

基于单宁酸的中空纤维纳滤膜抗污染改性

张慧莹^{1,2}, 吕晓龙^{1,2*}, 任凯^{1,2}, 谷杰¹, 王晨宇^{1,2}, 李文远¹, 鲁艺文^{1,2}

(1. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津工业大学

材料科学与工程学院, 生物化工研究所, 天津 300387;

2. 膜材料与膜应用国家重点实验室, 天津膜天膜科技股份有限公司, 天津 300457)

摘要: 针对纳滤膜污染问题,采用富含酚羟基的单宁酸对聚酰胺纳滤膜表面进行接枝改性,构建富含酚羟基的抗污染层。探究单宁酸浓度对接枝效果的影响,利用傅里叶变换红外光谱仪、Zeta电位以及水接触角测定仪等手段对改性膜进行表征。结果表明,当单宁酸质量分数为0.15%时,改性膜通量衰减率最低,为5.05%,且稳态膜通量最高,为97.8 L/(m²·h·MPa);在简单的去离子水清洗后通量恢复率达到98.1%;相比于常规纳滤原膜,通量衰减率降低了84.6%,稳态通量提升了48.9%,通量恢复率提升了11.8%,展现出优良的抗污染性能。

关键词: 中空纤维; 表面接枝; 单宁酸; 腐殖酸; 抗污染

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0058-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.007

纳滤膜凭借能耗低、效率高等优势已被广泛应用于饮用水处理、工业废水处理、食品医药的分离纯化及石油化工等诸多领域^[1-2]。然而,在膜的实际应用中,普遍存在膜污染问题,进而降低膜的性能以及使用寿命^[3]。由于膜污染是污染物与膜表面之间相互作用^[4]造成的,因此研究人员重点放在活性层的改性上,目前最主要的2种改性方法是表面涂覆法和表面接枝法。

表面涂覆法是利用纳滤膜表面的吸附、界面交联等作用,将改性剂附着于纳滤膜表面,用形成的涂覆层改善膜性能。Zhu等^[5]用铁离子单宁酸(Fe^{III}-TA)溶液在商用纳滤膜表面形成涂覆层,改性后的膜对腐殖酸的通量衰减率为58.3%。Zhang等^[6]用聚(乙二醇)二乙二醇醚在商用纳滤膜表面形成涂覆层,改性后的膜对腐殖酸的通量衰减率为41%,抗

污染性能得到提高。表面涂覆法是一种相对简单的改性方法,可以有效地改善纳滤膜的表面状态。然而,由于涂层与膜表面的物理连接黏合相对较弱,在实际使用中,膜表面涂层功能层容易形成缺陷甚至脱落,大大降低了纳滤膜的抗污染性能。

纳滤膜的表面接枝大都是接枝单体与纳滤膜表面未水解的酰氯或水解后形成的羧酸进行反应,使得接枝层牢固附着在纳滤膜表面,相比于表面涂覆结合力更强。Wang等^[7]利用多巴胺修饰二氧化钛,在聚乙烯亚胺与均苯三甲酰氯界面聚合生成的纳滤膜表面与残留酰氯基团交联制备改性膜。结果表明,改性膜对牛血清蛋白的通量衰减率为26.6%,但是随着改性层厚度的增加,膜通量从51.4 L/(m²·h·MPa)减少到33.2 L/(m²·h·MPa)。Zhang等^[8]将含有季铵离子和两性离子的无规三元聚合物接枝到

收稿日期: 2024-03-06; 修改稿收到日期: 2024-04-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3810500)

第一作者简介: 张慧莹(1999-),女,山东菏泽人,硕士研究生,从事抗污染纳滤膜的研究。* 通讯作者: E-mail: 13920286131@163.com

引用本文: 张慧莹,吕晓龙,任凯,等.基于单宁酸的中空纤维纳滤膜抗污染改性[J].膜科学与技术,2024,44(4):58-64.

Citation: Zhang H Y, LYU X L, Ren K, et al. Anti-fouling modification of hollow fiber nanofiltration membrane based on tannic acid[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 58-64.

