

引用本文: 黄皓, 岳婷婷, 魏梓安, 张诺, 舒龙勇, 杨思安, 吴一菲. MOFs-壳聚糖杂化分离膜的制备及其分离性能 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(4): 270-278.

Citation: HUANG Hao, YUE Ting-ting, WEI Zi-an, ZHANG Nuo, SHU Long-yong, YANG Si-an, WU Yi-fei. Preparation and Separation Performance of MOFs-Chitosan Hybrid Separation Membranes [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(4): 270-278.

文章编号: 1001-5493(2026)04-0270-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2026040270

MOFs-壳聚糖杂化分离膜的制备及其分离性能*

黄皓, 岳婷婷^{**}, 魏梓安, 张诺, 舒龙勇, 杨思安, 吴一菲^{**}

(华北理工大学材料科学与工程学院, 唐山 063210)

摘要: 工业染料和抗生素造成严重水体污染, 传统处理方法存在成本高、效率低和二次污染等问题。本研究制备了由基底、ZIF-8 纳米颗粒与壳聚糖 (CS) 构成的 MOFs-壳聚糖杂化分离膜。通过相转化法构建聚砜 (PSF) 多孔支撑层, 并采用界面聚合反应使 ZIF-8 均匀嵌入聚酰胺层, 同时引入壳聚糖实现表面亲水与结构稳定提升。结果证明, ZIF-8 具有良好分散性并与 CS 形成氢键和配位作用。该膜对刚果红、亚甲基蓝和四环素的截留率分别为 98.60%、88.10% 和 72.12%, 并在 50 h 运行中保持稳定。ZIF-8 与壳聚糖的协同作用可显著改善膜的选择性与抗污染性能。

关键词: 膜, 壳聚糖, MOFs, 界面聚合

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A

1 前言

随着工业化进程的不断深入, 水环境中持续检出多种难降解有机污染物, 对生态安全和公共健康构成严重威胁。在纺织和印染行业废水中, 刚果红、亚甲基蓝等合成染料被大量使用, 因其化学结构稳定、难以被自然降解, 进入水体会造成长期视觉污染并阻碍水体自净。与此同时, 制药行业及医疗废水则是四环素类抗生素的重要来源, 其在环境中的残留会诱导耐药菌的产生与扩散, 已成为一个全球性的公共卫生挑战。面对这些性质各异、危害严重的有机污染物, 传统水处理技术往往效果有限。因此, 开发高效、绿色的废水处理技术成为研究热点^[1-3]。

膜分离技术因其高效、低能耗、操作简便而被广泛关注^[4-7]。然而, 传统聚合物膜如聚砜 (PSF)、聚醚砜在使用中往往存在“选择性-通

量”权衡效应, 即提高截留率的同时水通量显著下降。此外, 膜污染与稳定性不足也是制约其应用的主要问题。金属有机框架 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 凭借高比表面积、可调孔径与优异的化学稳定性, 在吸附与分离领域展现出独特优势^[8-10]。其中, ZIF-8 作为 MOFs 的典型代表, 具有类沸石拓扑结构与优异的分子筛分效应, 适用于有机小分子与染料分离^[11,12]。但单独使用 MOFs 存在颗粒团聚、与基膜相容性差等问题。

壳聚糖 (chitosan, CS) 是一种来源广泛的天然阳离子多糖, 具有良好的成膜性、生物可降解性和抗菌性^[13-18]。其分子链上的氨基和羟基能够与污染物发生静电作用或配位反应, 从而增强对有机物和金属离子的吸附^[19]。将 MOFs 与 CS 配合使用, 可制备兼具多孔结构和静电排斥作用的杂化膜, 实现高效分离。

基于此, 本研究采用相转化法构建多孔结

* 收稿日期: 2025-11-19

基金项目: 省级大学生创新创业训练计划 (项目号 S202510081114)。

作者简介: 黄皓 (2005—), 男, 本科, 膜分离技术。

^{**}通信作者: 岳婷婷, E-mail: 18865001284@163.com; 吴一菲, E-mail: wuyf@ncst.edu.cn。

构的聚砜基底膜, 并通过涂覆-交联方式制备 MOFs/CS 杂化分离膜, 研究其结构特征及其对刚果红、亚甲基蓝、四环素的分离性能, 探索膜分离过程中基膜-功能层协同优化的策略。

2 材料与方法

2.1 实验材料

实验所用主原料及设备如表 1 和表 2 所示。

2.2 ZIF-8 的合成

实验所用的 ZIF-8 采用溶剂热法合成。该方法在高温高压密闭环境下进行, 溶剂 (如甲醇、DMF) 的高蒸汽压可显著提高反应物溶解度与活性, 促进晶体成核与生长。长时间恒温

反应使晶体充分生长, 最终产物具有高度有序的微孔结构和良好结晶度, 通常在 XRD 中表现为尖锐衍射峰。密闭反应体系减少了外界杂质干扰, 确保产物纯度。所得 ZIF-8 具备优异的热稳定性和化学稳定性, 适用于苛刻环境 (如高温吸附、酸性条件)。将 0.36 g (2 mmol) 无水醋酸锌溶于 50 mL 甲醇, 得溶液 1; 将 0.66 g (8 mmol) 2-甲基咪唑溶于 50 mL 甲醇, 得溶液 2。在搅拌下将溶液 2 缓慢加入溶液 1, 搅拌均匀后转入高压釜, 于 120 °C 反应 24 h。冷却后离心收集白色沉淀, 经甲醇洗涤 3 次, 初步干燥后, 最后 60 °C 真空干燥 12 h, 得到 ZIF-8 粉末。

表1 实验药品。

Table 1 Experiment reagents.

