

MIL-101(Cr)基膜材料的制备及 双氯芬酸钠去除性能

胡晓静, 谢晶晶, 张雨昕, 张郁涵, 黄晓辉

(宁德师范学院新能源与材料学院, 福建省特色生物化工材料重点实验室, 宁德 352100)

摘要 以一种结构稳定的MOFs材料MIL-101(Cr)为吸附剂,以高分子化合物聚丙烯腈(PAN)为载体,制备了一种通过减压抽滤即可高效去除水溶液中双氯芬酸钠的MOFs混合基质膜材料MIL-101@PAN.研究表明,所制备的膜材料具有疏松多孔的结构,膜厚度约为14 μm ,而且随着MOFs含量的增加,膜材料的性能得到明显提高.其中,当MIL-101(Cr)与PAN的质量比增加至2:5时,所制备的膜材料MIL-101@PAN-2对双氯芬酸钠的去除效果最佳,特别是对20 mg/L双氯芬酸钠水溶液中双氯芬酸钠的去除效率可达95.59%,而且经5次循环使用后,去除效率仍保持在75%以上.此外,在含有与双氯芬酸钠等浓度(20 mg/L)的 Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 的混合溶液中,该膜材料依然可以保持90%以上的去除效率.

关键词 MIL-101(Cr); 混合基质膜; 双氯芬酸钠

中图分类号 O647; O658

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250153

Preparation of MIL-101(Cr)-based Membranes for Removing Diclofenac Sodium

HU Xiaojing, XIE Jingjing, ZHANG Yuxin, ZHANG Yuhan, HUANG Xiaohui*

(College of New Energy and Materials, Fujian Provincial Key Laboratory of Featured Materials in Biochemical Industry, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract A kind of MOF-based mixed-matrix membrane, MIL-101@PAN, capable of removing diclofenac sodium from aqueous solution by decompression filtration, was prepared based on a stable MOF, MIL-101(Cr), and polyacrylonitrile (PAN). According to our investigations, the obtained MOF-based membranes displayed loose and porous structure with a membrane thickness of about 14 μm , and the performance of the membranes could be significantly improved with the increase of MOF content. Specifically, when the mass ratio of MIL-101(Cr) to PAN reached to 2:5, the prepared membrane MIL-101@PAN-2 exhibited the best removal performance for diclofenac sodium, particularly achieving a removal efficiency of 95.59% for a diclofenac sodium solution with a concentration of 20 mg/L, and maintaining a removal efficiency above 75% even after 5 cycles. Furthermore, even in a mixed solution containing Na^+ , K^+ , and NH_4^+ at concentrations comparable to those of diclofenac sodium (20 mg/L), the membrane could still maintain a removal efficiency of over 90%.

Keywords MIL-101(Cr); Mixed-matrix membrane; Diclofenac sodium

双氯芬酸钠(DCF)是一种较常见的抗炎镇痛类药物,在医药领域应用广泛.然而,该类药物的大量排放也对地表水和饮用水造成了一定程度的污染.研究表明,长期接触该类物质可能会引起甲状腺肿瘤等疾病^[1,2].因此,如何从水溶液中高效去除双氯芬酸钠是关乎人类健康和社会可持续发展的重要

收稿日期: 2025-06-03. 网络首发日期: 2025-08-01.

联系人简介: 黄晓辉,女,博士,教授,主要从事多酸团簇分子设计和性质方面的研究. E-mail: hxh@ndnu.edu.cn

基金项目: 宁德师范学院2021年度重大项目培育计划青年项目(批准号: 2021ZDK08)资助.

Supported by the Youth Project of 2021 Major Project Cultivation Plan of Ningde Normal University, China(No.2021ZDK08).

课题. 目前, 去除水溶液中双氯芬酸钠的方法主要有以下几种: (1) 光降解法, 即通过紫外-可见光的照射实现双氯芬酸钠的去除, 一般需要在光催化材料的参与下进行; (2) 吸附法, 即利用絮凝剂使水溶液中的双氯芬酸钠凝固和沉降; (3) 生物降解法, 主要依靠微生物释放某种特殊的生物酶进行污染物的降解和去除; (4) 氧化法, 即在氧化剂的参与下, 通过氧化还原反应实现双氯芬酸钠的氧化降解^[3,4]. 相比之下, 吸附法条件温和且较易实现. 因此, 近年来利用多孔材料吸附去除水溶液中双氯芬酸钠的研究备受关注.

金属-有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)是由无机金属离子/团簇和有机配体自组装而成的一类新型晶态多孔材料, 在吸附与分离、催化、传感、生物以及能源转化等领域都具有较高的研究价值和前景^[5-10]. 此外, 由于具有多孔特性以及多样化的吸附位点, MOFs在水中污染物的吸附和去除方面有广泛的应用前景. 研究表明, MIL-100(Fe)在去除水中诺氟沙星、萘普生等污染物方面具有显著效果, ZIF-8对四环素的吸附能力高达300 mg/g, UiO-66对磺胺氯吡啶的吸附能力高达417 mg/g^[11-13]. 然而, 目前的研究主要是将MOFs颗粒分散在含有污染物的水溶液中以实现水中污染物的吸附和去除, 存在MOFs回收难度大以及因长时间接触水溶液导致其结构破坏等问题.

近年来, 由于结合了MOFs的多孔特性以及高分子聚合物的柔韧性, 以MOFs和高分子聚合物为原料制备的MOFs混合基质膜材料成为热门研究方向, 并被广泛应用于气体分离、催化、传感以及渗透等领域^[14]. 此外, 由于该类材料具有显著的吸附效果和去除能力, 且制备和操作方法简单, 近年来也被广泛应用于水中污染物的吸附和去除^[15]. 例如, 由ZIF-67和聚偏氟乙烯制备的混合基质膜材料对水溶液中刚果红的去除率高达99.5%^[16]; 由MIL-100(Fe)和聚丙烯制备的混合基质膜材料MIL-100(Fe)-PP可以有效去除水溶液中的罗丹明B^[17]; 以UiO-66和聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物为原料制备的混合基质膜材料UiO-66/SBS对水溶液中的甲基橙分子表现出明显的吸附作用^[18]; 由Bio-MOF-2Me和聚偏氟乙烯制备的混合基质膜材料对水中污染物甲基紫具有明显的吸附和分离作用^[19]. 上述研究表明, 以MOFs和高分子聚合物为原料制备的MOFs混合基质膜材料在水中污染物去除方面具有重要的研究价值.

