频水接触角测定仪测量 HKUST-1/PEI 混合基质膜的水接触角,评价其表面亲水性。

1.4 HKUST-1/PEI 混合基质膜的性能测试

采用实验室制备的膜性能测试仪对 HKUST-1/PEI 混合基质膜进行纯水通量、截留率及耐污性能测试,测试流程示意图如图 1 所示。

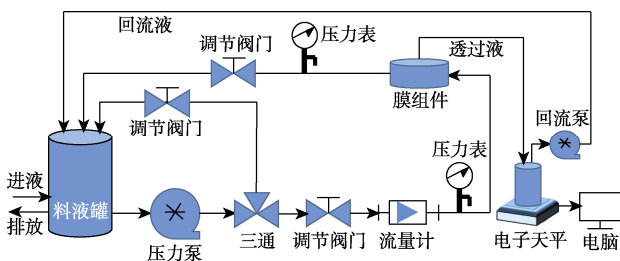


图 1 膜性能测试流程示意图
Fig. 1 Flow chart of membrane performance test

1.4.1 混合基质膜通量及截留性能的测试

首先,将制备的混合基质膜放置于膜性能测试仪中,采用死端过滤方式在 0.15 MPa 压力下预压 20 min;随后,在 0.1 MPa 压力下测试透过一定量的纯水所需要的时间,并通过式 (1) 计算纯水通量:

$$J=V/(A \times \Delta t) \quad (1)$$

式中: J 为纯水通量, L/(m²·h); V 为渗透体积, L; A 为有效膜面积, m²; Δt 为渗透时间, h。

采用与纯水通量相同方式检验混合基质膜对质量浓度为 1.0 g/L BSA 溶液的分离性能,使用紫外-可见分光光度计在 280 nm 波长下测定进料液与渗透液的吸光度,并通过式 (2) 计算混合基质膜对 BSA 的截留率:

$$R/\%=(1-\rho_p/\rho_f) \times 100 \quad (2)$$

式中: R 为 BSA 的截留率, %; ρ_p 为渗透液质量浓度, g/L; ρ_f 为进料液质量浓度, g/L。

混合基质膜的纯水通量和 BSA 的截留率至少测试 3 次,结果取平均值。

1.4.2 混合基质膜抗污染性能的测试

为测试混合基质膜的抗污染性能,采用质量浓度为 0.6 g/L BSA 溶液作为模拟污染物,对膜样品依次进行纯水和 BSA 溶液测试;然后,将其从膜池中取出放入去离子水中浸泡 30 min 并洗涤;最后进行纯水通量测试,交替运行 2.5 个周期,每个周期 120 min。同时对膜样品的通量恢复率 (FRR) 和不可逆污染率 (R_{ir}) 进行检测,通过式(3)、(4)计算 FRR 和 R_{ir} :

$$FRR/\%=J_f/J_w \times 100 \quad (3)$$

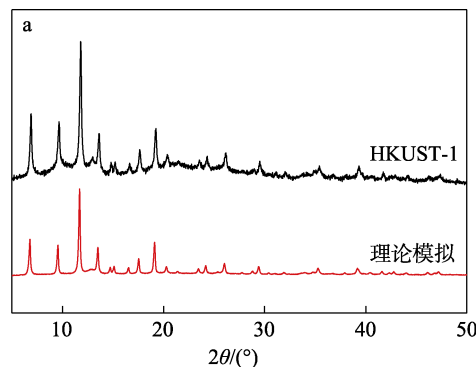
$$R_{ir}/\%=(J_w-J_f)/J_w \times 100 \quad (4)$$

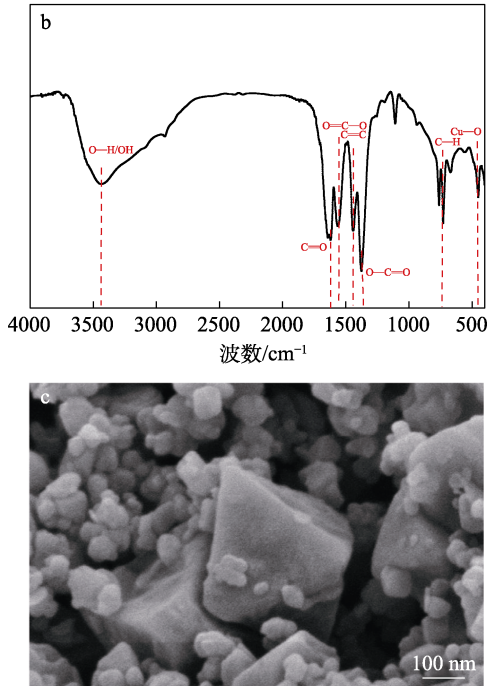
式中: J_f 为清洗后膜样品纯水通量, L/(m²·h); J_w 为膜样品首次纯水通量, L/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 HKUST-1 纳米粒子的结构表征

