

MOF-808(NH₂)改性聚酰胺纳滤膜的制备及其性能研究

王紫薇¹, 沈 玥¹, 王 涛^{1,2*}, 冯英楠¹, 赵之平¹

(1. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488; 2. 北京理工大学 唐山研究院, 唐山 063000)

摘要: 金属有机框架材料(MOFs)因其规整孔道结构、聚合物相容性和高比表面积等特性,在纳滤膜功能化改性领域展现出显著优势,但其应用仍受限于纳米分散稳定性及绿色制备等关键挑战。本研究选取具有优异水稳定性的 MOF-808 作为改性纳米材料,采用两步法绿色合成工艺制备了粒径约 60 nm、比表面积达 1 702 m²/g 的 MOF-808 粒子,并通过氨基修饰获得 MOF-808(NH₂)。基于预沉积辅助界面聚合,成功构建了 MOF-808(NH₂)改性聚酰胺纳米复合膜。结果表明:MOF-808(NH₂)负载量增加促使膜表面形貌从结节结构向颗粒聚集态转变,粗糙度提升,亲水性增强。优化后的 NF-2 膜[MOF-808(NH₂)负载量 3.18 μg/cm²]表现出优异渗透选择性,水通量达 177.15 L/(m²·h·MPa),同时对 Na₂SO₄ 和 NaCl 的截留率分别达到 95.06%和 19.24%。在 100 h 连续运行测试中,NF-2 膜表现出优异的长期稳定性。本研究发展的功能化 MOFs 定向修饰策略,为高性能 TFN 膜的理性设计与制备提供了新的调控路径。

关键词: MOF-808(NH₂); 绿色合成; 界面聚合; 纳米复合纳滤膜; 高渗透率

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0009-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.002

随着当今社会工业化的发展,水资源短缺与水污染日益严重,对环境的可持续发展构成了严重威胁^[1]。在印染废水处理、海水淡化、废酸/碱液回收利用、氯碱工艺的脱硝、浓盐废水的回收处理等方面^[2-4],纳滤技术凭借其特有的孔道结构(0.5~2.0 nm)和荷电属性,可实现单/多价离子的有效分离,已成为解决水资源短缺、应对水污染挑战,并实现离子分质资源化利用等领域极具发展潜力的新型膜分离技术^[5-6]。纳滤膜材料是纳滤技术的关键,目前,纳滤膜主要以界面聚合(IP)法制备的聚酰胺

(PA)材质为主,该方法主要是基于在多孔支撑基底上,通过多元胺[一般采用哌嗪(PIP)]和多元酰氯[一般采用均苯三甲酰氯(TMC)]在水油两相界面上发生界面缩聚反应形成数十至数百纳米的聚酰胺分离层,因其可以分别优化支撑层和聚酰胺分离层以提升复合膜的分离性能优势,一直是当前纳滤膜科学研究和商业化生产的主流途径^[7]。然而,由于界面聚合过程受限于扩散控制过程,易导致水油两相单体反应的不可控,致使所形成的界面聚合分离层结构上的失控,造成膜结构过于致密或过于疏松,

收稿日期: 2025-02-10; 修改稿收到日期: 2025-03-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52370063); 河北省自然科学基金面上项目(B2022105012)

第一作者简介: 王紫薇(1999-),女,河北保定人,硕士研究生,从事纳滤膜制备及应用研究。* 通讯作者, E-mail: taowang@bit.edu.cn

引用本文: 王紫薇,沈 玥,王 涛,等. MOF-808(NH₂)改性聚酰胺纳滤膜的制备及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 9-22.

Citation: Wang Z W, Shen Y, Wang T, *et al.* Preparation and properties of MOF-808(NH₂) modified polyamide nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 9-22.

甚至产生缺陷,进而导致膜的渗透性与选择性之间存在此消彼长的权衡制约效应^[8],即“Trade off”效应,成为膜科学研究者共同聚焦的突破关键。

近年来,随着有序纳米通道和精准孔径的纳米材料技术的不断进步,其成为提升纳滤膜性能的重要发力点。研究发现,诸如二氧化钛(TiO_2)纳米颗粒^[9]、氧化石墨烯(GO)^[10]、MXenes^[11]、共价有机框架(COFs)^[12]和内在微孔聚合物(PIMs)^[13]材料的出现,极大地提升了纳滤膜的渗透选择性能。其中,金属有机骨架(MOFs)是通过有机配体和金属离子(或金属氧簇)在周期性网络结构中自组装排列构成的新兴纳米材料,因其独特孔道结构、高孔隙率、大的比表面积、可调节的化学功能及良好的聚合物相容性,在液相分离^[14]、气体储存^[15-16]、分子分离^[17]等领域显示出无与伦比的发展前景。如 ZIF-8^[18-19]、UiO-66^[20]、UiO-66(NH_2)^[21]、MIL-101^[22]、MIL-53^[23]等。例如, Gong 等^[24]合成了超小金属有机框架 UiO-66(NH_2)纳米粒子,并将其嵌入到聚酰胺分离层中制备得到了纳米复合纳滤膜(thin film nanocomposite membrane, TFN),当 UiO-66(NH_2)添加量为 0.2 mg/mL 时,制备的纳滤膜水通量比未改性的纳滤膜提高了 53%,同时具有 97.1% 的 Na_2SO_4 截留率。但是,UiO-66 的合成中通常会使用到有毒溶剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF),与可持续发展的理念背道而驰。且 UiO-66 的孔道尺寸主要为 0.6 nm^[25],距水处理膜材料高渗透需求仍存有一定差距。Xia 等^[26]使用了一种新的 ZIF-8@TA 核壳纳米粒子作为聚酰胺纳滤膜的中间层制备纳滤膜。研究发现,优化后的 TFN-ZIF-8@TA1.0 膜的水通量为 207 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$), Na_2SO_4 的截留率为 96.6%,优于其他报道的 PA 膜。与以 ZIF-8 为中间层制备的薄膜纳米复合材料(TFN)相比,由于疏水的 ZIF-8 聚集,其聚酰胺层存在明显缺陷,而均匀亲水的 ZIF-8@TA NPs 层间 TFN 膜具有完整的聚酰胺层。然而,与水分子(2.76 Å, 1 Å=10⁻¹⁰ m)相比,其孔径相对较小(3.2~3.4 Å),且材料本身具有疏水性问题限制了其在改善纳滤膜的渗透选择性方面的应用。Song 等^[27]通过在聚酰胺层中填充 MIL-101(Cr)纳米颗粒制备出了具有三维花状结构的纳滤膜(PA-flower),当 MIL-101(Cr)添加质量分数为 0.3%,操作压力为 1 MPa 时,膜的水通量可达 63.36 L/

($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),相对于原始膜提升了约 50%,同时具有 89.86% 的 Na_2SO_4 截留率。此外,PA-flower 膜在 80 h 的测试中表现出优异的稳定性。MIL-101 的加入有效地增加了膜的水通量,然而,MIL-101 这种材料的合成往往需要很高的成本,同时在碱性溶液中的不稳定性及在合成中用到 DMF 有毒溶剂等也在一定程度上限制了其在水处理膜中的应用。此外,大多数 MOFs 材料容易受到亲核水的攻击,即使在与水短暂接触的情况下也会导致不可逆的框架损坏。在海水淡化方面,ZIF-8 膜在海水和咸水淡化方面表现出卓越的性能^[28]。但是, Zn^{2+} 离子从膜中持续渗漏不可避免地导致框架降解,这对 MOFs 在水处理膜材料中的实际应用提出了重大挑战^[29-30]。尽管近年来已经合成了多种具有优异水稳定性的 MOFs 膜,但其在水处理方面的潜在应用研究仍处于起步阶段。

最近,锆基 MOFs 材料(Zr-MOF)因其优异的热稳定性、化学稳定性,特别是水稳定性而引起了广泛关注。MOF-808 作为一种 Zr(IV)基 MOF,具有优异的化学稳定性、大量潜在的不饱和配位、高 BET 比表面积[理论值($2\,090 \pm 17$) m^2/g]和大孔径(6.5 和 15.5 Å)^[31-32],此外,与使用到有毒 DMF 合成法相比,MOF-808 可通过水溶液法绿色合成,具有环境友好性^[31],在膜分离领域展现出巨大的发展前景。综上所述,与先前报道的其他 MOF 纳米材料[如 UiO-66(NH_2)、ZIF-8 和 MIL-101]相比,MOF-808 因其水稳定性、大孔径及大量潜在的不饱和配位等优势在水处理应用中展现出巨大的应用潜力。但由于纳米粒子具有表面能高、粒子间相互作用力强等特点,存在分散性差这一问题,因此有学者采用接枝官能团这一方法来改善其分散性,Lei 等^[33]通过在尼龙膜上原位生长 UiO-66- NH_2 ,并通过界面聚合引入聚酰胺层,制备了 UiO-66- NH_2 聚酰胺纳滤膜,结果表明,经 UiO-66- NH_2 和聚酰胺层的协同效应,显著提高了膜的纳滤性能,其纯水通量可达到 115.5 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$),对 Na_2SO_4 的截留率为 92.97%。由此可知,对 MOF 进行官能团修饰,是增强其分散性和提高与聚酰胺层相容性的有效策略。为此,本研究采用 MOF-808(NH_2)改性修饰聚酰胺纳滤膜,氨基化后不仅可以使 MOF-808 在水中分散更加均匀,而且还可以促进聚酰胺层与纳米颗粒的兼容性。