本文以一种结构稳定、具有多级孔的MOFs材料MIL-101(Cr)为吸附剂, 研究了其吸附和去除水溶液中双氯芬酸钠的性能; 此外, 为进一步提高其实际应用价值, 以一种与MOFs具有较好亲和性、经久耐用的高分子材料聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)为载体, 制备了柔性、可自支撑的MOFs混合基质膜材料MIL-101@PAN, 然后以该材料为滤膜, 研究了其对水溶液中双氯芬酸钠的吸附和去除性能. 研究表明, MIL-101对水溶液中的双氯芬酸钠具有明显的吸附和去除效果; 以混合基质膜MIL-101@PAN为滤膜, 通过实验室容易实现的减压抽滤即可实现低浓度水溶液中双氯芬酸钠的有效去除.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,4-对苯二甲酸、九水合物硝酸铬(III)、聚丙烯腈(PAN)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 双氯芬酸钠(DCF), 试剂级, 上海Adamas公司.

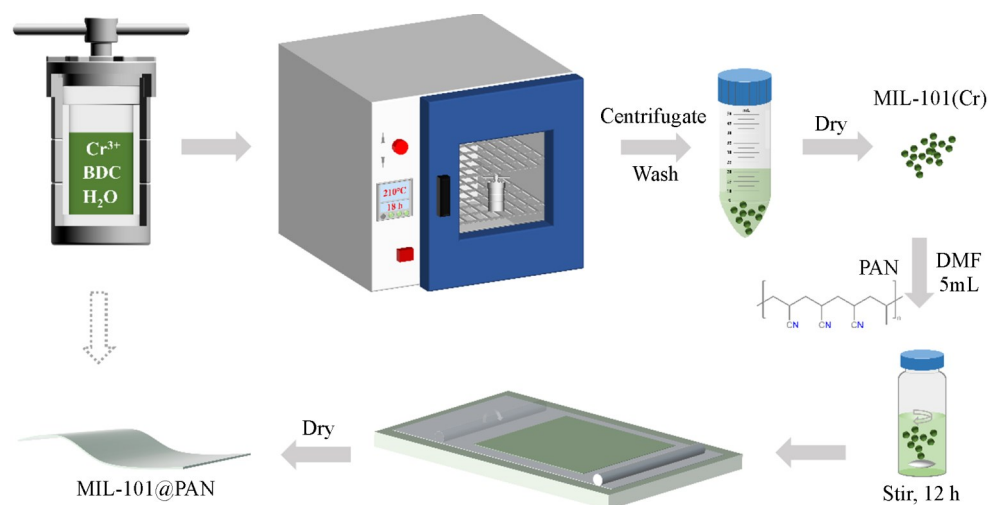
Bruker D8 Advance型X射线粉末衍射仪, 德国Bruker公司; ASAP 2020型全自动比表面及孔隙度分析仪, 美国Micromeritics公司; Nicolet IS 10型傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; UV-8000S型紫外-可见吸收光谱仪, 上海元析仪器有限公司; Zeiss Sigma 300型扫描电子显微镜, 德国Zeiss公司; Netzsch STA 409 PC型同步热分析仪, 德国Netzsch公司; Zetasizer Nano ZS90型纳米粒度及Zeta电位分析仪, 英国Malvern公司; CMT6103型电子万能试验机, 美特斯工业系统(中国)有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 MIL-101(Cr)的合成 实验方法参照文献[20], 并根据实际需求做了部分调整, 具体步骤如下: 分别称取166 mg 1,4-对苯二甲酸和400 mg 九水合物硝酸铬(III), 依次放入25 mL的高压反应釜中, 然后加入4.8 mL超纯水超声10 min. 超声结束后将反应釜放入210 °C烘箱内反应18 h. 待反应釜冷却至

室温后,将含有绿色沉淀的混合液离心,并分别用超纯水和DMF将所得绿色沉淀洗涤3次.洗涤完成后,加入20 mL DMF并在80 °C烘箱内静置12 h.离心并分别用DMF和超纯水洗涤沉淀3次,洗涤完成后加入20 mL超纯水,于80 °C烘箱内静置12 h.然后,离心并分别用超纯水和无水乙醇洗涤沉淀3次,洗涤完成后加入20 mL无水乙醇,于80 °C烘箱内静置12 h.最后,离心并用无水乙醇洗涤沉淀3次后于室温下干燥,得到绿色粉末0.32 g.

1.2.2 膜材料的制备 膜材料的制备过程如Scheme 1所示,具体步骤如下:分别称取0.1 g/0.2 g高温活化过的MIL-101(Cr)与0.5 g PAN,依次放入10 mL的玻璃反应瓶中,然后加入5 mL DMF,于室温下搅拌12 h.搅拌结束后得到粘稠的绿色混合物,用胶头滴管吸取0.5 mL上述混合物滴在平整、洁净的玻璃板上,然后用刮刀使其在玻璃板上均匀铺展,待其自然风干后(约10 min)喷洒少量的工业乙醇,使膜材料脱离玻璃板,得到柔性、自支撑的MIL-101(Cr)混合基质膜材料.根据加入的MIL-101(Cr)与PAN的质量比,将所制备的膜材料分别标记为MIL-101@PAN-1(质量比为1:5)和MIL-101@PAN-2(质量比为2:5).此外,为对比和研究混合基质膜材料的性能,在同样的实验条件下,还制备了纯PAN膜材料,标记为PAN.

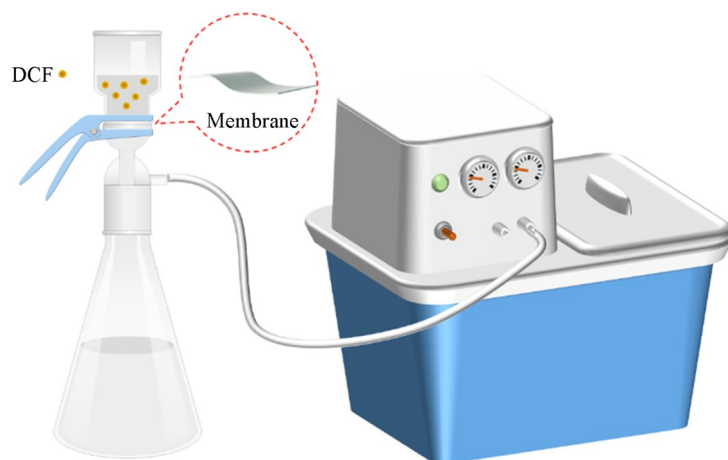


Scheme 1 Preparation process of MIL-101@PAN membranes

1.2.3 DCF 吸附性能和机理研究 MIL-101(Cr)吸附和去除DCF的性能测试:测试前先将MIL-101(Cr)固体粉末置于120 °C的真空干燥箱内活化10 h,然后将10 mg MIL-101(Cr)加入装有50 mL DCF水溶液(60 mg/L)的锥形瓶中,并迅速将其置于25 °C的恒温水浴振荡器中振荡.分别测试振荡时间为5, 10, 15, 20, 40, 60, 90和120 min时溶液的紫外-可见吸收光谱($\lambda_{\max}=276$ nm),根据收集的UV-Vis光谱数据计算MIL-101(Cr)对DCF的吸附量并研究其吸附动力学.

