

有机溶剂纳滤薄层纳米复合膜的最新研究进展

李兴祥, 阎明政, 王宪实, 马 军, 周宗尧*

(哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 随着石油化工、制药和食品工业对有机溶剂分离与回收需求的日益增加,有机溶剂纳滤(OSN)技术因其在该领域的显著优势而受到广泛关注。尽管如此,传统 OSN 膜的性能受限于“选择性-渗透性”权衡效应,在一定程度上制约了其分离效果。为了克服该瓶颈,研究人员将纳米材料掺入薄层复合膜(TFC)膜制备过程中,开发了一系列用于有机溶剂纳滤的薄层纳米复合膜(TFN-OSN),以提升分离膜在有机体系分离中的性能表现。本文总结了近年来 TFN-OSN 膜的研究进展,详细介绍了 TFN-OSN 膜的制备方法,综合评述了各类 TFN-OSN 膜的性能和应用潜力,为设计和制备高性能的 TFN-OSN 膜提供科学指导与思路借鉴。

关键词: 有机溶剂纳滤(OSN); 薄层纳米复合膜(TFN); 膜分离; 纳米材料

中图分类号: TQ028; O631; TB34; TB43 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2025)03-0189-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.020

随着石油化工、制药、食品等行业的迅猛发展,对有机溶剂分离与回收的需求日益增加。有机溶剂纳滤膜(OSN)技术,作为一种具有革命性的高效分离方法,因其能够有效区分有机体系中的大分子溶质与小分子溶剂,且具有易操作、耐溶剂、渗透性高、选择性强等诸多优点,受到了广泛的关注^[1-5]。目前,大多数报道的 OSN 膜是通过界面聚合(IP)反应制备的薄层复合膜(TFC)^[6]。尽管这类膜具有较高的选择性,但受限于“选择性-渗透性”权衡效应,其溶剂渗透性往往表现不佳^[7-8]。为实现 OSN 膜的高渗透性、选择性和稳定性的目标^[9],研究人员尝试将纳米材料添加到分离膜中,制备用于有机溶剂纳滤的薄层纳米复合膜(TFN-OSN),以期进一步提升 OSN 膜的有机溶剂分离性能。纳米材料的加入不仅为有机溶剂的传输提供了额外的通道,还可能会

改变膜表面的特性(如粗糙度、亲水性、交联度等),从而在保证分离膜渗透性的前提下,提高其选择性^[10]。

本文综述了近几年 TFN-OSN 膜的最新研究进展,详细介绍了 TFN-OSN 膜制备方法,同时以纳米材料为分类依据,阐述了各种 TFN-OSN 膜的性能表现,列举了其现有的应用案例,指出了当前 TFN-OSN 膜存在的问题,并展望了可能的解决方案。

1 TFN-OSN 膜的制备方法

传统的 TFC 膜通常由多孔基底和通过界面聚合反应形成的聚酰胺(PA)选择层构成。TFC 膜的多孔基底一般通过相转化过程制备,主要起到支撑和增强机械强度的作用。PA 选择层的制备则往往涉及两种单体在两个不相溶的液体界面上发生界面

收稿日期: 2025-01-13; 修改稿收到日期: 2025-03-20

基金项目: 承德国家可持续发展议程创新示范区建设科技专项项目(202202F003)

第一作者简介: 李兴祥(2000-),男,云南昭通人,硕士研究生,主要研究方向为有机纳滤膜的开发与应用。* 通讯作者, E-mail: zongyao.zhou@outlook.com

引用本文: 李兴祥,阎明政,王宪实,等. 有机溶剂纳滤薄层纳米复合膜的最新研究进展[J]. 膜科学与技术,2025,45(3): 189-200.

Citation: Li X X, Yan M Z, Wang X S, et al. The development of thin-film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 189-200.

聚合(IP)反应^[11]。具体而言,研究人员一般将制备 PA 层的两种单体分别分散于水相和有机相溶液中,当两相溶液接触时,水相中的胺单体[如间苯二胺(MPD)、聚乙烯亚胺(PEI)]向有机相扩散,并与有机相中的酰氯单体[如均苯三甲酰氯(TMC)]反应,形成致密的 PA 选择功能层^[11-12]。面向有机体系分离的 TFN 膜的制备方法与传统 TFC 膜的制备方法类似。目前,研究者主要通过两种思路制备 TFN-OSN 膜:一种是传统意义上的 TFN-OSN 膜,也即将纳米材料通过多种不同的技术手段掺入

PA 选择层中;第二种是将纳米材料用作选择层与基底之间的中间层,制备广泛意义下的 TFN-OSN 膜。

1.1 纳米材料掺入 PA 选择层

1.1.1 预合成纳米材料掺入 PA 选择层

在 TFN-OSN 膜的制备过程中,研究人员通常在 IP 过程中的两个反应相中掺杂预合成纳米材料来修饰选择层,以期形成具有更高分离性能的 PA 层。为使纳米材料分散更均匀,疏水性的纳米材料往往会被分散在有机相中,而亲水性材料则更倾向于被分散在水相溶液中^[13]。

表 1 纳米材料疏/亲水性分类表

Table 1 Classification of nanomaterials by hydrophobicity/hydrophilicity

疏/亲水性	纳米材料被修饰方式	纳米材料举例
疏水性	自生疏水	碳氮化物(CCN) ^[14]
	非极性官能团(如—ODA、—PFDA)修饰	rGO-ODA ^[15]
亲水性	自生亲水	MXenes ^[16] 、GO ^[17]
	极性官能团(如—OH、—COOH、—NH ₂)修饰	TiO ₂ -NH ₂ ^[18] 、GQD-NH ₂ ^[19]

注:ODA(十八烷胺),PFDA(全氟癸基丙烯酸酯),GO(氧化石墨烯),GQD-NH₂(胺化碳量子点)。

Paseta 等^[15]在研究中发现,相较于非功能化的氧化石墨烯(GO),经过十八烷胺(—ODA)功能化的还原型氧化石墨烯(rGO)具有更强的疏水性,在有机相中展现出更好的分散性。rGO-ODA 颗粒含有极性和非极性两种基团,并且与 PA 层之间形成了微小的间隙。这些基团和间隙的协同作用可以有效提升膜的乙醇渗透性。Gnani 等^[20]合成了聚(二乙烯基苯-共-全氟癸基丙烯酸酯)[poly(DVB-co-PFDA)]纳米材料(NPs),并将这些疏水性的 NPs 分散在有机相中,以制造坚固的疏水性 TFN-OSN 膜。该膜在有机溶剂中显示出良好的稳定性,乙腈的渗透性达到了 137 L/(m²·h·MPa),溶质的截留分子量(MWCO)为 328。

除此之外,将亲水性的纳米材料掺杂进入界面聚合反应的水相溶液,也是一种常见的用于 TFN-OSN 膜的制备方法。Su 等^[17]在含有水相 MPD 的溶液中引入 5 mg/L 的氧化石墨烯(GO)纳米片,成功制备了 TFN-5/HF/OSN 膜。GO 的掺入增强了 PA 层的溶剂渗透通道,从而加快了溶剂的快速通过。Li 等^[21]利用单宁酸(TA)功能化二硫化钼(MoS₂)纳米片,然后将超低含量纳米片掺杂在水相单体溶液中,制备了 TFN-OSN 膜。TA 中的一OH能够与 MPD 分子形成氢键,影响其向界面的扩散速率。同时,二维 MoS₂ 纳米片的加入增加了

