

# MOFs 混合基质膜的制备及其对 Co(II) 的分离研究

李艳秋<sup>1</sup>, 汤毅<sup>1</sup>, 彭银银<sup>1</sup>, 李鸿江<sup>1</sup>, 刘磊<sup>1</sup>,  
刘德蓉<sup>1</sup>, 熊伟<sup>1</sup>, 刘宁<sup>2</sup>, 袁果园<sup>1,2</sup>

(1.重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331;  
2.四川大学原子核科学技术研究所 辐射物理与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

**摘要:** **目的** 为了解决 MOFs 原料价格昂贵且吸附剂不易回收的问题, 以废旧 PET 瓶为酸源制备 UiO-66, 在聚丙烯腈中掺杂 UiO-66 制备 MOFs 混合基质膜以提升膜材料对钴离子的分离性能。**方法** 先将废旧 PET 瓶解聚制得对苯二甲酸, 再以对苯二甲酸为原料制备 MOFs 材料 UiO-66, 利用 MOFs 与聚合物良好的相容性, 将 UiO-66 分散到聚丙烯腈(PAN)中, 制得 MOFs 混合基质膜 UiO-66-PAN, 通过 XRD、FT-IR、BET、SEM 等对 UiO-66-PAN 的表面形貌及结构进行分析。**结果** 成功制备出 UiO-66-PAN, 当 UiO-66 掺杂量由 0% 增加到 6% 时, 膜材料的比表面积随 UiO-66 的增加而增大; 当 UiO-66 掺杂量继续增加到 8% 时, UiO-66 出现明显聚集, 导致材料的膜通量和截留率降低; 当 UiO-66 的掺杂量为 6% 时, 6%-UiO-66-PAN 的膜通量和截留率最高, 分别为  $2\ 654\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  和 49.71%。将 UiO-66-PAN 用于 Co(II) 的分离研究, 在 pH 值为 8.3、温度为 25 °C 时, 6%-UiO-66-PAN 对 Co(II) 的吸附量为 26.56 mg/g, 吸附过程自发吸热, 符合准二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温模型, 经 5 次循环后对 Co(II) 的去除率仍保持在 80% 以上。UiO-66-PAN 具有良好的机械强度和稳定性, 在金属离子分离方面具有潜在的应用价值。**结论** UiO-66 的加入能增强膜材料对 Co(II) 的吸附能力, 多孔结构的 MOFs 材料能够增强混合基质膜对金属离子的分离性能。

**关键词:** UiO-66; 聚丙烯腈; 混合基质膜; Co(II); 分离

**中图分类号:** X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0410-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.038

## Preparation of MOFs Mixed Matrix Membrane and Its Separation Effect on Co(II)

LI Yan-qiu<sup>1</sup>, TANG Yi<sup>1</sup>, PENG Yin-yin<sup>1</sup>, LI Hong-jiang<sup>1</sup>, LIU Lei<sup>1</sup>,  
LIU De-rong<sup>1</sup>, XIONG Wei<sup>1</sup>, LIU Ning<sup>2</sup>, YUAN Guo-yuan<sup>1,2</sup>

收稿日期: 2022-05-19; 修订日期: 2022-08-29

Received: 2022-05-19; Revised: 2022-08-29

**基金项目:** 国家自然科学基金(21876122, 22106012); 重庆市教委科技计划(KJQN202001521); 辐射物理及技术教育部重点实验室开放课题(2021SCURPT05); 重庆科技学院硕士研究生创新计划(YKJCX2120533, YKJCX2120519)

**Fund:** National Natural Science Foundation of China(21876122, 22106012); Science and Technology Project of Chongqing Education Commission(KJQN202001521); Open Project of Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education(2021SCURPT05); Chongqing University of Science and Technology Postgraduate Innovation Project(YKJCX2120533, YKJCX2120519)

**作者简介:** 李艳秋(1998—), 女, 硕士生, 主要研究方向为环境化学。

**Biography:** LI Yan-qiu(1998-), Female, Postgraduate, Research focus: environmental chemistry.

**通讯作者:** 袁果园(1989—), 男, 博士。

**Corresponding author:** YUAN Guo-yuan(1989-), Male, Doctor.

**引文格式:** 李艳秋, 汤毅, 彭银银, 等. MOFs 混合基质膜的制备及其对 Co(II) 的分离研究[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 410-419.

LI Yan-qiu, TANG Yi, PENG Yin-yin, et al. Preparation of MOFs Mixed Matrix Membrane and Its Separation Effect on Co(II)[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 410-419.

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of the Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**ABSTRACT:** Membrane separation method is considered as one of the methods with great potential for industrial application because of its advantages such as simple operation, energy saving and environmental protection, high efficiency and flexibility, small equipment footprint and scale-up ability of production. Therefore, the membrane separation method is used to separate cobalt ions. The work aims to solve the problem that MOFs raw materials are expensive and adsorbent is not easy to recover. Waste polyethylene terephthalate (PET) bottles are used as acid source to prepare UiO-66, and UiO-66 is doped into polyacrylonitrile to prepare MOFs mixed matrix membranes (MMMs), so as to improve the separation performance of the membrane material for cobalt ions. The synthesis process of the MMMs was divided into the following steps. Firstly, terephthalic acid was obtained by depolymerization of PET bottles. Then, the terephthalic acid was used as ligand to prepare zirconium-based MOFs UiO-66. Finally, combined with the good compatibility between MOFs and polymer, different contents of UiO-66 were dispersed into the polyacrylonitrile matrix, and UiO-66-PAN MMMs were prepared by solvent evaporation. Using waste PET bottles as acid source could not only reduce the cost of materials, but also turn waste into treasure, and realize the secondary utilization of resources. UiO-66 and UiO-66-PAN were characterized by XRD, FT-IR, BET and SEM, which proved that the material was successfully prepared and the addition of UiO-66 enhanced the thermal and mechanical stability of the membrane material. When the doping content of UiO-66 increased from 0% to 6%, the specific surface area of the membrane increased with the increasing content of UiO-66. As the doping content of UiO-66 continued to increase to 8%, UiO-66 showed obvious aggregation phenomenon, blocking the pore structure of the material and resulting in a significant decrease in membrane flux and rejection. Among all the materials, the best performance was achieved when the doping content was 6%, and the membrane flux and interception rate of the material were higher than those of other materials, reaching  $2\ 654\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  and 49.71%, respectively. UiO-66-PAN was used for the separation of cobalt ions. When pH value was 8.3 and temperature was  $25\ ^\circ\text{C}$ , the maximum adsorption capacity of 6%-UiO-66-PAN reached 26.56 mg/g. The separation of materials was a spontaneous endothermic process. By fitting the data, the material was more consistent with the quasi-second-order kinetic model and Freundlich adsorption isothermal model. It was found that the removal rate of cobalt ions remained above 80% after five cycles of experiment. UiO-66-PAN had good mechanical strength and stability. Finally,  $\text{Co}^{2+}$  adsorption mechanisms were discussed based on microstructure analysis and adsorption kinetics and isotherms, the result showed that chemical adsorption was the main adsorption method, and the formation of  $\text{Co}^{2+}$  and  $-\text{COOH}$  complex dominated the cobalt adsorption process. The experimental conclusion shows that the dispersion of UiO-66 in polymer matrix enhances both the separation performance of cobalt ions and the stability of the membrane and flux of the membrane. Besides, the addition of UiO-66 can enhance the adsorption capacity of membrane materials for Co(II), and the porous MOFs can enhance the separation performance of mixed matrix membranes for metal ions, which has potential application value in the separation of metal ions.