HKUST-1 纳米粒子的表征结果见图 2。由图 2a 可以看出,制备的 HKUST-1 纳米粒子与理论模拟的特征峰吻合,且与文献[13]报道的 XRD 谱图一致。由图 2b 可知,在 3437、1641、1619、1450、1375、728、470 cm⁻¹ 处存在—OH、O=C、O=C—O、C=C、O—C—O、C—H、Cu—O 键的特征吸收峰,这与文献[14]报道的 HKUST-1 的特征吸收峰一致。XRD 与 FTIR 分析证明,在室温下成功、快速地制备了具有高结晶度的 HKUST-1 纳米粒子。由图 2c 可知, HKUST-1 纳米粒子具有典型的八面体结构,平均尺寸约 0.3 μm,尺寸分布均匀且规则。根据晶体生长模型^[15],镁八面体与铝氧八面体中的 Mg²⁺、Al³⁺ 被 Cu²⁺ 所取代,同时 CO₃²⁻ 与—OH 能够使均苯三甲酸脱除质子,阴离子交换促使晶体快速成核,随成核晶体的增加,最终得到 HKUST-1 纳米粒子。





a—XRD 谱图; b—FTIR 谱图; c—SEM 图

图 2 HKUST-1 纳米粒子的表征

Fig. 2 Characterization of HKUST-1 nanoparticles

2.2 HKUST-1/PEI 混合基质膜的表征

2.2.1 FTIR 分析

M0 与 M2 的 FTIR 的表征结果见图 3。

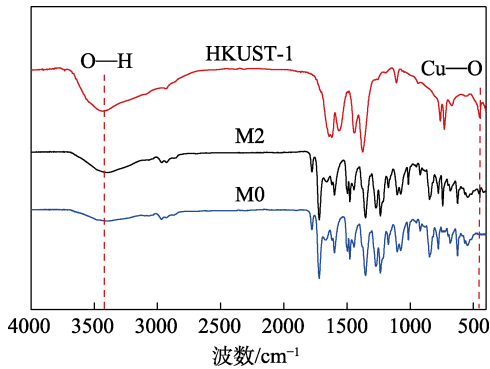


图 3 M0 与 M2 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of M0 and M2

由图 3 可以观察到, M2 在 3437 cm^{-1} 附近的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动, 且在 470 cm^{-1} 附近出现 Cu—O 键的特征吸收峰。这与 HKUST-1 纳米粒子的 FTIR 表征结果基本一致, 且与 JABBARI 等^[16]

