超声雾化喷涂法制备超薄桥联有机硅纳滤膜

邹佳成,何远恒,钟 璟,潘 阳,任秀秀,郭 猛,徐 荣*
(常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,江苏 常州 213164)

摘要:针对桥联有机硅纳滤膜传统制膜难以构筑超薄无缺陷层的挑战,提出利用超声雾化喷涂技术制备此类复合膜。为了克服硅溶胶孔渗效应,在聚偏二氟乙烯(PVDF)支撑体上沉积氧化石墨烯(GO)构建中间层,通过超声雾化喷涂将有机硅溶胶涂覆在表面,成功制备出连续完整且厚度可控(30~200 nm)的有机硅分离层。在纳滤过程中复合膜对刚果红的截留率高达99.46%,水渗透率为3.67 L/(m²·h·bar),表明超声雾化喷涂技术在制备高性能纳滤膜方面具有较好的应用潜力。

关键词:超声雾化喷涂;超薄膜;氧化石墨烯;桥联有机硅;纳滤
中图分类号:TQ051.893 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0157-07
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.026

Fabrication of ultrathin bridged organosilica nanofiltration membranes by adopting ultrasonic atomization spraying method

ZOU Jia-cheng, *HE Yuan-heng*, *ZHONG Jing*, *PAN Yang*, *REN Xiu-xiu*, *GUO Meng*, *XU Rong**
(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To address the challenge that traditional membrane fabrication makes it difficult to construct ultrathin defect-free layers for bridged organosilica nanofiltration membranes, the use of ultrasonic atomization spraying technology to prepare such composite membranes was proposed. To mitigate the pore penetration of silica sols, a graphene oxide (GO) interlayer was initially deposited onto a polyvinylidene fluoride (PVDF) support. Subsequently, the organosilica sol was coated onto this GO interlayer ultrasonic atomization spraying, resulting in a continuous, defect-free organosilica separation layer with tunable thickness (30-200 nm). The resulting composite membranes exhibited a high Congo Red rejection of 99.46% and a water permeance of 3.67 L/(m²·h·bar). This study demonstrates the great potential of ultrasonic atomization spraying method for fabricating high-performance nanofiltration membranes.

Key words: ultrasonic atomization spraying; ultrathin membranes; graphene oxide; bridged organosilicas; nanofiltration

纳滤(Nanofiltration,NF)是一种介于超滤与反渗透之间的膜分离技术[1]。和微滤、超滤相比,其分离精度更高。同时,与反渗透法相比,其操作压力也更灵活[2-4]。该技术已被广泛应用于水处理领域,并逐渐拓展至制药、矿物提取乃至食品加工这些高附加值领域[5]。当前纳滤膜的主流材料仍为高性能聚合物,其具有分离效率高、制备工艺成熟等优点。然而,该类材料在长期使用过程中易发生溶胀及物理老化现象,在一定程度上限制了其分离效率及长期稳定性[6]。传统无机材料,如氧化铝、氧化锆,制造成本偏高、工艺复杂,想要在分子尺度下精确调控纳滤膜的传输通道较为困难[7]。二维材料分离膜,例如氧化石墨烯膜、共价有机框架膜等,虽然表面化学组成可以精细调控,但在规模化制备结构稳定的大片层、无缺陷的膜方面仍然面临一定的困难[8]。

近年来,一种性能优异的新型功能材料,桥联有机硅,受到研究者的高度关注[9-11]。此类材料通常是桥联型聚倍半硅氧烷前驱体[通式为$(R'O)_3Si—R—Si(OR')_3$,其中R′为烷基,R为有机桥联基团]

收稿日期:2026-01-16;**修回日期**:2026-08-08
基金项目:江苏省高等学校自然科学研究重大项目(22KJA530001)
作者简介:邹佳成(2001-),男,硕士生;徐荣(1983-),男,博士,教授,研究方向为膜分离,通讯联系人,xurong@cczu.edu.cn。