名称	纯度	生产厂家
2-甲基咪唑	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
均苯三甲酰氯 (TMC)	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚砜 (PSF)	分析纯	杭州特种纸有限公司
四环素 (TC)	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水乙醇 (EtOH)	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
壳聚糖 (CS)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
去离子水		实验室自制
聚乙烯吡咯烷酮	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水醋酸锌	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
N,N-二甲基乙酰胺	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
正己烷	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
无水哌嗪 (PIP)	分析纯	山东科源生化有限公司
刚果红 (CR)	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
亚甲基蓝 (MB)	分析纯	天津市天新精细化工开发中心
戊二醛	分析纯	山东科源生化有限公司

表2 实验仪器与设备。

Table 2 Experimental instruments and equipment.

设备名称	型号	生产厂家
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立仪器公司
高压隔膜泵	DP-130	上海新西山实业有限公司
电导率仪	DDSJ-308A	国华仪器有限公司
X射线衍射仪	D/MAX2500	日本理学株式会社
表面接触角测量仪	DY-5010A	国华仪器有限公司
全反射傅里叶变换红外光谱仪	VERTEX 70	德国 Bruker 公司
紫外-可见分光光度计	T6	北京普析通用仪器有限责任公司

2.3 界面聚合辅助制备 ZIF-8 膜

将 ZIF-8 纳米颗粒嵌入聚合物网络中, 可有效避免团聚并实现均匀分散。在水相中分散

ZIF-8 与 PIP, 油相中溶解 TMC, 两相接触时迅速生成聚酰胺层, 使 ZIF-8 牢固固定于膜表面。该方法不仅发挥了 ZIF-8 的分子筛分效应, 提升

分离性能, 还通过交联反应显著增强了界面结合强度。反应时间仅需数分钟, 即可形成纳米级致密层, 实现截留率与通量的平衡。与共混或原位生长法相比, 界面聚合工艺简便、能耗低、无需高温高压, 因而具有明显优势^[22,23]。

ZIF-8粉末通过界面聚合法负载到PSF膜表面。首先制备水相, 先将1 g PIP溶解于49 g去离子水中, 随后将ZIF-8粉末加入此溶液中, 制得分散液; 油相由0.05g TMC溶解于49.95 g正己烷所组成。水相和油相在界面聚合前均经超声波分散10 min以避免团聚。将PSF膜预处理后浸入水相3 min, 吸附ZIF-8与PIP, 然后取出并轻拭去多余液体; 在其表面再加入油相, 经界面反应形成聚酰胺层。然后制备得到膜在55 °C条件下烘干3 min, 将此膜命名为PZ膜。按照此工艺制备了负载ZIF-8为5 mg、10 mg、30 mg和50 mg的膜, 分别命名为PZ1~PZ4, 用于比较不同ZIF-8负载量对分离性能的影响。

2.4 PSF/MOFs/CS复合膜的制备

采用涂覆法制备PSF/MOFs/CS杂化分离膜。将1 g CS溶于100 mL 1%醋酸溶液, 搅拌8 h制得涂覆液; 将PZ膜浸入其中10 min后, 缓慢拉出, 再置于1%戊二醛溶液中交联30 min, 随后取出, 用去离子水冲洗并自然晾干, 即得PSF/MOFs/CS杂化分离膜, 命名为PZC膜。

2.5 分离性能测试

纯水通量测试: 在0.3 Mpa条件下预运行30 min, 然后在0.2 MPa条件下测试其纯水通量, 纯水通量由式(1)计算:

$$F = \frac{V}{A \times P \times \Delta t} \quad (1)$$

式中: F 为纯水通量, LMH·bar⁻¹; V 为测试时间内渗透液的体积, L; P 为测试压力, MPa; A 为测试膜的有效面积, m²; Δt 为测试时间, h。

污染物截留率测试: 分别配制刚果红(0.13 g/L)、亚甲基蓝(0.03 g/L)和四环素(0.05g/L)水溶液, 以3.0 bar预运行30 min, 待稳定后在2.0 bar压力下, 收集不同时间的渗透液, 通过T6型紫外分光光度计测试样本溶液和渗透液的吸光度, 截留率的计算如式(2)所示:

$$R = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率, %; A_0 为进料液的吸光度; A 为渗透液的吸光度。