纳滤膜表面,发现接枝改性后的膜对牛血清蛋白的通量衰减率为13.3%,但是纯水通量从248.0 L/(m²·h·MPa)降低至227.0 L/(m²·h·MPa),相比于原膜纯水通量降低了8.47%。Yan等^[9]利用三乙醇胺的羟基与纳滤膜表面的残留酰氯反应生成接枝层,结果表明,改性膜对牛血清蛋白的通量衰减率为16.0%,但是由于三乙醇胺接枝后削弱了膜表面的负电性,导致对Na₂SO₄的截留率小幅降低,从

98.4%降低至98.2%。表面接枝可以使接枝层更牢固的附着在纳滤膜表面,然而利用表面接枝往往会产生增加水的传质阻力,以及减弱纳滤膜表面的荷负电性,导致表面接枝后会降低纯水通量和硫酸钠的截留率。因此,解决表面接枝引起的渗透分离性能下降问题至关重要。

单宁酸^[10](TA)是一种绿色有机化合物,存在于植物的皮、壳、根、叶及果肉中,其结构如图1所示。

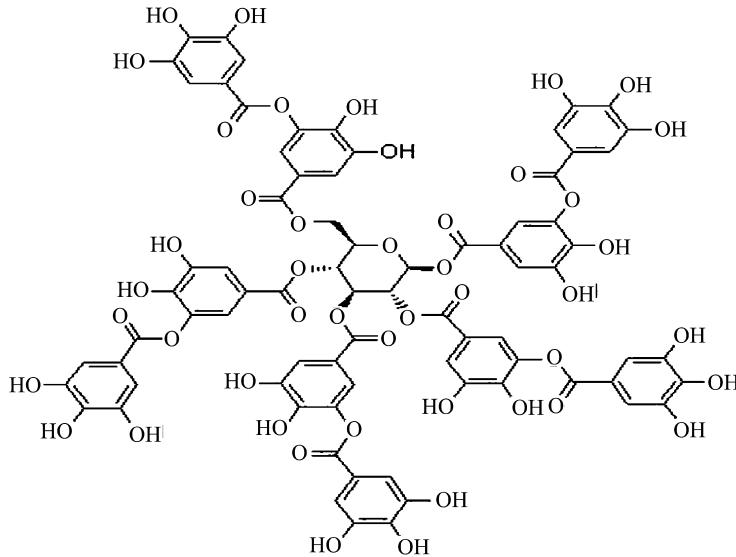


图1 单宁酸分子结构图

Fig. 1 Molecular structure diagram of tannic acid

单宁酸含有大量的酚羟基,酚羟基具有一定的亲水性和荷负电性,并且有很强的表面活性,可与酰氯发生亲核反应。因此,笔者提出利用单宁酸分子的酚羟基与膜表面残留的酰氯基团反应,构建富含酚羟基的抗污染表面保护层,研究单宁酸浓度对渗透分离性能以及对抗腐殖酸污染效果的影响,优化制备过程以及条件,期望制备出渗透分离性能和抗污染性能均优的纳滤膜。

1 实验部分

1.1 实验材料

以自制聚氯乙烯超滤膜作为纳滤膜基膜(卵清蛋白截留率95.3%);腐殖酸为化学纯;无水哌嗪、均苯三甲酰氯、正己烷、单宁酸、氢氧化钠、无水硫酸钠和聚乙二醇200均为分析纯,阿拉丁试剂公司产品;去离子水(实验室自制)。

1.2 纳滤膜的制备

1.2.1 内压式中空纤维纳滤膜的制备

将聚氯乙烯膜组件用去离子水清洗干净后,将

1.0%(质量分数)的哌嗪水溶液自下而上通入竖立的中空纤维膜组件的管程,保持5 min后排出,再将0.15%(质量分数)的均苯三甲酰氯正己烷溶液,自下而上通入中空纤维管程,进行界面聚合90 s,再用10 mL正己烷冲洗后,放入50 °C的烘箱热处理5 min。得到的膜组件保存在去离子水中备用,将制备得到的聚酰胺纳滤膜命名为NF0。