为硅源,通过水解-缩合反应而成[12]。通过在前驱体中引入—Si—C—C—Si—有机桥联结构可有效抑制无机—Si—O—Si—网络在水相中的水解与重排,从而显著提升材料对水热环境、有机溶剂乃至酸性介质的耐受性[13-14]。目前主要在多孔陶瓷载体上通过刮擦涂覆、浸渍涂覆等方法制备桥联有机硅复合膜[15-16]。吴晓娴等[17]通过擦涂法,在氧化铝管式膜表面制备了 BTESE 分离层,所得膜的纯水渗透率约为 0.10 L/(m^2·h·bar)。Araki 等[18]采用浸渍提拉法,在 ZrO_2 中空纤维支撑体上制备了用于从水溶液中分离挥发性有机化合物的疏水性 BTESE 膜。这些工艺仍有局限:浸渍法制备的膜厚度通常较大;刮擦涂覆的膜均匀性和重复性欠佳。近年来,由于聚合物载体具备成本低、易加工等优势,逐渐被视为替代传统陶瓷载体的潜在材料。该领域的研究已取得一系列进展:Zheng 等[19]通过原位聚合,把 BTESE 前驱体引入聚酰胺膜中,成功在聚砜支撑体上制备了反渗透膜。Terao 等[20]则结合流动诱导沉积和冲洗技术,开发了可用于醇-水渗透汽化脱水的有机硅/聚合物复合膜。Gong 等[21]使用旋涂法在聚醚砜支撑体上制备了厚度约为 150 nm 的 BTESE 膜,水渗透率为 1.8×10^{-6} mol/(m^2·s·pa),分离因子约为 800。以上工作证明了在聚合物支撑体上制备有机硅膜的可能性,但是目前的涂覆方法难以获得超薄且完整连续的选择层。急需开发新制膜技术以优化有机硅膜的渗透性。

超声雾化喷涂作为一种新的涂层技术,在光伏、半导体等领域已经有应用。它利用超声波产生的空化效应,将前驱体溶液雾化成均匀细微的液滴,从而在基材上形成结构致密、性能稳定的薄膜。这项技术可控性好、重复性高,能实现连续制备,同时保证薄膜的均匀与稳定。并且适用于多种材料与不同尺寸的基材[22-25]。Yang 等[26]使用超声雾化喷涂技术在 Nafion 支撑体上制备了质子交换膜,提高了燃料电池的性能。Claudio 等[27]使用超声雾化喷涂技术制备了厚度可控且表面光滑的高性能有机太阳能电池。Kunde 等[28]用溶胶-凝胶辅助超声雾化,成功制备了 $NiAl_2O_4$ 超滤膜,并展示了其在废水处理中的应用可能。尽管如此,将超声雾化喷涂技术应用于商用多孔聚合物支撑体上制备超薄 BTESE 分离层仍面临一系列挑战:与传统涂覆方法(如旋涂、浸涂)相比,该方法虽具有更好的材料利用率与重复性,但在多孔基底表面难以实现完全均匀的液滴沉积,易因渗透作用导致前驱液渗入支撑体孔隙,进而引起膜层不连续、局部缺陷或溶胶孔渗问题,影响超薄 BTESE 层的完整性与分离性能[29]。因此,需进一步优化制膜工艺参数与前驱体组成,以抑制孔渗并提升超薄 BTESE 层在有机多孔支撑体上的覆盖均匀性与结构完整性,从而论证该技术在此类体系中制备高性能超薄分离膜的可行性。

在本工作中,通过超声雾化喷涂,将双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)摆动溶胶沉积到带有氧化石墨烯(GO)中间层的聚偏二氟乙烯(PVDF)多孔支撑体上,制备连续无缺陷的超薄 BTESE 纳滤膜。系统地探讨了碱催化时间、GO 负载量、喷涂层数等关键参数之间的相互作用关系以及对膜性能的影响,并测试了 BTESE/GO/PVDF 复合膜对有机染料的截留性能和水渗透性能。这项研究希望能为高性能分子分离膜的设计,提供一条可行的技术路径。

1 材料和方法

1.1 材料

聚偏二氟乙烯(PVDF)购自佛山德滤过滤器材有限公司;1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)购自阿拉丁试剂有限公司;甲醇(MeOH)(≥99.7%)、异丙醇(IPA)(≥99.7%)、氨水($NH_3\cdot H_2O$)(25%~28%)、聚乙二醇(PEG200、PEG400、PEG600、PEG800、PEG1000)购自上海凌丰化学试剂有限公司;刚果红(CR)(≥99.5%)由国药集团化学试剂有限公司提供;氧化石墨烯(GO)(平均片层大小为 3~8 μm)由杭州高烯科技有限公司提供;去离子水(电导率≤10 μS/cm),实验室自制。所有化学品均未经进一步纯化而使用。

1.2 超声雾化喷涂装置

超声雾化喷涂装置(北京东方金荣超声电器有限公司,UC-320 型)如图 1 所示,系统主要包括供液进料系统、超声雾化系统、供气吹扫系统和可预热衬底平台 4 大部件。系统以氮气为载气,压力控制