2.6 抗污染性能测试

抗污染测试可评估膜在长期运行中的污染抵抗能力, 确保高效分离性能、延长使用寿命并降低运行成本。CR被用作污染物来测试膜的抗污染性。首先, 将膜在3.0 bar下预运行30 min以达到稳定状态。测试时操作压力为2.0 bar, 进料液浓度为1 g/L。然后通去离子水1 h, 每隔20 min测量一次膜的渗透通量 P_w 。随后, 使用1 g/L的CR溶液作为污染溶液连续通1 h, 同样间隔20 min测量污染液的渗透通量 P_p , 清洗后再次通去离子水1 h测纯水通量 P_{w2} , 重复以上操作5次。测得膜防污参数的计算公式如(3)~(6)所示。一般来说, FRR 越高, R_t 越低, 膜的抗污染性能越好。

$$FRR = \frac{P_{w2}}{P_w} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_t = \frac{P_w - P_p}{P_w} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_r = \frac{P_{w2} - P_p}{P_w} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{ir} = \frac{P_w - P_{w2}}{P_w} \times 100\% \quad (6)$$

式中: FRR 为通量恢复率, %; R_t 为总污垢率, %; R_r 为可逆污垢率, %; R_{ir} 为不可逆污垢率, %。

2.7 各组分膜物理化学性质

水接触角用于表征膜表面的润湿性, 采用DY-5010A型表面接触角测量仪进行测定, 结果如图1(a)所示。纯PSF膜的接触角为53.5°, 表明其表面具有一定亲水性, 但仍以非极性芳香基团为主。引入ZIF-8后, PZ膜的接触角降低至50.2°, 说明ZIF-8的分散引入改善了表面极性并增加了微观粗糙度, 从而促进了水分子的润湿。进一步涂覆壳聚糖后, PZC膜的接触角进一步下降至46.3°, 表现出更强的亲水性。这主要源于壳聚糖分子中丰富的羟基和氨基可与水分子形成氢键, 使膜表面形成稳定的水化层。该层不仅有利于水分子的快速传输, 还能有效抑制有机污染物在膜表面的吸附与聚集。

需要指出的是, 尽管润湿性逐步增强, 图1(b)显示水通量却呈轻微下降趋势, 整体通量随改性逐步降低。该现象说明本体系中通量变化主要受传质阻力主导: ZIF-8的引入以及后续壳聚糖涂覆可能带来一定孔道遮挡与有效孔径收缩,

同时表面/中间层的附加涂层会提高水分子跨膜的扩散路径与阻力, 导致通量出现小幅回落。总体而言, ZIF-8 与壳聚糖协同改性显著提升了膜表

面极性与润湿性, 但也引入了有限的额外阻力, 使通量出现微降, 为后续在“亲水性提升”和“低阻力传质”之间的平衡优化提供了依据。

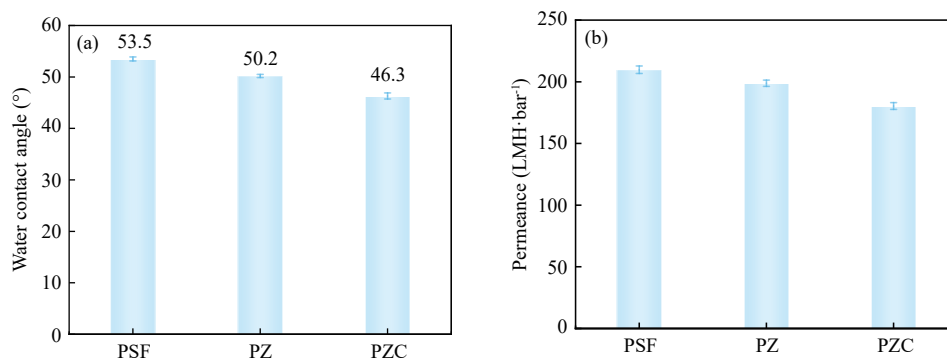


图1 不同组分膜水接触角及纯水通量。

Figure 1 Water contact angle (a) and permeance (b) of membranes with different components.

3 结果与讨论

3.1 结构表征

3.1.1 XRD 分析

ZIF-8 的 XRD 图谱如图 2 所示。从中可以看出, 在 10.4°、12.7° 等处分别有尖锐衍射峰, 与标准卡片匹配, 表明成功合成了高结晶度的 ZIF-8 晶体; 并且未检测到 ZnO 或其他杂质峰, 说明反应条件控制良好, 产物纯度较高。

通过 XRD 对 PSF 膜、PZ 膜及 PZC 膜进行

分析, 如图 2 所示。从中可以看出, PSF 为非晶态聚合物, 在 18° 附近出现宽峰, 符合其典型非晶散射特征, 说明基膜主要以非晶态 PSF 构成。负载 ZIF-8 后, PZ 膜在 10° 和 12.7° 处出现小的衍射峰, 与 ZIF-8 的强峰位置保持一致, 表明 ZIF-8 在膜表面或内部成功形成结晶结构。进一步涂覆壳聚糖后的 PZC 膜中, ZIF-8 的特征峰仍然存在, 但强度有所减弱, 说明壳聚糖层在一定程度上覆盖了晶体表面, 同时未破坏其晶体结构。

