

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.1208

原位制备共价有机框架膜及其染料分离性能

党子浩¹, 张珂颖¹, 王 辉², 逯 鹏^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 天津大学浙江研究院, 浙江 宁波 315200)

摘要: 采用氢氧化钠改性的聚丙烯腈(PAN)膜作为基膜, 1,3,5-三醛基间苯三酚(Tp)和 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯胺(Tta)分别作为醛单体与胺单体, 利用质子酸催化使其发生席夫碱反应, 在PAN基膜上原位生长得到 n TpTta/mPAN 共价有机框架(COF)膜。系统研究了反应单体含量对 n TpTta/mPAN COF 膜的表面形貌和染料分离性能的影响, 并利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线衍射仪(XRD)阐释了 COF 膜的化学结构以及结晶度。结果表明: 最佳含量制备的 3TpTta/mPAN COF 膜具有明显的 COF 结晶度及三维网状膜面结构, 在 0.3 MPa 压力驱动下对染料(刚果红)的截留率高达 99.6%, 水通量为 490.43 L/(m²·h)。在长期稳定性测试中, 3TpTta/mPAN COF 膜对刚果红的截留率保持稳定, 表明原位生长制备的 COF 膜具有优异的运行稳定性。

关键词: 共价有机框架膜; 席夫碱反应; 原位生长; 染料分离

中图分类号: TB383; X703

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2026)02-0081-07

In-situ preparation of covalent organic framework membranes and their dye separation performance

DANG Zihao¹, ZHANG Keying¹, WANG Hui², LU Peng^{1*}

(1. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo 315200, China)

Abstract: In this study, sodium hydroxide modified polyacrylonitrile (PAN) membranes were used as the substrate. 1,3,5-triformylphloroglucinol (Tp) and 4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl) trianiline (Tta) were employed as aldehyde and amine monomers, respectively. The n TpTta/mPAN covalent organic framework (COF) membranes were obtained via in-situ growth on the PAN substrate through the Schiff base reaction catalyzed by Bronsted acid. The effects of reaction monomer content on the surface morphology and dye separation performance of n TpTta/mPAN COF membranes were systematically investigated. Meanwhile, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) were utilized to elucidate the chemical structure and crystallinity of the COF membranes. The results showed that the 3TpTta/mPAN COF membrane prepared under the optimal monomer content exhibited distinct COF crystallinity and a three-dimensional network surface structure. Driven by a pressure of 0.3 MPa, it achieved a high rejection rate of 99.6% for Congo red dye and a water flux of 490.43 L/(m²·h). In the long-term stability test, the rejection rate of the 3TpTta/mPAN COF membrane for Congo red dye remained stable, indicating that the in-situ grown COF membrane had excellent operational stability.

Keywords: covalent organic framework membrane; Schiff base reaction; in-situ growth; dye separation

收稿日期: 2025-12-15

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省“领雁”重点研发计划(2024C03132)

第一作者: 党子浩, 硕士研究生, 主要研究方向为 COF 膜的制备及其废水处理应用。E-mail: dzh1791379004@163.com

*通信作者: 逯鹏, 副研究员, 主要研究方向为膜材料制备与膜过程。E-mail: lupeng@nbu.edu.cn

水资源是不可或缺的基础资源和重要的环境载体。近年来,纺织印染废水已成为最大的水污染源之一^[1],其含有的染料分子具有毒性强、降解难、色度高的特点,严重威胁水体生态安全与人类健康,因此印染废水的高效深度处理已成为当前水环境治理领域的关键需求^[2]。常规的印染废水处理方法如化学氧化法^[3]、吸附法^[4]、生物降解法^[5]等,虽然都能一定程度上净化水质,但存在处理流程复杂、占地面积大等问题。膜分离技术因操作简单,过程连续且相对能耗较低,被认为是水资源回收再利用的关键技术之一^[6]。

膜分离技术中膜材料是整个分离过程的核心,理想的膜材料应兼具高分离选择性与高水通量^[7]。然而传统膜材料,例如聚酰胺(PA)、聚醚砜(PES)、聚丙烯腈(PAN)等,在染料分离中面临着显著局限:PA膜孔径分布不均,易受酸碱、氧化剂等侵蚀导致稳定性衰减^[8];PES膜亲水性不足,易发生染料吸附污染,导致通量快速下降^[9];PAN膜虽成本低廉,但截留选择性差,对染料分子的截留率通常较低^[10]。这些传统膜材料普遍存在的水通量与截留率之间的相互制约,成为印染废水深度处理效率提升的关键瓶颈,同时也推动了新型高性能膜材料的研发。

