

添加物尺寸对 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 膜结构及其分离性能的影响

郝鹏, 霍宇辰, 王晓东*, 黄伟

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西太原 030024)

摘要:以合成的颗粒尺寸为 140 nm×450 nm×1 μm 的 ZIF-71 晶体为添加物, PEBA2533 为有机基质, 在 PTFE 载体上制备了一系列 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 混合基质膜, 并利用 SEM、XRD 和 FT-IR 等表征方法研究不同尺寸 ZIF-71 晶体及相应膜材料的形貌和结构, 探究 ZIF-71 颗粒尺寸对膜材料结构的调节作用, 同时将膜材料应用于苯酚-水溶液的分离。结果表明, 小尺寸的 ZIF-71 晶体在膜中分布均匀且未发生团聚, 但当添加物颗粒尺寸较大时会发生团聚现象。掺杂小尺寸 ZIF-71 颗粒可同时提高膜材料的苯酚通量和分离因子。

关键词:渗透汽化; 苯酚; ZIF-71/PEBA2533 混合基质膜

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0147-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.029

Effect of additive size on structure and separation performance of ZIF-71/PEBA/PTFE MMMs

HAO Peng, HUO Yu-chen, WANG Xiao-dong*, HUANG Wei

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: ZIF-71 crystals with a crystal size of 140 nm×450 nm×1 μm are synthesized. A series of ZIF-71/PEBA2533/PTFE mixed matrix membranes (MMMs) are prepared on PTFE carrier with ZIF-71 as the additive and PEBA2533 as the organic matrix. The morphology and structure of ZIF-71 crystals and corresponding MMMs are characterized by means of SEM, XRD, and FTIR-ATR. The adjustment effect of ZIF-71 particle size on the structure of MMMs is explored. The ZIF-71-based MMMs are applied to phenol-water solution separation. It is found that small particles of ZIF-71 crystals distribute evenly in the MMMs without any agglomeration. There happens to agglomeration when large ZIF-71 particles are added in the MMMs. MMMs loaded with small particles of ZIF-71 shows higher phenol flux and separation factor.

Key words: pervaporation; phenol; ZIF-71/PEBA2533 mixed matrix membranes

苯酚是一种重要的化工原料, 常用于合成酚醛树脂、双酚 A、己内酯和烷基酚等化工产品及中间体^[1-2]。石化^[3]、纸浆制造^[4]和煤化工^[5-6]等行业会产生大量含酚废水, 由于苯酚具有毒性, 直接排放会造成生态环境污染。目前处理含酚废水的传统工艺有萃取^[7]、吸附^[8]、化学氧化^[9]等, 但这些工艺都具有明显缺陷, 其中萃取剂难以回收而导致二次污染, 吸附剂稳定性差, 而化学氧化法会破坏苯酚结构。与之相比, 膜分离工艺因节能、无污染且可实现有机物的回收利用而受到关注^[10-13]。从稀溶液中分离苯酚的膜材料通常选用疏水亲有机物的聚合物^[14], 如聚氨酯 (PU)^[15]、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)^[16]、聚醚酰胺嵌段共聚物 (PEBA)^[17]等,

其中 PEBA2533 显示出更优异的分性能^[17]。

向有机聚合物中引入无机添加物制备成混合基质膜 (Mixed matrix membranes, MMMs) 可同时提高膜材料的渗透通量和分离因子。常用的无机添加物有 ZSM-5^[18-19]、碳纳米管^[20]和氧化石墨烯^[21]等材料。在混合基质膜的制备过程中, 由于无机添加物与聚合物之间作用力较小, 无机添加物在铸膜液中稳定性较差, 会发生沉降, 导致无机添加物在有机基质中分布不均匀, 且无机添加物与有机基质之间存在较差的界面相容性, 导致其在膜中形成缺陷, 这些因素都会降低膜的分离性能^[10, 22]。金属有机骨架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 作为一种新型的混合基质膜添加物, 为解决上述问题提供了途