吸附等温线测试:分别将50 mL不同浓度的DCF水溶液(20, 40, 60和100 mg/L)加入至锥形瓶中,迅速转移至恒温水浴振荡器(25 °C, 150 r/min)中预平衡30 min.随后向各锥形瓶中加入10 mg活化后的MIL-101(Cr)固体粉末,恒温水浴振荡3 h.振荡结束后,测试溶液的紫外-可见吸收光谱,并进一步绘制MIL-101(Cr)对DCF的吸附等温线.

膜材料吸附和去除DCF的实验方法:以MOFs混合基质膜或PAN膜为滤膜,在普通滤纸的保护下,将其固定在砂芯过滤装置上,然后将待测的DCF水溶液(20 mg/L)加至上述装置中,并打开循环水真空泵进行减压抽滤.待所有溶液均通过滤膜后,测试5次过滤后溶液的紫外-可见吸收光谱数据,实验装置见Scheme 2.循环实验方法与此类似,但在每轮实验后,需用去离子水反复冲洗过滤装置3~5次.测试混合体系的实验方法也与此类似,但需在20 mg/L的DCF水溶液中同时加入NaCl, KCl和NH₄Cl固体,以配制出含有Na⁺, K⁺和NH₄⁺的混合溶液.本实验共配制了3种不同浓度的混合溶液,每种溶液中Na⁺, K⁺和NH₄⁺的浓度均相等,分别为20, 100和200 mg/L.



Scheme 2 Diagram of the experimental setup for removing and adsorbing sodium diclofenac in aqueous solution by membranes

2 结果与讨论

2.1 MOFs 的结构表征

首先, 通过 X 射线粉末衍射仪对实验制备的 MIL-101(Cr) 的结构进行了测试和表征. 由图 1(A) 可以看出, 实验样品的 PXRD 衍射峰位置与理论模拟的 MIL-101(Cr) 的 PXRD 衍射峰位置高度匹配, 说明制备的 MIL-101(Cr) 具有较高的纯度. 图 1(B) 是实验样品的 N_2 吸附-脱附等温线测试结果 (77 K). 可以看出, MIL-101(Cr) 的 N_2 吸附量在 $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上, 并且具有多级孔的吸附特征. 此外, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 MIL-101(Cr) 的形貌和颗粒尺寸进行了表征, 测试结果见图 1(C). 可以看出, MIL-101(Cr) 的样品颗粒呈规则的八面体形貌. 上述测试结果与文献报道一致^[21], 说明 MIL-101(Cr) 粉末样品的成功制备. 此外, 还通过纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测试了 MIL-101(Cr) 的粒径分布, 测试结果 [图 1(D)] 表明 MIL-101(Cr) 的颗粒尺寸较均一, 平均颗粒尺寸约为 221 nm.

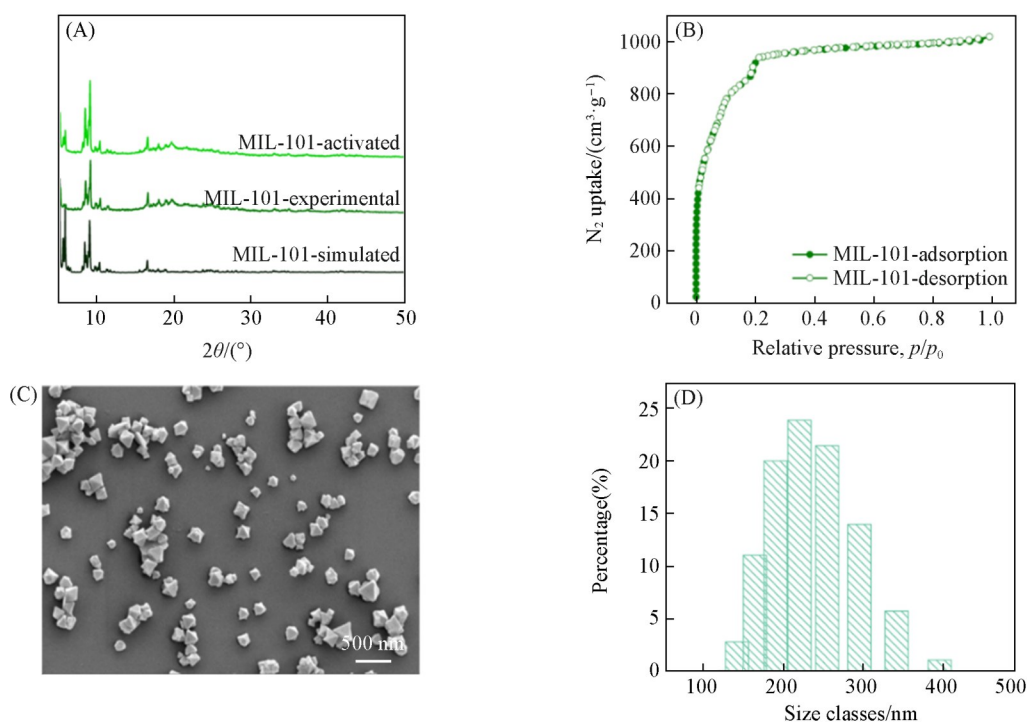


Fig. 1 PXRD patterns(A), N_2 adsorption-desorption isotherms(B), SEM image(C) and particle size distribution(D) of the obtained MIL-101(Cr)

2.2 膜材料的结构表征

图2(A)是制备的膜材料的数码照片,从左至右依次为纯PAN膜、MIL-101@PAN-1膜和MIL-101@PAN-2膜.从图中可以看出,膜材料的表面出现轻微褶皱,这是成膜时溶剂不均匀挥发造成的,但总体较为平整.通过测量可知膜材料的宽度范围为5.5~6.5 cm,均大于砂芯漏斗的直径(4 cm),因此可通过砂芯漏斗抽滤装置测试其对DCF水溶液的去除效果.此外,对比3种膜材料的颜色可以看出,随着MOFs含量的增加,膜的颜色由无色逐渐呈现淡绿色,这与MIL-101(Cr)固体颗粒的颜色一致,初步说明MOFs混合基质膜的成功制备.由图2(B)可以看出,在混合基质膜MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2的PXRD谱中均出现了较明显的MIL-101(Cr)的衍射峰($5^{\circ}\sim 15^{\circ}$),说明在混合基质膜中MIL-101(Cr)的结构未发生明显变化,保留了原有的骨架结构.同时,FTIR谱图中 581 cm^{-1} (Cr—O), 1610 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} (有机配体羧基上C=O)处的吸收峰也证明了混合基质膜中MIL-101(Cr)的存在[图2(C)].此外,在MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2的FTIR谱图中还出现了较明显的腈基(2245 cm^{-1})的伸缩振动吸收峰,证明了膜材料中PAN的存在.上述实验结果初步表明,制备得到了由MIL-101(Cr)和PAN组成的混合基质膜材料.