MPD 向有机相扩散时的空间位阻。这两种效应共同作用,有效控制并降低了界面聚合反应的速率,使得 PA 层更薄、更光滑。另外,研究者认为,纳米片的添加进一步增加了 PA 层的孔隙密度和孔隙率,从而加快了溶剂的运输速率。He 等^[22]将球形空心多孔碳颗粒(HPCSs)掺杂到水相溶液中,制备了一种新型 HPCSs 掺杂的 TFN-OSN 膜。HPCSs 优异的吸附性能破坏了 MPD 从水相到有机相的稳定性,由此产生的脊-谷式的形态增加了膜与溶剂之间的有效接触面积,增大了分离膜的有机溶剂通量。同时,HPCSs 与 PA 层形成的层间间隙为溶剂提供了额外的传输途径,从而提升膜的分离性能。

在制备 TFN-OSN 膜的过程中,无论是将纳米材料分散于有机相还是水相,其核心目的在于促进纳米材料在反应体系中的均匀分散,增加纳米材料在 PA 选择层中的添加量,充分发挥纳米材料的特性,进而提升膜的整体性能。在 TFN 膜的发展过程中,用于掺杂的纳米材料以亲水性材料居多,因而多被分散于水相溶液中。然而,有研究指出,在使用软橡胶辊去除多余水相的过程中,往往会导致大量纳米颗粒与胺单体溶液一同被去除,最终在基底膜表面仅留下少量纳米颗粒用于掺杂进入 PA 层,不利于提升纳米颗粒在 PA 层中的添加量^[23]。此外,研究者指出,当亲水性纳米材料与有机相单体之间

形成共价键[主要为酰胺键($-\text{CONH}-$)^[24-25]]时,亲水性纳米颗粒可以更均匀地分布在有机相中。这种共价键的形成不仅能够有效防止纳米颗粒的过度聚集,还能显著提高纳米材料在膜内的稳定性^[24-25]。

1.1.2 原位合成纳米材料掺入 PA 选择层

目前报道的大多数 TFN-OSN 膜的制备过程至少涉及纳米材料合成和 IP 反应两个步骤,这不仅耗时,而且工艺复杂。为了实现经济、高效、可控且可扩展的膜制备工艺,研究人员提出了原位合成纳米材料掺入 PA 选择层的方法,这种方法被称为“一锅法”,即纳米材料的前体原位合成与 PA 层的界面聚合

反应同步进行(见图 1)。与传统方法相比,该方法不仅节省时间,还能使纳米材料在 PA 层中具有较好的分散性和界面兼容性^[26]。Cheng 等^[27]将该方法用于 TFN-OSN 膜的制备,提出在离子液体与水的液-液界面上同步进行界面配位和聚合反应。具体而言,2-甲基咪唑(MeIm)与铁乙酰丙酮 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 通过配位反应形成纳米材料,同时聚乙烯亚胺(PEI)和 TMC 之间发生界面聚合反应(IP)形成 PA 层。这种方法不仅简化了制备流程,还使得 Fe-MeIm 纳米材料在超薄 PA 层中均匀分散,为高性能 TFN-OSN 膜的设计提供了一种有效的策略。

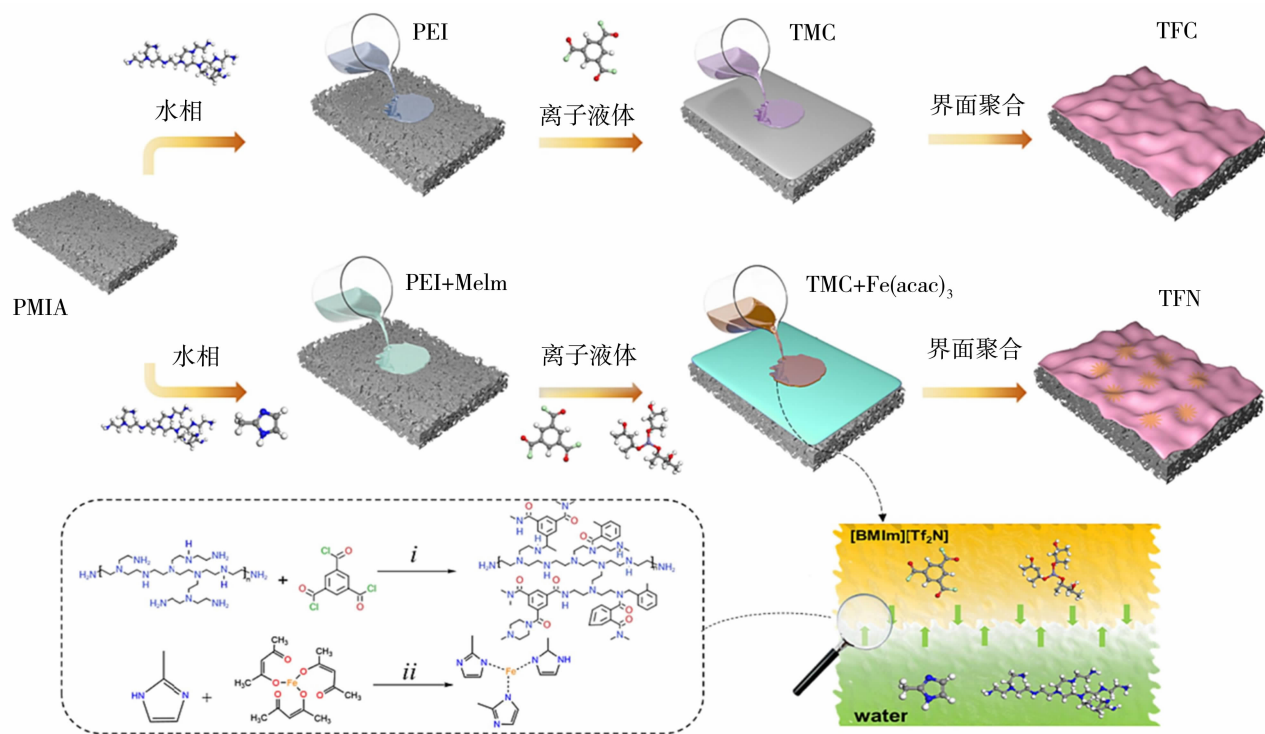


图1 TFC-OSN 和 TFN-OSN 膜制备过程示意图(“一锅法”界面反应的机理图见内插图虚线框)^[27]

Fig.1 Schematic illustration of the preparation procedures of the TFC-OSN and TFN-OSN membranes

(The mechanism diagram of the one-pot interfacial polymerization reaction is shown in the inset dotted box)^[27]

1.2 纳米材料作为中间层

将纳米材料作为中间层是制备广泛意义下的 TFN-OSN 膜常用的方法之一。因其独特的结构特征,此类纳米薄层膜又被研究者称为“层间薄层纳米复合膜(TFNi)”。在 PA 层与基底之间引入纳米材料作为中间层,可以直接调控界面聚合发生的界面微环境,从而间接优化界面聚合反应过程,生成具有更高分离性能的 PA 选择层。由于 PA 生成的界面聚合反应速率极快,因此与直接调控反应动力学的方法相比,利用纳米材料间接优化 PA 选择层能

够取得更显著的性能提升。中间层对 TFNi 膜的作用不仅局限于调控界面聚合反应,Zhou 等^[28]在 2018 年最早提出了纳米中间层的层间横向导流作用,也即:水或者其他溶剂分子在外界驱动力的作用下,穿过 PA 选择层,到达纳米中间层后,会在纳米材料的引导下形成横向传质路径,最终经底膜的大孔实现完全跨膜传递。研究者认为,这种横向传质对于使用孔隙率较低(一般约为 10%)的超滤膜作为底膜的薄层复合膜意义重大,中间层的横向传质极大地提高了 PA 层的利用率。TFN-OSN 膜中,