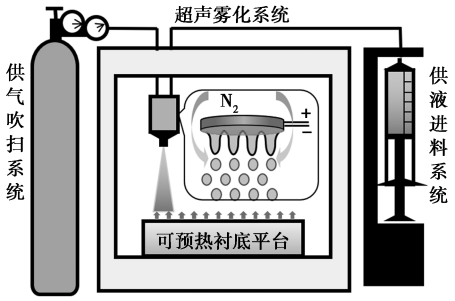


图 1 超声雾化喷涂装置示意图

在 0.2 bar。溶胶的喷涂质量分数(wt)为 2%,进料流量为 0.2 mL/min,喷头高度为 20 mm,喷头水平移动速度为 200 mm/s。

1.3　分析测试仪器

动态散射激光粒度仪(DLS)(Malvern Zetasizer Nano-ZS,ZEN3600 型),用于分析溶胶的粒径分布;气体吸附-脱附系统(BET)(Hiden IGA 型),用于评估低表面能酸碱摆动催化 BTESE 干溶胶比表面积和孔径分布;接触角仪(JC2000D1 型),评估膜各层结构的亲水性,实验数据点代表了将水滴在膜表面不同位置 5 次采样的平均值,误差范围为±1.0°;场发射扫描电镜(FE-SEM)(Zeiss SUPRA-55 型),观测评估膜表面和截面形貌;总有机碳分析(TOC)(Jena MULTIN-C3100 型),测试滤液中不同分子量聚乙二醇(PEG)的含量,定量分析膜的截留分子量(MWCO);紫外分光光度计(UV-Vis)(上海精密科学仪器有限公司 722S 型),测试滤液透光性,定量分析进料和渗透溶液中染料的浓度。

1.4　低表面能酸碱摆动催化 BTESE 溶胶的制备

使用 BTESE 作为硅源前驱体,在异丙醇溶剂中,以质量比 BTESE:H_2O:HCl = 1:60:0.1 的比例,依次加入 BTESE 前驱体、去离子水和盐酸,在 40℃水浴条件下匀速搅拌反应 1 h。在溶液中加入氨水进行碱催化反应 40 min,氨水和盐酸的摩尔比为 6:1。反应后继续加入适量盐酸,将溶胶溶液 pH 重新调整到 7。最后加入占溶胶总质量 20%的甲醇再搅拌 10 min,制得酸碱摆动催化 BTESE 溶胶。

1.5　制备 BTESE/GO/PVDF 复合膜

取 1 g GO 分散于去离子水中,超声 60 min 使其分散均匀。配制不同浓度 GO 水分散液定容于 50 mL 容量瓶中。将平均孔径为 100 nm 的 PVDF 商用膜固定于砂芯漏斗上,用去离子水润湿,倒入定容的 GO 水分散液,以 0.4 bar 的压力抽滤,抽滤至膜表面干燥后放入 40℃的烘箱真空干燥 12 h 以上保存。

将制备好的 GO/PVDF 复合膜放置在超声喷涂机的可预热衬底平台上,将热板温度设定为 30℃。设置各项参数后进行喷涂操作,完成后静置挥发溶剂 2 min。之后放入真空干燥箱中,100℃干燥 15 min。重复涂覆和煅烧步骤数次,即可得到 BTESE/GO/PVDF 复合膜。BTESE 复合膜的制备示意图如图 2 所示。

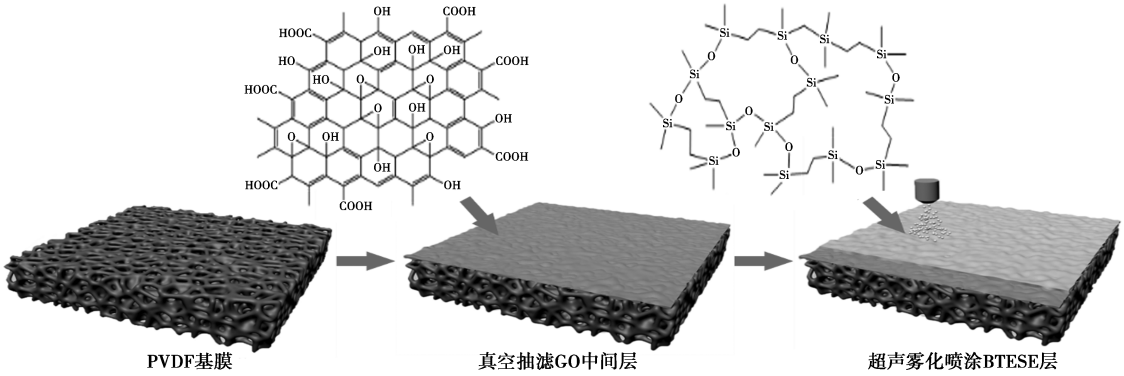


图 2　BTESE/GO/PVDF 复合膜制备示意图

1.6　BTESE/GO/PVDF 复合膜纳滤性能测试

采用自制的纳滤装置对膜性能进行测试,具体过程如下:通过隔膜增压泵(流量 10 mL/min)将原料液输送至膜组件,使用背压阀控制操作压力,截留侧料液循环回原料罐中。测试之前,先将纳滤装置加压运行至少 1 h 以确保膜传质过程达到稳态。纳滤测试过程中,操作压力保持在 4 bar,操作温度为 25℃。进料体系为 7.2×10^{-5} mol/L 的 CR/H_2O 溶液。通过测量水通量(J)和染料截留率(R)来评估膜性能,计算公式如式(1)、(2)所示。