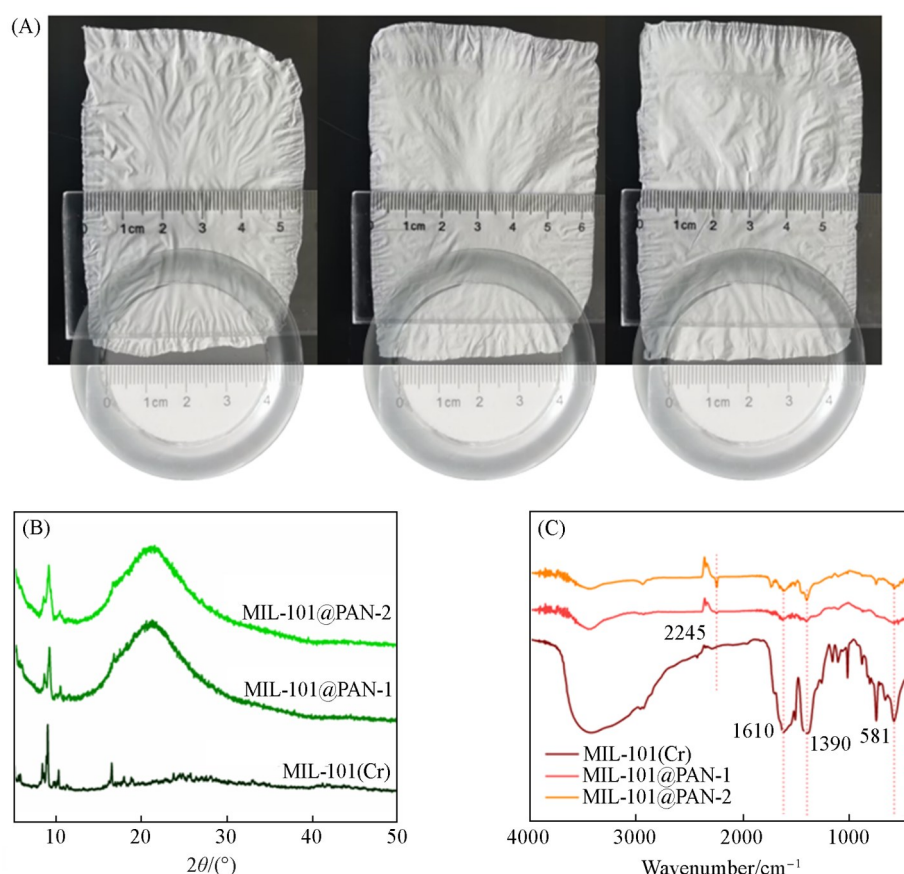


Fig. 2 Photos(A) of the obtained PAN(left), MIL-101@PAN-1(middle) and MIL-101@PAN-2(right) membranes, PXRD patterns(B) and FTIR spectra(C) of the obtained MIL-101(Cr) and membranes

通过SEM对所制备膜材料的表面和截面进行了表征和研究,测试结果见图3(A).从图3(A),(C)和(E)可以看出,纯PAN膜表面较光滑,而MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2的表面凹凸不平,且分布有大量的固体小颗粒.此外,还可以看出3种膜材料表面均具有较多的孔洞结构,这有助于减少水溶液的流通阻力,保证水溶液能够快速、充分地渗入膜材料的内部.图3(B),(D)和(F)分别为PAN、MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2膜的截面SEM照片,从图中可以看出3种膜材料的截面均呈现疏松多孔的结构.通过软件测量和计算得出纯PAN膜的厚度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$,而在同样的制备条件下,由于MIL-101(Cr)颗粒的填入,制备得到的MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2混合基质膜厚度均增大至

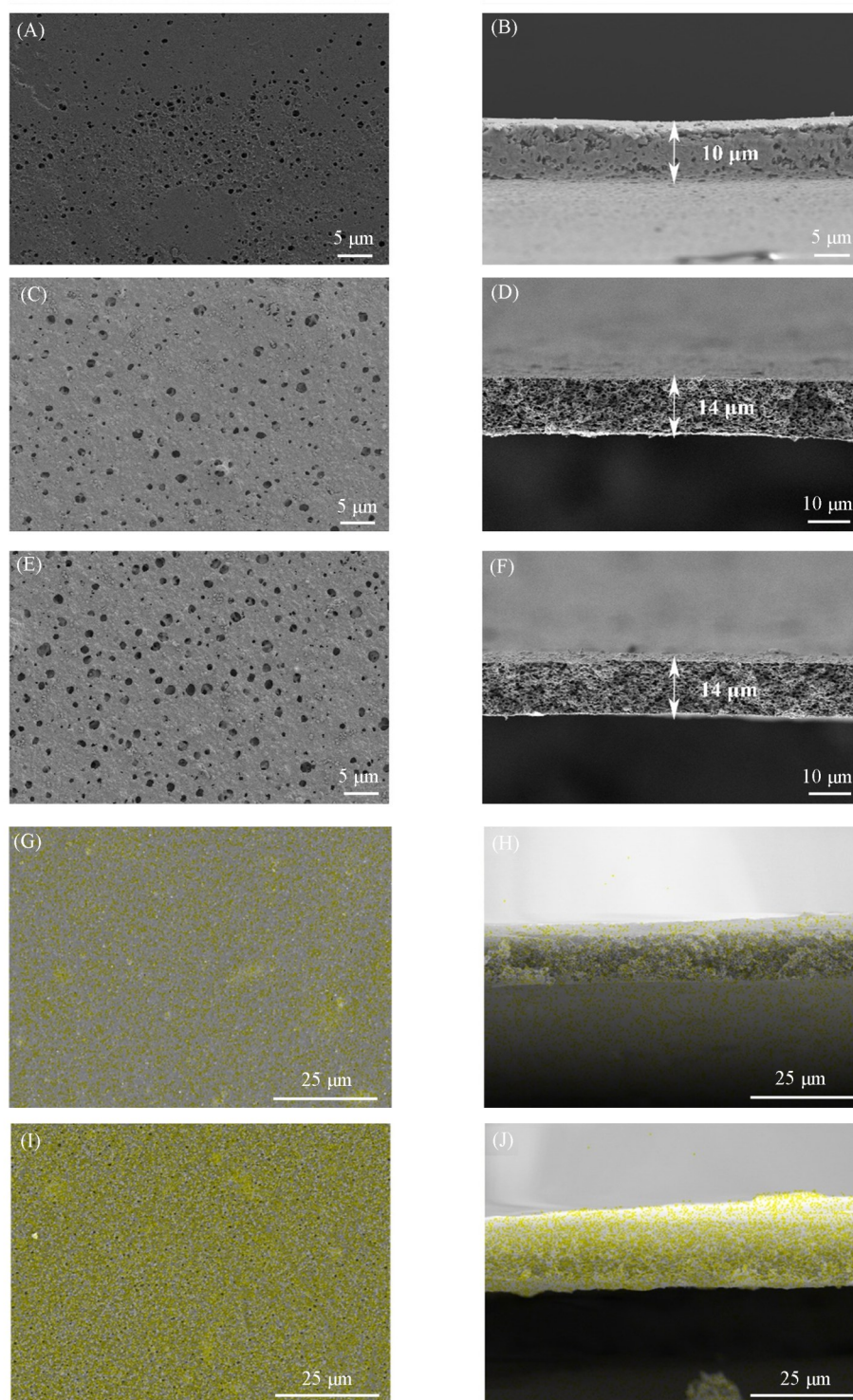


Fig. 3 Surface morphology of PAN(A), MIL-101@PAN-1(C) and MIL-101@PAN-2(E) membranes, cross-sectional view of PAN(B), MIL-101@PAN-1(D) and MIL-101@PAN-2(F) membranes, EDS mappings of the surface(G) and cross-sectional(H) structure of MIL-101@PAN-1 and EDS mappings of the surface(I) and cross-sectional(J) structure of MIL-101@PAN-2

