

MOF原位生长改性聚对氯甲基苯乙烯-聚偏氟乙烯正渗透复合膜及其对乳化油废水的抗污染性

陈芬 杜春慧 胡锦涛 吴春金

MOF in-situ growth modified poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride forward osmosis composite membrane and its anti-fouling performance for emulsified oil wastewater

CHEN Fen, DU Chunhui, HU Jintai, WU Chunjin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220606.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯-氨基酰化酶/聚偏氟乙烯复合膜的制备及特性

Preparation and characteristic of graphene oxide-acylase/poly(vinylidene fluoride) composite membrane

复合材料学报. 2019, 36(11): 2495-2501 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190228.001>

聚偏氟乙烯基复合材料的制备及介电性能

Dielectric properties and preparation of microcapacitor of polyvinylidene fluoride matrix composite

复合材料学报. 2021, 38(5): 1426-1434 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.006>

Fe₃O₄-碳纳米管/聚偏氟乙烯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of Fe₃O₄-carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride composite

复合材料学报. 2018, 35(12): 3247-3252 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180705.004>

聚偏氟乙烯-沸石复合锂电隔膜的制备及性能

Preparation and performances of PVDF-zeolite composite separator for lithium-ion batteries

复合材料学报. 2017, 34(3): 625-631 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160612.020>

纳米SiO₂-氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及特性

Preparation and properties of nano SiO₂-GO/polyvinylidene fluoride hybrid membrane

复合材料学报. 2018, 35(4): 785-792 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170705.004>

弱可见光催化活性La-TiO₂-还原氧化石墨烯填充聚偏氟乙烯共混膜的构建

Fabrication of polyvinylidene fluoride blending membranes filled by La-TiO₂-reduced graphene oxide with photocatalytic activity

复合材料学报. 2020, 37(11): 2749-2759 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200318.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220606.002

MOF 原位生长改性聚对氯甲基苯乙烯-聚偏
氟乙烯正渗透复合膜及其对乳化油废水的
抗污染性



陈芬, 杜春慧*, 胡锦泰, 吴春金
(浙江工商大学 环境科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 金属-有机框架 (MOF) 材料有望提高正渗透 (FO) 膜的水通量和抗污染性, 以提高其对乳化油废水的分离性能。为将 MOF 引入 FO 膜, 首先通过相转化法制备聚对氯甲基苯乙烯-聚偏氟乙烯 (PCMS-PVDF) 共混底膜, 以底膜中的氯甲基基团 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) 为反应位点与 2-甲基咪唑 (Hmim) 中的仲胺或叔胺反应, 接着与硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 反应, 以在膜表面原位生长金属有机骨架沸石咪唑酯骨架-8 (ZIF-8), 最后经界面聚合制备抗污染 FO 复合膜。通过 SEM、XPS、FTIR 和接触角测定仪等对底膜和 FO 膜的表面化学结构及膜亲/疏水性能等进行表征。结果表明: ZIF-8 均匀生长在 PCMS-PVDF 底膜表面, 且该纳米粒子为形状较规则的立方晶体。由于 ZIF-8 的存在使底膜表面较疏水, 但界面聚合后形成的聚酰胺层重新使膜表面变为亲水。对膜的渗透分离和抗污染性研究表明, 在 FO 模式下, 以 1 mol/L 的 NaCl 为汲取液时, 未经 ZIF-8 改性的 FO 膜 (PCMS-PVDF-FO) 水通量仅为 $12.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 而经过 ZIF-8 改性后的 FO 膜 (ZIF-8/PCMS-PVDF-FO) 水通量可达到 $20.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。对乳化油模拟废水分离实验表明, 经过 4 次纯水-乳化油分离循环后, 正渗透膜 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的纯水通量恢复率仍保持在 89.9%, 总污染率为 27.5%; 而相同情况下 PCMS-PVDF-FO 的通量恢复率仅为 66.9%, 总污染率上升为 66.2%。综上, 经过 ZIF-8 原位生长改性的正渗透复合膜在乳化油废水分离方面表现出较优异的性能。

关键词: 原位生长; ZIF-8; 聚偏氟乙烯; 正渗透复合膜; 乳化油分离; MOF; 抗污染性
中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)04-2075-10

MOF in-situ growth modified poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride
forward osmosis composite membrane and its anti-fouling
performance for emulsified oil wastewater

CHEN Fen, DU Chunhui*, HU Jintai, WU Chunjin

(School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Metal-organic framework (MOF) material is expected to improve the water flux and antifouling property of forward osmosis (FO) membrane, and improves its separation performance to emulsified oil wastewater. In order to introduce MOF into FO membrane, poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride (PCMS-PVDF) blend substrate was prepared by phase inversion method. The chloromethyl group ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) in the substrate reacted with secondary or tertiary amine in 2-methylimidazole (Hmim), and then reacted with zinc nitrate

收稿日期: 2022-04-02; 修回日期: 2022-05-06; 录用日期: 2022-05-21; 网络首发时间: 2022-06-06 17:04:58
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220606.002>
基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目 (LGF21E080008)
Public Research Project of Zhejiang Province (LGF21E080008)
通信作者: 杜春慧, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能膜材料及其应用 E-mail: chunhuidu@zjgsu.edu.cn
引用格式: 陈芬, 杜春慧, 胡锦泰, 等. MOF 原位生长改性聚对氯甲基苯乙烯-聚偏氟乙烯正渗透复合膜及其对乳化油废水的抗污染性 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2075-2084.
CHEN Fen, DU Chunhui, HU Jintai, et al. MOF in-situ growth modified poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride forward osmosis composite membrane and its anti-fouling performance for emulsified oil wastewater[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2075-2084(in Chinese).

($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). The antifouling FO membrane was prepared by in-situ growth of metal-organic zeolite imidazolium ester skeleton-8 (ZIF-8) and interfacial polymerization. The surface chemical structures and hydrophilic/hydrophobic property of substrate membrane and FO membrane were characterized by SEM, XPS, FTIR, contact angle analyzer and so on. The results show that ZIF-8 grows uniformly on the surface of PCMS-PVDF substrate, and the nanocrystals are cubic crystals with regular shape. Due to the presence of ZIF-8, the substrate surface is hydrophobic, but the new polyamide layer formed by interfacial polymerization makes the membrane surface hydrophilic again. The results show that the water flux of the FO membrane (PCMS-PVDF-FO) without ZIF-8 modification is only $12.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, but the FO membrane (ZIF-8/PCMS-PVDF-FO) modified with ZIF-8 reach $20.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ when using 1 mol/L NaCl as the drawing solution in FO mode. The separation experiment of emulsified oil simulated wastewater shows that the recovery ratio of pure water flux of FO membrane (ZIF-8/PCMS-PVDF-FO) is remained 89.9%, the total fouling ratio is 27.5% after running four cycles for pure water-emulsified oil separation. But under the same condition, the flux recovery rate of PCMS-PVDF-FO is only 66.9%, and the total fouling ratio increases to 66.2%. Based on the above, it can be seen that the FO composite membrane modified by in-situ growth of ZIF-8 exhibits excellent performance in emulsified oil wastewater separation.