1.2.2 改性膜的制备

配制一定浓度的单宁酸溶液,使用2 mol/L的氢氧化钠溶液调节接枝溶液pH值至7。在1.2.1中经过正己烷冲洗后的膜组件的管程,自下而上通入一定浓度的单宁酸溶液,反应5 min,制备出改性纳滤膜组件,保存在去离子水中备用,将制备的改性膜命名为NF_n,(_n为单宁酸质量分数,%)。

1.3 测试与表征

1.3.1 膜的结构表征

1.3.1.1 膜表面的红外光谱测试

用Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific, USA)测试膜表面基团

在改性前后的变化。

1.3.1.2 膜表面的水接触角测试

用刀片把膜丝剖开,采用全自动接触角测量仪(DSA30s,KRUESS),在水滴接触膜表面 0 s 时进行测量,水接触角由电脑采用 Young-Laplace 方程自动拟合获得。

1.3.1.3 膜表面的荷电性测试

使用固体表面 Zeta 电位分析仪(SurPASS,奥地利安东帕)来测定膜表面荷电性能。配制 0.075 mol/L 的 KCl 溶液,测试过程中通过滴加少量的 0.1 mol/L 盐酸或者氢氧化钠溶液来调节测试液的 pH 值,测试在 pH=7 时膜表面的 Zeta 电位。

1.3.2 膜通量测试

将膜组件固定在错流装置上,进料液在内压模式下通过膜组件,首先在 0.30 MPa 的压力下预压 1 h 后,每隔 10 min 利用称重法测试纳滤膜的膜通量,由公式(1)^[11]计算膜通量。

$$J = \frac{m}{\rho \cdot t \cdot A \cdot p} \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; m 为一定时间内收集的滤过液质量, g ; t 为测试时间, h ; A 为膜实际过滤面积, m^2 ; p 为跨膜压差, MPa ; ρ 为滤过液的密度, $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

1.3.3 对 Na_2SO_4 截留率测试

配制 1 g/L 的 Na_2SO_4 溶液作为进料液,进料液在内压模式下通过膜组件,以 0.30 MPa 为运行压力,每间隔 20 min 测滤过液的电导率,由公式(2)^[12]计算截留率。

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

式中: R 为截留率, %; C_f 为进料液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$; C_p 为滤过液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.3.4 抗污染性能测试

配制质量浓度为 200 mg/L 的腐殖酸溶液作为进料液,每隔 10 min 称量滤过液的质量,直至膜通量稳定。将纯水通量记为 J_0 ,腐殖酸溶液通量稳定时记为 J_1 。后用去离子水清洗 2 h 后测试纯水通量,记为 J_2 。用膜通量回收率($FRR, \%$)、膜通量衰减率($FDR, \%$)、可逆污染率($R_r, \%$)、不可逆污染率($R_{ir}, \%$)表征膜的抗污染和清洗可恢复性效果^[13]。分别由公式(3)~(6)计算。

$$FRR = \frac{J_2}{J_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$FDR = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_r = \frac{J_2 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{ir} = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \times 100\% \quad (6)$$

1.3.5 对 PEG200 的截留率测试

配制 500 mg/L 的聚乙二醇 200 水溶液作为进料液,在温度为 25 °C、压力为 0.30 MPa 的条件下过滤,一定时间后取出进料液和滤过液,经过与氯化钡的显色反应后利用紫外分光光度计用 445 nm 测试进料液和滤过液中聚乙二醇 200 的浓度,由公式(7)计算对聚乙二醇 200 截留率^[14]。

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (7)$$

式中: R 为截留率, %; C_1 为进料液聚乙二醇 200 质量浓度, mg/L ; C_2 为滤过液聚乙二醇 200 质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 接枝膜表面基团分析