**KEY WORDS:** UiO-66; PAN; mixed matrix membranes; Co(II); separation

随着新能源汽车产业的快速发展,动力电池的生产、使用和回收日益受到人们的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。作为一种关键金属资源,钴在三元锂电池中被大量使用,对废旧锂电池中的钴进行分离回收不仅能减少废旧动力电池对环境的污染,还能实现资源的合理配置与有效利用<sup>[3-4]</sup>。

膜分离法对环境友好、操作简单、能耗较低,在钴离子分离方面极具应用潜力<sup>[5-6]</sup>。膜材料由于其无序的孔结构和有限的孔隙率,性能往往受到选择性-渗透性权衡效应的影响<sup>[7]</sup>。为克服此问题,研究人员通常将无机材料,如沸石<sup>[8]</sup>、碳纳米管<sup>[9]</sup>等掺入聚合物基质中制得混合基质膜,以提升其分离性能<sup>[10]</sup>,但

这些填料种类有限、孔径范围较窄,导致制备的混合基质膜(MMMs)在分离方面存在选择性低、使用范围有限等不足<sup>[11]</sup>。金属-有机骨架材料(MOFs)是一种多孔配位聚合物<sup>[12]</sup>,相较于其他无机填料,MOFs材料具有丰富的孔结构,将其填入膜材料中能有效提升膜对金属离子的分离能力,同时,其与聚合物基质的相互作用使MMMs具有更强的机械稳定性<sup>[13-15]</sup>。

MOFs混合基质膜在气体和液体的分离方面存在大量研究。Dorosti等<sup>[16]</sup>研究了MOFs混合基质膜Matrmind/MIL-53(Al)对 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 的分离,与纯基质膜相比,质量分数为15%的MIL-53(Al)MMMs的

CO<sub>2</sub> 渗透性 (94%) 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性 (84%) 均显著提高, 而在 MIL-53(Al) 质量分数为 20% 时, 颗粒团聚导致膜分离效果变差。Rajati 等<sup>[17]</sup> 制备了 IL@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) MMMs, 相较于原始基质, 质量分数为 7% 的 IL@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) MMMs 对 CO<sub>2</sub> 的渗透率提高了 162%, 对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性提高了 224%, 同时还增强了膜材料的机械性能。Li 等<sup>[18]</sup> 采用原位水热合成法和热压法制备了 Zr-MOFs-PUF 混合基质膜, 该膜对亚甲基蓝和刚果红的去除率均达到 86% 以上。Baneshi 等<sup>[19]</sup> 将不同含量的镉基金属-有机骨架分散在 P84 聚酰亚胺中, 制备了具有不同物理化学性质的混合基质膜, 该膜材料具有较高的膜通量 (117.8~171.4 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>), 对亚甲基蓝、曙红、日落黄的去除率分别为 99.9%、81.2%、68.4%。尽管关于 MOFs 混合基质膜对气体的分离和染料去除存在大量研究, 但在金属离子分离方面, 尤其是 Co(II) 分离的报道较少。此外, MOFs 的原料价格高昂, 造成 MOFs 的实际应用率较低, 使得以廉价材料为原料制备的 MOFs 极具市场应用前景。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是使用最广泛的聚合物材料之一, 主要用于食品和饮料包装材料等<sup>[20]</sup>。虽然 PET 废物不会对人类生命和环境造成直接危害, 但其生物降解性较差, 在填埋场中大量累积会造成严重的环境污染<sup>[21]</sup>。随着 PET 生产和使用量的不断增加, 通过将其转化为新的化学品、单体和其他增值产品, 不仅能减少对环境的危害, 还能实现资源的二次利用。

鉴于此, 文中首先将废旧 PET 瓶解聚得到配体对苯二甲酸以制备 MOFs 材料 UiO-66, 再将 UiO-66 掺杂到聚丙烯腈 (PAN) 中, 制得 MOFs 混合基质膜 UiO-66-PAN, 并用于 Co(II) 的分离研究, 以期实现 MOFs 混合基质膜的低成本制备和 Co(II) 的高效分离, 并通过动力学、等温模型和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究膜材料对 Co(II) 的分离机理。

## 1 实验

### 1.1 材料

主要材料: 四氯化锆 (ZrCl<sub>4</sub>), 购自上海麦克林

生化科技有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP K30)、六水合硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、乙二醇 (EG), 购自成都科隆化学品有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 购自天津大茂化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 UiO-66-PAN MMMs 的制备

#### 1.2.1 对苯二甲酸的制备

将 5.0 g PET 瓶碎片、5 mL 乙二醇和 100 mL 去离子水装入水热反应釜中, 180 °C 反应 10 h 后洗涤, 干燥后即得对苯二甲酸<sup>[21]</sup>。

#### 1.2.2 UiO-66 的制备

称取制备的对苯二甲酸 1.7 g、四氯化锆 2.4 g, 以 DMF 为溶剂, 在水热反应釜中 120 °C 反应 24 h, 冷却后洗涤, 干燥即得 UiO-66<sup>[22]</sup>。

#### 1.2.3 UiO-66-PAN 的制备

将 1.4 g PAN、1.0 g PVP K30 及一定量的 UiO-66 均匀分散在 20 mL DMF 中, 搅拌 12 h 后静置去除气泡, 移取 3.0 mL 上述溶液于培养皿中, 将培养皿置于 40 °C 真空干燥箱中 3 h 以去除溶剂, 然后立即转入去离子水中洗脱除去 PVP K30, 以得到不同掺杂量的 UiO-66-PAN<sup>[23]</sup>。

## 1.3 吸附实验

### 1.3.1 静态吸附实验

将 UiO-66-PAN 用于 Co(II) 的分离, 探究不同参数 (时间、pH 值、温度、浓度等) 条件下 UiO-66-PAN 对 Co(II) 分离性能的影响, 吸附量和去除率根据式 (1) — (2) 计算得到<sup>[24-25]</sup>。

### 1.3.2 膜性能

在有效面积为 0.002 2 m<sup>2</sup>、跨膜压力为 1.0 bar、25 °C 的条件下, 用膜通量测试仪评价膜材料性能, 测试前用去离子水预压膜材料 0.5 h, 以确保通量稳定。在上述条件下, 通过测量 50 mg/L Co(II) 溶液过滤 15 min 后的体积来计算膜通量, 用 250 mL 初始浓度为 20 mg/L 的 Co(II) 溶液测定截留率。膜通量和截留率根据式 (3) — (4) 计算<sup>[26]</sup>。

