

# 原位生长法制备 HKUST-1 陶瓷纳滤膜及其染料截留性能

庞龙,张彦彦,刘惠美,黄子玲,金宝丹,曹霞

(郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,郑州 450002)

**摘要:**采用原位生长法在商品化陶瓷微孔膜基底依次涂覆  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和介孔二氧化硅层,通过使 HKUST-1 在介孔硅表面可控结晶,制备了一种 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜,并对其形貌和结构进行了表征.通过对反应温度、前驱体溶液物质配比、反应时间、前驱体溶液浓度进行优化,研究了复合陶瓷纳滤膜对小分子有机染料去除性能的影响.以牛血清蛋白(BSA)为模型污染物,对复合陶瓷纳滤膜的抗污染性能进行了评价.结果表明,  $0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  与  $0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BTC}$  在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 12 h,制备的复合陶瓷纳滤膜对亚甲基蓝、甲基橙、铬黑 T、罗丹明 B、酸性品红、刚果红的去除率为  $20\% \sim 99\%$ ,通量为  $17.2 \sim 39.8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .复合陶瓷纳滤膜的通量恢复率为  $61.8\%$ ,通量下降率为  $60\%$ ,表现出较好的抗污染性能.

**关键词:**HKUST-1;陶瓷纳滤膜;染料;分离性能

**中图分类号:**O413

**文献标志码:**A

金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)是一种结晶性聚合物<sup>[1]</sup>,具有可孔径调节、结构多样和可设计的功能.近年来,将 MOFs 复合到陶瓷膜上用于废水处理、气体分离、海水淡化、催化等研究得到了广泛关注.在特定基底或器件表面制备分布均匀、没有缺陷的 MOFs 膜是人们面临的重要挑战.目前,制备 MOFs 膜的方法主要包括原位生长法、二次(种子)生长法、非原位生长法、反向扩散法、液相外延法等<sup>[2]</sup>.其中,原位生长法存在 MOFs 的有机配体与金属氧化物载体结合不强的问题,不利于膜层的均匀成核和生长.此外,MOFs 晶体容易过度生长,不利于薄膜制备,容易造成缺陷的产生.

介孔二氧化硅因其分层的微观和介孔结构受到广泛关注,可以作为结构导向模板,通过表面硅醇基团与金属中心的相互作用来控制 MOFs 纳米晶体在其表面的定向生长,起到调控晶粒尺寸和复合材料的结构性能的作用,改善 MOFs 材料的水稳定性<sup>[3]</sup>.此外,以介孔二氧化硅为载体可以为复合材料提供额外的介孔,有利于复合材料的扩散和传质,改善 MOFs 的水热稳定性和力学性能<sup>[4]</sup>.CHEN 等<sup>[5]</sup>采用介孔二氧化硅原位自组装 MOF 材料,制备了具有多孔结构的 HKUST-1@SBA-15 复合材料.SBA-15 的结构导向作用对 MOF 晶体的生长,以及复合材料的形貌和结构性能有显著影响.SBA-15 独特的孔道结构能够抑制 HKUST-1 的过度生长,使其在复合材料中的晶粒尺寸变小,提高复合材料的吸附性能.

HKUST-1( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ )是一种三维多孔 MOF 材料,由 1,3,5-三羧酸苯与  $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$  二聚体单元配位连接组成<sup>[6]</sup>.由于具有独特的三维孔径结构、高比表面积、制备简单以及不同等级的纳米孔道等优点, HKUST-1 在气体吸附、分离、存储及传感等方面应用潜力巨大<sup>[7-9]</sup>.受制于制备工艺,商品化陶瓷膜孔径多为  $50 \text{ nm}$  以上,一般用于超滤或微滤去除悬浮杂质,基于商品化陶瓷膜制备纳滤膜具有一定的难度.本实验以孔径为  $200 \text{ nm}$  的商品化陶瓷微滤膜为基底,通过涂覆  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  修复  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体上的大孔缺陷,采用溶胶凝胶法制备介孔二氧化硅涂层.在介孔氧化硅基底上采用原位生长法使 HKUST-1 可控结晶,制备 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜.对制备复合陶瓷纳滤膜所需的反应温度、反应时间、物质的量之比、前驱体浓度进行优化,通过考察对小分子染料的截留效率,得出制备复合陶瓷纳滤膜的最佳条件.选择牛血清蛋白(BSA)

收稿日期:2022-01-24;修回日期:2022-03-20.

基金项目:河南省科技攻关计划项目(202102210025).

作者简介(通信作者):庞龙(1983-),男,河南许昌人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为环境污染化学, E-mail:lpang@zzuli.edu.cn.

作为模型污染物,考察复合陶瓷纳滤膜的抗污染性能。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要材料、试剂与仪器

主要材料与试剂:单通道  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管式陶瓷膜(外径 12 mm,内径 8 mm,孔径  $0.1\ \mu\text{m}$ )购于广州市揭西利顺科技有限公司; $\text{AlH}_6\text{O}_{12}\text{P}_3$ (纯度 $\geq 95\%$ )、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$ )购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;均苯三甲酸( $\text{H}_3\text{BTC}$ ,纯度 $\geq 99\%$ )购自北京百灵威科技有限公司;PES(聚醚砜)滤膜( $0.8\ \mu\text{m}$ )购自天津市津腾实验设备公司;亚甲基蓝、甲基橙、铬黑 T、罗丹明 B、酸性品红、刚果红均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:真空气氛管式电炉(OTF-1200X),合肥科晶材料技术有限公司;紫外分光光度计(UV-5500),上海元析仪器有限公司;膜性能测试装置由实验室自制。