报道的相似, 这些结果均证实 HKUST-1 纳米粒子成功掺杂到 PEI 中。

2.2.2 水接触角测试

掺杂不同质量分数 HKUST-1 纳米粒子的 HKUST-1/PEI 混合基质膜的水接触角测试结果见图 4。

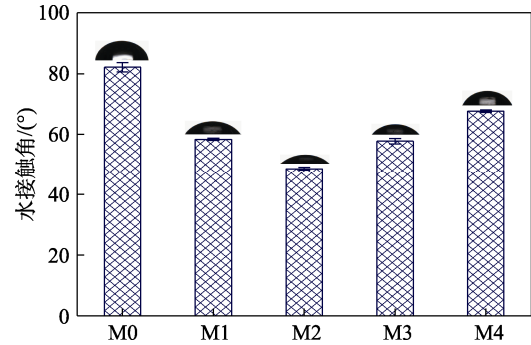


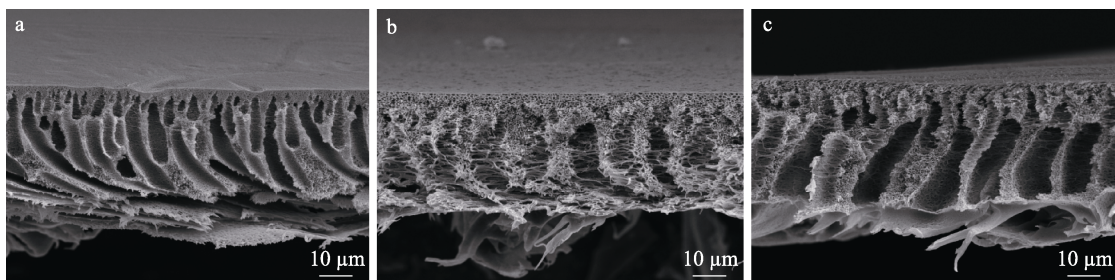
图 4 混合基质膜的水接触角

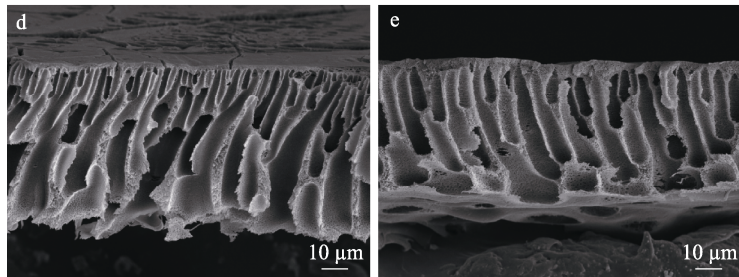
Fig. 4 Water contact angle of mixed matrix membranes

由图 4 可知, 混合基质膜的水接触角发生变化, 当 HKUST-1 质量分数达到 0.05% 时, M2 表面的水接触角从 M0 的 82.1° 降低到 48.0° , 这主要是因为 HKUST-1 纳米粒子具有良好的亲水性 (含羟基、羰基等亲水性官能团), 且在 PEI 中分散得较好, 使膜表面的亲水性能得到显著提升; 当继续增加 HKUST-1 的质量分数, 纳米粒子将受到静电力、化学键以及范德华力等相互作用, 从而导致纳米粒子发生团聚而造成性能劣化, 亲水性降低^[17]。这也是 M3、M4 水接触角上升的主要原因。

2.2.3 断面结构分析

HKUST-1 纳米粒子不同掺杂质量分数对混合基质膜 M0~M4 断面结构的影响如图 5 所示。由图 5 可见, 经相转化形成的混合基质膜出现了典型的“指状”孔道结构, 且当 HKUST-1 纳米粒子掺杂质量分数由 0 增加到 0.05%, “指状”孔道结构数量逐渐减少, 孔道结构宽度逐渐增加。这主要是因为, 在 PEI 铸膜液中掺杂 HKUST-1 纳米粒子, 能够促进相转化过程中热力学及动力学之间的关系, 加速溶质与溶剂的置换速率, 有利于形成更宽更大的“指状”孔道结构, 同时由于纳米粒子的亲水性, 膜孔内形成了更多的蜂窝孔结构, 这有利于促进水分子的传输,





a—M0; b—M1; c—M2; d—M3; e—M4

图 5 混合基质膜的断面 SEM 图

Fig. 5 SEM images of cross sections of mixed matrix membranes

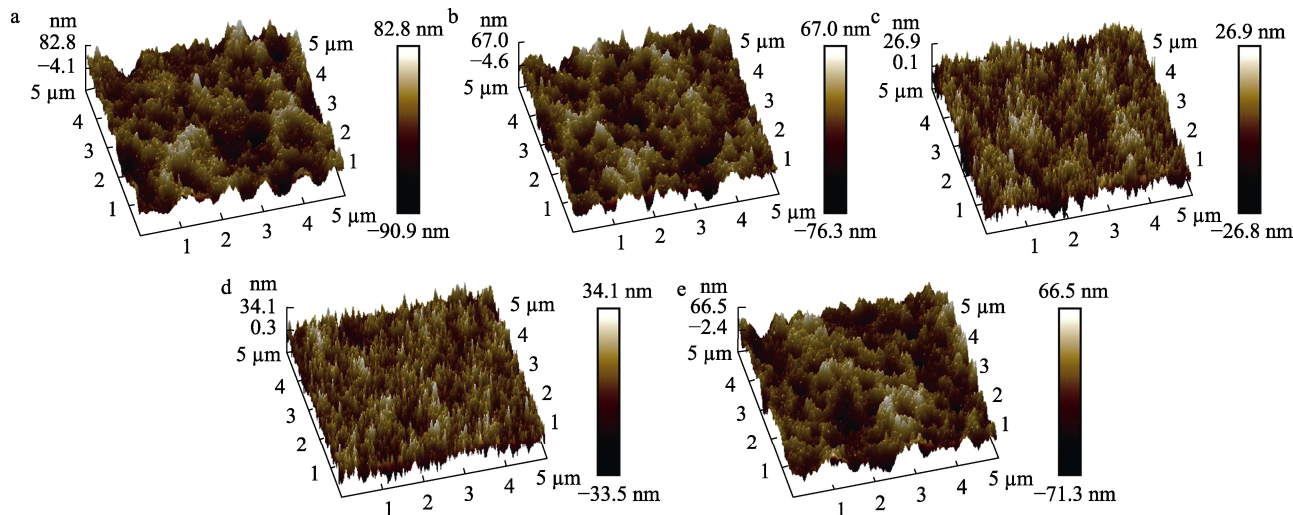
能够有效提升膜的通量^[18]。若继续增加 HKUST-1 纳米粒子质量分数，蜂窝孔结构逐渐消失，“指状”孔道之间的连通性逐渐变差且分离层厚度逐渐增加。这是因为，过量的 HKUST-1 纳米粒子会发生团聚，使整个体系在动力学上的性能不稳定，造成膜性能劣化；且铸膜液黏度的增加会降低膜内部的结晶速率，从而使“指状”孔道结构连通性变差，且分离层厚度增加，膜通量降低^[19]。