共价有机框架(COF)材料因具有高比表面积、良好的化学稳定性、可调节孔径及有序孔道等特点,成为理想的膜分离候选材料之一^[11]。但现有的COF材料以难溶且不易加工的固体粉末为主^[10],以抽滤自组装或共混掺杂的方式制备COF膜^[12],这会导致COF材料的制备与成膜过程完全割裂,从而大大影响整体COF膜的性能和稳定性^[13]。因此,探索原位生长COF膜的制备方法是使其具备应用价值的关键之一。

席夫碱反应^[14]是通过芳香胺与芳香醛单体,在质子酸的催化条件下,胺基与醛基发生缩合形成具有稳定亚胺键的COF材料的过程。其优势在于胺基与醛基官能团具有高度可控性^[15],这一特性为COF材料的结构调控与高分子分离膜的复合提供了重要支持。通过对高分子膜进行表面改性修饰,提前接枝胺基或者醛基,可将席夫碱反应精准控制在膜表面,实现COF膜孔径和厚度的定向调控。这种原位聚合的策略使COF膜能够与高分子基膜

实现紧密结合,提升COF膜的发展与应用前景。

印染废水的高效深度处理是当前水环境治理领域的关键需求之一,而传统COF分离膜的制备常面临基膜与COF层结合力弱、依赖特殊定制基底、工艺复杂等问题,限制了其规模化应用。本研究以商业化聚丙烯腈(PAN)膜为基底,通过NaOH水解改性引入羧基官能团,接枝胺基后原位生长COF层,构建了工艺简便、结合稳定的 $n\text{TpTta}/\text{mPAN}$ COF膜体系;结合形貌、结晶度表征分析了单体浓度对膜结构的调控规律,并探究了其染料分离性能。在最佳浓度下合成的 $3\text{TpTta}/\text{mPAN}$ COF膜具有良好的水通量和对染料的截留率,为COF膜的实用化提供了低成本、易推广的技术路径。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

商业聚丙烯腈膜购买自山东泰安蓝景商贸有限公司;氢氧化钠(NaOH, 96%)购买自上海阿拉丁生化科技有限公司;1,3,5-三醛基间苯三酚(Tp, 97%)、4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯胺(Tta, 95%)、乙酸(HAc, 99.8%)、1,4-二氧六环(99%)和染料(刚果红,分子量696.66 Da)购买自上海麦克林生化科技有限公司;去离子水(DI-water)为纯水机自制。

1.2 PAN膜的改性

采用NaOH溶液对商业PAN膜进行改性:用去离子水配置1 mol/L的NaOH水溶液,将PAN膜浸入其中,并转移到60℃的烘箱进行水解改性90 min,然后用去离子水冲洗膜面3次,得到改性PAN膜,记为mPAN。

1.3 COF膜的制备

称取41.6 mg Tta溶于16.5 mL的1,4-二氧六环溶液,将上述制得的mPAN膜浸入其中,室温下反应12 h,用去离子水冲洗膜面3次,再用1,4-二氧六环配制的质量分数0.01%的Tp溶液接着浸泡反应2 h,此时膜面颜色由白色转为黄色,随后同时加入一定量的Tta、Tp和乙酸,并超声10 min,在室温下反应3 d,然后用1,4-二氧六环和去离子水交替清洗膜面3次,得到 $n\text{TpTta}/\text{mPAN}$ COF膜,此时膜面颜色由黄色转为橙色,证明形成了致密的COF层。表1列举了发生席夫碱反应所制备COF

膜的关键参数。

表1 COF膜制备的关键参数

样品	1,4-二氧六环 体积/mL	Tp 质量/ mg	Tta 质量/ mg	乙酸体 积/mL
1TpTta/mPAN	16.5	25.0	16.0	0.67
2TpTta/mPAN		50.0	32.0	1.34
3TpTta/mPAN		75.0	48.0	2.01
4TpTta/mPAN		100.0	64.0	2.68
5TpTta/mPAN		125.0	80.0	3.35

