

研究报告

# 冷冻辅助-界面反应法制备 ZIF-8 衍生物纳滤膜及其药物脱盐性能研究

王程程, 孙 皓, 王乃鑫\*, 纪树兰, 安全福

(北京工业大学 环境与生命学部, 北京 100124)

**摘要:** 纳滤膜分离技术在药物脱盐领域具有较大应用潜力, 而开发高性能的纳滤膜材料仍具有较大挑战. 本研究采用冷冻辅助-界面反应法在氧化铝多孔支撑体内部原位生长了 ZIF-8 分离层, 然后通过硫化处理形成 ZIF-8 衍生物(ZnS), 提高了纳滤膜的渗透性和稳定性. 通过 SEM、EDS、XRD 以及 FT-IR 等手段对 ZIF-8 及其衍生物复合膜的结构和化学性质进行了表征. 将 ZIF-8 及其衍生物复合膜用于药物脱盐, 考察了前驱体摩尔比、浓度以及反应温度对纳滤性能的影响. 在最优条件下, ZnS 纳滤膜对四环素的截留率为 99.1%, 对 NaCl 截留率小于 10%, 通量为 335.6 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa), 表现出良好的抗生素脱盐性能和稳定性.

**关键词:** 冷冻辅助; 原位生长; 纳滤膜; ZIF-8; 药物脱盐

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0001-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.001

抗生素主要通过微生物发酵获得<sup>[1]</sup>, 而发酵液中需加入无机盐作为微生物的营养物质, 因此抗生素脱盐对于其分离纯化具有重要意义. 相比于传统的药物脱盐技术, 纳滤膜分离技术具有节能、高效、环保等优点<sup>[2]</sup>, 在抗生素脱盐领域展现出良好的应用前景. 开发新型的高性能纳滤膜材料是推动膜技术在抗生素脱盐领域应用的关键.

传统的纳滤膜材料包括聚酰胺<sup>[3-5]</sup>和聚电解质络合物<sup>[6-7]</sup>等. 近年来, 新型纳米材料的不断涌现为高性能纳滤膜的构建提供了契机, 例如层状双金属氢氧化物<sup>[8]</sup>、氧化石墨烯<sup>[9]</sup>、MXene<sup>[10-11]</sup>、金属有机框架(MOF)<sup>[12-13]</sup>、共价有机框架(COF)<sup>[14-15]</sup>

等. 其中, MOF 作为一种具有周期性网络结构的多孔材料, 具有孔隙率高、孔径可调控以及易于功能化修饰等优点<sup>[16]</sup>, 因此被广泛应用于纳滤膜材料的制备<sup>[16-17]</sup>. 然而, 在多孔支撑体表面构建连续致密的 MOF 分离层难度较大, MOF 层中非选择性的晶间缺陷往往难以避免. 为了提高 MOF 分离层的完整性, 可以通过增加膜厚度的方式减少晶间缺陷, 但是膜的通量也会因此下降.

本课题组在前期研究中采用冷冻辅助法制备了 MOF 纳米限域复合膜<sup>[18]</sup>, 将充满金属离子(Zn<sup>2+</sup>)溶液的多孔支撑体冷冻后浸入 2-甲基咪唑(Hmim)溶液中, 支撑体内的冰晶在融化过程中与

收稿日期: 2023-10-16; 修改稿收到日期: 2023-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22178008, 22125801)

第一作者简介: 王程程(1998-), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事金属有机框架纳滤膜的研究. \* 通讯作者, E-mail: wangnx@bjut.edu.cn

引用本文: 王程程, 孙 皓, 王乃鑫, 等. 冷冻辅助-界面反应法制备 ZIF-8 衍生物纳滤膜及其药物脱盐性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 1-9.

Citation: Wang C C, Sun H, Wang N X, *et al.* Preparation of ZIF-8 derivative composite membrane by freezing assisted-interface reaction method and its pharmaceutical desalination performance[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(3): 1-9.

Hmim 发生配位反应,从而使 MOF 纳米颗粒原位生长在多孔支撑体内部,与支撑体形成一体化的致密分离层.该复合膜将分离层转移到支撑体内部,使其不需要在支撑体表面形成连续致密的分离层,就可以具有较好的分离性能和稳定性.然而,对于该方法所制备的 MOF 纳米限域复合膜,支撑体内部的实际分离层厚度仍然较大,导致其通量仍有待提升.为了解决这一问题,本研究采用冷冻辅助-界面反应法制备 ZIF-8 复合膜,将孔道中充满  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  冰晶的氧化铝多孔支撑体漂浮在 Hmim 溶液中,此时,只有支撑体的表面接触 Hmim 溶液,支撑体中不断溶解的  $\text{Zn}^{2+}$  和 Hmim 分别向固液界面处扩散直至形成致密的分离层.由于 ZIF-8 仅在固液界面处原位生长,因此可以有效降低 ZIF-8 分离层的厚度,进而提高膜的通量.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%)、氯化钠(NaCl, A. R.)、乙醇、四环素(分子量:444)、细胞色素 C(分子量:13 000)、头孢氨苄(分子量:384)、维生素 B12(分子量:1355),北京化学试剂公司;2-甲基咪唑(Hmim, 98%)、硫代乙酰胺(TAA, A. R.),美国 Sigma-Aldrich 公司;氧化铝多孔支撑体( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 孔径 100 nm, 表面无镀层),南京工业大学;去离子水,实验室自制.

SU-8020 扫描电子显微镜,日本日立公司;UV-6100 型紫外可见分光光度计,上海美普达仪器有限公司;TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪;德国布

鲁克光谱仪公司;X 射线衍射仪,德国 KRUSS 光谱仪器公司.

### 1.2 ZIF-8 复合膜的制备

氧化铝支撑体预处理:将氧化铝支撑体浸渍在 90 °C 去离子水中 2 h,然后放入 120 °C 烘箱中干燥 2 h,以去除表面杂质.