采用 ATR-FTIR 对纳滤原膜和经过表面改性的纳滤膜进行表征,如图 2 所示。

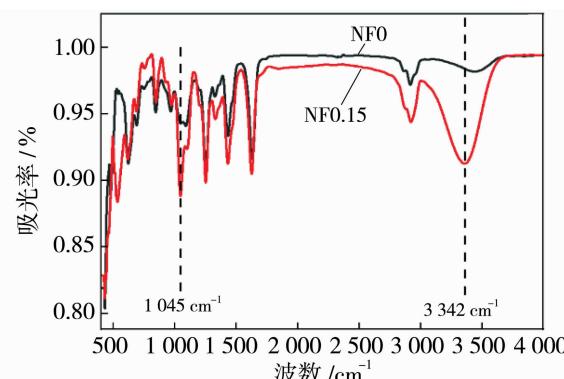


图 2 纳滤原膜与经过表面改性的纳滤膜的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of nanofiltration membrane and surface modified nanofiltration membrane

由图 2 可以看出, 经过表面改性的纳滤膜在 1045 cm^{-1} 和 3342 cm^{-1} 处分别出现芳香族 C—H 和酚羟基明显的吸收峰, 说明单宁酸被接枝反应成功引入纳滤膜表面。

2.2 单宁酸浓度对纳滤膜的渗透分离性能影响

通过测试接枝单宁酸后的改性膜的纯水通量和 Na_2SO_4 截留率, 探究单宁酸浓度对纳滤膜的渗透分离性能影响。

表1 NF0 和 NF0.15 负电性和亲水性对比

Table 1 Comparison of electronegativity and hydrophilicity between NF0 and NF0.15

膜	Zeta 电位/mV	CA/(°)
NF0	-24.6	62.1
NF0.15	-35.6	29.9

表1为常规纳滤原膜NF0和改性膜NF0.15的Zeta电位和水接触角数据。可以看出,接枝单宁酸后纳滤膜表面羧基的数量减少,酚羟基数量增加,因为酚羟基带有一定的荷负电以及亲水性,所以接枝单宁酸后纳滤膜表面总体上表现出荷负电性增强、亲水性增加。

探究单宁酸浓度对纳滤膜的PEG200和 Na_2SO_4 截留率的影响,结果如图3所示。

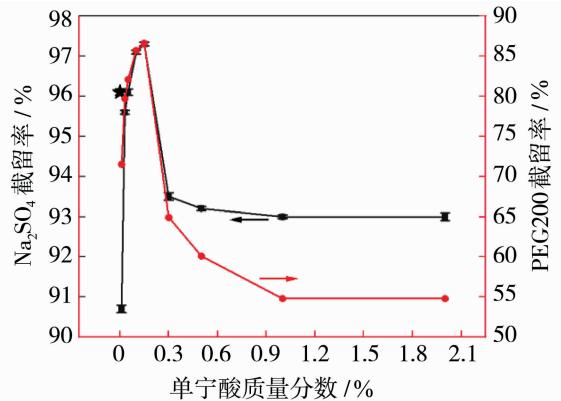


图3 单宁酸质量分数对纳滤膜的聚乙二醇 200 和 Na_2SO_4 截留率的影响

Fig. 3 Effect of tannic acid mass fraction on the rejection of polyethylene glycol 200 and Na_2SO_4

本研究为了增加酰氯反应位点,选择未经过热处理的纳滤膜为基础进行接枝。对于截留率而言,接枝层的致密性因素占主导。图3显示,单宁酸质量分数从0.01%增加到0.15%时,改性膜对电中性的聚乙二醇200截留率从71.5%上升至86.6%,说明在此浓度区间酰氯基团相对单宁酸是过量的,所以随着单宁酸质量分数增加接枝层越来越完整,孔径逐渐变小,从而导致在此浓度区间对 Na_2SO_4 的截留率从90.7%提升至97.3%;在单宁酸质量分数从0.15%增加到1.0%时,改性膜对电中性的聚乙二醇200截留率从86.6%下降至54.8%,说明在此浓度区间单宁酸相对酰氯基团是过量的,因此随着单宁酸质量分数增加接枝层致密性下降,孔径变大^[15],从而导致在此浓度区间对 Na_2SO_4 截留率从97.3%下降至93.0%。由图3可得,当单宁酸质量分数为0.15%时,制备的

改性膜对 Na_2SO_4 截留率最佳。

结合表1中Zeta电位数据,由于接枝单宁酸后膜表面荷负电性增强(从-24.6 mV增强至-35.6 mV),所以与常规经过热处理的纳滤原膜(图3中五角星标识)相比,单宁酸质量分数为0.15%时对 Na_2SO_4 的截留率从96.1%增加至97.3%。

