

超薄纳米复合膜在脱盐中的进展研究

欧昌进, 吴雨薇, 倪家豪, 高童庆, 袁素涓, 秦娟, 石健*, 廖志鹏*

南通大学化学化工学院, 南通智能与新能源材料及器件重点实验室, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月10日; 录用日期: 2023年11月3日; 发布日期: 2023年11月14日

摘要

聚酰胺基反渗透、纳滤和正渗透超薄复合膜已广泛应用于含盐水体如海水和苦咸水的处理中。通过将功能性纳米材料作为填料引入复合膜聚酰胺(PA)选择层制备超薄纳米复合(TFN)膜, 能够显著提高膜的本征分离性能。从本质上而言, TFN膜的性能主要取决于纳米填料的组成和结构。目前, 随着纳米科学的飞速发展, 各种功能性纳米材料应运而生且已被作为填料引入复合膜的PA选择层。本文综述了近年来TFN膜在脱盐领域的研究进展, 分析梳理了纳米填料的组成和结构, 并研究了其对复合膜结构和脱盐性能的影响。在此基础上, 归纳了目前TFN膜中存在的主要问题, 并为TFN膜未来潜在的发展方向提出了建议。

关键词

超薄纳米复合膜, 脱盐, 纳米填料, 结构, 组成

Progresses of Thin Film Nanocomposite Membranes for Desalination

Changjin Ou, Yuwei Wu, Jiahao Ni, Tongqing Gao, Sujuan Yuan, Juan Qin, Jian Shi*, Zhipeng Liao*

Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 10th, 2023; accepted: Nov. 3rd, 2023; published: Nov. 14th, 2023

Abstract

Polyamide-based thin film composite membranes of reverse osmosis, nanofiltration and forward osmosis membranes have been widely used for salty water desalination such as sea water and

*通讯作者。

文章引用: 欧昌进, 吴雨薇, 倪家豪, 高童庆, 袁素涓, 秦娟, 石健, 廖志鹏. 超薄纳米复合膜在脱盐中的进展研究[J]. 物理化学进展, 2023, 12(4): 254-268. DOI: 10.12677/japc.2023.124027

brackish water. Through the introduction of functionalized nanomaterials as nanofillers into the polyamide layer to prepare thin film nanocomposite (TFN) membranes, the corresponding intrinsic separation performances would be significantly enhanced. Fundamentally, the separation performance of TFN membrane is determined by the composition and structure of nanofillers. To date, with the development of nanoscience, diverse versatile nanomaterials were emerged and were used as nanofillers into the polyamide selective layer. In this review, the progresses of TFN membranes in the realm of desalination were presented, based on the composition and structure of nanofillers. Besides, the influences of nanofillers on the membrane structures and desalination performances were discussed. In addition, the main challenges of different types of TFN membranes were summarized. Finally, the suggestions of the potential developments of TFN membranes in the future were provided.

Keywords

Thin Film Nanocomposite Membrane, Desalination, Nanofiller, Structure, Composition

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

淡水是人类生存和社会发展必不可少的重要自然资源。随着工农业的迅猛发展和全球人口的快速增加,水环境污染和淡水资源紧缺已经成为全世界急需解决的问题[1]。据了解,全球有一百多个国家缺水,约有 34.2 亿人面临着缺水的困境。因此,迫切需要一种高效、经济的新型水处理及资源化技术来面对水危机。近年来,膜法水处理技术受到越来越多的关注[2]。然而,传统的膜技术存在一些问题,如渗透通量低、选择性低和易受污染等。随着纳米技术的蓬勃发展,研究人员发现可以通过将纳米填料通过界面聚合(IP)的方式加入到聚酰胺层(PA)中制备出超薄纳米复合(TFN)膜[3]。由于纳米材料的介入,TFN 膜选择层的亲水性、电荷性、致密性、粗糙度及厚度等特性都有所改善,使得 TFN 膜的渗透选择性与耐污染性相较于常规膜都有较大的提升。此外,引入的功能性纳米材料还能够赋予 TFN 膜更强的抗氧化性[4]、更稳定的结构[5]及更长的使用寿命等优点,这能够大幅提高膜的分离效率,被视为未来脱盐膜技术的重要发展方向。

近年来,商用超薄复合(TFC)膜在海水淡化、水处理、食品和制药行业有了巨大的发展[6]。尽管如此,TFC 膜仍有一些不容忽视的局限性。其中,最主要缺点之一是其对氯的抵抗力低[7]。氯是重要的污水消毒和预处理步骤,这就导致会有大量的氯存在于水中。PA 层中存在的主要基团受到氯的影响,就会增加膜的疏水性且改变膜的表面结构特性,从而导致水通量和盐截留率的降低。除了氯的影响外,TFC 膜在长期使用过程中也极易被微生物或有机物污染[8],膜的性能也会因此下降或恶化。此外,高温和干燥还会导致膜的水通道被破坏、塌缩[9]。这些问题都会对 TFC 膜的脱盐效率产生影响。

TFN 膜是由 TFC 膜演变而来,通过 IP 将纳米材料作为填料加入到 PA 层中制备 TFN 膜,以克服 TFC 膜通量与截留之间的平衡关系。例如:加入金属类纳米填料可以使得膜的抗菌性得到提高,从而减小水中微生物和细菌对于膜脱盐效率的影响[4];加入纳米碳管或者石墨烯等纳米填料可以使得膜的结构更加稳定,提高膜的稳定性和使用寿命[10][11];加入二氧化硅等纳米填料可以使得膜表面具有更好的润湿性和更强的负电荷,从而提高了分离性能[12]。

2. 超薄纳米复合膜

在膜法水处理中,最初多采用在超滤多孔支撑层上由 1,3-苯二胺(MPD)与 1,3,5-苯三甲酰氯(TMC)单体通过界面聚合(IP)反应生成 PA 活性层来构建 TFC 膜[13]。TFN 膜的概念是 Hoek [3]等第一次提出,通过 IP 反应将沸石纳米颗粒嵌入 PA 层中。研究表明,带电荷的多孔沸石在反渗透工艺中对水的通量和对 NaCl 的截留有积极作用。随着纳米技术的不断发展,研究人员成功在 PA 层中引入了多种纳米材料,如金属有机骨架(MOF)、碳纳米管(CNTs)、石墨烯基(GO)纳米材料、纳米金属以及金属氧化物纳米材料等,制备出了多种高效 TFN 膜,并且研究了不同纳米材料对 TFN 膜性能的影响及机理。

多项研究表明纳米材料的组成以及结构对 TFN 膜的水通量以及盐截留率的提高起着重要作用[14]。一般而言,单一的纳米填料都存在着些许不可忽视的缺陷,例如:无机纳米填料容易发生自聚集现象,并且与 PA 层的相容性较差[15];水中存在的细菌和微生物也会蚕食、破坏有机纳米填料[16]。相较于单一的有机或者无机纳米填料而言,复合纳米填料更具优势。可以通过不同纳米填料组分间的相互影响、相互作用,促进复合纳米填料中不同组分的功能以及优势协同,使得所制备膜的性能更加优良[17]。

目前,TFN 膜在脱盐、污水处理和水资源回收等领域已经得到了广泛应用。例如,基于 TFN 膜的正渗透和反渗透技术已经成为海水淡化的主要手段之一。在污水处理领域,由于其高通量和高截留效率,TFN 膜相较于传统的 TFC 膜更具有优势。总之,TFN 膜作为一种新型的高性能膜,在脱盐领域有着广泛的应用。随着对纳米填料的不断深入研究,TFN 膜的结构与分离特性与水通量、盐截留率、抗污染性能以及抗氧化性将能够实现进一步地提升[18]。

在研究过程中,研究人员发现纳米填料的组成与结构对 TFN 膜的结构和性能的影响十分重要[19]。在纳米填料的组成方面,可大致将纳米填料分为无机、有机和复合三种。

2.1. 纳米填料的组成

2.1.1. 无机纳米填料

无机纳米材料具有良好的化学稳定性耐腐蚀性及较高的机械强度,可在高温等苛刻环境中长期使用等优点,使其在脱盐领域具有广阔的应用前景。因此,无机纳米材料是 TFN 膜发展初期十分常用的纳米填料。基于以上优点,无机纳米材料在 TFN 膜中的应用十分广泛。根据材料性质的不同,可以分为金属/金属氧化物类、硅类和碳类等。

金属类无机纳米材料如 Ag 具有很好的抗菌性[20]和抗氧化性[21]。将其通过 IP 过程加入到 PA 层中,可以提高膜的稳定性[22]和耐用性。金属纳米颗粒改性的 PA 膜虽然可以提升耐生物污染的性能,但其本征的杀菌机理和长期稳定性仍然值得研究者进行长期研究。