$$J = V/A\Delta tP \tag{1}$$

式中,J 为渗透率,L/(m²·h·bar);V 为收集的渗透溶液量,L;A 为有效膜表面积,m²;Δt 为渗透时间,h;P 代表压力,bar。

$$R = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100\% \tag{2}$$

式中,C_1 和 C_2 分别为渗透溶液和进料溶液中染料的浓度。

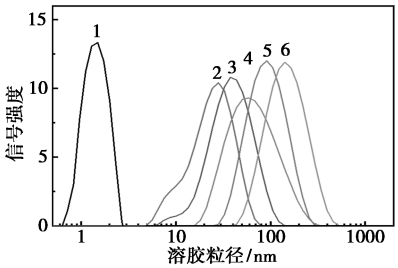
使用不同分子量的 PEG/水溶液作为原料液测试 BTESE/GO/PVDF 复合膜的截留分子量,PEG 分子量为 200、400、600、800、1 000 Da,每种溶液的浓度均保持在 0.001 mol/L。

2　结果与讨论

2.1　酸碱摆动催化 BTESE 溶胶的制备和表征

图 3 主要探讨了碱催化时间对溶胶粒径的影响。酸催化形成的溶胶粒径分布较为集中,主要分

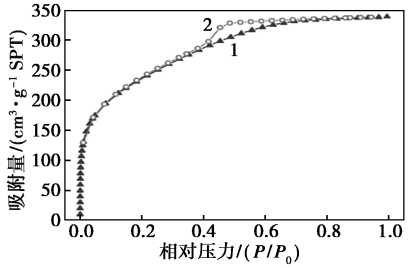
布在 1.4 nm 左右;当催化时间延长至 20 min 时,粒径显著增大至 30 nm,且随碱催化时间进一步增加,溶胶粒径呈现持续增大的趋势。因此,我们可以通过调控碱催化时间来调节溶胶尺寸,使其有效沉积在 GO 中间层上面而不渗入支撑体中。而催化时间过长,形成的溶胶粒径过大,带来的膜孔隙结构也相应变大,会对膜在纳滤过程中的分离精度造成影响。因此,在这项工作中,我们在附着效果与膜性能之间找到了一个相对合适的平衡点,最终选取了碱催化时间为 40 min 的溶胶进行后续实验。



1—酸催化 BTESE 溶胶粒径约 1.4 nm;
2—碱催化时间为 20 min 的溶胶粒径约为 30.4 nm;
3—碱催化时间为 40 min 的溶胶粒径约为 37.9 nm;
4—碱催化时间为 60 min 的溶胶粒径约为 58.8 nm;
5—碱催化时间为 80 min 的溶胶粒径约为 91.3 nm;
6—碱催化时间为 100 min 的溶胶粒径约为 141.9 nm

图 3 不同碱催化时间对溶胶粒径的影响

碱催化时间为 40 min 的 BTESE 溶胶粉末的氮气吸附曲线如图 4 所示。得到的吸附等温线属于典型的Ⅰ(a)型,指向以微孔为主的结构。整个吸附过程大致可分为 3 个阶段:首先,在极低的相对压力下(P/P_0<0.01),吸附量几乎垂直上升——这通常意味着材料中存在大量超微孔,它们在强吸附势场下被迅速填充。随后,在 P/P_0 介于 0.01 到 0.2 之间时,吸附曲线转为平缓上升,这对应着尺寸稍大的微孔逐步被填充的过程,也暗示孔径存在一定分布。最后,当相对压力超过 0.2,吸附量增长进一步放缓,曲线逐渐趋于平缓,说明微孔填充已基本完成,后续吸附主要来自有限的外表面。在相对压力约 0.4~0.9 区间出现了明显的脱附滞后环,表明发生了毛细管凝聚现象,脱附曲线呈现典型的Ⅳ型等温线特征,这说明材料中含有微孔和介孔结构。孔隙结构分布如图 5 所示,经过计算可得在总表面积 213.6 m^2/g 下,平均孔径约 2.45 nm,最概然值约 1.30 nm,总体来看,材料的孔结构以微孔为主导。



1—吸附曲线;2—脱附曲线

图 4 BTESE 溶胶粉末的氮气吸附-脱附曲线(77 K)