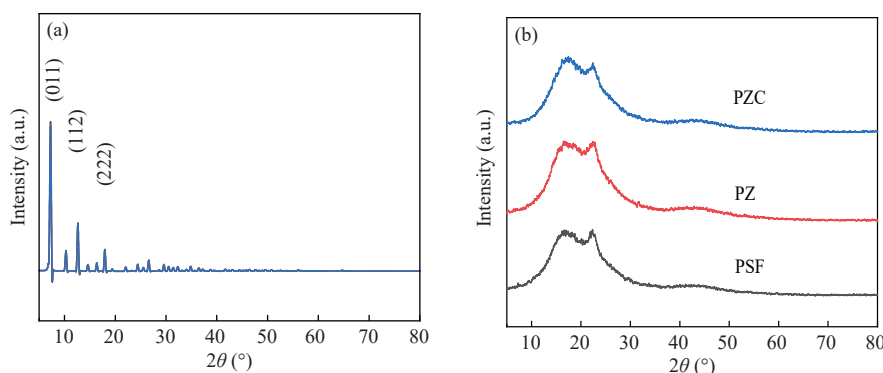


图2 ZIF-8 (a) 及不同膜 (b) 的 XRD 图。

Figure 2 XRD spectra of ZIF-8 (a) and membranes (b).

3.1.2 SEM 分析

使用扫描电子显微镜对 ZIF-8 及 3 种膜的形貌进行分析, 结果如图 3 所示。图 3(a) 为 ZIF-8, 晶体形貌规整, 尺寸均一, 呈典型菱形十二面体, 结合 XRD 尖锐衍射峰, 可确认其制备是成功的^[20,21]。图 3(b) 为 PSF 基膜, 表面呈平整,

无裂纹或异相颗粒可作为后续复合膜的理想基底膜。图 3(c) 为 PZ 膜, SEM 显示 ZIF-8 晶体成功负载且分布均匀。图 3(d) 为 PZC 复合膜, 可以看出 CS 涂层均匀覆盖于膜表面, 并将 ZIF-8 颗粒遮盖于 CS 涂层下, 形成稳定复合结构。

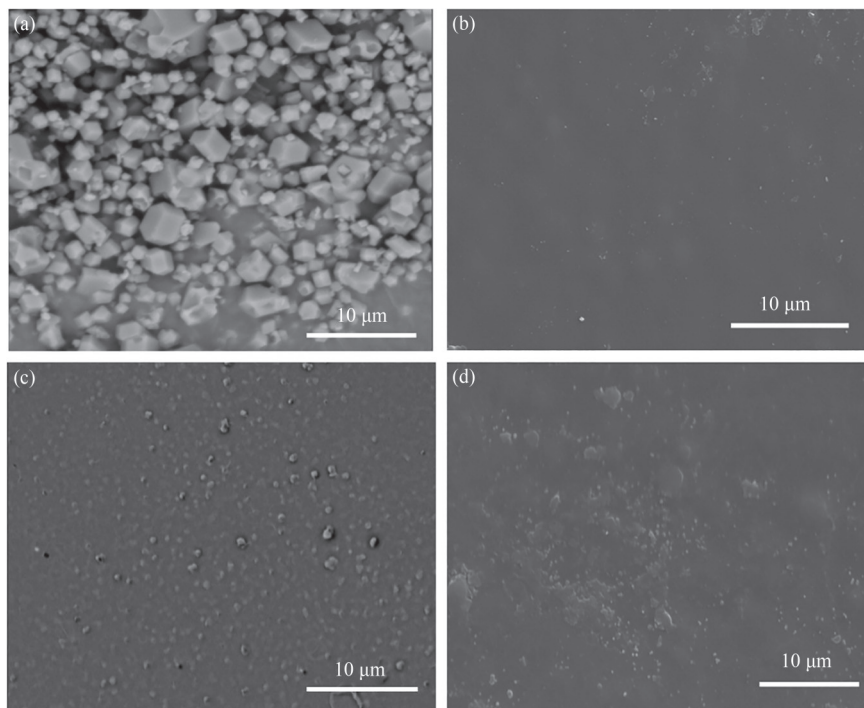


图3 ZIF-8粉末(a)以及PSF(b), PZ(c)和PZC(d)膜的SEM图。

Figure 3 SEM images of ZIF-8 (a), PSF (b), PZ (c) and PZC (d).