金属氧化物类无机纳米材料如 Al_2O_3 、ZnO 等具有良好的亲水性。研究人员 ZnO 纳米填料,如纳米棒(R-ZnO)、纳米花(F-ZnO)和纳米球(S-ZnO)引入至 PA 层中制备了 TFN 膜[23]。随着 ZnO 负载量的增加,TFN 膜水通量急剧增加。这是由于 ZnO 具有较高的亲水性,使得膜表面亲水性更强所致。另一方面,ZnO 的引入影响了聚合过程中胺基与酰氯基团的反应过程,从而优化了膜 PA 选择层的结构。在三种纳米结构中,S-ZnO 的表面积最大,尺寸较小。相比于其他两种纳米 ZnO,加入 S-ZnO 的 TFN 膜具有最高的水通量和良好的盐截留率。S-ZnO/0.02 TFN 膜的水通量可以达到 $23.8 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$,盐截留率可达 97%;此外,以合适负载量的 TiO_2 为纳米填料可以增强 PA 层或 PSf 基体表面的孔隙率和膜表面的亲水性[24],并促使膜孔隙度提高至 70%。最终,改性 TFN 膜的水通量高达 $34.3 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$,盐截留率仍保持在 95.6%。然而,当 TiO_2 负载量超过 1.5 wt%时,由于 TiO_2 在衬底表面的团聚,导致了水通量和盐截留率的降低[25]。

在金属氧化物填充制备 TFN 膜的研究中,大多数纳米填料具有低成本、低毒性的优势,且金属氧化物纳米颗粒的亲水特性会增加膜对水的亲合力,从而能够提升膜的渗透性能。同时,所制备的 TFN 膜还

能保持对溶质的截留性能几乎与空白膜一致。尽管如此,金属氧化物纳米材料填充混合基质膜的制备,仍然存在难以精确且批量合成,以及难以确保纳米颗粒能够在单体溶液中稳定分散这两大难题。

硅类无机纳米材料是 TFN 膜发展初期最经典的纳米填料。首个 TFN 膜即通过将硅基无机 NaA 沸石纳米材料作为纳米填料分散到有机相中制备而得[3]。该类二氧化硅基纳米填料的超亲水性和负电荷特性使 TFN 膜表面的负电荷得到增强并且提高了膜的亲水性,从而提高了水的通量以及盐分离性能。Dong [26]等人发现将纳米 LTA 沸石界面聚合到 TFN RO 膜中表现出了良好的效果。由于 LTA 富含硅、铝元素,并且具有大量且密集的三维窄孔,是一种超亲水多孔分子筛。相较于碳纳米管等一维纳米填料, LTA 嵌入膜结构要简单得多。加入 LTA 不仅能够使得 TFN 膜表面更加亲水,而且得益于 LTA 独特的三维孔隙结构,沸石在聚合物中的分布状态对水分子的过膜传输没有任何影响。与商用 TFC 膜相比,掺入 LTA 纳米颗粒的 TFN 膜具有更高的水通量以及略微提高的盐截留率。

J. M. Tharayil [27]等人将 SiO₂ 纳米材料加入到聚醚砜层中,制备出了 SiNPs-TFN 正渗透(FO)膜。由于二氧化硅纳米材料的加入,使得膜表面的亲水性和浸润性更强。同时,在加入二氧化硅之后,膜的结构参数减小, S 值仅为 0.362,要小于 TFC 膜的 0.431,这就在一定程度上抑制了浓度极化效应。新型 TFN 膜的水通量在 AL-DS 模式下增加了(3.1 ± 0.21) L/m²·h,达到了 23.93 L/m²·h,盐截留率相较于对照组 TFC 膜的 82% 提高到 91%。这表明 SiO₂ 的引入使得新型 TFN 膜表现出更高的纯水渗透性和盐截留率。

相较于金属氧化物而言,无机硅基纳米材料更为环境友好。同时,硅基纳米材料具有与金属氧化物媲美的亲水性以及更强的电荷性。更重要的是,硅基纳米材料如分子筛类的多孔性能够有效缩短水的传质阻力,从而进一步提高 TFN 膜的渗透性。具有多孔特性的除了硅基纳米材料,还有另一大类即碳基纳米材料。

碳基无机纳米材料是制备 TFN 膜的常用材料。其中,氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNTs)最为常见[28] [29] [30]。由于具有丰富的化学基团和良好的机械强度,相对较低的氧化石墨烯负载就能够实现膜性能的显著提升。除此之外,碳纳米管还具有抗菌[31]、抗氧化性[32]等优点。值得注意的是,在以往的报道中,以 CNTs 为纳米填料制备出的反渗透膜往往存在截盐率差的劣势,严重影响了复合膜的大规模应用。通过对 CNTs 进行复合或者改性等策略,可以实现膜渗透量与截留率的协同提升,是 CNTs 制备 TFN 膜后续的研究重点。

Aysa Güvensoy-Morkoyun [33]等人发现 CNTs 界面聚合到 PA 层中可能会导致 PA 层的交联度发生变化,从而影响膜的分离选择性。除此之外, CNTs 在 PA 层中的分布是否均匀以及排列情况对于膜的性能也有着一定的影响。Aysa 等通过对商用 CNTs 进行预处理并将 CNTs 均匀对齐分布于 PA 层中,考察碳纳米管负载对膜形态、化学结构和分离性能的影响,系统地优化了碳纳米管负载。以此为基础,研发出的新型 TFN 膜对 NaCl 的盐截留率可达到 98.2%。

氧化石墨烯(GO)纳米片由于存在多个含氧官能团,如羟基、环氧基和羧基等,因而具有优异的亲水性[29]。由于 GO 亲水基团的存在,尽管 TFN-GO 膜的 PA 层比 TFC 膜厚,但 PA 基质中亲水氧化石墨烯的存在提供了额外的水运输通道,从而提高了水的通量,其对硫酸盐的截留率可以达到 95% 以上。然而,TFN-GO 膜对 NaCl 的去除率仅为 26%。TFN 膜对 NaCl 较低的截留率可能是由于 GO 纳米片在 PA 层中形成了纳米孔,使得离子能够快速通过所致。TFN 膜对 NaCl 的去除率虽然较低,但这一特性实际上有利于含盐纺织废水的处理,因为低单价盐的去除率可以保证含盐渗透液在染色工艺中的重复利用[11]。

总体而言,无机纳米填料作为一种传统的纳米材料,其最早被用于制备 TFN 膜。相关研究表明,无机纳米填料能够有效改善 TFN 膜的亲水性,这对提升膜的渗透性至关重要。然而,由于无机纳米填料与聚合物膜存在相容性差异,导致两者之间会出现非选择性的界面缺陷,从而影响 TFN 膜对盐离子的去除效果。基于此,利用有机纳米填料制备 TFN 膜以改善其性能更具有研究和应用前景。

2.1.2. 有机纳米填料

由于无机纳米填料容易团聚,并且与 PA 层的相容性较差,长期使用会导致水通量和盐截留率下降,容易从膜上脱落[34]。相较于无机纳米填料,有机纳米填料的有机性质和官能团使其与 PA 层具有更好的相容性,这有利于提高 TFN 膜的分离性能,使得膜在长期使用中更具优势。其中,晶体共价有机框架(COFs)[35]、有机纳米球(OSs)[36]、多孔有机聚合物(POPs)[37]等有机化合物是较为常用的有机纳米填料。这些有机纳米填料的有机组成和丰富的表面活性基团保证了在选择层中良好的分散,并保证了其与膜基体良好的相容性和膜的运行稳定性。

共价有机框架(COFs)由于在沿着分子结构的方向有高度有序的孔道结构,因此能够分离特定大小和形状分子[38]。另外,离子通常具有高电荷密度和高离解能力,容易与孔道表面的有机官能团产生静电相互作用、络合作用,而 COFs 中存在的丰富活性基团也是影响离子传输的重要因素。Xu [38]等人通过剥离 COFs 形成多层甚至单层的共价有机纳米片(CONs),并利用其制备出一种新型 TFN 膜。相较于寻常的 COFs-TFN 膜,新型的 CONs-TFN 膜的水盐分离性能十分优异,对于 NaCl 的去除率可达到 97.7%。同时,CONs-TFN 膜的水通量能够提高 3 倍以上。