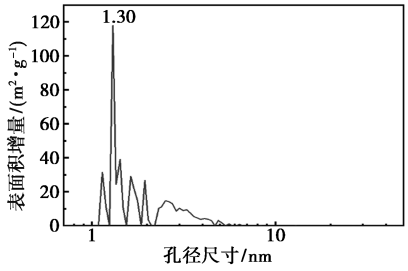
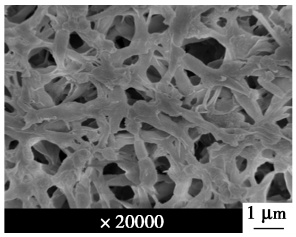


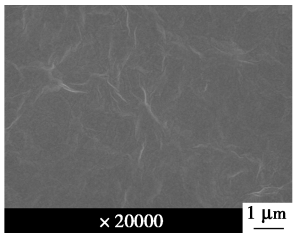
图 5 BTESE 溶胶粉末的表面积增量与孔径尺寸曲线

2.2 BTESE/GO/PVDF 复合膜的形貌与结构

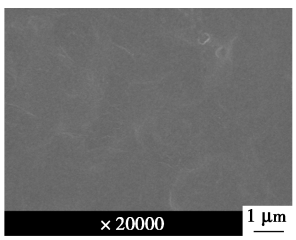
图 6 清晰地呈现了 PVDF 支撑体、GO 中间层以及 BTESE 分离层的表面和截面形貌的 SEM 图像。当 GO 负载量控制在 0.075 g/m^2 时,GO 层厚度大约在 32 nm 左右。图 7 展示了喷涂 1 层、2 层、3 层和 4 层 BTESE 的膜的截面形貌。由于 BTESE 分离层本身非常薄,直接观察其厚度和 GO 中间层的界面并不容易。我们采取的办法是先用 SEM 测出 BTESE 复合层的总厚度,再减去 GO 层的厚度,从而推算出 BTESE 分离层的相对厚度。从图像的结果来看,由于 GO 中间层的存在,BTESE 层明显沉积在



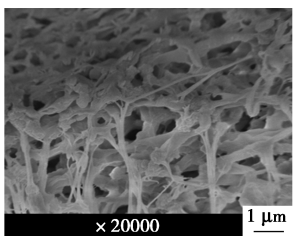
(a)PVDF 支撑体表面



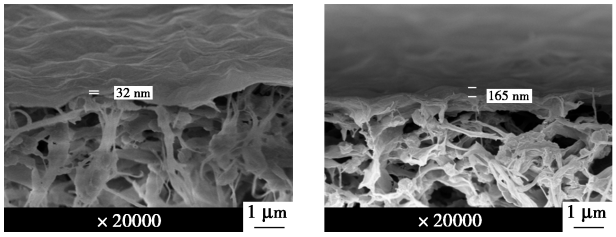
(b)GO 中间层表面



(c)BTESE 分离层表面

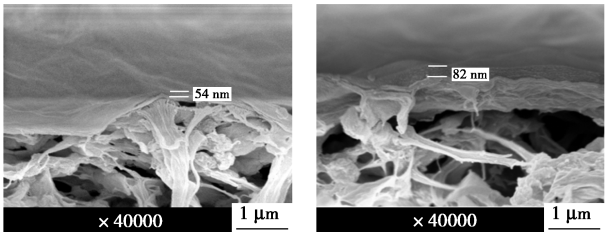


(d)PVDF 支撑体截面

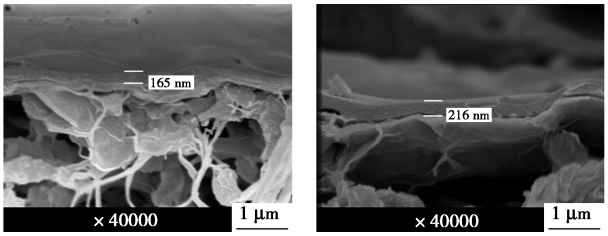


(e)GO 中间层截面　　(f)BTESE 分离层截面

图 6　PVDF 支撑体、GO 中间层及 BTESE 分离层的表面和截面形貌的 SEM 图像



(a)喷涂层数 1 层　　(b)喷涂层数 2 层



(c)喷涂层数 3 层　　(d)喷涂层数 4 层

图 7　喷涂层数分别为 1、2、3、4 层的复合膜截面形貌的 SEM 图像

中间层之上,没有孔渗现象被观测到,同时,随着喷涂层数增加,BTESE 层的厚度可以在 30 nm 到 200 nm 之间比较精准地进行调控。

PVDF 支撑体、GO 中间层及 BTESE 分离层的接触角的情况如图 8 所示。在 PVDF 支撑体表面,液滴体积随时间逐渐减小,接触角亦从初始的 63°相应降低(视频见补充数据 S1),这主要归因于基膜孔径较大,导致液滴逐渐向膜内渗透。GO 中间层亦呈现接触角下降趋势,但其变化速率较为缓慢,这