Keywords: in-situ growth; ZIF-8; polyvinylidene fluoride; forward osmosis composite membrane; emulsified oil wastewater; MOF; anti-fouling performance

含油废水是一种常见的难降解废水,其成分复杂,如果不经处理直接排入环境会对植物、土壤和水体等造成很严重的污染。因此,如何有效地收集和分离含油废水成为了环境保护关注的焦点问题^[1]。目前已有许多技术可用于处理含油废水,比如重力分离技术、聚结法、气浮法和吸附法等,尽管上述方法都能达到一定的处理效果,但这些方法成本高且效率低,甚至会产生二次污染。不仅如此,它们对具有较高稳定性、复杂性和分散粒径小于 $20 \mu\text{m}$ 乳化油去除率都较低^[2]。因此,发掘出一种环境友好、经济高效的技术处理乳化油废水十分必要。

近年来,正渗透(FO)技术由于具有低成本、低能耗、易清洗和低污染趋势等优点,成为关注的焦点^[3],FO膜已被广泛应用于废水处理^[4]、海水淡化^[5]、食品加工^[6]和能源回收^[7]等领域。相较于其他分离和处理技术,FO技术低能耗、低污染趋势使其在乳化油废水处理中极具优势。但是FO膜在应用过程中依旧存在内浓差极化、膜污染、反向溶质扩散等问题限制其应用^[8]。因此设计制备出具有优异膜结构和分离性能的FO膜对乳化油分离具有重要意义。

在众多FO膜中,薄层纳米复合(Thin film nanocomposite, TFN)正渗透膜由于具有优异的分选性能和抗污染性能,成为FO膜的典型代表。该FO膜是通过在聚酰胺分离层(PA)中或者支撑底膜表面引入孔径可控的纳米粒子,比如氧化石墨(GO)^[9]、碳纳米管(CNT)^[10]、共价有机框架(COF)^[11]、 SiO_2 ^[12]等,调控膜表面亲水性、荷电性

和膜表面粗糙度,制备出具有高水通量和高反向盐通量的纳米复合FO膜。然而,由于纳米粒子与支撑底膜或聚酰胺层相容性差等问题造成团聚现象,使纳米粒子无法发挥出其优势甚至会破坏聚酰胺层的形成,进而影响膜分离性能^[13]。相比较之下,金属-有机框架材料(MOF)作为一种有机-无机杂化材料,既拥有无机材料的刚性也具有与聚合物之间的相容性,可望有效提高FO膜的渗透性和选择分离性。在众多MOF中,ZIF-8是由锌离子和2-甲基咪唑(Hmim)配位形成的小孔径MOF,具有较好的水稳定性和可精确调控的亚纳米孔,被认为适用于制备TFN-FO膜^[14]。Fu等^[15]通过构建水凝胶/MOF(聚乙烯醇/聚多巴胺@ZIF-8(PVA/PDA@ZIF-8))杂化选择层制备FO膜,在不牺牲选择性的情况下提高了膜的水通量,且该膜展现出较好的抗污染性能,在对牛血清蛋白(BSA)和海藻酸钠(SA)的分离实验中,水通量恢复率高达95%。在ZIF-8优异的分子筛作用下,该膜不仅对典型盐离子产生截留作用,还能有效截留乳化油分子。由于TFN-FO膜PA层典型自由体积尺寸小于 1 nm ^[16],远远小于大多数乳化油粒径,因此,ZIF-8改性的FO膜适用于乳化油废水分离。Beh等^[17]通过将合成的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)/ZIF-8纳米颗粒用于改性制备FO膜,结果表明,由于纳米粒子的加入使改性膜的渗透性和抗溶胀性均有所提升,不仅对油的截留率大于99%且具有稳定的水通量。

但是,以上膜均存在渗透通量较小及选择性较低的问题,水通量均小于 $15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,反向盐

通量大于 $6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。同时, 将 ZIF-8 引入 FO 膜中依然存在着粒子分散不均和黏附性低的问题, 主要体现为 ZIF-8 与聚酰胺层和支撑层聚合物基质的相容性问题。因此, 本文通过溶液相转化法共混制备聚对氯甲基苯乙烯 (PCMS)/聚偏氟乙烯 (PVDF) 底膜, 在底膜中引入氯甲基 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) 反应位点, 使 Hmim 与其发生化学反应以共价键形式将咪唑基团结合在膜上, 然后依次加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 Hmim 单体溶液以在膜表面原位生长 ZIF-8, 最后通过界面聚合制备 FO 膜。通过该改性方法, 可大大提高 ZIF-8 与聚酰胺层和支撑层的相容性, 改善 FO 膜的渗透通量和选择性, 该 FO 膜在乳化油废水的分离方面具有较好的应用前景。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

PVDF(FR904) 购自上海三爱富公司; 花生油 (杭州化学试剂有限公司)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、NaOH、NaCl、 CaCl_2 、苯、无水甲醇、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、正己烷、三乙胺 (TEA) 等均购自上海凌峰化学试剂有限公司; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、2-甲基咪唑 (Hmim)、对氯甲基苯乙烯 (p-CMS, 纯度大于 90%)、间苯二胺 (MPD)、1,3,5-苯三甲酰氯 (TMC, 98%)、偶氮二异丁腈 (AIBN, AR)、聚乙二醇 (PEG400) 等均购自上海阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 聚对氯甲基苯乙烯 (PCMS) 的合成

PCMS 合成步骤: 将 p-CMS 与 5wt%NaOH 溶液混合 (体积比 1 : 1) 振荡 8 h 以去除 p-CMS 中的阻聚剂。称取上层适量 p-CMS 于三口烧瓶中, 加入引发剂 AIBN 的量为上述 p-CMS 的 0.5wt%, 然后在 90°C 通入氮气条件下反应 6 h, 得到聚合物 PCMS。将 PCMS 用适量苯溶解, 以甲醇为沉淀剂, 反复提纯 3 次。产物在 DZF-6020 型真空干燥箱 (上海精宏设备有限公司) 中 78°C 真空干燥 8 h 后备用。PCMS 经凝胶色谱 GPC (美国 WatersGPC1515) 测试, 得其重均分子量 M_w 为 7.8×10^4 , 数均分子量 M_n 为 2.9×10^4 。

