

# MIL-68(Al)/PPSU 混合基质膜的制备

樊舒心,赵魁,卢晓会,宋宇轩,陈向上,肖淑娟\*

(华北理工大学材料科学与工程学院,河北唐山063210)

**摘要:**以聚亚苯基砜(PPSU)为基膜材料、合成的铝基 MOFs 材料 MIL-68(Al)为添加粒子,采用浸没沉淀相转化法制备了 MOFs 掺杂量不同的 MIL-68(Al)/PPSU 混合基质膜。对所制得的 MIL-68(Al)进行表征,考察了 MIL-68(Al)不同的掺杂量对混合基质膜的微观形貌及分离性能的影响。结果表明,当加入质量分数 1%的 MIL-68(Al)时,膜中出现均匀的孔道结构;此时,水通量可达到 137.14 L/(m<sup>2</sup>·h),比纯膜提高了 17.96%,对甲基紫溶液的截留率为 92.94%。另外,MIL-68(Al)的加入使膜的抗污染能力有所提高。

**关键词:**膜分离;金属有机骨架;聚亚苯基砜;混合基质膜

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0192-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.039

## Fabrication of MIL-68(Al)/PPSU mixed matrix membrane

FAN Shu-xin, ZHAO Kui, LU Xiao-hui, SONG Yu-xuan, CHEN Xiang-shang, XIAO Shu-juan\*

(College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** MIL-68(Al)/PPSU mixed matrix membranes with different MIL-68(Al) contents have been fabricated by means of the immersion precipitation process using polyphenylene sulfone (PPSU) as base membrane material, and MIL-68(Al), a synthesized Al-based metal organic frameworks material, as adding particles. MIL-68(Al) synthesized is characterized, and the effects of different doping amount of MIL-68(Al) on the microstructure and separation performance of mixed matrix membranes are discussed. The results indicate that an evenly distributed pore structure forms in the membranes when MIL-68(Al) dosage is 1 wt%. Water flux of these membranes can reach 137.14 L/(m<sup>2</sup>·h), which is 17.96% higher than that of pure membranes. The retention rate of MIL-68(Al)/PPSU to methyl violet solution reaches 92.94%. In addition, MIL-68(Al)/PPSU shows a higher fouling resistance because of the addition of MIL-68(Al).

**Key words:** membrane separation; metal organic framework; polyphenylene sulfone; mixed matrix membrane

近年来,随着工业生产的大规模发展,印染、化工等行业产生大量工业废水,而传统的分离方法大多存在设备复杂、能耗较高的问题。膜分离技术是解决污水处理问题的一种重要手段,在水处理领域中得到广泛应用。

分离膜分为有机聚合物膜和无机膜,但有机聚合物膜的 trade-off 效应和无机膜存在的孔径范围窄及难以进行化学改性的缺点阻碍了其各自的发展<sup>[1-2]</sup>。新型纳米多孔材料杂化膜可以兼顾这 2 种膜的优点,并得到广泛关注。

金属有机骨架材料(MOFs)是以金属离子为中心,通过配位键与有机配体相连的多孔材料<sup>[3]</sup>。目前,MOFs 材料的制备方法主要有溶剂热法<sup>[4]</sup>、微波法<sup>[5]</sup>、化学机械合成法<sup>[6]</sup>、电化学法<sup>[7]</sup>等。由于 MOFs 材料大的比表面积、高孔隙率、较好的热稳定

性、高度有序的晶体结构和功能多样性等特点,在分离和吸附领域引起人们的广泛关注<sup>[8]</sup>。此外,其多孔特性、结构的多样性以及与聚合物基体良好的相容性使其成为理想的混合基质膜候选材料<sup>[9-10]</sup>。

常见的复合方法有机械共混法<sup>[11]</sup>、原位生长法<sup>[12-13]</sup>、界面聚合法<sup>[14]</sup>等。Wu 等<sup>[15]</sup>采用共混法将 MIL-53-NHCOH、MIL-53-NHCO<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 用于制备 MOFs/PVA MMMs,这 2 种 MOFs 材料的加入使膜的通量分别增加到 965 g/(m<sup>2</sup>·h)和 1 411 g/(m<sup>2</sup>·h),分离性能和亲水性均有提高。Liu 等<sup>[16]</sup>将合成的铝基 MOFs 材料 UiO-66-NH<sub>2</sub> 通过界面聚合法引入薄膜中,使膜对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaCl 的截留率分别达到 99%和 38.1%。赵翠等<sup>[17]</sup>采用浸渍-热交联法合成的 Co-MOF-74/W3000 杂化膜在分离甲苯/正庚烷混合物时,膜的渗透汽化通量随着 Co-MOF-74 负