制备 ZIF-8 复合膜:配制 0.2 mol/L 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液和 1.6 mol/L 的 Hmim 水溶液,将 Hmim 分别放在 -20 °C 冰箱,0 °C 冰水混合浴中,以及 30 °C 和 60 °C 水浴锅中,以保证反应在特定温度下进行.将氧化铝支撑体浸入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液中,利用真空泵抽出氧化铝支撑体中的气泡,以保证  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液充满氧化铝支撑体内部的孔道.将充满  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液的支撑体取出后用滤纸拭去表面溶液,然后放入液氮中冷冻.待冷冻完全后放在泡沫支架中使其漂浮在 Hmim 溶液上,支撑体表面与 Hmim 溶液形成了固液反应界面,支撑体内部的冰晶在融化过程中释放  $\text{Zn}^{2+}$  与水溶液中的 Hmim 发生配位反应形成致密的分离层,反应 3 h 后得到 ZIF-8 复合膜.将获得的 ZIF-8 复合膜放入去离子水中洗涤 3 次,取出后放在 40 °C 烘箱中干燥备用(图 1).

### 1.3 ZnS 复合膜的制备

在本课题组之前的研究基础上<sup>[19]</sup>,选择最优的硫化条件对 ZIF-8 复合膜进行硫化.配制 0.3 g/L 硫代乙酰胺(TAA)的乙醇溶液并放入高压反应釜中,将制备的 ZIF-8 复合膜放置在 TAA 溶液中,于 180 °C 下反应 5 h,将获得的 ZnS 复合膜放入乙醇中洗涤 3 次,取出后放在 40 °C 烘箱中干燥备用.

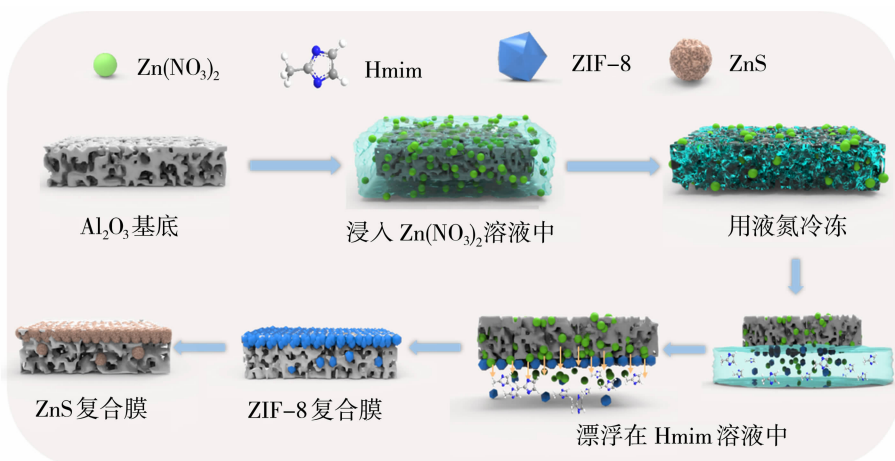


图 1 冷冻辅助-界面反应法制备 ZIF-8 及其衍生物 ZnS 复合膜

Fig. 1 Preparation of ZIF-8 and ZnS composite membrane by freezing assisted-interface reaction method

1.4 表征方法

采用 SU-8020 扫描电子显微镜观察膜表面和断面的微观形貌;采用 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪分析膜表面官能团变化;采用 X 射线衍射仪表征 MOF 膜的晶体结构;Pico ScanTM2500 原子力显微镜分析膜表面粗糙度变化。

1.5 纳滤性能评价

采用实验室自制错流纳滤装置对所制备的 ZIF-8 以及 ZnS 膜进行药物脱盐性能测试,其有效膜面积为 2.54 cm<sup>2</sup>,操作压力为 0.1 MPa,进料液为 0.1 g/L 药物溶液和 1 g/L 的 NaCl 溶液. 药物溶液和 NaCl 溶液分别使用紫外分光光度计和电导率仪进行检测. 纳滤的分离性能由渗透通量(*J*)和截留率(*R*)来评价,其计算公式如式(1)、式(2)所示

$$J=\frac{V}{At\Delta p}$$
(1)

式中:*J* 为渗透通量,L/(m<sup>2</sup>·h·MPa);*V* 为透过液的体积,L;*A* 是有效膜面积,m<sup>2</sup>;Δ*p* 是跨膜压差,MPa;*t* 为测试时间,h.

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

式中:*R* 为截留率,%;*C<sub>f</sub>* 为进料液中溶质质量浓度,g/L;*C<sub>p</sub>* 为渗透液中溶质质量浓度,g/L.

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8 以及 ZnS 复合膜的表征

采用 SEM 对所制备的 ZIF-8 和 ZnS 复合膜表面和断面形貌进行了表征,如图 2 所示,基膜由大量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒构成,颗粒之间形成了直径 100~200 nm 的孔道. 当原位生长 ZIF-8 颗粒以后,基膜表面的大部分孔被 ZIF-8 颗粒所覆盖,但仍有少量缺陷存在. 然而,通过对比基膜和 ZIF-8 复合膜断面的 SEM 图可以看出,在基膜表面并未形成较厚的 ZIF-8 分离层. 当 ZIF-8 复合膜被硫化后,膜表面的致密性增加,颗粒粒径减小,断面没有明显变化. 其主要原因是硫化过程导致了部分 ZIF-8 晶体的解构和重组,从而修复了膜表面缺陷,形成了致密的分离层.