2.2.4 表面粗糙度分析

掺杂不同质量分数 HKUST-1 纳米粒子的 HKUST-1/PEI 混合基质膜的 AFM 表征结果见图 6。

在 AFM 三维图像中，最亮区域代表膜表面的

对高点（峰值），最暗区域代表膜表面的谷或孔^[8]。如图 6 所示，与 M0 相比，添加 HKUST-1 纳米粒子的膜表面更加光滑，许多大峰谷被更多的小峰谷所取代，当 HKUST-1 纳米粒子质量分数达到 0.05% 时，M2 的均方根粗糙度 (R_q) 和表面平均粗糙度 (R_a) 分别为 7.65 和 6.08 nm，比 M0 的 (24.5 和 19.5 nm) 减小。这主要是因为亲水性纳米粒子的掺杂增加了铸膜液的黏度，有效限制了分子运动，从而使膜表面更加光滑^[19]。然而，随着 HKUST-1 纳米粒子质量分数的不断增加，M3、M4 比 M2 具有更高的表面粗糙度，这可能与相转化过程中纳米粒子迁移至膜的顶层有关^[18]。



a—M0; b—M1; c—M2; d—M3; e—M4

图 6 混合基质膜的 AFM 图

Fig. 6 AFM images of mixed matrix membranes

2.3 HKUST-1/PEI 混合基质膜的性能测试

2.3.1 纯水通量及 BSA 溶液截留率测试

图 7 为 HKUST-1/PEI 混合基质膜的纯水通量和对质量浓度为 1.0 g/L BSA 溶液的截留率。从图 7 可以看出，M1、M2 对 BSA 截留率均高于 97%，且基本没有变化的情况下，比 M0 在通量上分别提升了 60% 和 79%。这证实了 HKUST-1 纳米粒子的掺

杂能够影响成膜过程的动力学，促进溶剂与非溶剂的分离速率，形成优良的孔隙结构（如图 5 所示）不仅为水分子渗透提供了更多通道，而且能够减少水分子在传输过程中的阻碍；同时亲水性纳米材料的掺杂有效提升了膜表面的亲水性能，使水分子更易被吸附至膜孔。当继续增加 HKUST-1 纳米粒子质量分数至 0.07% 和 0.09% 时，M3、M4 表面会出现

HKUST-1 纳米粒子的团聚, 导致膜性能劣化, 使膜对 BSA 的截留率降低, 同时“指状”孔结构连通性变差而牺牲了纯水通量^[9]。经过分析, 当 HKUST-1 纳米粒子质量分数为 0.05% 时, M2 纯水通量达到 1304 L/(m²·h), 截留率高达 97.1%, 此时结构和性能均处于较优水平。因此, 选择 HKUST-1 纳米粒子质量分数 0.05% 的 M2 作为后续研究对象。