收稿日期: 2021-06-15; 修回日期: 2022-05-10

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2020YFB0606405); 2014 年度山西省煤基重点科技攻关项目 (MH2014-10); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2017-047)

作者简介: 郝鹏 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为膜制备及其应用, 244280134@qq.com; 王晓东 (1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向为先进膜材料的制备及应用, 通讯联系人, wangxiaodong@tyut.edu.cn。

径。MOFs 材料的有机配体与有机基体的相互作用较强,使其可以均匀分散在聚合物中,且与有机基质紧密结合,减小界面缺陷^[23]。Yaghi 等^[24]利用醋酸锌和 4,5-二氯咪唑(dcIm)合成了具有超疏水通道和灵活孔结构的 ZIF-71。相比 ZIF-7、ZIF-8、ZIF-90 等,ZIF-71 的疏水性更强^[13],且与 ZIF-8 同样具有“gate opening”效应^[25],即客体分子存在时使其孔径发生可逆改变。当前,关于填充 ZIF-71 的混合基质膜在渗透汽化分离醇水混合物方面的研究相对较多^[25-29],但关于分离回收苯酚稀溶液中苯酚的报道较少。ZIF-71 中的咪唑与苯环之间存在 π - π 相互作用^[30],对苯酚有较强亲和力。因此,将其引入 PEBA2533 基质,用来提高膜材料对苯酚稀溶液分离效果。

为了增强膜材料的机械强度,笔者以 PTFE 为载体、PEBA2533 为聚合物基质、ZIF-71 为填充材料,制备了一系列 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 混合基质膜,并详细考察 ZIF-71 的颗粒尺寸对 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 混合基质膜的结构及其对苯酚稀溶液中苯酚分离回收性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

PEBA2533 颗粒,Arkema 公司生产;苯酚、无水醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 、4,5-二氯咪唑(dcIm),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;甲酸、甲醇和 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),天津科密欧化学试剂有限公司生产;PTFE 基底,北京海成世洁过滤器材有限公司生产;实验所用试剂均为分析纯。

1.2 ZIF-71 的制备

参照文献^[27]中所述的方法制备平均粒径为 1 μm 的 ZIF-71 晶体。控制投料摩尔比为 $n[\text{Zn}(\text{OAc})_2]:n(\text{dcIm}):n(\text{MeOH})=1:4:1\ 000$,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下将一定量的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和 dcIm 分别溶于甲醇中,之后将两者混合。搅拌 4 h 后,用甲醇反复离心洗涤 3 次,置于真空烘箱中干燥 24 h,得到粒径约为 1 μm 的产物。

参照文献^[28]中所述的方法制备平均粒径为 140 nm 的 ZIF-71 晶体。将反应温度调节至 -25 $^{\circ}\text{C}$,重复上述步骤,得到粒径约为 140 nm 的产物。

依据文献^[31]中所述的方法制备平均粒径为 450 nm 的 ZIF-71 晶体。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,向 dcIm 甲醇溶液中添加甲酸,按照摩尔比为 $n[\text{Zn}(\text{OAc})_2]:n(\text{dcIm}):n(\text{HCOOH}):n(\text{MeOH})=1:4:1:500$ 进行

投料,得到产物的粒径约为 450 nm。

1.3 膜材料的制备

分别称取 0.333 g 颗粒尺寸为 1 μm 、450 nm 和 140 nm 的 ZIF-71 晶体,与 17 g DMAC 混合搅拌 5 h,之后将悬浊液交替超声与搅拌,重复 3 次。接着将 0.6 g PEBA2533 预涂覆在 ZIF-71 颗粒表面,70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 4 h 后加入 2.4 g PEBA2533。继续在 70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 48 h 后得到铸膜液,静置脱泡。将铸膜液浇铸到 PTFE 载体上刮膜。控制膜厚度为 20 μm 。将刮好的膜置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 24 h 使溶剂挥发,之后将膜转移至真空干燥箱中 24 h 脱去剩余溶剂。用该方法制得 10% 掺杂量且添加物尺寸不同的 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 混合基质膜。同时制备了 PEBA2533/PTFE 复合膜用于对照。