表 1 相关模型公式  
Tab.1 Relevant model formula

| Models              | Formula                                     | Related parameters   | Serial number |
|---------------------|---|--|---------------|
| Adsorption quantity | $q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$      | $q_e$ (mg/g): ions per membrane weight at equilibrium; $C_0$ , $C_e$ (mg/L): the initial and equilibrium Co <sup>2+</sup> concentrations; $V$ (L): the solution volume; $m$ (g): the dry MMM mass in the adsorption experiments. | (1)           |
| Removal efficiency  | $\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$ | $\eta$ (%): removal efficiency.  | (2)           |
| Pure water flux     | $J = \frac{V}{A \times T}$                  | $J$ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ): pure water flux; $V$ (L): the pure water permeate volume; $T$ (h): the sampling time; $A$ (m <sup>2</sup> ): the effective membrane area.   | (3)           |

续表 1

| Models                         | Formula   | Related parameters   | Serial number |
|--------------------------------|---|--|---------------|
| Rejection                      | $R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100$                  | $R$ : Rejection; $C_0$ , $C_p$ (mg/L): the feed solute and the solute concentration in the permeate.   | (4)           |
| Pseudo-First-Order kinetics    | $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$                      | $q_t$ (mg/L): the sorption capacity at $t$ min; $k_1$ : the constants of PFO model.  | (5)           |
| Pseudo-Second-Order kinetics   | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$   | $k_2$ : the constants of PSO model.  | (6)           |
| Langmuir adsorption isotherm   | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$ | $q_m$ (mg/L): the maximum adsorption capacity of Co ions on per unit weight of the MMMs; $K_L$ : the Langmuir constant relating to the free energy of adsorption.  | (7)           |
| Freundlich adsorption isotherm | $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$               | $K_F$ , $n$ : the Freundlich constants of adsorption capacity and adsorption intensity.  | (8)           |
| Thermodynamics related formula | $\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$  | $T$ (K): the temperature during adsorption process; $K_d$ : the thermodynamic equilibrium constant; $R$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ): the constant of ideal gas; $\Delta G^0$ (kJ/mol): Gibbs free energy change; | (9)           |
|                                | $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$                | $\Delta H^0$ (kJ/mol): enthalpy change; $\Delta S^0$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ): entropy change.  | (10)          |
| Distribution ratio             | $K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{m C_e}$                       | $K_d$ (L/g): the distribution ratio.   | (11)          |
| Coefficient of selectivity     | $k = \frac{K_{d1}}{K_{d2}}$                             | $K_{d1}$ : the distribution ratio of Co(II); $K_{d2}$ : the distribution ratio of competing ions; $k$ : the distribution selectivity coefficients.   | (12)          |

2 实验结果与讨论

2.1 UiO-66-PAN MMMs 表征分析

用 X 射线衍射仪 (XRD-7000) 采集样品的 X 射线衍射图 (Cu-Kα 辐射, 扫描范围为 5°~60°), 测定制备的 UiO-66 和 MMMs 的晶体结构, 如图 1a 所示, 在 2θ=16.9°处出现 PAN 的典型宽峰<sup>[10]</sup>, 在 2θ=7.6°、8.8°、25.6°处出现 UiO-66 的特征衍射峰<sup>[27]</sup>。将 UiO-66 掺杂进 PAN 后制备的 UiO-66-PAN 同时出现 UiO-66 与 PAN 的特征衍射峰, 表明 MMMs 制备成功。

通过 FT-IR (Bruker) 对制备的 MMMs 表面功能基团进行分析, 如图 1b 所示, 1 580 cm<sup>-1</sup> 与

1 390 cm<sup>-1</sup> 分别为 UiO-66 中 C=O 与 O—C—O 的伸缩振动峰<sup>[28]</sup>, 2 241 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归因于聚丙烯腈的 C≡N 的伸缩振动<sup>[29]</sup>。随着 UiO-66 掺杂量的增加, MMMs 中 1 390 cm<sup>-1</sup> 与 1 580 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰逐渐增强, 表明 UiO-66 被掺杂进 PAN 中, 这与 XRD 表征结果一致。

为研究 UiO-66 掺杂对 MMMs 孔隙结构与比表面积的影响, 采用 BET (Autosorb-iQ) 对材料进行表征分析。纯 PAN 膜的比表面积仅为 0.74 m<sup>2</sup>/g, 而 UiO-66 的比表面积高达 960.8 m<sup>2</sup>/g (表 2)。随着 UiO-66 掺杂量由 2% 增加到 8%, MMMs 的比表面积由 4.3 m<sup>2</sup>/g 增大到 432.9 m<sup>2</sup>/g, 孔容由 0.001 cm<sup>3</sup>/g 增加到 0.310 cm<sup>3</sup>/g, 表明将 UiO-66 掺杂到 PAN 基质中能有效增大膜材料的比表面积与孔容。UiO-66-PAN 的孔径分布见图 2, UiO-66 和 PAN 膜的孔径分别

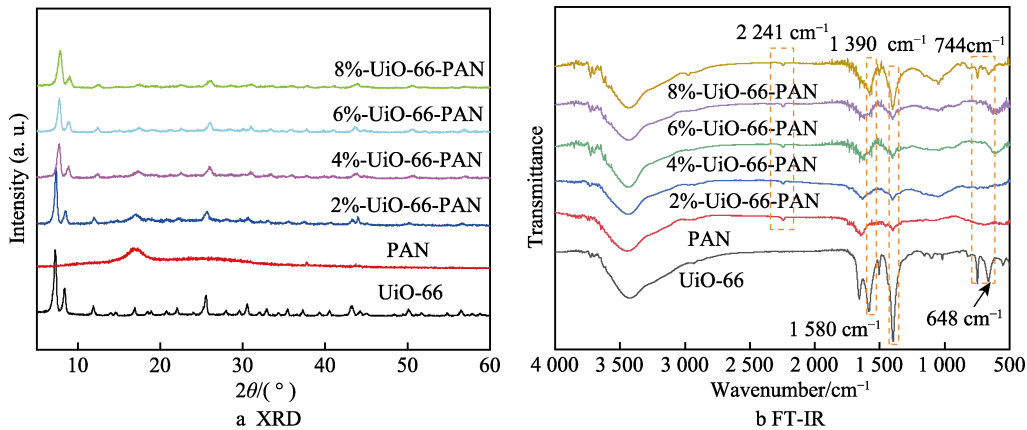


图 1 UiO-66 和 UiO-66-PAN 的 XRD 和 FT-IR 图谱  
Fig.1 XRD and FT-IR spectrums of UiO-66 and UiO-66-PAN

表 2 UiO-66 和 UiO-66-PAN 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验数据  
Tab.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption experimental data of UiO-66 and UiO-66-PAN

| Material      | Surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter/nm |
|---------------|---|---|------------------|
| UiO-66        | 960.8   | 0.543   | 1.232            |
| PAN           | 0.7   | 0.001   | 1.834            |
| 2%-UiO-66-PAN | 4.3   | 0.007   | 2.647            |
| 4%-UiO-66-PAN | 145.6   | 0.084   | 1.051            |
| 6%-UiO-66-PAN | 165.1   | 0.069   | 1.453            |
| 8%-UiO-66-PAN | 432.9   | 0.310   | 1.232            |