14 μm . 此外, 通过表面和截面的Cr元素分布图得到了进一步验证了MIL-101(Cr)的存在, 测试结果见图3(G)~(J). 从图中可以看出, MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2膜的表面和截面均分布有明显的来自MIL-101(Cr)中的Cr元素. 综上所述, 本文制得了3种厚度均为微米级的、具有疏松多孔结构的膜材料PAN, MIL-101@PAN-1和MIL-101@PAN-2.

通过电子万能试验机测试了所制备膜样品的机械性能,测试数据见表1.可以看出,相对于纯PAN膜, MIL-101@PAN-1膜的机械性能变化不明显,而 MIL-101@PAN-2膜的拉伸强度和断裂伸长率出现了明显下降,弹性模量有所增加.这说明当 MIL-101(Cr)与 PAN的质量比增加至2:5时,膜材料的机械性能会发生较大改变,即塑性降低,刚性增强.3种膜材料的机械性能虽然有所差别,但均具有优异的弯曲耐受性.由图4可以看出,即使在较大弯曲变形条件下,其表面仍保持完整,未观察到明显裂纹或损伤现象.

Table 1 Mechanical performance of obtained membranes

Membrane	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break (%)
PAN	4.11	409.39	1.61
MIL-101@PAN-1	5.18	396.58	1.68
MIL-101@PAN-2	2.94	454.94	1.09

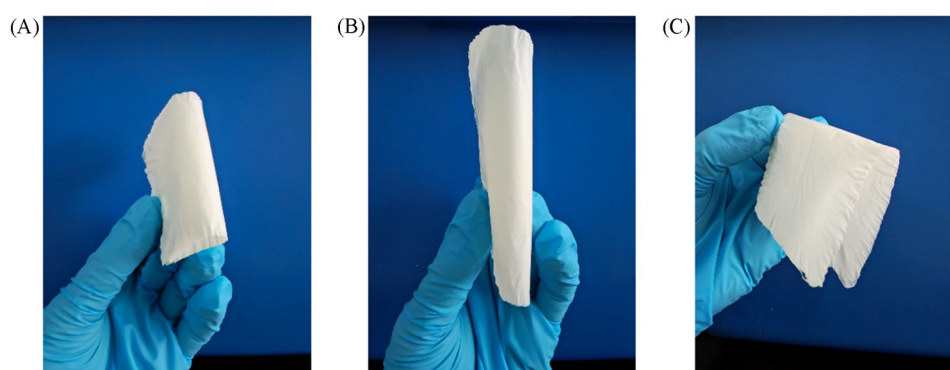


Fig. 4 Photos of the bent states of PAN(A), MIL-101@PAN-1(B) and MIL-101@PAN-2(C)

2.3 MIL-101(Cr)吸附和去除水溶液中 DCF 的性能和机理研究

为了研究 MIL-101(Cr)对 DCF 的去除性能和机理,测试和表征了 MIL-101(Cr)固体粉末在 120 min 内对水溶液中 DCF 的吸附效果[图 5(A)],并以最大吸收波长(276 nm)处的吸光度和标准曲线为基础,计算了 MIL-101(Cr)固体粉末在不同吸附时间对 DCF 的去除效率($R, \%$),计算公式如下:

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_t (mg/L)为 t 时刻水溶液 DCF 的浓度,可通过该时刻的紫外-可见吸收光谱数据和标准曲线计算得到; C_0 (60 mg/L)为水溶液中 DCF 的初始浓度.

从图 5(B)可以看出, MIL-101(Cr)在前 5 min 内对 DCF 具有显著的吸附效果,经计算可得其吸附效率可达 49.51%;在 5~40 min 内, MIL-101(Cr)对 DCF 的去除效率逐渐增加至 69.86%;在 40~120 min 内, DCF 去除效率增加缓慢,逐渐趋于吸附平衡并最终去除效率达到 72.98%.可见, MIL-101(Cr)能够实现水溶液中 DCF 的快速吸附,而且 10 mg 的 MIL-101(Cr)固体粉末在 120 min 内对水溶液中 DCF(体积 50 mL,浓度 60 mg/L)的去除效率高达 72.98%.通过式(2)计算出 MIL-101(Cr)在 120 min 内对 DCF 的吸附能力约为 218 mg/g, Q_t 计算公式如下:

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{v}{m} \quad (2)$$

式中: Q_t (mg/g)为 MIL-101(Cr)在 t 时刻对 DCF 的吸附能力; v (50 mL)为 DCF 水溶液的体积; m (10 mg)为 MIL-101(Cr)的质量.

上述研究表明, MIL-101(Cr)具有明显的 DCF 吸附和去除能力.在此基础上,通过测试和计算 MIL-101(Cr)对 DCF 的吸附动力学曲线和吸附等温线,进一步探究和分析了 MIL-101(Cr)对 DCF 的吸附性能和机理.分别利用准一级动力学模型[式(3)](和准二级动力学模型[式(4)]模拟 MIL-101(Cr)对 DCF 的吸附动力学,模拟结果见图 5(C)和表 2.可看出准二级动力学模型能够更好地描述 MIL-101(Cr)

对 DCF 的吸附行为, 说明 MIL-101(Cr) 与 DCF 间存在一些特殊的化学吸附作用. 通过准二级动力学模型计算得到 MIL-101(Cr) 对 DCF 的平衡吸附能力(Q_e)约为 222 mg/g, 接近 MIL-101(Cr) 在 120 min 内对 DCF 的吸附能力($Q_{120\text{ min}}=218\text{ mg/g}$).