1.4 不同尺寸 ZIF-71 颗粒对苯酚的吸附实验

将不同尺寸的 ZIF-71 颗粒置于真空干燥箱中 24 h,以备吸附测试。分别取 8 份 20 mg 颗粒尺寸为 1 μm 的 ZIF-71 置于锥形瓶中,并分别加入体积分数为 1 000~8 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的苯酚水溶液。然后将锥形瓶密封并置于恒温水浴摇床中震荡,直至吸附平衡后将混合物离心。利用紫外-可见分光光度计(日本岛津制作所 UVmini-1240 型)测定上清液中苯酚浓度。对其余尺寸(450 nm、140 nm)的 ZIF-71 颗粒重复上述操作。ZIF-71 对苯酚的平衡吸附量的计算式为:

$$Q = [V(c_i - c_e)]/M \quad (1)$$

式中: Q 为 ZIF-71 在平衡状态下吸附的苯酚量,mg/g; V 为吸附实验中使用的苯酚溶液体积,L; c_i 和 c_e 分别表示苯酚的初始质量浓度(mg/L)和平衡质量浓度(mg/L); M 为 ZIF-71 的质量,g。

1.5 渗透汽化分离实验

渗透汽化分离苯酚溶液实验中,膜的有效面积为 0.001 96 m^2 ,进料液苯酚溶液的体积分数为 1 000~8 000 $\mu\text{L}/\text{L}$,操作温度范围为 20~80 $^{\circ}\text{C}$,下游压力利用真空泵维持在负压,渗透物用液氮冷凝收集。进料液和渗透液浓度由紫外-可见分光光度计(日本岛津制作所 UVmini-1240 型)测定。膜的渗透汽化分离性能通常用渗透通量 J 、分离因子 α 和渗透汽化分离指数 PSI 来评价,其计算式分别如下:

$$J = W/At \quad (2)$$

式中: W 为渗透侧质量,g; A 为有效分离膜面积, m^2 ; t 为运行时间,h。

$$\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B) \quad (3)$$

式中: X_A 与 X_B 分别为组分 A 和组分 B 在原料液中

的质量分数,%; Y_A 与 Y_B 分别为组分A和组分B在渗透液中的质量分数,%。

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (4)$$

式中: J 为渗透通量; α 为分离因子。

1.6 材料表征

利用X射线衍射仪(XRD, DX-2700)测定样品的晶体结构,CuK α ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)为射线源,工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,扫描范围 2θ 为 $10 \sim 40^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$;利用扫描电子显微镜(SEM, 6010PLUS/LV)观察ZIF-71晶体和膜的微观形貌;利用傅里叶红外光谱(FT-IR)测定ZIF-71晶体的化学结构。