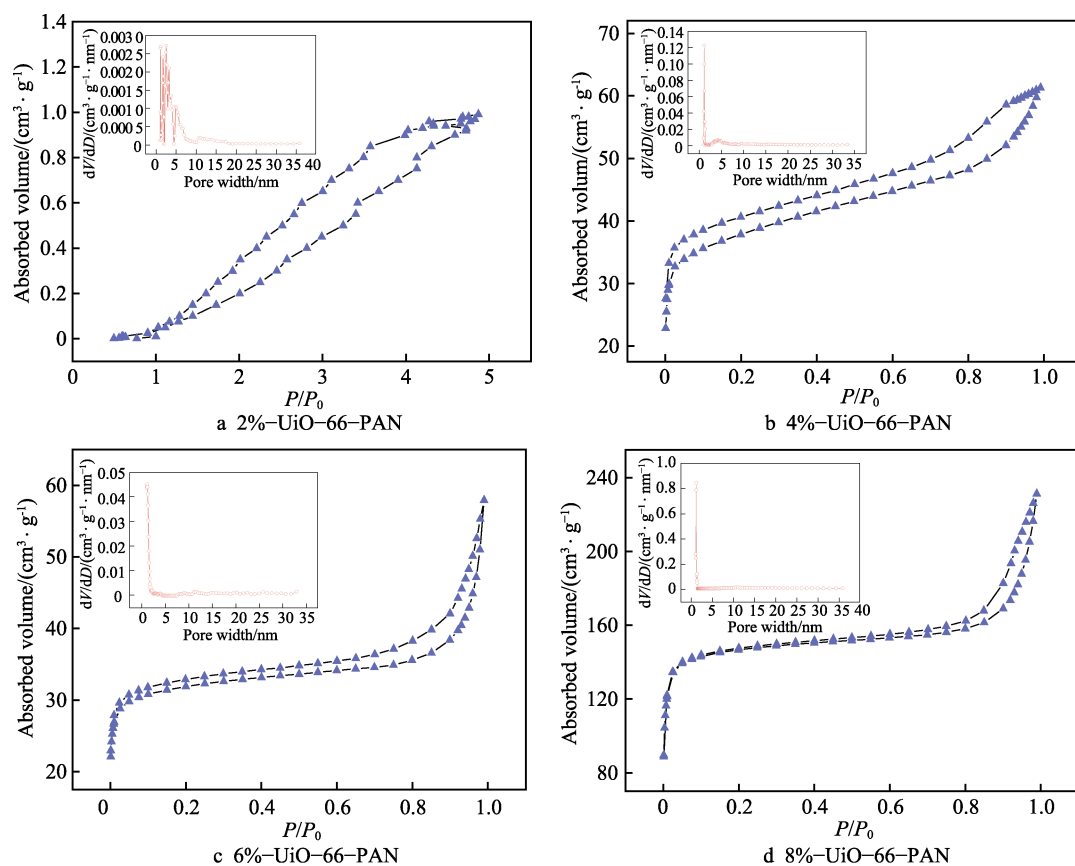


图 2 UiO-66-PAN 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线  
Fig.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of UiO-66-PAN

为 1.232、1.834 nm, UiO-66-PAN 的孔径主要集中在二者之间, 但分布不规律, 主要是由于洗脱去除了 PVP K30 导致的。

图 3 显示了所制备 MMMs 的表面形貌, UiO-66 呈正八面体堆积态, PAN 膜表面光滑, 断裂处表现为毛刺状。随着 UiO-66 的掺杂量由 2% 增加到 6%, MMMs 表面能够观察到 UiO-66 颗粒, 且断裂处的 UiO-66 颗粒逐渐增多。当 UiO-66 掺杂量达到 8% 时, UiO-66 分散度降低且团聚明显, UiO-66-PAN 机械强度降低, 易破碎。图 4 为 UiO-66-PAN 的 EDS 分析图, 由图可知, UiO-66-PAN 主要由 C、N、O、Zr 元素构成, 具体含量见表 3。

用热重分析仪 (TGA, NETZSCH) 和万能试验机 (SUST) 研究所制备材料的热稳定和机械稳定性。由图 5a 可知, 纯 PAN 膜在 100 °C 的轻微失重可

能是滞留溶剂蒸发造成的, 当温度从 300 °C 上升到 450 °C 时, 膜材料的重量下降了约 50%, 说明这一阶段是 PAN 的热降解过程。6%-UiO-66-PAN 在 100 °C 左右的轻微失重也是滞留溶剂蒸发引起的, 与纯 PAN 膜相比, 6%-UiO-66-PAN 的分解温度有不同程度的降低, 说明 UiO-66 的加入降低了降解速率。MOFs 与聚合物基质的界面相容性会影响膜材料的力学性能, 从图 5b 可知, 加入 UiO-66 后, 6%-UiO-66-PAN 的断裂抗拉强度从 7.30 MPa 提高到 9.62 MPa, 表明 UiO-66 的加入可以提高 PAN 膜的机械强度。

## 2.2 膜性能测试

采用膜通量测试仪 (SF-SA) 测定膜材料的水通量和截留率, 如图 6 所示。UiO-66 的掺杂量为 6% 时, UiO-66-PAN 的膜通量和截留率最高, 分别为

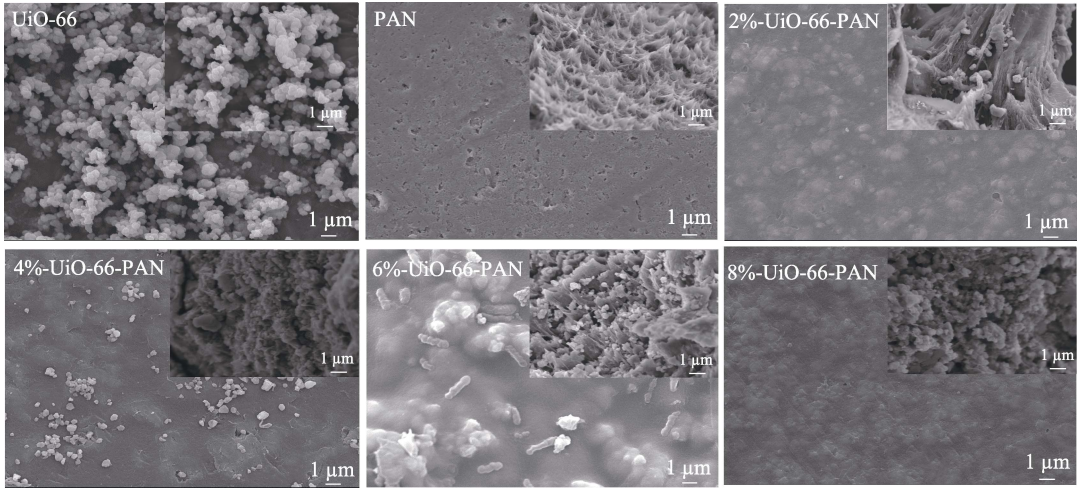


图 3 UiO-66 和 UiO-66-PAN MMMs 的扫描电镜图  
Fig.3 SEM images of UiO-66 and UiO-66-PAN MMMs