根据纳米材料的类型可将中间层分为:(1)以一维纳米材料作中间层;(2)以二维纳米材料作中间层;(3)以三维纳米材料作中间层^[29]。

1.2.1 一维纳米材料作为中间层

在 TFNi-OSN 膜中,用于构建中间层的一维纳米材料主要包括碳纳米管(CNT)和晶态碳氮化物(CCN)纳米片等。Deng 等^[30]将 CNT 用作聚酮(PK)基底上的涂层,以控制其表面特性,并作为中间层。通过调整 CNT 的用量,PK 表面的亲水性降低,表面孔径变小。CNT 中间层通过加速界面聚合

单体的释放,减少 PK 与单体之间的相互作用,从而促进 PA 层的形成。Wang 等^[14]在研究中采用绿色、多孔且反应活性高的 CCN 纳米片作为中间层,该中间层在界面聚合过程中与 TMC 单体交联,为 TFNi-OSN 膜形成结构更强的选择层(制备流程见图 2)。作者认为,CCN 中间层作为坚固的支架,不仅增强了耐溶剂性,减轻了 TFNi-OSN 膜在高压下的压缩变形。同时 CCN 纳米片夹层减少了 PA 层的侵入,并作为溶剂分子的转移通道,显著提升膜的渗透性。

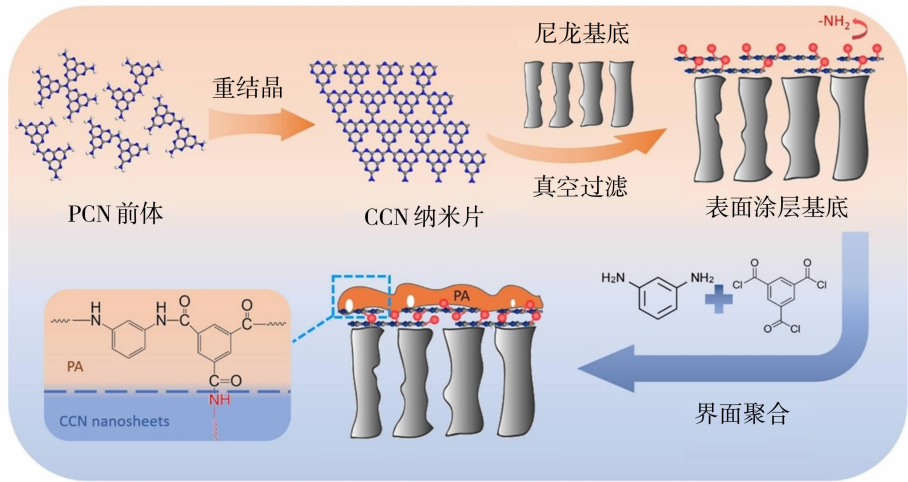


图 2 CCN 层状 TFNi-OSN 膜的制造示意图^[14]

Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication of CCN interlayered TFNi-OSN membrane^[14]

1.2.2 二维纳米材料作为中间层

各种二维纳米材料[如共价有机框架(COFs)、二硫化钼(MoS₂)等]的出现,为开发超薄纳米通道膜以及制备理想均匀和连续的中间层提供了巨大的机会^[31-32]。Yang 等^[33]利用超低浓度对苯二胺(Pa)和三醛基间苯三酚(Tp)之间的界面缩合反应,在 PEI 基底上原位构筑了超薄的二维 COFs 中间层,随后通过 IP 反应在其上生成 PA 层。COFs 调节了基底的孔隙结构和亲水性,并在 IP 反应过程中控制了水相单体的扩散速率,有利于生成具有较低溶剂阻力的 PA 层。研究表明,该膜对罗丹明 B 的截留率超过 99%,乙醇渗透性达到 60 L/(m² · h · MPa)。Wang 等^[34]使用了共价基团修饰的 MoS₂ 纳米片(MoS₂-COOH 和 MoS₂-CONH₂)作为中间层,制备了 TFNi-OSN 膜。共价基团作为间隔基,稳定了 MoS₂ 中间层的层间距,并调节了其在多种溶剂和干燥条件下的结构稳定性。加入 MoS₂-COOH 和 MoS₂-CONH₂ 纳米片中间层的 TFNi-

OSN 膜展现出稳定的渗透性和优异的耐溶剂性。最佳的 TFNi-OSN 膜的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)渗透通量达到 219.1 L/(m² · h · MPa),对罗丹明 B 的截留率达到 99.1%。即使在 80 °C 的 DMF 中浸泡超过 144 h,该 TFNi-OSN 膜对罗丹明 B 的截留率仍保持在 98%以上。

1.2.3 三维纳米材料作为中间层

将三维纳米材料(如金属有机框架 MOFs)沉积到多孔基底上也是构建中间层的一种选择。Navarro 等^[35]采用层层浸渍法(Langmuir-Schaefer)在多孔基底上形成了一层亲水性的 MIL-101(Cr)(MOFs)中间层,制备的 TFNi-OSN 膜的甲醇透过率达到 101 L/(m² · h · MPa),落日黄的截留率超过 90%。Yang 等^[36]通过水热合成了一种平均粒径为 23.2 nm 的 MOFs(金属有机框架)颗粒-氨基功能化 ZIF-8 颗粒,然后将其化学沉积在聚酰亚胺(PI)基底表面作为中间层,制备了的 TFNi-OSN 膜。该膜的罗丹明 B(RDB)截留率达到 99.1%,同

时乙醇渗透通量达到 276 L/(m² · h · MPa)。此外,该膜在 80 ℃ 的 DMF 中浸泡 120 h 后,分离性能仍保持稳定,显示出卓越的耐溶剂性。

2 TFN-OSN 膜的纳米材料

随着材料科学的不断进步,纳米材料在 TFN-OSN 膜制备中的应用日益广泛。TFN-OSN 膜的制备与纳米材料类型紧密相关。因此,本节对目前 TFN-OSN 膜中常见的纳米材料进行了分类整理(见图 3),深入探讨了这些纳米材料与 PA 层之间的相互作用机制,以及它们对 TFN-OSN 分离性能的提升作用。

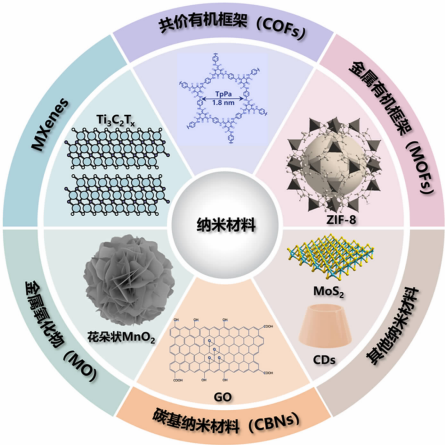


图 3 TFN-OSN 膜中常见的纳米材料分类图
Fig. 3 Classification of common nanomaterials in TFN-OSN membranes