1.4 膜的表征

膜表面晶型结构及结晶度通过 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku-Smartlab, 日本理学) 进行测试表征;膜的化学成分及结构利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, INVENIO R, 布鲁克) 进行分析;使用扫描电子显微镜 (SEM, IT800-SHL, 日本电子) 和三维光学轮廓仪 (3D optical profiler, ContourX-200, 布鲁克) 观测膜的表面形貌和粗糙度;采用接触角测定仪 (CAG, DSA25S, 布鲁克) 测量膜的水接触角;采用泡点法测试膜的孔径尺寸和分布;利用固体表面 Zeta 电位仪 (SSZPA, SurPASS 3, 安东帕) 测试膜面电荷;使用紫外可见分光光度计 (UV-Vis, TU-1810, 普析) 进行染料浓度的测定。

1.5 染料分离性能测试

利用错流过滤装置 (SF-SA, 杭州赛飞膜分离技术有限公司) 对膜进行染料分离性能测试。具体过程如下: 首先将膜在 0.6 MPa 下预压至少 1 h, 待通量保持稳定后, 在 0.3 MPa 下进行测试。渗透通量 (J , $L/(m^2 \cdot h)$) 计算式为

$$J = \frac{V}{A_m \Delta t} \quad (1)$$

式中: V 为收集的滤出液体积, L ; A_m 代表有效膜面积, 为 3.14 cm^2 ; Δt 为过滤时间, h 。

使用去离子水配制质量浓度为 50 mg/L 的刚果红溶液, 测定刚果红的截留率 (R), 计算式为

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_p 为渗透刚果红的质量浓度; C_f 为进料刚果红的质量浓度。采用紫外可见分光光度计进行刚果红质量浓度的定量。所有测试均进行三次, 并计算均值和误差。

2 结果与讨论

2.1 COF膜的形态结构

图1所示为所制备 COF 膜的形貌。PAN 膜呈现连续均匀的多孔表面 (图 1(a)), 经过水解改性后的 mPAN 膜表面孔径略有缩小 (图 1(b))。随着 COF 膜的原料浓度从 1 倍 (1TpTta/mPAN) 逐渐增加到 3 倍 (3TpTta/mPAN), COF 膜表面从颗粒状形貌逐渐生成了连续的三维网络结构, 如图 1(c)~(e) 所示, 表明 COF 膜的厚度在增加, 逐渐形成网状结构; 继续增加原料浓度直至形成 5TpTta/mPAN, 如图 1(g) 所示, 所制备的 COF 膜面已经失去这一形貌特征, 恢复了颗粒状形貌。通过 SEM 断面分析可知, 3TpTta/mPAN 膜的厚度约为 116 nm , 如图 1(h) 所示。通过三维光学轮廓仪探究了 COF 膜表面的粗糙度 (S_a), 如图 2 所示。从 1TpTta/mPAN 到 3TpTta/mPAN, 粗糙度从 224 nm 逐渐增大到 387 nm , 再增加原料浓度, 所制 COF 膜的粗糙度随之逐步减小。这是由于原位生长过程中, 当单体浓度过高时, 反应倾向于在体相中快速发生, 从而减弱在膜面生长的过程^[16-17]。因此, 浓度适中制得的 3TpTta/mPAN 膜 COF 层具有显著的网状结构且粗糙度最高。