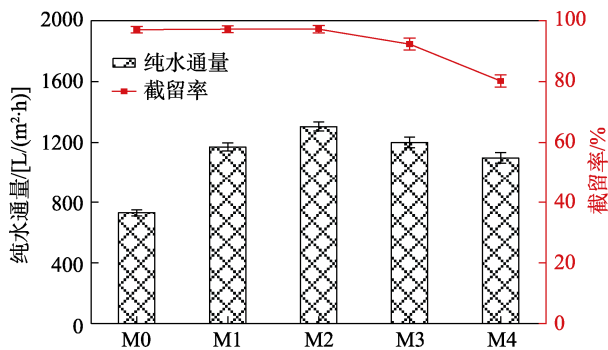


图 7 混合基质膜的纯水通量和 BSA 截留率

Fig.7 Pure water flux and BSA retention rate of mixed matrix membranes

2.3.2 耐高温性

工业废水有时需要在 >60 °C 的高温条件下处理, 这对分离膜的性能具有很高的挑战, 但同时高温废水能够降低水的黏度, 提升膜的渗透性能并减少膜污染, 同时能够降低过滤过程中的运行成本, 因此, 耐高温膜材料的开发势不可挡^[20]。

图 8 为 M2 在不同温度下的纯水通量以及对质量浓度为 1.0 g/L BSA 的截留率测试结果。

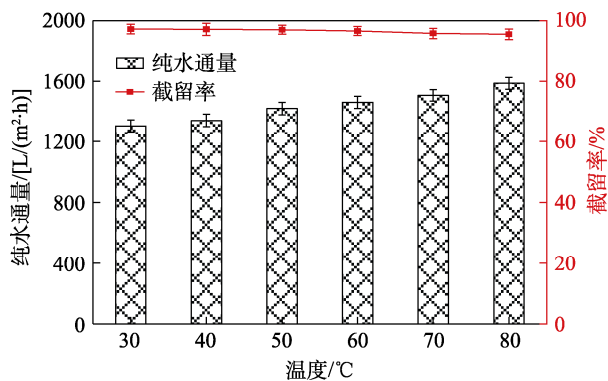


图 8 温度对 M2 纯水通量和 BSA 截留率的影响

Fig. 8 Effects of temperature on pure water flux and BSA retention of M2

如图 8 所示, 随着温度的升高, M2 的纯水通量逐渐增大, BSA 截留率略有降低, 在 80 °C 高温下纯水通量达到 1587 L/(m²·h) 且 BSA 截留率仍 >95%, 表明该膜具有良好的耐高温性能。这主要是因为 PEI 是一种无定型的高性能聚合物, 具有

耐高温性能 (热变形温度超过 200 °C), 同时 HKUST-1 纳米粒子在高温下仍能够保持结构稳定 (热分解温度达到 240 °C)^[21-22]。这使 HKUST-1/PEI 混合基质膜结合了两者的优点, 具有良好的渗透性能和耐高温性能。

2.3.3 耐酸性

实际工业废水通常显示出较宽的 pH 范围 (2~10), 这便需要能够承受高温及苛刻的酸碱条件的超滤膜^[20]。图 9 为 M0、M2 在 pH=2 的盐酸溶液以及 pH=12 的 NaOH 溶液浸泡 24 h 后的纯水通量及对质量浓度为 1.0 g/L BSA 的截留率。

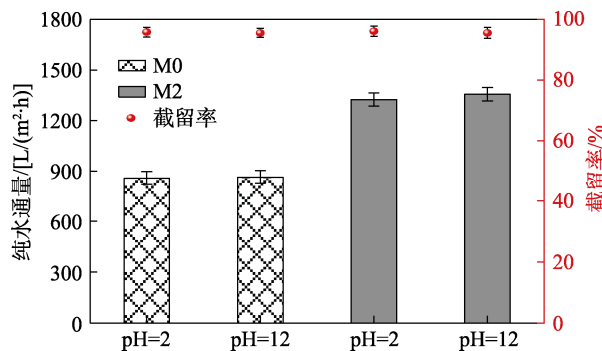


图 9 pH 对 M0、M2 纯水通量和截留率的影响

Fig. 9 Effects of pH on pure water flux and retention of M0 and M2

如图 9 所示, 在酸或碱溶液中浸泡后的 M0 与 M2 对 BSA 的截留率均达到 95% 以上 (与未浸泡膜相比仅下降约 2%)。在酸、碱溶液中浸泡后 M2 的纯水通量分别达到 1325、1358 L/(m²·h), 表明 HKUST-1/PEI 混合基质膜耐酸碱性能较好, 这主要是因为 PEI 材料中分子芳香酰亚胺基团及醚键的存在使其具有较好的机械性能和化学稳定性^[21], 掺杂一定量 HKUST-1 纳米粒子的 PEI 混合基质膜的致密层结构稳定, 且具有一定程度的耐酸碱性能, 这保证了膜在酸性或碱性溶液保持高截留率的同时具有较高的纯水通量。