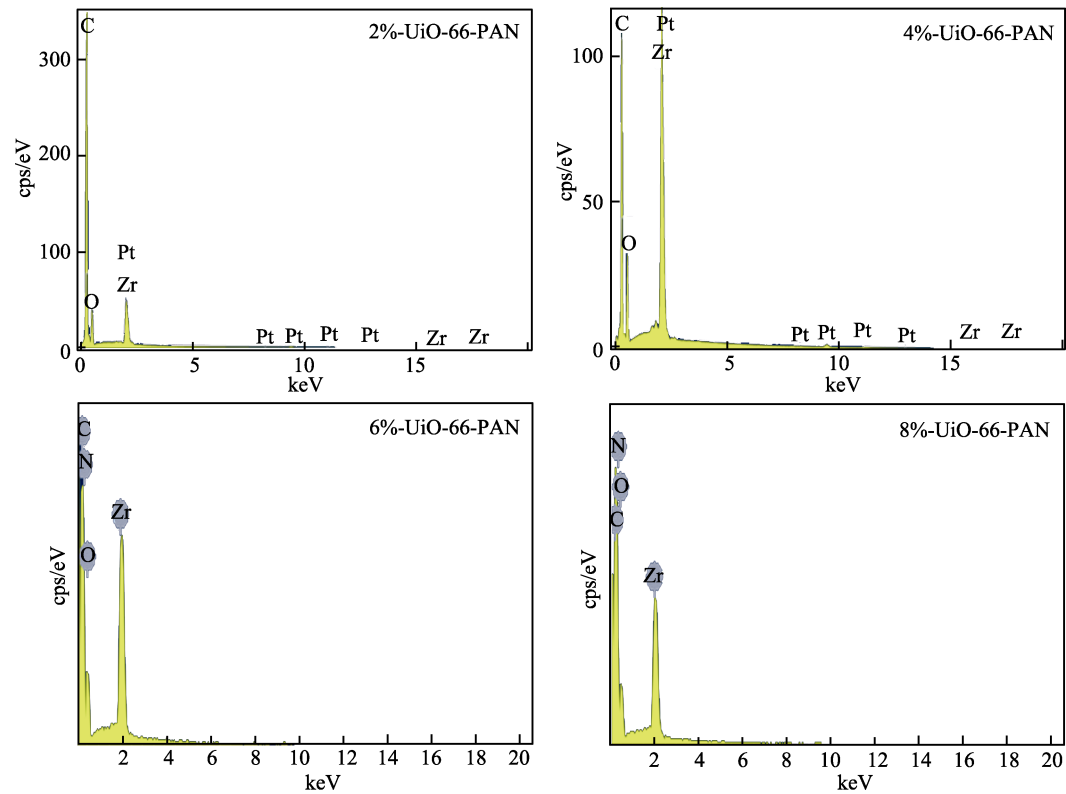


图 4 UiO-66-PAN 的 EDS 图谱  
Fig.4 EDS spectrums of UiO-66-PAN

表 3 UiO-66-PAN 的相对元素含量  
Tab.3 Relative elemental content of UiO-66-PAN

| Element | 2%-UiO-66-PAN   |                 | 4%-UiO-66-PAN   |                 | 6%-UiO-66-PAN   |                 | 8%-UiO-66-PAN   |                 |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|         | Mass fraction/% | Atom fraction/% | Mass fraction/% | Atom fraction/% | Mass fraction/% | Atom fraction/% | Mass fraction/% | Atom fraction/% |
| C       | 73.83           | 85.59           | 55.56           | 79.54           | 46.82           | 57.73           | 46.28           | 55.55           |
| N       |                 |                 |                 |                 | 22.46           | 23.57           | 26.97           | 27.76           |
| O       | 15.07           | 13.11           | 14.37           | 15.45           | 17.73           | 16.41           | 16.78           | 15.12           |
| Zr      | 6.13            | 0.94            | 23.53           | 4.44            | 12.99           | 2.11            | 9.97            | 1.58            |
| Pt*     | 4.97            | 0.35            | 6.54            | 0.58            |                 |                 |                 |                 |

Note: "\*" indicates that Pt is from platinum sprayed during SEM test, but Pt is not present in the actual element.



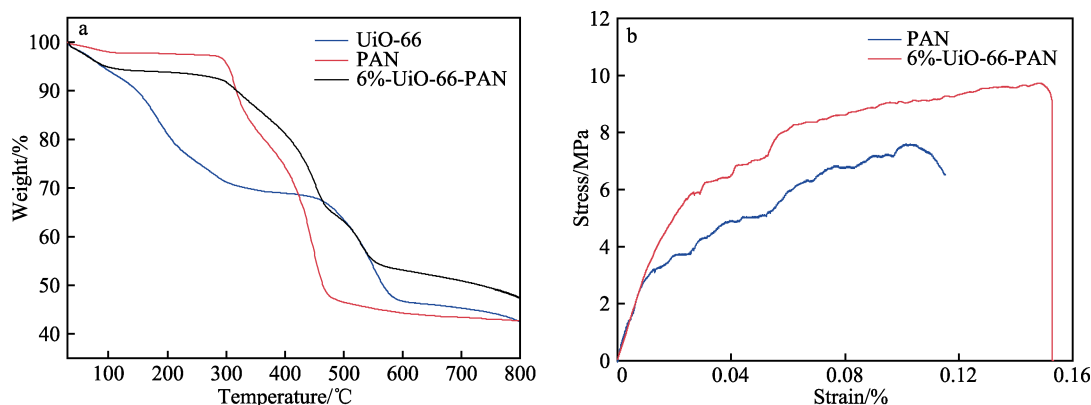


图 5 UiO-66、UiO-66-PAN 的 TGA 曲线 (a) 和 UiO-66-PAN 的应力-应变曲线 (b)

Fig.5 TGA curves of UiO-66 and UiO-66-PAN (a) and stress-strain curves of UiO-66-PAN (b)

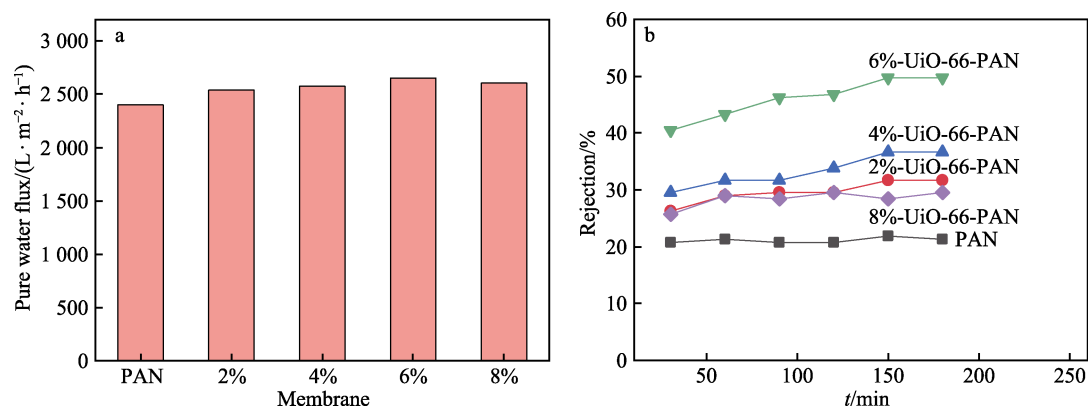


图 6 UiO-66 和 UiO-66-PAN 的膜通量 (a) 和截留率 (b)