收稿日期:2020-07-08;修回日期:2021-04-05

基金项目:华北理工大学大学生创新训练计划项目(X2018083,X2019084);唐山市工业领域重点研发项目(19140204F)

作者简介:樊舒心(1999-),男,本科生,研究方向为分离膜材料,596513170@qq.com;肖淑娟(1980-),女,博士,副教授,研究方向为高性能分离膜材料的制备和 MOFs(金属有机骨架)分离材料,通讯联系人,xiaosj@ncst.edu.cn。

载量的增加而增加,在其负载量为6%时,分离性能最好。

PPSU 是一种机械强度突出、耐化学性高和水解稳定性强的膜材料<sup>[18]</sup>, MIL-68(Al)具有良好的水、热稳定性,包括三角形和六边形两种孔道类型,可用于液相分离<sup>[19]</sup>。笔者制备了 Al 基 MIL-68,并将不同量的 MIL-68(Al) 掺杂到 PPSU 中,通过相转化法制备了 MIL-68(Al)/PPSU 混合基质膜<sup>[20]</sup>,对所得的 MOFs 材料进行了表征,并考察了混合基质膜的力学性能、分离性能和抗污染性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

对苯二甲酸、六水合氯化铝( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),天津光复精细化工研究所生产;  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)、PPSU 聚合物粒料(Radel R-5000NT),美国 Solvay Advanced Polymers 生产;牛血清白蛋白(BSA), Biotopped 生产;  $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),天津永达化工生产;甲基紫,天津化学试剂研究所生产。

X 射线衍射仪, D/MAX2500PC 型,日本理学电机生产;扫描电子显微镜(SEM), S-4800 型,日本日立公司生产;傅里叶变换红外分析仪, VERTEX70 型,德国布鲁克公司生产。

### 1.2 MIL-68(Al) 的制备

采用文献<sup>[21]</sup>报道的方法制备 MIL-68(Al)。用天平称取 1.084 g 六水氯化铝( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和 1.11 g 对苯二甲酸( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ),并量取 66 mL 的  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)。将三者放入三颈烧瓶中搅拌溶解后,放置冷凝管和温度计,于空气中在 130℃ 下加热 18.5 h,待反应产物冷却至室温后离心,先用 DMF 洗去产物中的游离酸,再用甲醇洗去产物孔道中残留的 DMF,在 60℃ 下干燥 12 h,备用。

### 1.3 MIL-68(Al)/PPSU 混合基质膜的制备

称取一定量干燥好的 MIL-68(Al) 纳米颗粒,使其与 DMAc 搅拌混合后,再对混合液进行超声分散。MIL-68(Al) 的质量分数分别为 0%、0.5%、1.0%、1.5%。然后向上述溶液中加入质量分数为 18% 的 PPSU 和 6% 的 PVP,并在 70℃ 的水浴锅中搅拌,使溶液充分混合得到混合基质膜的铸膜液。将铸膜液均匀倒在光滑的玻璃板上进行刮膜,并在空气中暴露 10 s 后,迅速放入去离子水的凝固浴中,待其自然脱落后放入去离子水中储存,以进一步除去 DMAc。

## 1.4 结构与性能测试

### 1.4.1 膜分离性能测试

采用自制的过滤装置对膜的纯水通量和截留率进行测试,如图 1 所示。分别取不同配比的膜各 3 张进行测试。将膜置入膜罐中,在 0.3 MPa 下预压 30 min 后,再将压力降至 0.2 MPa 测定水通量。水通量计算式为:

$$J = Q/(AT) \quad (1)$$

式中:  $J$  为膜在单位时间、单位面积上的水通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $Q$  为通过膜的去离子水的体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $T$  为时间,  $\text{h}$ 。

配置质量浓度为 0.2 g/L 的甲基紫溶液代替去离子水进行截留率测试。其他步骤与水通量测试相同。截留率计算式为:

$$R = (1 - C_1/C_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为截留率;  $C_1$  和  $C_0$  分别为透过液和母液的质量浓度,  $\text{g}/\text{L}$ 。