基于上述论述,本研究提出采用 MOF-808

(NH₂)改性聚酰胺纳滤膜的研究思路:首先,通过绿色合成法合成了 MOF-808 纳米粒子,后利用含有氨基的对氨基苯甲酸对 MOF-808 进行合成后修饰得到 MOF-808(NH₂)纳米粒子;之后借助预沉积耦合界面聚合工艺过程,将合成的 MOF-808(NH₂)引入聚酰胺分离层形成过程,系统探究不同 MOF-808(NH₂)引入量对 PA 层化学性质、形貌结构、亲水性及分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品

界面聚合所用基底为实验室自主开发的聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)多孔基膜。哌嗪(PIP, 99.0%)购自百灵威公司(中国);对氨基苯甲酸($\geq 99\%$)、醋酸($>99\%$)、1,3,5-苯三甲酰氯(TMC,

98.0%)购自 Sigma-Aldrich 公司(美国);甲醇($\geq 99.5\%$)购自安耐吉化学公司(中国);甲酸($\geq 99\%$)购自迈瑞尔公司(中国);异构烷烃 Isopar G($<2\%$ 芳烃)购自埃克森美孚化学公司(美国);N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)购自麦克林公司(中国);1,3,5-苯三甲酸(H₃BTCA, 98%)、ZrCl₄(99.9%)、异丙醇($>99\%$)、乙醇($\geq 99.8\%$)、硫酸钠(Na₂SO₄, 99.0%)、硫酸镁(MgSO₄, 99.5%)、氯化钠(NaCl, 99.5%)、氯化镁(MgCl₂, 99.0%)购自阿拉丁试剂公司(中国);丙酮($\geq 99\%$)购自北京市通广精细化工公司(中国);采用自制的实验室膜过滤系统制备的去离子水作为本研究实验用水。

1.2 MOFs 合成与改性

以 ZrCl₄ 为原料,采用两步法合成 MOF-808 纳米颗粒,如图 1 所示。

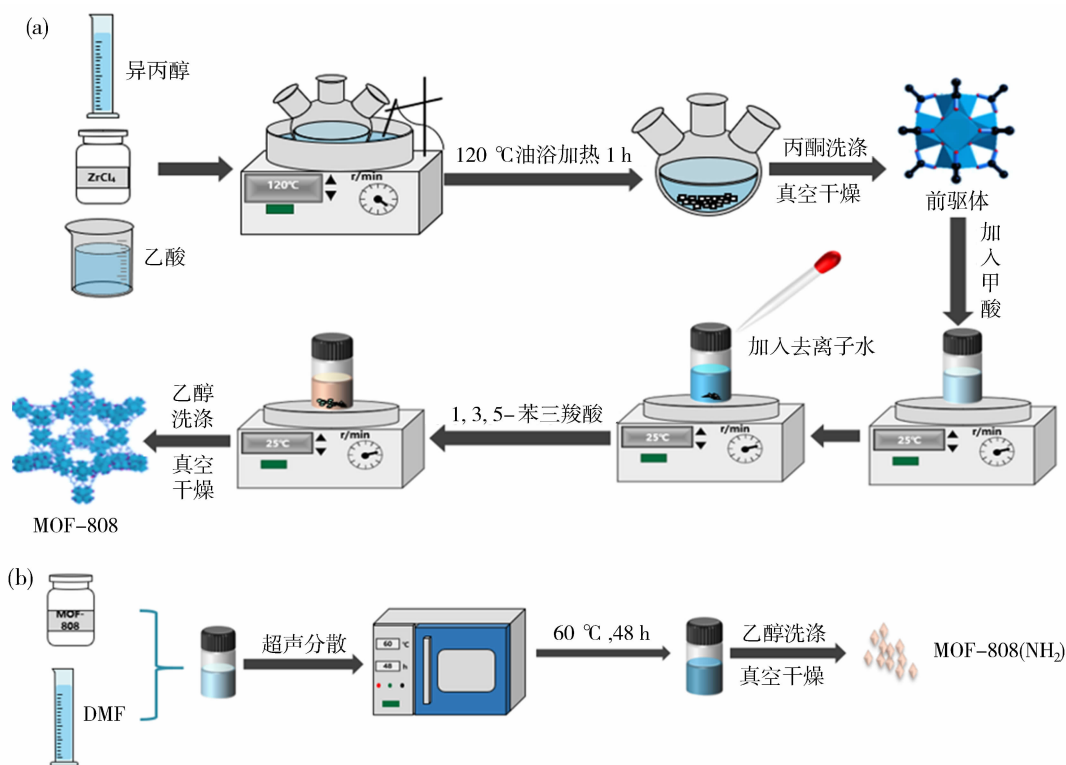


图 1 MOF-808(a)和 MOF-808(NH₂)(b)合成示意图

Fig. 1 Schematic synthesis diagram of MOF-808 (a) and MOF-808 (NH₂) (b)

1.2.1 Zr₆ 氧簇前驱体的合成

将 ZrCl₄ (25 g, 0.105 mol) 加入 37.5 mL 乙酸和 62.5 mL 异丙醇的混合溶液中,在 120 °C 下以 500 r/min 转速磁力搅拌,并配有冷凝回流,反应 1 h。结束后以 10 000 r/min 的转速离心收集产物。将收集到的白色固体用丙酮洗涤两次,在 25 °C 下,

真空烘箱中过夜干燥,最后所得产物为白色粉末,将其保存在离心管中备用。

1.2.2 MOF-808 的合成

将 0.6 g Zr₆ 氧簇分散在 0.75 mL 甲酸中,溶解后加入 1.25 mL 去离子水,在 600 r/min 转速下搅拌反应混合物至澄清,然后加入 150 mg 1,3,5-

苯三羧酸,搅拌过夜,反应物变成白色糊状物。分别用去离子水和乙醇洗涤并离心分离(14 500 r/min, 15 min),放入冷冻干燥机进行冷冻干燥。为了去除 MOF-808 中残留的金属离子和有机配体,使用 DMF 溶剂进行洗涤,得到的固体用甲醇浸泡过夜,离心后所得产物在 60 ℃ 的真空烘箱中干燥过夜,得到 MOF-808 产品。

1.2.3 MOF-808(NH₂)的合成

将 MOF-808 (0.2 g) 超声分散于 DMF (10 mL) 中,加入对氨基苯甲酸 (0.72 g, 5.2 mmol),60 ℃ 下反应 48 h,得到的产物分别用水和乙醇洗涤三次,离心分离(14 500 r/min, 5 min)后得到白色固体,之后用甲醇浸泡 72 h 后离心分离,所得产物在 60 ℃ 下真空干燥,得到 MOF-808(NH₂)。

1.3 MOF-808(NH₂)/PA 纳滤膜制备

采用预沉积-IP 法制备了不同 MOFs 添加量的 TFN 膜。制备过程如图 2 所示。

具体而言,分别制备了 PIP 质量分数为 0.5% 的水相溶液和 TMC 质量浓度为 0.15% 的油相溶液。将 0.01 g MOF-808(NH₂)分散在 50 mL 去离子水中,在超声细胞粉碎仪中超声 1 h 使其分散均匀。采用预沉积-IP 法,首先将裁剪好的 PMIA 基膜放置在抽滤杯上,将膜抽滤 1 min 除去表面水分,加入 20 mL MOF-808(NH₂)水溶液,抽滤至边缘无水后立即取出擦净边缘水分,放入水相中浸润 3 min,取出后用滚轴赶去多余水分并擦去背面水分,40 s 后放入油相中反应 20 s,用滚轴赶去多余油相后放入 80 ℃ 烘箱中反应 4 min,取出,放入去离子水中备用。

为了优化 TFN 膜的性能,实验分别制备了不同 MOF-808(NH₂)含量[MOF-808(NH₂)悬浮液添加量分别为 0、0.5、1、2、3、4 mL]的纳滤膜,分别命名为 NF-0、NF-0.5、NF-1、NF-2、NF-3、NF-4 [其 MOF-808(NH₂)负载量分别为 0、0.80、1.59、3.18、4.78、6.37 μg/cm²]。