多孔有机聚合物(POPs)是通过共价键构建的一种新型高交联有机纳米材料。POPs 由于具有无定形的结构,相比于晶态的 COFs 更为灵活。Hongyong Zhao [39]等人通过界面聚合制备了与具有相反表面电荷的 Janus 多孔中空纳米颗粒共价结合的 TFN 膜,并探究了 Janus 多孔中空纳米颗粒对 TFN 膜性能的影响,包括表面亲水性、表面电荷、表面粗糙度、透水性、脱盐率和抗污染性能。结果表明,Janus 多孔中空纳米粒子的加入显著提高了 TFN 膜的分离性能。随着 Janus 纳米粒子负载量的增加,TFN 膜的亲水性和表面电荷增加,粗糙度也有所增大。TFN 膜的水通量在 0.5 MPa 下达到了 96.8 L/(m²·h),与对照 TFC 膜相比增加了一倍多。这主要是由于 Janus 纳米粒子的中空结构提供了额外的水通道所致。同时,由于双电荷 Janus 纳米粒子对阳离子和阴离子的同步排斥能力,TFN 膜对 Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 的盐截留率都大于 97%,对 NaCl 的截留率从 49.7% 增加到了 55.9%。

Ren [40]等人通过 IP 技术将邻羟基多孔有机聚合物(o-POP)作为纳米填料引入到 TFN 膜中。富含羟基的 o-POP 通过静电吸引和氢键的强大相互作用,限制了水相单体向有机边界的扩散速率,并增加了水相的粘度,导致膜表面形成规则皱褶的环状表面,进而使得膜表面平均孔径尺寸略有增加。这种更大孔径的表面具有丰富的气泡、管状或环状管状结构,有利于提高水通过膜的输送能力。其中,含有 0.02 wt% o-POP 的 TFN 膜水通量能够达到 29.9 L/(m²·h·bar),是商业纳滤(NF)膜水通量的三倍,同时对 Na₂SO₄ 的截留率达到了 97.5%。

近年来,一些柔性有机纳米材料被设计出并被用作纳米填料来制备 TFN 膜[41] [42]。Liao [43]等人利用甲醛、间苯二酚和正硅酸乙酯(TEOS)等材料通过改进的 Stöber 方法合成制备出了一种间苯二酚-甲醛纳米碗(RFB)纳米材料。RFB 纳米材料具有碗状不对称凹腔结构,因而具有着更高的比表面积。此外,RFB 的凹腔还可以减小流动阻力,缩短水分子通道。与此同时,RFB 表面存在的胺基和羟基能够与有机相单体 TMC 之间产生化学交联,使得引入的 RFB 被 PA 聚合物紧紧包裹或粘附,进而促进 TFN 膜分离性能的稳定性。更重要的是,引入的 RFB 还改变了 TFN 膜的表面电荷和基团,从而增强了水通量以及盐截留率。基于以上优点,加入 RFB 纳米填料能够显著提高 TFN 膜的纳滤性能。当 RFB 浓度为 0.12 wt% 时,在 6 bar 条件下,TFN 膜对 Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 溶液的水通量对照原始 TFC 膜增加了约 150%,对 Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 的截留率分别为 95.77 ± 0.29%, 91.23 ± 1.06%, 对 MgCl₂ 溶液的截留率为 25.98 ± 0.45%, 比对照 TFC 膜提高了 4.63%。微孔有机纳米管(MONs)由于其高孔隙率、可调控的化学功能和良好的聚合物亲和性,在膜分离领域具有广阔的研究前景。Han [44]等人利用共价有机框架衍生的 MONs 通过 IP 设计了一种新型 TFN 纳滤膜。将高孔互穿的 MONs 引入 TFN 膜基体中,膜选择层的微孔隙度增强且厚度减小。

同时, MONs 还促使膜表面的选择层形成了一种图灵结构, 这增加了膜表面的有效分离位点, 有利于 TFN 膜的分离性能的提高。

综上所述, 在纳米填料的组成方面, 需要考虑纳米填料与 TFN 膜选择层的整体相容性, 以实现 TFN 膜的高渗透选择性和长期分离过程中的稳定性。从这个角度来看, 有机纳米填料或含有有机段或化学基团的纳米填料更为有利, 因为它们能够避免传统无机纳米填料和聚合物膜基体之间界面缺陷的存在。

2.1.3. 复合纳米填料

相较于单一有机或是无机纳米材料而言, 复合纳米材料由于兼具不同组分的功能而更具优势。此外, 通过不同组分间的相互影响、相互作用, 还能够通过协同效应使得 TFN 膜的性能更加优异。例如: TiO_2 纳米颗粒因其良好的亲水性和稳定性能够显著提高 TFN 膜的分离性能。根据 Shafiq [24] 等人的研究, 通过向 TFN 膜中引入纳米 TiO_2 , 获得了高耐氯、高盐截留率且强抗菌活性的复合膜。然而, TiO_2 纳米填料仍存在许多不足, 如 TiO_2 纳米颗粒易团聚和分散性差, 这些问题在一定程度上限制了其 TFN 膜的性能。但是研究人员发现, 上述问题可以通过 TiO_2 与其他材料的耦合来解决。在众多材料中, 碳基材料被认为是最合适与 TiO_2 耦合的纳米材料之一。近来的研究表明碳量子点(CDs)具有良好的分散性、亲水性、存在丰富的官能团且易于制造等优点。Vahid Vatanpour [45] 等人制备了一种 TiO_2/CDs 复合纳米材料, 并利用其作为填料制备了 TFN 膜。由于 TiO_2/CDs 纳米复合材料的亲水特性, 其引入极大地改善了 TFN 膜的浸润性。此外, 由于 CDs 的存在, 减少了 TiO_2 纳米颗粒的团聚, 使纳米复合填料在膜选择层中分散性良好。通过 TiO_2 与 CDs 的协同作用, TFN 膜的水通量提高至 $59.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

金属有机框架(Metal Organic Frameworks, MOFs)是一种由金属离子配位与有机连接剂构成的复合纳米材料。Liao [46] 等人用单宁酸蚀刻固体 ZIF-8 得到表面具有丰富羟基的亲水空心纳米立方(HHNs), 再通过界面聚合法将 HHNs 引入 PA 层制备 TFN 膜。由于纳米填料的亲水性, 使得膜表面的润湿性得到提高。同时, HHNs 内部的空心结构也为水分子提供了更多的传输通道, 并通过缩短扩散距离来减小传质阻力。此外, HHNs 表面的羟基功能基团能够与 PA 聚合物之间形成稳定的化学键, 避免了纳米填料与聚合物膜之间非选择性界面缺陷的出现。分离性能测试结果表明, TFN-4H 膜对 Na_2SO_4 和 NaCl 溶液的水通量分别提高到了 19.4 ± 0.6 和 $(14.5 \pm 0.7) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, 几乎是 TFC 膜的 2 倍。同时, TFN-4H 膜对 Na_2SO_4 和 NaCl 的截留率分别高达 $95.2 \pm 1.4\%$ 和 $47.4 \pm 3.5\%$ 。这是因为 HHNs 带有负电荷, 加入到 PA 层后, TFN-4H 膜表面电荷密度提升, 增强了 PA 层与阴离子之间的静电斥力, 从而提高了盐离子的截留率。更重要的是, HHNs 的微孔结构能够实现离子的筛分作用, 这也有助于 TFN-4H 膜截留性能的提升。

综上所述, 基于纳米填料的特性, 当其引入 TFN 膜的 PA 层时会促进膜性能的提升(如表 1 所示)。从纳米填料的组成而言, 其与 PA 选择层之间良好的相容性是 TFN 膜的高渗透选择性和良分离稳定性的前提条件。基于此, 有机纳米填料或含有有机段或化学基团的复合纳米填料较传统无机纳米填料更具优势。有机纳米填料中的有机组分可以弱化聚合物和纳米填料之间的界面缺陷, 而复合纳米填料能够通过组分之间的相互协同进一步提高 TFN 膜的分离性能。

Table 1. The characteristics of commonly used nanofillers and their advantages to TFN membranes

表 1. 常用纳米填料的特征以及其对应 TFN 膜的优势

纳米填料	特征	对膜的积极影响	参考文献
纳米金属氧化物	亲水性强	水通量提高, 抗氧化性增强	[23] [24]
沸石/ SiO_2	亲水性强、带有负电荷	水通量提高, 选择分离性增强	[26]

Continued

氧化石墨烯(GO)	亲水性强, 带负电荷, 表面活性基团(羧基)丰富, 抗菌性强	水通量提高、抗氧化性、稳定性以及防污性增强	[11] [29]
碳纳米管(CNTs)	亲水性强、带有负电荷	水通量提高, 选择性和抗污性增强	[30] [33]
COF 纳米片	表面活性基团丰富, 有机相容性强	水通量提高, 选择分离性和稳定性增强	[35] [38]
改性 MOFs	亲水性强, 有机相容性强, 抗菌性强	水通量提高, 抗污性和选择分离性增强	[36]
HHNs	亲水性强, 带有负电荷且抗菌性强	水通量提高, 抗污性和选择分离性增强	[46]