2.3.4 耐污性能

膜污染是膜分离过程中面临的严重挑战之一, 并严重影响了流体渗透性以及膜的使用寿命, 制备的 HKUST-1/PEI 混合基质膜的防污效率通过测试质量浓度为 0.6 g/L BSA 后的二次纯水通量来表示, 结果见图 10。图 10a 为 M0 与 M2 在纯水以及质量浓度为 0.6 g/L BSA 的通量。由图 10 a 可见, 在连续通纯水 1 h 并把过滤液转换为 BSA 溶液后, 膜的通量显著降低, 表明膜被污染; 将膜浸泡在去离子水中 30 min 并洗涤后, 继续测试纯水通量, 经过两次循环后, 结果见图 10b。

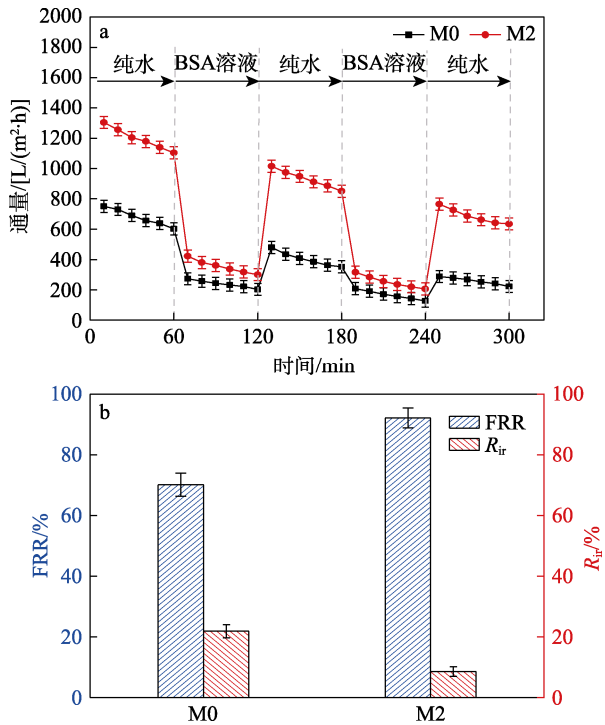


图 10 M0、M2 耐污性能测试

Fig. 10 Fouling resistance test of M0 and M2

由图 10b 可知，M2 的流量恢复率达到 92%，

比 M0 具有更好的防污性能。M2 优异的防污性能主要原因可能是：HKUST-1 纳米粒子具有良好的亲水性能，且质量分数达到 0.05% 时，在 M2 内均匀分散，此时膜表面的水接触角达到 48.0°，具有较好亲水性的膜表面在增加通量的同时能够在表面形成一层水合层，这有效减少了膜表面与待分离分子之间通过疏水键产生的非特异性结合，以此减少污染；同时，适量 HKUST-1 纳米粒子的掺杂增加了铸膜液的黏度，有效限制了分子运动，使膜表面更加光滑。因此，M2 比 M0 具有更低的表面粗糙度。根据早期报道^[23]，更加光滑的表面可以减少污染物与膜表面的接触面积和受力，能够有效抑制膜表面污垢的积累，在过滤过程中具有更强抵抗污垢滤饼层的能力，同时更易进行水力清洗。

2.4 与其他报道文献研究的对比

表 2 总结了 HKUST-1/PEI 混合基质膜与其他文献报道的超滤膜性能的对比。由表 2 可以发现，混合基质膜具有更高的纯水通量和溶质截留率，同时具有较强的耐酸碱性能、耐高温性能以及抗污染能力。所以，制备的混合基质膜在处理油水乳液废水等领域具有广泛的应用前景。

表 2 混合基质膜与其他超滤膜性能对比

Table 2 Performance comparison between mixed matrix membrane and other ultrafiltration membranes