2.1 共价有机框架

近年来,共价有机框架(COFs)作为一种新型纳米材料,因其如多孔结构、低密度以及优异的溶剂稳定性等独特的性质而受到广泛关注^[37-38]。COFs 属于结晶多孔聚合物,通过聚合反应将有机单元整合到高度有序的结构中,以构建出预先设计的骨架和纳米级孔隙^[38-39]。COFs 不仅展现出卓越的耐溶剂性和热稳定性,而且其框架内的孔径适宜,能够为溶剂分子提供渗透通道^[40-41]。此外,COFs 内部的有机-有机共价键增强了其与有机聚合物的亲和力^[42]。基于这些特性,COFs 被认为是用于制备高性能 TFN-OSN 膜的理想候选材料之一。

Li 等^[43]使用肼(Hz)和三醛基间苯三酚(Tp),在聚酰亚胺(PI)基底上原位构筑了 COFs 中间层(制备流程见图 4)。利用极低浓度的 COFs 水相单体肼和 IP 水相单体 MPD,形成了非常平滑、非常薄且无缺陷的 PA 层,从而在保持染料截留率的同时提高了有机溶剂的渗透性。在最佳条件下,制备的膜具有 63.4 L/(m² · h · MPa)的乙醇渗透通量,对罗丹明 B(RDB)的排斥率超过 99%。另外,Yin 等^[44]将 COFs 反应单体对苯二胺(Pa)和三醛基间苯三酚(Tp)分别掺杂到水相 MPD 溶液和有机相 TMC 溶液中,制备了含有 COFs-PA 选择层的 TFN-OSN 膜,该膜具有超光滑表面,粗糙度仅为 2.9 nm±0.3 nm,同时还拥有更大的孔隙率、平均

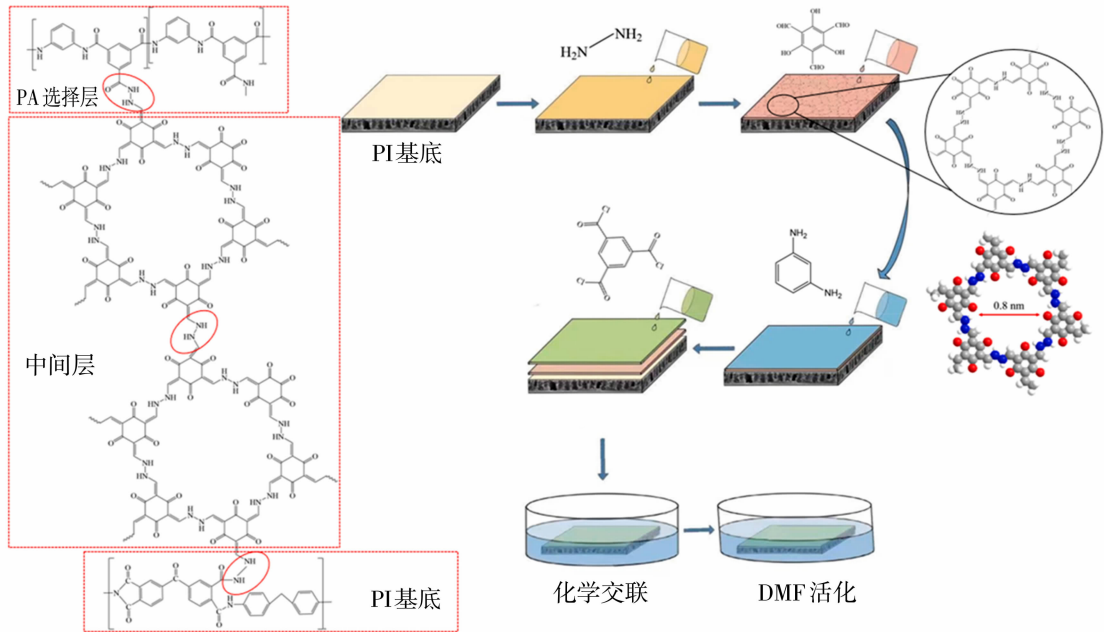


图 4 原位构筑 COFs 中间层的 TFN-OSN 膜制备示意图^[43]
Fig. 4 Schematic diagram of the preparation of TFN-OSN membranes with in-situ constructed COFs interlayers^[43]

孔径和表面孔密度。总之,研究者通常采用原位构筑 COFs 中间层或者掺杂等技术手段制备 TFN-OSN 膜,所制得的 TFN-OSN 膜一般具有厚度较低、粗糙度较小的 PA 层。同时,COFs 同基底和 PA 层形成了共价键,有利于增强 TFN-OSN 膜的稳定性。

2.2 金属有机框架

金属有机框架(MOFs)是由金属离子或团簇与有机配体通过配位键自组装形成的一类结晶多孔材料^[45]。MOFs 的孔隙结构较为坚固,使得它们能够在不受传统聚合物膜权衡效应影响的情况下实现高效的分子筛分^[46-47]。MOFs 相较于致密聚合物膜,展现出更高的孔隙率,能够实现溶质/溶剂的快速渗透^[48]。另外,MOFs 的孔结构和内部通道均可设计,使其成为提升纳米复合膜性能的功能性纳米材料^[49]。这种设计灵活性为膜技术的应用提供了广阔的前景。

Cheng 等^[50]在其研究中深入探讨了功能化配体 UiO-66-NH₂、UiO-66-(CH₃)₂ 以及合成后功能化的 UiO-66-(Ti)对 TFN 膜孔径、结构、缺陷及分离性能的影响。研究发现,UiO-66-(Ti)在晶体

结构中引入的缺陷能够显著提高 TFN-OSN 膜的通量,而 UiO-66-NH₂、和 UiO-66-(CH₃)₂ 比表面积较小,其对应的 TFN-OSN 膜在渗透性提升方面表现并不显著。Sorribas 等^[51]合成了 4 种金属有机框架(MOFs),包括 ZIF-8、MIL-53(Al)、NH₂-MIL-53(Al)和 MIL-101(Cr),并将其分散于含有 TMC 的有机相中以制备 TFN-OSN 膜。相较于对照膜,作者认为这些多孔 MOFs 为溶剂提供了优先流动路径,从而提高了甲醇和四氢呋喃(THF)的渗透性。在所测试的多个 MOFs 材料中,MIL-101(Cr)因其孔径和孔隙率最大,所制备的 TFN-OSN 膜展现出最高的通量提升。同时,该工作中制备的 TFN-OSN 膜的选择性并未受到通量提升带来的不利影响,这得益于 PA 层与 MOFs 颗粒之间具有良好的兼容性。Chen 等^[52]在金属-酚网络(MPN)选择层中引入了中空结构的 ZIF-8,制备了一种高效的新型 TFN-OSN 膜。选择层的制备过程包括在含 MOFs 的水溶液中沉积单宁酸(TA)和 Fe²⁺,在此过程中 MOFs 被原位刻蚀为中空结构(具体制备流程详见图 5)。中空 MOFs 所提供的额外传输通道显著提升了 TFN-OSN 膜的甲醇渗透性能。

