

纳米复合膜在膜分离领域的研究进展

王熙大 王志宁* 高从培

(中国海洋大学化学化工学院海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

摘要 基于纳米材料的独特性质,将其引入高分子膜所制得的纳米复合滤膜有望解决目前制约膜技术发展的“上限平衡”问题。本文综述了碳纳米管、石墨烯、 SiO_2 、 TiO_2 、分子筛、 ZrO_2 以及纳米银颗粒等纳米复合膜在膜分离领域的研究进展。这些纳米材料对于提高复合膜的机械稳定性、亲水性、选择性、渗透性及抗污染能力等有显著的效果。此外,对纳米复合膜的发展与应用做了展望,也对其研究中存在的问题和解决方法进行了阐述。

关键词 纳米复合膜,膜分离,膜技术,纳米材料,膜性能

中图分类号:O631;TB322;TB324;TQ316.6 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2014)02-0123-10

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30131

确保安全的淡水资源供应是社会发展及稳定的根本保障。目前,最为经济有效的获取淡水的方式一是废水经处理后排放进入自然界水圈,通过自然界的循环净化再次成为可利用的淡水;二是通过海水以及苦咸水的淡化从根本上解决水资源短缺的问题。而膜分离技术无论是对于废水的处理还是苦咸水淡化均是最为有效的手段^[1-2]。

聚合物是目前最为广泛使用的膜材料^[3],但其有一些难以克服的缺点,如:亲水性差易造成膜污染,使膜通量下降、使用寿命缩短、运行成本增加;同时聚合物膜的选择性与渗透性之间存在“上限平衡”效应^[4-5](trade-off effect),表现为膜的选择性越高,其渗透性越低,在渗透性与选择性之间存在upper-bound曲线制约关系。这些均使聚合物膜的应用受到了限制。根据Freeman^[6]的经典理论,只有通过增大高分子膜的溶解选择性或高分子链的刚性并同时增大高分子链间距(自由体积)才能在改善渗透性能的基础上增加高分子膜的选择性。将纳米材料引入高分子膜中制备纳米复合膜(nanocomposite membrane),可望解决聚合物膜的“上限平衡”制约问题,同时也可节约新膜研发所需的时间与成本。纳米粒子可以通过填充、吸附、沉积而负载于聚合物膜上或包裹在聚合物基体中形成纳米复合膜。常用的纳米材料包括碳纳米管^[7-9]、 SiO_2 ^[10-11]、 TiO_2 ^[12-14]和沸石分子筛^[15-16]等。由于纳米粒子的含量、特性及成膜过程参数等的变化直接影响纳米复合膜的性能,因此可以通过多种参数控制纳米复合膜的性能,从而拓展其应用范围。

1 碳纳米管改性膜

1.1 碳纳米管的传输性能

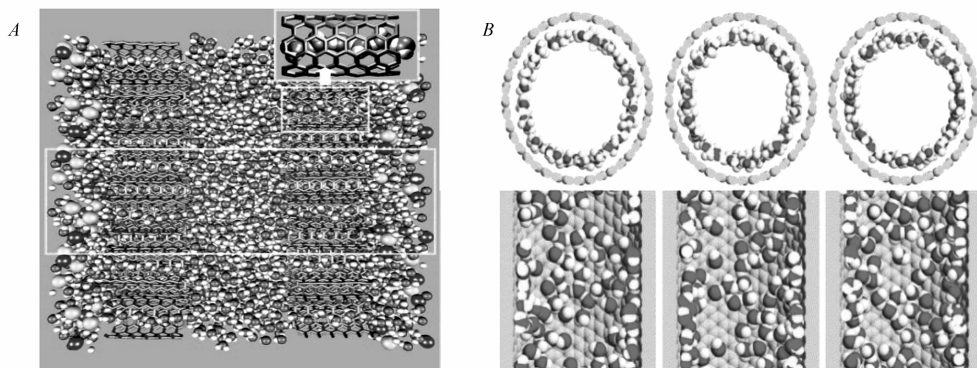
碳纳米管(CNTs)是由碳原子以 sp^2 杂化为主,混合有 sp^3 杂化所构成的理想结构,理想的CNTs可以视为单层或多层石墨烯片层按照一定的晶体学矢量卷成的无缝、中空的管体,两端通常由半球形的大富勒烯分子封住,根据管状物所形成的石墨片层数可以将其分为单壁碳纳米管(SWNTs)与多壁碳纳米管(MWNTs)^[17]。Hummer等^[18]基于分子动力学(MD)模拟结果,水在碳纳米管中的扩散系数远大于同直径的分子筛,接近于水在气态下的扩散系数,同时水能够持续充满纳米管,以液态水未曾出现的单链形

2013-03-15 收稿,2013-05-15 修回,2013-06-02 接受

国家自然科学基金(21106139)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2011CL040)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20110132120026)资助项目

通讯联系人:王志宁,副教授;Tel:0532-66782017;Fax:0532-66782301;E-mail:wangzhn@ouc.edu.cn;研究方向:反渗透膜、正渗透膜的设计与制备、仿生膜和仿生改性膜在海水淡化中的应用研究

式存在于管的轴线附近。碳纳米管对水的传输速率高于通过哈普方程预测的 2 ~ 5 倍^[19-20], 其对于气体的运输能力则比努森扩散所预测的高 1 个数量级^[20]。Striolo 等^[21]报道, 水分子在碳纳米管中具有弹道 (ballistic) 传递模式; Joseph 等^[22]认为, 水在碳纳米管中快速的输运特性缘于光滑的管壁和管壁内表面大量的自由—OH 基。对于碳纳米管超强的输水能力, 目前有 2 种解释: 其一为, 通过氢键牢固结合组成的水分子流动主体和碳纳米管内部无极性的管壁之间因瞬间的阻碍作用形成了蒸气隔层, 导致流动主体流以漫流方式进行水分传输^[18,23] (如 Scheme 1A); 其二为, 无摩擦水流是造成碳纳米管流量较高的主要原因。在碳纳米管壁上形成的水分子液层为管内主体流起到了类似于屏蔽的作用, 导致其运动加速^[24] (如 Scheme 1B)。Suk^[25]用碳纳米管进行的反渗透分子动态模拟实验结果表明, 若碳纳米管的直径在 0.8 nm 左右, 便可以依靠碳纳米管的物理尺寸排斥效应完全截留盐分^[18,26]。Corry^[26]通过分子动力学模拟计算证实, 掺杂有碳纳米管的高分子膜具有一定的脱盐能力。水合离子可以顺利通过内径相对较大一些的碳纳米管, 且碳纳米管具有一定的截盐能力, 而水合离子通过内径过于狭窄的碳纳米管则需要克服很大的能垒, 但截盐能力有很大提高。因此, 将碳纳米管作为聚合物膜改性材料提高截盐率和通量在动力学上是可行的。