1.3 底膜制备

按照 PVDF : PCMS : PEG400 : DMAc=13 : 2 : 20 : 65 (质量百分比, wt%) 制备铸膜液, 并用 DU-30G 型油浴锅 (上海书培实验设备有限公司) 在 80°C 下搅拌溶解 8 h, 静置脱泡 12 h 后, 用 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的

刮刀将铸膜液均匀地刮在干净玻璃板上, 在空气中放置 30 s 后将玻璃板浸没在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 水中。最后将膜放在 4°C 去离子水中保存。底膜命名为 PCMS-PVDF。

1.4 原位生长 ZIF-8

(1) 配制 Hmim 溶液: 将 3.0 g Hmim 与 100 mL 甲醇混合超声 30 min; (2) 配制 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液: 将 1.0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 置于 100 mL 去离子水中超声 30 min。然后将膜浸泡在 Hmim 溶液 12 h, 随后用甲醇进行冲洗, 得到的膜命名为 Hmim/PCMS-PVDF, 接着加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应 2 h, 用去离子水清洗后, 缓慢加入 Hmim 溶液反应 2 h, 接着倒入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 用甲醇再进行冲洗, 以此 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Hmim 为一次循环, 循环 4 次得到的膜命名为 ZIF-8/PCMS-PVDF, 反应完成后将膜放入去离子水中浸泡 12 h 后备用。

1.5 正渗透复合膜的制备

配制 2wt%MPD 和 0.1wt%SDS 水相溶液并用 TEA 调节 pH=10, 油相由 0.15wt%TMC 溶于正己烷组成。首先将膜放入有机玻璃框架中, 然后将生长有 ZIF-8 的膜 (ZIF-8/PCMS-PVDF) 表面浸泡在水相溶液中 2 min, 在除去表面残留溶液后, 将油相溶液倒入膜表面反应 1 min, 随后用正己烷淋洗膜, 以去除残留的 TMC 溶液, 随后将膜放置在真空烘箱中 80°C 烘 1 min, 最后将膜浸泡在去离子水中备用。将原膜命名为 PCMS-PVDF-FO (不含 ZIF-8), ZIF-8 改性后膜命名为 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO。ZIF-8 改性 FO 制备示意图如图 1 所示。

1.6 正渗透复合膜的表征

采用德国 Bruker 公司的 VERTEX 70 Bruker 型傅里叶红外光谱仪表征底膜表面的化学组成和结构, 测量范围在 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 2 cm^{-1} 。采用美国赛默飞的 Thermo Scientific Nicolet iS20 型 X-射线光电子能谱检测膜表面元素组成与含量。采用荷兰 FEI 公司的 ZEISS Sigma 300 型扫描电镜对膜的表面和断面结构进行表征。采用德国 Dataphysics 的 OCA20 型视频光学接触角测量仪测定分析膜表面亲/疏水性。

1.7 正渗透性能测试

采用实验室自制的正渗透装置^[18]对膜的渗透性能进行测试, 测试过程中正渗透测试采用 FO 模式 (即正渗透膜活性层朝向原料液, AL-FS), 以去离子水为原料液, 以盐溶液为汲取液。渗透通

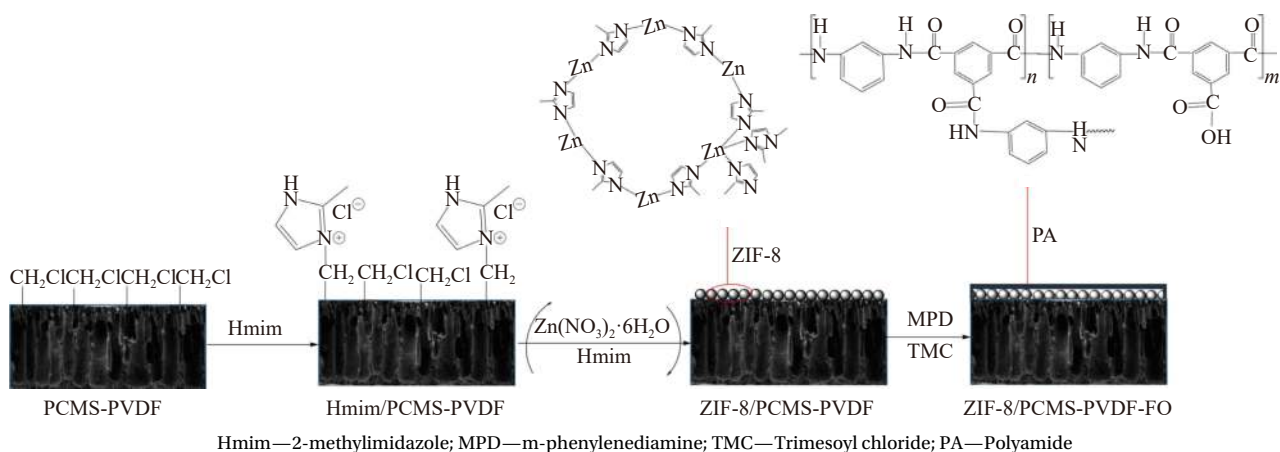


图1 ZIF-8/聚对氯甲基苯乙烯-聚偏氟乙烯正渗透复合膜(ZIF-8/PCMS-PVDF-FO)制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of ZIF-8/poly(p-chloromethyl styrene)-polyvinylidene fluoride forward osmosis composite membrane (ZIF-8/PCMS-PVDF-FO)

量(J_w , $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)和反向盐通量(J_s , $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)分别采用公式(1)和(2)进行计算。反向盐通量由电导率仪(Cond 7310, 德国赛莱默)测定原料液/汲取液电导率变化, 根据电导率与汲取液溶质的标准曲线计算得到。在25℃时, NaCl溶液和CaCl₂溶液的浓度和对应电导率之间的关系拟合曲线分别为 $y=2\,265.8x+8.6416$, $R^2=0.9984$; $y=2\,120.4x+10.589$, $R^2=0.999$ 。其中 x 为NaCl/CaCl₂溶液的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), y 为对应电导率($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

$$J_w = \frac{\Delta m_{\text{draw}}}{A \Delta t \rho} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{\Delta(C_t V_t)}{A \Delta t} \quad (2)$$

式中: Δm_{draw} 为汲取液质量增加量(kg); A 为正渗透膜有效渗透面积(m^2); Δt 为渗透时间(h); ρ 为去离子水密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); C_t 为 t 时刻原料液溶质浓度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); V_t 为 t 时刻原料液体积(L); $\Delta(C_t V_t)$ 测试前后汲取液侧质量变化(g)。