2.2. 纳米填料的结构

除了纳米填料的组成, 其结构对 TFN 膜的性能也有较大影响。根据结构的差异, 纳米填料可分为零维、一维、二维和三维。

2.2.1. 零维纳米填料

零维纳米填料主要为超细纳米颗粒, 如碳量子点(GQDs)。其中, 作为一种极具吸引力的碳材料, GQDs 因其量子尺寸、良好的力学性能和化学稳定性等而在膜改性领域得到了广泛的关注[47]。

Ran [48]等人将 GQDs 界面聚合到了 PA 层中制备出了一种新型 TFN 膜。研究表明, GQDs 具有优异的亲水性、分散性以及表面丰富的活性基团, 使得制备的 TFN 膜分离效率得到极大的提升。与此同时, GQDs 优异的化学稳定性和丰富的亲水基团, 还促进了 TFN 膜抗污染能力、耐溶剂性和抗氧化性的改善。在最佳条件下, TFN-GQDs 膜的平均孔径在 1.21 nm~1.72 nm 范围内, 水通量可达 244.7 L/(m²·h·bar)。

对于 TFN 膜而言, 零维纳米填料所具备的超小尺寸能够有效规避常规纳米填料尺寸较大的问题, 从而保证了 TFN 膜的整体完整性和选择性。同时, 零维纳米填料由于其超细的尺寸, 能够均匀分散于水相, 这有利于最终均匀分散于 TFN 膜的聚酰胺层。因此, 零维的纳米填料对 TFN 膜性能的提升具有较大的促进作用。

2.2.2. 一维纳米填料

一维纳米填料是指在三维空间中有两维处于 0.1 nm~100 nm 之间的一种材料, 例如金属纳米线、纳米棒、纳米纤维和 CNTs 等。由于一维纳米填料的粒子尺寸进入纳米量级, 使其呈现出不同于其他材料的奇异特性, 如: 尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等, 这使得一维纳米材料在膜分离领域具有良好的研究前景[49]。

高岭土纳米管(HNTs)是一种天然的管状硅酸盐, 相较于其他纳米材料而言, HNTs 不仅廉价易得, 并且对环境十分友好。Farhad Asempour [50]等人通过将聚氨基胺(PAMAM)树状大分子负载于功能化高岭土纳米管(HNTs)上, 再通过 IP 过程加入到 PA 选择层中制备出了一种新型的 TFN-HNT 膜。研究表明, PAMAM 功能化 HNTs 中的胺和酰胺基团减少了氯对 PA 层的影响, 极大地提高了膜的耐氯性能和稳定性。除了 CNTs 和高岭土/硅藻土纳米管(HNTs)之外, 其他一维纳米填料, 例如钛酸盐纳米管(TNTs)因其中空的水输送通道、优异的亲水性、良好的稳定性和大孔径而被用作纳米填料。这类纳米材料与 CNTs 有着类似的结构, 将其引入至 PA 选择层中能够有效促进膜渗透性的提升。同时, 通过对其进行胺基、羧酸等官能团化处理, 可以有效解决其与 PA 基体相容性差的问题。

相比于零维的纳米填料, 一维的纳米填料具有更多可利用的特性。此外, 一维的纳米填料能够更有效地调控 PA 层的形成过程, 从而诱导 PA 层结构和表面特性的优化。然而, 在实际研究中, 一维纳米填

料的种类相对较少, 主要为无机的纳米材料。因此, 设计出更多的二维纳米材料是 TFN 膜发展的潜在方向之一。

2.2.3. 二维纳米填料

在用于制备 TFN 的众多纳米颗粒中, 二维纳米片如氧化石墨烯(GO)、二维共价有机框架(COF)、氮化硼(h-BN)、氮化碳(g-C₃N₄)、二硫化钼(MoS₂)和 MXenes 等纳米材料在改善 TFN 膜的性能和形状方面具有相当大的优势[51]。从结构上看, 二维纳米材料普遍都具有超高的比表面积。近年来, 研究人员发现将新型二维纳米材料应用到水处理中, 能够很好地净化水中的有机污染物、重金属离子和染料等有害物质。同时, 二维的层间结构还能够有效地实现盐分离, 因此, 二维纳米材料在脱盐领域也有一定的应用前景[52]。以 MoS₂ 为例, Bruggen [53]等人将 MoS₂ 添加到 PA 层中制备了一种新型的 TFN 膜。当 MoS₂ 添加量为 0.01 wt%时, 纯水通量为 6.2 L/(m²·h·bar), 相较于对照 TFC 膜提高了 1.2 倍。同时, 该 TFN 膜对 NaCl 的截留率为 98.6%, 也略高于空白 TFC 膜。

MXene 纳米片是一种新型二维纳米填料[54]。与 GO 相比, MXene 纳米片由于其刚性结构可以确保分离过程中稳定通道具有足够的强度, 因而更具有优势。此外, MXene 纳米片的直层通道不仅可以作为便捷的水传输通道, 还能够实现对分子进行精准筛分, 从而使膜获得优异的分性能。Wang [55]通过将二维 MXene Ti₃C₂T_x 纳米片通过 IP 加入到 PA 选择层中。由于 Ti₃C₂T_x 具有较好的扩散调节作用, 使得 TFN 膜的结构与性质都得到了较大的改善。在最优条件下, TFN 膜的水通量达到 2.53 L/(m²·h·bar), 同时, 对 NaCl 的盐截留率达到了 98.5%。此外, 相较于对照 TFC 膜, 制备的新型 TFN 膜还具有较强的抗污性和耐氯性。在经过 10,000 ppm 的耐氯测试后, 由于 MXene Ti₃C₂T_x 纳米片表面官能团与活性氯的相互作用, 有效地保护了 PA 基体不受氯攻击, 使得新型 TFN 膜仍然保持了 97.1%的高盐截留率。该研究说明了二维 MXene 纳米片能够非常有效地提高 TFN 膜在海水淡化实际应用中的综合性能[56]。

二维纳米填料具有片状的结构, 且通常具有优异的亲水性, 当其引入 PA 层中时可以有效改善膜的表面特性, 如亲水性、粗糙度甚至电荷特性等。此外, 相比于一维的纳米填料, 二维的纳米填料能够有效优化界面聚合的过程, 从而实现 PA 层的有效调控。更重要的是, 二维纳米填料的中间层可以作为有效的水通道来提高水的过膜传质速度, 这有利于渗透性能的提升。

2.2.4. 三维纳米填料

沸石是最为常见的三维纳米填料, 由于其具有优异的分分离吸附性能、高亲水性以及高孔密度而被广泛使用。Pinar Cay-Durgun [34]等人将 LTA 沸石纳米颗粒界面聚合到 PA 选择层中制备出 TFN 膜。研究发现, 当沸石负载为 0.15 wt%和 0.30 wt%时, TFN 膜的水渗透率分别为(4.7 ± 0.3) μm Pa·s 和(5.3 ± 0.5) μm Pa·s。与 TFC 膜相比, TFN 0.15 膜的水通量提高了 21%, TFN 0.30 膜的水通量提高了 43%。这些结果表明, TFN 膜的水通量随着沸石负载增加而增加。在盐截留率方面, TFN 0.30 膜的最大盐截留率为 97.9 ± 0.1%, 而 TFC 和 TFN 0.15 膜的盐截留率相近, 分别为 97.4 ± 0.3%和 97.2 ± 1.0%。

Tahereh Mombeini Salehi [57]等人研发出了一种全新的沸石纳米材料, 并将其引入 PA 选择层中。该沸石纳米填料的引入不仅增加了膜表面孔隙度, 将膜的结构参数从 0.78 mm 降至 0.48 mm, 同时也增强了膜的亲水性。所制备的 TFN 膜表现出同步提升的水通量与盐截留率。研究人员对该膜做了正渗透和反渗透测试, 并将 TFN 膜与常规 TFC 膜的性能进行了比较。结果显示, 这种新型 TFN 膜的水通量比对照 TFC 膜提高了 43%, 盐截留率为 94.7%。

三维的纳米填料具有较大的空间结构, 当其引入膜中时能够暴露于 TFN 膜的 PA 层表面, 这能够充分利用纳米填料的特性来改善膜的表面特性。此外, 常规的三维纳米填料通常为多孔的结构, 这能够提供 TFN 膜 PA 层更多的自由空间, 从而加速水分子在膜选择层中的传递速度, 进而提高膜的渗透性能。