Scheme 1 The mechanism of fast water transport in carbon nanotube^[23-24]

A. the first mechanism and dark ion is Na^+ , light one is Cl^- , the molecular is H_2O ; B. the second mechanism and the molecular is H_2O

1.2 碳纳米管改性

碳纳米管间强烈的范德华作用力使之在水相、有机相的分散性极差, 团聚现象严重, 在很大程度上制约了其在膜分离领域中的应用。同时太长的碳纳米管不利于其在高分子膜内的定向排列, 而弯曲的碳纳米管则不利于水流畅通。因此, 需要对碳纳米管进行改性, 主要包括化学切割与改善分散性。

1.2.1 化学切割 将纯化后的 MWNTs 浸入浓硝酸中, 油浴下回流加热一定时间后, 就可得到短切的碳纳米管, 但操作过程较为繁琐^[19]。Shuba 等^[27]利用硝酸/硫酸的混合酸在低温和超声的条件下对单壁碳纳米管进行柔性切割, 可以将碳纳米管的长度切短至 100 ~ 200 nm, 且几乎没有损失。孙晓明等^[28]用异硫氰酸荧光素对碳纳米管切割, 在超速离心 50000 r/min 的条件下配合碘克沙醇梯度洗脱方法, 成功制备了长度小于 10 nm 的超短碳纳米管。尺寸可控的碳纳米管的制备成功进一步扩大了碳纳米管的应用领域, 使其也可用于改善仿生膜的性能。

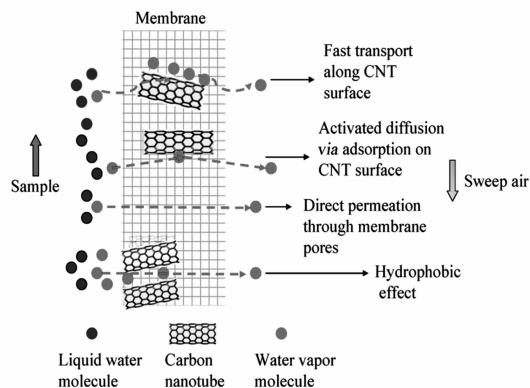
1.2.2 分散性改善 常用的碳纳米管分散剂有两类: 第一类是由有机溶剂如三氯甲烷、丙酮与水组成的^[29], 这类溶剂虽能分散碳纳米管, 但只能保留几个小时; 第二类由表面活性剂组成^[30], 常用的有十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)。Lin 等^[31]通过将碳纳米管聚合物功能化, 使之具有与有机聚合物相似的结构, 以促进其在聚合物膜中的分散, 从而有利于膜性质的均一, 也避免了因团聚造成的碳纳米管孔道阻塞。

1.3 碳纳米管改性膜

碳纳米管改性膜以共混法为主, 目前在纳滤膜领域应用较多。碳纳米管与反渗透和膜蒸馏相结合则是当下的研究热点之一。

施国忠^[32]分别用酸化的以及酰氯化的多壁碳纳米管与聚酰胺通过界面聚合法制得了良好的反渗透膜, 并分别对酸化的碳纳米管采用水相添加, 对酰氯化的碳纳米管采用油相添加的方式进行了界面聚

合反应。由酸化碳纳米管制得的聚酰胺反渗透膜的纯水通量显著增大,而水合盐离子的截留率则有一定下降,但小分子有机物的截留率较稳定。在 25 ℃、1.6 MPa 下,使用 20 g/L 的丁醇模拟发酵液的浓缩,水相添加质量分数为 0.1% 的酸化 MWNTs,膜的水通量达到了 53.13 L/(m²·h),相当于纯聚酰胺膜水通量的 2.43 倍,同时该膜具有良好的耐酸和耐有机溶剂的性能;在 25 ℃、1.6 MPa 下,分离质量分数为 0.2% 的氯化钠溶液,当油相添加质量分数为 0.2% 的酰氯化碳纳米管时,膜的水通量达到 51.87 L/(m²·h),但氯化钠的截留率则有所减小;该油相添加膜对分子量大于 100 且带高负电性的有机物具有很好的分离效果。酰氯化碳纳米管油相添加膜对于丁醇模拟发酵液的分离性能优于酸化碳纳米管水相添加膜^[32]。Gethard 等^[33]将碳纳米管加入膜蒸馏装置中用于极性溶剂条件下的药物预富集,碳纳米管在膜内提供了额外蒸气通道,比未加碳纳米管的膜,通量增加了 61%,传质系数增加了 519%。Tofighy 等^[34]采用化学气相沉积法在氧化铝载体上制得碳纳米管膜,然后将该膜经 HNO₃ 和 H₂SO₄ 氧化后进行脱盐实验,在高料液浓度、高温、高流速和低压条件下取得了良好的效果。Gethard 等^[35]将碳纳米管与膜蒸馏技术相结合,在 80 ℃、盐浓度为 34 g/L 时膜通量与截盐率分别比原膜提高了 1.85 倍和 15 倍。因为碳纳米管的引入增加了蒸汽分子过膜的途径,从而提高了膜蒸馏的效率(如 Scheme 2 所示)。



Scheme 2 The mechanism of improved membrane distillation for carbon nanotube composites^[35]

Choi 等^[36]通过非溶剂相转化法在聚砜中添加经过酸化处理的多壁碳纳米管制得杂化膜,由于酸化的碳纳米管中含有羧酸基团,因此制得的膜具有良好的亲水性。当碳纳米管的添加量为 2% 时,膜通量和截留率具有最佳值,这可能是由于过量的碳纳米管阻塞膜孔而使膜性能降低。Brunet 等^[37]将碳纳米管加入由聚砜/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)组成的铸膜液中通过相转化法制备改性膜,加入 PVP 是为了使碳纳米管在铸膜液中更好分散,所制得的膜具有良好的机械稳定性。