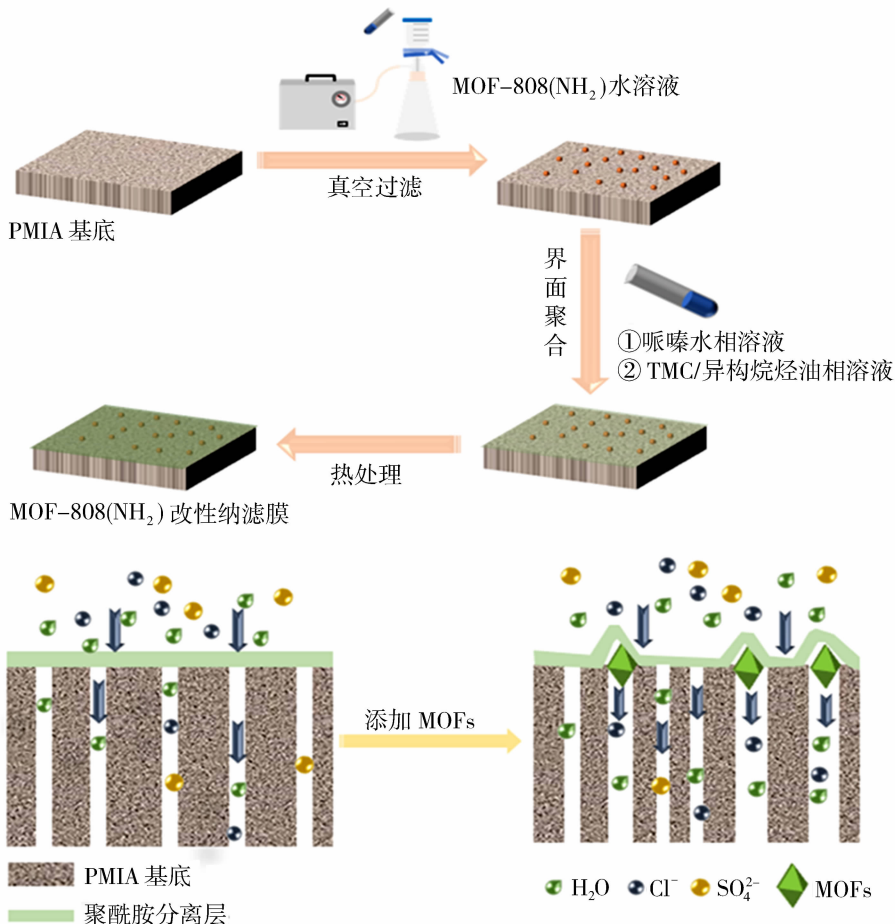


图 2 MOF-808(NH₂)/PA 纳滤膜制备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of MOF-808(NH₂)/PA nanofiltration membranes

1.4 MOFs 和膜的结构表征

MOF-808、MOF-808(NH₂)纳米颗粒以及TFN膜的化学结构采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, VERTEX 80V, BRUKER, 德国)进行分析, 光谱范围为 500~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

MOFs 和膜的微观形貌表征采用扫描电子显微镜(SEM)(SUPRATM 55, ZEISS, 德国)。为了提高样品的导电性便于结构观察, 测量前所有样品均需用喷金喷碳仪(Q150RES, 美国)喷金 110 s 后再进行测试。

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)(D/max-2550, Rigaku Smart Lab, 日本)对合成的 MOF-808、MOF-808(NH₂)纳米材料的晶体结构进行分析, 并与模拟 MOF-808 的 XRD 特征峰进行比较。

采用 Brunauer-E Emmett-Teller (BET) 装置(Kubo-X1000, 彼奥德, 北京)对 MOF-808 和 MOF-808(NH₂)纳米材料的比表面积及孔结构特征进行表征。测量前, 将纳米粒子在 80 °C 下真空活化 1 h 以去除表面吸附的杂质气体和孔道内的杂质, 根据氮气吸附数据计算 MOF-808、MOF-808(NH₂)的 BET 比表面积和相应的孔径。

采用原子力显微镜(AFM)(Bruker Dimension Fast scan, 德国)分析膜的表面粗糙度及聚酰胺分离层的厚度。针对膜的表面粗糙度分析, 将预检测的膜样品充分干燥, 切成 1 cm×1 cm 的尺寸, 然后贴在样品台上。在 ScanAsyst 模式下选择扫描区域为 5 μm×5 μm。采用纳米分析软件对测试数据进行分析。针对聚酰胺分离层的厚度分析, 将复合膜在 DMF 溶剂中浸泡 20 h, 以溶解 PMIA 基底获得纯 PA 膜, 将 PA 层转移至硅片上, 然后贴在样品台上。在 ScanAsyst 模式下选择扫描区域为 15 μm×15 μm。采用纳米分析软件对测试数据进行分析。

膜的表面亲疏水性采用接触角测角仪(OCA15EC, Dataphysics, 德国)进行表征。随机挑选膜的 6 个位置进行接触角的测试, 接触角数值取平均值。

1.5 膜的渗透及分离性能测试

膜的渗透及分离性能采用自制的错流过滤装置进行评价。将膜片裁切为直径 4 cm 的圆片(有效膜面积为 12.56 cm²), 固定在测试孔位, 测试前, 所有被测的纳滤膜在 0.6 MPa 下预压 1 h 达到稳定, 然后在 0.4 MPa 下测量通量和分离性能。其中通量

采用公式(1)计算。膜的分离性能采用 1 g/L 的 Na₂SO₄、MgSO₄、NaCl 和 MgCl₂ 4 种无机盐溶液进行盐截留的测试。膜的截留率采用公式(2)计算。其中, 盐的浓度通过已报道的电导率与盐浓度的标准曲线获得^[34]。

$$J = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta p} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_i - C_p}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中: J 为膜水通量, L/(m²·h·MPa); V 为渗透液体积, L; S 为膜有效过滤面积, m²; t 为时间, h; Δp 为膜两侧压差, MPa; R 为溶质截留率, %; C_i 为进料质量浓度, g/L; C_p 为渗透液质量浓度, g/L。

1.6 膜的 Zeta 电位测试

采用固体表面 Zeta 电位测试仪(SurPASS2, Anton Paar, 奥地利)测试纳滤膜表面的固体 Zeta 电位, 通过流动电位法, 测试 pH 值范围在 3~10 的电压值。通过调节测试液的 pH 值, 测定不同 pH 值下的固体 Zeta 电位值。测试样品均需在 60 °C 下干燥 5 h, 为减小测试结果的误差, 每个样品平行测试 4 次取平均值。

1.7 膜的长期稳定性测试

采用自制的错流过滤装置进行长期稳定性测试, 分别以质量浓度为 1 g/L 的 Na₂SO₄ 和 NaCl 溶液为进料, 考察 NF-2 膜在 0.4 MPa 下 100 h 的运行稳定性。测试前期每间隔 1 h 测定, 稳定后间隔 2 h 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 MOF-808 与 MOF-808(NH₂) 颗粒的微观形貌与晶型结构

对所合成的 MOF-808 及 MOF-808(NH₂) 纳米粒子微观形貌进行表征, 结果如图 3(a)、3(b) 所示。可以看出, 所制备的 MOF-808 以及改性后的 MOF-808(NH₂), 其外观形貌特征近似圆球颗粒形, 且单分散性高, 粒径分布相对均一。使用 ImageJ 软件测量, 随机选择 200 个颗粒进行粒径统计, 结果发现, 接枝前合成的 MOF-808 颗粒的粒径为 (64.99±8.74) nm, 接枝后的 MOF-808(NH₂) 的粒径为 (64.37±8.01) nm, 由此可知, 通过氨基改性, MOF-808 粒子的晶型形貌和颗粒尺寸大小并未发生明显改变。

采用 XRD 对所合成的 MOF-808 与 MOF-

808(NH₂)晶型结构进行表征,结果如图 3(c)所示。可以看出,MOF-808、MOF-808(NH₂)的衍射峰与 MOF-808 模拟图吻合良好,表明合成的 MOF-808 具有清晰的晶体结构和较高的相纯度。对于 MOF-808 而言, $2\theta = 4.36^\circ$ 、 8.30° 、 8.64° [MOF-808(NH₂): $2\theta = 4.34^\circ$ 、 8.26° 、 8.74°] 处的特征峰分别对应于 111、311、222 晶面,与文献报道一致^[35],相应的峰位置有轻微的 2θ 偏移,根据布拉格定律,这与晶格的扩张和收缩相关^[36]。实测峰晶面的相对强度和模拟峰之间存在差异,这是由于 MOF-808 晶体的择优取向造成的^[37]。综上所述,成功采用两步法绿色合成 MOF-808,且经过氨基改性后的 MOF-808 并未改变其晶型结构。