3.1.3 FTIR分析

不同膜的红外光谱分析结果如图4所示。PSF基膜在约 1580 cm^{-1} 、 1458 cm^{-1} 、 1322 cm^{-1} 、 1240 cm^{-1} 处显示出典型吸收峰,其中 1580 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 为芳香环骨架振动的特征峰。PZ膜在保留上述峰位的基础上,在约 1580 cm^{-1} 处吸收增强,并在 1145 cm^{-1} ~ 995 cm^{-1} 范围内出现新的吸收带,对应于ZIF-8咪唑配体的C=N和C—N伸缩振动,表明ZIF-8已成功负载于膜表面^[24]。PZC膜在保留前述特征的同时,于 3200 cm^{-1} ~ 3500 cm^{-1} 区域出现宽而强的吸收带,归因于—OH和—NH的氢键伸缩振动;此外,在 1658 cm^{-1} 处观察到酰胺I带振动,而 1150 cm^{-1} ~

1030 cm^{-1} 区域吸收增强则对应于C—O—C及C—O伸缩振动。上述变化共同表明,壳聚糖已成功涂覆于PZ膜表面,并通过氢键或静电作用与基底及ZIF-8颗粒形成了界面结合,从而进一步验证了复合膜的构筑过程。

3.2 PZ膜性能分析

表3总结了不同ZIF-8的负载量下PZ膜的分离性能。从表中可以看出,ZIF-8负载量为 5 mg 时,刚果红截留率最高,达到 99.31% ,亚甲基蓝和四环素的截留率分别为 31.72% 和 48.52% ,对应通量为 $76.7\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 、 $70.6\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 和 $56.5\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。ZIF-8负载量为 10 mg 时,刚果红截留率为 98.97% ,但亚甲基蓝截留率显著提升至 71.99% ,四环素为 55.68% ,且通量分别为 $39.6\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 、 $62.3\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 和 $154.5\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。ZIF-8负载量为 30 mg 时,刚果红、亚甲基蓝和四环素的截留率分别为 96.38% 、 31.50% 和 45.14% ,通量分别为 $36.7\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 、 $84.6\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 和 $99.4\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。ZIF-8负载量 50 mg 时,截留率进一步下降至 89.80% 、 27.35% 和 40.38% ,通量则分别为 $70.6\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 、 $65.2\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 和 $96.5\text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。因此,ZIF-8负载量为 10 mg 时,表现出最佳平衡性能。

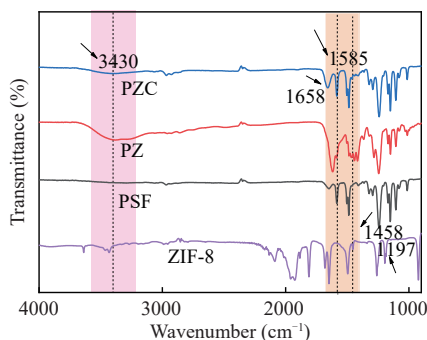


图4 各组分膜的红外光谱图。

Figure 4 FTIR spectra of membranes.

表3 不同 ZIF-8 负载量对膜截留率与通量的影响。

Table 3 The effect of ZIF-8 loading on rejection ratio and permeability of PZ membrane.

ZIF-8 负载量 (mg)	截留率 (%)			通量 (LMH · bar ⁻¹)		
	刚果红	亚甲基蓝	四环素	刚果红	亚甲基蓝	四环素
5	99.31	31.72	48.52	76.7	70.6	56.5
10	98.97	71.99	55.68	39.60	62.30	154.50
30	96.38	31.50	45.14	36.70	84.60	99.40
50	89.80	27.35	40.38	70.60	65.20	96.50

从机理上分析, ZIF-8 负载量对膜结构和分离性能具有显著影响。低负载量时, ZIF-8 可能优先填充大孔或缺陷, 略微减小孔径但提升孔隙率, 从而对分离性能改善有限。适中负载量时, ZIF-8 颗粒均匀分散, 形成分子筛分通道并提高表面粗糙度, 既有利于传质, 又增强了选择性。而高负载量时, 颗粒聚集易堵塞孔道或形成致密层, 导致通量下降, 并可能引发界面缺陷, 从而影响选择性和机械稳定性^[25]。因此, 10 mg 组性能最佳。实验结果表明, ZIF-8 的适量引入对膜性能提升至关重要, 过低不足以发挥作用, 过高则会导致颗粒团聚, 堵塞孔道, 从而影响分离性能。

3.3 PSF/ZIF-8/CS 复合膜性能分析

3.3.1 PSF/ZIF-8/CS 复合膜稳定性

CS 涂层能通过调控 ZIF-8 晶体在 PSF 基膜的结合状态, 优化膜的孔隙率与比表面积, 进而增强复合膜在分离过程中的性能。

对 PZC 复合膜的分离性能测试结果 (见图 5) 表明, 该膜对刚果红的截留率为 98.60%, 通量为

76.7 LMH · bar⁻¹; 对亚甲基蓝的截留率为 88.10%, 通量为 90.7 LMH · bar⁻¹; 对四环素的截留率为 72.12%, 通量为 168.2 LMH · bar⁻¹。比较 PSF 基膜、PZ 膜与 PZC 复合膜在分离不同染料时的通量后发现, PZC 膜较未引入 CS 的 ZIF-8 膜通量显著提升, 说明涂覆 CS 在保证分离效果的同时, 赋予了膜更优的渗透性能。进一步从染料截留率的对比来看, PZC 复合膜在不同染料的截留率方面均优于 PSF 膜和 PZ 膜, 表明 ZIF-8 与 CS 的协同作用有效提高了膜对染料分子的截留性能。