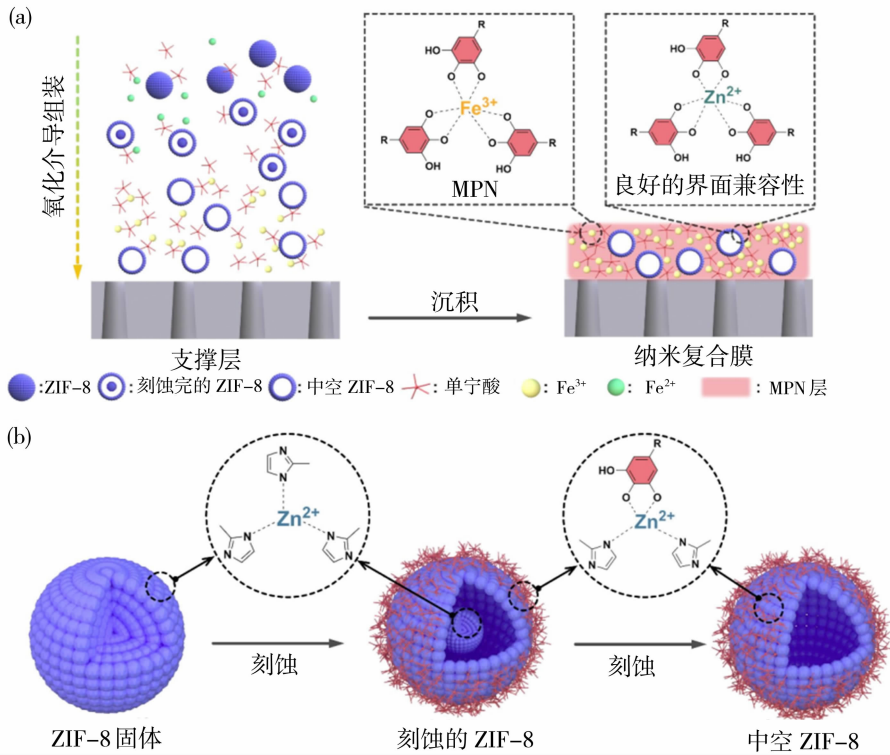


图 5 (a)MPN/MOF 纳米复合膜的制造过程和(b)ZIF-8 的蚀刻过程的示意图^[52]

Fig. 5 Schematic illustration of (a) the fabrication process for MPN/MOF nanocomposite membranes and (b) the etching process of ZIF-8 ^[52]

测试结果表明:甲醇通量从不含 MOFs 时的 $91 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 提升至 $247 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 提高了约 270%。此外,单宁酸与 MOFs 中的金属中心之间的配位作用增强了 MPN 基质与 MOF 填料之间的界面兼容性,确保了选择层的完整性,从而实现了有机小分子的高效截留。MOFs 灵活多样的设计为 TFN-OSN 膜的制备提供了多样的选择。相比于其他纳米材料,受益于 MOFs 的刚性晶体结构,利用 MOFs 制备的 TFN-OSN 膜通常表现出渗透性和选择性双提升的效果,为高性能 TFN-OSN 膜的制备提供了良好的设计思路。

2.3 MXenes

MXenes 是一类新兴的二维材料,属于过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物,其化学通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ 。MXenes 的表面富含官能团,展现出优异的柔韧性和亲水性^[53-54]。这些官能团能够在相邻的纳米片之间形成狭窄的纳米通道,使得 MXenes 成为制备高效分离膜的有力候选材料^[55]。在 MXenes 家族中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 最具代表性(T_x 代表 Ti_3C_2 表面终止基团,例如 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 或 $-\text{Cl}$),并且已经实现了可控的合成方法^[54-56]。

在利用 MXenes 材料制备 TFN-OSN 膜方面,Wu 等^[57]将富含 $-\text{OH}$ 基团的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片作为纳米材料,分别分散于两种胺单体溶液中—亲水性的聚乙烯亚胺(PEI)和疏水性的聚二甲基硅氧烷(PDMS),制备了两种不同的 TFN-OSN 膜。研究发现,均匀分散的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片通过空间位阻效应和界面相互作用,显著提升了两种膜的热稳定性及耐溶剂性。同时,水平排列的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片不仅提供了沿纳米片表面的额外传输路径,而且利用羟基($-\text{OH}$)作为吸附位点,显著促进了醇分子的传输效率。除了直接利用 MXenes 自身携带的官能团外,还可以利用 MXenes 来枝接其他的官能团或锚定其他的功能性材料。例如,Hao 等^[16]将 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_6$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 4 种官能团分别枝接到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面,然后分别分散于亲水性的 PEI 和疏水性的 PDMS 中制备了 TFN-OSN 膜。作者发现,无论使用的胺单体是亲水性的 PEI 还是疏水性的 PDMS,膜对溶剂的亲合力和渗透性能都受到接枝到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面官能团的强烈影响。具体表现为枝接了 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_6$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,能够分别有效地增强异丙醇、乙酸乙酯、甲苯和正庚烷的渗透通量,而不受胺单体

的影响。此外,Hao 等^[58]还将具有亲水外表面和强疏水内腔的环糊精(CDs)锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片合成了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CDs 纳米片。随后将纳米片整合到 PEI 上,并将 PEI- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CDs 浸涂在 PAN 基底上与 TMC 交联形成 TFN-OSN 膜。该膜以 CDs 的疏水性内腔作为非极性溶剂的传输通道,亲水性 PEI 基质则作为极性溶剂的传输通道,构建了允许非极性和极性溶剂通过的双通路,进而增强膜的有机溶剂渗透性。所制备的 TFN- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ - β -CDs 膜对异丙醇(极性溶剂)的渗透通量达到 $38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对正庚烷(非极性溶剂)的渗透通量达到 $27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

2.4 金属氧化物

金属氧化物(MO)颗粒,例如二氧化钛(TiO_2)和二氧化锰(MnO_2),因其卓越的机械和化学稳定性,而被广泛应用于制备 TFN-OSN 膜^[3]。这些纳米材料的引入能够提升膜的选择性和抗污染能力^[59]。然而,金属氧化物颗粒与聚酰胺网络之间的亲和力不足可能导致颗粒聚集,进而影响膜的选择性。为了克服这一问题,可以通过改性或与其他纳米材料复合来增强金属氧化物颗粒与聚酰胺网络的相互作用^[60-63]。通过这种改性,可以提高颗粒在 PA 选择层内部分散的均匀性,从而优化 TFN-OSN 膜的性能。

Abadikhah 等^[60]合成了以氧化石墨烯为基础的纳米复合材料($\text{TiO}_2@\text{rGO}$),并将其氨基功能化后嵌入 PA 层。与对照膜和仅含氧化石墨烯(GO)的 TFN-OSN 膜相比, $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ -TFN 膜展现出显著地渗透性和抗污染性能提升。研究认为, $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ 通过影响界面聚合的反应机制来改变膜的粗糙度和表面形态,明显提高了膜的表面润湿性,从而促进了 TFN-OSN 膜对极性溶剂的渗透性。He 等^[61]通过在 PA 层中掺杂类似花朵状的二氧化锰(MnO_2)纳米材料,成功制备了 TFN-OSN 膜。由于花朵状的 MnO_2 本身具有较大的空间位阻效应,导致 MPD 单体从水相到有机相的扩散速率发生变化,提高了界面聚合反应的不稳定性。这种不稳定的 IP 反应赋予了 TFN-OSN 膜表面脊-谷式形态,增加了 TFN-OSN 膜与溶剂的接触面积。同时,花朵状的 MnO_2 的特殊结构为溶剂传输提供了额外的通道。在另一项研究中,He 等^[62]将多金属氧酸盐改性埃洛石纳米管($\text{POM}@\text{MHNTs}$)掺杂水相单

体溶液中制备了 TFN-OSN 膜。POM@MHNTs 的管状结构为溶剂提供额外的传输通道,同时膜表面的脊-谷式的形态增大了膜与溶剂之间的接触面积,提升了该膜对有机溶剂的渗透性。