2.2 MOF-808 与 MOF-808(NH₂)颗粒的化学结构
通过红外和拉曼光谱,分别针对合成的

MOF-808、MOF-808(NH₂)进行了化学结构的表征,结果如图 4 所示。从图 4(a)(FTIR 图)中可以看出,在 MOF-808 与 MOF-808(NH₂)中均存在 650 cm^{-1} 处的吸收峰,这主要归因于 Zr-O 键^[38], 757 、 $1\,378$ 和 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 1,3,5-苯三羧酸中的 C-H 键、C=C 键和 O-H 的伸缩振动, $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值归因于 1,3,5-苯三羧酸中 C=O 的伸缩振动^[39]。此外, MOF-808(NH₂)在 $1\,182\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个新峰,此峰为接枝氨基后 MOF-808(NH₂)中存在的 C-N 峰^[40]。

从图 4(b)(Raman 图)中可以看出,与 MOF-808 相比,MOF-808(NH₂)的拉曼光谱在 $1\,146\text{ cm}^{-1}$ 处可以明显观察到一个 N-H 键的峰。因此,上述结果均能说明已成功接枝制备得到 MOF-808(NH₂)^[41]。

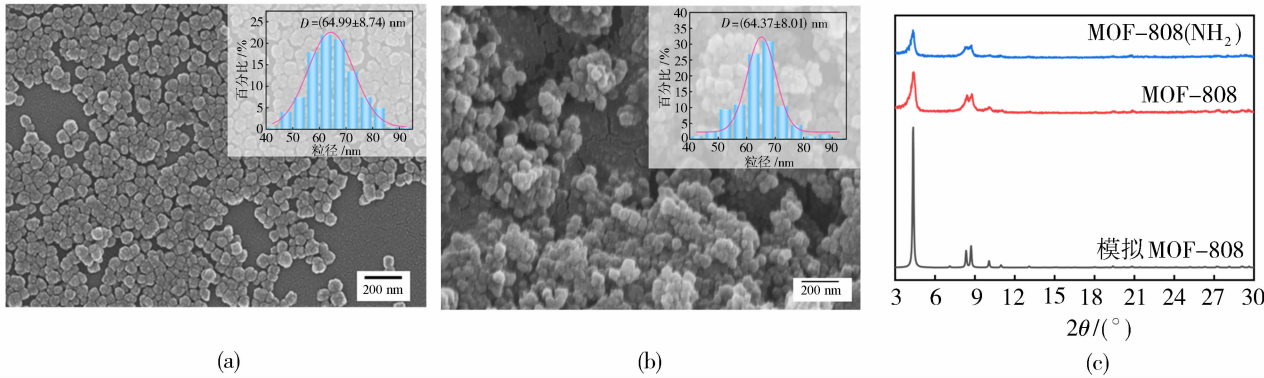


图 3 MOF-808 SEM 与粒径分布图(a) ; MOF-808(NH₂)SEM 与粒径分布图 (b); XRD 图(c)

Fig. 3 SEM and particle size distribution of MOF-808 (a) ; SEM and particle size distribution of MOF-808 (NH₂) (b); XRD spectra (c)

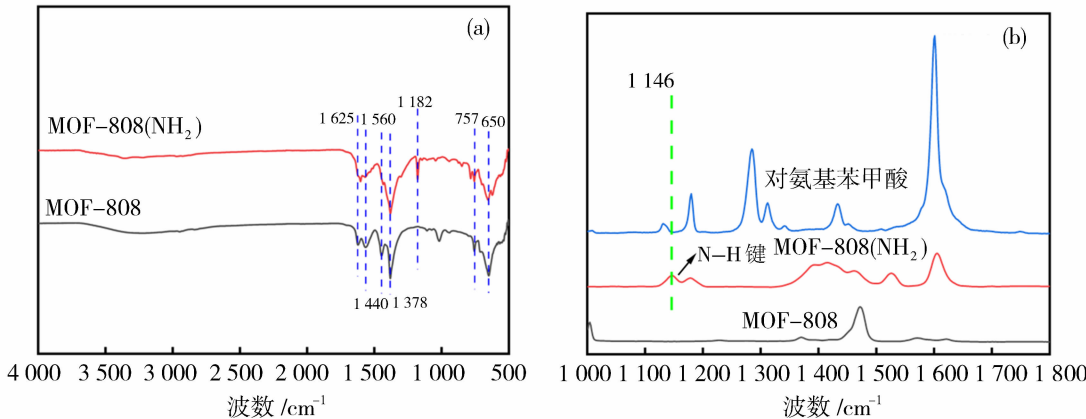


图 4 MOF-808、MOF-808(NH₂)的 FTIR 图(a); MOF-808、MOF-808(NH₂)的 Raman 图 (b)

Fig. 4 Fourier transform infrared spectrograms of MOF-808 and MOF-808(NH₂) (a); Raman spectrograms of MOF-808 and MOF-808(NH₂) (b)

2.3 MOF-808 与 MOF-808(NH₂) 颗粒的孔结构特征

此外,通过 N₂ 吸附和解吸实验对 MOF-808 及 MOF-808(NH₂) 的孔隙结构进行了分析。从图 5 (a)、5(b)可以看出,MOF-808、MOF-808(NH₂) 在 77 K 时表现出典型的 I 型吸附-解吸等温线,均为典型的微孔材料。接枝氨基后,MOF 材料的 BET 比表面积由 1 702.88 m²/g 减小到 817.66 m²/g,这

是由于官能团的存在使其比表面积出现一定程度的下降^[42]。由孔径分布图 5(c)、表 1 可知,MOF-808 (NH₂) 主要为 0.6 nm 左右的微孔,接枝后 1.3 nm 处的微孔比重减小,孔容减小,表明有机官能团的加入会降低材料的表面性能^[43],从而影响其 BET 和孔容大小。但接枝后的 MOF 仍有较大的比表面积和孔径,有望在引入膜材料后,为水分子的传输增加额外运输途径。

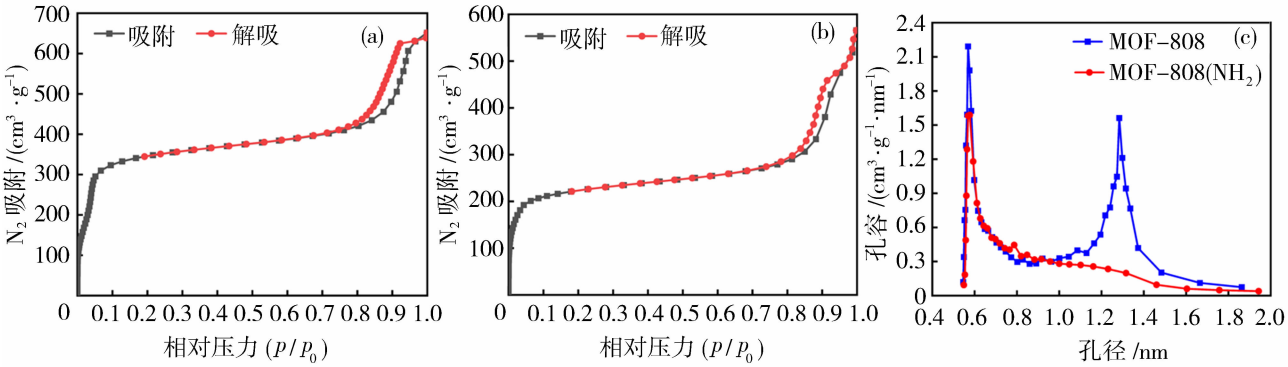


图 5 MOF-808(a)、MOF-808(NH₂)(b)的 N₂ 吸附-解吸曲线图; 纳米粒子的孔径分布图(c)

Fig. 5 N₂ adsorption and desorption curves of MOF-808 (a) and MOF-808(NH₂) (b); pore size distribution of nanoparticles (c)

表 1 MOF-808 和 MOF-808(NH₂) 的 BET 与孔容数据

Table 1 BET and pore volume data of MOF-808 and MOF-808(NH ₂)		
材料	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	单点孔体积/ (cm ³ · g ⁻¹)
MOF-808	1 702.88	1.01
MOF-808(NH ₂)	817.66	0.88

2.4 膜的化学结构特性

为了证明 MOF-808(NH₂) 成功引入聚酰胺分离膜,采用红外表征分析对未添加和添加不同含量 MOF-808(NH₂) 的聚酰胺复合膜进行表征,结果如图 6 所示,从图中可以看出,1 713 cm⁻¹ 与 1 656 cm⁻¹ 处峰分别对应于酰胺键(-CO-NH-)中的 C=O 和 C-N/N-H 伸缩振动^[44-45],这些峰都证明膜中聚酰胺的存在。在 3 300 cm⁻¹ 处的宽吸收带是-OH 伸缩振动的结果,这是由于 IP 反应后未反应的游离酰氯水解会形成-COOH^[46],在 3 500 cm⁻¹ 处为 N-H 键的伸缩振动,证明 MOF-808(NH₂) 成功掺入膜中。790 cm⁻¹ 处为 Zr-O 的伸缩振动,此峰强度较弱,这一观察结果可归因于 MOF 纳米复合材料在膜中的含量低且分散均匀。此峰出现在所

