

纳米纤维支撑层在正/反渗透膜中的应用研究进展

陈红^{1,2}, 李楠^{2,3*}, 林玉双^{2,4}, 代昭^{1,2*}

(1. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 3. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387; 4. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 纳米纤维正/反渗透复合膜在膜分离领域备受瞩目, 其独特结构和性能为膜技术的发展开辟了新的前景。通过单一或多种聚合物制备纳米纤维支撑层, 并结合纳米材料负载、表面改性、中间层引入等方法, 有效增强其孔隙率和三维孔隙结构性能, 实现了对溶质的高效截留和通量增强。在水处理领域采用纳米纤维复合膜能够降本增效, 符合中国倡导的节能减排政策, 顺应水处理领域提高效率、降低能耗等多方面的迫切需求。该文阐述了纳米纤维的制备技术, 特别是结构设计、功能调控等, 并重点探讨了纳米纤维作为支撑层在正/反渗透膜中的研究现状以及对膜性能的影响; 总结了纳米纤维正/反渗透复合膜在海水淡化、污水处理、农业灌溉领域的应用情况; 最后, 指出其面临的挑战和改进方向, 并对未来的发展前景和应用潜力进行了展望。

关键词: 纳米纤维; 支撑层; 内浓差极化; 支撑层的改性; 正/反渗透

中图分类号: TQ051.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2553-11

Research progress on nanofiber-based support layers in forward/osmosis composite membranes

CHEN Hong^{1,2}, LI Nan^{2,3*}, LIN Yushuang^{2,4}, DAI Zhao^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Nanofiber-based forward/reverse osmosis composite membranes have attracted significant interest in membrane separation, with their unique structure and properties offering innovative prospects for the advancement of membrane technology. These membranes, manufactured from nanofiber support layers utilizing single or multiple polymer materials in combination with nanomaterial incorporation, surface modification, and intermediary layer integration, effectively enhanced their porosity and three-dimensional pore structure, thus achieving efficient solute retention and flux increase. The application of nanofiber-based composite membranes in water treatment holds promise for cost reduction and efficiency improvement, aligning with China's energy-saving and emission-reduction policies, as well as addressing the pressing need for efficiency improvement and energy consumption reduction in water treatment. Herein, the preparation techniques of nanofibers were described, with emphasis on structural design and functional modulation. The current research status concerning nanofibers as support layers in forward/reverse osmosis membranes and their effect on membrane performance were then thoroughly elucidated. The application of nanofiber forward/reverse osmosis composite membranes in the field of seawater desalination, water

收稿日期: 2023-12-16; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231081

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22108203)

作者简介: 陈红 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 2130030456@tiangong.edu.cn. 联系人: 李楠 (1984—), 女, 副教授, E-mail: linan@tiangong.edu.cn; 代昭 (1975—), 男, 教授, E-mail: daizhao@tiangong.edu.cn.

treatment, agricultural irrigation was further summarized. Finally, the existing challenges and improvement directions were highlighted, while the future development prospects and application potential were discussed.

Key words: nanofibers; support layers; concentration polarization; modification of support layers; forward/reverse osmosis

长期以来,全球面临淡水资源短缺的严重挑战。为了应对淡水资源匮乏的问题,人们从多个方面入手,其中包括探索海洋资源以获取淡化水,以及推动水资源的循环利用^[1]。鉴于海水的巨大储量,海水淡化已成为重要的、有前景的水净化方法,其可通过相变分离和膜分离工艺实现。

反渗透(RO)技术简便、节能,运行成本较低,被广泛应用于海水淡化^[2]。二十世纪中期,GERALD在美国加州大学洛杉矶分校内部报告中提出了RO概念。随后,SRINIVASA等在1959年成功制备出由疏松的支撑层和致密结构的分离层组成的不对称结构的反渗透膜。4年后,又成功制造了用于海水淡化的高效二醋酸纤维素反渗透膜^[3]。1979年,MCCUTCHEON等^[4]提出通过间苯二胺(MPD)与均苯三甲酰氯(TMC)界面聚合(IP)制备聚酰胺薄膜复合膜(TFC),在反渗透方面获得了很好的应用。正渗透技术(FO)因具有低能耗、低污染倾向和低基础设施要求的优势受到关注,20世纪90年代,Hydra Technologies Innovation(HTI)公司开发了第一代不对称三醋酸纤维素商用FO膜^[5]。FO和RO膜在性质上有一些相似之处,如高水通量、良好的除盐性、抗污性、化学稳定性等特性^[6-7]。目前,正/反渗透膜的发展趋势主要集中在提升聚酰胺反渗透膜材料的性能、研发新型膜材料及膜过程、开发大型膜元件、提高膜的运行稳定性、脱盐率和水通量等方面,同时降低运行能耗和生产成本。

传统正/反渗透膜通常通过原位界面聚合技术在多孔支撑层上形成高选择性薄膜复合材料,因此,具备高孔隙率、亲水性、耐化学性和结构稳定性的支撑层是实现复合膜具备高性能的关键。多种结构和化学成分的支撑层(如相转化膜)已应用于TFC中,其中,纳米纤维作为新颖的支撑结构,具备高比表面积和高孔隙率^[8],通常不存在相转化膜具有的大量封闭孔结构^[9]。SONG等^[10]将静电纺聚醚砜(PES)纳米纤维膜应用于FO中,与相转化PES复合膜(PI-FO膜)相比,纳米纤维复合膜(NC-FO膜)对NaCl的截留率高达97%,水通量 $[37.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 约是PI-FO膜 $[13.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 的3倍。在不同浓度的NaCl溶液中,NC-FO膜的通量随NaCl浓度的增加明显增强,而PI-FO膜则未出现明显的变化,证实了PES纳米纤维支撑层能够提高FO膜的通量且不影响截留性能,这归因于NC-FO膜的

结构参数 $[(80 \pm 6) \mu\text{m}]$ 较小;由于正渗透膜内部浓差极化(ICP)受支撑层的孔隙度(ε)、弯曲度(τ)和厚度($t, \mu\text{m}$)等影响,而通常使用结构参数(S)进行量化($S = \tau \times t / \varepsilon$); S 较小时,膜正渗透性能受到ICP的影响变低,则膜性能得到提高。近年来研究发现,纳米纤维支撑层具有纤维直径细小、三维孔隙结构、比表面积大和阻力较低等特点^[11-12],人们尝试将纳米纤维应用于正渗透/反渗透技术^[13]并取得一定成效。

本文将全面介绍纳米纤维作为支撑层在正/反渗透膜中的研究现状及其优势;深入探讨纳米纤维支撑层对膜性能的影响;最后展望纳米纤维支撑层在正/反渗透膜应用中的挑战和改进方向。图1为纳米纤维复合膜的制备及应用示意图。

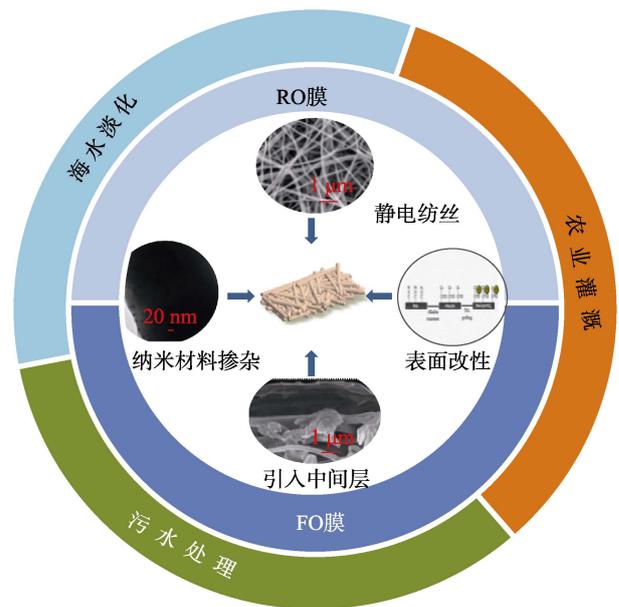


图1 纳米纤维复合膜制备及应用示意图

Fig. 1 Schematic representation of nanofiber composite membrane preparation and application