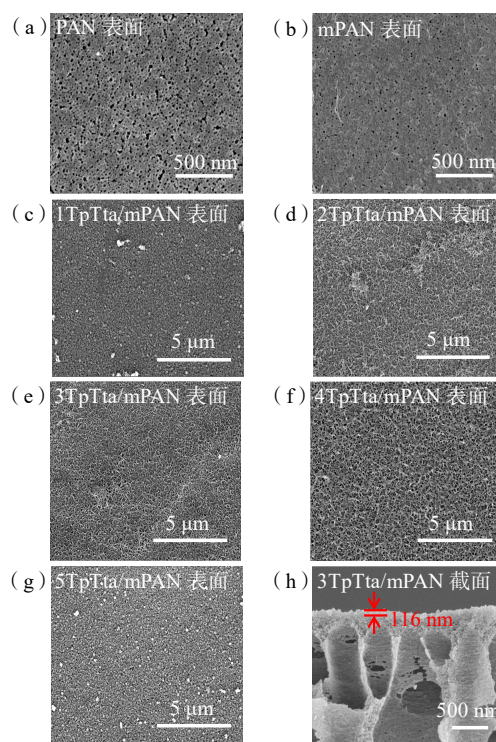
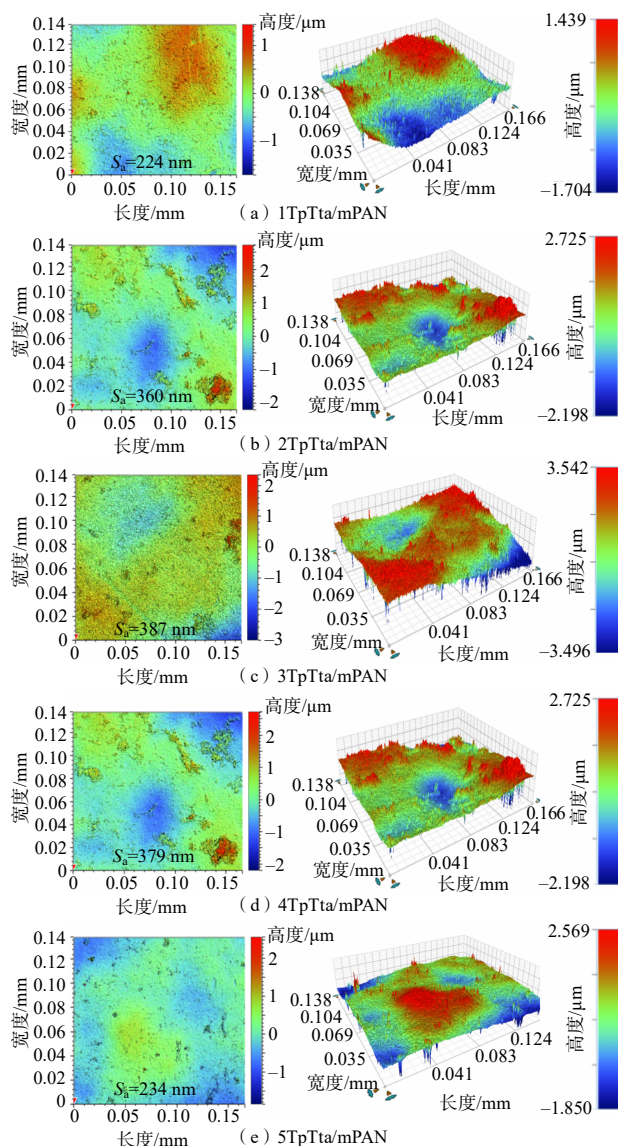
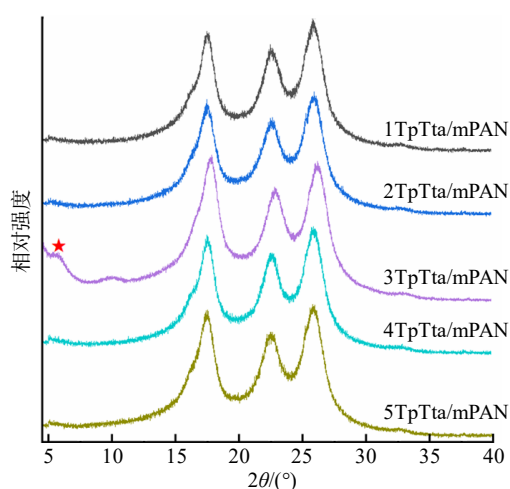
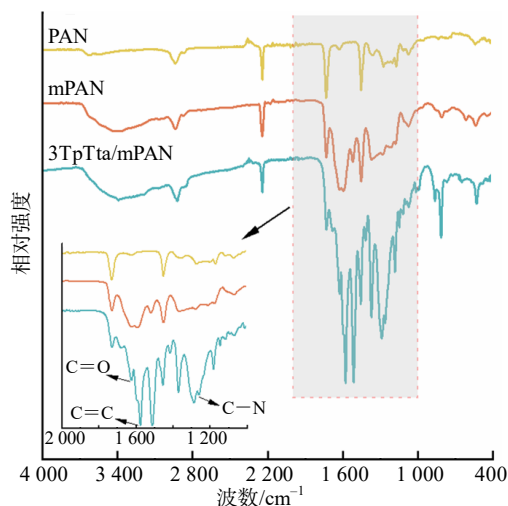