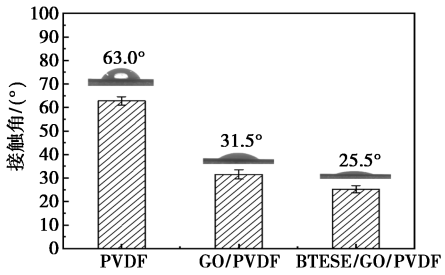


图 8　PVDF 支撑体、GO 中间层及 BTESE 分离层的水接触角

得益于 GO 层较强的亲水性及较小的孔径分布,抑制了液滴的快速渗透。GO 层的接触角约为 31.5°,其良好的亲水性有利于 BTESE 分离层的均匀铺展。BTESE 分离层的接触角约为 25.5°,相较于 PVDF 基膜与 GO 中间层均表现出更优的亲水性能。

2.3　制膜参数对 BTESE/GO/PVDF 复合膜纳滤性能的影响

GO 负载量对 BTESE 复合膜分离性能有显著的影响。如图 9 所示(25℃,4 bar 和 7.2×10^{-5} mol/L CR 水溶液),随着 GO 负载量从 0.050 g/m^2 逐渐增加到 0.125 g/m^2,复合膜的渗透通量持续下降。对刚果红染料的截留率在负载量为 0.075 g/m^2 时达到了 97.10%。这表明当 GO 负载量低于 0.075 g/m^2 时,膜表面仍然存在一些结构缺陷,影响了截留效果;而当负载量继续增加,从 0.075 g/m^2 起,截留率稳定在 97%以上,通量进一步下降。因此选择负载量为 0.075 g/m^2 为最佳的 GO 负载量。

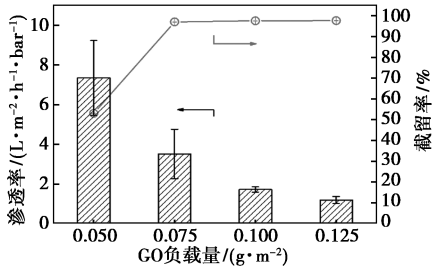


图 9　不同 GO 负载量对 BTESE 复合膜分离性能的影响

图 10 展示的是碱催化溶胶层数的影响(25℃,4 bar 和 7.2×10^{-5} mol/L CR 水溶液)。随着层数从 0 增加到 4,膜的渗透通量逐步降低,而对 CR 染料的截留率则稳步上升。这反映出当喷涂层数小于 3 层时,膜表面存在缺陷,导致其截留性能并不理想,当喷涂层数达到 3 时,复合膜的通量保持在 3.66 L/(m^2·h·bar),而染料截留率已达到 99.46%。继续增加喷涂层数到 4 层时,截留率并没有明显提升,

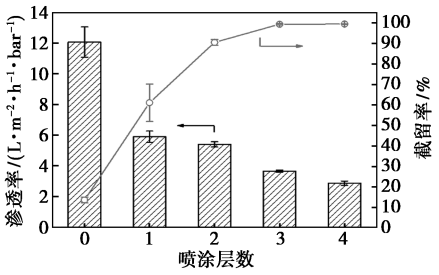


图 10　不同溶胶喷涂层数对 BTESE 复合膜分离性能的影响

通量反而进一步下降。这说明过多的溶胶层数虽然让膜更厚,却不能提升分离精度,反而增大了传质阻力,降低了通量。因此本工作选择 3 层喷涂作为后续膜的制备参数。

使用 200 mg/L 浓度的 PEG 水溶液测试了 BTESE 复合膜的截留分子量,如图 11 所示。随着 PEG 分子量的增加,截留率逐步上升。实验中 BTESE 复合膜对 PEG200 的截留率为 39.30%,对 PEG400 和 PEG600 则分别达到 67.90%和 92.92%,同时,随着分子量增大,截留效果越明显。因此,BTESE 有机硅复合膜的截留分子量为 600 Da。