1 纳米纤维支撑层的制备

静电纺丝法是制造连续聚合物纳米纤维的可行技术,通过静电纺丝技术制备的纳米纤维支撑层具有高孔隙率和相互连接孔的膜结构,适合微滤应用。该纳米纤维支撑层的孔径可由纤维直径和支架厚度控制,并且可以通过单一聚合物或共混聚合物来制备。目前,通过静电纺丝技术制造纳米纤维材料的

生产效率高达 5000 m²/d, 而排列整齐的纳米纤维, 以 13 m/s 的速度实现大规模生产。中国在此领域也取得了显著的进展, 如聚纳达(青岛)科技有限公司的规模化生产和重庆中纳科技有限公司年产达 1000 万 m 纳米纤维膜的生产装备。

1.1 单一聚合物制备纳米纤维支撑层

大多数有机聚合物, 只要能在适当溶剂中溶解而不发生降解, 就可以直接应用静电纺丝技术。目前, 超过 100 种不同类型的有机聚合物(包括天然

和合成聚合物)成功地用于溶液静电纺丝制备纳米纤维膜^[14]。例如: 聚苯乙烯(PS)和聚氯乙烯(PVC)已被静电纺丝成纳米纤维, 用于环境保护领域; 天然聚合物壳聚糖(CS)也可静电纺丝成纳米纤维; 功能聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)也可静电纺丝成纳米纤维用于压电和热释电设施。一般来说, 成功制备静电纺丝纳米纤维需要具备以下条件: 相对分子质量合适的聚合物、合适的溶解聚合物溶剂以及静电纺丝工艺参数及环境(表 1)。

表 1 纳米纤维支撑层的制备
Table 1 Preparation of nanofiber support layers

聚合物	溶剂	纺丝液质量 分数/%	电压/kV	推速/(mL/h)	接收距离/cm	纤维直径/nm	参考文献
聚丙烯腈(PAN)	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	—	30	1.0	15	250	[15]
CS	乙酸(HAc)	3	25	0.8	17	149	[16]
聚砜(PSf)	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺(DMAc)/ 四氢呋喃(THF)	18	12	1.5	15	650±20	[17]
PVDF	DMF/丙酮	5	21±1	3	12	40~60	[18]
PVDF	DMF/丙酮	8	19±1	4.8	12	540±60	[18]
PES/PAN	DMF	18/10	21	0.5	15	1360	[19]
PVDF/PAN	DMAc	20~18/0~10	18~21	0.8~1.0	16	745~896	[20]

注: “—”代表未提及, 下同。

低成本的静电纺丝技术已经成功地应用于高孔隙度和高效率的纳米纤维的制备。如 AL-FURAJI 等^[15]制备了厚度为 75 μm 的复合膜, 该膜由 PAN 纳米纤维层和聚酰胺(PA)选择层组成(图 2a), 纳米纤维层的表面具有非常高的孔隙率, 可确保纳米纤维复合膜在正向渗透操作过程中与提取液有最大程度的接触, 保持分离过程中有更大的传质面积, 从而提高水通量。同时, 通过 SEM 图可以观察到聚丙烯腈(PAN)纳米纤维支撑层上界面聚合反应的叶状形态(图 2b), 能够证明 PAN 纳米纤维支撑层上成功地制备出 PA 选择层。由于 PVDF 是具有重复单元的半结晶聚合物, 其力学性能强、化学性质稳定, 被广泛用于制备水处理膜材料。RUSSO 等^[21]通过静电纺丝制备 PVDF 纳米纤维膜, 发现聚合物的质量分数对纳米纤维的形态有重要影响: 当 PVDF 质量分数为 6% 时(以纺丝液总质量为基准, 下同), 纳米纤维网络是不均匀的, 可以观察到珠状纤维和非均匀纤维的形成; 当 PVDF 质量分数增至 8% 时, 可以观察到更规则的结构, 其特征是超细和直纳米纤维, 但再增加 PVDF 的质量分数时, 形貌变得不规则(图 2c)。这是因为, 低质量分数的 PVDF 溶液黏弹性小, 无法与拉伸射流的静电力和柱状力相匹配; 增加 PVDF 质量分数, 会增加黏弹性, 优化聚合物缠结, 有利于形成光滑均匀的纤维。添加盐(如 LiCl)对实现电导率、黏度和表面张力的良好平衡起着至关重要的作用, 添

加 LiCl 后所制备的不同质量分数 PVDF 纳米纤维支撑层的孔隙度都在 91% 以上(图 2d), 比相转化法制备的 PVDF 平板膜孔隙度(约 80%)高, 而且经加水后处理制备的纳米纤维支撑层(M5)平均孔径为(0.90±0.08) μm, 具备非常窄的孔径分布(图 2e), 因此, PVDF 纳米纤维膜有较强的透水性。由于 PAN 和 PVDF 材料亲水性不足, ZENG 等^[16]考虑用更加经济实惠和环保的天然亲水性 CS 制备纳米纤维支撑层, 其随机堆叠的纺丝构建了 CS 膜的多孔支架, 通过在支撑层界面聚合后得到具有独特的不对称结构的复合膜, 这种结构使水分子能够顺利通过 CS 纳米纤维膜, 对 NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂ 等多种盐均具有较高的脱盐能力, 而且该膜具有大量独特的基团(羟基、氨基和羰基), 能够在保证盐分离性能的同时提高纯水通量。而且 CS 静电纺丝纳米纤维具有定制的结构、较强的抗菌性能和低成本等突出优点, 不仅在海水淡化方面有着广泛应用, 还在空气过滤、能量转换和收集等方面的膜材料中发挥重要的作用。KIM 等^[17]提出了一种由交叉孵化的静电纺丝疏水聚砜(PSU)纳米纤维组成的膜结构, 交叉编织的纳米纤维层牢固地支撑着 PA 活性层, 这种膜不仅具有高孔隙率、高机械强度、低扭曲度和低厚度, 而且能够减小水的流动阻力。PSU 纳米纤维复合膜的水通量[(99±5) L/(m²·h)]显著高于传统支撑层, 在 1.55 MPa 压力下的 NaCl 去除率高达 98.7%。

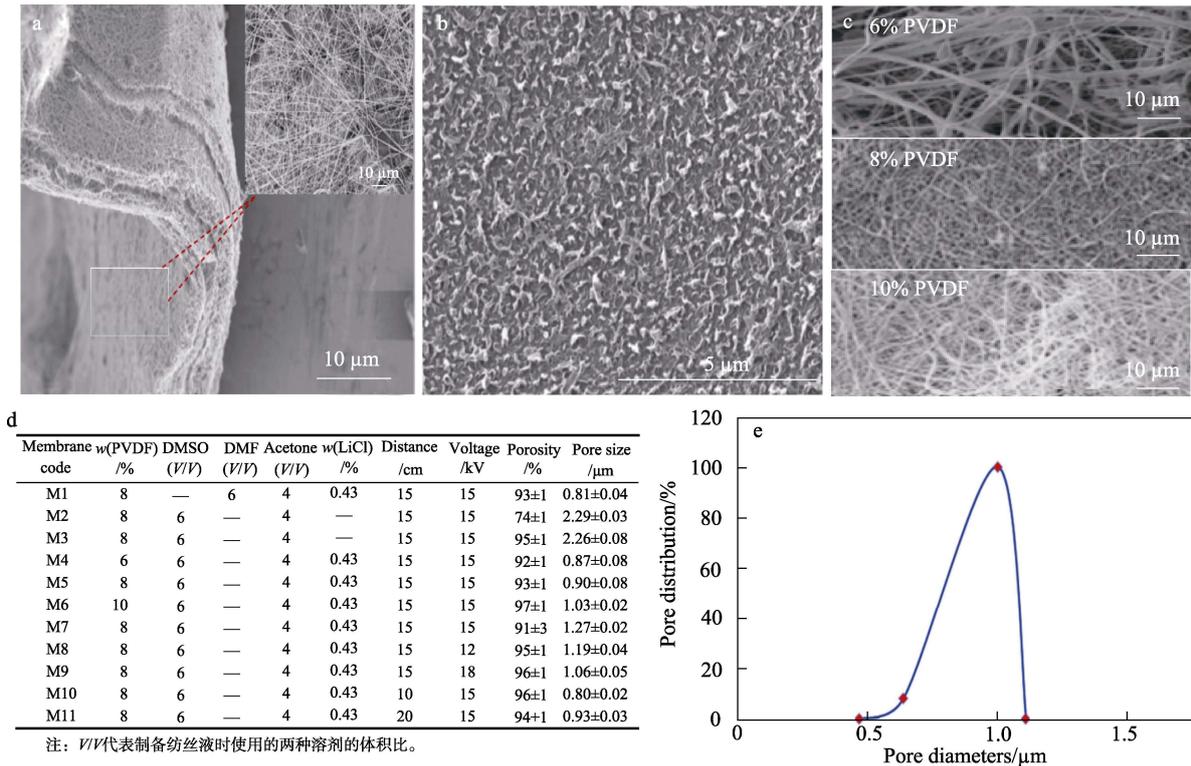


图 2 静电纺纳米纤维的 SEM 图及孔径分布图: a—静电纺 PAN 纳米纤维膜的横截面及表面的 SEM 图^[15]; b—支撑层上界面聚合后的 SEM 图^[15]; c—质量分数为 6%、8%、10% 的 PVDF 纳米纤维的 SEM 图^[21]; d—PVDF 纳米纤维支撑层的孔隙率及不同参数^[21]; e—PVDF 纳米纤维支撑层 (M5) 的孔径分布图^[21]