1.8 乳化油废水的抗污染分离实验

将9 g花生油和1 g SDS加入去离子水配制成1 000 mg/L的乳化油模拟废水溶液。并在常温下AK-040A型超声波清洗机(深圳钰洁清洗设备有限公司)超声2 h得到乳白状液体。经过ZEN3600型粒径分析仪(英国Nano ZS公司)可知该乳化油粒径为 (190 ± 10) nm。乳化油分离实验首先以去离子水作为原料液进行测试, 每隔20 min记录其渗透通量, 测试120 min后将原料液更换为1 000 mg/L乳化油和汲取液以 $10\text{ cm}^3/\text{s}$ 的流速清洗20 min, 然后进入下一个循环操作, 重复该循环操作4次。

为进一步分析ZIF-8改性FO膜的抗污染性能, 根据公式(3)~(6), 计算FO膜的总污染率(R_t)、可逆污染率(R_r)、不可逆污染率(R_{ir})和通量恢复率(F_{RR})。每隔20 min根据式(1)计算其渗透通量, 测试120 min后用去离子水代替原料液。各计算公式如下所示:

$$R_t = \left(1 - \frac{J_{p,n}}{J_{w,0}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

$$R_r = \left(\frac{J_{w,n} - J_{p,n}}{J_{w,0}}\right) \times 100\% \quad (4)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w,0} - J_{w,n}}{J_{w,0}}\right) \times 100\% \quad (5)$$

$$F_{RR} = \frac{J_{w,n}}{J_{w,0}} \times 100\% \quad (6)$$

其中: $J_{w,0}$ 为乳化油分离实验前的初始纯水通量; $J_{p,n}$ 为每次循环最后的纯水通量($n=1, 2, 3, 4$); $J_{w,n}$ 为每次循环经过物理冲洗后的纯水恢复通量($n=1, 2, 3, 4$)。

2 结果与讨论

2.1 膜结构和形貌分析

通过FTIR对各底膜及ZIF-8改性FO膜的表面化学结构进行分析, 观察改性前后膜表面化学基团的变化, 结果如图2所示。与膜PCMS-PVDF相比, 经Hmim预处理的膜Hmim/PCMS-PVDF, 在 802 cm^{-1} 的峰基本消失, 该峰对应的是C—Cl键的伸缩振动^[19]。说明Hmim与底膜表面的—CH₂Cl基团发生化学反应, 通过共价键的形式与底膜相结合导致C—Cl吸收峰消失。与膜

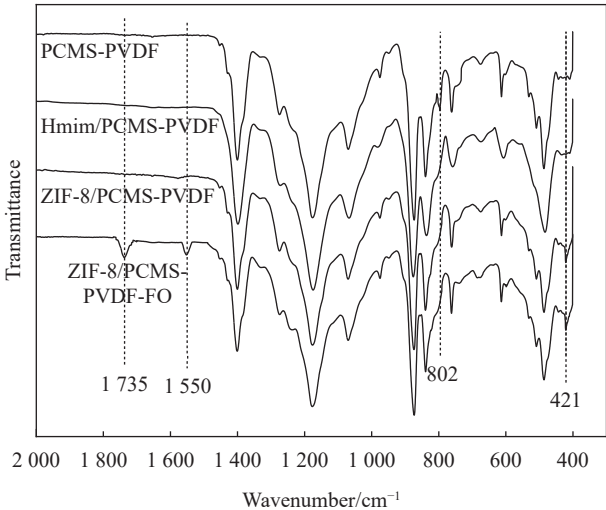


图2 各底膜及 ZIF-8 改性正渗透复合膜的红外光谱图
Fig. 2 ATR-FTIR spectra of the substrates and ZIF-8 modified FO composite membrane

Hmim/PCMS-PVDF 相比, 原位生长 ZIF-8 后的膜 ZIF-8/PCMS-PVDF 在 421 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 该峰对应的是—N—Zn 键的伸缩振动, 可见 ZIF-8 成功地在膜表面生成^[20]。经过界面聚合后, 膜 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 在 1 735 cm⁻¹ 和 1 550 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 分别是聚酰胺层中 (—CONH) 的羰基和 N—H 伸缩振动吸收峰, 说明聚酰胺致密层在膜表面成功合成^[21]。

进一步通过 XPS 检测底膜改性前后膜元素组成与含量, 结果如图 3 和表 1 所示。PCMS-PVDF 和 ZIF-8/PCMS-PVDF 均由 PVDF-PCMS 作为底膜, 因此膜表面会含有 C、F 和 Cl 元素。如图 3 所示,

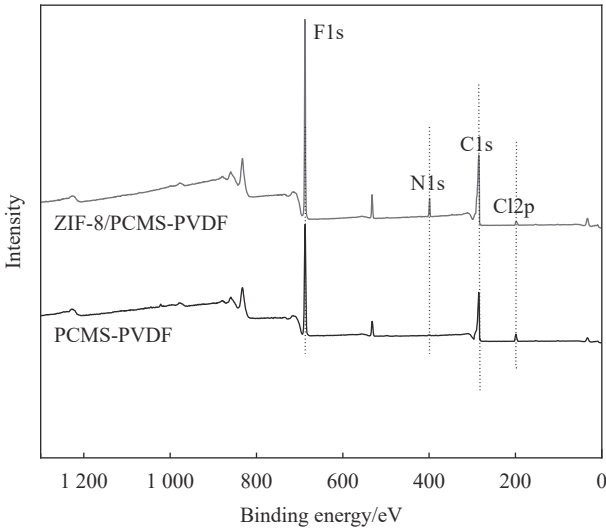


图3 PCMS-PVDF 和 ZIF-8/PCMS-PVDF 膜的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of PCMS-PVDF and ZIF-8/PCMS-PVDF membranes

表 1 XPS 测定的 PCMS-PVDF 和 ZIF-8/PCMS-PVDF 表面元素比重

Table 1 Specific gravity of elements on the surface of membranes PCMS-PVDF and ZIF-8/PCMS-PVDF by XPS determination

Membrane ID	C/at%	N/at%	Cl/at%
PCMS-PVDF	99.15	—	0.85
ZIF-8/PCMS-PVDF	93.73	5.94	0.33

PCMS-PVDF 和 ZIF-8/PCMS-PVDF 膜表面均出现在 685.7 eV、284.77 eV、197.78 eV 的特征峰。不同的是与 PCMS-PVDF 相比, ZIF-8/PCMS-PVDF 在 398.4 eV 出现新峰, 该峰为 N1s 特征峰, 表明该膜表面含有 N 元素, 经计算可知其含量为 5.94at%。

值得注意的是, 氯元素含量从 PCMS-PVDF 的 0.85at% 降低为 0.33at%, 这说明膜表面发生了亲核取代反应, 使 Cl 元素含量减少。以上结果表明 ZIF-8 成功结合在膜表面。