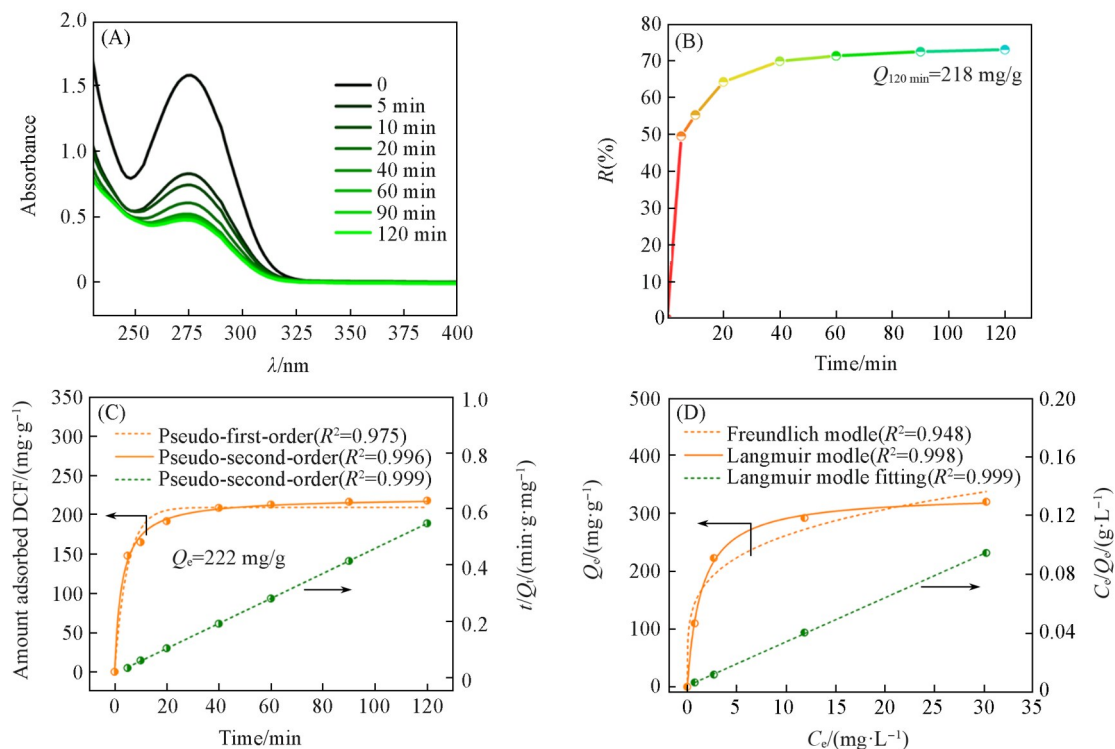


Fig. 5 Time-dependent UV-Vis spectra of DCF solution in the presence of MIL-101(Cr)(A), removal efficiency of MIL-101(Cr) for DCF within 120 min(B), DCF adsorption kinetics of MIL-101(Cr)(C) and DCF adsorption isotherm of MIL-101(Cr)(D)

Table 2 Adsorption kinetic parameters of MIL-101(Cr) for DCF removal

Model	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Kinetics parameter		
		k_1/min^{-1}	$k_2/(\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
Pseudo-first-order	209	0.202		0.975
Pseudo-second-order	222		0.00158	0.996

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中: Q_t (mg/g) 为 MIL-101(Cr) 在 t 时刻对 DCF 的吸附能力; k_1 (min^{-1}) 为准一级动力学系数; k_2 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$) 为准二级动力学系数; Q_e (mg/g) 为 MIL-101(Cr) 对 DCF 的平衡吸附量.

此外, 分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型模拟 MIL-101(Cr) 对 DCF 的吸附等温线, 其计算公式分别见式(5)和式(6), 模拟结果见图 5(D) 和表 3. 可以看出, Langmuir 模型 ($R^2=0.998$) 明显优于 Freundlich 模型 ($R^2=0.948$), 说明 MIL-101(Cr) 对 DCF 的吸附属于单层吸附机制, 其最大吸附量为 332 mg/g, 明显优于商用的活性炭 (76 mg/g)^[22]. 此外, 鉴于 DCF 在水溶液中可以解离出一定量的双氯芬酸根阴离子, 而 MIL-101(Cr) 表面由于配位不饱和键的存在, 其表面可能会带有一定量的电荷. 两者之间可能会存在一定的静电引力, 促进 MIL-101(Cr) 对水溶液中 DCF 的吸附和去除. MIL-101(Cr) 和 DCF 水溶液的 Zeta 电位测试结果见图 6(A). 从中可以看出, DCF 水溶液带有明显的负电荷, 而 MIL-101(Cr) 则带有明显的正电荷, 说明两者之间存在一定的静电引力, 有利于 MIL-101(Cr) 吸附和去除水溶液中的 DCF, 其吸附机理见图 6(B).

$$Q_e = \frac{K_L Q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: K_L (L/mg) 为 Langmuir 模型的平衡常数; K_F 为 Freundlich 模型的实验常数; C_e (mg/L) 为 MIL-101 (Cr) 对 DCF 的吸附达到平衡时水溶液中 DCF 的浓度; Q_e (mg/g) 为 MIL-101 (Cr) 对 DCF 的平衡吸附量; Q_{\max} (mg/g) 为 MIL-101 (Cr) 对 DCF 的最大吸附量.

Table 3 Isothermal models parameters for DCF adsorption of MIL-101(Cr)

Model	K_L /(L·mg ⁻¹)	K_F	Q_{\max} /(mg·g ⁻¹)	R^2
Freundlich		61.65		0.948
Langmuir	0.695		332	0.998

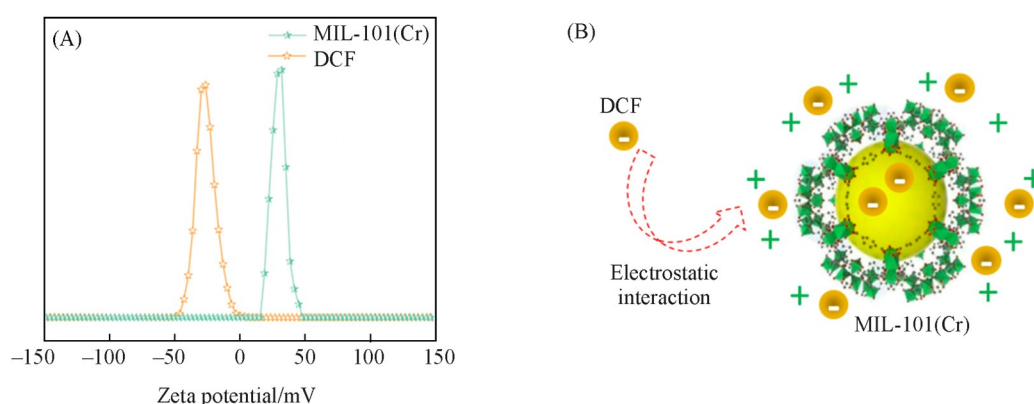


Fig. 6 Zeta potential results of DCF and MIL-101(Cr)(A) and schematic illustration of the adsorption mechanism of DCF by MIL-101(Cr)(B)