### 1.2 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜的制备

1)HKUST-1 晶体的制备.将  $2.17\ \text{g}\ \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $1.05\ \text{g}\ \text{H}_3\text{BTC}$  分别溶于  $30\ \text{mL}$  去离子水和  $30\ \text{mL}$  无水乙醇中,常温条件下超声形成均匀溶液.将两种溶液混合后磁力搅拌  $30\ \text{min}$ ,转移到  $100\ \text{mL}$  具有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内,于  $120\ ^\circ\text{C}$  条件下加热  $12\ \text{h}$ .自然冷却至室温后,将所得物质用无水乙醇多次洗涤,于  $60\ ^\circ\text{C}$  真空干燥过夜,即得到 HKUST-1 晶体。

2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  功能层的制备.将陶瓷膜浸没在去离子水中,超声清洗两次后,在  $1\ \text{mol/L}$  盐酸溶液中浸泡  $6\ \text{h}$ ,去离子水洗涤后置于  $50\ ^\circ\text{C}$  烘箱中干燥过夜.将陶瓷膜浸入  $5\%$  (质量分数)  $\text{AlH}_6\text{O}_{12}\text{P}_3$  溶液中,取出并置于空气中  $12\ \text{h}$ .取  $30\ \text{mL}$  水软铝石溶液,用  $20\ \text{mL}\ 0.05\ \text{mol/L}$  稀硝酸溶液稀释,经  $0.8\ \mu\text{m}$  PES 滤膜过滤后均匀浸涂于陶瓷膜支撑体上,在空气静置  $24\ \text{h}$ .将陶瓷膜置于管式电炉中以  $1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率  $825\ ^\circ\text{C}$  煅烧  $3\ \text{h}$ .重复浸涂一次,相同条件下煅烧后即得到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  功能层。

3)介孔硅功能层的制备.介孔硅功能层的制备采用文献报道方法<sup>[10]</sup>,具体如下:将制备得到的溶胶-凝胶溶液均匀涂覆在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  修饰的陶瓷膜上,空气中静置  $12\ \text{h}$ .置于  $175\ ^\circ\text{C}$  烘箱中干燥  $2\ \text{h}$  后,在  $450\ ^\circ\text{C}$  条件下煅烧  $2\ \text{h}$  去除介孔中的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)模板形成介孔。

4)HKUST-1 功能层的制备.将陶瓷膜两端封堵后浸没于  $35\ \text{mL}\ \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶液中  $1\ \text{h}$  后取出.称取一定量的  $\text{H}_3\text{BTC}$  溶于  $35\ \text{mL}$  无水乙醇,与  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶液磁力搅拌  $30\ \text{min}$  后,转移到具有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中.将陶瓷膜浸没在溶液中后,在  $80\sim 120\ ^\circ\text{C}$  下反应  $12\sim 30\ \text{h}$ .冷却至室温后,用无水乙醇多次清洗陶瓷膜,置于  $60\ ^\circ\text{C}$  真空条件下干燥后即得到 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜。

### 1.3 KUST-1 陶瓷纳滤复合膜的形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜(JSM-7001F)对复合陶瓷纳滤膜的表面形貌进行表征,加速电压为  $0.5\sim 30\ \text{kV}$ ;利用能谱(EDS)对复合陶瓷纳滤膜表面功能层的组分进行分析;利用 X-射线衍射仪(XRD,D/max 2500 型)测试 HKUST-1 的晶形结构, $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  辐射线( $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$ ),测试电压为  $40\ \text{kV}$ ,电流为  $20\ \text{mA}$ ,扫描速率为  $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.4 纯水通量和截留效率测试

室温条件下,采用错流式过滤装置测试复合陶瓷纳滤膜的纯水通量和截留效率,实验装置见图 1.该装置有效膜面积为  $15\ \text{cm}^2$ ,由增压式水泵循环,系统压强为  $0.2\ \text{MPa}$ .进料液为  $100\ \text{mg/L}$  的刚果红染料溶液,每  $10\ \text{min}$  记录一次渗滤液质量. $2\ \text{h}$  后通量达到稳定,采用紫外-可见分光光度计分别对进料液和渗滤液中染料的质量浓度进行定量分析.复合陶瓷膜性能由纯水通量和截留效率进行评价,计算公式如下:

$$J = \frac{V}{A \cdot T}, \quad (1)$$

式中, $J$  为膜的通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $V$  为收集渗透液的体积, $\text{L}$ ;  $A$  为有效膜面积, $\text{m}^2$ ;  $T$  为收集时间, $\text{h}$ 。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中, $R$  为截留效率, $\%$ ;  $C_f$  为进料液质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_p$  为渗滤液质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 1.5 抗污染性能测试

将一定质量的 BSA 溶于  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液中,加入 NaCl 使离子强度保持在  $0.038 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,BSA 质量浓度为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .在系统压力下,纯水循环过膜 30 min,测定通量  $J_0$ .在相同压强下,对 BSA 溶液循环过膜 2 h,每隔 10 min 记录一次渗滤液质量,测定通量  $J_p$ .复合陶瓷膜经清洗后,测定纯水通量  $J_1$ .采用紫外-可见分光光度计在 280 nm 处对 BSA 质量浓度进行测定.通量下降率(RF)和通量恢复率(FRR)计算公式如下:

$$RF = \left(1 - \frac{J_p}{J_0}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

式中,RF 为通量下降率,%; $J_0$  为过滤前的纯水通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ; $J_p$  为运行 2 h 后过滤 BSA 的通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

$$FRR = \frac{J_1}{J_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中,FRR 为通量恢复率,%; $J_1$  为清洗后的纯水通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ; $J_0$  为过滤前的纯水通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 KUST-1 复合陶瓷纳滤膜的形貌分析