采用 SEM 对底膜和改性前后 FO 膜的表面和断面结构进行分析, 结果如图 4 所示。如图 4(a) 可知, 底膜 PCMS-PVDF 表面较致密并存在一定的颗粒状结构, 该颗粒状结构可能是 PCMS 与 PVDF 在成膜过程中由于其相互间作用参数不同, 引起凝聚态结构的变化而形成。如图 4(b) 可知, 底膜表面原位生长 ZIF-8 后, 膜表面均匀分布 ZIF-8 纳米粒子, 膜表面较粗糙, 该纳米粒子晶体形状较规则, 为立方体; 且晶粒大小分布均匀, 尺寸大多在 250~300 nm^[22-23]。结合红外光谱图分析结果可知 ZIF-8 成功地在膜表面生成。另外, 如图 4(c) 和 4(d) 所示 FO 膜 PCMS-PVDF-FO 和 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 均出现了聚酰胺典型的连续均匀的褶皱结构, 这说明 PA 层在膜表面成功生成。值得注意的是, ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 具有更大且较疏松的叶片结构, 这是由于在 ZIF-8/PCMS-PVDF 膜表面有粗糙度较大的 ZIF-8 纳米层, 界面聚合过程中, MPD 与 TMC 反应速度变缓, 且底膜表面较大的粗糙度扭曲了新形成的 PA 层, 以至形成较大的叶片^[24]。

从图 4(e) 和图 4(f) 断面图像发现底膜均为大孔结构, 膜孔中均含有颗粒状结构, 这与 PCMS-PVDF 表面的颗粒状结构一致。此外, 从图 4(f) 断面图像可观察到改性膜的 PA 层与底膜层结合性较好, 而且在界面聚合过程中也并未发现 PA 层脱落, 说明底膜层与 PA 层结合性较好。ZIF-

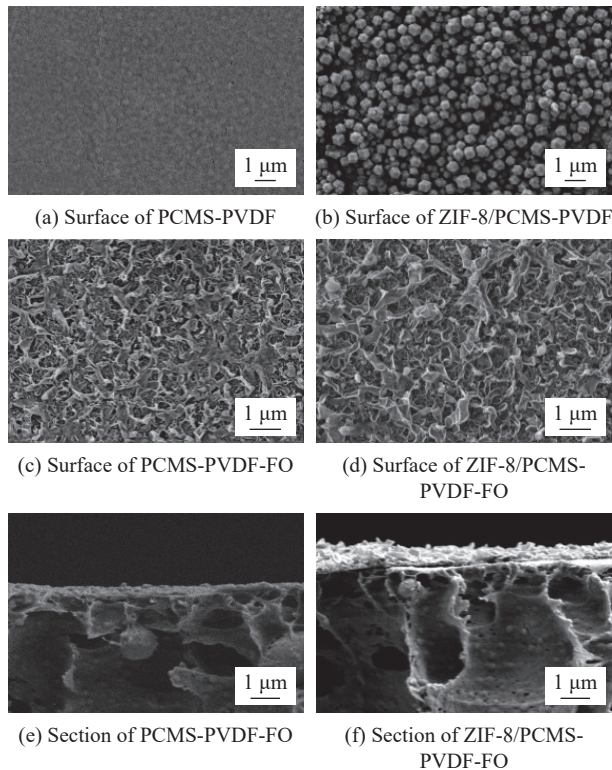


图4 底膜(PCMS-PVDF和ZIF-8/PCMS-PVDF)和正渗透复合膜(PCMS-PVDF-FO和ZIF-8/PCMS-PVDF-FO)的表面和断面SEM图像

Fig. 4 SEM images of surface and section of the substrate membrane (PCMS-PVDF and ZIF-8/PCMS-PVDF) and the forward osmosis composite membrane (PCMS-PVDF-FO and ZIF-8/PCMS-PVDF-FO)

8/PCMS-PVDF-FO的底膜层断面没有清晰的ZIF-8纳米粒子,这是由于合成ZIF-8的过程中,反应液主要存在膜表面,且随着膜表面ZIF-8的不断生成,膜表面孔径缩小降低了膜孔内ZIF-8的生成。ZIF-8/PCMS-PVDF-FO的PA层断面可明显观察到ZIF-8的结构,说明ZIF-8生长在底膜表面并与PA层具有较好的相容性。

2.2 亲水性表征

图5为原膜及ZIF-8改性前后FO膜的静态接触角变化图,分析可知PCMS-PVDF的静态水接触角为95.8°,具有一定的疏水性。这是由于PCMS和PVDF都是疏水性材料,因此所制备的底膜也具有较强疏水性。在底膜表面原位生长ZIF-8纳米层后,ZIF-8/PCMS-PVDF膜表面接触角增大到112.4°,表现为更强疏水性。这是由于ZIF-8纳米粒子较强的疏水性及膜表面较大的粗糙度共同引起了膜表面疏水性的加强^[25]。经界面聚合后,膜表面的PA层及膜表面酰氯(—COCl)基团水解后形成的羧基(—COOH)基团均为膜表面提供了很好的亲水性能,使PCMS-PVDF-FO和ZIF-8/

PCMS-PVDF-FO接触角分别降低到55.4°和65.6°,说明所制备的FO膜均具有较好的亲水性能。

2.3 正渗透性能分析

PCMS-PVDF-FO和ZIF-8/PCMS-PVDF-FO的渗透性能如图6所示。可知在FO模式下,以1 mol/L NaCl为汲取液时,PCMS-PVDF-FO的水通量为12.4 L·m⁻²·h⁻¹,反向盐通为6.2 g·m⁻²·h⁻¹;而原位生长ZIF-8后FO膜的水通量增加到20.7 L·m⁻²·h⁻¹,但反向盐通量却降为3.1 g·m⁻²·h⁻¹。膜性能提高的原因主要有两个方面:一方面,ZIF-8纳米粒子具有多孔纳米晶结构,能够提供较低弯曲度的较疏松的PA层增加水分子通过膜。但同时ZIF-8分子筛分作用孔道使水分子通过;另一方面,纳米粒

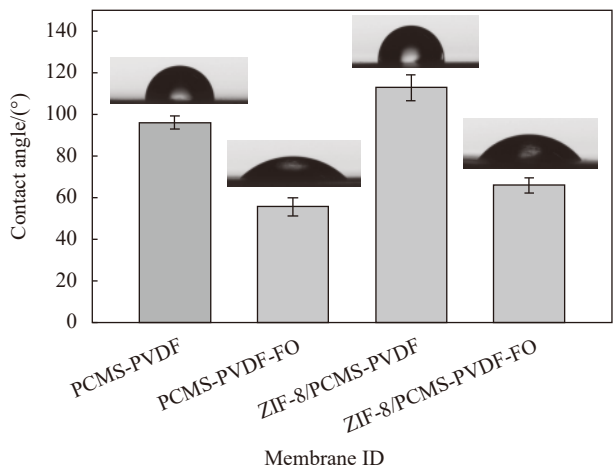


图5 底膜(PCMS-PVDF和ZIF-8/PCMS-PVDF)和正渗透复合膜(PCMS-PVDF-FO和ZIF-8/PCMS-PVDF-FO)的静态接触角

Fig. 5 Static contact angle of the substrate membrane (PCMS-PVDF and ZIF-8/PCMS-PVDF) and the forward osmosis composite membrane (PCMS-PVDF-FO and ZIF-8/PCMS-PVDF-FO)