Fig. 2 SEM images and pore size distribution curves of electrospun nanofibers: a—SEM image of the cross-section and surface of the PAN nanofiber membrane spun^[15]; b—SEM image of interface aggregation on the support layer^[15]; c—SEM images of PVDF nanofibers with mass fractions of 6%, 8%, and 10%; d—Porosity and various parameters of PVDF nanofiber support layer^[21]; e—The pore size distribution curves of PVDF nanofiber support layer (M5)^[21]

为提高支撑层的稳定性和抗污染性能,MA 等^[18]制备 2 层 PVDF 纳米纤维,分别为厚度约 1 μm 的细纳米纤维和约 30 μm 的粗纳米纤维,纳米纤维膜呈开放且相互连接的孔隙结构,避免了闭孔的出现。支撑层的疏水性和孔结构对 PA 层的制备及叶片形态产生影响。更细的纳米纤维可能增加了基质对间苯二胺 (MPD) 的吸收能力,有助于形成更稳定的叶片状结构,并且污垢不易附着在孔隙中,使纳米纤维膜在减轻污垢方面表现优异。通过制备不同材料的双层纳米纤维膜,不仅可以提高复合膜的拉伸性能,还可以通过一种材料的特性弥补另一种材料的缺陷,SU 等^[22]通过静电纺丝负载 CS 季铵盐纳米纤维 (PCQC5) 和负载硅季铵盐纳米纤维 (MPQ12) 来制备双层纳米纤维膜 (MPC12)。上下层纤维直径均匀,且具有纳米纤维膜的粗糙度,上层纳米纤维具有疏水性,而下层纳米纤维具有较强的亲水性 (图 3),且 MPC12 的平均抗拉强度和断裂应变分别为(4.67 \pm 1.06) MPa 和 45.83% \pm 2.96%,在水处理方面有较强的稳定性。

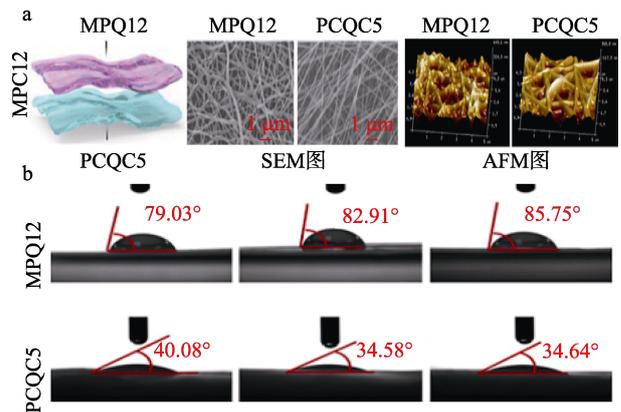


图 3 MPC12 结构示意图、上下层的 SEM 和原子力显微镜 (AFM) 图 (a) 以及水接触角 (b) 图^[22]

Fig. 3 Schematic diagram of MPC12 and SEM and AFM images of top and bottom layers (a) and water contact angle (b)^[22]

1.2 共混聚合物制备纳米纤维支撑层

由静电纺丝制备的纳米纤维膜通常都是由单一的亲水或疏水聚合物材料制备,为了结合两者的优点,将两者进行共混来改善纳米纤维支撑层的润湿

性。例如: PES 和 PVDF 的疏水性会导致溶剂运输和膜润湿性, 因此不适合直接用于正/反渗透膜, 而在其溶解后的疏水性纺丝液中添加亲水性聚合物 (PAN、CS 等) 进行静电纺丝, 可增强纳米纤维支撑层的亲水能力。KALLEM 等^[19]将 PES/PAN 共混制备纳米纤维支撑层, 并对纳米纤维支撑层进行热轧预处理, 促使纳米纤维之间形成更致密的结构和网络, 这有利于形成光滑且致密的基底膜, 便于后续 PA 层的沉积。添加质量分数 10% 的 PAN (以纺丝液的总质量为基准, 下同) 可使支撑层具有最好的纤维形貌和最佳的亲水性 (水接触角从 69.3° 降到 57.8°)。随后, 将 PAN 加入 PVDF 中进行共混纺丝制备纳米纤维^[20], 随着 PAN 浓度的增加, 纳米纤维支撑层更加光滑, 且水接触角逐渐减小 (从 95° 降到 61°), 亲水性明显增强, 在纳米纤维支撑层上形成了典型的致密且浅薄的 PA 层, 未出现明显的缺陷, 并且能观察到纳米纤维的印迹图案, 这在传统平板膜上非常罕见。

生物可降解的醋酸纤维素 (CA) 和广泛使用的聚氯乙烯 (PVC) 纳米纤维在许多领域得到应用。为了提高纳米纤维膜的强度, 将 2 种聚合物混合使用。ELMESSIRY 等^[23]采用静电纺丝法制备了 PVC/CA 共混纳米纤维, 添加质量分数 8% 的 CA 可显著改善纳米纤维支撑层的性能, 增强双组分的纳米纤维膜的机械性能; 与未添加 CA 的 PVC 纳米纤维相比, 适量添加 CA 的 PVC 纳米纤维的断裂强度提高 350%, 断裂伸长率提升 210%。疏水性越强的膜在氧化过程中越不易完全湿润, 由于溶质只能通过基质湿润孔隙, 所以非湿润孔隙导致正渗透膜的结构参数增加、性能降低。SHOKROLLAHZADEH 等^[24]发现, 在疏水聚合物聚砜中加入亲水性和可纺性较高的 PAN 共混, 可降低正渗透过程 ICP 的影响, 提高纳米纤维支撑层的孔隙率和机械强度。

2 纳米纤维支撑层的功能调控

2.1 纳米材料掺杂

在聚合物溶液中引入不同尺寸或形态的一维纳米组分 (如纳米粒子), 可以对纳米纤维支撑层进行调控, 从而增强纳米纤维复合膜的部分功能。PAN 等^[25]将经原位还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子 (AgNPs) 均匀负载到 PAN 纳米纤维上制备了 Ag/PAN 纳米纤维载体 (Ag-NFS) (图 4)。当 AgNO_3 添加量 (以 PAN 质量计, 下同) 为 0.5% 时, 得到的 0.5Ag-NFS 纳米纤维直径增加; 继续增加 AgNO_3 添加量至 1%、2%, 1Ag-NFS 和 2Ag-NFS 纳米纤维直径又逐渐减小, 这是由于加入 AgNO_3 导致静电纺

丝溶液的黏度和电导率发生变化。黏度的增加导致纤维直径变大; 而电导率的增加导致纤维直径变小。随着 Ag^+ 含量的增加, 电导率对纤维直径的影响越来越大。

单分散的 AgNPs 主要依靠 PAN 中的氰基通过配位键固定 Ag^+ (图 4b), 不仅提高了纳米纤维支撑层的抗菌性能, 从图 4c 中发现, 1Ag-NFS 和 2Ag-NFS 膜有明显的抑制区, 表明对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 都具有良好的抗菌能力, 且抑菌性能分别为 96% 和 92%; 同时也增强了支撑层的亲水性, 复合膜在 FO 模式下的水通量比原始复合膜提高了 78%。