Brady 等^[38]证明了在进水压力较低条件下,碳纳米管对于细菌和病毒等病原体有一定的去除作用。在聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面覆盖一层很薄的含有碳纳米管的涂层,用以过滤含有大肠杆菌的水可将大肠杆菌全部去除,通过荧光实验证实 80% 的大肠杆菌在与膜接触 20 min 后便失去活性,而未加涂层的膜需要 160 min,通过进一步的代谢活性实验验证,只有 6% 的大肠杆菌具有代谢活性。如果进水为含有 MS2 噬菌体的悬浊液,碳纳米管对病毒性病原体同样具有去除作用,用单纯的尺寸截留很难解释这一结果。但碳纳米管活性层的厚度对病原体的去除有显著影响。

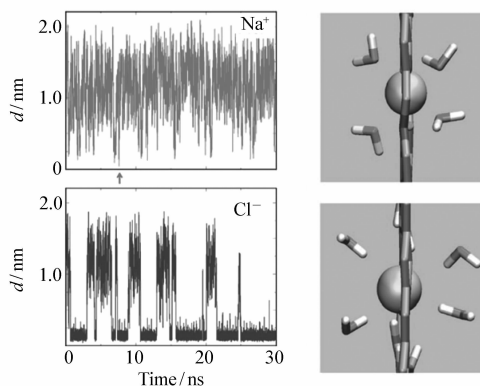
本课题组采用混酸及超声处理制备了长度小于 100 nm 的碳纳米管,采用相转化法制得了含有该碳纳米管的聚砜膜,膜的亲水性、机械强度和选择性均有显著提高。

2 石墨烯改性膜

石墨烯^[39-40]是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,是只有 1 个碳原子厚度的二维材料,可想像为由碳原子及其共价键所形成的原子尺寸网。其中碳原子的排列与石墨的单原子层雷同。石墨烯的结构非常稳定,其内部碳原子之间的连接很柔韧,在外力作用下,碳原子面会弯曲变形,不必重新排列以适应外力,从而保持了结构的稳定。

Hankel 等^[41]通过密度泛函理论计算(DFT)结果表明,对多孔的石墨烯膜进行不对称修饰,可从理论上证明能够有效的分离氢的同位素。Kyaw 等^[42]采用分子模拟技术,在石墨烯内部形成含有不同官能团的孔穴,通过 Na⁺ 孔穴的端基为 F—N,通过 Cl⁻ 孔穴的端基则是 H(如 Scheme 3 所示)。采用分子动力学模拟软件对孔穴的离子选择性进行的模拟测试证实,孔穴对离子具有选择透过性,这使得石墨烯有可能应用于脱盐水处理。Cohen-Tanugi 等^[43]采用分子动力学模拟实验的结果表明,含有纳米孔隙的石

石墨烯的脱盐性能与其中的孔径密切相关,减小孔径有利于提高截盐效果,且在高截盐率的同时也有较高的通量。此外亲水性末端可将石墨烯膜通量提高约 2 倍,比目前的反渗透膜高出数个数量级。但目前用于实验研究的报道还较少。Blankenburg 等^[44]将石墨烯复合在多孔 Al_2O_3 表面制成纳滤膜,用于大气中 H_2/He 的分离,与传统的聚合物膜或硅膜相比,具有极高的选择性。这种纳滤膜在气体分离、气体传感器和燃料电池等领域均具有很好的应用前景。Nair 等^[45]利用氧化石墨烯制成了一种新型隔气透汽材料,绝大多数液体和气体均无法通过它,但水蒸汽可以畅通无阻。



Scheme 3 Molecular dynamics simulation of different ion pass through functionalized graphene nanopores

(Left) Time-dependent distance (d) between the Na^+ and Cl^- ions and the centers of the F-N-pore and H-pore, (right) while both ions are surrounded by two water “halfshells” when passing through their pores, only the Cl^- ion has relatively stable binding to the H-pore^[42]

3 纳米二氧化硅改性膜

纳米 SiO_2 由于小尺寸效应和宏观量子隧道效应产生的淤渗作用,可深入到高分子链的不饱和键附近与其电子云发生作用,改善高分子材料的热、光稳定性和化学稳定性。同时可以提高高分子材料的强度、弹性等基本性能。加入纳米二氧化硅,可增加高分子复合膜的孔隙率,从而提高膜的通量。

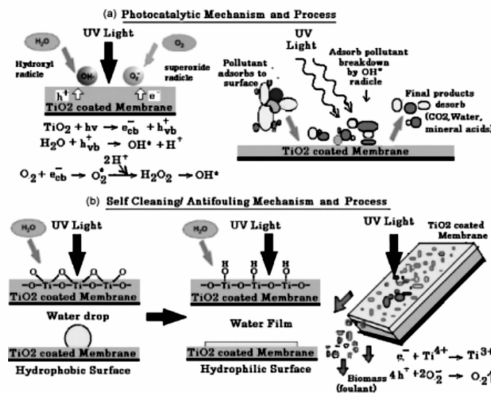
Singh 等^[46]通过 Barbier-Grignard 反应制备了以 SiO_2 为基础的 TS 晶体,通过相转化法与聚乙烯醇 (PVA) 制备纳滤膜,由高分辨率透射电子显微镜观察到纳米晶体在膜内分布均匀。长时间的大肠杆菌抑菌试验显示,该膜具有良好的稳定性和抗污染性能。有报道^[47]称以聚砜为支撑层的反渗透膜添加纳米 SiO_2 或沸石颗粒后,膜的抗压密性有很大的提高,同时有较高的初始通量,在运行过程中由于压密所导致的通量降低的现象可得以缓解。扫描电子显微镜观察表明,含有纳米颗粒的反渗透膜是通过维持膜表面孔的开放使得膜具有一定的抗压密性。Wu 等^[48]报道了将经过氨基改性后的介孔 SiO_2 加入聚哌嗪溶液中,通过界面聚合制得含有这种改性介孔 SiO_2 的聚酰胺复合膜,当介孔 SiO_2 的添加量达到 0.03% 时,膜的通量增加了 50%, Na_2SO_4 的截留率始终在 80% 以上。