图 2 为不同放大倍数下样品的 SEM 图.从图 2(a,b)可以看出,商品化陶瓷膜基底(由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  构成)呈不规则的多孔状结构,平均孔径约为 200 nm. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  功能层表面形貌均匀,为致密的多孔状结构(图 2(c,d)).从图 2(e,f)可以看出,二氧化硅功能层均匀涂覆在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  功能层表面,为 HKUST-1 可控结晶提供了基底.中心金属离子与介孔氧化硅表面的含氧基团相互作用抑制了 MOFs 的进一步生长,从而获得了较小的晶体<sup>[5]</sup>.图 2(g,h)表明 HKUST-1 成功负载在陶瓷膜表面,结构致密且分布均匀,在二氧化硅功能层上形成的 HKUST-1 晶体粒径约为  $2 \mu\text{m}$ .图 3 为 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜横截面的元素扫描图.由 EDS 能谱图(见附图 I)和元素扫描分布图可以看出,该复合材料由 C,N,O,Al,Si,Cu 等元素组成,表明 HKUST-1 成功负载在陶瓷膜表面.

### 2.2 KUST-1 复合陶瓷纳滤膜的结构分析

图 4 为 HKUST-1, $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜支撑体和 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜的 XRD 谱图.HKUST-1 的特征峰集中于  $2\theta = 5^\circ \sim 20^\circ$ ,主要包括  $6.7^\circ, 9.5^\circ, 11.7^\circ, 13.4^\circ, 17.5^\circ, 19.3^\circ$ ,与文献报道一致<sup>[11]</sup>.复合陶瓷纳滤膜则表现出与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体类似的峰型,在  $11.7^\circ$  处出现了 HKUST-1(222)晶面特征衍射峰.介孔氧化硅表面的含氧基团对 HKUST-1 的晶体生长取向有一定的调控作用,膜生长取向是沿着(111)方向生长<sup>[12]</sup>,因此仅出现了  $11.7^\circ$  处的 HKUST-1 特征峰,表明复合陶瓷纳滤膜中 HKUST-1 晶体的存在,进一步说明 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜的成功制备.