膜材料及添加物	溶液类型	通量/[L/(m ² ·h)]	溶质	截留率/%	参考文献
PEI、HKUST-1	纯水	1304	BSA (68000 Da)	97.1	本文
PVDF、ZIF-8	纯水	208.5	伊文思蓝	97.17	[24]
PSF、MIL-100(Fe)	纯水	72.0	亚甲基蓝	99.9	[25]
PVDF、MOF-5	纯水	117.9	BSA (—)	95.1	[26]
PVDF、ZIF-8	纯水	310.0	BSA (—)	>98.0	[27]
SPES、UiO-66-NH ₂	纯水	678.0	BSA (66000 Da)	>96.0	[28]

注：PVDF 代表聚偏氟乙烯；ZIF-8 代表类沸石咪唑骨架-8；PSF 代表聚砜；MIL-100(Fe)代表莱瓦希尔骨架-10(Fe)；MOF-5 代表 MOF-5 金属有机骨架；SPES 代表磺化聚醚砜；“—”代表未给出。

3 结论

通过常温、常压法快速制备了金属有机框架材料 HKUST-1，将不同质量分数 HKUST-1 纳米粒子掺杂到 PEI 铸膜液中成功制备出 HKUST-1/PEI 混合基质膜。结果表明，当 HKUST-1 纳米粒子质量分数为 0.05% 时，M2 表面的亲水性能显著提升，“指状”孔道结构明显变宽，表面粗糙程度显著降低。在 0.1 MPa 运行压力下，M2 纯水通量达到 1304 L/(m²·h)，对质量浓度为 1.0 g/L BSA 的截留率>97%。此外，通过耐高温性及耐酸 (pH=2)、碱 (pH=12) 性能测试，发现 M2 的截留率仅下降 2% 左右，证明该混合基质膜具有良好的耐高温及耐酸碱性能，同时经过耐污性能测试发现，M2 的流量恢复率能够达到

92%，具有优异的抗污性能。HKUST-1 纳米粒子是一种出色的纳米填料，将 HKUST-1 纳米粒子掺杂到 PEI 铸膜液中，制备的混合基质膜可能会改善膜在油水乳液等领域的分离能力。

参考文献：

- [1] JIANG Z Y, CHU L Y, WU X M, *et al.* Membrane-based separation technologies: From polymeric materials to novel process: An outlook from China[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, 36(1): 67-105.
- [2] GOH P S, NG B C, LAU W J, *et al.* Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2015, 44(3): 216-249.
- [3] LEON A, TGMD S, PANGILINAN K D, *et al.* High performance polymers for oil and gas applications[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 162(44): 104878.
- [4] ERHARD D P, LOVERA D, VON SALIS-SOGLIO C, *et al.* Recent advances in the improvement of polymer electret films[M]. Springer,