Fig.6 Pure water flux (a) and rejection (b) of UiO-66 and UiO-66-PAN

2 654 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> 和 49.71% (180 min), 主要原因在于 UiO-66 的高比表面积与丰富的孔道结构。但随着 UiO-66 掺杂量进一步增加到 8%, 由于 UiO-66 颗粒的团聚, MMMs 孔隙减少, 导致材料的膜通量和截留率均降低, 因此 UiO-66 的最佳掺杂量为 6%。

## 2.3 吸附性能研究

### 2.3.1 pH 值对 Co(II) 吸附的影响

图 7 为 pH 对 UiO-66-PAN 分离 Co(II) 的影响。UiO-66-PAN 在碱性条件下对 Co(II) 的吸附量远高于酸性和中性条件下, 原因是在中性或酸性条件下, 吸附位点被 H<sup>+</sup> 质子化, 抑制了 Co(II) 与吸附位点的相互作用, 导致材料吸附性能偏低。碱性条件时, 质子减少, 大量吸附位点暴露, Co(II) 与吸附位点相结合, 吸附量增大。pH 值为 9 时, MMMs 吸附量继续增大, 这与 Co(II) 转变为 Co(OH)<sub>2</sub> 沉淀有关。当 UiO-66 掺杂后, MMMs 对 Co(II) 的吸附量显著提高 (pH 值为 8.3), 且当 UiO-66 掺杂量为 6% 时, 6%-UiO-66-PAN 的吸附性能最优, 此时最大吸附量为 26.56 mg/g, 表明将 UiO-66 掺杂在 PAN 基质中能够提高 MMMs 对 Co(II) 的吸附量。后续研究选择 6%-UiO-66-PAN 在 pH 值为 8.3 的条件下进行。

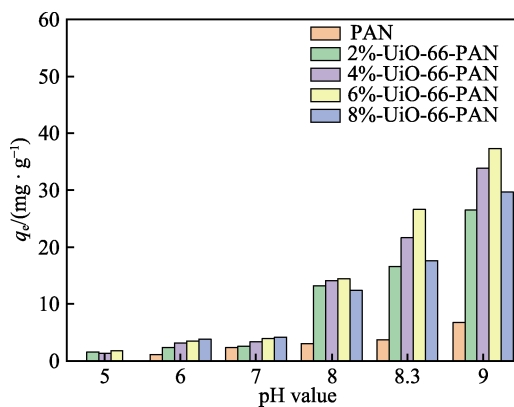


图 7 pH 值对 UiO-66-PAN 分离 Co(II) 性能的影响

Fig.7 Effect of pH value on the separation of Co(II) from UiO-66-PAN

### 2.3.2 接触时间对吸附的影响

图 8a 显示了时间对 6%-UiO-66-PAN 吸附的影响, 可以看出, MMMs 对 Co(II) 的吸附在 21 h 时达到平衡。采用动力学模型 (式 (5) — (6)) 对 UiO-66-PAN 吸附 Co(II) 的机制进行了研究<sup>[30]</sup>, 相关数据见表 4, 结果表明, 吸附以准二级动力学模型 ( $R^2=0.994$ ) 为主, 是一种化学吸附。

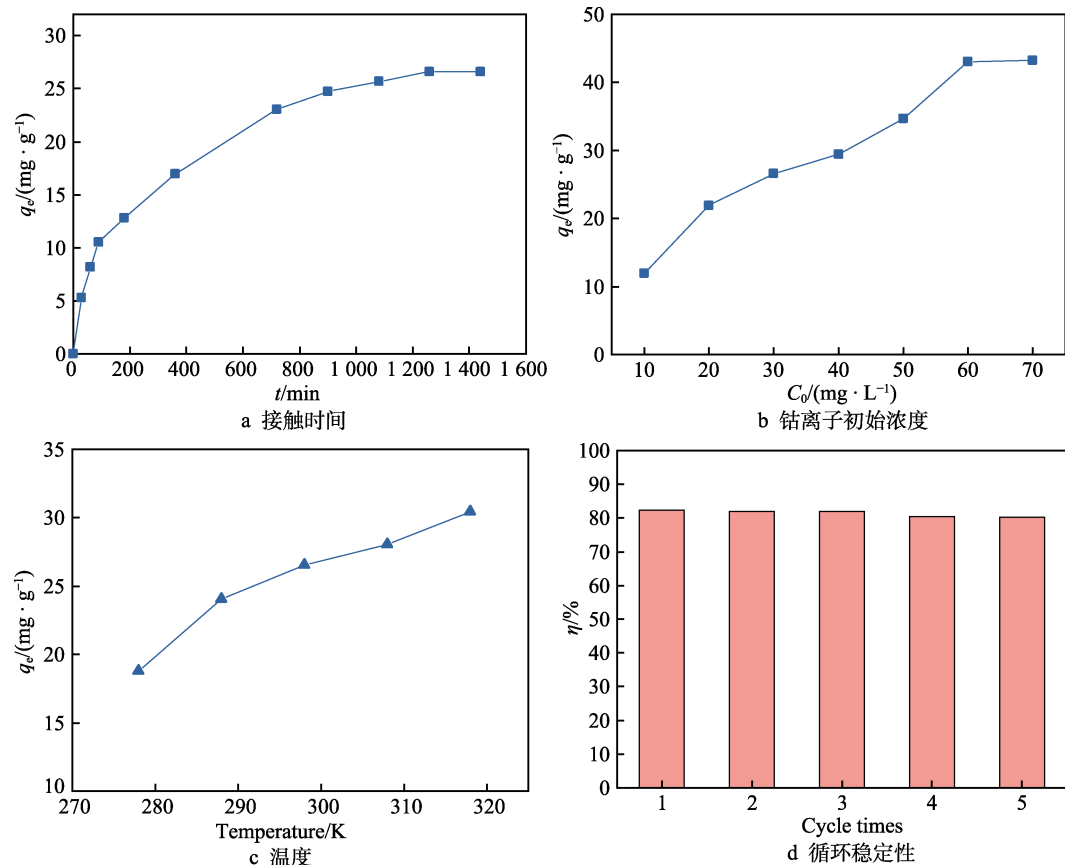


图 8 不同参数对 6%-UiO-66-PAN 分离 Co(II) 性能的影响及循环稳定性研究  
Fig.8 Effect of different parameters on the separation of Co(II) from 6%-UiO-66-PAN and cyclic stability study: a) contact time; b) cobalt ions concentration; c) temperature; d) cyclic stability

表 4 2 种吸附动力学模型参数  
Tab.4 Parameters of two adsorption kinetics models

| Pseudo-First-Order kinetics         |                      |       | Pseudo-Second-Order kinetics        |                      |       |
|-------------------------------------|----------------------|-------|-------------------------------------|----------------------|-------|
| $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $k_1$                | $R^2$ | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $k_2$                | $R^2$ |
| 32.7                                | $4.40\times 10^{-3}$ | 0.808 | 30.1                                | $1.70\times 10^{-4}$ | 0.994 |