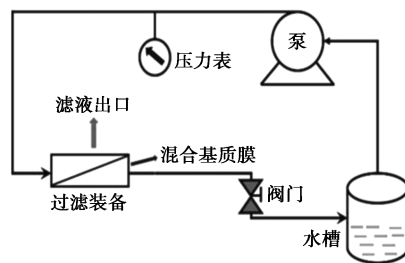


图 1 过滤装置图

### 1.4.2 膜防污染性能测试

利用过滤装置进行防污染性能测试。首先,分别取每种不同配比下的膜 3 张,适当裁剪后放入膜罐中,预压结束后,保持压力在 0.2 MPa 并每隔 20 min 测量 1 次其水通量,共测量 3 次,然后求其水通量的平均值;用预先配置好的 1 g/L 的 BSA 缓冲溶液代替去离子水,在 0.2 MPa 的压力下使 BSA 溶液循环通过膜并持续 1 h;最后,用去离子水将膜进行循环清洗后,再测膜在此时的水通量。计算膜通量恢复率:

$$FRR = (J_{w2}/J_{w1}) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $FRR$  为膜通量恢复率, %;  $J_{w1}$  为循环过滤 BSA 溶液之前膜的水通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $J_{w2}$  为将膜清洗之后膜的水通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

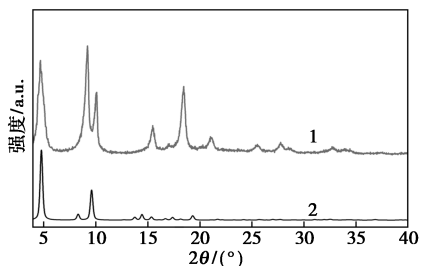
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 MIL-68(Al) 的表征

#### 2.1.1 X 射线衍射分析

MIL-68(Al) 的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。由

图 2 中谱线 2 可以看出, MIL-68(Al) 的标准谱图的主要特征峰分别在  $2\theta$  为 4.8、10、15、 $20^\circ$  左右。由图 2 中谱线 1 可以看出, MIL-68(Al) 的 XRD 测试图谱中的衍射峰位分别在  $2\theta$  为 4.7、9.2、10.1、15.5、18.5、 $21^\circ$ , 与文献[21]中所报道的峰值接近, 说明已经成功制备出 MIL-68(Al) 这种 MOFs 材料。



1—MIL-68(Al) 测试图谱; 2—MIL-68(Al) 标准图谱

图 2 制备的 MIL-68(Al) 的 XRD 衍射图谱

### 2.1.2 扫描电镜分析

MIL-68(Al) 的扫描电镜图如图 3 所示, 其中放大倍数为 5 000 倍。从图 3 中可以看出, 合成的 MIL-68(Al) 呈颗粒状, 并且大小分布均一, 说明形成了稳定性较高的金属有机骨架材料。

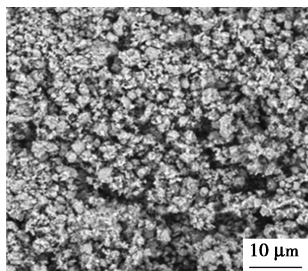


图 3 制备的 MIL-68(Al) 的扫描电镜图

### 2.1.3 红外光谱分析

MIL-68(Al) 的红外光谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,  $1700\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  振动所吸收的峰位,  $1400\text{ cm}^{-1}$  和  $1590\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰为苯环中  $\text{C}=\text{C}$  骨架的伸缩振动吸收峰位,  $1100\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动,  $750\text{ cm}^{-1}$  左右处的吸收峰为  $\text{Al}-\text{O}$  的吸收峰。红外光谱分析进一步说明成功制备出

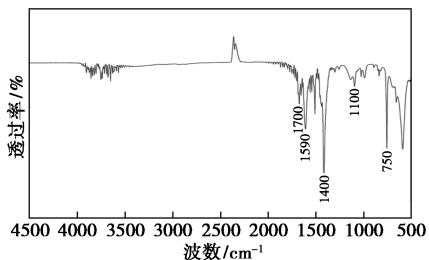


图 4 制备的 MIL-68(Al) 的红外光谱图

了 MIL-68(Al)。

## 2.2 混合基质膜的表征

### 2.2.1 MIL-68(Al)/PPSU 膜的结构分析

多孔的膜表面有利于提高水通量, 而致密的膜表面则有利于提高膜的分离性能, 所以膜的形貌对膜的性能产生很大影响。4 种不同 MIL-68(Al) 添加量的混合基质膜的表面及截面的扫描电镜图如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 所有膜的横截面均为典型的非对称性结构, 即由致密层和多孔的支撑层组成。当 MIL-68(Al) 的质量分数为 0.5% 时, 膜截面中开始出现圆球孔状结构; 当 MIL-68(Al) 的质量分数为 1% 时, 出现更为明显的圆球大孔状结构, 出现多孔结构是由于适量的 MIL-68(Al) 参与共混在成膜过程中有效提高溶剂与非溶剂交换速率; 当 MIL-68(Al) 的质量分数达到 1.5% 时, 出现明显的