图1 交叉错流式过滤系统实验装置照片

Fig.1 Photo of cross-flow filtration system

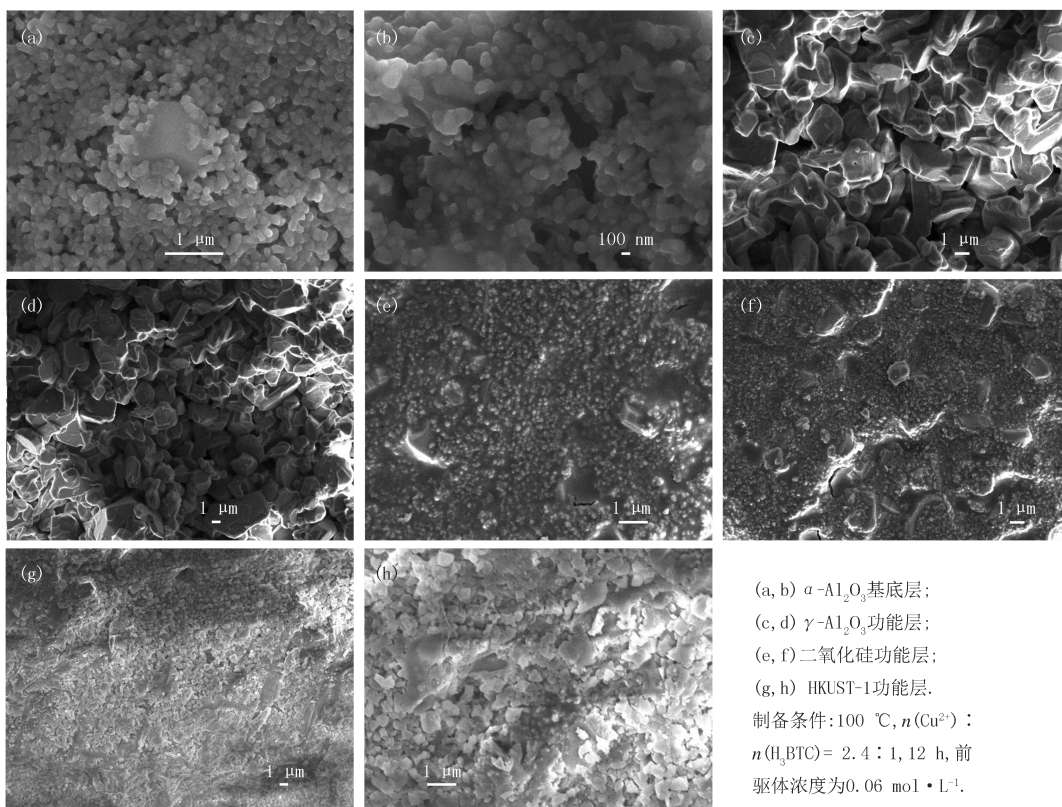


图2 HKUST-1复合陶瓷纳滤膜的SEM图

Fig.2 SEM images of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane

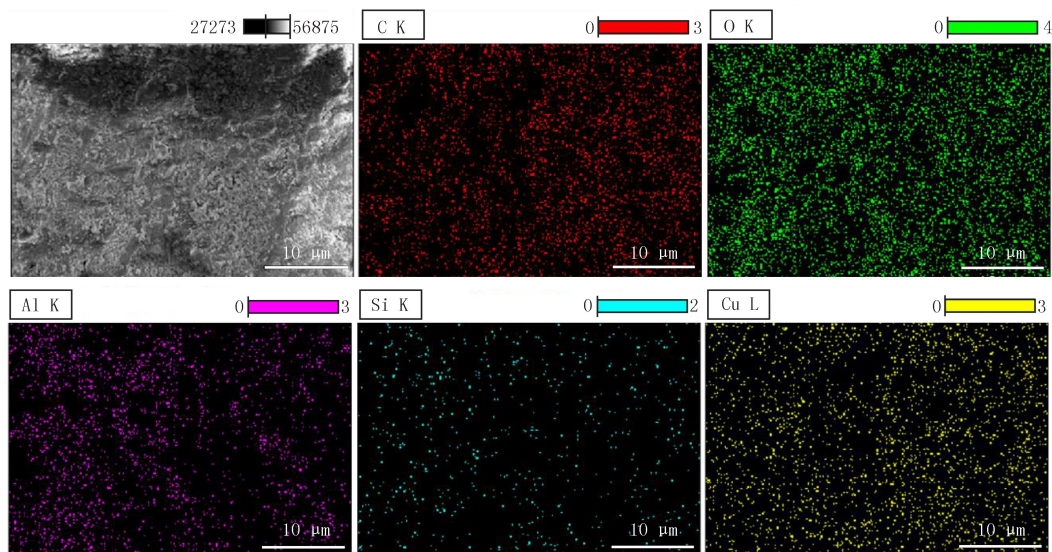
制备条件:  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{Cu}^{2+})$  :  $n(\text{H}_3\text{BTC}) = 2.4 : 1$ , 12 h, 前驱体浓度为  $0.06\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

图3 HKUST-1复合陶瓷纳滤膜的元素扫描分布图

Fig.3 The scanning distribution of each element of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane

### 2.3 制备条件对复合陶瓷纳滤膜分离性能的影响

1) 反应温度的影响. 根据文献报告, 在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  条件下反应 12 h, HKUST-1 的产率约为 60%,  $\text{Cu}_2\text{O}$  为主要副产物<sup>[6]</sup>. 在  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_3\text{BTC}$  浓度不变的条件下, 溶液的固定溶剂比 1 : 1, 金属离子与有机配体的物质的量之比为 2 : 1, 反应时间为 12 h, 考察了反应温度为  $80 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$  条件下制备的复合陶瓷纳滤膜对刚果红染料的截留效率. 从图 5(a) 可以看出, 当反应温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 复合陶瓷纳滤膜对刚果红的截留

效率达到 98%。而在较低温度条件下,反应速率较慢,晶体未完全成核, HKUST-1 功能层分布不均匀,截留效果较差。当温度高于 100 °C 时,易生成较多杂晶,影响膜的致密性,导致截留效率下降。结果表明,100 °C 条件下有利于抑制 Cu<sub>2</sub>O 的形成,提高 HKUST-1 功能层的截留效率<sup>[13]</sup>。

2)物质的量之比的影响。在反应温度为 100 °C,反应时间为 12 h 条件下,研究了不同物质的量之比 ( $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC}) = 1.6 : 1, 2.0 : 1, 2.4 : 1, 2.8 : 1$ )对复合陶瓷纳滤膜截留刚果红染料的影响。随着  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$  的逐渐增大, MOFs 膜由深蓝色逐渐变为浅褐色,说明前体物质的量之比对晶体的生成具有重要影响。从图 6 可以看出,  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$  为 1.6 : 1 和 2.4 : 1 时,晶体结构为规则的正八面体。当  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$  增大至 2.8 : 1 时,晶体结构多为针状和球形结构。结合图 5(b)结果,当  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$  为 2.4 : 1 时,复合陶瓷纳滤膜对刚果红染料的截留效果最好。较低的物质的量之比导致晶体的均匀性较差,较高的物质的量之比多生成针状晶体,均不利于复合陶瓷纳滤膜的截留效果。

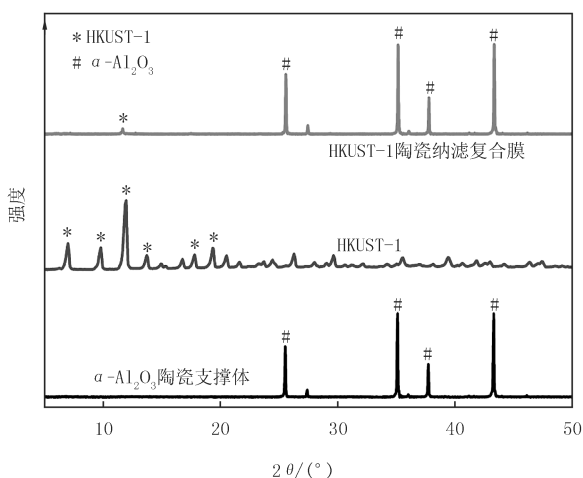
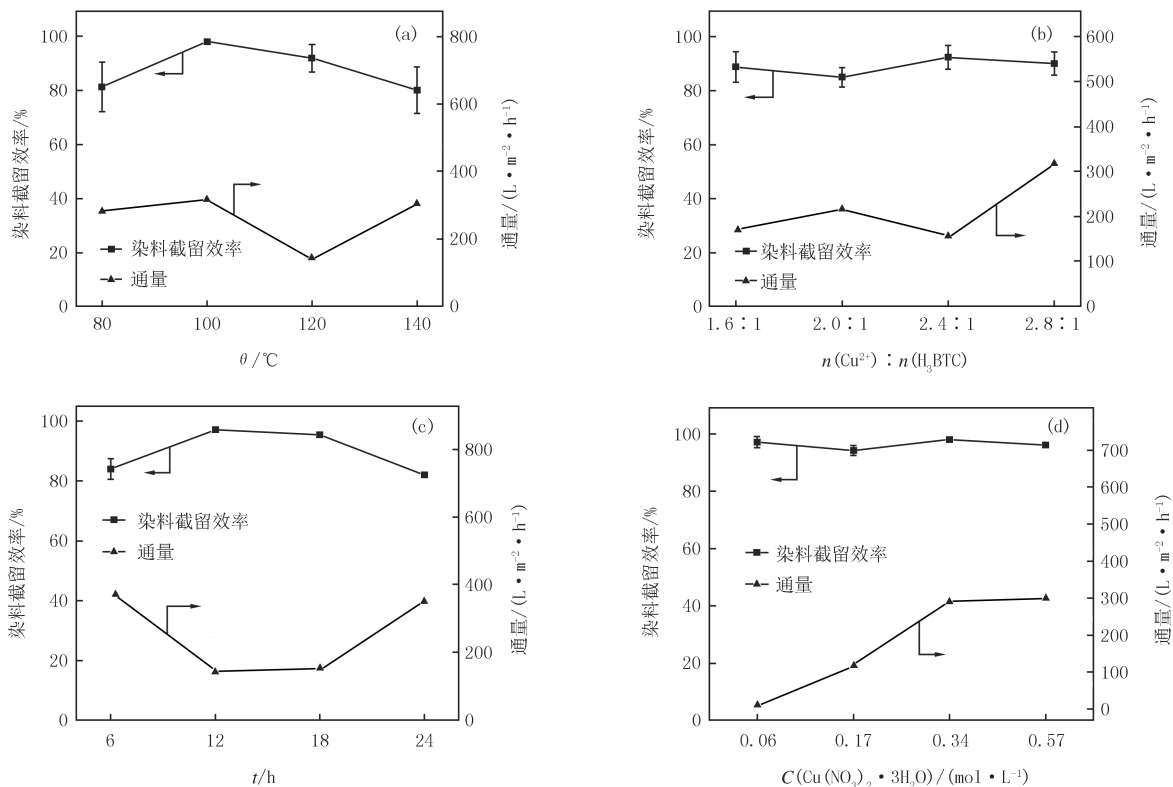