有 TFN 膜中,进一步证实 MOF-808(NH₂) 成功掺入 TFN 膜中^[47]。

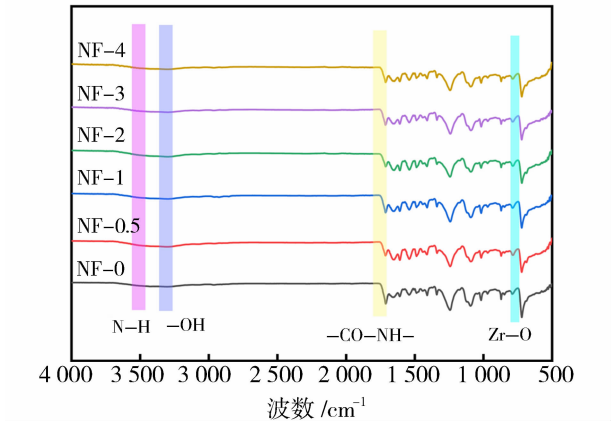


图 6 膜的 FTIR 图

Fig. 6 Fourier transform infrared spectrograms of the NF membranes

2.5 膜的微观结构

为了进一步获得不同 MOF 含量对于聚酰胺复合膜结构形貌的影响规律,采用扫描电镜对膜的表面和断面进行分析,结果如图 7、图 8 所示,从图 7 表面 SEM 图中可以看出,未添加 MOF 的膜表面呈现结节状结构,这是采用 PIP 作为水相单体

构建 PA 层时的典型结节状结构^[48]。随着 MOF-808(NH₂) 晶体负载量的不断增加,聚酰胺表面的结节状结构逐渐减少,同时膜表面出现粗糙的聚集态粒子的结构,这种点状、粗糙的 PA 表面会增加 TFN 膜的表面积,从而增加透水面积,提高水分子的渗透率^[48-49]。通过表面形貌的变化可以看出 MOF-808(NH₂) 的引入对 IP 反应产生了影响并成

功地结合到聚酰胺层,由于实验中 MOF 添加量较低,因此其不会影响 IP 反应中形成整体的聚酰胺网络。从图 8 的 SEM 断面图可以看出,分离层和 PMIA 基底间无明显的相界面,而是一体式的膜断面结构,归因于 PMIA 基底亲水性良好,且 MOF-808(NH₂) 的加入进一步增强了分离层与 PMIA 基底之间的结合力。

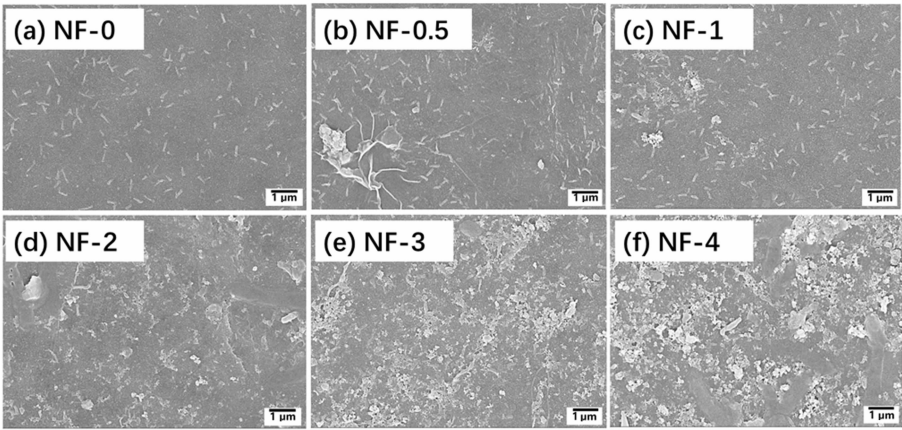


图 7 膜的表面 SEM 图
Fig. 7 SEM images of surface of membranes

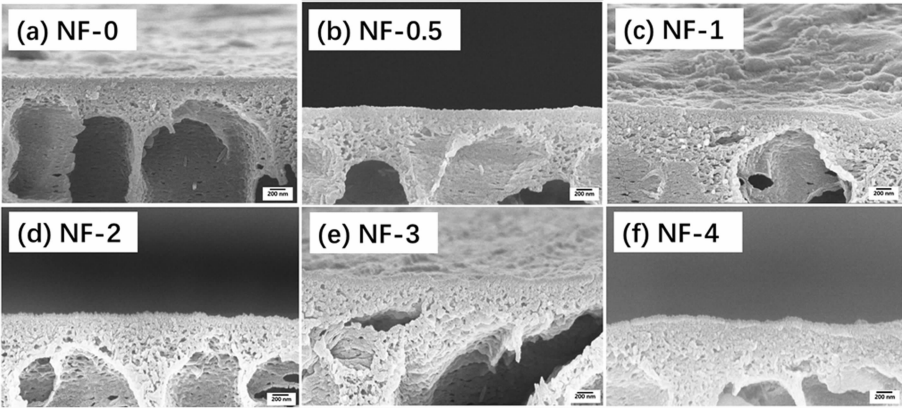


图 8 膜的断面 SEM 图
Fig. 8 SEM images of cross section of membranes

为了更好地研究不同 MOF-808(NH₂) 含量对于聚酰胺分离层形成厚度的影响,采用溶剂剥离法,将复合膜浸润在 DMF 溶剂中 20 h,以溶解掉 PMIA 支撑基底,获得分离层,之后通过 AFM 扫描进行分离层厚度的测试,结果如图 9 所示。从 AFM 结果可以看出,未添加 MOF-808(NH₂) 的聚酰胺分离层,厚度约为 32.38 nm,随着 MOF-808(NH₂) 添加量的增多,PA 层的厚度逐渐从 32.38 nm 增加至 96.53 nm,这主要是由于 MOF-808(NH₂) 颗粒

出现聚集现象从而影响了 PA 层厚度。

为了更好地研究不同 MOF 含量对于膜表面粗糙度的影响,采用 AFM 粗糙度测试探究其膜表面的粗糙度结构变化,结果如图 10 所示。由 AFM 表面分析结果可以看出,未添加 MOF-808(NH₂) 的膜,其表面粗糙度约为 11.57 nm,随着 MOF-808(NH₂) 添加量的增多,膜表面粗糙度出现一定程度的提升,但并无明显较大起伏度变化,粗糙度数值也只是在 11~13 nm 范围内波动,主要是由于所制备