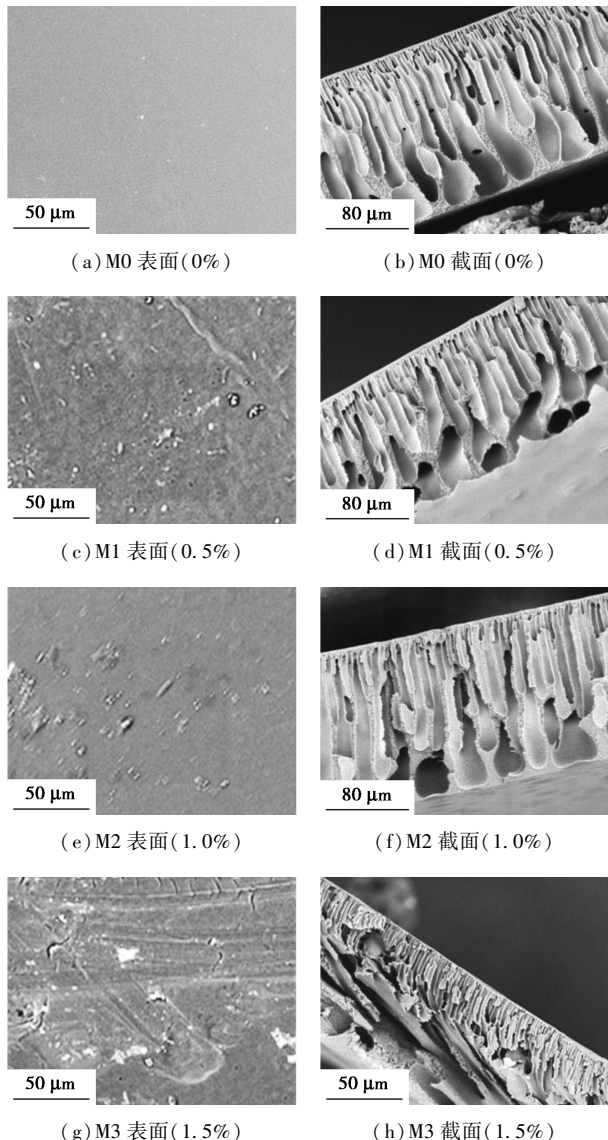


图 5 MIL-68(Al) 对混合基质膜的微观形貌的影响

团聚现象,铸膜液黏度增大,膜孔开始变得不均匀。所以,所制备的膜形貌结构与 MIL-68(Al) 的质量分数有关,在加入 1% 的 MIL-68(Al) 时,混合基质膜中指孔状的结构均一。

### 2.2.2 MIL-68(Al) 的添加对膜力学性能的影响

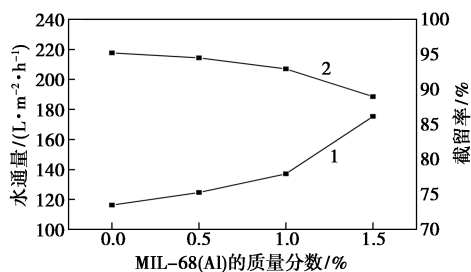
为了表征膜的力学性能,对混合基质膜进行了拉伸性能测试,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,在未添加 MIL-68(Al) 时,纯膜的断裂伸长率为 9.61%;随着 MIL-68(Al) 质量分数的增加,混合基质膜的断裂伸长率逐渐减小。但是 MIL-68(Al) 的加入对膜的拉伸强度影响相对较小,膜的力学性能仍能保持在一个较好水平。这是由于 MIL-68(Al) 粒子分散于基膜中后,从扫描电镜图像可以观察到,膜的孔道变大,膜的韧性降低,提高了膜的拉伸强度。当 MIL-68(Al) 质量分数 1.5% 时,由于膜孔变大,出现较多缺陷,所以膜的力学性能也相应降低。