2.2.5. 其他纳米填料

除了设计合成的纳米材料外,水通道蛋白(AQPs)和人工仿生膜近来引起了广泛地关注[58]。AQPs 不仅与 PA 基质具有优异的相容性,并且具有 6 个跨度的 α -螺旋和两个较短螺旋的连接,在 PA 层中能够形成额外的亲水纳米通道[59]。Tang [60]等首次通过 IP 将基于 AQP 的前脂质体引入 PA 层,所得 TFN 膜的盐截留率为 97%,水通量较对照 TFC 膜也有显著提高。尽管如此,部分 AQPs 的活性周期短、价格较高以及提取方法复杂等缺点限制了它们在水处理等领域的应用。相较而言,仿生水通道(AWCs)纳米材料更具优势,可以满足制造高通量和高盐截留率的理想仿生膜的目标。Chen [61]等人以溶酶磷脂(C18lyso 脂)和 D5A 脂为研究目标,将不同分子结构的 C18lyso 和 D5A 脂质体进行水化反应合成了 AWCs,并在 IP 过程中引入到 PA 层制备了新型的 TFN 膜。研究结果显示,TFN 的水通量较对照 TFC 膜提高了超过 50%。同时,TFN 膜对 NaCl 的盐截留率均达到 98.6%。在运行过程中,TFN 膜表现出优异的分选稳定性和良好的化学稳定性。

Aysa Güvensoy-Morkoyun [62]等人发现氨基酸天冬酰胺(Asn)通过氢键相互作用可以加强 AQPs 的快速水传导性能。因此,其合成了 Asn 功能化碳纳米管(CNT),并将其引入到 PA 层中。结果表明,f-CNT 的引入改变了 PA 层的交联度、厚度和亲水性,所制备的 PA 层更薄,亲水性也更强。相对于空白 TFC 膜,新型 TFN 膜的水通量提高了 25%,且盐截留率高于 98%。

综上所述,在不同维度纳米材料的比较中,相比于零维的纳米材料,一维的纳米管装材料和三维的多孔材料由于提供了更多的自由水通道而更有利于促进膜渗透性能的增加。而二维材料由于具有各向异性及水平堆叠取向、高比面积等优势,通过纳米片层间调控还可以实现分子层面的精准筛分。

3. 超薄纳米复合膜的应用

目前,用于脱盐的 TFN 膜主要分为纳滤(NF)膜、反渗透(RO)膜和正渗透(FO)膜三类。

3.1. 纳滤

纳滤膜广泛应用于盐水脱盐、废水回用和物料浓缩等领域。纳滤膜对溶质的截留主要依赖于膜的孔道效应和 Donnan 效应。因此,通过 IP 引入的纳米填料的孔尺寸和电荷与 TFN 膜的性能密切相关[63]。

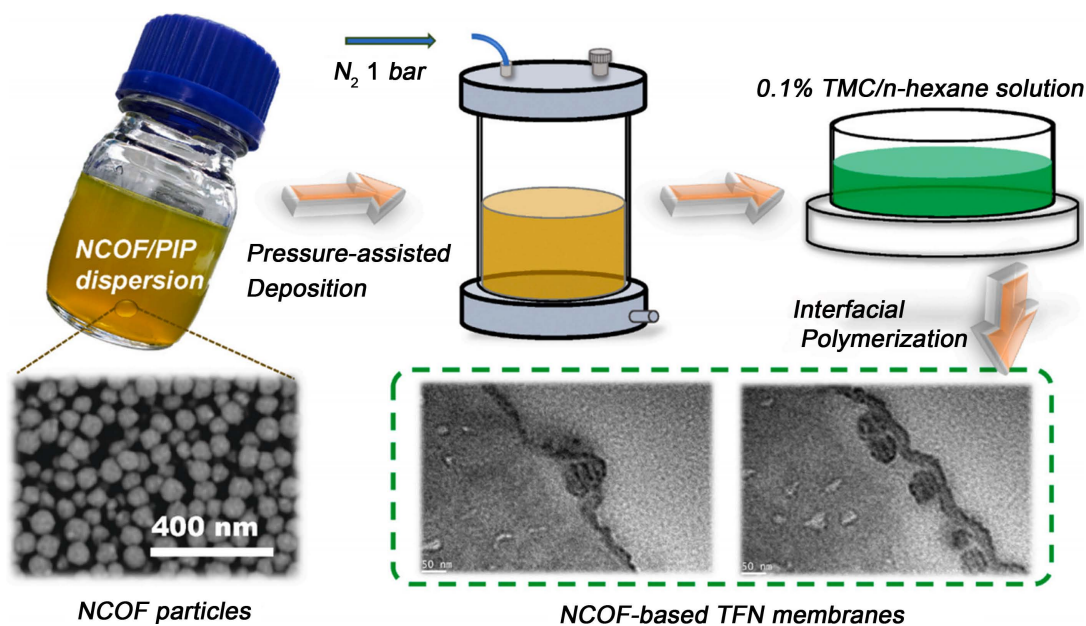


Figure 1. Preparation of CTN membranes via pressure-assisted deposition and interfacial polymerization [64]
图 1. 压力辅助沉积和界面聚合制备 CTN 膜[64]

亲水且多孔的纳米填料在制备高性能纳滤膜方面表现出巨大的优势。Gu [64]等人研究出了一种温和条件下合成的新型纳米多孔共价有机框架(NCOF), 并将其沉积在聚醚砜衬底上, 通过 IP 诱导形成褶皱 PA 层(图 1)。随着 NCOFs 的加入, TFN 膜的表面逐渐由帐篷状转变为网状形态。由于 NCOFs 增加了膜的有效过滤面积且提供了额外的水传输通道, TFN 膜的透水性显著增强。此外, NCOFs 与 PA 层之间良好的相容性使 TFN 膜对多种溶质具有较高的截留能力。在最优条件下, TFN 膜的水通量为 $15.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, 较对照 NF 膜提高了近两倍, 对 Na_2SO_4 和 MgCl_2 的截留率分别为 98.9% 和 94.2%。此外, TFN 膜在长期过滤过程中表现出良好的稳定性, 并表现出良好的抗有机污染性能。

Ma [65]等人通过 IP 在聚多巴胺预修饰的乙烯乙二醇共聚合物(EVOH)纳米纤维支架(EVOH-PDA)上制备了珊瑚礁状薄的 PANF 膜(图 2)。EVOH-PDA 膜具有亚微米孔径和超亲水表面。在最优条件下, 膜的水通量达到 $32.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, 并保持对 Na_2SO_4 有 96.52% 的截留率。此外, 在长期过滤过程中, 该 TFN 膜的分离性能在高盐浓度环境下依然能保持良好的稳定性。

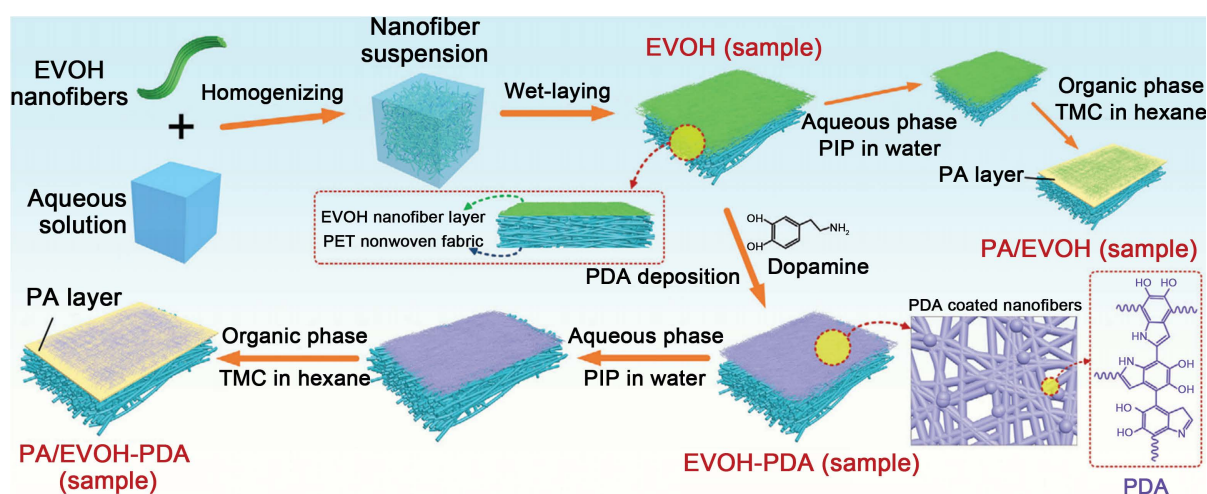


Figure 2. Schematic diagram of the preparation of TFN membranes with EVOH [65]

图 2. EVOH 制备 TFN 膜的过程示意图[65]

基于纳滤膜尺寸筛分和电荷排斥的作用机理, 当纳米填料引入 PA 层时, 一方面可以通过纳米填料固有的孔道效应和电荷性对膜表面产生影响, 即直接作用于进料液中的离子; 另一方面, 纳米填料的引入影响了两相单体聚合的整体过程, 改善了形成的聚酰胺层的结构和表面特性, 从而对膜的分离性能产生正面的影响。