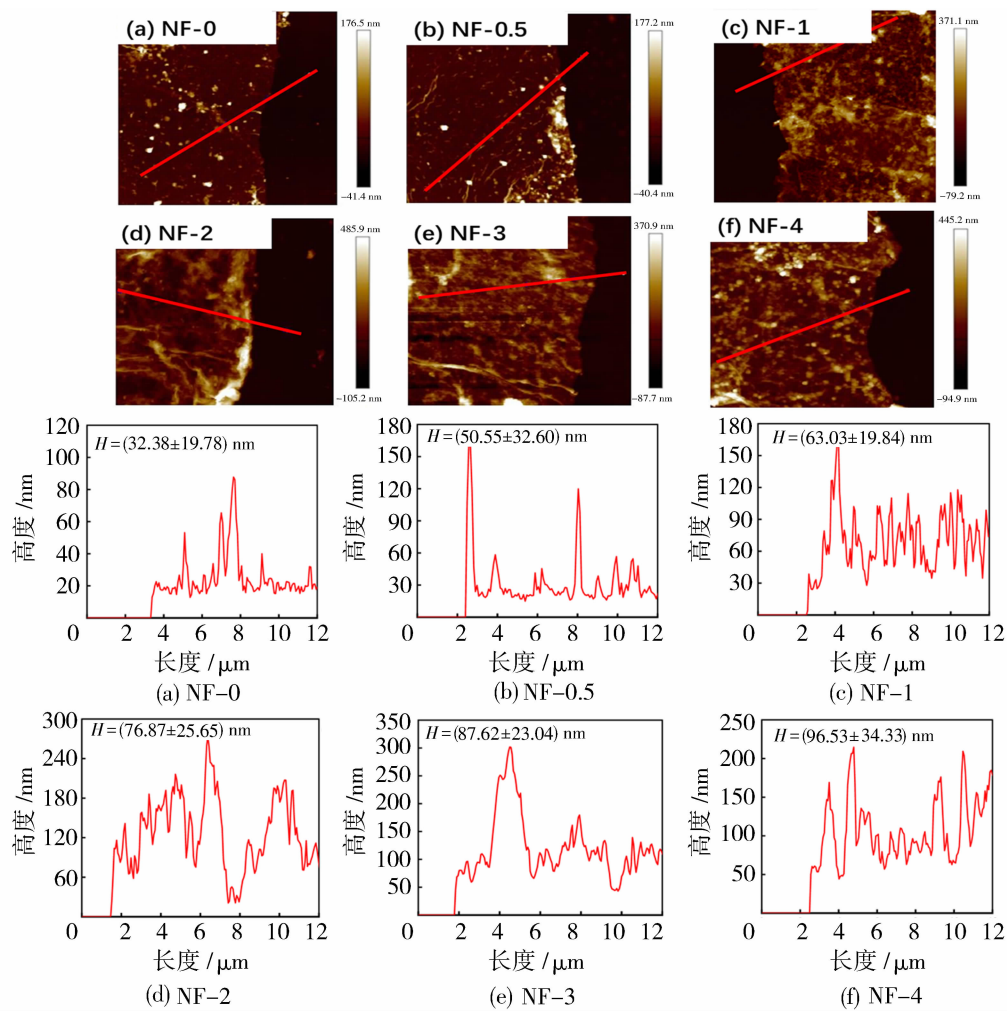


图 9 分离层 AFM 图及厚度数据

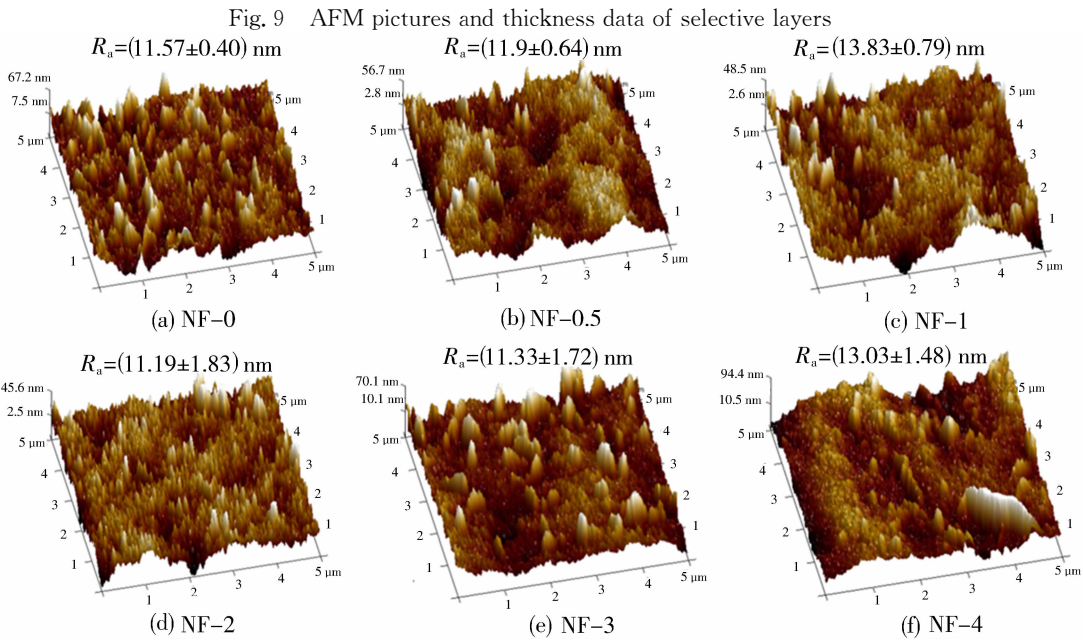


图 10 膜表面 AFM 图

Fig. 10 AFM 3D pictures of surface of membranes

的 TFN 膜是基于 MOFs 颗粒预沉积在基底表面,之后通过界面聚合完成聚酰胺分离层的构建,表面形貌特征受聚酰胺层与 MOFs 颗粒沉积层的双重影响。由于所合成的 MOF-808(NH₂)颗粒相对较小,且负载量相对较低,在制膜过程中是以均匀分散液的形式沉积至基底层,由此不会产生诸如纳米颗粒过度聚集所带来的粗糙度显著提升,另一方面则是由于所负载的 MOF-808(NH₂)调控了界面聚合过程中单体的扩散过程,由此改变了聚酰胺的形成结构,不再是结节状,而是与 MOFs 纳米粒子共生形成聚集态结构,而这种聚集态结构未对粗糙度产生显著影响。综合 AFM 表面粗糙度表征结果,其变化趋势与膜表面扫描电镜(图 7)结果基本一致。

进一步表征了不同 MOF 含量对于膜表面亲水性的影响,采用水接触角测试仪测试了膜表面亲水性,结果如图 11 所示。从图中可以看出,所有制备的纳滤膜均呈现亲水性特征,当 MOF-808(NH₂)添加量最高时,其接触角数值相较于未添加 MOFs 纳米颗粒的纳滤膜,从 66.27°减小至 61.86°,主要是高负载量的 MOF-808(NH₂)所带来的粗糙度的提升所导致的接触角降低。进一步分析发现,其他负载量的 TFN 膜,其接触角变化并不明显,主要原因是膜表面结构主要是以亲水性的聚酰胺层为主,尽管 MOF-808(NH₂)添加影响了其形貌特征,但从粗糙度数值(图 10)来看,这种影响并不明显,由此所观察到的膜表面的亲水性特征在负载量相对不高时变化并不明显。

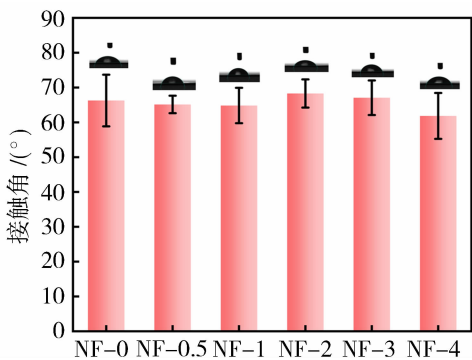


图 11 膜水接触角图

Fig. 11 Water contact angles of membrane

2.6 膜分离性能

由图 12 可知,当 MOF-808(NH₂)负载量由 0 增加至 1.59 μg/cm² 时,TFN 膜的纯水通量从 189.09 L/(m² · h · MPa)提升至 216.96 L/(m² · h · MPa),相应地,Na₂SO₄ 的截留率由 82.83%提

升到 89.26%,NaCl 的截留率则由 19.65%降低至 14.03%;而当负载量继续增加至 3.18 和 4.78 μg/cm² 时,膜的纯水通量分别降低至 177.15 L/(m² · h · MPa)和 187.10 L/(m² · h · MPa),但对 Na₂SO₄ 的截留率分别提升至 95.06%和 94.99%,造成膜通量下降的主要原因是随着 MOF-808(NH₂)添加量的增多,膜分离层变厚(图 10 AFM 膜厚度数据结论),从而增大了水在膜中的运输阻力,但由于 MOF-808(NH₂)固有的孔隙和氨基基团赋予的亲水性特质会提供额外的水传输通道,因此,MOF-808(NH₂)添加量高于 3.18 μg/cm² 时,其水通量仍呈现增加的趋势^[50]。同时,膜对于 4 种无机盐的截留选择并未出现明显降低,分析原因可能是,TFN 膜因 MOF-808(NH₂)负载量的增加使得膜的电负特性稍有变弱(从 Zeta 电位数据变化可以看出),但分离层的变厚,以及 MOF-808(NH₂)的孔道结构,一定程度上改善了膜对于离子的选择能力,因此呈现的结果是 TFN 膜对于 4 种无机盐的截留并未因为负载量的增加而呈现明显下降趋势。综合 TFN 膜的纯水通量和盐截留率效果,NF-2 膜,即 MOF-808(NH₂)添加量为 3.18 μg/cm² 时,TFN 膜的综合性能最优。此时,膜的纯水通量为 177.15 L/(m² · h · MPa),对于 4 种无机盐的截留能力表现为 Na₂SO₄ (95.06%) > MgSO₄ (83.51%) > MgCl₂ (77.78%) > NaCl (19.24%)。

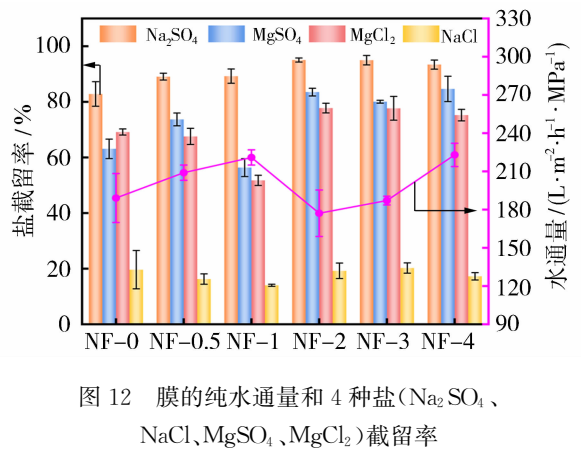


图 12 膜的纯水通量和 4 种盐(Na₂SO₄、NaCl、MgSO₄、MgCl₂)截留率

Fig. 12 Pure water flux and rejection data of four salts (Na₂SO₄, NaCl, MgSO₄ and MgCl₂) of membranes