图 6 显示了 PZC 膜在长时间运行过程中的稳定性。从中可以看到, PZC 膜在 50 h 连续运行过程中, 膜的渗透性仅发生轻微衰减, 保持在较为稳定的水平, 表明膜在长时间过滤下并未出现明显的污染或结构松弛。同时, MB 与 CR 的截留率在 50 h 内基本保持恒定, 均呈现极小波动, 说明膜的分离性能具有良好的运行稳定性。总体而言, PZC 膜在 50 h 连续操作中同时保持了稳定的渗透性与高效的染料截留性能, 体现出优异的长期稳定性和抗污染能力。

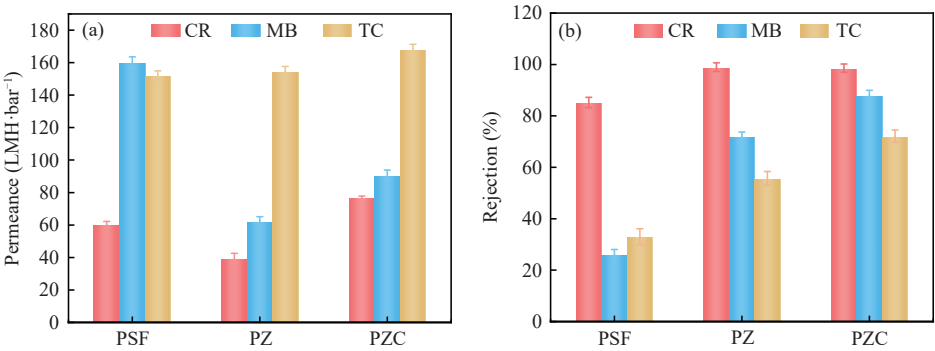


图5 不同组分膜对染料及抗生素的通量 (a) 和截留率 (b)。

Figure 5 Permeance (a) and rejection (b) of dye and antibiotic compounds by different membranes.

3.3.2 PSF/ZIF-8/CS 复合膜的抗污染性能

薄膜的防污性能通常受到表面亲水性和表面粗糙度的共同影响。较高的亲水性有助于在

膜表面形成稳定的水合层, 从而减少污染物的吸附与沉积。较低的表面粗糙度则有助于降低表面能, 减少污染物的黏附。总的来说, 较为

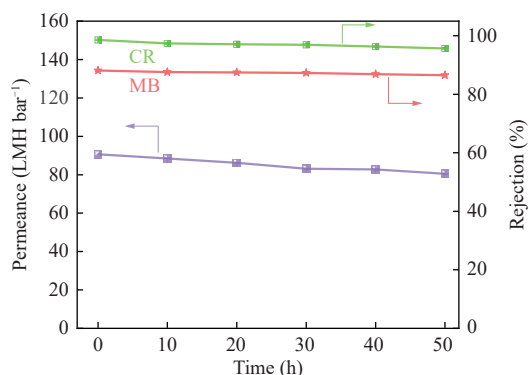


图6 PZC膜的长期稳定性。

Figure 6 Long-term stability of PZC membrane.

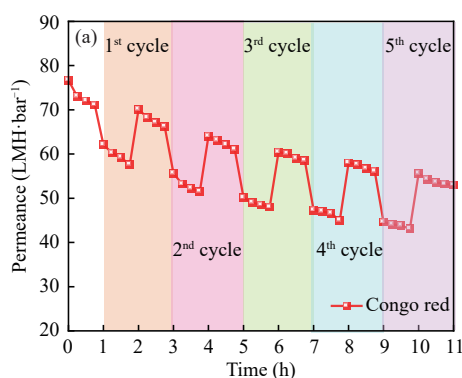


图7 PSF/ZIF-8/CS膜的抗污染性能测试。

Figure 7 Anti-fouling performance of PSF/ZIF-8/CS membrane.