表 1 MIL-68(Al) 质量分数对混合基质膜的断裂伸长率和拉伸强度的影响

MIL-68(Al) 的质量分数/%	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
0.0	9.61	4.47
0.5	8.66	4.76
1.0	7.58	4.91
1.5	6.38	4.55

### 2.2.3 MIL-68(Al) 的质量分数对膜分离性能的影响

MIL-68(Al) 的质量分数对膜分离性能的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,MIL-68(Al) 的质量分数在 1% 之前,水通量呈现出逐步上升的趋势,截留率有所下降,但是下降幅度较小。MIL-68(Al)/PPSU 混合基质膜的水通量最高可以达到 137.14 L/(m<sup>2</sup>·h),与纯膜相比提高了 17.96%,此时的截留率为 92.94%。这是由于 MIL-68(Al) 的



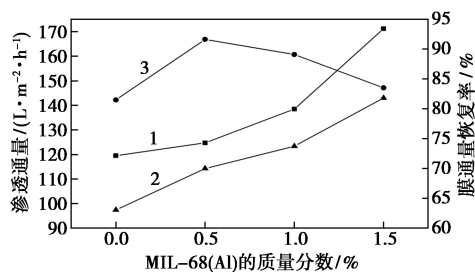
1—水通量;2—截留率

图 6 MIL-68(Al) 的质量分数对膜分离透过性能的影响

加入使膜中的孔道变宽,可以使更多的水分子透过,从而使水通量升高。当 MIL-68(Al) 的质量分数达到 1.5% 时,水通量突然变大,截留率的下降幅度也比较大,这是由于加入 MIL-68(Al) 时产生的团聚现象使膜产生了较大的缺陷,以致于膜的选择性能骤降。综合分析可知,当 MIL-68(Al) 的质量分数为 1% 时,膜的水通量大且截留率降低,此时的透过性和选择性较好。

### 2.2.4 MIL-68(Al) 的质量分数对膜抗污染性能的影响

制备的混合基质膜的抗污染性能测试结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,在没有加入 MIL-68(Al) 进行改性之前,膜的纯水通量为 119.53 L/(m<sup>2</sup>·h)。用膜对 BSA 溶液进行循环过滤后,膜的纯水通量下降至 97.42 L/(m<sup>2</sup>·h),膜通量恢复率为 81.50%。在加入 MIL-68(Al) 之后,所有膜的通量恢复率均有不同程度的提高。其中,当 MIL-68(Al) 的质量分数为 0.5% 时,膜的纯水通量为 124.72 L/(m<sup>2</sup>·h),循环过滤 BSA 溶液后膜的纯水通量下降至 114.28 L/(m<sup>2</sup>·h)。此时,膜通量恢复率达到最大值 91.63%,与纯膜相比提高了 10.13%;当 MIL-68(Al) 的质量分数为 1% 时,膜通量恢复率为 89.10%;当 MIL-68(Al) 的质量分数为 1.5% 时,膜通量恢复率为 83.52%。可见随着 MIL-68(Al) 的加入,混合基质膜的膜通量恢复率有所下降。这是因为加入的 MIL-68(Al) 粒子分散于混合基质膜中,使膜的表面变得越来越粗糙,造成更多的 BSA 分子残留于膜的表面,并且不易于用去离子水清洗,从而使膜的通量恢复率有所下降。



1—渗透通量  $J_{w1}$ ; 2—渗透通量  $J_{w2}$ ; 3—膜通量恢复率

图 7 MIL-68(Al) 的质量分数对膜抗污染性能的影响

## 3 结论

采用溶剂热法合成了 Al 基 MOFs 材料 MIL-68(Al),并对合成的 MIL-68(Al) 进行了性能分析,结果表明成功制备了 MIL-68(Al)。将 MIL-68(Al)

作为纳米添加粒子加入到 PPSU 基膜中,采用浸没沉淀相转化法制备了混合基质膜,并对膜的结构及分离性能进行了分析。由扫描电镜图可知,MIL-68 (Al) 被成功分散在 PPSU 基膜中。通过抗污染性能测试可知,当加入 0.5% 的 MIL-68 (Al) 时,膜通量恢复率达到最大值 91.63%,与纯膜相比提高了 10.13%。在 MIL-68 (Al) 的质量分数达到 1% 时,膜通量恢复率下降至 89.10%,但是下降幅度不大,与纯膜相比,膜的通量恢复率仍提高了 7.6%。此时膜中产生了比较大的孔道,在 0.2 MPa 下的水通量从 116.26 L/(m<sup>2</sup>·h) 增加到 137.14 L/(m<sup>2</sup>·h),比纯膜提高了 17.96%。此时的截留率为 92.94%,MIL-68 (Al) 的加入对膜的力学性能有一定改善。因此,当 MIL-68 (Al) 的质量分数为 1% 时,混合基质膜的性能最佳,MIL-68 (Al) 的加入使膜的性能得到了提高,在实际的水处理过程中有一定的潜在应用价值。