图4 HKUST-1复合陶瓷纳滤膜、HKUST-1晶体以及陶瓷支撑体的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of HKUST-1 ceramic nanofiltration composite membrane, HKUST-1 crystal and ceramic support



影响因素: (a) 反应温度; (b)  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$ ; (c) 反应时间; (d)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  浓度。

图5 制备条件对HKUST-1复合陶瓷纳滤膜分离性能的影响

Fig.5 Influence of preparation conditions on the separation performance of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane

3) 反应时间的影响. 在反应温度为  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$  为  $2.4 : 1$  条件下, 考察了反应时间(6, 12, 18, 24 h)对复合陶瓷纳滤膜分离性能的影响. 从图 5(c)可以看出, 随着反应时间的增加, 陶瓷膜对刚果红染料的截留效率表现出先增加后降低的趋势. 当反应时间为 12 h 时, 对刚果红染料的截留效率达到 97%, 通量为  $140.5\text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . 反应时间过短晶体未完全成型, 造成 HKUST-1 膜存在较多缺陷, 截留效率较低. 反应时间过长, 晶体与合成介质接触增加, 引起晶体的再溶解, 导致晶体产率下降, HKUST-1 膜出现缺陷, 对刚果红染料的截留效率也随之下降<sup>[14]</sup>.

4) 前驱体浓度的影响. 根据文献报道, 控制晶体的尺寸和成核速度是制备 MOFs 膜的关键<sup>[15]</sup>. 在反应温度为  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为 12 h,  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$  为  $2.4 : 1$  条件下, 考察了不同  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  浓度对复合陶瓷纳滤膜截留刚果红染料的影响. 从图 7 可以看出, 高浓度条件下 HKUST-1 晶体粒径明显增大, 表明随着前驱体浓度的增加, 晶体生长速度加快.

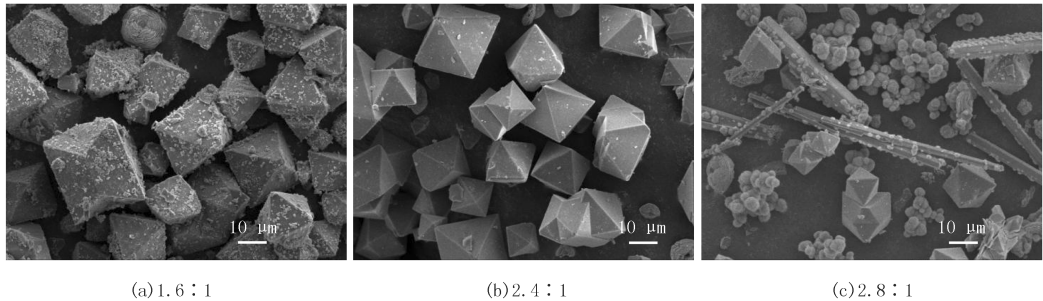


图6 不同 $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$ 制备的HKUST-1 SEM图

Fig. 6 SEM images of HKUST-1 prepared under different  $n(\text{Cu}^{2+}) : n(\text{H}_3\text{BTC})$

由图 5(d)可以看出, 前驱体浓度对复合陶瓷纳滤膜截留刚果红染料的效果影响并不明显. 从通量的变化趋势可以发现, 低浓度条件下通量较小, 随着前驱体浓度的增大, 通量逐渐增大. 结合图 7 可知, 低浓度条件下生成的晶体粒径较小, 部分 HKUST-1 可能在介孔氧化硅孔道中结晶, 因此通量较小, 而在高浓度前驱体浓度条件下, 生成的晶体粒径较大, 主要结晶于二氧化硅层表面, 因此表现出较高的通量. 但是在高浓度条件下, 不同批次制备的陶瓷膜对刚果红染料的截留效果不稳定. 因此, 采用的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  浓度为  $0.06\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 通量约为  $20\text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

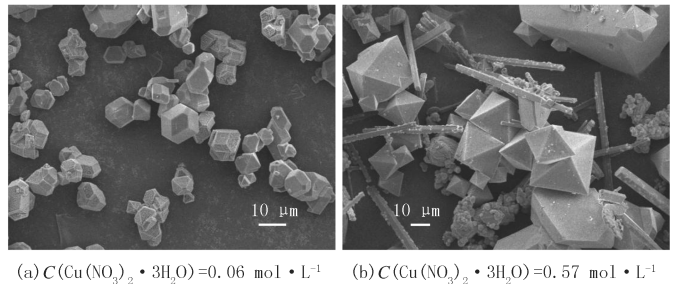


图7 HKUST-1的SEM图

Fig. 7 SEM images of HKUST-1

## 2.4 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜对小分子染料的分离性能

在最佳分离条件下, 研究了 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜对亚甲基蓝、甲基橙、铬黑 T、罗丹明 B、酸性品红、刚果红 6 种小分子染料的分离性能. 染料的相对分子质量、最大吸收波长及表面电荷见附表 I.