3.2. 反渗透

压力驱动反渗透技术是目前应用最广泛的脱盐技术, 主要用于海水淡化与水的深度净化[66]。TFN 膜源自于 2007 年 Jeong [3]等首次将无机沸石纳米颗粒引入反渗透膜的 PA 层而得。无机纳米填料与 PA 聚合物之间通常存在界面空间, 该有限的自由空间可以作为水传输通道, 促进水分子的去膜传递。

Zhao [67]等人将 MOFs 引入 PA 层制备了无缺陷 TFN 反渗透膜。为了在分子水平上维持膜的选择性, 研究人员在 IP 之前利用不同量的单宁酸修饰了 UiO-66-NH_2 纳米颗粒。由于改性 MOF 固有的多孔性和亲水性的提高以及颗粒与 PA 界面间桥接作用, 所得到的 TFN 膜与传统 TFC 膜相比具有更高的水通量和盐截留率。Yang [68]等进一步研究了亲水/疏水、多孔/无孔二氧化硅纳米填料对膜性能的影响, 具体量化了纳米填料的界面空间和内部孔体积对膜性能的贡献(图 3)。其中, 固体和疏水纳米填料对膜通量的贡献较小, 而亲水多孔纳米填料对膜通量的贡献较大。此外, 从界面空间和内部孔隙体积的共存来看, 两者对

膜通量的增加还存在潜在的协同效应。

TFN 反渗透膜中纳米填料的作用主要是提高膜表面的亲水性和赋予膜 PA 层更多的自由体积。与纳滤膜不同的是, 反渗透膜的分离原理主要基于溶解扩散。因此, 利用亲水的纳米填料提高膜表面的亲水性是一种有效的手段。此外, 利用纳米填料的多孔特性可以有效增加选择层的自由体积, 从而促进水分子的过膜传递。同时, 纳米填料与 PA 聚合物的界面空间也有利于水分子的传递。

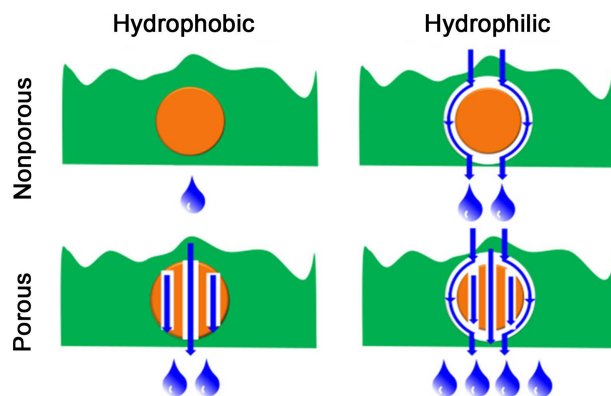


Figure 3. Schematic diagram of the mechanism of hydrophilic and hydrophobic silica and MCM-41 NP-induced nanochannels for water transport [68]

图 3. 亲疏水硅或 MCM-41 引入 PA 层后的纳米水通道[68]

3.3. 正渗透

与压力驱动膜相比, FO 膜的性能主要取决于跨膜渗透压。在 FO 运行过程中不需要外加压力, 这就使得 FO 工艺具有低能耗、低设备成本的优势[69] [70]。FO 膜与反渗透膜结构类似, 通常由致密的活性层和多孔的支撑层组成, 前者用于物料筛选, 后者用于保持结构强度。尽管 FO 工艺运行成本低, 但低渗透性、膜污染和内部浓极化(ICP)是其固有的内在缺陷[71]。通常, 影响 FO 膜性能的主要因素有浓度极化、膜污染还有反向溶质通量等。近年来, 诸多研究表明通过纳米填料的引入能够针对性地缓解这些问题[72]。

例如, TiO_2 纳米粒子的掺入能够有效地提高 FO 膜的亲水性和孔隙率。Emadzadeh [73]等通过在 PSf 衬底上添加不同量的 TiO_2 纳米颗粒, 制备了一系列 PSf- TiO_2 纳米复合支撑层, 随后在此基底上通过 IP 制备了 TFN 膜。结果表明, TiO_2 的引入使得膜的水通量提高了 86%~93%。在 PA 选择层中掺入纳米 NaY 沸石分子筛也能够显著提高膜的分离性能。Ma [74]等人利用沸石分子筛作为纳米填料制备了 FO 膜。沸石分子筛的多孔性提供了更多的水通道, 最终使得膜的透水性大大增强。实验结果显示, 当沸石分子筛的负载量为 0.1 wt%时, TFN 膜的渗透性最佳, 比空白 TFC 膜的水通量提高了约 80%。

总体而言, 纳米填料对正渗透膜的影响与对反渗透膜的作用较为接近, 主要是利用纳米填料来增加膜的亲水性和选择层的自由体积。不同的是, 在正渗透体系中, 纳米填料还能够有效改善膜的内浓差极化现象, 这有利于改善膜的分离性能。

4. 结论与展望

TFN 膜主要通过 IP 过程中将纳米材料作为填料引入膜基体中制备而成。由于其优异的分性能, 已经在海水淡化、水深度处理等方面受到了广泛的关注。随着纳米科学的不断发展, 加入不同特性的纳米填料能够靶向增强 TFN 膜的分离效率。从根本上而言, 纳米填料的组成和结构是提高 TFN 膜性能的

关键因素。为了有效增强 TFN 膜的性能,合理选择纳米填料,在组成和结构上的“因材施教”是 TFN 膜发挥其优势的关键。通过巧妙地设计纳米填料的组成和结构如多孔或中空结构、表面亲水性和电荷性,能够有效解决膜材料存在的渗透选择性平衡问题。同时,还能够有效改善膜的抗有机/生物污染性差和抗氧化性弱等问题。

经典的 TFN 膜的制备方法主要是在水相或有机相中引入纳米填料。近年来,研究人员将纳米填料沉积于超滤基膜之上,即以纳米填料作为中间层来制备 TFN 膜。基于层间的纳米填料可以改变基底的亲水性、孔径和密度等特性,从而能够有效设计调控 PA 层的形态和交联度,进而改善 TFN 膜的分离性能。此外,还可将纳米材料通过表面修饰的方式引入 PA 层表面来制备新型 TFN 膜。该两种引入纳米填料的新策略都显示出了 TFN 膜的巨大潜力与光明前景。在应用方面,TFN 膜已经取得了里程碑式的进展。目前,TFN 膜在气体分离、海水淡化、溶剂回用和废水处理等方面均有丰富的研究和应用基础。然而,目前 TFN 膜也存在一些亟待解决的问题。例如,引入的纳米材料存在流失的问题,这会造成水污染的二次风险。此外,目前用于制备 TFN 膜的大部分纳米材料都是制备过程复杂且价格昂贵的。因此,在未来的研究中,可以探索出无毒无害的纳米材料,例如纤维素纳米晶体之类的环境友好的纳米材料用于制备 TFN 膜。同时,利用自然界廉价易得的前驱体合成所需的理想型纳米材料,并探索出更为简单便捷的制备方法。总之,可以预见的是,在未来的研究中,TFN 膜将得到更深入的研究和更广泛的应用。

参考文献

- [1] Zubair, M.M., Saleem, H. and Zaidi, S.J. (2023) Recent Progress Inreverse Osmosis Modeling: An Overview. *Desalination*, **564**, Article ID: 116705. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116705>
- [2] Fane, A., Wang, R. and Hu, M. (2015) Synthetic Membranes for Water Purification: Status and Future. *Angewandte-Chemie International Edition*, **54**, 3368-3386. <https://doi.org/10.1002/anie.201409783>
- [3] Jeong, B.H., Hoek, E.M.V., Yan, Y., *et al.* (2007) Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, **294**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.025>
- [4] Yang, Z., Wu, Y., Wang, J., *et al.* (2016) *In situ* Reduction of Silver by Polydopamine: A Novel Antimicrobial Modification of a Thinfilm Composite Polyamide Membrane. *Environment Science & Technology*, **50**, 9543-9550. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01867>
- [5] Werber, J.R., Deshmukh, A. and Elimelech, M. (2016) The Critical Need for Increased Selectivity, Not Increased Waterpermeability, for Desalination Membranes. *Environment Science & Technology*, **3**, 112-120. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00050>
- [6] Park, H.B., Kamcev, J., Robeson, L.M., Elimelech, M. and Freeman, B.D. (2017) Maximizing the Right Stuff: The Trade-off between Membrane Permeability and Selectivity. *Science*, **356**, eaab0530. <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>
- [7] Hermans, S., Mariën, H., van Goethem, C., and Vankelecom, I.F.J. (2015) Recent Developments in Thin Film (Nano) Composite Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **8**, 45-54. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.009>
- [8] Li, W., Zhang, R., Yang, C., *et al.* (2022) Perfluorooctanoyl Chloride Engineering toward Highflux Antifouling Polyamide Nanofilms for Desalination. *Journal of Membrane Science*, **644**, 120-166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120166>
- [9] Louie, J.S., Pinnau, I. and Reinhard, M. (2011) Effects of Surface Coating Process Conditions on the Water Permeation and Salt Rejection Properties of Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, **367**, 249-255. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.067>
- [10] Elbadawi, N.A., Ramadan, A.R. and Esawi, A.M.K. (2022) Studying the Effect of Shortening Carbon Nanotubes via Ball Milling on Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes for Desalination Applications. *Membranes*, **12**, Article 474. <https://doi.org/10.3390/membranes12050474>
- [11] Seah, M.Q., Lau, W.J., Goh, P.S. and Ismail, A.F. (2022) Greener Synthesis of Functionalized-GO Incorporated TFN NF Membrane for Potential Recovery of Saline Water from Salt/Dye Mixed Solution. *Desalination*, **523**, Article ID: 115403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115403>