图1 基膜与 COF 膜的 SEM 图像

图2 $n\text{TpTta/mPAN}$ 膜的三维图像

2.2 COF 膜的 XRD 和红外表征

图3(a)展示了COF膜的XRD测试结果,观察到在 $16^\circ\sim 26^\circ$ 区间出现的3个峰对应PAN的非晶态衍射峰。3TpTta/mPAN COF膜在 5.6° 处出现了对应于(100)晶面的特征衍射峰,证明COF膜制备成功,且未在其他浓度的膜中观察到这一现象,证明只有3TpTta浓度下生成了较为完整的COF膜。进一步利用傅里叶变换红外光谱研究了基膜和3TpTta/mPAN COF膜的化学结构,如图3(b)所示。相较于PAN和mPAN基膜,3TpTta/mPAN COF膜在 1623 、 1575 、和 1259 cm^{-1} 处分别出现了对应于 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的特征拉伸振动峰,这直接反映了亚胺结构的COF膜生成。

(a) $n\text{TpTta/mPAN}$ 膜的 XRD 图谱

(b) 3TpTta/mPAN 膜的 FTIR 光谱

图3 $n\text{TpTta/mPAN}$ 膜的 XRD 图谱与 3TpTta/mPAN 膜的 FTIR 光谱

2.3 COF 膜的表面特性

通过静态水接触角的测定分析了COF膜表面的亲水性。如图4(a)所示,PAN基底具有 74.6° 的较高水接触角,而改性后的mPAN膜由于膜面具有羧基,其水接触角下降至 68.9° ,表明亲水性增加^[18]。生长COF膜后,水接触角进一步减小,直到3TpTta/mPAN COF膜降低到 45.4° ,然后随着原料浓度增大而逐渐增大。这归因于网状结构导致大量亲水性胺基与羰基的暴露,增加了膜表面与水分子间的相互作用,促进了水分子在膜表面的铺展,从而降低水接触角,提升亲水性^[19]。在图4(b)中,可以看到PAN的Zeta电位为 -37.53 mV ,而mPAN表面新增的大量羧基基团导致其Zeta电位更低,为 -56.97 mV 。同时观察到3TpTta/mPAN

COF 膜的 Zeta 电位为 -46.10 mV , 相较于 mPAN 具有更高的正电性, 充分表明 TpTta COF 膜覆盖了 mPAN 的表面^[20]。进一步利用泡点法对基膜和 3TpTta/mPAN COF 膜的孔径尺寸进行测试分析, 结果如图 4(c) 所示, PAN 的平均孔径为 114.1 nm , 而改性后的 mPAN 平均孔径缩小到 80.1 nm , 3TpTta/mPAN COF 膜的平均孔径进一步缩小至 20.8 nm 。

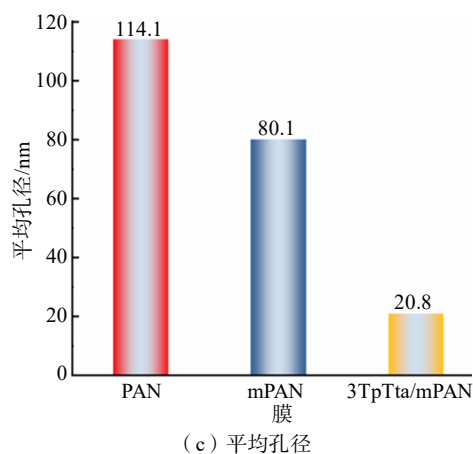
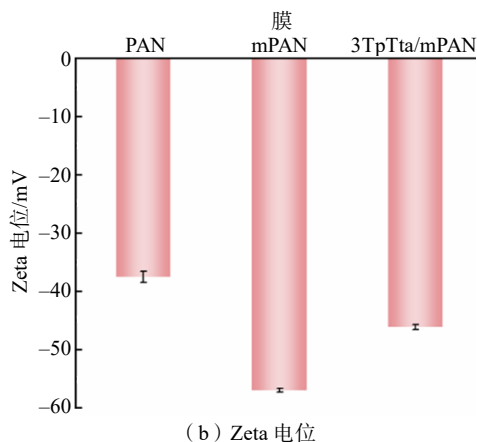
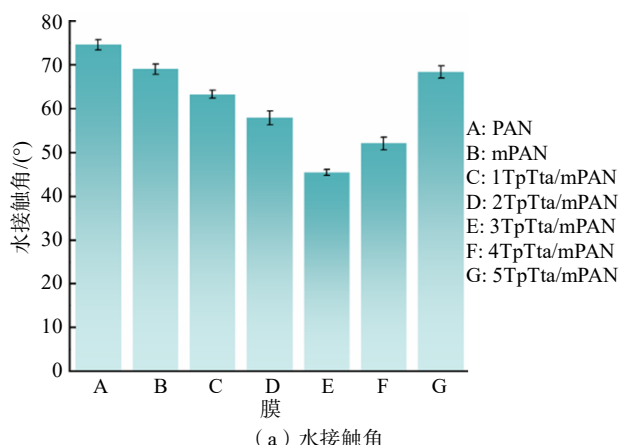
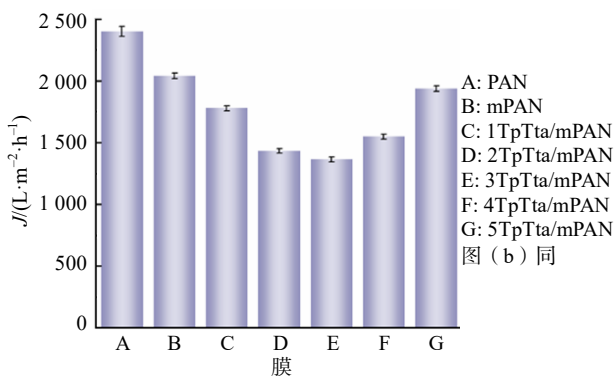