2.3.3 Co(II) 初始浓度对吸附的影响

不同 Co(II) 初始浓度对 6%-UiO-66-PAN 吸附性能的影响如图 8b 所示。随着 Co(II) 初始浓度由 10 mg/L 增大到 60 mg/L 时, MMMs 对 Co(II) 的吸附量由 11 mg/g 增大到 43 mg/g。当 Co(II) 初始浓度增大到 70 mg/L 时, MMMs 对 Co(II) 的吸附量不再进一步增大, 这是由于 MMMs 吸附位点被完全占据, 达到吸附平衡。采用 Langmuir(式(7))<sup>[31]</sup>和 Freundlich(式(8))<sup>[32]</sup>吸附等温模型研究 6%-UiO-66-PAN 吸附 Co(II) 的机理, 拟合参数见表 5, 可见, Freundlich 等温吸附模型对实验数据拟合得更好, 相关系数更高 ( $R^2=0.961$ ), 表明 6%-UiO-66-PAN 对 Co(II) 的吸附是非均相的。

2.3.4 温度对吸附的影响

研究了反应温度对 6%-UiO-66-PAN 吸附性能

表 5 6%-UiO-66-PAN 吸附 Co(II) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温模型参数

Tab.5 Langmuir and Freundlich isothermal model parameters of Co(II) adsorption on 6%-UiO-66-PAN

| Langmuir adsorption isotherm        |                                     |       | Freundlich adsorption isotherm |      |       |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|--------------------------------|------|-------|
| $q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | $R^2$ | $K_F$                          | $n$  | $R^2$ |
| 53.2                                | 0.081 8                             | 0.942 | 2.23                           | 8.07 | 0.961 |

的影响(图 8c), 结果表明, 吸附量随着温度的升高而增大(由 278 K 的 18.8 mg/g 增大到 318 K 的 30.4 mg/g), 表明升温有利于吸附反应进行。采用热力学公式(式(9) — (10))对膜材料吸附过程的相关数值进行计算<sup>[24]</sup>, 结果如表 6 所示。可见,  $\Delta G^0<0$ ,  $\Delta H^0>0$ , 即 6%-UiO-66-PAN 对 Co(II) 的吸附过程自发吸热。

表 6 6%-UiO-66-PAN 吸附 Co(II) 的热力学参数

Tab.6 Thermodynamic parameters for the adsorption of Co(II) on 6%-UiO-66-PAN

| $\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ | $\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |       |       |       |       |
|--|---|--|-------|-------|-------|-------|
| 16.5   | 60.1  | 278 K  | 288 K | 298 K | 308 K | 318 K |
|  |   | -0.22  | -0.82 | -1.45 | -2.02 | -2.62 |



### 2.3.5 选择性研究

为了研究材料对  $\text{Co}^{2+}$  的选择性, 探究了膜材料在废旧锂电池浸出液 (主要含  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ) 中对  $\text{Co}^{2+}$  吸附性能的影响。由于  $\text{Fe}^{3+}$  在 pH 值为 8.3 时已完全沉淀, 故探究了初始浓度均为 30 mg/L,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  共存条件对  $\text{Co}^{2+}$  吸附的影响, 6%-UiO-66-PAN 对各离子的吸附量采用静态吸附实验中所述方法计算, 由式 (11) 和式 (12) [33] 分别计算分配系数  $K_d$  和选择性系数  $k$ 。结合图 9 和表 7 可知, 6%-UiO-66-PAN 对  $\text{Li}^+$  有一定的选择性,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  半径相近, 导致选择性不高, 选择性系数较低。

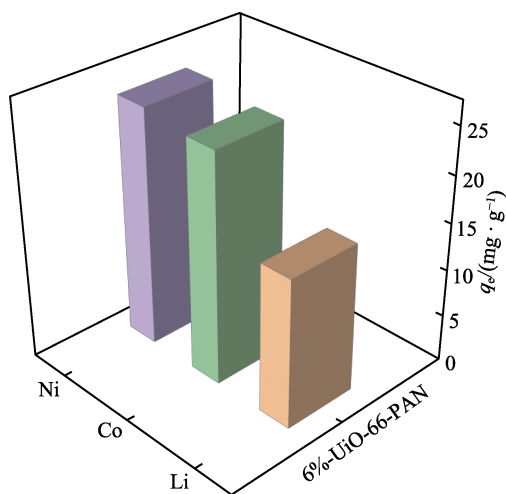


图 9 Co(II) 在 6%-UiO-66-PAN 上对竞争离子的选择性吸附

Fig.9 Adsorption selectivity of Co(II) on 6%-UiO-66-PAN for competitive metal ions

表 7 6%-UiO-66-PAN 对 Co(II) 吸附的分配系数和选择性系数

Tab.7 Distribution and selectivity coefficients of Co(II) on 6%-UiO-66-PAN

| Metal ions       | $K_d/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | $k$  |
|------------------|--------------------------------------|------|
| $\text{Co}^{2+}$ | 1.61                                 |      |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 1.68                                 | 0.96 |
| $\text{Li}^+$    | 0.81                                 | 1.99 |

### 2.3.6 循环稳定性研究

膜材料的循环使用能力是评价其性能的一个重要指标, 直接影响材料在废水处理中的效率和成本。6%-UiO-66-PAN 在 5 次循环使用后依旧对 Co(II) 保持良好的分离能力, 去除率高达 80%, 表明 6%-UiO-66-PAN 具有良好的稳定性及重复使用能力, 在 Co(II) 分离方面具有一定的潜力。

## 2.4 吸附机理研究

通过 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher) 分析 6%-UiO-66-PAN 吸附 Co(II) 可能存在的机制, 图 10a 是吸附前后 6%-UiO-66-PAN 的 XPS 扫描全谱, Co 2p 峰的出现表明 Co(II) 被吸附在 6%-UiO-66-PAN 上。图 10b 为 O 1s 谱, 主要被分为 531.4、529.9 eV 2 个峰, 分别归属于羰基氧和羟基氧 [30,34], 吸附后其结合能分别为 531.7、530.1 eV, 表明配体上的氧原子均与 Co(II) 发生了作用。由 N 1s 谱 (图 10c) 可知, 吸附前后结合能均为 399.4 eV, 说明在吸附反应中, 氮原子不参与吸附。因此, 整个吸附过程是一种配位机制, 参与配位的原子为 UiO-66 上的氧原子。