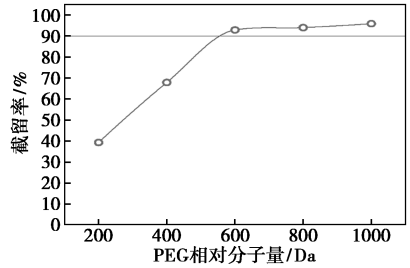


图 11 BTESE 复合膜的截留分子量

2.4 操作条件对 BTESE/GO/PVDF 复合膜稳定性的影响

进一步评估了 BTESE/GO/PVDF 复合膜的操作稳定性。25℃下,当操作压力为 2 bar 时,复合膜的水通量为 7.17 L/(m²·h),而当操作压力逐步增加到 10 bar 时,水通量显著增长到 36.43 L/(m²·h),复合膜的渗透率始终保持在 3.59 L/(m²·h·bar)左右。对 CR 溶液的截留率始终维持在 97%以上,说明该复合膜在较高压力下仍然保持结构稳定,没有因压力升高而发生明显的结构变形,也没有出现截留率下降的情况——这反映出材料具备良好的机械强度和结构稳定性,能够在 10 bar 的压力条件下持续、稳定地实现染料分离。

BTESE 复合膜的长期稳定性测试结果如图 12、13 所示。在 72 h 的连续运行过程中多次取样测试,

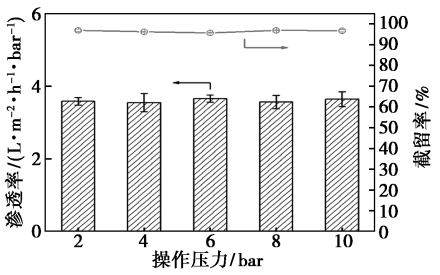


图 12 操作压力对 BTESE 复合膜分离性能的影响(25℃,7.2×10⁻⁵ mol/L CR)

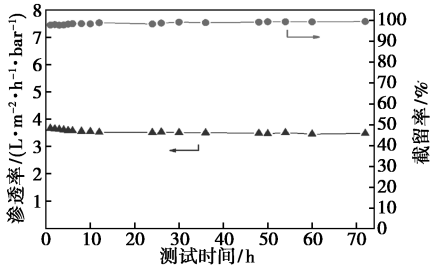


图 13 BTESE 复合膜分离性能随时间的变化(25℃,4 bar,7.2×10⁻⁵ mol/L CR)

水渗透率保持在的 3.67 L/(m²·h·bar)至 3.49 L/(m²·h·bar)之间;同时,对 CR 的截留率则保持在 99%以上。说明该复合膜在 CR/H_2O 体系中表现出较好的长期运行稳定性。

3 结论

本研究提出一种结合超声雾化喷涂与 GO 中间层的桥联有机硅纳滤膜制备策略,成功在聚偏二氟乙烯支撑体上实现了连续完整、厚度可控的高质量桥联有机硅纳滤膜的构筑。实验结果表明,GO 中间层的引入及溶胶粒径的有效调控,能够显著抑制成膜过程中的孔渗现象,从而降低膜层缺陷;同时,当 GO 中间层负载量为 0.075 g/m² 且 BTESE 喷涂层数为 3 层时,膜结构最为完整,分离性能达到最优;超出或低于该配比均会导致膜分离性能的下降,表明该制备条件在抑制孔渗和调控膜层质量方面具有明确的最优窗口。纳滤测试进一步证实,该复合膜表现出优异的染料截留能力、较高的渗透通量及良好的长期运行稳定性,显示出在高效分子分离领域的应用潜力。

参考文献

[1] Li P, Xie H G, Bi Y F, *et al*. Preparation of high flux organic solvent nanofiltration membrane based on polyimide/noria composite ultrafiltration membrane [J]. Applied Surface Science, 2023, 618: 156650.

[2] 李祥,张忠国,任晓晶,等.纳滤膜材料研究进展[J].化工进展,2014,33(5):1210-1218,1229.

[3] Xu R, Cheng S X, Cheng X, *et al*. In situ carboxyl functionalization of hybrid organosilica reverse osmosis membranes for water desalination[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6(4): s42114.

[4] Tang H, Wang Y, Cheng Q Y, *et al*. Enhanced leachate treatment from waste transfer stations with UF/NF-Photo-Fenton: Loose NF membrane outperforms UF in antifouling[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 378: 134794.

[5] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].

化工学报,2013,64(1):84-94.

[6] Wang Z G,Luo X F,Zhang J Q,*et al*.Polymer membranes for organic solvent nanofiltration:Recent progress,challenges and perspectives[J].Advanced Membranes,2023,3:100063.

[7] Wang Y,Ma B,Ulbricht M,*et al*.Progress in alumina ceramic membranes for water purification:Status and prospects[J].Water Research,2022,226:119173.

[8] Wu D,Sun M,Zhang W,*et al*.Simultaneous regulation of surface properties and microstructure of graphene oxide membranes for enhanced nanofiltration performance[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2023,15(44):52029.

[9] Abejón R,Ibrahim S B,Puthai W,*et al*.Evaluation of non-commercial ceramic SiO_2-ZrO_2 and organosilica BTESE membranes in a highly oxidative medium:Performance in hydrogen peroxide[J].Journal of Membrane Science,2016,520:740-748.