2 结果与分析

2.1 ZIF-71 晶体的表征

合成的ZIF-71晶体的形貌如图1所示。由图1中可以看出,晶粒大小比较均匀,粒径分别为 $1 \mu\text{m}$ 、 450 nm 、 140 nm 。

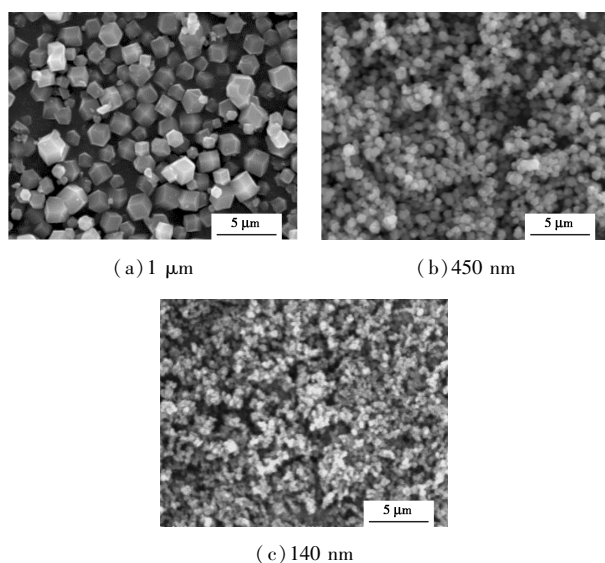
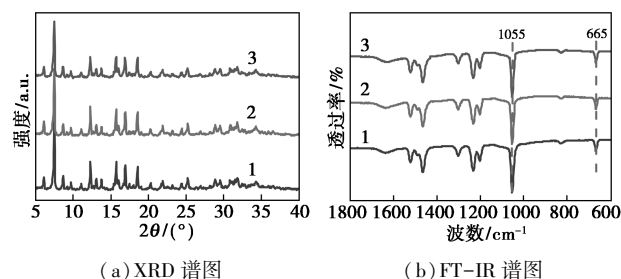
(a) $1 \mu\text{m}$ (b) 450 nm (c) 140 nm

图1 不同颗粒尺寸ZIF-71的SEM照片

不同颗粒尺寸ZIF-71的XRD谱图如图2(a)所示。由图2(a)中可以看出,ZIF-71衍射峰位置



(a) XRD 谱图

(b) FT-IR 谱图

1— $1 \mu\text{m}$; 2— 450 nm ; 3— 140 nm

图2 不同粒径ZIF-71的XRD谱图和FT-IR谱图

与文献[27]中的报道一致,无其他晶体的衍射峰出现。不同颗粒尺寸ZIF-71的FT-IR光谱图如图2(b)所示。由图2(b)中可以看出, 665 cm^{-1} 和 1055 cm^{-1} 处的吸收峰归属于dcIm配体中的C—Cl键和C—N键的伸缩振动^[27]。根据2种表征手段的结果,证明合成的材料为ZIF-71晶体。

在 25°C 下,ZIF-71颗粒对苯酚溶液的吸附等温线如图3所示。不同尺寸ZIF-71颗粒对苯酚的吸附量随苯酚溶液体积分数的升高而增大。当苯酚溶液体积分数为 $8000 \mu\text{L}/\text{L}$ 时,随着ZIF-71颗粒尺寸从 140 nm 增大到 $1 \mu\text{m}$,其最大吸附量从 $484 \text{ mg}/\text{g}$ 降低至 $471 \text{ mg}/\text{g}$ 。由此可知,颗粒尺寸的减小使得比表面积增大,从而增大了颗粒与苯酚分子的接触面积,进而增大吸附量。

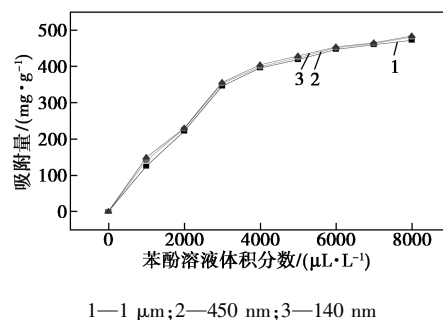
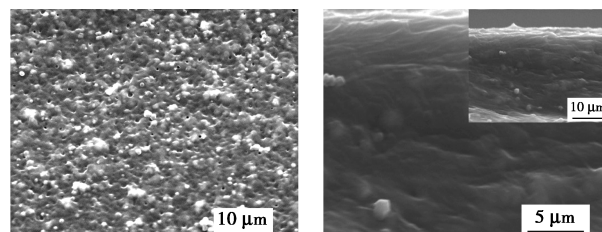