- Berlin, Heidelberg, 2010: 155-207.
- [5] SATHYA U, NITHYA M, KEERTHI. Fabrication and characterization of fine-tuned polyetherimide (PEI)/WO₃ composite ultrafiltration membranes for antifouling studies[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 744: 137201.
- [6] SARASWATHI M S S A, RANA D, NAGENDRAN A, *et al.* Custom-made PEI/exfoliated-MoS₂ nanocomposite ultrafiltration membranes for separation of bovine serum albumin and humic acid[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 83: 108-114.
- [7] JUN B M, AL-HAMADANI Y A J, SON A, *et al.* Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116947.
- [8] SAMARI M, ZINADINI S, ZINATIZADEH A A, *et al.* Designing of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane with thermal stability and high fouling resistance using melamine modified zirconium-based metal-organic framework (UiO-66-NH₂/MOF)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117010.
- [9] GHOLAMI F, ZINADINI S, ZINATIZADEH A A, *et al.* TMU-5 metal-organic frameworks (MOFs) as a novel nanofiller for flux increment and fouling mitigation in PES ultrafiltration membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 272-280.
- [10] WANG T Y, ZHU H L, ZENG Q, *et al.* Strategies for overcoming defects of HKUST-1 and its relevant applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(13): 1900423.
- [11] YANG S J, ZOU Q F, WANG T H, *et al.* Effects of GO and MOF@GO on the permeation and antifouling properties of cellulose acetate ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 569: 48-59.
- [12] XU F (许锋), ZHANG W T (张文涛), HUANG C X (黄楚雄), *et al.* Rapid preparation of HKUST-1 at room temperature and its adsorption performance for toluene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1135-1140.
- [13] ZHAO J J, NUNN W T, LEMAIRE P C, *et al.* Facile conversion of hydroxy double salts to metal-organic frameworks using metal oxide particles and atomic layer deposition thin-film templates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(43): 13756-13759.
- [14] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1304-1315.
- [15] VAN VLEET M J, WENG T T, LI X Y, *et al.* *In situ*, time-resolved, and mechanistic studies of metal-organic framework nucleation and growth[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(7): 3681-3721.
- [16] JABBARI V, VELETA J M, ZAREI-CHALESHTORI M, *et al.* Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 774-783.
- [17] YAN N, LI Z Z, XU Y B, *et al.* Shear localization in metallic materials at high strain rates[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 119: 100755.
- [18] YANG S J, TANG R, DAI Y N, *et al.* Fabrication of cellulose acetate membrane with advanced ultrafiltration performances and antibacterial properties by blending with HKUST-1@LCNFs[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119524.
- [19] IBRAHIM A, LIN Y S. Pervaporation separation of organic mixtures by MOF-5 membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(31): 8652-8658.
- [20] AANI S, MUSTAFA T N, HILAL N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35: 101241.
- [21] SHARMA M, TIWARI S, BIJWE J. Optimization of material parameters for development of polyetherimide composites[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 168(1/2/3): 55-59.
- [22] MAZAJ M, ČENDAK T, BUSCARINO G, *et al.* Confined crystallization of a HKUST-1 metal-organic framework within mesostructured silica with enhanced structural resistance towards water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22305-22315.
- [23] KUMAR M, SREEDHAR N, JAOUDE M A, *et al.* High flux, antifouling hydrophilized ultrafiltration membranes with tunable charge density combining sulfonated polyethersulfone and aminated graphene oxide nanohybrid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(1): 1617-1627.
- [24] WU H L (吴海玲). The research on the modification of metal-organic framework ZIF-8 and PVDF membranes[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术大学), 2019.
- [25] GNANASEKARAN G, ARTHANAREESWARAN G, MOK Y S. A high-flux metal-organic framework membrane (PSF/MIL-100 (Fe)) for the removal of microplastics adsorbing dye contaminants from textile wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119655.
- [26] WANG H T (王海涛), YANG D P (杨丹培), LYU M C (吕美婵), *et al.* Preparation and anti-organic fouling properties of MOF-5/PVDF blended ultrafiltration membranes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(6): 57-64.
- [27] KARIMI A, KHATAEE A, VATANPOUR V, *et al.* High-flux PVDF mixed matrix membranes embedded with size-controlled ZIF-8 nanoparticles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 229: 115838.
- [28] AL-SHAELI M, SMITH S J D, JIANG S X, *et al.* Long-term stable metal organic framework (MOF) based mixed matrix membranes for ultrafiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119339.
- (上接第 1011 页)
- [24] HUYNH J, PALACIO R, ALLAVENA A, *et al.* Selective adsorption of U(VI) from real mine water using an NH₂-functionalized silica packed column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126912.
- [25] WANG Y, LIU X L, XIE Y R, *et al.* Effective and rapid adsorption of uranium *via* synergy of complexation and cation- π interaction[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, 331: 1115-1126.
- [26] ZHANG L L (张莉莉), XU C (许成), CHEN Y T (陈元涛), *et al.* Preparation of MIL-125(Ti)/NH₂-MIL-125(Ti) materials and their adsorption properties for uranyl ions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2020, 40(6): 2055-2065.
- [27] ZENG Q Y (曾琼瑶), YANG P F (阳鹏飞), LEI W R (雷卫瑞), *et al.* Preparation of ZnS/AC composites and its adsorption performance for uranyl ions in aqueous solution[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(4): 751-758.
- [28] HU S Q (胡世琴), YANG B (杨斌), FAN J (范甲), *et al.* Adsorption behavior of amino-functionalized tobacco leaf biochar on U(VI) in wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2566-2572, 2585.
- [29] JIANG G F (姜高峰), XIE S B (谢水波), TAN W F (谭文发), *et al.* Adsorption capacity of U(VI) in aqueous solution by modified shrimp shell powder[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2021, 41(9): 104-110.
- [30] MO G H (莫官海), NONG H D (农海杜), HU Q (胡青), *et al.* U(VI) removal efficiency and mechanism by acidified sewage sludge-derived biochar[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 395-403.
- [31] TANG L W, REN S B, ZHANG T T, *et al.* UO₂²⁺-imprinted thermoresponsive hydrogel for accumulation of uranium from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130589.