图4 不同膜的水接触角、Zeta 电位和平均孔径

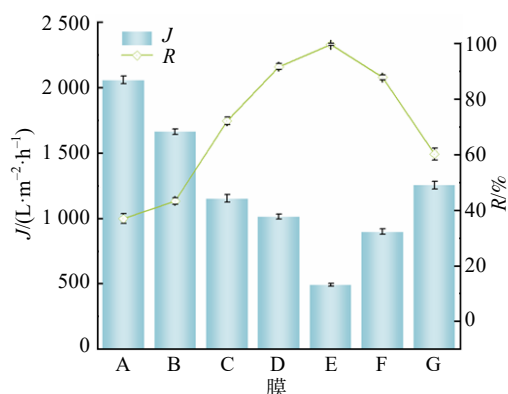
2.4 COF 膜的染料分离性能

COF 膜表面的结构特征与孔径大小决定了水的传质阻力^[21], 如图 5(a) 所示, 对基膜及 $n\text{TpTta/mPAN}$ COF 系列膜的纯水通量进行测试。由于 PAN 基膜孔径较大, 表现出 $2401.33\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的纯水通量, 随着改性以及表面生成 COF 膜, 孔径进一步缩小, 纯水通量也随之减小, 直至 3TpTta/mPAN COF 膜降低至 $1363.15\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 随后纯水通量逐渐增大。纯水通量的变化是由膜面粗糙度和亲水性的综合因素引起的^[22], 通常较高的表面粗糙度和亲水性更有利于水的传输。选择刚果红对基膜和 $n\text{TpTta/mPAN}$ COF 系列膜进行染料分离性能测试, 结果如图 5(b) 所示。虽然 PAN 和 mPAN 基膜表现出较高的水通量, 但二者的截留率较低, 例如: PAN 仅为 36.94% , mPAN 性能略有提升, 为 43.30% 。原位制备 COF 膜后, 水通量明显下降, 例如: 1TpTta/mPAN COF 膜的水通量为 $1152.87\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 对应的截留率迅速提升至 72.13% 。随着厚度的进一步增加, COF 膜表现出水通量降低、截留率提升的趋势, 这是由于膜厚度的增加会使传质阻力增大, 例如: 3TpTta/mPAN COF 膜对刚果红的截留达到了 99.60% , 水通量为 $490.43\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; 随着原料浓度的增大, COF 膜逐渐疏松, 导致截留率逐渐下降至 5TpTta/mPAN COF 膜的 60.19% 。综合考虑截留率和水通量, 则 3TpTta/mPAN COF 膜的性能最佳。此外, 为了进一步验证 3TpTta/mPAN COF 膜的分离普适性与尺寸筛分特性, 选择四种不同分子量的染料进行性能测试, 结果如图 5(c) 所示。四种染料的截留率均超过 90% , 其中龙胆紫为 90.42% , 铬黑 T 为 95.58% , 罗丹明 B 为 94.31% , 伊文思蓝为 98.99% , 且对应的水通量均保持在 $390\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上。结合图 5(d) 所示的分子量截止值 (MWCO) 分析可见, 随着染料分子量的递增, 膜的截留率呈现显著的正相关提升趋势, 这一特征直接证实 3TpTta/mPAN COF 膜的分离机制以尺寸筛分效应为主导, 其中龙胆紫的截留率接近 90% 的临界阈值, 由此可知 COF 膜的截留分子量约为 400 Da ; 而当染料分子量大于等于 696.66 Da 时, 膜的截留率稳定在 99% 以上, 实现了对大分子染料的近乎完全截留, 充分证明通过席夫碱反应原位生长策略, 可实现 COF 膜有效截留