图3 苯酚在不同颗粒尺寸ZIF-71上的吸附等温线

2.2 添加物尺寸对ZIF-71/PEBA2533/PTFE膜结构的影响

含不同颗粒尺寸ZIF-71的ZIF-71/PEBA2533/PTFE混合基质膜的SEM图如图4所示,其中ZIF-71掺杂质量分数均为10%。由图4(a)、图4(b)中可以看出,ZIF-71尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 的膜表面凹凸不平,膜表面有大量裸露的晶体,并且有孔洞存在。由图4(c)、图4(d)中可以看出,颗粒尺寸减小至 450 nm ,膜表面逐渐平滑,晶体团聚程度降低,且在有机基质中均匀分布。由图4(e)、图4(f)中可以看出,当晶粒尺寸降低至 140 nm 时,膜表面非常平整,ZIF-71晶体与有机基质结合良好,没有团聚现象出现。

(a) $1 \mu\text{m}$, 表面(b) $1 \mu\text{m}$, 断面

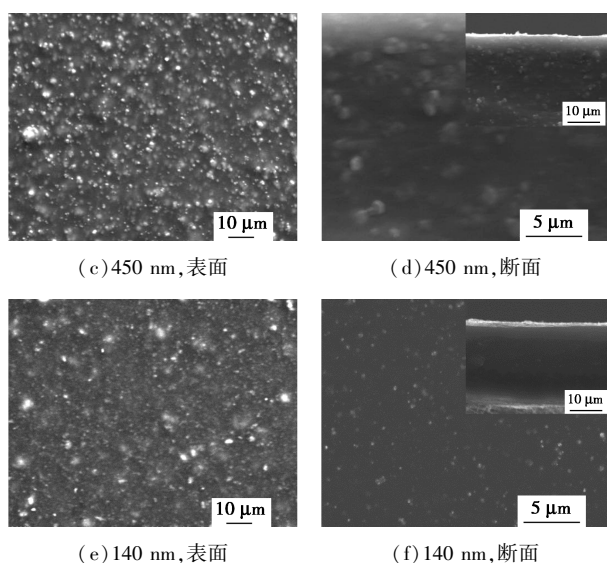
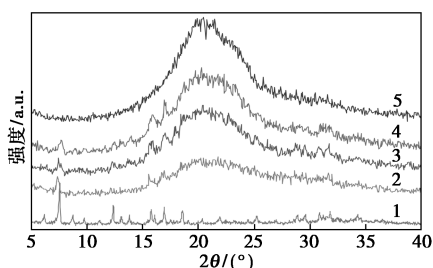


图 4 含 10% 添加物的 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 膜的 SEM 照片

含不同尺寸 ZIF-71 的混合基质膜的 XRD 谱图如图 5 所示,其中 ZIF-71 掺杂质量分数均为 10%。由图 5 可以看出,混合基质膜中可清楚观察到有机基质和 ZIF-71 晶体的衍射峰,并且没有其他的衍射峰出现,说明在膜材料的制备过程中,ZIF-71 晶体和有机基质都保持原有的结构,二者没有发生化学作用。



1—ZIF-71 晶体;2—140 nm 的 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 膜;
3—450 nm 的 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 膜;
4—1 μm 的 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 膜;5—PEBA2533 膜

图 5 含不同颗粒尺寸 ZIF-71 的混合基质膜的 XRD 谱图

2.3 添加物尺寸对 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 膜渗透汽化性能的影响

在 80℃、苯酚溶液体积分数为 5 000 μL/L 时,不同尺寸 ZIF-71 颗粒对混合基质膜渗透汽化性能的影响如表 1、图 6 所示。由表 1 可知,混合基质膜的总通量、苯酚通量与 PEBA2533/PTFE 膜相比明显提高。由图 6 可知,含颗粒尺寸为 140 nm 和 450 nm 的 ZIF-71 混合基质膜的分离因子高于 PEBA2533/PTFE 膜,但含颗粒尺寸为 1 μm 的 ZIF-