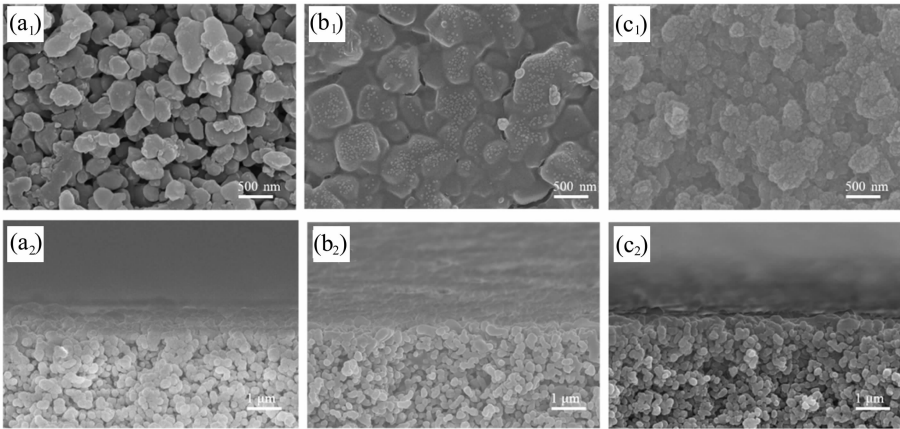


图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基膜,ZIF-8 复合膜和 ZnS 复合膜的表面(a<sub>1</sub>)~(c<sub>1</sub>)和断面(a<sub>2</sub>)~(c<sub>2</sub>)电镜图  
Fig. 2 (a<sub>1</sub>)~(c<sub>1</sub>) Surface and (a<sub>2</sub>)~(c<sub>2</sub>) cross-sectional SEM images of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate, ZIF-8 composite membrane, and ZnS composite membrane.

为了进一步探究 ZIF-8 分离层的位置及厚度,采用 EDS 对 ZIF-8 复合膜的断面进行了表征. 本研究采用冷冻辅助-界面反应法制备 ZIF-8 复合膜,只有基膜的近表面区域接触 Hmim 溶液,因此 Hmim 溶液向基底内部扩散区域受限,从而生成的分离层厚度更薄. 由于分离层较薄且集中在近表面区域,在 ZIF-8 复合膜的断面图上并未检测到 Zn 元素,本研究采用 Hmim 中的 C 元素表征了 ZIF-8 层的位置及厚度. 如图 3 所示,C 元素主要集中在基

膜近表面 900 nm 的范围内,因此所形成的 ZIF-8 颗粒层的厚度约为 900 nm.

本研究考察了前驱体摩尔比对膜表面形貌的影响. 如图 4 所示,当 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Hmim 的摩尔比为 1:1 和 1:2 时,膜表面形貌为棒状颗粒堆积的结构;当摩尔比增加到 1:4 和 1:16 时,膜表面呈现出交错共生的颗粒堆积结构,且随着摩尔比的增加,膜上的颗粒尺寸逐渐减小. 这是由于在一定范围内,随着 Hmim 浓度的增加,水溶液中去质

子的咪唑数目增多,在反应初期可以形成更多的 ZIF-8 晶核,由于更多晶核的竞争生长以及生长过

程中更大的空间位阻的限制,因此颗粒的尺寸逐渐减小<sup>[20]</sup>.

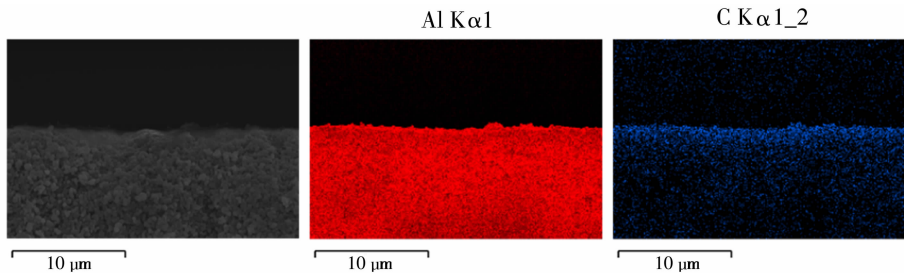
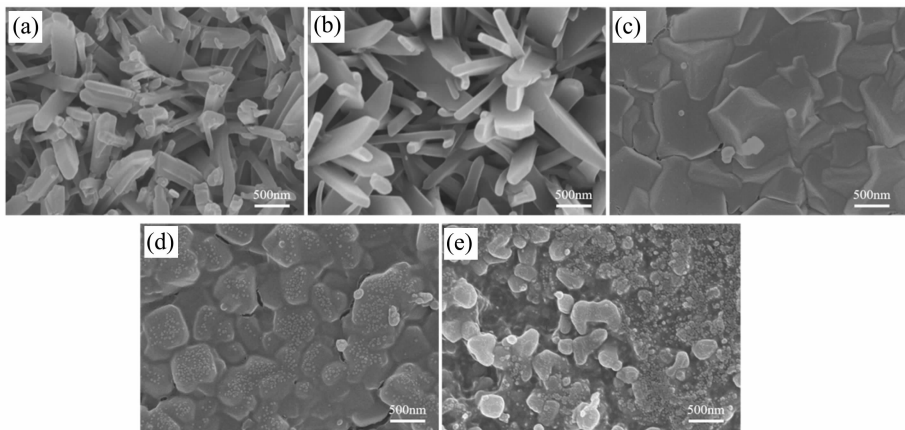


图 3 ZIF-8 膜的断面 SEM-EDS 图像

Fig. 3 Cross-sectional SEM-EDS mapping images of the ZIF-8 membrane



(a)  $M_{Zn^{2+}}:M_{Hmim}=1:1$ ; (b)  $M_{Zn^{2+}}:M_{Hmim}=1:2$ ; (c)  $M_{Zn^{2+}}:M_{Hmim}=1:4$ ; (d)  $M_{Zn^{2+}}:M_{Hmim}=1:8$ ; (e)  $M_{Zn^{2+}}:M_{Hmim}=1:16$

图 4 不同前驱体摩尔比制备的 ZIF-8 复合膜表面形貌

Fig. 4 SEM images of ZIF-8 composite membrane prepared by different molar ratio of precursor solution