采用固体表面 Zeta 电位测试不同 MOF-808(NH₂)负载量对 TFN 膜表面电荷性质的影响,结果如图 13 所示,当 pH 高于 4 时,所有 NF 膜的电位值均为负值,这与聚酰胺型纳滤膜典型电负性特征一致,主要是由未反应酰氯基团水解成羧基基团

所导致。在 pH=7 的中性条件下,纯 PA 层 NF-0 的表面 Zeta 电位值为-21.15 mV。相比之下,在将 MOF-808(NH₂)引入 PA 层后,其表面 Zeta 电位分别约为-18.65、-17.78、-17.34、-14.45 和 -11.54 mV。这是由于随着 MOF-808(NH₂)的增加,膜表面的氨基有所增加,降低了聚酰胺膜表面的负电性,并且氨基还可能消耗一定的酰氯基团,从而导致可水解为羧基官能团数量的减少,进而导致 PA 层负电荷较少。但是,引入 MOF-808(NH₂)膜表面仍呈现较强的负 Zeta 电位,这有利于高价阴离子的截留。

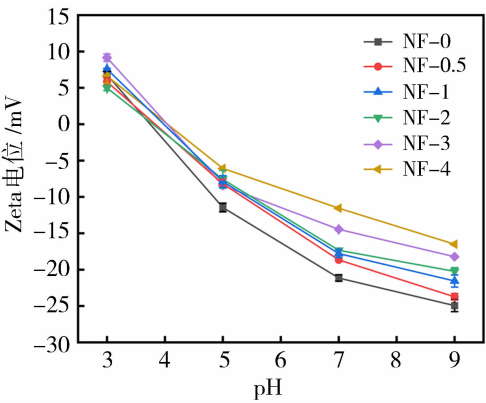


图 13 膜表面 Zeta 电位图

Fig. 13 Zeta potential diagram of surface of membranes

2.7 膜长期稳定性

纳滤膜的长期运行稳定性对于其应用至关重要。为考察 TFN 纳滤膜的长期稳定性,选取最优的 NF-2 膜,分别使用质量浓度为 1 g/L 的 Na₂SO₄ 和 NaCl 水溶液,在 0.4 MPa 操作压力下,测试 TFN 连续 100 h 运行情况下的长期分离性能,结果如图 14 所示。从图 14 可以看出,膜的水通量在

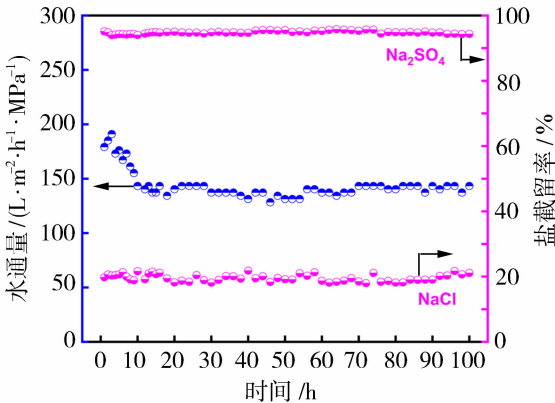


图 14 TFN 膜长期稳定性

Fig. 14 Long-term stability of TFN membranes

11 h 内逐渐下降到 143.31 L/(m²·h·MPa),这可能是由于膜的压密性变化以及膜表面浓差极化现象导致,当达到平衡后,水通量趋于稳定。同时在 100 h 连续运行实验中,NF-2 膜对 Na₂SO₄ 始终保持较高的截留率(~94.86%),及对 NaCl 的截留维持在较低水平(~19.72%),表现出长期稳定的 Cl⁻/SO₄²⁻ 选择性,证实了 NF-2 膜具有优异的长期稳定性。

3 结论

本研究以 MOF-808 纳米粒子为 MOFs 改性材料,通过氨基修饰合成 MOF-808(NH₂)纳米粒子,采用预沉积-IP 法制备 TFN 纳滤膜。FTIR 证实 MOF-808(NH₂)纳滤膜的成功合成。通过系统的结构表征,证明了 MOF-808(NH₂)的嵌入重构了选择层的表面形貌,提高了其表面亲水性和粗糙度。利用 MOF-808(NH₂)丰富的孔隙结构和在膜表面形成规则的水通道,最佳膜 NF-2 [MOF-808(NH₂)负载量为 3.18 μg/cm²]具有 177.15 L/(m²·h·MPa)的水通量,与 NF-0 相比[不添加 MOF-808(NH₂),189.09 L/(m²·h·MPa)],水通量有微弱减小,但其对 Na₂SO₄ 的截留率由 82.83%提升到 95.06%,且具有 19.24%的 NaCl 截留率,表现出优异的单/多价离子选择性,同时在 100 h 连续实验中,NF-2 膜对 Na₂SO₄ 始终保持较高的截留率(~94.86%),及对 NaCl 的截留维持在较低水平(~19.72%),表现出优异的长期稳定性。因此,本研究提出的将具有优异水稳定性、丰富孔隙结构和可功能化的 MOF-808(NH₂)纳米粒子,通过预沉积-IP 法嵌入到聚酰胺纳滤膜的制备思想,有利于获得具有优异渗透选择性的 TFN 纳滤膜,这将为 MOFs 改性制备高性能膜材料提供一定的理论指导和数据参考。

参考文献:

[1] Hasan N, Pushpalatha R, Manivasagam V S, *et al.* Global sustainable water management: A systematic qualitative review[J]. *Water Resour Manage*, 2023, 37 (13): 5255-5272.

[2] 石紫,王志,王宠,等.染料分离有机纳滤膜制备技术研究进展[J].*膜科学与技术*,2020,40(1):340-351.

[3] Zhang Y, Hao Z, Hussein I, *et al.* Tunable ionic sie-

- ving membrane via reactive layer-by-layer assembly of porous organic cages[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34 (25): 2315750.
- [4] Perveen S, Hussain S G, Ahmed M J, *et al.* A viable and sustainable flat-membrane plate-and-frame module for spent acid regeneration and metal ion recovery[J]. *Heliyon*, 2023, 9(8): e18344.
- [5] Du Y C, Pramanik B K, Zhang Y, *et al.* Recent advances in the theory and application of nanofiltration: A review[J]. *Curr Pollut Rep*, 2022, 8: 51-80.
- [6] 侯立安, 刘晓芳. 纳滤水处理应用研究现状与发展前景[J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(4): 1-7.
- [7] Li X, Wang Z, Han X L, *et al.* Regulating the interfacial polymerization process toward high-performance polyamide thin-film composite reverse osmosis and nanofiltration membranes: A review[J]. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119765.
- [8] Di J W, Wang H Y, Zhang L F, *et al.* Recent progress in advanced polyamide nanofiltration membranes via interfacial polymerization for desalination and beyond[J]. *Desalination*, 2024, 592: 118167.
- [9] Chi M Z, Zheng P Y, Wei M X, *et al.* Polyamide composite nanofiltration membrane modified by nanoporous TiO₂ interlayer for enhanced water permeability[J]. *J Ind Eng Chem*, 2022, 115: 230-240.
- [10] Kang X, Liu X, Liu J H, *et al.* Spin-assisted interfacial polymerization strategy for graphene oxide-polyamide composite nanofiltration membrane with high performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 508: 145198.
- [11] Xue Q, Meng W Q, Zhu J Y, *et al.* Constructing carboxylated MXene interlayer in polyamide nanofiltration membrane for enhancing perm-selectivity and antifouling performance [J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121860.
- [12] Jiang H, Yang N, Hao Y F, *et al.* Highly permeable polyamide nanofiltration membranes fabricated via the construction of anionic covalent organic frameworks/polydopamine composite interlayer [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 347: 127590.
- [13] Agarwal P, Hefner R E, Ge S, *et al.* Nanofiltration membranes from crosslinked troger's base polymers of intrinsic microporosity (PIMs) [J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117501.
- [14] Jaiswal D K, Aand D, Rao P K, *et al.* Diazomethane mediated sealing of carboxylic moieties in MOFs: Opening doors for increased hydrophobicity[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 620: 156788.
- [15] Bonneau M, Lavenn C, Ginet P, *et al.* Upscale synthesis of a binary pillared layered MOF for hydrocarbon gas storage and separation [J]. *Green Chem*, 2020, 22(3): 718-724.
- [16] Fan W D, Wang X, Xu B, *et al.* Amino-functionalized MOFs with high physicochemical stability for efficient gas storage/separation, dye adsorption and catalytic performance[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6 (47): 24486-24495.
- [17] Wu D, Zhang P F, Yang G P, *et al.* Supramolecular control of MOF pore properties for the tailored guest adsorption/separation applications [J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 434: 213709.
- [18] Xie Q, Chen Z Y, Jin W, *et al.* Tannic acid etched ZIF-8 incorporated thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with enhanced performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, 660: 159975.
- [19] Zhao B, Long X L, Wang H L, *et al.* Polyamide thin film nanocomposite membrane containing polydopamine modified ZIF-8 for nanofiltration[J]. *Colloid Surf A — Physicochem Eng Asp*, 2021, 612: 125971.
- [20] Wu Y Z, Li H X, Xu Z L, *et al.* Ceramic hollow fiber NF membrane incorporating UiO-66 for the chlorinated hydrocarbons removal[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134789.
- [21] Xu X M, Hua G Y, Chen Y X, *et al.* Dually charged polyamide nanofiltration membrane incorporated UiO-66-(NH₂)₂: Synergistic rejection of divalent cations and anions [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 311: 123223.
- [22] Echaide-Górriz C, Sorribas S, Téllez C, *et al.* MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes [J]. *RSC Adv*, 2016, 6 (93): 90417-90426.
- [23] Samsami S, Sarrafzadeh M H, Ahmadi A. Surface modification of thin-film nanocomposite forward osmosis membrane with super-hydrophilic MIL-53(Al) for doxycycline removal as an emerging contaminant and membrane antifouling property enhancement[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133469.
- [24] Gong Y Q, Gao S J, Tian Y Y, *et al.* Thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with an ultrathin polyamide/UiO-66-NH₂ active layer for high-performance desalination[J]. *J Membr Sci*, 2020, 600: 117874.
- [25] Liu Y Y, Zhu R, Srinivasakannan C, *et al.* Applica-