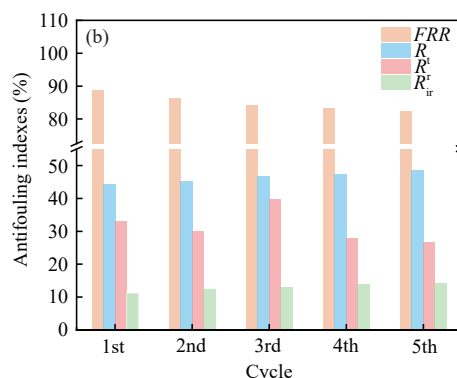


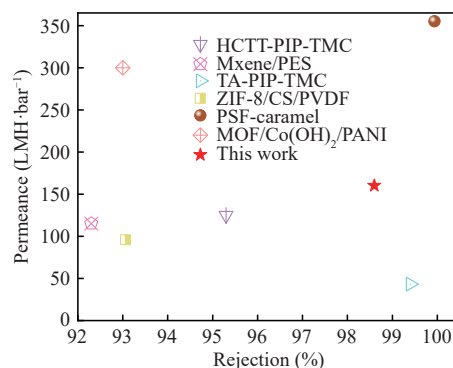
图7(b)进一步展示了防污指数。防污性能与 FRR 呈正相关,且总污染阻力 R_t 可以分解为可逆污染阻力 R_r 和不可逆污染阻力 R_{ir} 。从结果来看,复合膜在5次循环后的 FRR 始终保持在较高水平。同时,不可逆污染的比例较低,仅为11%到14%,这表明膜的污染主要来自可逆污染,而不可逆污染对通量的影响较小。因此,PSF/ZIF-8/CS复合膜表现出优异的防污性能,能够在多次循环中维持较高的通量,并且具有良好的清洗性。

3.4 分离性能比较

为进一步评估本研究膜的综合分离性能,将本工作结果与近年来报道的多种分离膜在相同坐标系中进行对比,如图8所示。整体来看,不同体系普遍存在明显的“截留率-渗透性”权衡关系,即在截留率提升至较高水平后,水渗透性往往显著下降;相反,部分高渗透膜虽可获得更高的水渗透率,但其截留率多停留在较低区间。相比之下,本工作制备的膜在保持约98.60%的截留率条件下,水渗透

光滑的膜表面能有效减少污染物的附着,从而提高防污能力。

PSF/ZIF-8/CS复合膜的抗污染性能如图7(a)所示。图中显示,膜在进行CR溶液过滤时,随着过滤周期的增加,渗透通量逐步下降。这表明污染物在膜表面和孔道中逐渐积累。然而,通过简单的水洗后,渗透通量迅速恢复,显示出膜具有较好的可恢复性。经过多次循环后,膜仍能保持较高的通量,说明该膜的污染主要表现为可逆污染,并且通过物理清洗能够得到有效去除。

图8 不同膜的水通量和截留率的比较^[26-31]。Figure 8 Comparison of permeance and rejection of different membranes^[26-31].

率仍可达到约160 LMH·bar⁻¹,位于对比图的右上区域,体现出较为突出的综合优势,说明该膜在高选择性与高传质之间实现了更优平衡。

4 结论

本研究成功构建了ZIF-8/壳聚糖杂化分离膜,通过“支撑层-功能层”协同策略有效提升了膜的综合性能。表征结果证实ZIF-8与CS形

成了稳定的复合结构。该膜对刚果红、亚甲基蓝和四环素均表现出高截留率,同时保持较高通量,这源于ZIF-8的分子筛分与CS的静电/亲

水协同作用。此外,膜在长期测试中展现出优异的稳定性。本工作为开发高性能杂化分离膜用于废水深度处理提供了新思路。

参考文献

- 1 Khumalo N P, Nthunya L N, E DeCanck, et al. Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/PTFE membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, **2019**, 211: 578-86.
- 2 Zhang C, Li Y, Rao J, et al. Congo red stitched covalent organic framework membrane for dye separation [J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 354: 129021.
- 3 李佳欣, 梁兰兰, 白昊昆, 等. PDMS 疏水改性的PVDF膜接触器强化臭氧传质及刚果红的氧化降解效果 [J]. *环境工程学报*, **2023**, 17(8): 2515-2523.
- 4 马云, 查辉, 田伟, 等. 膜分离技术在油气田采出水处理中的应用现状与发展趋势 [J]. *水处理技术*, **2025**, 51(8): 8-14+22.
- 5 余慧. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 二维层状膜的制备及其电增强水处理性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, **2022**.
- 6 李友铃, 邓志毅, 柳寒, 等. 无机陶瓷膜分离耦合高级氧化技术在水处理中的研究进展 [J]. *膜科学与技术*, **2017**, 37(5): 134-141.
- 7 Sun Z, Kong P, Wang Y, et al. GO-ZnO-PNIPAM temperature response smart nanofiltration membrane with self-cleaning capability for wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, **2025**, 736: 124737.
- 8 陈恒飞, 管晓伟, 李婉婷, 等. 金属有机框架材料制备方法研究进展 [J]. *化工科技*, **2025**, 33(4): 56-62.
- 9 Guo, Y; Du L, Wang R, et al. Rapid adsorption of I_2 from water using metal-organic framework (MOF) materials: Effects of structure with a focus on pore channels [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2025**, 726: 138003.
- 10 高明亮, 薛天威, 李江南, 等. 金属有机框架材料的合成、表征与性能 [J/OL]. *科学通报*, **2025**. 12(5): 1-30.
- 11 杨旭, 汪邓兵, 刘祖一, 等. ZIF-8 改性细菌纤维素膜的制备及对盐酸四环素吸附性能研究 [J]. *功能材料*, **2024**, 55(7): 7216-7223.
- 12 Tian X, Ji D, Feng H, et al. Fabrication of positively charged composite nanofiltration membranes with "multilayer interlocking" structure based on ZIF-8 layer anchored constrained growth strategy for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2025**, 713: 123310.
- 13 Castro V, Fernández M L G, Negri R M, et al. Waste based chitosan membranes for dye removal [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2025**, 313: 143595.
- 14 Raval H D, Gohel S, and Magiya U. Chitosan-zinc oxide supramolecular assembly over polysulfone ultrafiltration membrane for antifungal membrane surface formation [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, **2025**, 177: 114351.
- 15 王盼琪, 温海桃, 邹金浩, 等. 壳聚糖复合膜的改性及其在肉类保鲜中的应用研究进展 [J]. *包装工程*, **2025**, 46(13): 151-159.
- 16 冯颖, 解玉鞠, 崔倩, 等. 壳聚糖及其改性膜的研究进展及在水处理领域的应用 [J]. *水处理技术*, **2023**, 49(12): 76-82.
- 17 王瑞, 刘志明, 王海英. 聚乙烯醇/壳聚糖复合膜的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. *塑料科技*, **2025**, 53(9): 44-48.
- 18 刘小帅. 壳聚糖共混膜的制备及吸附性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, **2008**.
- 19 Vinothkumar K, Jyothi M S, Lavanya C, et al. Strongly co-ordinated MOF-PSF matrix for selective adsorption, separation and photodegradation of dyes [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 428: 132561.
- 20 严鑫. 功能化 IL@ZIF-8 复合材料用于 CO_2 高效捕集与分离 [D]. 北京: 北京化工大学, **2025**.
- 21 顾兵. 沸石咪唑酯骨架结构材料 (ZIF-8) 对染料废水中刚果红的吸附效果和特征分析研究 [D]. 南京: 南京农业大学, **2015**.
- 22 Li M Z, Hong B Z. Immobilization of in situ generated FeO-nanoparticles in tripolyphosphate-cross linking chitosan membranes for enhancing U(VI) adsorption [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2017**, 311(1): 779-787.
- 23 Iseh R S, Vazvani M G, Kennedy J F. The application of chitosan as a carrier for fertilizer: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**, 252: 126483.