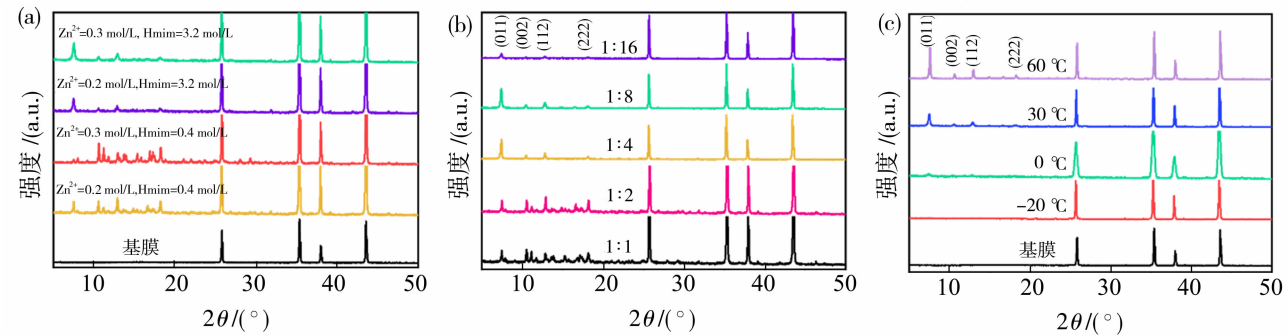
为了进一步考察 ZIF-8 复合膜表面晶体的结构,采用 XRD 对不同制备条件下获得的 ZIF-8 复合膜表面进行了表征. 如图 5(a)所示,当 Hmim 摩尔浓度较低时(0.4 mol/L),膜表面形成的晶体为 ZIF-L;而当 Hmim 摩尔浓度较高时(3.2 mol/L),膜表面形成的晶体为 ZIF-8. 随着  $Zn^{2+}$  浓度的增加,特征峰强度增强,证明高浓度下形成的颗粒结晶性更好. 金属离子和 Hmim 的摩尔比对于形成的晶体结构也有较大程度的影响,如图 5(b)所示,当  $Zn^{2+}$  和 Hmim 的摩尔比为 1:1 和 1:2 时,膜表面的晶体为 ZIF-L;当摩尔比为 1:4,1:8 和 1:16 时,膜表面形成的晶体大多为 ZIF-8. 该结果与 SEM 表征取得的结果一致(图 4). 此外,反应温度也会对晶体的生长有较大的影响,如图 5(c)所示,当反应温度为  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,复合膜表面的 XRD 图谱与基膜一致,表明基本没有 MOF 晶体生成. 这是由于当 Hmim 溶液温度为  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,基膜孔道内的  $Zn(NO_3)_2$  冰晶不能完全解冻,二者之间难以发生配位反应,因此

无法生成 ZIF-8 晶体. 当反应温度为  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,在  $7.36^{\circ}$  处开始出现了(011)晶面的衍射峰,且随反应温度的升高,ZIF-8 各晶面的衍射峰增强,表明高温有利于制备具有高结晶度的晶体.

为进一步提高复合膜的稳定性,对其进行硫化,硫化过程中,硫化剂 TAA 释放  $S^{2-}$ ,与 ZIF-8 中的 Zn 反应生成 ZnS 颗粒<sup>[19,21]</sup>. 为了证明 ZIF-8 膜被成功硫化,分别采用 FTIR 和 XPS 对硫化前后的复合膜进行了表征. 如图 6(a)所示,ZIF-8 复合膜在  $1309\text{ cm}^{-1}$  处出现 C-H 振动峰,在  $1146$  和  $995\text{ cm}^{-1}$  处分别为 C-N 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,在  $462\text{ cm}^{-1}$  处出现 Zn-N 振动峰<sup>[20]</sup>,表明 ZIF-8 膜的成功制备. 经过硫化反应改性后,Zn-N 键、C-N 键和 C-H 键的特征峰消失,表明硫化反应后,ZIF-8 结构中的 Hmim 配体被硫化剂 TAA 分解所产生的硫离子所取代<sup>[22]</sup>. 进一步采用 XPS 表征了硫化前后膜表面元素的变化,如图 6(b)和 6(c)所示,ZnS 膜的全谱图中出现了 S 2p 峰,ZnS



中  $S^{2-}$  的结合能为 161.48 和 162.58 eV. 此外,在硫化过程中产生  $S^{6-}$  中间体,其结合能为 168.38 和 169.58 eV<sup>[23]</sup>. 表 1 比较了硫化前后的膜中元素含量的变化,相对于 ZIF-8 膜,硫化后 S 元素含量从 0% 增加到 11.62%,进一步证明了 ZIF-8 膜被成功硫化.



(a) 前驱体浓度;(b) 前驱体摩尔比;(c) 反应温度

图 5 不同制备条件下 ZIF-8 复合膜表面的 XRD 表征

Fig. 5 XRD results of the ZIF-8 composite membrane prepared with different preparation conditions