2.5 碳基纳米材料

碳基纳米材料(CBNs),如 GO、石墨烯量子点(GQDs)、CNT 等也被广泛应用于制备 TFN-OSN 膜。作为石墨烯的一种衍生物,氧化石墨烯(GO)近年来受到了广泛的关注^[64]。GO 膜是由多层堆叠的二维片层构成,这些片层之间可能存在相互连接的纳米通道,可作为分子筛分机制的基础,为膜传质提供通道^[48,65-66]。同时,GO 纳米片表面含有丰富的氧官能团,如羟基、羧基和环氧基团,赋予了 GO 优异的亲水性^[67-68]。GO 既可以作为纳米材料直接掺杂到界面聚合的两相单体溶液中^[15,17],也可以作为中间层^[69]。Li 等^[69]采用静态沉积法,将交联氧化石墨烯(cGO)纳米片沉积于聚酰亚胺(PI)基底之上,成功构筑了一种新型三明治状的 TFN-OSN 膜。该膜的聚酰胺(PA)层呈现出超光滑、亲水性以及无缺陷的特性,其平均粗糙度极低,厚度仅约 15 nm,交联度高达约 98.64%。此外,该膜还展现出卓越的耐溶剂性能,即便在 80 °C 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中浸泡超过 160 d,对罗丹明 B 的截留率依然能够维持在 98% 以上。石墨烯量子点(GQDs),又称为碳量子点(CQDs)或者氧化石墨烯量子点(GOQDs),因其超细粒径、高聚合物相容性、优异的水分散性、亲水性以及可改性的表面化学性质,在膜制备领域受到了广泛关注^[8,70]。Shen 等^[19]引入了胺功能化石墨烯量子点(GQD-NH₂),并通过界面聚合技术制备了 GQD-NH₂@PA 膜。该膜对甲醇和 DMF 的渗透通量分别达到了 111 和 59 L/(m²·h·MPa),同时对甲醇中的罗丹明 B 的截留率接近 99%。通过引入 GQD-NH₂,相比于对照组的 PA 膜,渗透性提高了 2.6 倍。

2.6 其他纳米材料

除了上文介绍到的纳米材料之外,SiO₂^[63,71],MoS₂^[34]和 CCN^[14]纳米片,大环化合物环糊精(CDs)^[58,72]等纳米材料也被用于制备 TFN-OSN 膜。Li 等^[63]在二氧化硅(SiO₂)纳米球上分别接枝了 3 种类型的官能团(苯基、磺酸基和吡啶基),然后将其分别掺到聚乙烯亚胺(PEI)溶液中形成悬浮液,浸涂在聚丙烯腈(PAN)基底上,之后将其与有机相单体 TMC 进行反应,形成 PA 选择层。通过

掺入亲水性或疏水性官能化的 SiO₂ 纳米材料,极性或非极性溶剂的渗透性得到了增加,同时纳米材料的成功掺杂还增强了 TFN-OSN 膜的热稳定性和溶剂稳定性。Mao 等^[72]将不同腔体大小和官能团的 CDs 嵌入亲水性 PEI 中,随后浸涂在 PAN 基底上,成功制备了一系列 TFN-OSN 膜。作者首先研究了由 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 组成的 TFN-OSN 膜。研究发现,CDs 的腔体为非极性溶剂提供了通道,膜的传输能力可以通过 CDs 的腔体大小精确调节。同时,作者还研究了接枝了 3 种官能团(-NH₂、-SO₃ 和 -C₆H₅)的 β -CDs。由于官能团与 PEI 基质之间的相互作用差异,导致了极性和非极性溶剂的不同渗透现象和性能表现。Liu 等^[73]利用聚多巴胺纳米材料(PDNPs),将疏水性聚硅氧烷(PDMS)均匀分散在亲水性 PA 层中。在界面聚合过程中,PEI 作为水相单体,而 TMC 不仅作为有机相单体,还与 PDMS 的末端羟-OH 发生反应,促进了纳米材料在 PEI 中的均匀分散。此外,通过调节 PDNPs 与 PDMS 的比例,可以有效地构建疏水的非极性溶剂通道,从而优化 TFN-OSN 膜的性能。

3 TFN-OSN 膜的应用案例

TFN-OSN 膜在有机溶剂分离纯化工业中展现出巨大潜力,例如在溶剂回收、染料分离、药物分离、化工分离等领域。鉴于前文对 TFN-OSN 膜的性能评价已经对溶剂回收和染料分离有所叙述,此部分主要介绍 TFN-OSN 膜在药物分离和化工分离方面的应用案例,并对其未来的应用发展趋势进行了展望。

3.1 药物分离

有机溶剂纳滤膜可以替代蒸馏和蒸发等传统的热法溶剂分离工艺,用于制药工业中的药物纯化、肽的合成和溶剂的回收,同时最大限度地减少能源消耗^[74-75]。Yin 等^[44]利用含有 COFs-PA 选择层的 TFN-OSN 膜,对不同浓度的利福平(一种抗生素)/乙醇溶液进行了分离及连续浓缩实验,实现了超过 99% 的利福平截留率,同时可以浓缩利福平高达其原始浓度的 13 倍。Guo 等^[76]制备的超薄的 MOF@PA 复合膜在甲醇渗透性方面表现出色,达到了 200 L/(m²·h·MPa),同时对活性药物成分(API)四环素的截留率接近 99%。Zha 等^[77]利用 COFs 作为中间层的 TFNi-OSN 膜分离原料药(盐

酸林可霉素和盐酸多柔比星)以及天然色素(辣椒红素),实现了高达 95.0% 的截留率。此外,Chen 等^[78]基于仿生工艺制备的以 ZIF-8 为中间层的 TFNi-OSN 膜对维生素 B12、四环素等药物分子截留率均>98%。以上研究表明,TFN-OSN 膜在药物分离与纯化领域展现出巨大的应用前景。然而,目前的研究主要集中在实验室层面,尚未实现规模化应用。未来的研究应致力于开发适用于大规模药物分离的 TFN-OSN 膜,以推动其在工业生产中的广泛应用。

3.2 化工分离

在润滑油的生产过程中,甲苯和甲基乙基酮(MEK)的混合溶剂被广泛用作脱蜡剂,以去除含蜡油料中的石蜡成分。传统工艺通常采用多级闪蒸和蒸馏设备来回收脱蜡溶剂,这一过程涉及到大量的溶剂反复蒸发和冷凝,需要大量的能源消耗^[79]。作为一种新兴的膜技术,TFN-OSN 膜在脱蜡溶剂的回收方面展现出显著优势。Namvar-Mahboub 等^[71]利用 SiO₂ 纳米材料来改性 PEI 基底,在其上进行 IP 反应制备 TFN-OSN 膜。在 1.5 MPa 的压力下,该膜的润滑油截留率为 94.72%,脱蜡溶剂的渗透通量为 6.93 L/(m² · h · MPa)。此外,Namvar-Mahboub 等^[80]还利用功能化多孔 UZM-5 的平均孔径(1.68 nm)大于甲苯和 MEK 的动力学直径的特性,为两种溶剂的渗透提供了新的通道,同时润滑油的大分子则无法通过。在 1.5 MPa 的压力下,该膜的渗透通量达到了 9.23 L/(m² · h · MPa),同时实现了 96.27% 的润滑油截留率。TFN-OSN 膜技术为润滑油脱蜡溶剂的回收提供了一种更为环保和经济的解决方案。随着膜材料的不断优化和工艺的逐步完善,TFN-OSN 膜有望在工业生产中得到更广泛的应用,从而推动润滑油脱蜡工艺向绿色化方向发展。