2.4 混合基质膜吸附和去除水溶液中 DCF 的性能研究

利用实验室常见的减压抽滤装置 (Scheme 2) 测试和评估混合基质膜材料对水溶液中 DCF 的去除效果. 首先, 依次测试了纯 PAN 膜、MIL-101@PAN-1 膜和 MIL-101@PAN-2 膜对较低浓度的 DCF 水溶液 (20 mg/L) 的净化能力, 测试结果见图 7(A). 可以看出, 在上述测试条件下, 纯 PAN 膜对水溶液中的 DCF 仅有 4.32% ($V=20$ mL) 和 10.30% ($V=10$ mL) 的吸附和去除效率, 说明纯 PAN 膜与 DCF 之间存在较弱的相互作用. 然而, 在相同测试条件下, MIL-101@PAN-1 和 MIL-101@PAN-2 膜对 DCF 的去除效果十分显著, 均明显优于纯 PAN 膜. 其中, MIL-101@PAN-1 膜对该浓度的 DCF 水溶液具有 33.97% ($V=20$ mL) 和 66.82% ($V=10$ mL) 的 DCF 吸附和去除能力; 而 MIL-101@PAN-2 膜对水溶液中 DCF 的吸附能力进一步增加, 最高可以达到 95.59% 的 DCF 去除效率 ($V=10$ mL). 可见, 膜材料的 DCF 吸附和去除性能主要取决于结构中的 MIL-101 (Cr) 含量, 随着 MIL-101 (Cr) 含量的增加得到了明显提升.

进一步提高 DCF 水溶液的浓度至 60 mg/L, 测试了 3 种膜材料对该 DCF 水溶液的净化能力, 测试结果见图 7(B). 可以看出, 在相同的测试条件下, 纯 PAN 膜对 DCF 的吸附效果没有明显变化, 仅有 6.02% ($V=20$ mL) 和 7.58% ($V=10$ mL), 这说明纯 PAN 膜对该浓度的 DCF 溶液也没有明显的 DCF 去除效果. 相比之下, MIL-101@PAN-1 和 MIL-101@PAN-2 膜对水溶液中的 DCF 依然保持了一定的吸附和去除能力, 最高可以分别达到 39.51% ($V=10$ mL) 和 67.84% ($V=10$ mL), 均明显优于纯 PAN 膜. 综上所述, 所制备的混合基质膜材料对 20 mg/L 和 60 mg/L 的 DCF 水溶液均具有显著的 DCF 去除效果, 而且膜材料结构中的 MIL-101 (Cr) 发挥了主要的吸附作用. 此外, 通过 PXRD 仪分析了吸附 DCF 后膜材料的结构. 由图 7(C) 和 (D) 可以看出, 膜材料的 PXRD 谱图在实验前后并未发生明显变化, 均出现了明显的 MIL-101 (Cr) 的衍射峰, 这说明所制备的膜材料具有优异稳定性.

上述研究表明, MIL-101@PAN-2 膜具有较佳的 DCF 去除性能, 且在较低浓度 (20 mg/L) 时效果更

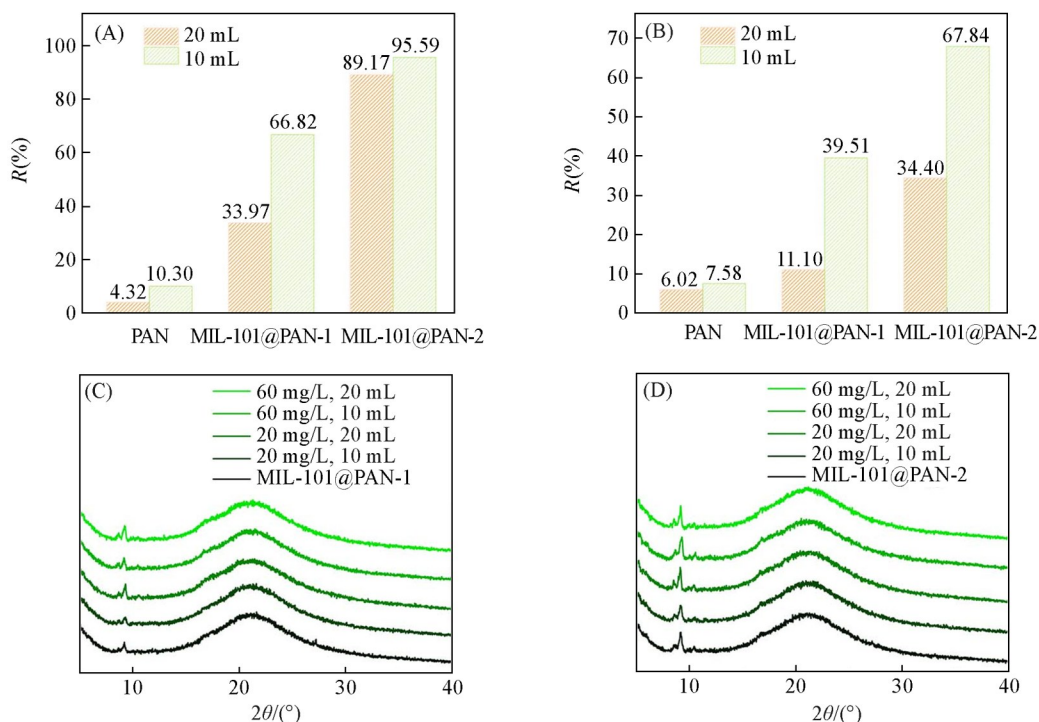


Fig. 7 Removal efficiency of the obtained membranes for 20 mg/L(A) and 60 mg/L(B) diclofenac sodium, PXRD patterns of MIL-101@PAN-1(C) and MIL-101@PAN-2(D) after DCF removal experiment

好。在此基础上,进一步设置了循环实验,以评估 MIL-101@PAN-2 膜的重复使用性能,测试结果见图 8(A)。可以看出,该膜材料的 DCF 去除性能虽然在第一轮实验后明显降低,但在后续 4 轮循环实验中变化较小,且均保持在 75% 以上。其中,在第二轮和第三轮循环实验中膜对 DCF 的去除的性能较接近,去除效率维持在 80% 左右;在第四和第五轮循环实验中,去除效率较前两轮轻微降低,分别为 76.19% 和 75.60%。膜材料性能变差可能是由于 DCF 与膜材料中的 MIL-101(Cr) 间存在较强的作用力,导致在第一轮实验后 DCF 未能从膜材料中完全脱附,并在后续循环中占据了部分吸附位点造成的。综上所述, MIL-101@PAN-2 膜在第一轮使用后存在明显的性能损耗,但在后续的循环使用中具有一定的性能稳定性。此外,考虑到 DCF 在医疗领域应用较多,又在测试体系中引入了医院废水体系中常见的 Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 离子^[23],通过探究 MIL-101@PAN-2 在含有 Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 离子的混合体系中对 DCF(20 mg/L) 的去除效果,初步研究其在复杂体系中的应用价值。由图 8(B) 可以看出,当混合体系中 Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 与 DCF 的浓度均为 20 mg/L 时, MIL-101@PAN-2 膜对 DCF 的去除效率仍然可以达到 90% 以上,这说明混合离子浓度不高时, MIL-101@PAN-2 膜仍然具有优异的 DCF 去除性能;当 3 种离子的浓度均增加到 DCF 的 5 倍(100 mg/L)和 10 倍(200 mg/L)时, MIL-101@PAN-2 膜对 DCF 的去除效率分别