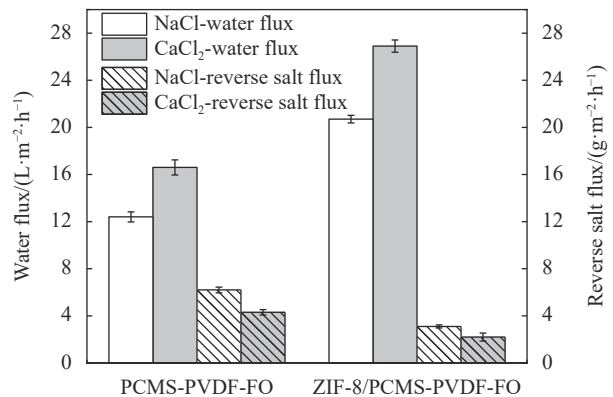


图6 不同汲取液PCMS-PVDF-FO与ZIF-8/PCMS-PVDF-FO膜的水通量和反向盐通量

Fig. 6 Water flux and reverse salt flux of PCMS-PVDF-FO与ZIF-8/PCMS-PVDF-FO under different draw solution

子的加入使 PA 交联度降低,较疏松的 PA 层增加水分子通过膜。但同时 ZIF-8 比盐通量 (J_s/J_w) 表示的是膜的选择性,该值越低意味着更高的膜选择性。对比分析 PCMS-PVDF-FO 与 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的 J_s/J_w 可知,PCMS-PVDF-FO 的 J_s/J_w 比值为 0.50,而 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 却降为 0.15。可见,ZIF-8 改性膜具有更优异的分离性能。

进一步研究了不同汲取液对 PCMS-PVDF-FO 与 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的水通量和反向盐通量的影响。可见在以 1 mol/L CaCl_2 为汲取液时,PCMS-PVDF-FO 膜水通量提升为 $16.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,反向盐通量降低为 $4.3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;而 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 膜的水通量进一步提升为 $26.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,

远高于以 NaCl 为汲取液的水通量 ($20.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$),同时展示出较低的反向盐通量,仅为 $2.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当以 1 mol/L CaCl_2 为汲取液时,膜的水通量和反向盐通量均优于 1 mol/L NaCl ,主要原因是随着金属离子荷电性增加,分子运动加快,电导率增加,所产生的离子渗透压增加继而导致水通量增加。随着离子半径和荷电性增加,膜对离子的截留效果增加,导致更低的反向盐通量。由于膜中 ZIF-8 纳米粒子的加入,使膜对离子的选择性增加,对二价离子的选择性明显好于一价离子。针对国内外的研究情况本文列举了国内外其他学者对 FO 膜的研究现状,如表 2 所示^[26-30]。比较可知本文所采用的改性方法具有一定的优势。

表 2 文献报道不同 FO 膜的正渗透性能
Table 2 Permeability of different FO membrane reported by the literature

Membrane	$J_w/(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$J_s/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$J_s/J_w/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Ref.
ZIF-8/PVDF-PCMS	20.7	3.1	0.15	This work
PSU-UiO-66	20.7	4.3	0.21	[26]
PES-GO	16.1	7.5	0.47	[27]
ZIF-8/PDA/PS*	9.6	3.8	0.40	[28]
PES-GQDs@UiO-66-NH ₂	59.3	19.1	0.32	[29]
PSF-UiO-PDA	22.2	5.72	0.26	[30]

Notes: J_w —Water flux; J_s —Salt flux; PSU-UiO-66—Polysulfon-UiO-66; PES-GO—Polyethersulfone-graphene oxide; ZIF-8/PDA/PS—ZIF-8/poly(dopamine)/polysulfone; PES-GQDs@UiO-66-NH₂—Polyethersulfone-graphene quantum dots@UiO-66-NH₂; PSF-UiO-PDA—Polysulfone-UiO-66-(COOH)₂-poly(dopamine); The draw solution for FO membrane is 1 mol/L NaCl , * represents 1 mol/L MgCl_2 .

2.4 改性 FO 膜对乳化油模拟废水的抗污染分析

以 1 000 mg/L 花生油模拟乳化油废水为研究对象,探究 PCMS-PVDF-FO 和 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 对其的抗污染性能,其结果如图 7 所示,经过纯水-乳化油废水 4 次循环分离后,ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 膜的纯水通量由开始的 $20.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降低为 $18.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (经 4 次循环后膜的初始水通量)且纯水通量的衰减比较缓慢,且在 120 min 分离过程中纯水通量基本保持平稳;而当该 FO 膜分离模拟乳化油废水后,其通量随分离进行下降明显,在第 1 个循环其初始乳化油分离通量为 $20.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,经过 120 min 后,乳化油分离通量下降为 $17.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,在第 4 个循环中,通量由 $18.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降为 $15.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。与 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 相比,PCMS-PVDF-FO 的分离通量要小很多,且通量衰减比较严重,经过 4 个循环后,其纯水恢复通量由初始的 $12.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 下降为 $8.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;乳化油废水分离通量由初始的 $11.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 下降为 $4.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这说明 ZIF-8 改

性 FO 膜有效提高了膜对乳化油废水的分离性能。

进一步分析了 FO 膜对乳化油废水的抗污染性能,结果如图 8 和图 9 所示。图 8 显示了 FO 膜

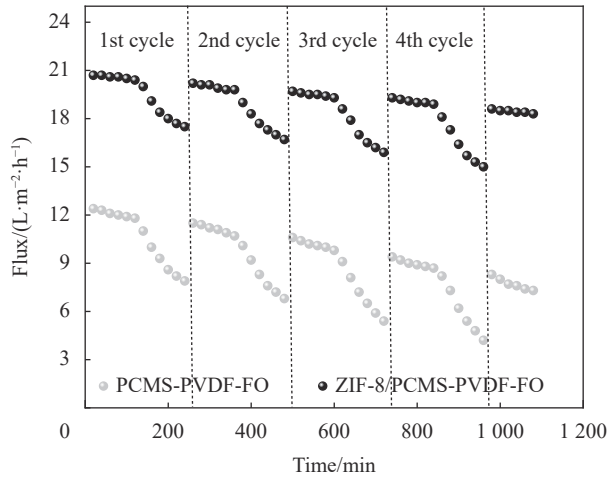


图 7 PCMS-PVDF-FO 与 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 膜水-乳化油循环分离实验中通量变化
Fig. 7 Flux changes of PCMS-PVDF-FO 与 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO during water-emulsified oil cycling separation experiment