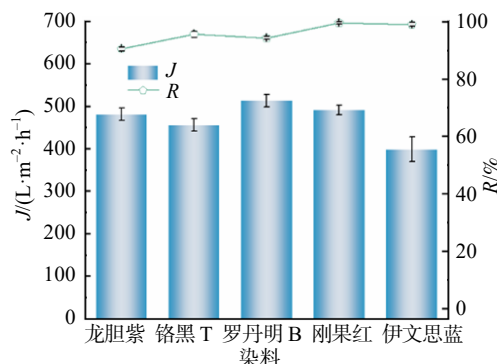
尺寸的调控,使其能够适配不同分子量染料的高效分离需求。



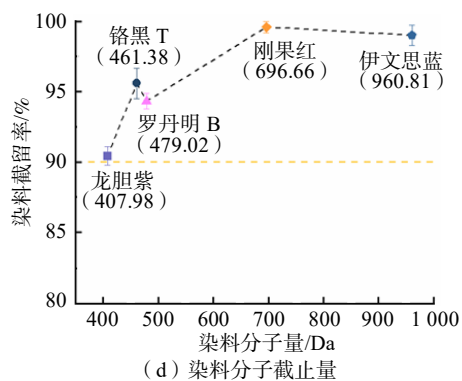
(a) $n\text{TpTta/mPAN}$ 膜的纯水通量



(b) 刚果红的分离性能



(c) 3TpTta/mPAN 膜对染料的分离性能



(d) 染料分子截止量

图5 不同膜的纯水通量、染料分离性能与染料分子截止量

为了进一步证明所制备的 COF 膜具有较好的稳定性,利用 50 mg/L 的刚果红染料测试评价了 3TpTta/mPAN COF 膜的长期运行稳定性,如图 6 所示。从图中可以看到,刚果红的截留率和水通量在 24 h 的长周期测试中基本保持稳定,截留率稳定在 97% 以上,水通量也稳定在 $420\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右。这得益于所制备 COF 膜的网状结构和有序孔道,并且原位生长将 COF 膜与基膜整合为一体^[23],使其在长期测试过程中保持了优异的分性能。

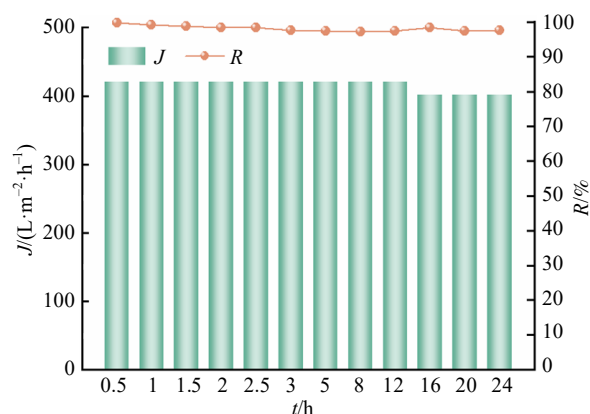


图6 3TpTta/mPAN 膜的长期稳定性测试

3 结论

本研究通过原位生长的策略在商业 PAN 膜上通过改性、接枝官能团,利用席夫碱反应成功制备得到了 $n\text{TpTta/mPAN}$ COF 膜。系统地研究了发生反应的单体浓度对基膜表面生长 COF 膜的影响,以及不同浓度制备的 COF 膜的染料分离性能。结果表明:在原位生长过程中,当单体浓度过高时,反应会倾向于在体相中快速发生,从而减弱在膜面生长的过程。浓度适中制得的 3TpTta/mPAN COF 膜具有完善的三维网状结构。最优 3TpTta/mPAN COF 膜对染料刚果红的截留率达到了 99.6% ,水通量为 $490.43\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,对其他四种染料也具有大于 90% 的分离性能,且在长期稳定性测试中表现出稳定的截留率和水通量。

参考文献:

- [1] ZHU X, MA B, AI Y Q, et al. Investigation on dye separation mechanism in covalent-organic framework membranes with molecular dynamics simulation[J]. Microporous and mesoporous materials, 2023, 349: 112417.