- [12] Abdelsamad, A.M.A., Khalil, A.S.G. and Ulbricht, M. (2018) Influence of Controlled Functionalization of Mesoporous Silica Nanoparticles as Tailored Fillers for Thin-Film Nanocomposite Membranes on Desalination Performance. *Journal of Membrane Science*, **563**, 149-161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.043>
- [13] 李静静. 复合反渗透膜的制备、微结构与性能研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2019.
- [14] Liao, Z., Zhu, J., Li, X. and Van der Bruggen, B. (2021) Regulating Composition and Structure of Nanofillers in Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes for Enhanced Separation Performance: A Critical Review. *Separation and Purification Technology*, **266**, 118-567. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118567>
- [15] Lin, R., Hernandez, B.V., Ge, L. and Zhu Z.H., (2018) Metal Organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: An Overview on Filler/Polymer Interfaces. *Journal of Materials Chemistry*, **6**, 293-312. <https://doi.org/10.1039/C7TA07294E>
- [16] Ji, Y., An, Q., Guo, Y., *et al.* (2016) Bio-Inspired Fabrication of High Perm-Selectivity and Anti-Fouling Membranes Based on Zwitterionic Polyelectrolyte Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, **4**, 4224-4231. <https://doi.org/10.1039/C6TA00005C>
- [17] Firouzjaei, M.D., Shamsabadi, A.A., Aktij, S.A., *et al.* (2018) Exploiting Synergetic Effects of Graphene Oxide and a Silver-Based Metal-Organic Framework to Enhance Antifouling and Anti-Biofouling Properties of Thin-Film Nanocomposite Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 42967-42978. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12714>
- [18] 董航, 张林, 陈欢林, 高从培. 混合基质水处理膜: 材料、制备与性能[J]. 化学进展, 2014, 26(12): 2007-2018.
- [19] Zhao, D.L., Japip, S., Zhang, Y., *et al.* (2020) Emerging Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membranes for Reverse Osmosis: A Review. *Water Research*, **173**, Article ID: 115557. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115557>
- [20] Liu, C., Faria, A.F., Ma, J. and Elimelech, M. (2017) Mitigation of Biofilm Development on Thin-film Composite Membranes Functionalized with Zwitterionic Polymers and Silver Nanoparticles. *Environment Science & Technology*, **51**, 182-191. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03795>
- [21] Wang, Y., Zhang, H., Song, C., *et al.* (2020) Effect of Aminophend/Formaldehyde Resin Polymeric Nanospheres as Nanofiller on Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes for Reverse Osmosis Application. *Journal of Membrane Science*, **614**, Article ID: 118496. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118496>
- [22] Li, X., Liu, C. and Van der Bruggen, B. (2020) Polyelectrolytes Self-Assembly: Versatile Membrane Fabrication Strategy. *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 20870-20896. <https://doi.org/10.1039/D0TA07154D>
- [23] Rajakumaran, R., Kumar, M. and Chetty, R. (2020) Morphological Effect of ZnO Nanostructures on Desalination Performance and Antibacterial Activity of Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membrane. *Desalination*, **495**, Article ID: 114673. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114673>
- [24] Shafiq, M., Sabir, A., Islam, A., *et al.* (2018) Cellulose Acetate Based Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane Incorporated with TiO₂ Nanoparticles for Improved Performance. *Carbohydrate Polymers*, **186**, 367-376. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.070>
- [25] Konsowa, A.H., AbdAllah, H.Z., Nosier, S. and Eloffy, M.G. (2022) Thin-Film Nanocomposite forward Osmosis Membrane for Water Desalination: Synthesis, Characterization and Performance Improvement. *Water Quality Research*, **57**, 72-90. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2022.034>
- [26] Dong, H., Qu, X.Y., Zhang, L., *et al.* (2011) Preparation and Characterization of Surface-Modified Zeolite/polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes for Desalination. *Desalination and Water Treatment*, **34**, 6-12. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2789>
- [27] Tharayil, J.M. and Manaf, A. (2022) Effect of Different Inorganic Draw Solute on SiNPs-TFN Membrane for forward Osmosis Desalination. *Environment Science & Technology Letters*, **19**, 289-298. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03083-3>
- [28] Ali, M.E.A., Wang, L., Wang, X. and Feng, X.S. (2016) Thin Film Composite Membranes Embedded with Graphene Oxide for Water Desalination. *Desalination*, **386**, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.034>
- [29] Yin, J., Zhu, G. and Deng, B. (2016) Graphene Oxide (GO) Enhanced Polyamide (PA) Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membrane for Water Purification. *Desalination*, **379**, 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>
- [30] Ma, X., Guo, H., Yang, Z., *et al.* (2019) Carbon Nanotubes Enhance Permeability of Ultrathin Polyamide Rejection Layers. *Journal of Membrane Science*, **570**, 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.055>
- [31] Inurria, A., Cay-Durgun, P., Rice, D., *et al.* (2019) Polyamide Thin-Film Nanocomposite Membranes with Graphene Oxide Nanosheets: Balancing Membrane Performance and Fouling Propensity. *Desalination*, **451**, 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.004>
- [32] Chae, H.R., Lee, J., Lee, C.H., Kim, I.C. and Park, P.K. (2015) Graphene Oxide-Embedded Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membrane with High Flux, Anti-Biofouling, and Chlorine Resistance. *Journal of Membrane Science*, **483**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.045>