[10] Wu H D,Liu X D,Yang X Y,*et al*.Pervaporation performance of BTESE/TEOS-derived organosilica membrane and its stability in isopropanol aqueous solutions[J].Korean Journal of Chemical Engineering,2023,40(1):195-204.

[11] Ishizaki K,Izumi R,Moriyama N,*et al*.Investigation into oxygen separation properties at extremely low temperatures through bridged-type organosilica membranes with controlled microporous structure[J].Journal of Membrane Science,2025,723:123955.

[12] Castricum H L,Sah A,Kreiter R,*et al*.Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica[J].Journal of Materials Chemistry,2008,18:2150-2158.

[13] Tsuru T,Shibata T,Wang J H,*et al*.Pervaporation of acetic acid aqueous solutions by organosilica membranes[J].Journal of Membrane Science,2012,421:25-31.

[14] Dong G Y,Nagasawa H,Yu L,*et al*.Energy-efficient separation of organic liquids using organosilica membranes via a reverse osmosis route[J].Journal of Membrane Science,2020,597:117758.

[15] Zuo C Y,Wang X,Ding X B,*et al*.Combining dip-coating and rotate-drying to preparation of PDMS on SiC tubular support with macropore for high pervaporation performance[J].Journal of Membrane Science,2024,705:122908.

[16] Shen H Y,Shi F K,Cheng C,*et al*.Designing nanohydrogels/organosilica composite membranes to stabilize CO_2 separation performance in dry and wet conditions[J].Journal of Membrane Science,2025,717:123642.

[17] 吴晓娴,刘浩月,漆虹.以倍半硅氧烷为前驱体的管式有机-无机杂化 SiO_2 纳滤膜的制备[J].南京工业大学学报(自然科学版),2020,42(1):94-100.

[18] Araki S,Nishikawa Y,Nakata M,*et al*.Synthesis of hydrophobic silica membranes derived from propyl trimethoxy silane and bis(triethoxysilyl)ethane for separation of volatile organic compounds from aqueous solutions[J].Journal of Membrane Science,2022,643:120046.

[19] Zheng F T,Qu J B,Sun Z.Preparation of nanocomposite aromatic polyamide reverse osmosis membranes by in-situ polymerization of bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)[J].Journal of Membrane Science,2022,661:120914.

[20] Terao T,Nagasawa H,Kanezashi M,*et al*.Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures[J].Separation and Purification Technology,2021,278:119561.

[21] Gong G H,Wang J H,Nagasawa H,*et al*.Fabrication of a layered hybrid membrane using an organosilica separation layer on a porous polysulfone support,and the application to vapor permeation[J].Journal of Membrane Science,2014,464:140-148.

[22] Jiang Y,Remeika M,Hu Z H,*et al*.Negligible-Pb-waste and upscalable perovskite deposition technology for high-operational-stability perovskite solar modules[J].Advanced Energy Materials,2019,9(13):1803047.

[23] Cassella E J,Spooner E L K,Thornber T,*et al*.Gas-assisted spray coating of perovskite solar cells incorporating sprayed self-assembled monolayers[J].Advanced Science,2022,9(14):104848.

[24] Caeyers J,Merckx T,De W J,*et al*.Enabling ultrasonic spray coating of uniform and compact 1.6 eV CsFAPbIBr films for efficient perovskite solar cells by controlling the wet-to-dry film transition[J].ACS Applied Energy Materials,2025,8(10):6655-6661.

[25] Cecchetti M,Fiorini G S,Di Fonzo F,*et al*.Ultrasonic spray coating for the manufacturing of a selective layer for flow batteries:From the analysis of ink composition to component scale-up[J].Journal of Power Sources,2025,628:235908.

[26] Yang Y,Yuan S M,Liu J Y,*et al*.Effect of catalyst ink particle size on the structure of the catalyst layer and electrical performance in the process of ultrasonic spray manufacturing PEMFCs[J].Energy,2024,294:130605.

[27] Claudio G,Davide M,Barry P R,*et al*.High-Performance organic solar cells with spray-coated hole-transport and active layers[J].Advanced Functional Materials,2011,21:64-72.

[28] Kunde G B,Sehgal B.Application of sol-gel assisted ultrasound-induced atomization in the mesostructuring of nickel aluminate UF membranes[J].Microporous and Mesoporous Materials,2021,325:111299.

[29] Guan H,Li Y N,Gong G H,*et al*.Enhancing dehydration performance of isopropanol for flexible hybrid silica composite membranes with spray-coated active layer on polymers[J].Separation and Purification Technology,2022,283:120230.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。