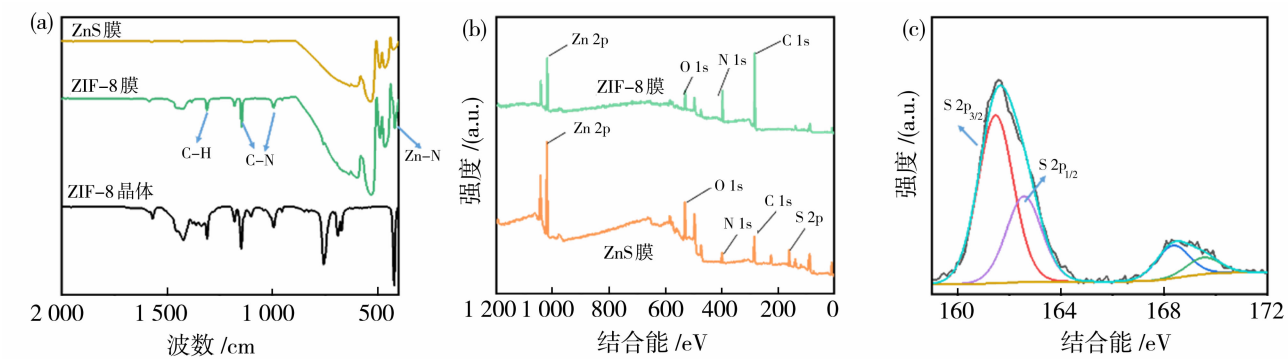


图 6 ZIF-8 和 ZnS 膜的(a)FT-IR 图和(b)XPS 全谱图以及(c)ZnS 复合膜 S 2p 的高分辨率 XPS 谱图

Fig. 6 (a) FTIR spectra, (b) XPS spectra of ZIF-8 and ZnS membrane and (c) high-resolution S 2p XPS spectra of ZnS membrane.

表 1 通过 XPS 分析 ZIF-8 膜和 ZnS 膜中原子比

Table 1 Atomic ratio of ZIF-8 membrane and ZnS membrane through XPS analysis					
膜	C/%	O/%	N/%	Zn/%	S/%
ZIF-8	68	8.15	17.39	6.19	0
ZnS	43.46	23.07	9.72	12.14	11.62

2.2 ZIF-8 复合膜的纳滤性能

通过 SEM 和 XRD 的表征可知制备条件对于膜结构和性质具有重要的影响,从而影响复合膜的分离性能. 本研究分别考察了前驱体摩尔比、浓度以及反应时间对于 ZIF-8 复合膜纳滤性能的影响. 如图 7(a)所示,随着  $Zn(NO_3)_2$  与 Hmim 摩尔比的增加,ZIF-8 复合膜对四环素的截留率从 93.8% 增加到 99.4%. 这主要是由于在低摩尔比时,膜表面主要由棒状的 ZIF-L 构成(图 4),其传质通道较为曲折,传质阻力较大,此外 ZIF-L 膜的表面粗糙度更

大,因此在分离过程中更容易形成膜污染<sup>[24]</sup>,从而导致 ZIF-L 膜的通量较低. 当  $Zn(NO_3)_2$  与 Hmim 的摩尔比增加到 1:4 以后,膜表面主要由交错共生的 ZIF-8 构成,形成了致密的分离层,提高了对四环素的截留率. 随后考察了不同前驱体浓度对 ZIF-8 复合膜纳滤性能的影响[图 7(b)],随着  $Zn^{2+}$  浓度增加,ZIF-8 复合膜对四环素的截留率从 87.0% 提高到 99.3%,通量从 384.7 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa)降低到 203.5 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa). 这是由于随着前驱体浓度的增加,支撑体近表面处分离层中的非选择性缺陷逐渐减少,当  $Zn^{2+}$  浓度为 0.2 mol/L 时,形成了致密的 ZIF-8 分离层. 之后,随着  $Zn^{2+}$  浓度的进一步增加,分离层的厚度随之增加,传质阻力变大,因此通量进一步降低. 反应温度对于晶体的生长至关重要,本研究考察了不同反应温度对于 ZIF-8 复合膜分离性能的影响. 如图 7(c)所示,随着反应温

度的增加, ZIF-8 复合膜对四环素的截留率从 82.4% 增加到 99.1%, 通量从  $318.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  下降到  $223.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ . 通过 XRD 结果可知, 较高的反应温度更有利于生成高结晶度的 ZIF-8 晶体, 从而形成致密的分离层, 提高膜的截留率.

将最佳条件下制备的 ZIF-8 复合膜用于不同药物和盐体系的分离. 如图 7(d) 所示, ZIF-8 复合

膜对于细胞色素 C 和四环素具有较高的截留率, 而对头孢氨苄和维生素 B12 的截留率较低. 这表明该复合膜对于大分子量的药物分子(细胞色素 C)具有较好的截留率, 而对于线性结构的分子(维生素 B12)和分子量较低的药物分子(头孢氨苄)截留率较低. 此外, 从结果中可知在对不同药物和 NaCl 的分离过程中, ZIF-8 复合膜对于 NaCl 的截留率均低于 20%, 展现出较好的药物脱盐性能.