涂郑禹^[49]用非化学计量掺杂稀土元素 Ce 制得的具有高活性以及亲水性的纳米 SiO_2 作为改性材料,对聚砜膜进行了改性。将添加量为 10% 的纳米 SiO_2 复合膜用于含油废水的处理,在操作压力为 0.1 MPa 下处理含油量为 65 mg/L 的含油水,经过 6 h 过滤,得到的滤液含油量为 0.72 mg/L,截留率为 98.89%。廖婵娟^[50]采用相转化法分别制备低 SiO_2 含量的 N- SiO_2 /PVDF 和 M- SiO_2 /PVDF 共混膜,低浓度的 M- SiO_2 不改变共混膜的形貌,而小粒径的 N- SiO_2 则使共混膜的孔隙率和平均孔径稍有增加。2 种共混改性膜的热稳定性和水通量均有明显提高,其中 M- SiO_2 /PVDF 共混膜比 N- SiO_2 /PVDF 共混膜具有更强的亲水性、更光滑的膜表面和更好的机械强度,抗污染性能更好。

4 纳米二氧化钛改性膜

纳米 TiO_2 主要有锐钛型 (Anatase) 和金红石型 (Rutile) 2 种结晶形态。后者比前者更为稳定且更为致密,有较高的硬度、密度、介电常数及折射率,其遮盖力和着色力也较高。而锐钛型 TiO_2 在可见光短波部分的反射率比金红石型 TiO_2 高,对紫外线的吸收能力比金红石型低,光催化活性比金红石型高。

锐钛型 TiO_2 具有良好的杀菌性和极强的亲水性,适用于对高分子膜进行改性^[51]。Luo 等^[51]通过浸渍涂覆方法在聚醚砜超滤膜表面引入纳米 TiO_2 后膜接触角从 39.6° 降低至 19.2° 。当 TiO_2 的添加量为 10% 时接触角减小值最大(从 79.6° 变为 41.2°),而当添加量增至 15% 时,膜的接触角增大为 73.8° ,说明向膜材料中添加纳米粒子存在最适添加量^[52]。Bae 等^[53]通过静电自组装制得的 TiO_2 纳米复合滤膜,能有效的减少滤饼层的形成以及由此导致的通量迅速下降的现象,虽然膜孔径和渗透性略有降低,但其良好的抗污染能力弥补了上述缺陷。朱愉洁等^[54]采用经纳米 TiO_2 水溶胶改性的 PVDF 膜过滤蛋白质溶液和乳化油废水,当 TiO_2 质量分数为 0.10% 时,改性 PVDF 膜过滤蛋白质溶液时膜通量恢复率达 90% 以上,过滤乳化油废水时膜通量恢复率达 82% 以上,其清洗周期分别长达 370 和 400 min。 TiO_2 改性后的 PVDF 膜接触角由未改性时的 93° 下降为 45° 。这是因为当紫外光照射到 TiO_2 表面时,产生氧空穴和电子,对应的 Ti^{4+} 转化为 Ti^{3+} ,当有水分子时,空穴与水反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,使表面与极性水分子间的相互作用增强,于是在氧空穴处形成了亲水区域。湛含辉^[55]采用无皂乳液聚合法合成得到双亲性聚丙烯酸(PAA)-*g*-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-*g*-硅烷偶联剂 KH570-*g*-纳米 TiO_2 复合体,通过调节亲水链中 AA 与 MAA 单体的比例可控制复合体的表面性能。复合体亲水性随着亲水链中 AA 单体含量增多而增强,但易形成大孔,从而膜通量增大,降低截留率,且改性膜的压密性欠佳。而复合体亲水链中 PMMA 含量越大,则膜的亲水改性效果越差,膜通量越低,但膜压密性能越好。将 2 种单体比例控制在 40% ~ 60% 时,改性 PVDF 复合超滤膜的性能最佳,膜通量、截留率分别达到 $80 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 和 80% 以上。有报道指出^[56],含有纳米 TiO_2 的改性复合膜具有一定的抗污染和自清洁能力,因 UV 照射纳米 TiO_2 粒子时产生的羟基自由基与细胞间的过氧化反应能抑制大肠杆菌的繁殖与生长(如 Scheme 4 所示)。但是由于 TiO_2 的抑菌作用是光催化反应,因此需要解决 TiO_2 改性膜材料实际应用中的光源问题。



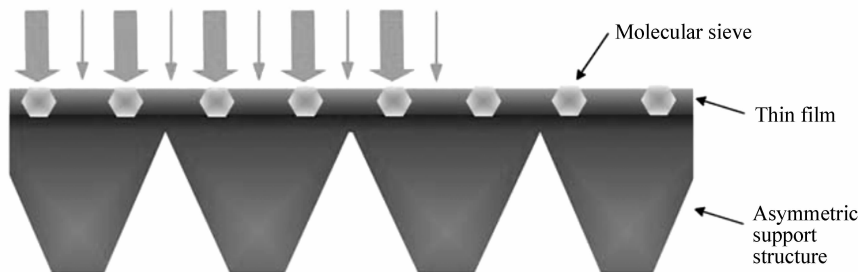
Scheme 4 (a) Photocatalytic mechanism and process, (b) self cleaning/antifouling mechanism and process of PVDF/ TiO_2 membrane^[56]

5 分子筛改性膜

分子筛是具有立方晶格的硅铝酸盐化合物,其骨架的最基本结构单元为 TO_4 四面体(T 为中心原子),其中的每 1 个氧原子都为相邻的四面体共用,最常见的中心原子 T 是 Si 和 Al。在这些四面体中,T 原子与周围的 4 个氧原子以 sp^3 杂化轨道成键,沸石分子筛中的 TO_4 结构单元叫初级结构单元。 TO_4 共用氧原子所组成的环称为次级结构单元,由各种环共用氧原子所形成的具有三维空间结构的多面体则叫笼或穴,笼之间共用环而形成孔道^[57]。由于分子筛具有吸附能力强、热稳定性好等优点而获得广泛的应用。