- tion of nanofiltration membrane based on Metal-Organic Frameworks (MOFs) in the separation of magnesium and lithium from salt lakes[J]. *Separations*, 2022, 9(11): 344.
- [26] Xia M J, Zhang W T, Xu Y C, *et al.* Polyamide membranes with a ZIF-8@tannic acid core-shell nanoparticles interlayer to enhance nanofiltration performance [J]. *Desalination*, 2022, 541: 116042.
- [27] Song N, Xie X, Chen D, *et al.* Tailoring nanofiltration membrane with three-dimensional turing flower protuberances for water purification[J]. *J Membr Sci*, 2021, 621: 118985.
- [28] Zhao Q P, Zhao D L, Chung T S. Thin-film nanocomposite membranes incorporated with defective ZIF-8 nanoparticles for brackish water and seawater desalination[J]. *J Membr Sci*, 2021, 625: 119158.
- [29] Lai Z P. Development of ZIF-8 membranes: Opportunities and challenges for commercial applications[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2018, 20: 78-85.
- [30] Zhang H F, Zhao M, Yang Y, *et al.* Hydrolysis and condensation of ZIF-8 in water[J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2019, 288: 109568.
- [31] Dai S, Simms C, Dovgaliuk I, *et al.* Monodispersed MOF-808 nanocrystals synthesized via a scalable room-temperature approach for efficient heterogeneous peptide bond hydrolysis[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(17): 7057-7066.
- [32] Lee G, Ahmed I, Hossain M A, *et al.* Preparation and functionalization of metal-organic frameworks, MOF-808s, and their application in adsorption[J]. *Coord Chem Rev*, 2025, 524: 216325.
- [33] Lei Y T, Zhu L J, Xu J L, *et al.* The metal organic framework of UiO-66-NH₂ reinforced nanofiltration membrane for highly efficient ion sieving [J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 111222.
- [34] Zheng X, Wang T, Li S H, *et al.* Reticulated polyamide thin-film nanocomposite membranes incorporated with 2D boron nitride nanosheets for high-performance nanofiltration [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 28606-28617.
- [35] Efome J E, Rana D, Matsuura T, *et al.* Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(22): 18619-18629.
- [36] Kang F W, Peng M Y, Lei D Y, *et al.* Recoverable and unrecoverable Bi³⁺-related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in LuVO₄ : Bi³⁺ and ScVO₄ : Bi³⁺ compounds[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(21): 7807-7815.
- [37] Bagi S D, Myerson A S, Román-Leshkov Y. Solvothermal crystallization kinetics and control of crystal size distribution of MOF-808 in a continuous flow reactor[J]. *Cryst Growth Des*, 2021, 21(11): 6529-6536.
- [38] Xuan K, Pu Y F, Li F, *et al.* Metal-organic frameworks MOF-808-X as highly efficient catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40(4): 553-566.
- [39] Kevat S, Lad V N. Green synthesis of zirconium-based MOF-808 by utilizing sustainable synthesis approaches [J]. *J Organomet Chem*, 2023, 999: 122832.
- [40] Zhang H Y, Yang Y, Li C C, *et al.* A new strategy for constructing covalently connected MOF@COF core-shell heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(31): 16743-16750.
- [41] Pan X H, Zheng Y L, Chen R, *et al.* Cocrystal of sulfamethazine and *p*-aminobenzoic acid: Structural establishment and enhanced antibacterial properties [J]. *Cryst Growth Des*, 2019, 19(4): 2455-2460.
- [42] Tang X C, Luo Y W, Zhang Z J, *et al.* Effects of functional groups of -NH₂ and -NO₂ on water adsorption ability of Zr-based MOFs (UiO-66) [J]. *Chem Phys*, 2021, 543: 111093.
- [43] Li Z, Zhao S J, Wang H Z, *et al.* Functional groups influence and mechanism research of UiO-66-type metal-organic frameworks for ketoprofen delivery[J]. *Colloid Surf B - Biointerfaces*, 2019, 178: 1-7.
- [44] Liu H R, Zhang M, Zhao H, *et al.* Enhanced dispersibility of metal-organic frameworks (MOFs) in the organic phase via surface modification for TFN nanofiltration membrane preparation[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(7): 4045-4057.
- [45] Wang Y, Yang Z X, Liu L, *et al.* Construction of high performance thin-film nanocomposite nanofiltration membrane by incorporation of hydrophobic MOF-derived nanocages [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 570: 151093.
- [46] Bano S, Mahmood A, Kim S J, *et al.* Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 2065-2071.

- [47] Liu P P, Xing Q L, Huang R Q, *et al.* Incorporating hydrophilic amino-modified UiO-66 nanoparticles into polyphenylsulfone membrane for improved dye/salt separation[J]. *Chem Eng J*, 2024, 499: 156096.
- [48] Huang X J, Chen Y B, Feng X S, *et al.* Incorporation of oleic acid-modified Ag@ZnO core-shell nanoparticles into thin film composite membranes for enhanced antifouling and antibacterial properties[J]. *J Membr Sci*, 2020, 602: 117956.
- [49] Li Y, Zhang X, Yang A, *et al.* Polyphenol etched ZIF-8 modified graphene oxide nanofiltration membrane for efficient removal of salts and organic molecules[J]. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119521.
- [50] Gu Z Y, Yu S L, Zhu J Y, *et al.* Incorporation of lysine-modified UiO-66 for the construction of thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with enhanced water flux and salt selectivity[J]. *Desalination*, 2020, 493: 114661.

Preparation and properties of MOF-808(NH₂) modified polyamide nanofiltration membranes

WANG Ziwei¹, SHEN Yue¹, WANG Tao^{1,2},
FENG Yingnan¹, ZHAO Zhiping¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China; 2. Tangshan Research Institute of Beijing Institute of Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: Metal-organic framework materials (MOFs) have shown remarkable advantages in the field of functional modification of nanofiltration membranes because of their regular pore structure, polymer compatibility and high specific surface area, but their application is still limited by key challenges such as nano-dispersion stability and green preparation. In this study, MOF-808 with excellent water stability was selected as a modified nano-material. MOF-808 particles with a particle size of about 60 nm and a specific surface area of 1 702 m²/g were prepared by a two-step green synthesis process, and MOF-808(NH₂) was obtained by amino modification. Based on pre-deposition assisted interfacial polymerization, MOF-808(NH₂) modified polyamide nanocomposites were successfully constructed. The results showed that the increase of MOF-808(NH₂) loading promoted the change of membrane surface morphology from nodular structure to particle aggregation state, and the roughness and hydrophilicity were improved. The optimized NF-2 membrane [MOF-808(NH₂) loading of 3.18 μg/cm²] showed excellent permeation selectivity, with a water flux of 177.15 L/(m² · h · MPa), and the rejection rates of Na₂SO₄ and NaCl reached 95.06% and 19.24% respectively. NF-2 membrane showed excellent long-term stability in 100 hours of continuous operation test. The directional modification strategy of functionalized MOFs developed in this study provides a new regulatory path for the rational design and preparation of high-performance TFN membrane.

Key words: MOF-808(NH₂); green synthesis; interfacial polymerization; nanocomposite nanofiltration membrane; high permeability