71 混合基质膜的分离因子小于 PEBA2533/PTFE 复合膜。通过 SEM 表征可知,当 ZIF-71 颗粒尺寸过大时,膜中有孔洞出现,膜表面有大量裸露的添加物,且晶体发生团聚,导致膜缺陷增多,进而使分离因子降低。通过比较,ZIF-71 颗粒尺寸为 140 nm 的混合基质膜渗透汽化性能较优,分离因子达到 26.78,此时总通量和苯酚通量分别为 2 804.54 g/(m²·h) 和 313.44 g/(m²·h)。

表 1 ZIF-71 颗粒尺寸对混合基质膜总通量、水通量和酚通量的影响

掺杂的 ZIF-71 粒径/nm	总通量/ [g·(m ² ·h) ⁻¹]	水通量/ [g·(m ² ·h) ⁻¹]	酚通量/ [g·(m ² ·h) ⁻¹]
PEBA2533/PTFE 膜	1444.74	1300.33	144.42
ZIF-71(140 nm)/PEBA2533/PTFE 膜	2642.86	2329.41	313.44
ZIF-71(450 nm)/PEBA2533/PTFE 膜	2676.68	2388.14	288.55
ZIF-71(1 μm)/PEBA2533/PTFE 膜	2804.54	2550.56	253.97

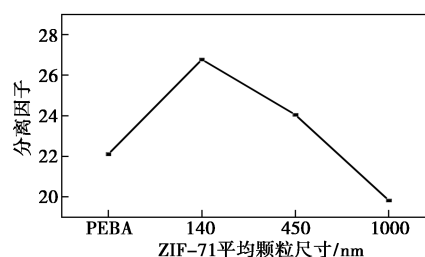


图 6 ZIF-71 颗粒尺寸对混合基质膜分离因子的影响

3 结论

合成了颗粒尺寸为 140 nm、450 nm 和 1 μm 的 ZIF-71 晶体,以其为添加物、PEBA2533 为聚合物基质,在 PTFE 载体上制备了一系列 ZIF-71/PEBA2533/PTFE 混合基质膜,并将其用于分离回收苯酚溶液中的苯酚。研究结果表明:

(1) 小尺寸的添加物在有机基质中未发生团聚且分布均匀,大尺寸的添加物发生团聚且在铸膜液脱泡较慢,膜中易产生孔洞。

(2) 小尺寸 ZIF-71 晶体的引入,增大了膜材料对苯酚的渗透通量和分离因子;而大尺寸 ZIF-71 晶体的引入使渗透通量增大,分离因子降低。

(3) 颗粒尺寸为 140 nm 的 ZIF-71 的混合基质膜显示出最好的分离性能。相较于 PEBA2533/

PTFE膜,掺杂 ZIF-71 的混合基质膜的性能显著提升。因此,对于分离和回收苯酚稀溶液中的苯酚,该类膜材料有一定的潜力。

参考文献

- [1] Wang Y, Gruender M, Xu S. Polybenzimidazole (PBI) membranes for phenol dehydration via pervaporation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(47): 18291-18303.
- [2] Correia P F, de Carvalho J M. Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes[J]. *J Membr Sci*, 2003, 225(1-2): 41-49.
- [3] Batley G. Solvent-induced photodegradation as a source or error in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons-ScienceDirect[J]. *Journal of Chromatography A*, 1987, 389: 409-416.
- [4] Singh A K, Chandra R. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards[J]. *Aquatic toxicology*, 2019, 211: 202-216.
- [5] Guo C, Tan Y, Yang S, et al. Development of phenols recovery process with novel solvent methyl propyl ketone for extracting dihydric phenols from coal gasification wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 198: 1632-1640.
- [6] Wu B, Wang J, Hu Z, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performances of materials based on CS₂-modified titanate nanotubes[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121404.
- [7] Abbassian K, Kargari A, Kaghazchi T. Phenol removal from aqueous solutions by a novel industrial solvent[J]. *Chem Eng Commun*, 2015, 202(3): 408-413.
- [8] Soto M L, Moure A, Domínguez H, et al. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review[J]. *J Food Eng*, 2011, 105(1): 1-27.
- [9] Hamoudi S, Sayari A, Belkacemi K, et al. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater[J]. *Catal Today*, 2000, 62(4): 379-388.
- [10] Cheng X, Pan F, Wang M, et al. Hybrid membranes for pervaporation separations[J]. *J Membr Sci*, 2017, 541: 329-346.
- [11] Kárászová M, Kacirková M, Friess K, et al. Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 132: 93-101.
- [12] Feng Xianshe, Robert Y M Huang. Liquid separation by membrane pervaporation: A review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(4): 1048-1066.
- [13] Li X, Liu Y, Wang J, et al. Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(23): 7124-7144.
- [14] Ong Y K, Shi G M, Le N L, et al. Recent membrane development for pervaporation processes[J]. *Prog Polym Sci*, 2016, 57: 1-31.
- [15] Hoshi M, Kogure M, Saitoh T, et al. Separation of aqueous phenol through polyurethane membranes by pervaporation[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(3): 469-479.
- [16] Bakhshi A, Mohammadi T, Aroujalian A. Pervaporation separation of binary and ternary mixtures with polydimethylsiloxane membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(3): 1777-1782.
- [17] Hao X, Pritzker M, Feng X. Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions[J]. *J Membr Sci*, 2009, 335(1-2): 96-102.
- [18] Tan Huifen, Wu Yanhui, Li Tongming. Pervaporation of n-butanol aqueous solution through ZSM-5-PEBA composite membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(1): 105-112.
- [19] Vatani M, Raisi A, Pazuki G. The effect of spermidine on the structure, kinetics and stability of proteinase K: Spectroscopic and computational approaches[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(9): 4713-4725.
- [20] Yen H W, Chen Z H, Yang I K. Use of the composite membrane of poly(ether-block-amide) and carbon nanotubes (CNTs) in a pervaporation system incorporated with fermentation for butanol production by *Clostridium acetobutylicum* [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 109: 105-109.
- [21] Tang W, Lou H, Li Y, et al. Nitrogen-doped porous interconnected double-shelled hollow carbon spheres with high capacity for lithium ion batteries and sodium ion batteries[J]. *J Membr Sci*, 2019, 581: 93-104.
- [22] Boom J P, Pünt I G M, Zwijnenberg H, et al. Transport through zeolite filled polymeric membranes[J]. *J Membr Sci*, 1998, 138(2): 237-258.
- [23] Lin R, Hernandez B V, Ge L, et al. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(2): 293-312.
- [24] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(18): 939-943.
- [25] Li Y, Wee L H, Martens J A, et al. ZIF-71 as a potential filler to prepare pervaporation membranes for bio-alcohol recovery[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(26): 10034-10040.
- [26] Yin H, Khosravi A, O'Connor L, et al. Effect of ZIF-71 particle size on free-standing ZIF-71/PDMS composite membrane performances for Ethanol and 1-butanol removal from water through pervaporation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(32): 9167-9176.
- [27] Liu S, Liu G, Zhao X, et al. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2013, 446: 181-188.
- [28] Wee L H, Li Y, Zhang K, et al. Porous Materials: Submicrometer-sized ZIF-71 filled organophilic membranes for improved bioethanol recovery: Mechanistic insights by monte carlo simulation and FT-IR spectroscopy[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(4): 516-525.
- [29] Yin H, Lau C Y, Rozowski M, et al. Free-standing ZIF-71/PDMS nanocomposite membranes for the recovery of ethanol and 1-butanol from water through pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 529: 286-292.
- [30] Lin K Y A, Chang H A. Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2015, 226(2): 10.1-10.17.
- [31] Wang Y H, Shi Q, Xu H, et al. Bio-inspired functional integration by self-assembly and mineralization of polysaccharides[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(22): 18052-18059. ■