### 参考文献

- [1] Lau W J, Gray S, Matsuura T, *et al.* A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches[J]. *Water Research*, 2015, 80: 306–324.
- [2] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, *et al.* Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes [J]. *Science*, 2012, 335(6067): 442–444.
- [3] Ruan H, Guo C, Yu H, *et al.* Fabrication of a MIL-53 (Al) nanocomposite membrane and potential application in desalination of dye solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(46): 12099–12110.
- [4] 徐言慧, 覃桂芳, 谭春萍, 等. MOFs 材料的合成、表征及处理刚果红的机理研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(11): 150–152, 155.
- [5] Wu X F, Bao Z B, Yuan B, *et al.* Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 180(9): 114–122.
- [6] Abbasi A R, Karimi M, Masoomi M Y. Effect of construction method and surface area for nano metal-organic framework HKUST-1 upon adsorption and removal of phenazopyridine hydrochloride [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 520: 193–200.
- [7] Yang H M, Liu X, Song X L, *et al.* In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 3987–3994.
- [8] Samuel M S, Subramaniyan V, Bhattacharya J, *et al.* A GO-CS@MOF [Zn(BDC)(DMF)] material for the adsorption of chromium (VI) ions from aqueous solution [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 152: 116–125.
- [9] Yao B J, Jiang W L, Dong Y, *et al.* Post-synthetic polymerization of UiO-66-NH<sub>2</sub> nanoparticles and polyurethane oligomer toward stand-alone membranes for dye removal and separation [J]. *Chemistry A European Journal*, 2016, 22(30): 10565–10571.
- [10] Zhang Y, Wang N X, Ji S L, *et al.* Metal-organic framework/poly(vinyl alcohol) nanohybrid membrane for the pervaporation of toluene/n-heptane mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 489: 144–152.
- [11] Sorribas S, Kudasheva A, Almendro E, *et al.* Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 124: 37–44.
- [12] Campbell J, Szekeley G, Davies R P, *et al.* Fabrication of hybrid polymer/metal organic framework membranes: Mixed matrix membranes versus in situ growth [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9260–9271.
- [13] Campbell J R, Burgal J D, Szekeley G, *et al.* Hybrid polymer/MOF membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Chemical modification and the quest for perfection [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 503: 166–176.
- [14] Sorribas S, Gorgojo P, Tellez C, *et al.* High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(40): 15201–15208.
- [15] Wu G R, Jiang M C, Zhang T T, *et al.* Tunable pervaporation performance of modified MIL-53 (Al)-NH<sub>2</sub>/poly(vinyl alcohol) mixed matrix membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 507: 72–80.
- [16] Liu H R, Gao J, Liu G H, *et al.* Enhancing permeability of thin film nanocomposite membranes via covalent linking of polyamide with the incorporated metal-organic frameworks [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(20): 8772–8783.
- [17] 赵翠, 纪树兰, 王乃鑫, 等. Co-MOF-74 杂化膜的制备及其甲苯/正庚烷分离性能研究 [J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(6): 32–38.
- [18] Feng Y N, Han G, Zhang L L, *et al.* Rheology and phase inversion behavior of polyphenylenesulfone (PPSU) and sulfonated PPSU for membrane formation [J]. *Polymer*, 2016, 99: 72–82.
- [19] Zhu J H, Zhang H S, Liu Q, *et al.* Metal-organic frameworks (MIL-68) decorated graphene oxide for highly efficient enrichment of uranium [J]. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 99: 45–52.
- [20] 杨振生, 李文雯, 史克. 耐溶剂 PI/TiO<sub>2</sub> 杂化超滤膜的制备及性能分析 [J]. *现代化工*, 2019, 39(12): 196–200.
- [21] Yang Q, Vaesen S, Vishnuvarthan M, *et al.* Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68 (Al): A synergic combination of experimental and modelling tools [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(20): 10210–10220. ■