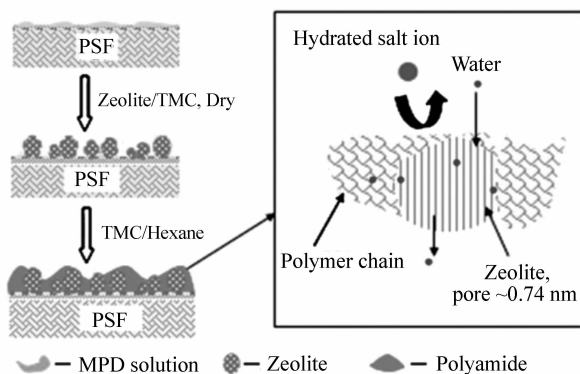
目前,用添加分子筛制备反渗透复合膜的研究主要是利用分子筛的筛分作用^[58-59]。向反渗透膜中添加分子筛须控制粒子在聚合物中的分散,以确保大多数的分子筛可以到达复合膜的分离层,并且可以互相独立存在,以发挥分子筛最大的筛分作用(如 Scheme 5 所示)。

Jeong 等^[58]将沸石加入均苯三甲酰氯中,通过界面聚合法制得以聚砜为支撑层的复合膜,当沸石的添加量为 0.4% 时通量提高 80%,而截留率一直保持在 90% 以上。Lind 等^[60]通过界面聚合法将 LTA 型



Scheme 5 Diagram of the ideal structure of molecular sieves nanocomposite membrane^[58]

分子筛(添加量 0.2%)引入复合膜,使膜的渗透性得以提高,膜表面的电负性以及膜厚度增大。并指出大尺寸分子筛膜的表面性质良好,而小尺寸分子筛更利于增强膜的渗透性。在所有的关于纳米复合滤膜的报道中,掺杂纳米粒子后复合膜的交联程度均比纯高分子滤膜低,这也是纳米复合滤膜具有高通量的原因之一。同时纳米粒子尺寸的变化也是影响纳米复合膜性质的重要因素之一。Lind 等^[59]将 $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ 交换 LTA 型分子筛加入聚酰胺复合膜中,得到的 2 种复合膜通量均有所提高,银离子型沸石复合膜水通量提高 66%,且银离子天然的抑菌能力使得该复合膜具有一定的抗污染能力,但是 2 种沸石对于截留率的变化均没有影响。Kong 等^[61]报道了一种新的分子筛复合膜的制备方法(机理如 Scheme 6 所示),聚砜支撑层在间苯二胺溶液中浸渍后,加入含分子筛的低浓度均苯三甲酰氯溶液,形成少量的聚酰胺将分子筛固定在支撑层表面,然后再用界面聚合方法继续在膜表面形成致密层,最终获得粒子分散性较为均一的分子筛复合膜。



Scheme 6 A schematic representation of a PZ nanocomposite membrane fabrication and a proposed mechanism of water desalination^[61]

6 其它纳米材料改性膜

Zirfon®超滤膜是一种掺杂 ZrO_2 纳米颗粒的聚砜膜^[62-63],其水通量的提高是由于通过相转化法将纳米 ZrO_2 粒子附着于膜表层增加了颗粒与聚合物界面的孔隙度^[63-64]。据 Aerts 等^[64]报道,随着纳米 ZrO_2 粒子添加量的增加,Zirfon®超滤膜的弹性应变降低,这表明膜的机械强度有所增加,这是由于纳米粒子的加入抑制了大孔的形成所致。

双金属纳米粒子(例如 Fe/Pd , Fe/Ni , Mg/Pd)用于污染物的降解时,第 1 种金属一般是电子供体用于污染物的降解,而第 2 种金属则是催化剂,通过氢化作用促进反应的进行^[65-70]。Sumleac 等^[65]用原位聚合在 PVDF 膜中引入 Fe/Pd 纳米粒子,增加了对 2,2'-二氯联苯的降解作用。

据报道^[71],具有抑菌性质的纳米粒子有助于膜减少生物污染。在掺杂有良好杀菌性质的纳米银粒子^[72-74]的膜中,银离子的不断释放可以有效地抑制生物性污染的生成^[75]。为了确保银离子的持续释放,纳米银粒子必须全部降至 0 价的状态^[76]。Taurozzi 等^[75]报道,掺入聚砜膜的纳米银粒子,无论是加入铸膜液中的原位还原还是加入铸膜液前的非原位还原,所制得的膜的渗透性均有提升,但是截留稍有

降低。这是因为纳米银粒子促进了大孔的融合,使孔径尺寸以及孔密度均有所增加。但是由于纳米银粒子很快就溶解于水中,因此提高其使用寿命及减少其缺陷是今后的研究目标。

7 结论与展望

高分子膜材料的发展虽然已使膜分离技术具有良好的经济性,但具有更高渗透性、更强污染物抑制性以及操作强度的纳米复合膜材料的制备仍是当前的研究热点。纳米复合膜有助于解决传统高分子膜存在的“上限平衡”等问题,实现低能耗、环境友好的膜分离技术。不同纳米材料的引入使得纳米复合膜在机械强度、热稳定性、抗污染能力、渗透性和选择性等方面得到了不同程度的提升。同时,纳米复合膜的制备方法较为简便,相转化法及界面聚合法等传统制膜方式对于纳米复合膜同样适用,而且复合膜对于纳米材料的需求量也很低,少量的纳米材料即可引起膜性能的显著变化,这对于降低制膜成本以及商品化至关重要。在技术上,纳米粒子在膜材料中的分散是纳米复合膜性能提升的关键,因此需要选择表面自由能匹配、极性匹配、有微小相互作用力的纳米材料和聚合物膜材料,采用适当的分散方法,解决其均匀分布问题。对于新型的碳纳米管,应通过表面改性使之与聚合物之间产生作用力(如静电引力或斥力、范德华力等),从而使碳纳米管定向排列,充分利用其水通道性能;同时寻找简便且有效的对碳纳米管末端的开口处理方式,以保证碳纳米管的畅通。而对于石墨烯,则须寻找高效且简便的石墨烯中孔穴的修饰方法及控制石墨烯在膜中的排列方式,以保证其渗透性;鉴于石墨烯自身优良的机械性能,以及复合膜的结构越紧密其传质阻力和膜内的浓差极化现象越小的理论,若能制成纯粹的石墨烯分离膜,则将对膜分离技术产生巨大的影响。对于具有光催化性能的纳米材料,在应用时需要解决其光源问题。另外,需要更加深入研究膜的分离和传质机理,从理论上对纳米复合膜的制备和应用提供支持和指导。