图4为单宁酸质量分数对纳滤膜纯水通量的影响。

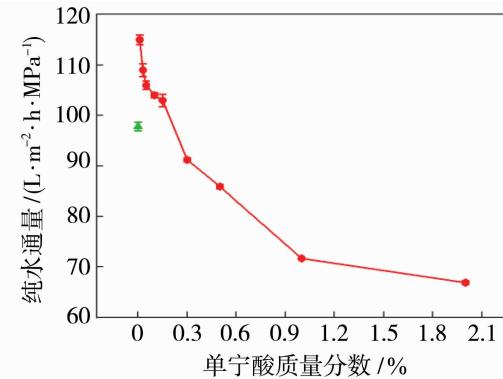


图4 单宁酸质量分数对纳滤膜纯水通量的影响

Fig. 4 Effect of tannic acid concentration on pure water flux

本研究为了提高酰氯反应位点,选择未经过热处理的纳滤膜为基础进行接枝。由图4可以看出,随着单宁酸质量分数的增加纳滤膜的纯水通量处于不断下降的趋势,单宁酸接枝后纳滤膜纯水通量从115.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 下降至66.9 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。出现这一现象的原因随着单宁酸浓度的增加,形成的接枝层越厚^[16],水的传质阻力增加,因此导致纯水通量的下降。由于选择较为松散的纳滤膜作为基础进行表面接枝,并且接枝单宁酸后水接触角从62.1°降低至29.9°(表1),增加了膜表面的亲水性,所以与常规经过热处理的纳滤原膜(图4中三角形标识)相比,单宁酸质量分数为0.15%时纳滤膜纯水通量反而从97.8 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 增加至103.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

因此,在单宁酸质量分数为0.15%时,制备的改性膜对纳滤膜的渗透分离性能达到最佳。

2.3 单宁酸质量分数对纳滤膜的抗腐殖酸污染性能影响

针对常规水处理体系的污染物特征,采用腐殖酸模拟污染物,探究单宁酸浓度对纳滤膜的抗腐殖酸污染性能影响,如图5所示。

由图5(a)可以看出,在单宁酸质量分数0.01%~2.0%范围内,当单宁酸质量分数为0.15%

时,纳滤膜对腐殖酸的通量衰减最少,衰减后的稳态膜通量处于最高水平。

图 5(b)中显示,当单宁酸质量分数从 0.01% 增加至 0.15% 时,改性膜对腐殖酸溶液过滤时的稳态膜通量从 65.3 L/(m² · h · MPa) 增加至 97.8 L/(m² · h · MPa), 说明在此浓度区间酰氯基团相对单宁酸是过量的。因此随着浓度增加,接枝层酚羟基的含量也在增加,亲水性和荷负电性处于增强的趋势,因此对腐殖酸的抗污染性能提高。当单宁酸质量

分数从 0.15% 增加至 2.0% 时,纳滤膜对腐殖酸溶液过滤时的稳态膜通量从 97.8 L/(m² · h · MPa) 下降至 58.9 L/(m² · h · MPa), 说明在此浓度区间单宁酸相对于膜表面的酰氯基团是过量的,导致酚羟基和酰氯基团的反应交联度低,使得腐殖酸分子堵孔,纳滤膜抗腐殖酸污染性差;并且随着接枝单体浓度的增加进一步导致了纳滤膜接枝层变厚,双重因素影响下导致改性膜对腐殖酸溶液过滤时的稳态通量降低,抗腐殖酸污染性能降低。