的总污染率 (R_t)、可逆污染率 (R_r) 和不可逆污染率 (R_{ir})，发现膜 PCMS-PVDF-FO 和 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的 R_t 均随着循环次数增加而增加，原膜和改性膜均存在污染问题。

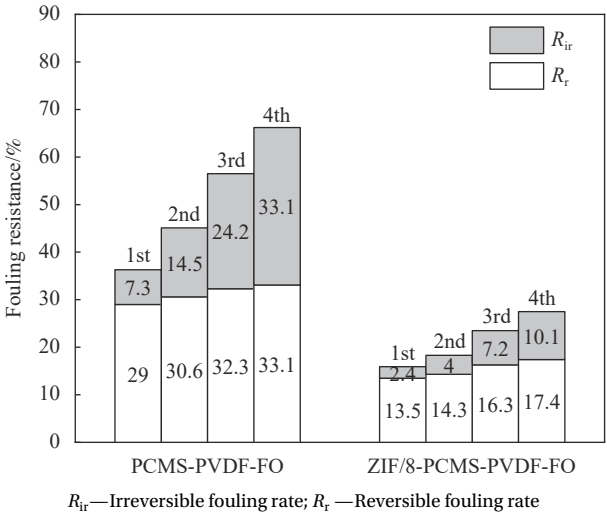


图 8 经过 4 个循环 PCMS-PVDF-FO 和 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 抗污染性能

Fig. 8 Antifouling properties of PCMS-PVDF-FO and ZIF-8/PCMS-PVDF-FO after four cycles

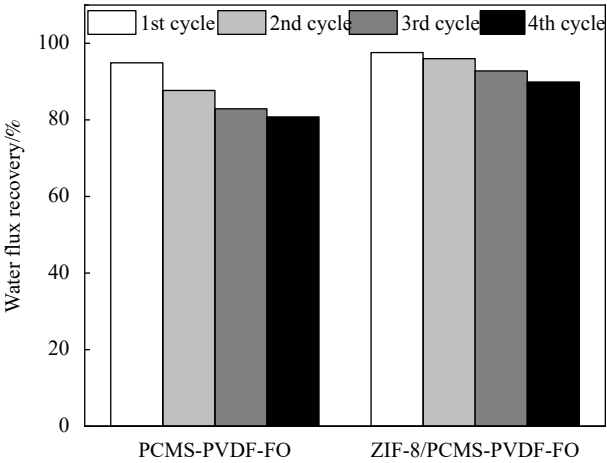


图 9 经过 4 个循环后 PCMS-PVDF-FO 和 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的纯水通量恢复率

Fig. 9 Pure water flux recovery ratio for the PCMS-PVDF-FO and ZIF-8/PCMS-PVDF-FO after four cycles

不同的是，相较于 PCMS-PVDF-FO 膜，每次循环中 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的可逆污染率和不可逆污染率都更低。经过 4 个循环后 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的总污染率仅为 27.5%，其中不可逆污染率为 10.1%；而 PCMS-PVDF-FO 的总污染率为 66.2%，其中不可逆污染率为 33.1%。可见经过 ZIF-8 原位生长改性的 FO 膜在乳化油分离时表现出较优异的性能。因而 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的纯水

通量恢复率更高。

如图 9 所示，经过 4 次循环后纯水通量恢复率 F_{RR} 分别为 97.6%、96%、92.8% 和 89.9%，而 PCMS-PVDF-FO 膜的 F_{RR} 分别为 92.7%、85.5%、75.8% 和 66.9%。可见 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 膜具有较好的乳化油抗污染性能。

FO 膜对乳化油的分离示意图如图 10 所示，分离过程中由于聚酰胺致密亲水层的存在，使乳化油被阻挡在膜表面，而水分子通过膜。ZIF-8 改性 FO 膜之所以具有较好的乳化油分离性能，主要原因是 ZIF-8 为 FO 膜提供纳米水通道分离层，而聚酰胺层具有很好的截留作用，两者的协同效应增加了膜的抗污染性能。

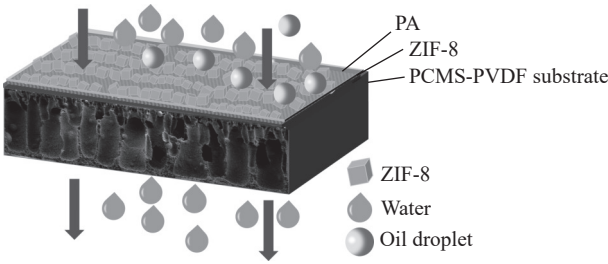


图 10 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 分离乳化油示意图
Fig. 10 Schematic diagram of emulsified oil separation by ZIF-8/PCMS-PVDF-FO

3 结论

(1) 采用聚偏氟乙烯 (PVDF) 与聚对氯甲基乙烯 (PCMS) 共混制备表面含 $-CH_2Cl$ 活性位点的底膜，并通过化学反应将金属有机骨架沸石咪唑酯骨架-8 (ZIF-8) 原位生长在底膜表面并通过界面聚合成功制备了 ZIF-8 改性正渗透 (FO) 复合膜。对膜结构和性能分析表明，ZIF-8 生长在膜表面，分布均匀且粒径为 250~300 nm。

(2) ZIF-8 改性的 FO 膜具有优异的渗透性能和选择分离性能。在 FO 模式下，汲取液为 1 mol/L NaCl 时，经 ZIF-8 改性的 FO 膜 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的水通量为 $20.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，是未改性 FO 膜 PCMS-PVDF-FO 的 1.7 倍，同时其反向盐通为 $3.1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，远远小于 PCMS-PVDF-FO 的 $6.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。将汲取液更换为 1 mol/L CaCl_2 后，PCMS-PVDF-FO 的水通量为 $16.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，盐通量降低为 $4.3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ；而 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 水通量为 $26.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，盐通量仅为 $2.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

(3) ZIF-8 改性 FO 膜具有更优异的抗污染能力。乳化油废水分离实验表明，经过纯水-乳化油废水

的4次循环分离后,正渗透复合膜 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 纯水通量由初始的 $20.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降低为 $18.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;而 PCMS-PVDF-FO 的纯水通量从 $12.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降低为 $8.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。污染分析表明,经过4个循环后 ZIF-8/PCMS-PVDF-FO 的纯水通量恢复率仍保持 89.9%,总污染率为 27.5%,其中不可逆污染率为 10.1%。而 PCMS-PVDF-FO 的恢复率为 66.9%,总污染率为 66.2%,其中不可逆污染率为 33.1%。可见经过 ZIF-8 原位生长改性的 FO 复合膜在乳化油分离方面表现出较优异的性能。