纳米复合膜的发展目前还处于初级阶段,有两个关键的问题亟待解决,即纳米材料的高成本和纳米复合膜生产的规模化。

参 考 文 献

- [1] XU Jun, WANG Zhi, WANG Jixiao, *et al.* Progress in the Development and Application of Reverse Osmosis Membrane Technology[J]. *Chem Ind Eng*, 2010, **27**(4):352-355 (in Chinese).
许骏,王志,王纪孝,等. 反渗透膜技术研究和应用进展[J]. *化学工业与工程*, 2010, **27**(4):352-355.
- [2] ZHAO Ning, WANG Qishan, LI Sisi. Progress in Membrane Technology[J]. *Sci Technol Inf*, 2010, (1):6-9 (in Chinese).
赵宁,王启山,李思思. 膜技术研究进展[J]. *科技资讯*, 2010, (1):6-9.
- [3] Ulbricht M. Advanced Functional Polymer Membranes[J]. *Polymer*, 2006, **47**(7):2217-2262.
- [4] Robeson L M. Polymer Membranes for Gas Separation[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1999, **4**(6):549-552.
- [5] Robeson L M. Correlation of Separation Factor *versus* Permeability for Polymeric Membranes[J]. *J Membr Sci*, 1991, **62**(2):165-185.
- [6] Freeman B D. Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(2):375-380.
- [7] Mauter M S, Elimelech M. Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(16):5843-5859.
- [8] Hinds B J, Chopra N, Rantell T, *et al.* Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes[J]. *Science*, 2004, **303**(5654):62-65.
- [9] Majumder M, Chopra N, Andrews R, *et al.* Nanoscale Hydrodynamics: Enhanced Flow in Carbon Nanotubes[J]. *Nature*, 2005, **438**(7064):930.
- [10] Shirazi Y, Ghadimi A, Mohammadi T. Recovery of Alcohols from Water Using Polydimethylsiloxane-Silica Nanocomposite Membranes: Characterization and Pervaporation Performance[J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, **124**(4):2871-2882.
- [11] Lim H, Gu Y F, Oyama S T. Studies of the Effect of Pressure and Hydrogen Permeance on the Ethanol Steam Reforming Reaction with Palladium- and Silica-based Membranes[J]. *J Membr Sci*, 2012, **396**:119-127.
- [12] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. A New Approach to Improve Antifouling Property of PVDF Membrane Using *in situ* Polymerization of PAA Functionalized TiO₂ Nanoparticles[J]. *J Membr Sci*, 2011, **380**(1/2):155-162.
- [13] Vatanpour V, Madaeni S S, Khataee A R, *et al.* TiO₂ Embedded Mixed Matrix PES Nanocomposite Membranes: Influence of Different Sizes and Types of Nanoparticles on Antifouling and Performance[J]. *Desalination*, 2012, **292**:19-29.
- [14] Abedini R, Mousavi S M, Aminzadeh R. A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO₂ Nanoparticles;

- Preparation, Characterization and Permeation Study[J]. *Desalination*, 2011, **277**(1/3):40-45.
- [15] Khoonsap S, Amnuaypanich S. Mixed Matrix Membranes Prepared from Poly(vinyl alcohol)(PVA) Incorporated with Zeolite 4A-Graft-poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(zeolite-g-PHEMA) for the Pervaporation Dehydration of Water Acetone Mixtures[J]. *J Membr Sci*, 2011, **367**(1/2):182-189.
- [16] Amnuaypanich S, Naowanon T, Wongthep W, et al. Highly Water-selective Mixed Matrix Membranes from Natural Rubber-blend-poly(acrylic acid)(NR-blend-PAA) Incorporated with Zeolite 4A for the Dehydration of Water Ethanol Mixtures Through Pervaporation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, **124**(SI):E319-E329.
- [17] YUAN Yunfang. Aligning of CNTs and Its Application in Water Treatment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007 (in Chinese).
袁云芳. CNTs 改性及其在水处理中的应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [18] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water Conduction Through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube[J]. *Nature*, 2001, **414**(6860):188-190.
- [19] Ahadian S, Kawazoe Y. An Artificial Intelligence Approach for Modeling and Prediction of Water Diffusion Inside a Carbon Nanotube[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2009, **4**(9):1054-1058.
- [20] Holt J K, Park H G, Wang Y M, et al. Fast Mass Transport Through Sub-2-nanometer Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 2006, **312**(5776):1034-1037.
- [21] Striolo A. The Mechanism of Water Diffusion in Narrow Carbon Nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(4):633-639.
- [22] Joseph S, Aluru N R. Pumping of Confined Water in Carbon Nanotubes by Rotation-translation Coupling[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(6):452-458.
- [23] Kalra A, Garde S, Hummer G. Osmotic Water Transport Through Carbon Nanotube Membranes[J]. *PNAS*, 2003, **100**(18):10175-10180.
- [24] Kotsalis E M, Walther J H, Koumoutsakos P. Multiphase Water Flow Inside Carbon Nanotubes[J]. *Int J Multiphase Flow*, 2004, **30**(7/8):995-1010.
- [25] Suk M E, Raghunathan A V, Aluru N R. Fast Reverse Osmosis Using Boron Nitride and Carbon Nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(13):133120.
- [26] Corry B. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination[J]. *J Phys Chem B*, 2008, **122**(5):1427-1433.
- [27] Shuba M V, Paddubskaya A G, Kuzhir P P, et al. Soft Cutting of Single-wall Carbon Nanotubes by Low Temperature Ultrasonication in a Mixture of Sulfuric and Nitric Acids[J]. *Nanotechnology*, 2012, **23**(49):1-9.
- [28] Sun X M, Zaric S, Daranciang D, et al. Optical Properties of Ultrashort Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Capsules Down to Sub-10 nm[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(20):6551-6555.
- [29] Cho Y R, Lee J H, Song Y H, et al. Photolithography-based Carbon Nanotubes Patterning for Field Emission Displays[J]. *Mater Sci Eng, B*, 2001, **79**(2):128-132.
- [30] Kim P, Lieber C M. Nanotube Nanotweezers[J]. *Science*, 1999, **286**(5447):2148-2150.
- [31] Lin Y, Meziani M J, Sun Y P. Functionalized Carbon Nanotubes for Polymeric Nanocomposites[J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**(12):1143-1148.
- [32] SHI Guozhong. Design and Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotubes(MWNTs) Incorporating Polyamide Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).
施国忠. 碳纳米管填充聚酰胺反渗透膜的设计与制备[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [33] Gethard K, Mitra S. Carbon Nanotube Enhanced Membrane Distillation for Online Preconcentration of Trace Pharmaceuticals in Polar Solvents[J]. *Analyst*, 2011, **136**(12):2643-2648.
- [34] Tofighy M A, Shirazi Y, Mohammadi T, et al. Salty Water Desalination Using Carbon Nanotubes Membrane[J]. *Chem Eng J*, 2011, **168**(3):1064-1072.
- [35] Gethard K, Sae-Khow O, Mitra S. Water Desalination Using Carbon-nanotube-enhanced Membrane Distillation[J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2011, **3**(2):110-114.
- [36] Choi J H, Jegal J, Kim W N. Fabrication and Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes/Polymer Blend Membranes[J]. *J Membr Sci*, 2006, **284**(1/2):406-415.
- [37] Brunet L, Lyon D Y, Zodrow K, et al. Properties of Membranes Containing Semi-dispersed Carbon Nanotubes[J]. *Environ Eng Sci*, 2008, **25**(4):565-575.
- [38] Brady-Estevéz A S, Kang S, Elimelech M. A Single-walled Carbon-nanotube Filter for Removal of Viral and Bacterial Pathogens[J]. *Small*, 2008, **4**(4):481-484.
- [39] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K. Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene[J]. *Nature Phys*, 2006, **2**(9):620-625.
- [40] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(3):183-191.
- [41] Hankel M, Jiao Y, Du A J, et al. Asymmetrically Decorated, Doped Porous Graphene as an Effective Membrane for Hydrogen