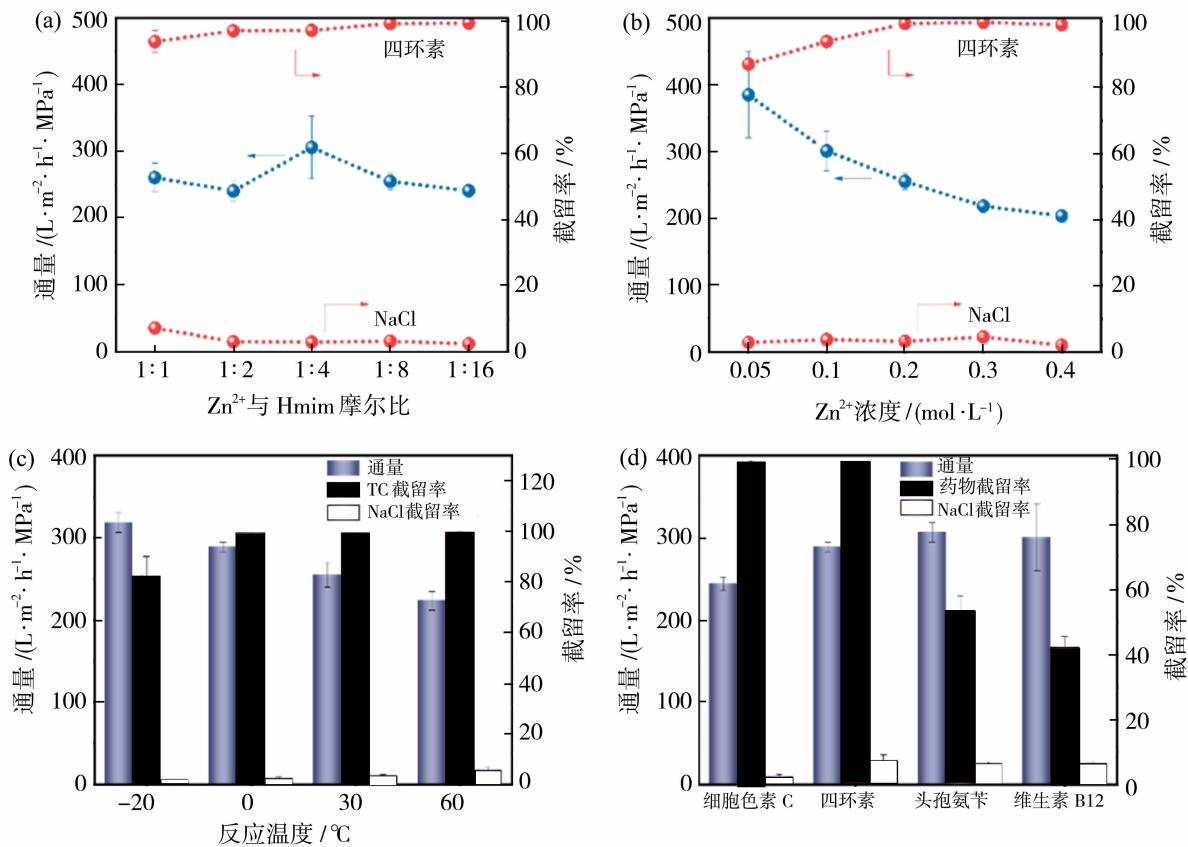


图 7 不同制备条件对 ZIF-8 复合膜分离性能的影响: (a) 前驱体摩尔比; (b)  $\text{Zn}^{2+}$  浓度; (c) 反应温度以及 (d) ZIF-8 复合膜对不同药物的脱盐性能

Fig. 7 The effects of preparation conditions on the separation performance of ZIF-8 composite membranes;

(a) mole ratio of precursor, (b) concentration of  $\text{Zn}^{2+}$ , (c) reaction temperature and (d) the pharmaceutical desalination performance of ZIF-8 composite membrane

### 2.3 ZnS 复合膜的纳滤性能

为了进一步提高复合膜的渗透性和稳定性, 对 ZIF-8 复合膜进行硫化处理使其转变为 ZnS 复合膜. 硫化改性不仅有效扩增了 ZIF-8 的孔径, 而且提高了在水体系中的运行稳定性. 图 8(a) 对比了基膜, ZIF-8 复合膜以及 ZnS 复合膜的四环素脱盐性能. 基膜具有较高的通量但是对四环素的截留率较低, 在其内部孔道中原位生长 ZIF-8 以后, ZIF-8 复合膜对四环素的截留率可达 99.1%, 通量为

$288.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , 经过硫化处理后, ZnS 复合膜的截留率没有明显变化, 而通量提高到  $335.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ . 这是由于硫化剂 TAA 释放的  $\text{S}^{2-}$  可与 ZIF-8 进行反应, 取代 ZIF-8 结构中的 Hmim, 生成粒径更小的 ZnS 颗粒, 增加了传质通道, 降低了传质阻力, 从而提高了渗透通量. 此外, 将硫化后的 ZnS 复合膜用于不同药物和盐的分离[图 8(b)], 相对于 ZIF-8 复合膜[图 7(d)], ZnS 复合膜对于不同药物分子的截留率基本保持不变, 通量均

有一定程度的提升,表明硫化处理后的复合膜具有更优异的渗透性.进一步评价了 ZnS 复合膜在药物脱盐过程中的稳定性,如图 9 所示,在 80 h 的运行

过程中,ZnS 复合膜对于四环素的截留率都在 95% 以上,对 NaCl 的截留率在 20% 以下,通量基本保持稳定,表明 ZnS 复合膜具有良好的稳定性.

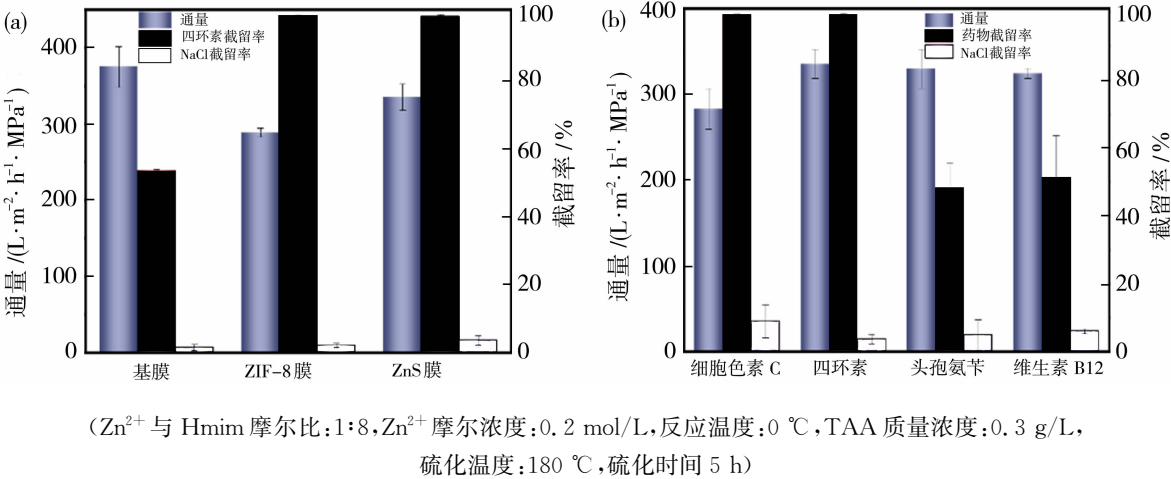


图 8 (a)不同分离膜的纳滤性能对比和(b)ZnS 复合膜的药物/盐分离性能

Fig. 8 (a) Nanofiltration performance of different membranes and (b) the pharmaceutical/salt separation performance of ZnS membrane