二氧化钛 (TiO_2) 纳米颗粒因自身无毒, 且具备独特的催化性能和长期光稳定性而被广泛应用于废水净化领域, 将 AgNPs 固定在 TiO_2 上可以有效提高纳米颗粒的抗菌性能, 能够获得更高的杀菌性能。CHEN 等^[26]利用盐酸多巴胺 (DOPA) 将 AgNPs 固定在 TiO_2 上, 并掺入到 PSf 纺丝液中制备了纳米纤维复合膜, 随着 $\text{TiO}_2/\text{AgNPs}$ 的加入, 支撑层的水接触角逐渐减小 (从 135° 到 98°), 表明亲水性逐渐增强, 这得益于 TiO_2 、AgNPs 和 DOPA 的协同作用。而且 TiO_2 纳米粒子和 AgNPs 共同存在时, 能够显著加强支撑层的抗菌性能。

无机纳米材料氧化石墨烯 (GO) 具有较高的化学稳定性、优异的亲水性、良好的抗菌性以及较大的比表面积等, 被广泛用于提高聚合物基膜的性能。OBAID 等^[27]将 GO 嵌入到 PVDF 纳米纤维中, 通过界面聚合成功制备了一种有效的薄膜纳米复合材料正渗透膜 (TFN-FO), 代替无纺布的机械支撑或热压预处理。GO 能增强 PVDF 纳米纤维支撑层的化学结构、亲水性和机械性能; GO 和 PVDF 之间还存在相互作用, 使 GO 能够稳定固定在纤维上。将复合膜进行超声 5 h 和剧烈搅拌 50 h 的处理来模拟更加苛刻的测试环境, FO 测试中发现, 支撑层具有较强的稳定性。增加 GO 的质量分数, 纺丝液的黏度和电导率都增强, 含有质量分数 5% GO 的纳米纤维支撑层制备出的正渗透复合膜性能最佳, 膜的结构参数低至 $85.5 \mu\text{m}$, 孔隙率较原始膜提高 10%。支撑层的亲水性增强、孔隙率提升以及扭曲度的降低促使溶液能够更顺利地通过基膜到达 PA 层的内侧, 减少了水分子的曲折路径, 从而降低 ICP 对 FO 复合膜的影响。ISLAM 等^[28]通过在静电纺丝尼龙-6 (N6) 的支撑层和活性层中掺入超亲水性 SiO_2 纳米颗粒, 成功制备了超亲水纳米纤维复合膜。复合膜利用纳米纤维支撑层良好的多孔性和亲水性, 实现了较高的水通量。此外, 在 FO 模式下, 复合膜对海藻酸钠和硫酸钙等典型污染物也表现出防污倾向。

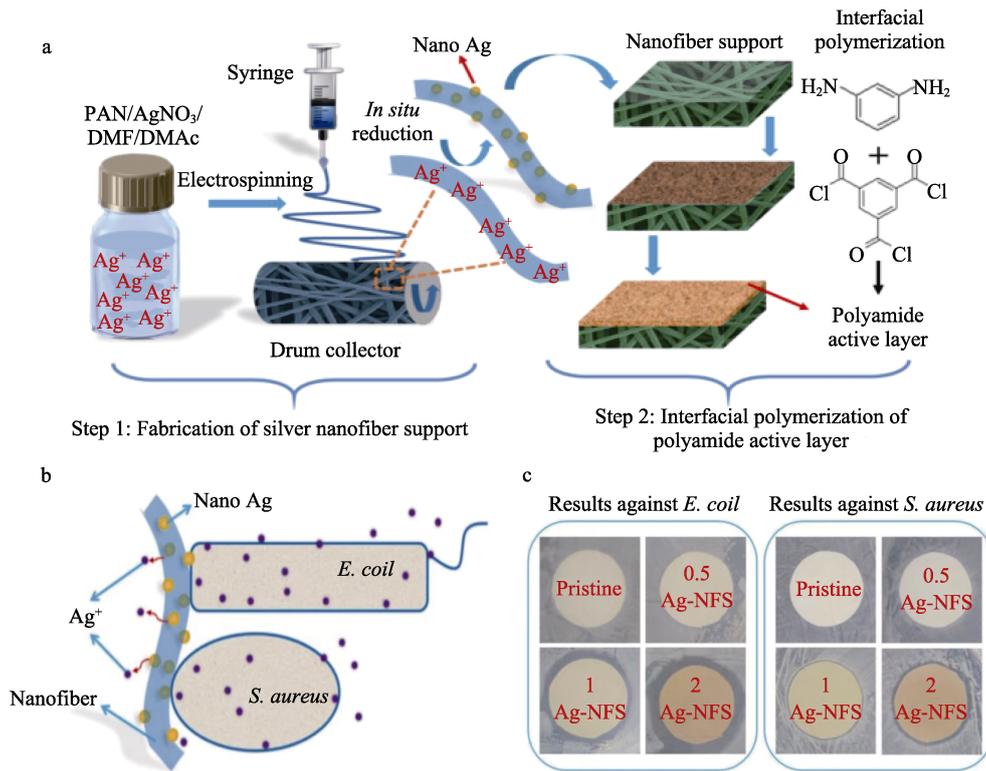


图 4 银纳米粒子负载 PAN 纳米纤维复合膜的制备示意图 (a)、抗菌性示意图 (b); 不同浓度银纳米粒子负载 PAN 纳米纤维复合膜的抗菌性测试实物图 (c)^[25]

Fig. 4 Preparation schematic diagram (a) and antimicrobial schematic diagram (b) of silver nanoparticles loaded PAN nanofiber composite membrane; Physical diagrams of antimicrobial test of PAN nanofiber composite membranes loaded with silver nanoparticles at different concentrations (c)^[25]

2.2 表面改性

对疏水材料进行化学表面改性是另一种减小膜的溶胀对机械强度影响的方法。其基本操作方法是保持原有的疏水纳米纤维不变, 通过化学方法将亲水性的基团或材料接枝到其表面, 这样既保持了疏水材料的机械强度, 又提高了水的渗透性, 减少了 FO 复合膜的内部浓差极化的影响。BOYRAZ 等^[29]将 PAN 纳米纤维膜经碱性溶液改性后, 再将 TiO₂ 接枝到碱处理后的膜表面 (图 5a), 发现 PAN 纳米纤维上的丁腈基团在碱性溶液中水解转化为羧基, 提高了表面的亲水性和导电性。此外, PAN 的水解导致膜膨胀、孔径减小, 但仍保持纳米纤维的高孔隙率、三维孔隙等结构特性 (图 5b)。将 TiO₂ 纳米粒子接枝到 PAN 支撑层表面得到了 TiO₂ 接枝膜, PAN 纳米纤维在经过碱性处理 (NaOH、KOH) 水解后, 未经 TiO₂ 接枝的膜 (PVDF-N 和 PVDF-K) 的透水性比原始膜增加了 2~8 倍, 而 TiO₂ 接枝膜 (PVDF-NT 和 PVDF-KT) 的透水性比原始膜增加了 2~13 倍, 而且 TiO₂ 接枝膜呈现出两性特征, 水接触角从 78.86°下降至 0°。此前, BOYRAZ 等^[30]采用热压复合工艺解决了纳米纤维层的力学问题, 而且纳米纤维孔隙结构和运输通道并没有任何损

伤。对 PVDF 膜经脱氢氟化后仍能保持纤维形貌, 并且膜的除油性和渗透性都显著提高。将 PVDF 膜表面用 NaOH 处理后, 再将 TiO₂ 纳米粒子接枝到处理后的 PVDF 膜表面 (PVDF-NT), PVDF 膜的水接触角从 73.23°降至 39.43°, 证明改性后膜的亲水性得到改善。由于纳米纤维网密度与透气性成反比关系 (图 5c), 较低的密度意味着纳米纤维网上的纤维束更少, 能够形成更开放的结构。相反, 更高的密度意味着更多的纤维束, 这将导致致密的结构。破裂压力结果表明, 在最低密度下, 纳米纤维对载体的黏附力不如高密度时强, 其原因可能是低密度纳米纤维的机械强度低, 耐磨性高。对改性后的膜进行 3 次循环抗污染测试, 发现膜具有一定的自清洁能力且渗透性更强 (图 5d)。因此, 膜表面改性可提高膜的使用寿命和性能, 是提高膜性能很好的选择。