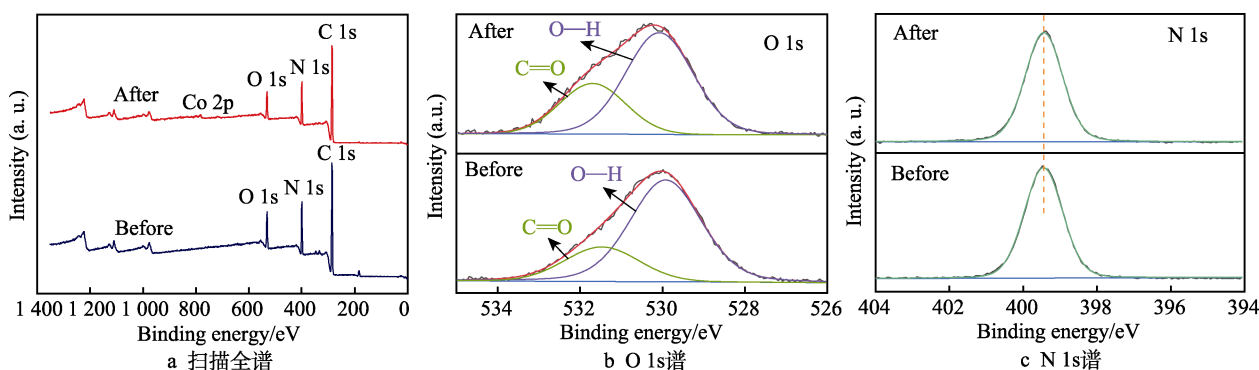


图 10 6%-UiO-66-PAN 的 XPS 图谱

Fig.10 XPS spectra of 6%-UiO-66-PAN: a) full-scan spectra; b) O 1s spectra; c) N 1s spectra

## 3 结论

1) 以废旧的 PET 瓶为原料, 制备了 Zr 基 MOFs 混合基质膜 UiO-66-PAN 并成功应用于 Co(II) 的分离研究, 实现了废旧资源的合理利用和环境保护。

2) 当 UiO-66 的掺杂量为 6% 时, 6%-UiO-66-PAN 对 Co(II) 的分离效果最佳, 膜通量为  $2654 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 截留率为 49.71%, 经 5 次循环后对 Co(II) 的去除率仍高于 80%, 且加入 UiO-66 后改善了膜材料的热稳定和机械稳定性能, 表明该膜材料具有良好的实用性能。

## 参考文献:

- [1] LIAO Bing, SUN Wei-yi, GUO Na, et al. Comparison of  $\text{Co}^{2+}$  Adsorption by Chitosan and Its Triethylene-Tetramine Derivative: Performance and Mechanism[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 20-28.
- [2] LIN Sheng-nan, PAN Xi-juan, MENG De-liang, et al. Electric Conversion Treatment of Cobalt-Containing Wastewater[J]. Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2021, 83(8): 1973-1986.
- [3] YUAN Guo-yuan, YU Yu-yin, LI Jian, et al. Facile Fabrication of a Noval Melamine Derivative-Doped UiO-66 Composite for Enhanced Co(II) Removal from Aqueous Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 328: 115484.
- [4] LI Min, YUAN Guo-yuan, ZENG Yang, et al. Efficient Removal of Co(II) from Aqueous Solution by Flexible Metal-Organic Framework Membranes[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 324: 114718.
- [5] 张宁, 肖峰, 曹源清, 等. MOF/聚合物复合膜基底的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(3): 138-144.  
ZHANG Ning, XIAO Feng, CAO Yuan-qing, et al. Research Progress of MOF/Polymer Composite Film Substrates[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(3): 138-144.
- [6] 王保营, 康星雅, 郭冉冉, 等. MOF-199/聚乳酸复合薄膜的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2020, 41(17): 78-84.  
WANG Bao-ying, KANG Xing-ya, GUO Ran-ran, et al. Preparation of MOF-199/Poly(Lactic Acid) Composite Films and Its Properties[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(17): 78-84.
- [7] BIRADHA K, GOSWAMI A, MOI R, et al. Metal-Organic Frameworks as Proton Conductors: Strategies for Improved Proton Conductivity[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(31): 10655-10673.
- [8] 宫向华, 祖丽颖, 吴金珠, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$  沸石材料制备及其空间分子污染吸附性能[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 14-22.  
GONG Xiang-hua, ZU Li-jie, WU Jin-zhu, et al. Preparation and Adsorption Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$  Zeolite Composites for Space Molecular Contamination[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 14-22.
- [9] 耿宏章, 吴磊, 袁晓彤, 等. 单宁酸改性多壁碳纳米管/聚醚砜混合基质膜的制备及性能[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(4): 11-17.  
GENG Hong-zhang, WU Lei, YUAN Xiao-tong, et al. Preparation and Performance of Tannic Acid Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes/Polyether Sulfone Mixed Matrix Membrane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2021, 40(4): 11-17.
- [10] AGHILI F, GHOREYSHI A A, RAHIMPOUR A, et al. New Chemistry for Mixed Matrix Membranes: Growth of Continuous Multilayer UiO-66- $\text{NH}_2$  on UiO-66- $\text{NH}_2$ -Based Polyacrylonitrile for Highly Efficient Separations[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(16): 7825-7838.
- [11] MA Liang, SVEC F, LV Yong-qin, et al. Engineering of the Filler/Polymer Interface in Metal-Organic Framework-Based Mixed-Matrix Membranes to Enhance Gas Separation[J]. Chemistry—An Asian Journal, 2019, 14(20): 3502-3514.
- [12] AHMADA M Z, PETERS T A, KONNERTZE N M, et al. High-Pressure  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  Separation of Zr-MOFs Based Mixed Matrix Membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115858.
- [13] AL-SHAELI M, SMITH S J D, JIANG Shan-xue, et al. Long-Term Stable Metal Organic Framework (MOF) Based Mixed Matrix Membranes for Ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119339.
- [14] MENG Ying-shuang, SHU Lun, LIU Lu, et al. A High-Flux Mixed Matrix Nanofiltration Membrane with Highly Water-Dispersible MOF Crystallites as Filler[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117360.
- [15] 方蓉, 张达, 王正祥. 稀土铈有机配合物的研究进展及其应用[J]. 包装工程, 2020, 41(17): 91-102.  
FANG Rong, ZHANG Da, WANG Zheng-xiang. Research Progress and Application of Rare Earth Europium Complexes[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(17): 91-102.
- [16] DOROSTI F, OMIDKHAH M, ABEDINI R. Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  Separation[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92(11): 2439-2448.
- [17] RAJATI H, NAVARCHIAN A H, RODRIGUE D, et al. Effect of Immobilizing Ionic Liquid on Amine-Functionalized MIL-101(Cr) Incorporated in Matrimid Membranes for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  Separation[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 168: 108590.
- [18] LI Juan, GONG Ji-lai, ZENG Guang-ming, et al. Zirconium-Based Metal Organic Frameworks Loaded on Polyurethane Foam Membrane for Simultaneous Removal of Dyes with Different Charges[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 527: 267-279.
- [19] BANESHI M M, GHAEDI A M, VAFAEI A, et al. A High-Flux P84 Polyimide Mixed Matrix Membranes Incorporated with Cadmium-Based Metal Organic Frameworks for Enhanced Simultaneous Dyes Removal: Response Surface Methodology[J]. Environmental Research, 2020, 183: 109278.
- [20] EL-SAYED E S M, YUAN Da-qiang. Waste to MOFs: Sustainable Linker, Metal, and Solvent Sources for Value-Added MOF Synthesis and Applications[J]. Green Chemistry, 2020, 22(13): 4082-4104.
- [21] DYOSIBA X, REN Jian-wei, MUSYOKA N M, et al. Preparation of Value-Added Metal-Organic Frameworks (MOFs) Using Waste PET Bottles as Source of Acid Linker[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2016, 10: 10-13.

(下转第 438 页)