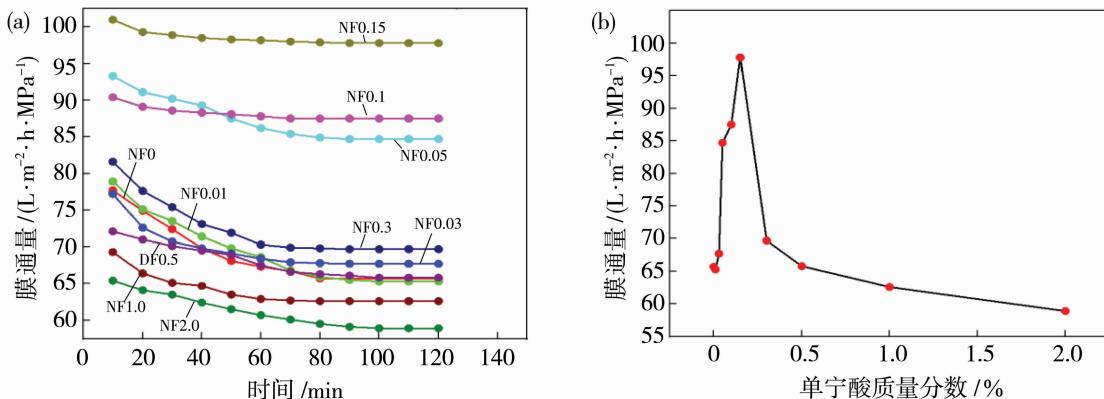


图 5 单宁酸浓度对纳滤膜的腐殖酸溶液(a)通量衰减和(b)稳态膜通量的影响

Fig. 5 Effect of tannic acid concentration on the flux decay (a) and steady-state membrane flux (b) of humic acid solution

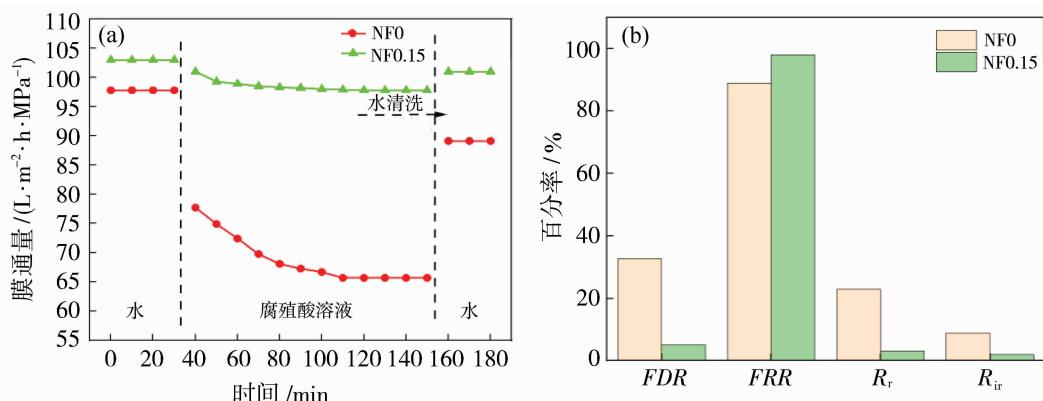


图 6 NF0 与 NF0.15(a) 清洗可恢复性曲线及(b)抗污染和清洗恢复性数据对比

Fig. 6 (a) NF0 and NF0.15 cleaning recoverability curves;

(b) NF0 and NF0.15 anti-pollution and cleaning recovery data comparison

图 6(a) 和 6(b) 分别为 NF0 和 NF0.15 清洗可恢复性曲线、抗污染性能和清洗可恢复性数据对比图, 数据显示, NF0.15 的通量恢复率、通量衰减率、可逆污染率和不可逆污染率分别为 98.1%、5.05%、3.11% 和 5.94%, 相比于 NF0 的 89.0%、32.8%、23.0% 和 8.90%, 通量衰减率降低了 84.6%, 通量恢复率提升了 11.8%。由此可见, 改性后纳滤

膜的抗污染性能以及清洗可恢复性得到了一定提升, 这归因于改性后纳滤膜表面的水接触角从 62.1° 减小至 29.9°, 亲水性大幅增加, 优先形成水合层, 减少了污染物的吸附和附着; 同时荷负电性增加, 从 -24.6 mV 增强至 -35.6 mV, 增加了膜表面与腐殖酸的排斥力。