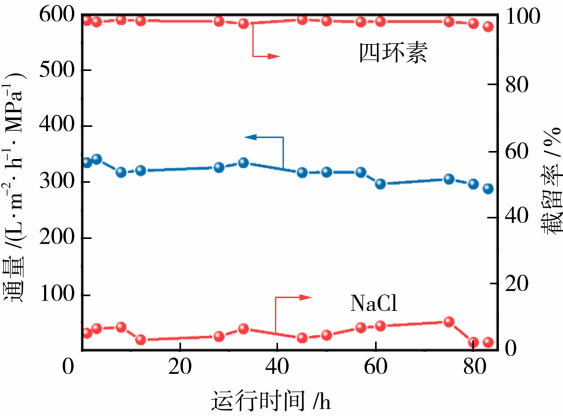


图 9 ZnS 复合膜的稳定性测试

Fig. 9 The stability of the ZnS composite membrane

3 结论

采用冷冻辅助-界面反应法成功在氧化铝基膜孔道内原位生长了 ZIF-8 颗粒形成 ZIF-8 复合膜,通过表面漂浮法控制扩散和反应区域,降低了 ZIF-8 层的厚度,进一步通过硫化改性将 ZIF-8 转变为 ZnS 颗粒,提高了复合膜的渗透性和稳定性.将制备的复合膜用于药物脱盐,考察了前驱体比例、浓度以及反应温度对膜结构和性能的影响.最优条件下制备的 ZIF-8 复合膜对四环素的截留率可达

99.1%,通量为 288.9  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ .硫化后形成的 ZnS 复合膜在保持良好选择性的同时可将通量进一步提高到 335.6  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,并在 80 h 运行时间内保持稳定,展现出了良好的药物脱盐应用前景.

参考文献:

[1] 吴麟华. 分离膜中的新成员——纳滤膜及其在制药工业中的应用[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(5): 11-15.  
[2] 张川,褚良银. 膜分离技术在抗生素提取中的应用[J]. 过滤与分离, 2014, 24(3): 20-24.  
[3] Sun Y, Zhong J, Lin Z, *et al.* Rigid twisted structured PA membranes for organic solvent nanofiltration via co-solvent assisted interfacial polymerization[J]. J Membr Sci, 2023, 666: 121179-121187.  
[4] Zhang X, Dong Y, Wang Q, *et al.* Structures and performance of alcohol activated thin film composite polyamide (TFC-PA) nanofiltration (NF) membranes prepared with and without Co(II) modulation[J]. Desalination, 2023, 548: 116242.  
[5] Alduraiei F, Manchanda P, Pulido B, *et al.* Fluorinated thin-film composite membranes for nonpolar organic solvent nanofiltration[J]. Sep Purif Technol, 2021, 279: 119777.  
[6] Li C, Hu D, Liu L, *et al.* Positively charged loose nanofiltration membranes prepared by a green ionic cross-link method[J]. J Membr Sci, 2022, 57(4): 3067

- 3082.
- [7] Kamp J, Emonds S, Borowec J, *et al.* On the organic solvent free preparation of ultrafiltration and nanofiltration membranes using polyelectrolyte complexation in an all aqueous phase inversion process[J]. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118632.
- [8] Ni H, Wang N, Yang Y, *et al.* Positively-charged nanofiltration membrane constructed by polyethylenimine/layered double hydroxide for  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$  separation [J]. *Desalination*, 2023, 548: 116256—116266.
- [9] Kang X, Cheng Y, Wen Y, *et al.* Bio-inspired co-deposited preparation of GO composite loose nanofiltration membrane for dye contaminated wastewater sustainable treatment [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 400: 123121.
- [10] Zhang K J M. The preparation of high-performance and stable MXene nanofiltration membranes with MXene embedded in the organic phase[J]. *Membranes* 2022, 12(1): 2.
- [11] Xue Q, Zhang K. MXene nanocomposite nanofiltration membrane for low carbon and long-lasting desalination [J]. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119808.
- [12] Yang F, Sadam H, Zhang Y, *et al.* A de novo sacrificial-MOF strategy to construct enhanced-flux nanofiltration membranes for efficient dye removal [J]. *Chem Eng Sci*, 2020, 225: 115845.
- [13] Banjerdteerakul K, Peng H, Li K. COF-based nanofiltration membrane for effective treatment of wastewater containing pharmaceutical residues[J]. *J Membr Sci*, 2023, 681: 121780.
- [14] Han S Q, You W H, Lyu S H, *et al.* Ionic liquid modified COF nanosheet interlayered polyamide membranes for elevated nanofiltration performance[J]. *Desalination*, 2023, 548: 116300.
- [15] Banjerdteerakul K, Peng H, Li K. COF-based nanofiltration membrane for effective treatment of wastewater containing pharmaceutical residues[J]. *J Membr Sci*, 2023, 681: 121780.
- [16] Kadhon M, Deng B. Metal-organic frameworks (MOFs) in water filtration membranes for desalination and other applications[J]. *Appl Mater Today*, 2018, 11: 219—230.
- [17] 杜海洋, 张文娟, 温 书. 基于金属有机骨架(MOFs)的纳滤膜制备研究现状[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(2): 154—162.
- [18] Ma K, Wang N, Wang C, *et al.* Freezing assisted in situ growth of nano-confined ZIF-8 composite membrane for dye removal from water[J]. *J Membr Sci*, 2021, 632: 119352.
- [19] Sun H, Wang N, Li X, *et al.* Fabrication of MOF derivatives composite membrane via in-situ sulfurization for dye/salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 645: 120211.
- [20] Qi C, Li J, Shi Y, *et al.* ZIF-8 penetrating composite membrane for ion sieving [J]. *J Solid State Chem*, 2022, 313: 123281.
- [21] Jiang Z, Sun H, Qin Z, *et al.* Synthesis of novel ZnS nanocages utilizing ZIF-8 polyhedral template [J]. *Chem. Commun*, 2012, 48(30): 3620—3622.
- [22] He Y, Fu Q, Li X, *et al.* ZIF-8-derived photocatalyst membrane for water decontamination: From static adsorption-degradation to dynamic flow removal[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 824: 153865.
- [23] Li J, Yan D, Zhang X, *et al.* ZnS nanoparticles decorated on nitrogen-doped porous carbon polyhedra: A promising anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(38): 20428—20438.
- [24] Woo S H, Min B R, Lee J S. Change of surface morphology, permeate flux, surface roughness and water contact angle for membranes with similar physico-chemical characteristics (except surface roughness) during microfiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 187: 274—284.