- [33] Güvensoy-Morkoyun, A., Kürklü-Kocaoğlu, S., Yıldırım, C., *et al.* (2021) Carbon Nanotubes Integrated into Polyamide Membranes by Support Pre-Infiltration Improve the Desalination Performance. *Carbon*, **185**, 546-557. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.021>
- [34] Cay-Durgun, P., McCloskey, C., Konecny, J., Khosravi, A. and Lind, M.L. (2017) Evaluation of Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes for Long-Term Brackish Water Desalination Performance. *Desalination*, **404**, 304-312. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.014>
- [35] Yuan, S., Li, X., Zhu, J., *et al.* (2019) Covalent Organic Frameworks for Membrane Separation. *Chemical Society Reviews*, **48**, 2665-2681. <https://doi.org/10.1039/C8CS00919H>
- [36] Lin, Y., Chen, Y. and Wang, R. (2019) Thin Film Nanocomposite Hollow Fiber Membranes Incorporated with Surface Functionalized HKUST-1 for Highly-Efficient Reverses Osmosis Desalination Process. *Journal of Membrane Science*, **589**, Article ID: 117249. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117249>
- [37] Tan, L. and Tan, B. (2017) Hypercrosslinked Porous Polymer Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Chemical Society Reviews*, **46**, 3322-3356. <https://doi.org/10.1039/C6CS00851H>
- [38] Xu, L., Shan, B., Gao, C. and Xu, J. (2020) Multifunctional Thin-Film Nanocomposite Membranes Comprising Covalent Organic Nanosheets with High Crystallinity for Efficient Reverse Osmosis Desalination. *Journal of Membrane Science*, **593**, Article ID: 117398. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117398>
- [39] Zhao, H., Li, X., Ding, X., Zhang, L. and Zhang, Y.Z. (2021) Performance Improvement of Thin Film Nanocomposite Membranes by Covalently Bonding with Janus Porous Hollow Nanoparticles for Nanofiltration Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, Article ID: 51695. <https://doi.org/10.1002/app.51695>
- [40] Ren, Y., Zhu, J., Cong, S., *et al.* (2019) High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Porous Organic Polymers for Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **585**, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.022>
- [41] Ji, Y., Qian, W., An, Q., *et al.* (2019) Mussel-Inspired Zwitterionic Dopamine Nanoparticles as Building Blocks for Constructing Salt Selective Nanocomposite Membranes. *Journal of Membrane Science*, **572**, 140-151. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.019>
- [42] Song, X., Zhang, Y., Wang, Y., *et al.* (2020) Nanocomposite Membranes Embedded with Dopamine-Melanin Nanospheres for Enhanced Interfacial Compatibility and Nanofiltration Performance. *Separation and Purification Technology*, **242**, Article ID: 116816. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116816>
- [43] Liao, Z., Fang, X., Li, Q., *et al.* (2020) Resorcinol-Formaldehyde Nanobowls Modified Thin Film Nanocomposite Membrane with Enhanced Nanofiltration Performance. *Journal of Membrane Science*, **594**, Article ID: 117468. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117468>
- [44] Han, S., Zhu, J., Uliana, A.A., *et al.* (2022) Microporous Organic Nanotube Assisted Design of High Performance Nanofiltration Membranes. *Nature Communications*, **13**, 7954. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35681-9>
- [45] Vatanpour, V., Pazireh, S., Mehrabani, S.A.N., *et al.* (2022) TiO₂/CDs Modified Thin-Film Nanocomposite Polyamide Membrane for Simultaneous Enhancement of Antifouling and Chlorine-Resistance Performance. *Desalination*, **525**, Article ID: 115506. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115506>
- [46] Liao, Z., Fang, X., Xie, J., *et al.* (2019) Hydrophilic Hollow Nanocube Functionalized Thin Film Nanocomposite Membrane with Enhanced Nanofiltration Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 5344-5352. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19121>
- [47] Li, S., Li, C., Su, B., *et al.* (2019) Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots (aGQDs) Embedded Thin Film Nanocomposites for Solvent Resistant Nanofiltration (SRNF) Membranes Based on Covalence Interactions. *Journal of Membrane Science*, **588**, Article ID: 117212. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117212>
- [48] Bi, R., Zhang, R., Shen, J., *et al.* (2019) Graphene Quantum Dots Engineered Nanofiltration Membrane for Ultrafast Molecular Separation. *Journal of Membrane Science*, **572**, 504-511. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.044>
- [49] 邱凯, 毛恒洋, 李梅生, 等. 一维无机纳米材料在膜分离领域的应用进展[J]. 化工新型材料, 2020, 50(7): 33-37.
- [50] Asempour, F., Akbari, S., Kanani-Jazi, M.H., *et al.* (2021) Chlorine-Resistant TFN RO Membranes Containing Modified Poly (Amidoamine) Dendrimer Functionalized Halloysite Nanotubes. *Journal of Membrane Science*, **623**, Article ID: 119039. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119039>
- [51] 杜淼, 张馨. 二维纳米材料在水处理中的应用研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(1): 17-21.
- [52] Zhao, D., Japip, S., Zhang, Y., *et al.* (2020) Emerging Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membranes for Reverse Osmosis: A Review. *Water Research*, **173**, Article ID: 115557. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115557>
- [53] Li, Y., Yang, S., Zhang, K. and Van der Bruggen, B. (2019) Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane Modified by Two Dimensional Laminar MoS₂ with Improved Desalination Performance and Fouling Resistant Characteristics. *Desalination*, **454**, 48-58. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.12.016>
- [54] Mansourpanah, Y. (2022) MXenes and Other 2D Nanosheets for Modification of Polyamide Thin Film Nanocomposite

- Membranes for Desalination. *Separation and Purification Technology*, **289**, Article ID: 120777. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120777>
- [55] Wang, J., Chen, P., Shi, B., *et al.* (2018) A Regularly Channeled Lamellar Membrane for Unparalleled Water and Organics Permeation. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 6814-6818. <https://doi.org/10.1002/anie.201801094>
- [56] 李胄彦, 戴若彬, 李洋, 等. 基于二维纳米材料的水处理功能膜研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(8): 4117-4126.
- [57] Salehi, T.M., Peyravi, M., Jahanshahi, M., Lau, W.J. and Rad, A.S. (2018) Impacts of Zeolite Nanoparticles on Substrate Properties of Thin Film Nanocomposite Membranes for Engineered Osmosis. *Journal of Nanoparticle Research*, **20**, Article No. 113. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4154-1>
- [58] Qi, S., Wang, R., Chaitra, G.K.M., *et al.* (2016) Aquaporin-Based Biomimetic Reverse Osmosis Membranes: Stability and Long Term Performance. *Journal of Membrane Science*, **508**, 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.013>
- [59] Song, W., Joshi, H., Chowdhury, R., *et al.* (2020) Artificial Water Channels Enable Fast and Selective Water Permeation through Water-Wire Networks. *Nature Nanotechnology*, **15**, 73-79. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0586-8>
- [60] Zhao, Y., Qiu, C., Li, X., *et al.* (2012) Synthesis of Robust and High-Performance Aquaporin-Based Biomimetic Membranes by Interfacial Polymerization-Membrane Preparation and RO Performance Characterization. *Journal of Membrane Science*, **423**, 422-428. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.039>
- [61] Chen, D., Gao, F., Peng, W., *et al.* (2022) Artificial Water Channels Engineered Thin-Film Nanocomposite Membranes for High-Efficient Application in Water Treatment. *Separation and Purification Technology*, **303**, Article ID: 122206. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122206>
- [62] Güvensoy-Morkoyun, A., Velioglu, S., Gökтуğ Ahunbay, M., *et al.* (2022) Desalination Potential of Aquaporin-inspired Functionalization of Carbon Nanotubes: Bridging between Simulation and Experiment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 28174-28185. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03700>
- [63] Zhang, L., Zhang, M., Lu, J., Tang, A.Q. and Zhu, L.P. (2019) Highly Permeable Thin-Film Nanocomposite Membranes Embedded with PDA/PEG Nanocapsules as Water Transport Channels. *Journal of Membrane Science*, **586**, 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.065>
- [64] Gu, Z., Li, P., Gao, X., *et al.* (2021) Surface-Crumpled Thin-Film Nanocomposite Membranes with Elevated Nanofiltration Performance Enabled by Facilely Synthesized Covalent Organic Frameworks. *Journal of Membrane Science*, **625**, Article ID: 119144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119144>
- [65] Ma, S., Liu, N., Cheng, P., *et al.* (2022) High-Performance PA Nanofiltration Membrane with Coral-Reef-Like Morphology Atop Polydopamine Decorated EVOH Nanofiber Scaffold. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **223**, Article ID: 2200088. <https://doi.org/10.1002/macp.202200088>
- [66] 宗悦, 张瑞君, 高珊珊, 等. “特殊稳定型”压力驱动薄膜复合(TFC)脱盐膜的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(4): 2058-2067.
- [67] Zhao, D., Zhao, Q. and Chung, T. (2021) Fabrication of Defect-Free Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membranes for Reverse Osmosis Desalination. *Desalination*, **516**, Article ID: 115230. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115230>
- [68] Yin, J., Yang, Z., Tang, C.Y. and Deng, B.L. (2020) Probing the Contributions of Interior and Exterior Channels of Nanofillers toward the Enhanced Separation Performance of a Thin-Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane. *Environmental Science & Technology Letters*, **7**, 766-772. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00507>
- [69] Xu, Y., Zhu, Y., Chen, Z., Zhu, J.Y. and Chen, G. (2022) A Comprehensive Review on forward Osmosis Water Treatment: Recent Advances and Prospects of Membranes and Draw Solutes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19**, Article 8215. <https://doi.org/10.3390/ijerph19138215>
- [70] Tian, M., Ma, M., Goh, T., *et al.* (2022) Forward Osmosis Membranes: The Significant Roles of Selective Layer. *Membranes*, **12**, Article 955. <https://doi.org/10.3390/membranes12100955>
- [71] Emadzadeh, D., Lau, W.J., Matsuura, T., Ismail, A.F. and Rahbari-Sisakht, M. (2014) Synthesis and Characterization of Thin Film Nanocomposite forward Osmosis Membrane with Hydrophilic Nanocomposite Support to Reduce Internal Concentration Polarization. *Journal of Membrane Science*, **449**, 74-85. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.014>
- [72] 祁伟健, 张胜寒, 王若彤, 等. 正渗透膜研究进展及其在电厂水处理中的应用[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 85-89.
- [73] Gheimasi, M.H., Lorestani, B., Kiani Sadr, M., Cheraghi, M. and Emadzadeh, D. (2021) Synthesis of Novel Hybrid NF/FO Nanocomposite Membrane by Incorporating Black TiO₂ Nanoparticles for Highly Efficient Heavy Metals Removal. *International Journal of Environmental Research*, **15**, 475-485. <https://doi.org/10.1007/s41742-021-00317-1>
- [74] Wang, L., Ma, F., Jia, J., *et al.* (2019) Investigation of forward Osmosis Performance and Anti-Fouling Properties of the Novel Hydrophilic Polymer Brush-Grafted TFC-Type FO Membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **94**, 2198-2211. <https://doi.org/10.1002/jctb.6003>