因此, 在单宁酸质量分数为 0.15% 时, 制备的

改性膜对抗腐殖酸污染性能达到最佳。

3 结论

利用界面聚合后残留的酰氯基团与富含酚羟基的单宁酸反应,在纳滤膜表面形成富含酚羟基的抗污染表面保护层。研究结果表明,单宁酸成功接枝到膜表面,相较于常规纳滤原膜,单宁酸质量分数为0.15%时,改性膜水接触角从62.1°降低至29.9°,荷负电性从-24.6 mV增强至-35.6 mV;纯水通量从97.8 L/(m²·h·MPa)增加至103.0 L/(m²·h·MPa),对Na₂SO₄的截留率从96.1%增加至97.3%;对腐殖酸溶液的通量衰减率降低了84.6%,最低为5.05%,稳态膜通量提升了48.9%,最高为97.8 L/(m²·h·MPa),通量恢复率提升了11.8%,最高为98.1%。

参考文献:

- [1] 武福平,李锡锋,骆青虎,等.天然有机物对国产纳滤膜的污染及清洗效果研究[J].水处理技术,2020,46(4):26—30,40.
- [2] 许斐,王建军,李桂芳,等.纳滤膜污染形成与控制研究进展[J].城镇供水,2019(6):68—74.
- [3] Sun H, Chen Y, Liu J, et al. A novel chlorine-resistant polyacrylate nanofiltration membrane constructed from oligomeric phenolic resin[J]. Sep Purif Technol, 2021, 262: 118300.
- [4] Raaijmakers M J T, Benes N E. Current trends in interfacial polymerization chemistry[J]. Prog Polym Sci, 2016, 63: 86—142.
- [5] Zhu X, Liang H, Tang X, et al. Supramolecular-based regenerable coating layer of thin-film composite nanofiltration membrane for simultaneously enhanced desalination and antifouling properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(23): 21137—21149.
- [6] Zhang W, Ji G L, Wang J, et al. In-situ formation of epoxy derived polyethylene glycol crosslinking network on polyamide nanofiltration membrane with enhanced antifouling performance[J]. J Membr Sci, 2022, 658: 120713.
- [7] Wang, D, Lin J, Huang J, et al. A chitosan/dopamine-TiO₂ composite nanofiltration membrane for antifouling in water purification[J]. Cellulose, 2021, 28(8): 4959—4973.
- [8] Zhang X, He F, Yang Z, et al. Engineering polyamide nanofiltration membrane with bifunctional terpolymer brushes for antifouling and antimicrobial properties[J]. Desalination, 2023, 558: 116642.
- [9] Yan F, Chen H, Lü Y, et al. Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine[J]. J Membr Sci, 2016, 513: 108—116.
- [10] 李海柯. HKUST-1掺杂超滤基膜及单宁酸/Fe³⁺中间层有机溶剂纳滤膜的制备及性能[D]. 赣州:江西理工大学, 2023.
- [11] 李冬冬,蔡超,杨萌,等.基于单宁酸的功能材料研究进展[J].高分子通报, 2017, (9): 10—20.
- [12] 朱学武. 基于界面特性制备高性能纳滤膜及其性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
- [13] 王新乐,刘铭辉,于海军,等.两性离子纳滤膜的制备及抗污染性能研究[J].膜科学与技术, 2021, 41(6): 51—59.
- [14] 李春,贾萌萌,张梦蕾,等.基于羟丙基-β-环糊精的界面聚合纳滤膜及其性能研究[J].膜科学与技术, 2021, 41(6): 118—125.
- [15] Yan F, Chen H, Lü Yang, et al. Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine[J]. J Membr Sci, 2016, 513: 108—116.
- [16] 吕振华.具非对称分离层的纳滤复合膜构建及染料分离特性研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2020.