HU 等^[31]在乙烯-乙醇共聚物 (EVOH) 纳米纤维支架表面引入二氧化硅 (SiO₂) 纳米棒 (SNRs) 和十二烷基硫酸钠 (SDS)。含有大量羟基的 SNRs 倾向于通过氢键与 SDS 中硫酸基团相互作用, 通过界面聚合得到具有层次化膜孔结构的泡沫状选择层, 比其他同类选择层的比表面积和粗糙度更大, 膜的孔隙更多。复合膜的渗透性改善可以归因于 PA

层内部层次化孔隙结构的增强和其固有的亲水性增加了有效渗透面积。改性后的膜具有 $64 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的高渗透率, 对质量分数 0.2% 的 NaCl 进料溶液的截留率

达到 97.1%, 对 CuSO_4 的截留率 (98.2%) 和甲基橙的截留率 (99.2%) 也较高, 提供了一种制备性能优异的复合膜的方法, 在反渗透应用中展现出巨大的潜力。

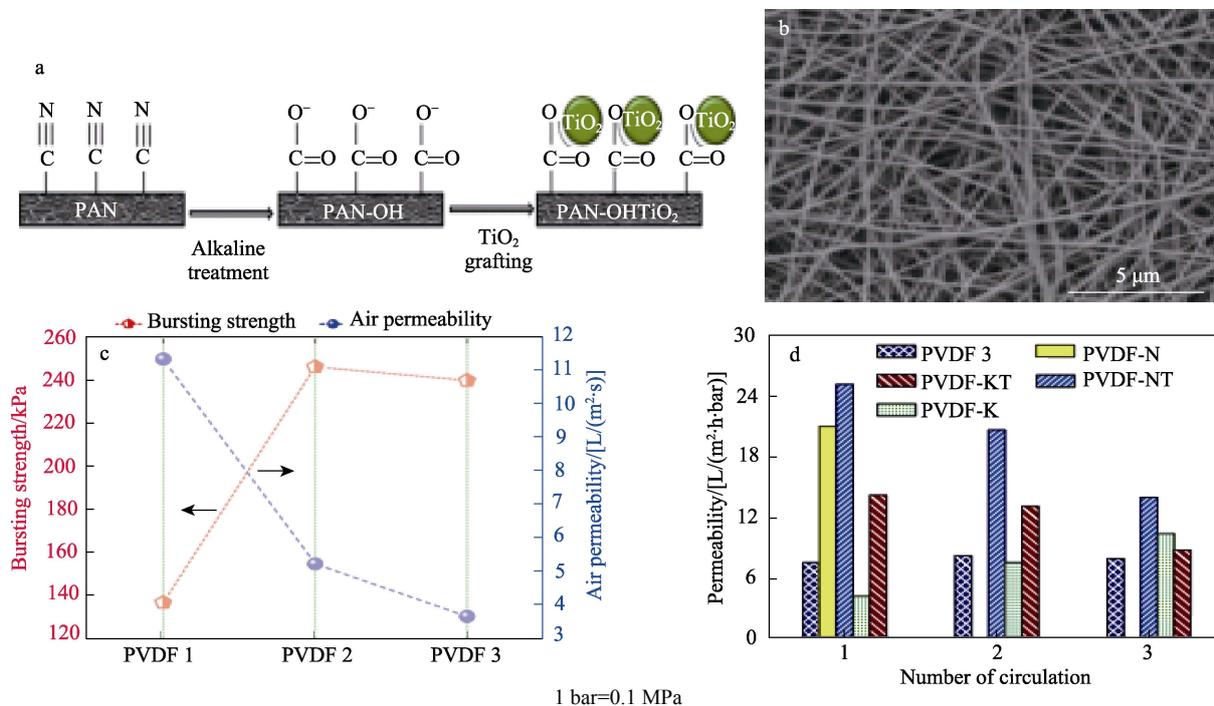


图 5 TiO_2 接枝在 PAN 纳米纤维膜表面的制备示意图 (a) 及接枝 TiO_2 处理后 PAN 纳米纤维膜的 SEM 图 (b)^[29]; 密度分别为 1、2 和 $3 \text{ g}/\text{m}^2$ 的 PVDF 纳米纤维层 (PVDF 1~3) 的爆裂压力和空气渗透性的关系 (c) 及改性膜 3 次循环抗污染测试后的渗透性 (d)^[30]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation of TiO_2 grafted on the surface of PAN nanofiber membrane (a) and SEM image of PAN nanofiber membrane after TiO_2 grafting treatment (b)^[29]; Relationship between bursting pressure of PVDF nanofiber layers (PVDF 1~3) with densities of 1, 2 and $3 \text{ g}/\text{m}^2$, respectively and air permeability (c) and permeability of modified membranes after three cyclic anti-contamination tests (d)^[30]

2.3 引入中间层

在实际应用中, 膜的性能受到支撑层的亲水性以及孔径大小等因素的影响。纳米纤维膜的孔径过大, 不利于 PA 层的形成。因此, 需在纳米纤维支撑层上引入一层疏松但不致密的中间层, 为 PA 层提供更好的生长平台。使用亲水性聚合物和新型纳米材料构建这样的中间层结构, 是有效且易于处理的方法。

超亲水性静电纺丝纳米纤维作为薄膜复合正渗透膜的支撑层, 可以通过抑制 ICP 来改善膜的性能^[32-33]。在不牺牲渗透性的情况下, 可通过在基膜表面引入可反应性基团来参与界面聚合反应, 从而提高附着强度^[34]。由于聚多巴胺 (PDA) 具有强黏附性和丰富的可反应性基团 (氨基、儿茶酚基团), 可通过增强基膜中胺的储存和控制胺的扩散, 形成更薄、更交联的 PA 层。LUO 等^[35]通过真空抽滤将粒径为 $(220.7 \pm 4.2) \text{ nm}$ 的 PDA 纳米粒子 (PDA NPs) 添加到 PAN 纳米纤维支撑层上, 设计并制备了表面含有高反应性基团的亲水性纳米纤维基体。PDA

NPs 与纳米纤维之间较强的附着力以及 PA 与 PDA NPs 之间的化学键结和缠结, 大幅提高了选择层与支撑层之间的黏附强度。虽然在 PDA NPs 沉积后, 支撑层的表面孔隙显著减少, 但当 PDA NPs 中间层完全形成时, 支撑层仍然显示出相互连接的孔隙结构。在支撑层上制备具有连通孔结构和亲水性选择层的正渗透复合膜, 可减小膜的结构参数, 使 ICP 的影响降至最低, 有利于 FO 过程更好地传质。

JIANG 等^[36]在静电纺磺化硫酸盐木质素 (SKL) 和聚乙烯醇 (PVA) 纳米纤维支撑层中, 利用聚戊二醛 (GA) 水凝胶作为中间层来控制界面聚合反应中 MPD 向反应区的释放, 制备了薄而均匀的 PA 层, 复合膜的最小结构参数为 $(191.67 \pm 5.88) \mu\text{m}$ 。

将 CS 引入到纳米纤维和 PA 层之间也是一种较为常见的亲水改性方法。SHI 等^[37]利用 CS 填充纳米纤维支撑层表面的大孔隙, 增强了 PA 活性层与支撑层之间的界面强度。这一措施有助于改善 PA 层的制备和提高复合膜的使用寿命, 同时对复合膜

的分离效果、渗透性能和 ICP 等产生影响。LI 等^[38]将氧化多壁碳纳米管 (OMWCNTs) 加入到 PA 层中制备了一种 PA 层交联度较低且松散的复合正向渗透膜, 改性后不但提高了膜水通量 [96.9 L/(m²·h)], 而且未降低盐的截留率。CS 溶液能有效渗透到 PAN 表面的纳米纤维网络中, 填充网络中的大孔隙并形成连续且相对平坦的界面, 具有抑制纳米纤维孔隙深处界面聚合形成的作用。