图 8 为复合陶瓷纳滤膜对 6 种小分子染料的截留效率和通量. 可以看出, HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜对亚甲基蓝(MEB)和甲基橙(MO)的截留效率分别为 20% 和 44%, 对铬黑 T(EBT)和刚果红(CR)的截留效率分别达到 87% 和 98%. 罗丹明 B(RB)和酸性品红(AF)虽具有更大的相对分子质量, 但截留效率仍低于铬黑 T. 结果表明, HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜对相对分子质量大于 460 的小分子染料有良好的截留能力, 对阴离子染料的截留效果优于阳离子染料, 说明空间位阻和电荷斥力同时对小分子染料的截留起主要作用. 由于唐南效应, 有利于罗丹明 B 和酸性品红等阳离子染料向膜孔隙和表面的扩散, 造成截留效率下降<sup>[16]</sup>.

从表 1 可以看出, 本实验制备的陶瓷纳滤膜对小分子染料甲基橙的截留效率低于  $\text{ZrO}_2$  陶瓷膜. 对于罗丹明染料的截留效果略低于  $\text{TiO}_2$  复合陶瓷膜, 但在操作压强为  $0.2\text{ MPa}$  的条件下, 其通量明显大于  $\text{TiO}_2$  复合陶瓷膜. 对刚果红染料的截留效率略高于 PAA/PVA/GA 复合陶瓷膜, 由于操作压强仅为  $0.2\text{ MPa}$ , 其通量低于 PAA/PVA/GA 复合陶瓷膜.

表 1 陶瓷膜的染料截留效率和通量对比

Tab. 1 Comparison of dye rejection rate and flux by ceramic membrane

膜类型	染料类型	相对分子质量	截留效率/%	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	操作压强/MPa	参考文献
ZrO <sub>2</sub> 陶瓷膜	甲基橙	327	71.5	29.87	0.6	[17]
	中性红	289	91.5	31.53		
	碱性品红	338	31.9	65.26		
TiO <sub>2</sub> 复合陶瓷膜	罗丹明 B	479	99	3.42	0.6	[18]
ZIF-8/PSS 复合陶瓷膜	甲基蓝	800	98.6	210	0.5	[19]
PAA/PVA/GA 复合陶瓷膜	刚果红	697	96	42	0.6	[20]
陶瓷纳滤膜	亚甲基蓝	320	20.4	39.8	0.2	本实验
	甲基橙	327	44.4	38.0		
	铬黑 T	461	87.3	17.2		
	罗丹明 B	479	74.4	18.6		
	酸性品红	586	83.5	21.2		
	刚果红	697	99.0	17.6		

## 2.5 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜的抗污染性能

图 9 为 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜的抗污染性能通量变化曲线.复合陶瓷纳滤膜的初始水通量为 42.4 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,经 2 h BSA 缓冲溶液过滤后,通量下降到 17 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,膜通量下降率为 60.0%.陶瓷膜在蒸馏水中多次浸泡清洗后,复合膜通量恢复到 26.2 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,通量恢复率达到 61.8%.污染物造成的孔阻塞或凝胶层与膜表面形成强烈的黏附,是不可逆污染的主要原因.根据文献报道<sup>[21-23]</sup>,膜孔径、亲水性、表面形貌及电荷是影响膜污染的重要原因.HKUST-1 在膜表面结晶易引起污垢的沉积与阻留,导致通量下降.相对平缓的通量下降趋势则说明 HKUST-1 功能层对 BSA 具有电荷斥力,这对减少膜污染具有一定的作用.

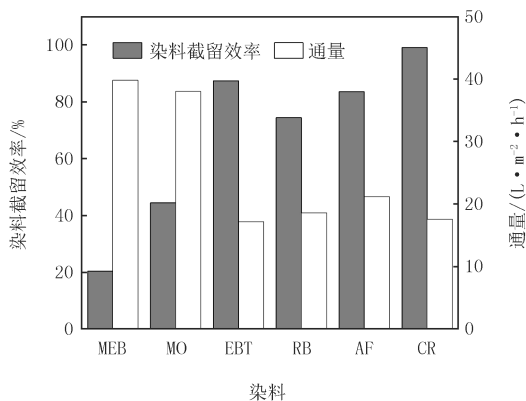


图8 HKUST-1复合陶瓷纳滤膜对不同小分子染料的分离

Fig.8 Separation of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane for different dyes

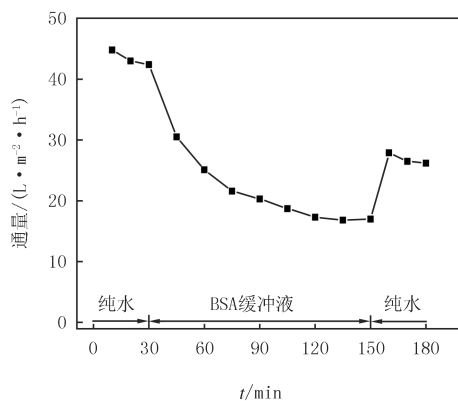


图9 HKUST-1复合陶瓷纳滤膜的抗污染性能通量变化曲线

Fig.9 Flux change curve of anti-fouling performance of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane

从表 2 可以看出,聚偏氟乙烯膜、聚丙烯多孔膜等有机纳滤膜通量下降率为 54.8%~85.0%,通量恢复率为 25.0%~66.0%.石墨烯纳滤膜、石墨烯/碳纳米管复合膜等无机纳滤膜的通量下降率为 55.0%~57.0%,通量恢复率为 57.0%.相比较而言,本实验制备的 HKUST 陶瓷纳滤膜的通量下降率和通量恢复率优于有机纳滤膜,与石墨烯纳滤膜性能相近.