4 展望

OSN 膜技术作为一种经济且节能的有机溶剂分离技术,其发展受到“选择性-渗透性”权衡效应的制约,影响了有机溶剂的分离性能。通过将纳米材料引入传统的 TFC 膜的制备过程,可以有效突破渗透性和选择性之间的权衡限制,帮助提高有机溶剂的分离性能。然而,目前 TFN-OSN 膜的发展仍面临一些问题和挑战:1) 纳米材料的制备过程较为复杂,导致膜制备的难度增加,使膜制备的成本上

升;2) 纳米材料在膜中的分散性不佳,与 PA 层之间缺乏有效的化学相互作用,影响了 TFN 膜的性能;3) 纳米材料的掺杂量受限,且其调控机制尚不明确;4) TFN-OSN 膜的工业化应用尚处于起步阶段,主要局限于实验室研究。未来的研究应聚焦于上述挑战,致力于简化纳米材料的合成流程、实现纳米材料的功能化、提高 TFN 膜的纳米材料掺杂量,深入研究纳米材料与 PA 层的相互作用机制,深刻剖析 TFN 膜中纳米材料对膜性能的贡献等关键问题。在此基础上,进一步推动 TFN-OSN 膜的工业化应用,为高性能膜材料的设计和制备提供科学参考和借鉴。

参考文献:

- [1] Vandezande P, Gevers L E M, Vankelecom I F J. Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level[J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(2): 365-405.
- [2] Huang T, Moosa B A, Hoang P, *et al.* Molecularly-porous ultrathin membranes for highly selective organic solvent nanofiltration[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 5882.
- [3] Shi G M, Feng Y, Li B, *et al.* Recent progress of organic solvent nanofiltration membranes[J]. Prog Polym Sci, 2021, 123: 101470.
- [4] Marchetti P, Jimenez Solomon M F, Szekely G, *et al.* Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review[J]. Chem Rev, 2014, 114(21): 10735-10806.
- [5] Szekely G, Jimenez-Solomon M F, Marchetti P, *et al.* Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: From fabrication to application[J]. Green Chem, 2014, 16(10): 4440-4473.
- [6] Yao Q, Li S, Zhang R, *et al.* High-throughput thin-film composite membrane via interfacial polymerization using monomers of ultra-low concentration on tannic acid-Copper interlayer for organic solvent nanofiltration[J]. Sep Purif Technol, 2021, 258: 118027.
- [7] Yang Z, Guo H, Tang C Y. The upper bound of thin-film composite (TFC) polyamide membranes for desalination[J]. J Membr Sci, 2019, 590: 117297.
- [8] Li S, Li C, Song X, *et al.* Graphene quantum dots-doped thin film nanocomposite polyimide membranes with enhanced solvent resistance for solvent-resistant nanofiltration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(6): 6527-6540.

- [9] Wei S, Xie Y, Xing Y, *et al.* Two-dimensional graphene Oxide/MXene composite lamellar membranes for efficient solvent permeation and molecular separation [J]. *J Membr Sci*, 2019, 582: 414-422.
- [10] Ali S, Shah I A, Ihsanullah I, *et al.* Nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration: Recent advances, challenges, and prospects [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136329.
- [11] Hermans S, Mariën H, Van Goethem C, *et al.* Recent developments in thin film (nano)composite membranes for solvent resistant nanofiltration [J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2015, 8: 45-54.
- [12] Hermans S, Bernstein R, Volodin A, *et al.* Study of synthesis parameters and active layer morphology of interfacially polymerized polyamide-polysulfone membranes[J]. *React Funct Polym*, 2015, 86: 199-208.
- [13] Liu F, Wang L, Li D, *et al.* A review: The effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(61): 35417-35428.
- [14] Wang L, Deng K, Zhang M, *et al.* Robust carbon nitride nanosheet interlayered thin-film nanocomposite membrane for enhanced organic solvent nanofiltration [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 359: 130485.
- [15] Paseta L, Luque-Alled J M, Malankowska M, *et al.* Functionalized graphene-based polyamide thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116995.
- [16] Hao L, Zhang H, Wu X, *et al.* Novel thin-film nanocomposite membranes filled with multi-functional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets for task-specific solvent transport [J]. *Composites Part A*, 2017, 100: 139-149.
- [17] Su J, Lyu X, Li S, *et al.* High separation performance thin film composite and thin film nanocomposite hollow fiber membranes via interfacial polymerization for organic solvent nanofiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 278: 119567.
- [18] Peyravi M, Jahanshahi M, Rahimpour A, *et al.* Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO_2 nanoparticles for organic solvent nanofiltration[J]. *Chem Eng J*, 2014, 241: 155-166.
- [19] Shen Q, Lin Y, Zhang P, *et al.* Development of ultrathin polyamide nanofilm with enhanced inner-pore interconnectivity via graphene quantum dots-assembly intercalation for high-performance organic solvent nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119498.
- [20] Gnani Peer Mohamed S I, Nejati S, Bavarian M. All-polymeric thin-film nanocomposite membrane for organic solvent nanofiltration[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(12): 6040-6044.
- [21] Li S, Du S, Liu S, *et al.* Ultra-smooth and ultra-thin polyamide thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized MoS_2 nanosheets for high performance organic solvent nanofiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 291: 120937.
- [22] He H, Xu P, Wang X, *et al.* Hollow porous carbon spheres (HPCSs) doped thin-film nanocomposite membrane for efficient organic solvent nanofiltration [J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(1): 109252.
- [23] Lau W J, Gray S, Matsuura T, *et al.* A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches[J]. *Water Res*, 2015, 80: 306-324.
- [24] Chen Y, Sun H, Wang P, *et al.* Advanced reverse osmosis membranes prepared by counter-diffusion of organic phase monomers induced by polypyrrole additives [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 337: 126230.
- [25] Li S, Liu S, Su B, *et al.* Thin film nanocomposite polyamide membrane doped with amino-functionalized graphene quantum dots for organic solvent nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2023, 685: 121960.
- [26] Zhao P, Li R, Wu W, *et al.* In-situ growth of polyvinylpyrrolidone modified Zr-MOFs thin-film nanocomposite (TFN) for efficient dyes removal[J]. *Composites Part B*, 2019, 176: 107208.
- [27] Cheng X, Hua D, Cui F, *et al.* Design of thin-film nanocomposite membranes via synchronizing interfacial coordination and polymerization reactions for organic solvent nanofiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 332: 125747.
- [28] Zhou Z, Hu Y, Boo C, *et al.* High-performance thin-film composite membrane with an ultrathin spray-coated carbon nanotube interlayer[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5(5): 243-248.
- [29] Dai R, Li J, Wang Z. Constructing interlayer to tailor structure and performance of thin-film composite polyamide membranes: A review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 282: 102204.
- [30] Deng L, Gonzales R R, Fu W, *et al.* Carbon nanotubes regulated polyamide membrane by intercalation to improve the organic solvent nanofiltration performance[J]. *Carbon*, 2024, 216: 118582.
- [31] Liu G, Jin W, Xu N. Two-dimensional-material mem-