在不同层间材料中, 碳纳米管 (CNTs) 因其独特的一维管状结构形态而受到越来越多的关注。YANG 等^[39]在 PA 层和 PAN 纳米纤维支撑层之间添加了 CNTs 纳米纤维夹层, 能够减小基底的孔径, 为 PA 的生长提供更多的活性位点, 也为 PA 层提供更好的平台。CNTs 中间层还可以通过与 MPD 单体形成氢键或共价键来控制 MPD 单体的扩散, 阻止 PA 在支撑层孔隙内生成, 从而改变 PA 层的形态和厚度。虽然 CNTs 完全覆盖了 PAN 纳米纤维支撑层表面的大孔隙, 但是 CNTs 纳米纤维自身也具有多孔三维网络结构, 不仅为水的输送提供了途径, 也进一步提高了渗透能力, 抑制拉伸溶质的扩散, 从而保持薄膜复合膜两侧渗透压梯度。

GO 作为石墨烯基材料, 其简单、可扩展和低成本合成方法成为二维材料领域的新星。GO 具有极高的分离电位、足够的机械强度、合适的传输纳米通道和较高的亲水性, 在水处理膜制备领域也得到了广泛的应用^[40]。受 LUO 等^[35]研究的启发, LI 等^[41]为了防止 PA 层在衬底孔隙深处形成, 减轻 PA 缺陷, 引入 PDA-GO 对纳米纤维复合膜的中间层和 PA 层进行修饰, PDA-GO 提供的纳米通道和超亲水性纳米纤维支撑层对水和盐的快速扩散, 降低了 PDA 层的传递阻力。SHAN 等^[42]将 GO 和一维结构的氧化碳纳米管 (OCNTs) 通过含氧基团连接在 PA 层形成水通道, 膜结构参数仅为 203 μm, 降低了 ICP, 使 FO 过程中具备高的水通量 [84.6 L/(m²·h)] 和低的溶质通量 [3.4 L/(m²·h)]。YU 等^[43]在 PVDF 纳米纤维支撑层上引入了 GO 和 OMWCNTs 的中间层。这一中间层不仅提供了水分子的传递通道, 还降低了 PA 层的厚度。此外, GO 纳米片能够对盐离子形成二次截留, 从而在不牺牲截留率的情况下增加水通量。WU 等^[44]将高亲水性 GO 纳米片作为改性剂来调节 PAN 纳米纤维支撑层的性能, 由于 GO 层上的官能团可与均苯三甲酰氯 (TMC) 发生反应, 因此, 可通过 GO 纳米片的负载量来调节 PA 形成的反应界面和酰胺键的生成量, 并且随着 GO 负载量的增加, 基底大孔中 PA 的生长减少, 形成的选择层更加稳定。在界面聚合过程中, 溶解在单体水溶液中的 CO₂ 气体释放产生

的 CO₂ 纳米气泡是在 PA 活性层中形成纳米级孔隙的重要原因。YU 等^[45]进一步证实, 通过改变水溶液中 NaHCO₃ 的添加量, 可调节 PA 层的结构和性能; 同时, 在 GO 中间层的基础上将 CaCO₃ 颗粒作为牺牲材料, 可诱导形成高性能 PA 活性层, 这是由于 CaCO₃ 粒子与界面聚合 (IP) 过程中产生的 H⁺ 发生反应, 在反应界面上同时释放出大量的 CO₂ 纳米泡, 使 PA 层兼具高度松散的坑状结构和较高的交联度。而且 GO 纳米片上富含丰富的含氧官能团 (如羧基), 可以作为 Ca²⁺ 的锚定位点, 从而促进 CaCO₃ 颗粒在 PAN-GO 支撑层表面的均匀分布, 由于 GO 本身具有较高的亲水性, 使具有 GO 纳米片中间层的 PAN 支撑层的水接触角为 28.3°, 远低于纯 PAN 纳米纤维支撑层 (43.0°)。通过增强支撑层的亲水性改善了 PA 选择层的亲水性, 因此, 复合膜在 FO 过程中具有较高的渗透性能。适当含量的纳米级孔隙的存在有利于提高膜的渗透性, 但是过量的 CO₂ 气体导致膜出现空洞现象, 会降低 PA 层的选择性, 因此, 在制备过程中需要注意过量气体的产生。ZHANG 等^[46]在 PAN 纳米纤维层的氟化碳纳米管 (ANBs-FCNTs) 夹层上黏接了空气纳米气泡, 制备了超快渗透脱盐膜。这些纳米泡通道的选择性运输以及纳米泡润滑通道的低摩擦运输加速了水在纳米泡通道中的运输, 从而提高了膜的水通量。

聚电解质的逐层沉积也是制备高性能纳米纤维复合膜的一种实用改性方法。GONZALES 等^[47]通过静电纺丝和电解液沉积 2 种方法, 在纳米纤维支撑层上形成聚电解质层, 将带负电荷的聚丙烯酸 (PAA) 纳米纤维沉积在 PVDF 纳米纤维上, 形成由 PVDF 和 PAA 纳米纤维组成的支撑层, 与普通的 PVDF 纳米纤维支撑层相比, 该支撑层更加亲水。通过聚乙烯亚胺 (PEI) 和 PAA 的逐层沉积, 在纳米纤维膜表面形成聚电解质层, 不仅提高了 PA 选择层的孔隙率和透水性, 而且提高了 PA 选择层的机械强度和附着力。因此, 可在不影响膜的机械强度和稳定性的情况下, 实现以 PVDF 纳米纤维为支撑的 TFC-FO 膜的纳米尺度、低密度和界面聚合的简单结合。表 2 比较了不同纳米纤维支撑层的调控方法。

3 纳米纤维正/反渗透复合膜的应用

近年来, 正/反渗透复合膜在水处理、农业灌溉和海水淡化等领域的应用日益普及。静电纺丝技术作为廉价、可扩展和简单的方法^[48], 可生产具有独特性能的纳米纤维膜。纳米纤维膜作为支撑层被广泛应用到正/反渗透技术中, 在不同领域应用广泛。

表 2 纳米纤维支撑层的调控方法比较
Table 2 Comparison of modulation methods for nanofiber support layers

方法	材料	支撑层	特点和优势	缺点	参考文献
纳米材料 掺杂	GO	PVDF	基团碳原子部分正电荷之间直接转移相互作用, 加强了 GO 和 PVDF 直接联系, 提高了支撑层的亲水性及力学性能; 包埋方式不影响支撑层的孔隙	GO 的制备成本较高, 可循环性不佳	[27]
	AgNPs	PAN	加强了 PAN 纺丝液的电导率, 支撑层的亲水性极强, 减少了细菌黏附和有机污垢; 银离子释放到溶液中增强了抗菌能力	接触大量银纳米粒子有害身体健康	[25]
表面改性	TiO ₂	PVDF	基膜表面亲水基团(羟基)和 TiO ₂ 的存在增加了透水性; 接枝膜具有优异的防污和自清洁性能	TiO ₂ 易失活、易团聚和回收困难	[30]
	SNRs	EVOH	引入含有丰富羟基的 SNRs, 使 PA 层具有更多、更大的孔隙, 厚度为 2~3 μm, 相比较其他同类层的比表面积和粗糙度更大	对原料要求较高, SNRs 粒径难以控制	[31]
引入中间 层	PEI 和 PAA 纳米纤维	PVDF	引入一层聚电解质层, 不仅提高了 PA 选择层的孔隙率和透水性, 而且提高了其机械强度和附着力	中间层的孔不均匀, 会出现部分闭孔现象	[47]
	PDA NPs	PAN	PDA NPs 和 PA 之间的化学键结合, 以及 PDA NPs 与纳米纤维之间的强附着力增强了复合膜的稳定性	PDA NPs 真空抽滤到 PAN 膜上, 可能会影响中间层稳定性	[35]
	CNTs	PAN	缠绕的 CNTs 也具备多孔三维网络结构, 通过 CNTs 层间调节了支撑层的孔径, 从而提供了一个利于 PA 在大孔径基底上生长的环境, 制备出无缺陷的 PA 层	碳纳米管不易达到长度及粗细均匀	[39]