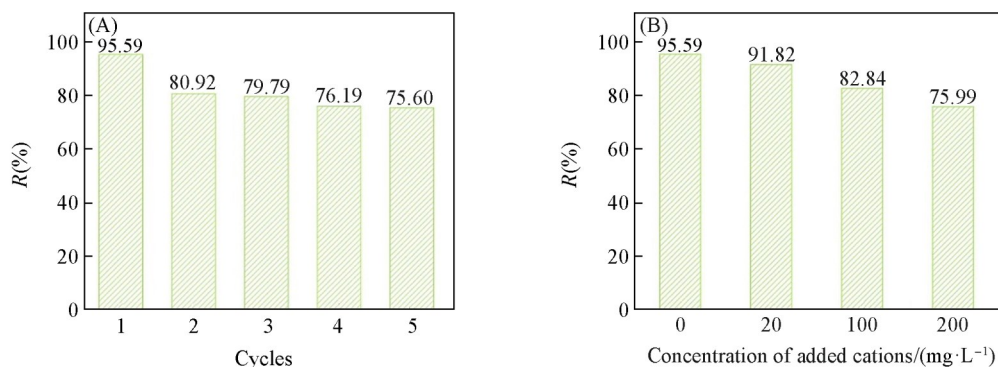


Fig. 8 Removal efficiency of MIL-101@PAN-2 membrane for 20 mg/L diclofenac sodium in five cycles of experiments (A) and with Na^+ , K^+ , and NH_4^+ (B)

降低至 82.84% 和 75.99%，这说明大量混合离子的引入会影响 MIL-101@PAN-2 膜对 DCF 的吸附和去除性能。综上所述，MIL-101@PAN-2 膜在较低浓度的混合体系(Na^+ , K^+ 和 NH_4^+)中可以保持较高的 DCF 吸附和去除性能。

3 结 论

制备了纳米尺寸的 MOFs 材料 MIL-101(Cr)，并研究了其对水溶液中 DCF 的去除性能。然后，以 MIL-101(Cr)与高分子聚合物 PAN 为原料通过室温简单成膜的方法，成功制备得到了两种 MOFs 混合基质膜 MIL-101@PAN-1 和 MIL-101@PAN-2。研究表明，所制备的混合基质膜均具有疏松多孔的结构，厚度约为 14 μm 。然后，借助实验室较易实现的减压抽滤装置测试了上述膜材料对水溶液中 DCF 的去除能力。结果表明，相较于纯 PAN 膜，MIL-101@PAN-1 和 MIL-101@PAN-2 膜具有更好的 DCF 去除性能。其中，MIL-101@PAN-2 膜对 DCF 的去除效果最佳，特别是对 20 mg/L 的 DCF 水溶液可以达到 95.59% 的去除率，而且在 5 轮循环实验中的去除效率均能保持在 75% 以上。此外，即使在含有与 DCF 等浓度 (20 mg/L) 的 Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 的混合溶液中，该膜材料依然可以保持 90% 以上的 DCF 吸附和去除效率。本研究为该类 MOFs 膜材料的制备以及水溶液中 DCF 的去除提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] Fontela M. H., Galceran M. T., Ventura F., *Water Res.*, **2011**, 45(3), 1432—1442
- [2] Luo Z. D., Fan S. R., Liu J. Q., Liu W. C., Shen X., Wu C. P., Huang Y. J., Huang G. X., Huang H., Zheng M. B., *Polymers (Basel)*, **2018**, 10(2), 10020209
- [3] Rojas S., Horcajada P., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(16), 8378—8415
- [4] Zhao X., Wang Y. X., Li D. S., Bu X. H., Feng P. Y., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(37), 1705189
- [5] Fang Z. B., Liu T. T., Liu J. X., Jin S. Y., Wu X. P., Gong X. Q., Wang K. C., Yin Q., Liu T. F., Cao R., Zhou H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(28), 12515—12523
- [6] Liu H. X., Si D. H., Smith M. F., Li R. F., Li X. Y., Li L., Huang H. B., Fang Z. B., Zhou H. C., Liu T. F., *Aggregate*, **2023**, e383
- [7] Sun J., Zhang X., Zhang D., Chen Y. P., Wang F., Li L., Liu T. F., Yang H. H., Song J. B., Cao R., *CCS Chem.*, **2021**, 4(3), 1048—1058
- [8] Hu X. J., Huang G., Zhang S., Fang Z. B., Cao R., Liu T. F., *Chem. Commun.*, **2020**, 56(54), 7459—7462
- [9] Zhang A. A., Cheng X. Y., He Y., Liu W., Deng S. Q., Cao R., Liu T. F., *Research*, **2021**, 2021, 9874273
- [10] Zhao X., Wang Y. X., Li D. S., Bu X. H., Feng P. Y., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(37), 1705189
- [11] Guo X. Y., Kang C. F., Huang H. L., Chang Y. G., Zhong C. L., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, 286, 84—91
- [12] Li N., Zhou L., Jin X. Y., Owens G., Chen Z. L., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, 366, 563—572
- [13] Azhar M. R., Abid H. R., Periasamy V., Sun H. Q., Tade M. O., Wang S. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 500, 88—95
- [14] Deeraaj B. D. S., Jayan J. S., Raman A., Asok A., Paul R., Saritha A., Joseph K., *Surf. Interfaces*, **2023**, 43(B), 103574
- [15] Shi W., Xu C., Cai J., Wu S., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(6), 111292
- [16] Sharma U., Pandey R., Basu S., Saravanan P., *Chemosphere*, **2023**, 320, 138075
- [17] Zhou M. M., Li J., Zhang M., Wang H., Lan Y., Wu Y. N., Li F. T., Li G. T., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(13), 2706—2709
- [18] Al-Shaeli M., Smith S. J., Jiang S., Wang H., Zhang K., Ladewig B. P., *J. Membr. Sci.*, **2021**, 635, 119339
- [19] Xiang W., Wang Q., Li Z., Dong J., Liu J., Zhang L., Xia T., He Y., Zhao D., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 330, 125268
- [20] Hou X. D., Xu T. T., Wang Y., Liu S. J., Chu R. R., Zhang J. X., Liu B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(31), 26365—26371
- [21] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surlé S., Margiolaki I., *Science*, **2005**, 309(5743), 2040—2042
- [22] Hasan Z., Khan N. A., Jhung S. H., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 284, 1406—1413
- [23] Saucier C., Adebayo M. A., Lima E. C., Cataluña R., Thue P. S., Prola L. D. T., Puchana-Rosero M. G., Machado F. M., Pavan F. A., Dotto G. L., *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 289, 18—27

(Ed.: H, K, M)