- branes: A new family of high-performance separation membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(43): 13384-13397.
- [32] Wang Z, Mi B. Environmental applications of 2D molybdenum disulfide (MoS_2) nanosheets[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(15): 8229-8244.
- [33] Yang C, Li S, Lv X, *et al.* Effectively regulating interfacial polymerization process via in-situ constructed 2D COFs interlayer for fabricating organic solvent nanofiltration membranes[J]. *J Membr Sci*, 2021, 637: 119618.
- [34] Wang L, Zhang M, Shu Y, *et al.* Covalently modified MoS_2 for the fabrication of interlayered thin film composite membranes with excellent structural stability against swelling and drying in organic solvent nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2024, 707: 122985.
- [35] Navarro M, Benito J, Paseta L, *et al.* Thin-film nanocomposite membrane with the minimum amount of MOF by the Langmuir-Schaefer technique for nanofiltration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(1): 1278-1287.
- [36] Yang S, Li H, Zhang X, *et al.* Amine-functionalized ZIF-8 nanoparticles as interlayer for the improvement of the separation performance of organic solvent nanofiltration (OSN) membrane[J]. *J Membr Sci*, 2020, 614: 118433.
- [37] Ding S-Y, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 548-568.
- [38] Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(18): 6010-6022.
- [39] Tan K T, Ghosh S, Wang Z, *et al.* Covalent organic frameworks[J]. *Nat Rev Methods Primers*, 2023, 3(1): 1.
- [40] Li C, Li S, Tian L, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs)-incorporated thin film nanocomposite (TFN) membranes for high-flux organic solvent nanofiltration (OSN)[J]. *J Membr Sci*, 2019, 572: 520-531.
- [41] Zhao S, Zha Z, Mao C, *et al.* In-situ fabricated covalent organic frameworks-polyamide hybrid membrane for highly efficient molecular separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 653: 120544.
- [42] Gao X, Zou X, Ma H, *et al.* Highly selective and permeable porous organic framework membrane for CO_2 capture[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(22): 3644-3648.
- [43] Li S, Yang F, Liu S, *et al.* Effective regulating interfacial polymerization process of OSN membrane via in situ constructed nano-porous interlayer of 2D TpHz covalent organic frameworks[J]. *J Membr Sci*, 2023, 665: 121101.
- [44] Yin Y, Liu S, Zhou J, *et al.* Polyamide thin film nanocomposite with in-situ co-constructed COFs for organic solvent nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2023, 686: 122000.
- [45] Van Goethem C, Verbeke R, Pfanmöller M, *et al.* The role of MOFs in thin-film nanocomposite (TFN) membranes[J]. *J Membr Sci*, 2018, 563: 938-948.
- [46] Jun B M, Al-Hamadani Y A J, Son A, *et al.* Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116947.
- [47] Zhao Y, Wu M, Guo Y, *et al.* Metal-organic framework based membranes for selective separation of target ions[J]. *J Membr Sci*, 2021, 634: 119407.
- [48] Shen J, Liu G, Han Y, *et al.* Artificial channels for confined mass transport at the sub-nanometre scale[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6(4): 294-312.
- [49] Li Y, Zhu X, Liu B, *et al.* Boosted performance of thin-film nanocomposite membranes based on phytic acid functionalized Zr-MOF for nanofiltration[J]. *Desalination*, 2025, 594: 118278.
- [50] Cheng X, Jiang X, Zhang Y, *et al.* Building additional passageways in polyamide membranes with hydrostable metal organic frameworks to recycle and remove organic solutes from various solvents[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(44): 38877-38886.
- [51] Sorribas S, Gorgojo P, Téllez C, *et al.* High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(40): 15201-15208.
- [52] Chen Y, Bai Y, Meng L, *et al.* Engineering nanocomposite metal-phenolic network membranes with hollow MOFs via in-situ etching for high-efficiency organic solvent nanofiltration[J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135289.
- [53] Lu Z, Wei Y, Deng J, *et al.* Self-crosslinked MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) membranes with good anti-swelling property for monovalent metal ion exclusion[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10535-10544.
- [54] Wei Y, Zhang P, Soomro R A, *et al.* Advances in the synthesis of 2D MXenes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(39): 2103148.
- [55] Li J, Li L, Xu Y, *et al.* MXene nanosheet stacks with tunable nanochannels for efficient molecular separation

- [J]. Chem Eng J, 2022, 427: 132070.
- [56] Zhang X, Ma Z, Zhao X, *et al.* Computational studies on structural and electronic properties of functionalized MXene monolayers and nanotubes[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(9): 4960-4966.
- [57] Wu X, Hao L, Zhang J, *et al.* Polymer-Ti₃C₂T_x composite membranes to overcome the trade-off in solvent resistant nanofiltration for alcohol-based system[J]. J Membr Sci, 2016, 515: 175-188.
- [58] Hao L, Chi Z, Chen Q, *et al.* Constructing large loadings of dual pathways with Ti₃C₂T_x-CDs in thin film nanocomposite membrane for enhanced organic permeation[J]. J Membr Sci, 2021, 620: 118872.
- [59] Le T, Chen X, Dong H, *et al.* An evolving insight into metal organic framework-functionalized membranes for water and wastewater treatment and resource recovery[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(19): 6869-6907.
- [60] Abadikhah H, Kalali E N, Behzadi S, *et al.* High flux thin film nanocomposite membrane incorporated with functionalized TiO₂@reduced graphene oxide nanohybrids for organic solvent nanofiltration[J]. Chem Eng Sci, 2019, 204: 99-109.
- [61] He H, Wang X, Xu P, *et al.* Flower-like MnO₂ nanoparticles modified thin film nanocomposite membranes for efficient organic solvent nanofiltration[J]. Compos Commun, 2023, 38: 101515.
- [62] He H, Xu P, Wang D, *et al.* Polyoxometalate-modified halloysite nanotubes-based thin-film nanocomposite membrane for efficient organic solvent nanofiltration[J]. Sep Purif Technol, 2022, 295: 121348.
- [63] Li Y, Mao H, Zhang H, *et al.* Tuning the microstructure and permeation property of thin film nanocomposite membrane by functionalized inorganic nanospheres for solvent resistant nanofiltration[J]. Sep Purif Technol, 2016, 165: 60-70.
- [64] Zhu Y, Murali S, Cai W, *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. Adv Mater, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [65] Huang L, Li Y, Zhou Q, *et al.* Graphene oxide membranes with tunable semipermeability in organic solvents[J]. Adv Mater, 2015, 27(25): 3797-3802.
- [66] Hua D, Chung T-S. Polyelectrolyte functionalized lamellar graphene oxide membranes on polypropylene support for organic solvent nanofiltration[J]. Carbon, 2017, 122: 604-613.

参考文献[67]~[80]省略,有需要的读者请与作者联系。

——本刊编辑部

The development of thin-film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration

LI Xingxiang, YAN Mingzheng, WANG Xianshi, MA Jun, ZHOU Zongyao

(School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The demand for organic solvent separation and recovery in the petrochemical, pharmaceutical, and food industries is rapidly increasing. Organic solvent nanofiltration (OSN) has garnered significant attention due to its notable advantages in this field. However, the performance of conventional OSN membranes is limited by the “selectivity-permeability” trade-off effect, which restricts their separation efficiency. Researchers have incorporated nanomaterials into the fabrication process of thin-film composite (TFC) membranes to overcome this bottleneck, developing a series of thin-film nanocomposite (TFN) membranes for organic solvent nanofiltration. This work aims to update the recent progress in TFN-OSN membranes, providing detailed descriptions of the preparation methods for TFN-OSN membranes. It offers a thorough review of the performance and application potential of various types of TFN-OSN membranes. The objective of this review is to provide scientific guidance and ideas for the design and preparation of high-performance TFN-OSN membranes.

Key words: organic solvent nanofiltration (OSN); thin-film nanocomposite (TFN) membrane; membrane separation; nanomaterials