3.1 海水淡化

海水淡化是解决淡水资源短缺问题的主要解决方案, 除直接热蒸馏外, 正反渗透膜技术广泛应用于咸水淡化或海水淡化^[49]。目前, 高渗透通量的 PA 基薄膜复合膜主导着反渗透膜市场^[50], 超过了醋酸纤维素反渗透膜。但是商用膜渗透通量和截留之间难以两全, 通过改变反渗透膜的选择层结构有望突破这一瓶颈, 同时实现高渗透通量和高截留。WANG 等^[51]在 PAN 纳米纤维支撑层上利用纳米纤维素与 PA 层结合形成了界面水通道, 在模拟微咸水脱盐实验中的渗透通量 [50.0 L/(m²·h)] 比无水通道的市售反渗透膜 (LC-HR-4040) 高 3 倍, 对 NaCl 截留率高达 99.1%, 该复合膜不仅具有出色的防污性能、抗氯性能和长期脱盐性能, 而且具有卓越的耐用性和坚固性, 为工业脱盐的高效反渗透膜研发提供一个新方向。

KIM 等^[17]研究发现, PDA 修饰交叉编织结构的 PSf 纳米纤维支撑层能够牢固地支撑 PA 活性层, 交叉孵化的结构与传统的不对称结构相比, 可提供更高的机械强度和孔隙率, 而且具有低扭曲度和最小厚度的优点, 减小了水的流动阻力, 水通量显著高于传统支撑层, 在高压 (1.55 MPa) 下的 NaCl 截留率为 98.7%, 这种新一代水处理膜可迅速应用于膜制造工业中。

AL-FURAJI 等^[15]在 PAN 纳米纤维支撑层上界面聚合, 得到 PA 选择性复合膜, 在 FO 模式下, 与商业三醋酸纤维 (CTA) 膜 [水通量 13 L/(m²·h), 盐通量 3 g/(m²·h)] 相比, 具有较高的水通量 [16 L/(m²·h)],

相似的盐通量 [4 g/(m²·h)]。NDIAYE 等^[52]用 PVDF/PAN 共混制备纳米纤维支撑层进行界面聚合, 其复合膜的结构参数为 117 μm。在 FO 模式下, 此复合膜水通量比商业 CTA 膜高 1.72 倍, 反盐通量也比商业膜低 17 倍, 表明复合膜的 PA 层具有良好的盐选择性。ICP 效应是 FO 过程中水通量较低的主要原因, FO 复合膜设计低结构参数对减少 ICP 效应至关重要。AENDE 等^[53]制备了一种高渗透纳功能化碳纳米纤维, 可直接利用太阳能驱动 FO 脱盐。利用太阳能进行溶质回收, 提高了整体能源效率, 而且无需依赖电力, 从而降低成本。

3.2 污水处理

抗生素的滥用导致抗生素耐药菌 (ARB) 和耐药基因 (ARGs) 的快速传播, 在污水处理厂中检测到大量的 ARB 和 ARGs, 它们的出现降低了抗生素对各种病原体的抵抗能力。因此, 迫切需要一种方法来去除污水中的各种细菌。PAN 等^[54]制备了具有良好的亲水性和力学性能的 PAN 纳米纤维复合膜, 并模拟四环素 (TC) 废水处理, 发现 TC 截留率可达 99.9% 以上, 水回收率可达 15%~22%, 较低的结构参数 (168 μm) 降低了膜 ICP 的影响, 使膜具有较高的水通量 [57 L/(m²·h)]。PAN 等^[25]通过原位合成银纳米粒子 (AgNPs) 修饰 PAN 纳米纤维支撑层作为 FO 膜的载体, 发现该复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抑菌活性, 抑制率分别为 96% 和 92%。这是由于, 缓慢释放的 Ag⁺ 进入溶液后起到了杀菌消毒作用。CHEN 等^[26]将 TiO₂/AgNPs 和 PSf 共混静电纺丝纳米纤维支撑层,

用于制备亲水性纳米纤维薄膜复合正向渗透膜,在浓度 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液中,该复合膜在沿着进料侧的方向(AL-FS)和沿着出液侧的方向(AL-DS)上的水通量分别达到 55.96 和 64.91 L/(m²·h)。另外,该复合膜在水通量、反盐通量和抗菌活性方面表现出色,对 5 种四环素耐药基因(四环素耐药 A、C、M、O、X 基因)和类 1 整合子的整合酶基因(int1)具有排斥特性。该复合膜抗菌机理依赖于 TiO₂ 和 AgNPs 的协同作用, TiO₂ 杀菌作用是基于产生超氧自由基、羟基自由基、过氧化物自由基等,破坏细菌细胞壁,阻断细胞呼吸系统; AgNPs 固定在 TiO₂ 上可避免过量 Ag⁺ 的释放。研究发现, Ag⁺ 可以从 FO 膜中连续释放 1 年以上,且滤液中的 Ag⁺ 浓度均低于检测限(1.0 × 10⁻⁷ g/g)。因此,该复合膜具有持续有效的抗菌效果,能够长期进行污水处理。

LI 等^[41]通过对正渗透聚酰胺薄膜复合膜(TFC-FO 膜)的中间层和 PA 层使用 PDA-GO 进行修饰后,发现该膜在处理高盐度脱硫废水的 FO 过程中,展现了较高的水通量[54 L/(m²·h)]和良好的离子截留率(>98.0%),对膜在压力延迟渗透(PRO)模式下测试发现,高水通量回收率证明了 TFC-FO 膜具有良好的防污性能,有望应用到现实生活的污水处理上,使宝贵的水资源能够重复利用。

3.3 农业灌溉

农业灌溉用水量占全球用水量的 69%, 人口增长带来的粮食需求增加将提高农业灌溉用水的需求,水资源短缺的威胁日益加剧,用于农业灌溉的水淡化领域也备受关注。AN 等^[55]研究以液体肥料作为 FO 过程的汲取液来生产农业灌溉用水,在 PSf 纳米纤维层上制备 PEI/TMC 活性层,在纳滤(NF)模式下水通量较低[1.56 L/(m²·h)],而在 FO 模式下水通量较高[23.3 L/(m²·h)],再次证明,纳米纤维层能够降低 ICP 影响,从而提高膜通量。

4 结束语与展望

在正/反渗透复合膜的发展中,纳米纤维膜作为支撑层展现了巨大的潜力。这种支撑层的显著优势在于其高孔隙率和三维孔隙结构,可以为水分子提供更多的传递通道,显著提高了渗透通量,对于提高正/反渗透系统的效率尤为重要。同时,纳米纤维膜在海水淡化等应用中展现出优异的机械强度与稳定性,能够承受较高的操作压力而不易破损或变形,有效保障系统的长期稳定运行。此外,其独特的孔隙结构还能有效拦截溶质、颗粒和微生物,降低污染物对膜的黏附,从而延长膜的使用寿命。然而,纳米纤维膜的发展同样面临如下挑战:

(1) 孔径均匀性控制。纳米纤维膜的独特之处在于其由纳米级纤维构成的微孔结构,这对膜的性能有决定性的影响。纳米纤维的细微结构使膜在制备过程中实现均匀孔径成为一个技术挑战,而孔径的均匀性直接关系到膜的选择性和渗透效率。因此,未来的研究需要聚焦于开发和优化纳米纤维制备技术,以确保孔隙结构的均一性和可控性,从而提升膜的分离性能。

(2) 膜表面功能化。纳米纤维膜的表面功能化能够显著提升其性能,例如:增强其亲水性或抗污染能力。然而,当前的表面功能化技术通常涉及复杂的多步骤操作,这在大规模实际应用中存在困难。因此,需要开发更为简洁、高效的表面改性方法,旨在减少制备步骤,同时保持或提升纳米纤维膜的功能性。

(3) 选择层的形成与优化。在正/反渗透膜的界面聚合过程中,选择层的均匀性和有效形成至关重要。当前,在控制选择层形成方面的技术限制可能影响膜的整体截留性能和稳定性。因此,未来研究要重点关注改进纳米纤维膜的界面聚合技术,实现更均匀和有效的选择层,从而提升膜的整体性能。

(4) 规模化生产与成本效益。即使纳米纤维支撑层能够达到规模化生产,但是纳米纤维正/反渗透膜规模化生产技术也面临着巨大的挑战。这不仅涉及保持一致的高质量,还涉及如何在保证性能的同时控制生产成本。规模化生产需要复杂的工艺流程和高端设备,这要求创新的工程方法和成本效益分析,以实现经济可行的大规模生产。