- Isotope Separation[J]. *J Phys Chem C*,2012,**116**(11):6672-6676.
- [42] Kyaw S, Wang B Y, Petr K. Selective Ion Passage Through Functionalized Graphene Nanopores[J]. *J Am Chem Soc*,2008,**130**(49):16448-16449.
- [43] Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water Desalination across Nanoporous Graphene[J]. *Nano Lett*,2012,**12**(7):3602-3608.
- [44] Blankenburg S, Bieri M, Fasel R, *et al.* Porous Graphene as an Atmospheric Nanofilter[J]. *Small*,2010,**6**(20):2266-2271.
- [45] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, *et al.* Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes[J]. *Science*,2012,**335**(6067):442-444.
- [46] Singh A K, Pandey R P, Jasti A, *et al.* Self-assembled Silica Nanocrystal-based Anti-biofouling Nanofilter Membranes[J]. *RSC Adv*,2013,**3**(2):458-467.
- [47] Pendergast M M, Nygaard J M, Ghosh A K, *et al.* Using Nanocomposite Membrane Materials to Understand and Control Reverse Osmosis Membrane Compaction[J]. *Desalination*,2010,**261**(3):255-263.
- [48] Wu H Q, Tang B B, Wu P Y. Optimizing Polyamide Thin Film Composite Membrane Covalently Bonded with Modified Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. *J Membr Sci*,2013,**428**(1):341-348.
- [49] TU Zhengyu. Study on Ce-doped Nonstoichiometric Nanosilica/PSF Composite Membrane and Its Property[D]. Tianjin: Tianjin University,2007(in Chinese).
涂郑禹. 非化学计量掺杂 Ce 纳米 SiO₂/聚砜复合膜及其性能的研究[D]. 天津:天津大学,2007.
- [50] LIAO Chanjuan. A Study on Preparation and Characterization of Inorganic Materials/Poly(vinylidene fluoride) Composite Ultrafiltration Membranes[D]. Wuhan:Wuhan University,2011(in Chinese).
廖蝉娟. 纳米无机掺杂改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备及其性能研究[D]. 武汉:武汉大学,2011.
- [51] Luo M L, Zhao J Q, Tang W, *et al.* Hydrophilic Modification of Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membrane Surface by Self-assembly of TiO₂ Nanoparticles[J]. *Appl Surf Sci*,2005,**249**(1/4):76-84.
- [52] Luo M L, Tang W, Zhao J Q, *et al.* Hydrophilic Modification of Poly(ether sulfone) Used TiO₂ Nanoparticles by a Sol-gel Process[J]. *J Mater Process Technol*,2006,**172**(3):431-436.
- [53] Bae T H, Kim I C, Tak T M. Preparation and Characterization of Fouling-resistant TiO₂ Self-assembled Nanocomposite Membranes[J]. *J Membr Sci*,2006,**275**(1/2):1-5.
- [54] ZHU Yujie, WEN Chen, WANG Siwei, *et al.* Performance of TiO₂-Modified Polyvinylidene Fluoride Membrane[J]. *Environ Prot Chem Ind*,2009,**29**(3):279-282(in Chinese).
朱愉洁,文晨,王斯维,等. TiO₂改性聚偏氟乙烯膜的性能研究[J]. 化工环保,2009,**29**(3):279-282.
- [55] ZHAN Hanhui, CAO Jiang. Study on the Influence of Different Property of Amphiphilic Nano-sized TiO₂ Composite Particles on Structure and Properties of PVDF Ultrafiltration(UF) Membrane[J]. *J Funct Mater*,2011,**42**(1):91-95(in Chinese).
湛含辉,曹江. 不同性能的双亲性纳米 TiO₂复合粒子改性聚偏氟乙烯超滤膜结构与性能的研究[J]. 功能材料,2011,**42**(1):91-95.
- [56] Damodar R A, You S J, Chou H H. Study the Self Cleaning, Antibacterial and Photocatalytic Properties of TiO₂ Entrapped PVDF Membranes[J]. *J Hazard Mater*,2009,**172**(2/3):1321-1328.
- [57] CHEN Huarong. Preparation and Permeability of NaA Zeolite Membrane[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2011(in Chinese).
陈华荣. NaA 型分子筛膜的制备及其渗透性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [58] Jeong B H, Hoek E M V, Yan Y S, *et al.* Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites; A New Concept for Reverse Osmosis Membranes[J]. *J Membr Sci*,2007,**294**(1/2):1-7.
- [59] Lind M L, Jeong B H, Subramani A, *et al.* Effect of Mobile Cation on Zeolite-polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes[J]. *J Mater Res*,2009,**24**(5):1624-1631.
- [60] Lind M L, Ghosh A K, Jawor A, *et al.* Influence of Zeolite Crystal Size on Zeolite-polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes[J]. *Langmuir*,2009,**25**(17):10139-10145.
- [61] Kong C L, Shintani T, Tsuru T. "Pre-seeding"-assisted Synthesis of a High Performance Polyamide-zeolite Nanocomposite Membrane for Water Purification[J]. *New J Chem*,2010,**34**(10):2101-2104.
- [62] Aerts P, Kuypers S, Genne I, *et al.* Polysulfone-ZrO₂ Surface Interactions: The Influence on Formation, Morphology and Properties of Zirfon-membranes[J]. *J Phys Chem B*,2006,**110**(14):7425-7430.
- [63] Genne I, Kuypers S, Leysen R. Effect of the Addition of ZrO₂ to Polysulfone Based UF Membranes[J]. *J Membr Sci*,1996,**113**(2):343-350.
- [64] Aerts P, Greenberg A R, Leysen R, *et al.* The Influence of Filler Concentration on the Compaction and Filtration Properties of Zirfon Composite Ultrafiltration Membranes[J]. *Sep Purif Technol*,2001,**22**(3):663-669.
- [65] Smuleac V, Bachas L, Bhattacharyya D. Aqueous-phase Synthesis of PAA in PVDF Membrane Pores for Nanoparticle Synthesis and Dichlorobiphenyl Degradation[J]. *J Membr Sci*,2009,**346**(2):310-317.
- [66] Shih Y, Chen Y, Chen M, *et al.* Dechlorination of Hexachlorobenzene by Using Nanoscale Fe and Nanoscale Pd/Fe