## 3 结 论

本文以商品化陶瓷微孔膜为基底,依次在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体表面涂覆  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、介孔氧化硅和 HKUST-1 功能层,采用原位生长法成功制备了 HKUST-1 复合陶瓷纳滤膜,并应用于小分子染料的截留.中心金属离子在介孔氧化硅表面得到可控生长,形成分布均匀且致密的 HKUST-1 膜,避免了缺陷的产生.通过对制备

条件的优化,复合陶瓷纳滤膜对相对分子质量大于 460 的小分子染料具有良好的截留能力,空间位阻和电荷斥力对染料分子的截留起主要作用.结果表明, HKUST-1 复合陶瓷纳滤在污水处理和化工分离等领域中具有良好的应用前景,为拓展陶瓷膜的应用范围提供了新思路.

表 2 纳滤膜通量下降率和通量恢复率对比

Tab. 2 Comparison of reduction in flux and flux recovery rate of nanofiltration membrane

类型	通量下降率/%	通量恢复率/%	参考文献	类型	通量下降率/%	通量恢复率/%	参考文献
聚偏氟乙烯膜	77.0	25.0	[24]	两性离子复合膜	50.1	66.0	[28]
聚偏氟乙烯膜	85.0	28.3	[25]	石墨烯膜	57.0	57.0	[29]
聚丙烯多孔膜	54.8	46.1	[26]	石墨烯/碳纳米管 复合膜	55.0	57.0	[29]
聚砜/聚异丁烯- 马来酸酐膜	61.0	52.0	[27]	陶瓷纳滤膜	60.0	61.8	本实验

## 附 录

附图、表见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.01.013).

## 参 考 文 献

- [1] SHI X Y, SHAN Y Y, DU M, et al. Synthesis and application of metal-organic framework films[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 444: 214060.
- [2] BÈTARD A, FISCHER R A. Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 1055-1083.
- [3] KARIMI Z, MORSALI A. Modulated formation of metal-organic frameworks by oriented growth over mesoporous silica[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(9): 3047.
- [4] KUDASHEVA A, SORRIBAS S, ZORNOZA B, et al. Pervaporation of water/ethanol mixtures through polyimide based mixed matrix membranes containing ZIF-8, ordered mesoporous silica and ZIF-8-silica core-shell spheres[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(4): 669-677.
- [5] CHEN C, LI B, ZHOU L, et al. Synthesis of hierarchically structured hybrid materials by controlled self-assembly of metal-organic framework with mesoporous silica for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(27): 23060-23071.
- [6] CHUI S S, LO S M, CHARMANT J P, et al. A chemically functionalizable nanoporous material[J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [7] RILEY B J, CHONG S, KUANG W, et al. Metal-organic framework-polyacrylonitrile composite beads for xenon capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(40): 45342-45350.
- [8] WANG Y J, YANG G, GUO H L, et al. Preparation of HKUST-1/PEI mixed-matrix membranes: Adsorption-diffusion coupling control of small gas molecules[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 643: 120070.
- [9] 徐甲强, 马志恒, 王萍阳, 等. HKUST-1 形貌对 QCM 甲苯传感器敏感性能的影响[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(5): 70-77.
- [10] XU J Q, MA Z H, WANG P Y, et al. Effect of morphology and grain size on toluene vapor sensing properties of HKUST-1 based QCM gas sensor[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2019, 47(5): 70-77.
- [11] KLOTZ M, AYRAL A, GUIZARD C, et al. Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(3): 663-669.
- [12] SCHLICHT K, KRATZKE T, KASKEL S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 73(1/2): 81-88.
- [13] BIEMMI E, SCHERB C, BEIN T. Oriented growth of the metal organic framework Cu<sub>3</sub>(BTC)(2)(H<sub>2</sub>O)(3).xH<sub>2</sub>O tunable with functionalized self-assembled monolayers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(26): 8054-8055.
- [14] BIEMMI E, CHRISTIAN S, STOCK N, et al. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 117(1/2): 111-117.
- [15] LI Z Q, QIU L G, XU T, et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> at ambient temperature and pressure: an efficient and environmentally friendly method[J]. Materials Letters, 2009, 63(1): 78-80.
- [16] GASCON J, AGUADO S, KAPTEIJN F. Manufacture of dense coatings of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 113(1/2/3): 132-138.
- [17] LIU Y L, WANG X M, YANG H W, et al. Quantifying the influence of solute-membrane interactions on adsorption and rejection of pharmaceuticals by NF/RO membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 551: 37-46.