## Preparation of ZIF-8 derivative composite membrane by freezing assisted-interface reaction method and its pharmaceutical desalination performance

WANG Chengcheng, SUN Hao, WANG Naixin, JI Shulan, AN Quanfu

(Faculty of Environment and Life Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

**Abstract:** The nanofiltration membrane separation technology has great potential for application in the field



of pharmaceutical desalination. The development of new membrane materials with high performance has a great challenge. In this study, a ZIF-8 separation layer was prepared on alumina substrate using a freezing assisted-interface reaction method. Subsequently, the ZIF-8 derivatives (ZnS) were formed through sulfurization treatment to improve the permeability and stability of the nanofiltration membrane. The structure and morphology of ZIF-8 and its derivative composite membranes were characterized by SEM, EDS, XRD, FTIR, and AFM. The obtained ZIF-8 and its derivative composite membranes were used for pharmaceutical desalination. The effects of precursor molar ratio, concentration, and reaction temperature on nanofiltration performance were investigated. With the optimal conditions, the ZnS nanofiltration membrane exhibited a rejection rate of 99.1% for tetracycline, less than 10% for NaCl, and a flux of 335.6 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa), demonstrating good pharmaceutical desalination performance and stability.

**Key words:** freezing assistance; in situ growth; nanofiltration membrane; ZIF-8; pharmaceutical desalination

## “第八届全国医用膜及应用研讨会”在杭州成功召开

2024 年 5 月 9 日至 11 日,由中国膜工业协会、杭州科百特过滤器材有限公司主办,《膜科学与技术》编辑部、中国膜工业协会医药生物膜技术专业委员会承办、生物药制备与递送重点实验室(中国科学院)、膜与水处理技术教育部工程研究中心(浙江大学)、浙江省膜分离与水处理协同创新中心(浙江工业大学)协办的“第八届全国医用膜及应用研讨会”在杭州成功召开。

来自全国膜行业与医药行业的高校、科研院所、医院及企业 130 多家单位的知名专家学者、领导与工程技术人员近 300 人齐聚杭州,交流膜技术在医药行业最新技术及发展趋势,助力中国医药医疗产业的高质量发展。

浙江大学朱宝库教授主持了开幕式,膜界泰斗高从堦院士、中国膜工业协会郑根江理事长、杭州科百特过滤器材有限公司张竹荣总经理先后致辞。

开幕式之后,会议进入到报告会环节。《膜科学与技术》编委南京工业大学金万勤教授,华东理工大学许振良教授,中国科学院宁波材料所刘富研究员,中国科学院过程工程研究所罗建泉研究员,中国科学院长春应用化学研究所张所波研究员,广州百奥格林生物科技有限公司郭立玮教授担任会议主席。

本次会议非常荣幸地邀请到了中国科学院马光辉院士,她分享了题为“新型膜过程推动生物制药耗材和药物递送系统的新发展”的大会报告,马院士团队采用膜过程发展了粒径均一颗粒的新型制备技术,包括直接膜乳化法和快速膜乳化法,实现了粒径在 0.1~百微米之间的粒径均可控制造,解决了传统制备过程的难题。与会代表高度的关注,反响热烈。

其它的大会报告,就医用膜的基本技术及应用、人工脏器,生物医学脏器、疫苗、中药及生物制药分离等方面,一共安排 36 场报告,内容涉及 PP、PVDF、PES、石墨烯、PTFE、分子筛、陶瓷膜等医用膜材料;涉及微滤、超滤、气体分离膜、纳滤、电渗析、膜催化等医用膜过程;涉及中药提取、生物乙醇制备、药物纯化、抗生素浓缩、血液透析、人工肺等应用领域;也有 3 篇文章就产业进展、战略发展提出观点与建议。本次医用膜会贯通了膜产业的上、下游完整的产业链,内容充实、观念创新、互补性强,充分展现了我国膜在医药应用领域先进的技术成果,体现了中国膜科技工作者高水平的科技能力。

会议还安排了 10 家企业及 5 个墙报的展览与展示。会议间隙,与会代表纷纷在企业展台及墙报展示区驻足,并进行了热烈的探讨,气氛活跃。

报告会之后,部分与会代表参观了浙江泰林生命科学有限公司的企业展厅产品区、研发中心、微生物实验中心及生产车间。代表们对公司生物技术、精准医疗、制药工程、食品安全、新材料等前沿领域的多元化布局和技术突破给予了充分肯定和赞扬。

本次大会得到了杭州科百特过滤器材有限公司及江苏洁瑞特膜技术有限公司的大力支持。

通过本次会议,搭建了膜与医用产业与学术的双向交流与合作的平台,与会人员积极响应国家大健康发展的号召,鼓舞人心的技术进步也激发了大家解决卡脖子问题的信心,最后,会议在意犹未尽的气氛中圆满结束。

(《膜科学与技术》编辑部)