- Bimetallic Particles[J]. *Colloids Surf A*,2009,**332**(2/3):84-89.
- [67] Han Y,Li W,Zhang M,*et al.* Catalytic Dechlorination of Monochlorobenzene with a New Type of Nanoscale Ni(B)/Fe(B) Bimetallic Catalytic Reductant[J]. *Chemosphere*,2008,**72**(1):53-58.
- [68] Meyer D,Bhattacharyya D. Impact of Membrane Immobilization on Particle Formation and Trichloroethylene Dechlorination for Bimetallic Fe/Ni Nanoparticles in Cellulose Acetate Membranes[J]. *J Phys Chem B*,2007,**111**(25):7142-7154.
- [69] Zhu B,Lim T. Catalytic Reduction of Chlorobenzenes with Pd/Fe Nanoparticles:Reactive Sites, Catalyst Stability, Particle Aging, and Regeneration[J]. *Environ Sci Technol*,2007,**41**(21):7523-7529.
- [70] Hadnagy E,Rauch L,Gardner K. Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls, Naphthalenes and Dibenzo-p-dioxins by Magnesium/Palladium Bimetallic Particles [J]. *J Environ Sci Health, Part A: Toxic/Hazard Subst Environ Eng*,2007,**42**(6):685-695.
- [71] Lee D,Cohen R E,Rubner M F. Antibacterial Properties of Ag Nanoparticle Loaded Multilayers and Formation of Magnetically Directed Antibacterial Microparticles[J]. *Langmuir*,2005,**21**(21):9651-9659.
- [72] Sondi I,Salopek-Sondi B. Silver Nanoparticles as Antimicrobialagent:A Case Study on *E. coli* as a Model for Gram-negative Bacteria[J]. *J Colloid Interface Sci*,2004,**275**(1):177-182.
- [73] Fabrega J,Fawcett S R,Renshaw J C,*et al.* Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth:Effect of pH, Concentration, and Organic Matter[J]. *Environ Sci Technol*,2009,**43**(19):7285-7290.
- [74] Marambio-Jones C,Hoek E M V. A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment[J]. *J Nanopart Res*,2010,**12**(5):1-21.
- [75] Taurozzi J S,Arul H,Bosak V Z,*et al.* Effect of Filler Incorporation Route on the Properties of Polysulfone-silver Nanocomposite Membranes of Different Porosities[J]. *J Membr Sci*,2008,**325**(1):58-68.
- [76] Savage N. Nanotechnology Applications for Clean Water[M]. Norwich,NY;William Andrew Inc. ,2009:59-75.

Research Progress of Nanocomposite Membrane in the Membrane Separation

WANG Xida, WANG Zhining*, GAO Congjie

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract Considering their peculiar properties, nanometer materials can be embedded into polymeric membrane to obtain nanocomposite membranes that could help to solve the “trade-off effect”, which has restricted the development of membrane technology. In recent years, a variety of nanometer materials have been applied in the preparation of nanocomposite membranes. This review summarizes the researches of nanocomposite membranes involving nanomaterials such as carbon nanotubes, graphene, SiO₂, TiO₂, molecular sieve, ZrO₂ and silver nanoparticles in the field of membrane separation. The nanometer materials can significantly improve the mechanical stability, hydrophilicity, selectivity, permeability and anti-pollution capacity of composite membranes. The perspectives of the development and application of nanocomposite membranes were proposed and the existing problems and solutions in this field were also presented.

Keywords nanocomposite membrane, membrane separation, membrane technology, nanomaterials, membrane performance

Received 2013-03-15; Revised 2013-05-15; Accepted 2013-06-02

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 21106139); Promotive Research Fund for Excellent Young and Middle-aged Scientists of Shandong Province (No. BS2011CL040); Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20110132120026)

Corresponding author: WANG Zhining, associate professor; Tel:0532-66782017; Fax:0532-66782301; E-mail: wangzhn@ouc.edu.cn; Research interests: reverse osmosis membrane; design and fabrication of forward osmosis membrane; applied research of biomimetic membrane and bionic modified membrane