Anti-fouling modification of hollow fiber nanofiltration membrane based on tannic acid

ZHANG Huiying^{1,2}, LYU Xiaolong^{1,2}, REN Kai^{1,2}, GU Jie¹,
WANG Chenyu^{1,2}, LI Wenyuan¹, LU Yiwen^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, School of Materials Science and Engineering, Institute of Biochemical Engineering, Tiangong University, 300387, China;
2. State Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Applications, Tianjin Motimo

Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: Aiming at the problem of nanofiltration membrane fouling, tannic acid rich in phenolic hydroxyl groups was used to graft modify the surface of polyamide nanofiltration membrane to construct an anti-fouling layer rich in phenolic hydroxyl groups. The effect of tannic acid concentration on the grafting effect were investigated. The modified membranes were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, Zeta potential and water contact angle tester. The results showed that when the concentration of tannic acid was 0.15%, the flux decay rate was the lowest, which was 5.05%, and the steady-state membrane flux was the highest, which was $97.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$. The flux recovery rate reached 98.1% after simple deionized water cleaning. Compared with the conventional nanofiltration membrane, the flux decay rate was reduced by 84.6%, the steady-state flux was increased by 48.9%, and the flux recovery rate was increased by 11.8%, showing excellent anti-pollution performance.

Key words: hollow fiber; surface grafting; tannic acid; humic acid; anti-pollution

四两拨千斤！Energy Environ. Sci. 发表山东理工大学渗透能转换膜新进展

反向电渗析(RED)技术可以有效地将海、河水混合过程中所释放的吉布斯自由能转化为电能。但是渗透能转化效率极大地依赖离子交换膜中阳离子的传输速率,选择性和膜材料的稳定性。传统离子交换膜选择性差,内阻高,输出功率密度与 5 W/m^2 的商用基准尚有较大差距。

针对上述挑战,山东理工大学杨乃涛团队以绿色环保、低成本的细菌纤维素(BNC)与二维 MoS₂ 材料复合,通过真空抽滤法,构筑了亚纳米限域的 MoS₂/BNC 复合膜。MoS₂ 纳米片可以通过 S—H 键与 BNC 紧密结合,而 BNC 被限制在亚纳米尺度的离子传输通道内。带负电的 BNC 与同样带负电荷的阴离子(如 Cl⁻)相互排斥,反而有利于 Na⁺ 的扩散。该结构的空间和膜表面的双负电效应促使 Na⁺ 渗透率和选择性均大幅提高,海水渗透能转化为电能的功率密度达到 73 W/m^2 ,较 5 W/m^2 商用标准高出一个数量级。此外,适量 BNC(质量分数 3%)的加入还提高了复合膜的机械强度和结构稳定性,实验稳定运行了 40 d,膜性能未发现衰减。

研究发现,该复合膜的强度和稳定性起因于 BNC 丰富的羟基构建的三维网状结构,并可以与 MoS₂ 纳米片通过 S—H 键紧密结合,使得薄膜内纳米片的层间距被有效调控。

研究还发现,该复合膜在 0.05 ~ 1 mol/L 的 KCl 溶液中所有电流响应都呈线性欧姆特性,这表明复合膜结构对称,且具有良好的离子导电性能。

从模拟结果来看,表面电荷和空间电荷共存的亚纳米通道,比表面电荷和空间电荷单独存在的亚纳米通道表现出更强的选择性。

在测试面积为 0.78 mm^2 ,50 倍盐度梯度的模拟海水和河水中,该膜的渗透能转化为电能的功率密度达到 73 W/m^2 ,大大超过了现有报道的同类膜的性能。在随后 40 d 的稳定性测试中,膜的性能始终未发现衰减,其稳定性也居同类膜之最。

该项工作以环境友好的、带负电荷的 BNC 和二维 MoS₂ 纳米片复合材料为基材,通过简易的实验方法获得了结构稳定、性能优良的复合膜,发现在二维复合膜的亚纳米通道中,表面电荷和空间电荷的协同作用对促进带相反电荷的离子选择性发挥的重要作用。该研究为海、河水渗透能转化为电能技术的进一步发展打开了希望之门。

论文被 Energy & Environmental Science 接收发表并被推荐为封面文章。并列一作为山东理工大学研究生王旭颖、王钊毅,联合通讯作者为山东理工大学杨乃涛教授、孟秀霞教授和大湾区大学刘少敏教授。

文章链接: Subnano confinement in robust MoS₂-based membranes for high-performance osmotic energy conversion — Energy & Environmental Science (RSC Publishing); DOI: <https://doi.org/10.1039/D4EE01381F>

山东理工大学 孟秀霞