- [17] 沈亮,罗平,黄勇.钠盐对纳滤处理染料废水的影响及膜污染分析[J].膜科学与技术,2017,37(5):96-102.  
SHEN L,LUO P,HUANG Y.Effects of sodium salt on dye wastewater nanofiltration and an analysis of membrane fouling[J].Membrane Science and Technology,2017,37(5):96-102.
- [18] 尚毅林,管玉江,陈彬,等.氮掺杂二氧化钛复合陶瓷膜处理罗丹明染料废水[J].扬州大学学报(自然科学版),2015,18(3):74-78.  
SHANG Y L,GUAN Y J,CHEN B,et al.Treatment of rhodamine dye wastewater by the composite ceramic membrane with the N-doped TiO<sub>2</sub>[J].Journal of Yangzhou University(Natural Science Edition),2015,18(3):74-78.
- [19] WANG N X,LIU T J,SHEN H P,et al.Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration[J].AIChE Journal,2016,62(2):538-546.
- [20] WANG L,WANG N X,ZHANG G J,et al.Covalent crosslinked assembly of tubular ceramic-based multilayer nanofiltration membranes for dye desalination[J].AIChE Journal,2013,59(10):3834-3842.
- [21] NGHIE M L D,HAWKES S.Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants[J].Desalination,2009,236(1/2/3):273-281.
- [22] ZHAO Y Y,WANG X M,YANG H W,et al.Effects of organic fouling and cleaning on the retention of pharmaceutically active compounds by ceramic nanofiltration membranes[J].Journal of Membrane Science,2018,563:734-742.
- [23] JHAVERI J H,MURTHY Z V P.A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes[J].Desalination,2016,379:137-154.
- [24] 米娜,王磊,苗瑞,等.不同离子强度下蛋白质在 PVDF 膜面吸附行为评价[J].哈尔滨工业大学学报,2016,48(2):109-113.  
MI N,WANG L,MIAO R,et al.Evaluation on adsorption behaviour of protein on PVDF membrane surface under different ionic strengths [J].Journal of Harbin Institute of Technology,2016,48(2):109-113.
- [25] 王磊,朱苗,苗瑞,等.典型一价阳离子对蛋白质膜污染的影响特性[J].中国环境科学,2017,37(5):1792-1797.  
WANG L,ZHU M,MIAO R,et al.Effect of monovalent cations on ultrafiltration membrane fouling of protein[J].China Environmental Science,2017,37(5):1792-1797.
- [26] 叶远松,常孟,黄健,等.P(NIPAAm-PEGMA)接枝聚丙烯多孔膜表面的抗污染及自清洁性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(9):172-177.  
YE Y S,CHANG M,HUANG J,et al.Antifouling and self-cleaning performances of the porous polypropylene membrane surface grafted by P(NIPAAm-PEGMA)[J].Polymer Materials Science & Engineering,2016,32(9):172-177.
- [27] KUMAR R,ISMAIL A F,KASSIM M A,et al.Modification of PSf/PIAM membrane for improved desalination applications using Chitosan coagulation media[J].Desalination,2013,317:108-115.
- [28] 马天一.基于两性离子化单体和杂化材料制备高通量抗污染纳滤膜[D].天津:天津大学,2016.  
MA T Y.Fabrication of high flux,antifouling nanofiltration membranes with zwitterionic monomer and hybrid materials[D].Tianjin:Tianjin University,2016.
- [29] HAN Y,JIANG Y,GAO C.High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(15):8147-8155.

## Preparation and dry-rejection properties of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane by in-situ growth method

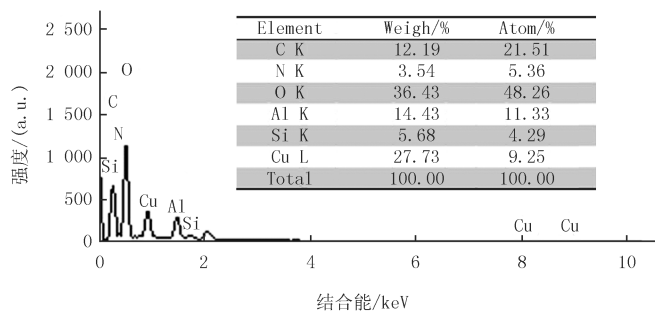
Pang Long, Zhang Yanyan, Liu Huimei, Huang Ziling, Jin Baodan, Cao Xia

(College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mesoporous silica layer were coating on the substrate of commercial ceramic membrane with micropore in sequence. With in situ growth method, a composite ceramic nanofiltration membrane was prepared through the controlled crystallization of HKUST-1 based on the interaction between the surface silanol group and metal center. The microstructure and morphology of the prepared ceramic membrane were characterized. The influence factors affecting the performance were optimized, including reaction temperature, molar ratio of precursor reaction solution, reaction time and concentration of precursor reaction solution. Under the optimized condition, the prepared ceramic membrane was applied for the removal of small molecular dyes. The anti-pollution performance was evaluated using bovine serum protein as the model contaminant. The result reveals that the optimal condition was Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.34 mol · L<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BTC 0.14 mol · L<sup>-1</sup>, 100 °C, and reaction time 12 h. The result indicates that the rejection rate of methylene blue, methyl orange, mordant black T, rhodamine B, acid magenta, and congo red ranged from 20% to 99%. The pure water flux ranged from 17.2 to 39.8 L · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>. The flux recovery rate of the prepared ceramic membrane was 61.8% and the flux decline rate was 60%, showing good anti-fouling performance.

**Keywords:** HKUST-1; ceramic nanofiltration membrane; dyes; separation performance

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



附图 I HKUST-1复合陶瓷纳滤膜的EDS能谱图

Attached fig. I EDS spectra of HKUST-1 composite ceramic nanofiltration membrane

附表 I 染料的相对分子质量、最大吸收波长及电荷

Attached tab. I Molecular weight, maximum absorption wavelength, and surface charge of dyes

染料类型	缩写	CASS	相对分子质量	$\lambda_{max}/nm$	电荷
亚甲基蓝	MEB	61-73-4	319.85	664	+
甲基橙	MO	547-58-0	327.33	463	-
铬黑 T	EBT	1787-61-7	461.38	530	-
罗丹明 B	RB	81-88-9	479.01	554	+
酸性品红	AF	3244-88-0	585.54	546	+
刚果红	CR	573-58-0	696.68	497	-