(5) 环境影响与安全性。纳米纤维膜的制备过程中不可避免地会使用有机溶剂和其他化学品,可能对环境 and 人体健康造成不利的影响。因此,研究和开发环保型纳米纤维膜及其生产技术成为一项重要的任务,包括探索无溶剂或低溶剂的纳米纤维生产方法,以及优选循环利用和废物处理,以减少对环境的影响。

参考文献:

- [1] YANG Z, ZHOU Y, FENG Z Y, *et al.* A review on reverse osmosis and nanofiltration membranes for water purification[J]. *Polymers*, 2019, 11(8): 1252.
- [2] FIDA M, LI P Y, WANG Y H, *et al.* Water contamination and human health risks in pakistan: A review[J]. *Exposure and Health*, 2022, 15(3): 619-639.
- [3] HAILEMARIAM R H, WOO Y C, DAMTIE M M, *et al.* Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 276: 102100.
- [4] MCCUTCHEON J R, ELIMELECH M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284(1/2):

- 237-247.
- [5] WANG J L, LIU X J. Forward osmosis technology for water treatment: Recent advances and future perspectives[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280(1): 124354.
- [6] YANG L P, ZHANG Q W, TIAN Y S, *et al.* Naturally osmotic water transport across nanopores in relation to pore diameters of forward osmosis membrane[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, 25(4): 70.
- [7] YASSARI M, SHAKERI A, KARAMI P, *et al.* Hydrophilic antifouling thin-film nanocomposite forward osmosis membranes: Effect of zwitterion-functionalized carbon nanofiber modification[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 63(1): 566-578.
- [8] XU G R, XING Y L, WANG M, *et al.* Electrospun nanofibrous membranes as promising materials for developing high-performance desalination technologies[J]. *Desalination*, 2022, 528: 115639.
- [9] TORIELLO M, AFSARI M, SHON H K, *et al.* Progress on the fabrication and application of electrospun nanofiber composites[J]. *Membranes*, 2020, 10(9): E204.
- [10] SONG X, LIU Z, SUN D D. Nano gives the answer: Breaking the bottleneck of internal concentration polarization with a nanofiber composite forward osmosis membrane for a high water production rate[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(29): 3256-3260.
- [11] XUE J J, WU T, DAI Y Q, *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(8): 5298-5415.
- [12] SHI C D (施成东), YU S Y (于淑艳), LI C J (李从举). Influence of electrospun nanofiber orientation on its properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2426-2434.
- [13] MA C, CHENG Z Y, ZHANG M, *et al.* High performance forward osmosis membrane with ultrathin hydrophobic nanofibrous interlayer [J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139556.
- [14] WANG X F, HSIAO B S. Electrospun nanofiber membranes[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 12: 62-81.
- [15] AL-FURAJI M, KADHOM M, KALASH K, *et al.* Preparation of thin-film composite membranes supported with electrospun nanofibers for desalination by forward osmosis[J]. *Drinking Water Engineering and Science*, 2020, 13(2): 51-57.
- [16] ZENG W C, YU M Q, LIN J K, *et al.* Electrospun chitosan nanofiber constructing superhigh-water-flux forward osmosis membrane[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 226: 833-839.
- [17] KIM S J, HEATH D E, KENTISH S E. Composite membranes with nanofibrous cross-hatched supports for reverse osmosis desalination [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 44720-44730.
- [18] MA T, HUI H Q, YOU X F, *et al.* Design of nanofiber interlayer supported forward osmosis composite membranes and its evaluation in fouling study with cleaning[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, 16(9): 118.
- [19] KALLEM P, BANAT F, LIANG Y J, *et al.* High performance nanofiber-supported thin film composite forward osmosis membranes based on continuous thermal-rolling pretreated electrospun PES/PAN blend substrates[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127687.
- [20] KALLEM P, GAUR R, PANDEY R P, *et al.* Thin film composite forward osmosis membranes based on thermally treated PAN hydrophilized PVDF electrospun nanofiber substrates for improved performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106240.
- [21] RUSSO F, URSINO C, AVRUSCIO E, *et al.* Innovative poly(vinylidene fluoride) (PVDF) electrospun nanofiber membrane preparation using DMSO as a low toxicity solvent[J]. *Membranes*, 2020, 10(3): 36.
- [22] SU C M, CHEN J, XIE X R, *et al.* Functionalized electrospun double-layer nanofibrous scaffold for wound healing and scar inhibition[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(34): 30137-30148.
- [23] ELMESSIRY M, FADEL N. The tensile properties of electrospun poly vinyl chloride and cellulose acetate (PVC/CA) bi-component polymers nanofibers[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2019, 58(3): 885-890.
- [24] SHOKROLLAHZADEH S, TAJIK S. Fabrication of thin film composite forward osmosis membrane using electrospun polysulfone/polyacrylonitrile blend nanofibers as porous substrate[J]. *Desalination*, 2018, 425: 68-76.
- [25] PAN S F, KE X X, WANG T Y, *et al.* Synthesis of silver nanoparticles embedded electrospun PAN nanofiber thin-film composite forward osmosis membrane to enhance performance and antimicrobial activity[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(2): 984-993.
- [26] CHEN H S, HUANG M H, WANG Z W, *et al.* Enhancing rejection performance of tetracycline resistance genes by a TiO₂/AgNPs-modified nanofiber forward osmosis membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382(1): 123052.
- [27] OBAID M, KANG Y, WANG S, *et al.* Fabrication of highly permeable thin-film nanocomposite forward osmosis membranes via the design of novel freestanding robust nanofiber substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25): 11700-11713.
- [28] ISLAM M S, TOUATI K, RAHAMAN M S. High flux and antifouling thin-film nanocomposite forward osmosis membrane with ingrained silica nanoparticles[J]. *ACS ES & T Engineering*, 2021, 1(3): 467-477.
- [29] BOYRAZ E, YALCINKAYA F. Hydrophilic surface-modified PAN nanofibrous membranes for efficient oil-water emulsion separation[J]. *Polymers*, 2021, 13(2): 197.
- [30] BOYRAZ E, YALCINKAYA F, HRUZA J, *et al.* Surface-modified nanofibrous PVDF membranes for liquid separation technology[J]. *Materials*, 2019, 12(17): 2702.
- [31] HU W, ZHA X L, LIU N, *et al.* Polyamide thin film nanocomposite membrane with internal void structure mediated by silica and SDS for highly permeable reverse-osmosis application[J]. *Composites Communications*, 2022, 30: 101092.
- [32] EMADZADEH D, LAU W J, MATSUURA T, *et al.* Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with hydrophilic nanocomposite support to reduce internal concentration polarization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 449: 74-85.
- [33] TIAN E L, ZHOU H, REN Y W, *et al.* Novel design of hydrophobic/hydrophilic interpenetrating network composite nanofibers for the support layer of forward osmosis membrane[J]. *Desalination*, 2014, 347: 207-214.
- [34] YAO Z K, YANG Z, GUO H, *et al.* Highly permeable and highly selective ultrathin film composite polyamide membranes reinforced by reactable polymer chains[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 418-425.
- [35] LUO F, WANG J, YAO Z K, *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.
- [36] JIANG L X, RASTGAR M, MOHAMMADNEZHAD A, *et al.* Development of superpermeable wood-based forward osmosis membranes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(10): 4155-4167.
- [37] SHI J, KANG H, LI N, *et al.* Chitosan sub-layer binding and bridging for nanofiber-based composite forward osmosis membrane [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 38-48.
- [38] LI N, HAN Y, YU F Y, *et al.* Decorating a loose defect-free hybrid selective layer on a smooth intermediary: An effective way for unexpected performances of nanofiber-based forward osmosis membranes[J]. *ChemNanoMat*, 2020, 7(2): 184-199.
- [39] YANG Y, XU Y L, LIU Z J, *et al.* Preparation and characterization of high-performance electrospun forward osmosis membrane by introducing a carbon nanotube interlayer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118563.
- [40] MENG W T, LI N, MIN C Y, *et al.* Conferring doorman characteristic and superior nano-scratch stability to graphene oxide membranes via tailoring channel microenvironment[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(37): 17726-17736.
- [41] LI B, KE X X, ZHONG L B, *et al.* Super-hydrophilic nanofiber substrate supported forward osmosis membrane with less polyamide layer defects by polydopamine-graphene oxide modification for high salinity desulfurization wastewater desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 659: 120767.