参考文献:

- [1] LEE W J, GOH P S, LAU W J, et al. Antifouling zwitterion embedded forward osmosis thin film composite membrane for highly concentrated oily wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 214: 40-50.
- [2] CHAKRABARTY B, GHOSHAL A K, PURKAIT M K. Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(2): 447-456.
- [3] DAS P, SINGH K K K, DUTTA S. Insight into emerging applications of forward osmosis systems[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 72: 1-17.
- [4] HU B, JIANG M, ZHAO S, et al. Biogas slurry as draw solution of forward osmosis process to extract clean water from micro-polluted water for hydroponic cultivation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 576: 88-95.
- [5] LAMBRECHTS R, SHELDON M S. Performance and energy consumption evaluation of a fertiliser drawn forward osmosis (FDFO) system for water recovery from brackish water[J]. *Desalination*, 2019, 456: 64-73.
- [6] KIM D I, GWAK G, ZHAN M, et al. Sustainable dewatering of grapefruit juice through forward osmosis: Improving membrane performance, fouling control, and product quality[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 578: 53-60.
- [7] GONZALES R R, PARK M J, BAE T H, et al. Melamine-based covalent organic framework-incorporated thin film nanocomposite membrane for enhanced osmotic power generation[J]. *Desalination*, 2019, 459: 10-19.
- [8] ZHENG K, ZHOU S, ZHOU X. A low-cost and high-performance thin-film composite forward osmosis membrane based on an SPSU/PVC substrate[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1-13.
- [9] WU X, FIELD R W, WU J J, et al. Polyvinylpyrrolidone modified graphene oxide as a modifier for thin film composite forward osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 251-260.
- [10] ZHAO X, LI J, LIU C. A novel TFC-type FO membrane with inserted sublayer of carbon nanotube networks exhibiting the improved separation performance[J]. *Desalination*, 2017, 413: 176-183.
- [11] XU L, YANG T, LI M, et al. Thin-film nanocomposite membrane doped with carboxylated covalent organic frameworks for efficient forward osmosis desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 610: 118111.
- [12] TIRAFERRI A, KANG Y, GIANNELIS E P, et al. Highly hydrophilic thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 5044-5053.
- [13] ZHENG J, LI M, YU K, et al. Sulfonated multiwall carbon nanotubes assisted thin-film nanocomposite membrane with enhanced water flux and anti-fouling property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 344-353.
- [14] LI M P, ZHANG X, ZHANG H, et al. Hydrophilic yolk-shell ZIF-8 modified polyamide thin-film nanocomposite membrane with improved permeability and selectivity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116990.
- [15] FU W, CHEN J, LI C, et al. Enhanced flux and fouling resistance forward osmosis membrane based on a hydrogel/MOF hybrid selective layer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585: 158-166.
- [16] HUNG W S, AN Q F, HU C C, et al. Non-destructive means of probing a composite polyamide membrane for characteristic free volume, void, and chemical composition[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88): 85019-85025.
- [17] BEH J J, OOI B S, LIM J K, et al. Development of high water permeability and chemically stable thin film nanocomposite (TFN) forward osmosis (FO) membrane with poly(sodium 4-styrenesulfonate)(PSS)-coated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for produced water treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101031.
- [18] DU C H, ZHANG X Y, WU C J. Chitosan-modified graphene oxide as a modifier for improving the structure and performance of forward osmosis membranes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(4): 807-816.
- [19] 刘和秀,刘冬林,周媛,等.对氯甲基苯乙烯及其聚合物的合成研究[J].*广东化工*,2014,41(22): 16-17.
LIU Hexiu, LIU Donglin, ZHOU Yuan, et al. Studies on synthesis of 4-chloro-alpha-methylstyrene and its homopolymer[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(22): 16-17(in Chinese).
- [20] SHAMSAEI E, LOW Z X, LIN X, et al. Rapid synthesis of ultrathin, defect-free ZIF-8 membranes via chemical vapour modification of a polymeric support[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(57): 11474-11477.

- [21] CHIAO Y H, SENGUPTA A, CHEN S T, et al. Zwitterion augmented polyamide membrane for improved forward osmosis performance with significant antifouling characteristics[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2019, 212: 316-325.
- [22] LINDER-PATTON O M, DE PRINSE T J, FURUKAWA S, et al. Influence of nanoscale structuralisation on the catalytic performance of ZIF-8: A cautionary surface catalysis study[J]. [CrystEngComm](#), 2018, 20(34): 4926-4934.
- [23] NAGARAJU D, BHAGAT D G, BANERJEE R, et al. In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2013, 1(31): 8828-8835.
- [24] LUO F, WANG J, YAO Z, et al. Polydopamine nanoparticles modified nanofiber supported thin film composite membrane with enhanced adhesion strength for forward osmosis[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2021, 618: 118673.
- [25] LEI Z, DENG Y, WANG C. Multiphase surface growth of hydrophobic ZIF-8 on melamine sponge for excellent oil/water separation and effective catalysis in a Knoevenagel reaction[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2018, 6(7): 3258-3263.
- [26] MA D, PEH S B, HAN G, et al. Thin-film nanocomposite (TFN) membranes incorporated with super-hydrophilic metal-organic framework (MOF) UiO-66: Toward enhancement of water flux and salt rejection[J]. [Applied Materials & Interfaces](#), 2017, 9(8): 7523-7534.
- [27] SONG X, ZHANG Y, ABDEL-GHAFAR H M, et al. Polyamide membrane with an ultrathin GO interlayer on macroporous substrate for minimizing internal concentration polarization in forward osmosis[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2021, 412: 128607.
- [28] WANG X P, HOU J W, CHEN F S, et al. In-situ growth of metal-organic framework film on a polydopamine-modified flexible substrate for antibacterial and forward osmosis membranes[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2019, 236: 116239.
- [29] BAGHERZADEH M, BAYRAMI A, AMINI M. Enhancing forward osmosis (FO) performance of polyethersulfone/polyamide (PES/PA) thin-film composite membrane via the incorporation of GQDs@UiO-66-NH₂ particles[J]. [Journal of Water Process Engineering](#), 2020, 33: 10110.
- [30] EGHBALAZAR T, SHAKERI A. High-performance thin-film nanocomposite forward osmosis membranes modified with poly(dopamine) coated UiO66-(COOH)₂[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2021, 277: 119438.