- 24 Lasheen M R, Iman Y E, Magda E T, et al. Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan films for heavy metal ions from aqueous solution [J]. *Materials Research Bulletin*, **2016**, 80: 344-350.
- 25 Victor P, Manuel F, Leticia C, et al. Development of gelatin/chitosan membranes with controlled microstructure by electro spinning [J]. *Iranian Polymer Journal*, **2019**, 28(11): 921-931.
- 26 李浩硕. 染料/盐分离疏纳滤膜的制备及性能研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, **2025**.
- 27 Han R, Ma X, Xie Y, et al. Preparation of a new 2D MXene/PES composite membrane with excellent hydrophilicity and high flux [J]. *RSC Advances*, **2017**, 7(89): 56204-56210.
- 28 Li Q, Liao Z, Fang X, et al. Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation [J]. *Desalination*, **2020**, 479: 114343.
- 29 Sui X, Hu Z, Peng L, et al. ZIF-8/CS/PVDF Composite membranes: dye separation and self-cleaning properties exploration [J]. *Journal of Materials Science*, **2025**, 60: 19657-19674.
- 30 Lavanya C, Soontarapa K, Jyothi M S, et al. Environmental friendly and cost effective caramel for congo red removal, high flux, and fouling resistance of polysulfone membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, **2018**, 211: 348-358.
- 31 Huang X, Pi F, Zhou C, et al. A dual-layer membrane with antibacterial property for efficient purification of wastewater containing Congo red and oil-in-water emulsion [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, 57: 104672.

Preparation and Separation Performance of MOFs-Chitosan Hybrid Separation Membranes

HUANG Hao, YUE Ting-ting*, WEI Zi-an, ZHANG Nuo, SHU Long-yong, YANG Si-an, WU Yi-fei*
(College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology,
Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract Industrial dyes and antibiotics cause severe water pollution. Traditional treatment methods have problems such as high cost, low efficiency and secondary pollution. In this study, MOFs-chitosan hybrid separation membranes composed of a substrate, ZIF-8 nanoparticles and chitosan were prepared. A polyethersulfone (PSF) porous support layer was constructed by phase inversion method, and ZIF-8 was uniformly embedded in the polyamide layer through interfacial polymerization reaction. And then, chitosan was introduced to enhance surface hydrophilicity and structural stability. The experimental results demonstrated that ZIF-8 had good dispersity and formed hydrogen bonds and coordination interactions with chitosan. This hybrid membrane can effectively separate Congo red, methylene blue and tetracycline with rejection of 98.60%, 88.10% and 72.12%, respectively, and remained stable during 50 h operation. The synergistic interaction between ZIF-8 and chitosan could significantly improve the selectivity and anti-fouling performance of the hybrid membrane.

Keywords Membrane, Chitosan, MOFs, Interfacial polymerization

* Corresponding author: YUE Ting-ting, E-mail: 18865001284@163.com; WU Yi-fei, E-mail: wuyf@ncst.edu.cn.