- [2] AHSAN A, JAMIL F, ALI RASHAD M, et al. Wastewater from the textile industry: review of the technologies for wastewater treatment and reuse[J]. Korean journal of chemical engineering, 2023, 40(9): 2060-2081.
- [3] 田敏慧, 赵楠楠, 许子聪, 等. 化学氧化法深度处理印染废水生化出水的研究[J]. 工业用水与废水, 2024, 55(3):25-29.
- [4] 邓东阳. 印染废水处理技术研究及应用进展[J]. 广东化工, 2023, 50(24):100-102.
- [5] 郑燕虹, 陈张燕, 刘湘晴, 等. 印染废水中染料的生物脱色降解[J]. 福建轻纺, 2024(1):12-16.
- [6] WAN L S, LI J W, KE B B, et al. Ordered microporous membranes templated by breath figures for size-selective separation[J]. Journal of the American chemical society, 2012, 134(1):95-98.
- [7] 赵惠娟, 刘士清. 化工行业水污染治理中膜分离技术效果分析[J]. 化工管理, 2025(25):79-82.
- [8] LEE J, SHIN Y, BOO C, et al. Performance, limitation, and opportunities of acid-resistant nanofiltration membranes for industrial wastewater treatment[J]. Journal of membrane science, 2023, 666:121142.
- [9] MODI A, BELLARE J. Efficient removal of dyes from water by high flux and superior antifouling polyethersulfone hollow fiber membranes modified with ZnO/cGO nanohybrid[J]. Journal of water process engineering, 2019, 29:100783.
- [10] PAN F S, GUO W X, SU Y L, et al. Direct growth of covalent organic framework nanofiltration membranes on modified porous substrates for dyes separation[J]. Separation and purification technology, 2019, 215:582-589.
- [11] DING S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. Chemical society reviews, 2013, 42(2):548-568.
- [12] 沈建良. 共价有机框架膜制备及纳滤性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [13] LI J H, QU Y Q, DU X Y, et al. Synthesis, properties, and separation applications of MXenes/COFs composites: a review[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2025, 13(6):120040.
- [14] URIBE-ROMO F J, DOONAN C J, FURUKAWA H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages[J]. Journal of the American chemical society, 2011, 133(30):11478-11481.
- [15] 王志涛. 基于席夫碱反应的共价有机框架合成、表征及应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [16] MATSUMOTO M, VALENTINO L, STIEHL G M, et al. Lewis-acid-catalyzed interfacial polymerization of covalent organic framework films[J]. Chem, 2018, 4(2): 308-317.
- [17] RATSCH M, YE C, YANG Y Z, et al. All-carbon-linked continuous three-dimensional porous aromatic framework films with nanometer-precise controllable thickness[J]. Journal of the American chemical society, 2020, 142(14): 6548-6553.
- [18] LIAN Y F, ZHANG G, WANG X J, et al. Impacts of surface hydrophilicity of carboxylated polyethersulfone supports on the characteristics and permselectivity of PA-TFC nanofiltration membranes[J]. Nanomaterials, 2021, 11(10):2470.
- [19] ZHANG Z M, YANG H, CAO C L, et al. Vapor-liquid interfacial polymerization of covalent organic framework membranes for efficient alcohol dehydration[J]. Journal of membrane science, 2022, 641:119905.
- [20] ZHANG Y W, YE H C, CHEN D Y, et al. In situ assembly of a covalent organic framework composite membrane for dye separation[J]. Journal of membrane science, 2021, 628:119216.
- [21] WEI X C, LIU Y N, ZHAO F, et al. Covalent organic framework membrane with hourglass-shaped nanochannels for ultrafast desalination[J]. Nature communications, 2025, 16:8125.
- [22] LIU Q, WU X, ZHANG K S. Polysulfone/polyamide-SiO₂ composite membrane with high permeance for organic solvent nanofiltration[J]. Membranes, 2018, 8(4): 89.
- [23] YANG Y X, MA W D, LI G R, et al. Polyamide-supported covalent organic framework nanomembranes for molecular size-dependent selective separation[J]. ACS applied nano materials, 2021, 4(12):13967-13975.

(责任编辑 韩超)