

# 荷正电导电纳滤膜的构建及其分离性能研究

王建宇<sup>1,2</sup>, 焦瑶瑶<sup>3,4</sup>, 崔振宇<sup>4\*</sup>

(1. 凯里学院 理学院, 凯里 556011; 2. 浙江大学 膜与水处理技术教育部工程研究中心, 杭州 310030;  
3. 日东电工(上海松江)有限公司, 上海 201613; 4. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 为提高纳滤膜对多价离子的截留以及“多价/一价”离子的选择性分离效果,本研究采用热致相分离技术(TIPS)制备聚偏氟乙烯/苯乙烯-马来酸酐共聚物(PVDF/SMA)平板膜,通过SMA中的酸酐(MA)与聚乙烯胺(PVAM)交联后再与单宁酸(TA)进行共沉积,再通过TA的酚羟基与氨基化碳纳米管(n-CNT)发生反应形成荷正电杂化导电分离层。对膜表面及截面微观结构以及膜的亲水性、荷电性、导电性和分离性能等进行表征和测试,对比施加电场对 $\text{Cu}^{2+}$ 截留率、 $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的选择性分离以及通量的影响。结果表明,电压由0 V增加到2.5 V时,导电膜对 $\text{Cu}^{2+}$ 截留率由90.2%提高到99.3%, $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ 分离因子从7.9升至114.57,而通量维持在 $36 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右基本不变。电压超过2.5 V时因发生析氢反应而降低膜对 $\text{Cu}^{2+}$ 的截留。提出施加适当的电压可显著提高导电膜对 $\text{Cu}^{2+}$ 的截留率以及 $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的选择性分离效果的“尺寸筛分+电场强化静电排斥”共同作用机制。本研究对制备面向从废水中回收有价值资源的导电纳滤膜有一定的借鉴作用。

**关键词:** 导电纳滤膜; 铜离子; 电场; 选择性分离

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0065-12

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.007

电镀、冶金、化工等行业的生产过程会产生大量的含铜废水<sup>[1-2]</sup>,铜是一种高价资源,若含铜废水未经处理而直接排放,不仅危害生态系统和人类健康,还会造成资源的浪费,因此对废水中的铜进行回收具有重要意义。目前常用的回收技术有溶剂萃取法、电解法、冷却结晶法<sup>[3-4]</sup>等。然而,上述废水中除了含有铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ ),常常还含有其他金属离子。采用传统技术对 $\text{Cu}^{2+}$ 进行选择分离,存在工艺复杂、效率低、能耗高等问题。譬如,对生产印刷电路板过程所产生的含有低浓度的 $\text{Cu}^{2+}$ 和钠离子( $\text{Na}^+$ )的酸性蚀刻废液,通常先浓缩再用常规的沉

淀法进行分离,不仅回收难度高,而且效果不甚理想。近年的研究表明,通过选择具有特定孔径和表面荷电性的纳滤膜,可有效截留废水中的 $\text{Cu}^{2+}$ 而透过一价金属离子,从而实现从废水中选择性回收铜资源。与沉淀、电解等传统方法相比,以纳滤膜为核心的纳滤技术无需外加大量的化学试剂,也无需低温等非常规操作条件,工艺简便,可连续运行,从而降低成本和能耗<sup>[5-6]</sup>。

作者团队前期研究结果表明,通过“共沉积-季铵化”方法制备的荷正电中空纤维纳滤膜,用于过滤 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度为1 000 mg/L的水溶液时, $\text{Cu}^{2+}$ 截

收稿日期: 2025-04-10; 修改稿收到日期: 2025-06-25

基金项目: 凯里学院校级科研项目(2025ZD007); 国家自然科学基金面上项目(21978213)

第一作者简介: 王建宇(1974-),男,贵州望谟人,博士,高级工程师,主要从事膜材料与膜应用研究。\* 通讯作者, E-mail: cuizheyh@163.com

引用本文: 王建宇,焦瑶瑶,崔振宇. 荷正电导电纳滤膜的构建及其分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 65-76.

Citation: Wang J Y, Jiao Y Y, Cui Z Y. Construction of positively charged conductive nanofiltration membrane and the study on its separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 65-76.

留率可达 92.5%，但  $\text{Cu}^{2+}$  截留率仍有较大的提升空间，且不能实现  $\text{Cu}^{2+}$  与一价金属离子之间的高效选择性分离<sup>[7]</sup>。对于纳滤的分离机理，学术界普遍认为是尺寸筛分效应和表面电荷静电排斥效应的共同作用。通常，通过减小膜孔径可提高对离子的截留率，但由于通量和截留率之间的 Trade-off 效应，提高对离子截留率的同时势必造成通量的降低。因此，在膜孔径降低到合适数值的基础上，尽可能提高膜表面的电荷密度，借此提升膜对多价金属离子的静电排斥效应，是提高纳滤膜对  $\text{Cu}^{2+}$  等多价金属离子的截留率以及“ $\text{Cu}^{2+}$ /一价金属离子(如  $\text{Na}^+$ )”选择性分离效果的有效策略。荷电有机物链段空间位阻的客观存在意味着采用接枝的方法难以显著提高膜表面的电荷密度，因此有必要考虑采用其他方法来实现这一目的。研究表明<sup>[8]</sup>，在导电膜表面施加外加电场可动态调控膜表面电荷密度，这种方法不仅通过增强静电排斥来阻碍  $\text{Cu}^{2+}$  向膜表面迁移，还会因不同价态离子的电荷数差异，进一步拉大膜对多价金属离子与一价金属离子排斥力的差别<sup>[9-10]</sup>，最终提升膜对“多价/一价”金属离子的选择性分离效果。碳纳米管(CNT)具有表面积大、易于功能化、导电性和化学稳定性良好等特点，与纳滤膜结合，可增强其导电性<sup>[11]</sup>。采用抽滤的方法虽可将 CNT 负载在膜表面，但由于 CNT 与膜表面缺乏共价键连接，在膜分离过程中 CNT 易发生脱落，而氨基化 CNT(n-CNT)中的氨基可与活性基团如单宁酸(TA)中的酚羟基形成共价键而使 CNT 牢固稳定锚定在膜表面，所制备的导电纳滤膜在结合外加电场的作用下，有望提高  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  混合离子的选择性分离效果。

本研究首先通过热致相分离技术(TIPS)制备聚偏氟乙烯/苯乙烯-马来酸酐(PVDF/SMA)平板膜，然后采用聚乙烯胺(PVAM)和单宁酸(TA)在膜表面进行交联-共沉积反应，再将 n-CNT 负载到膜表面构建荷正电导电纳滤分离层，最后接枝 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTMAC)进一步提高膜表面的电荷密度。以所制备的导电膜作为阴极并施加直流电场，考察了导电膜在外加电场的作用下对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留率、 $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  的选择性分离性能，诠释了对  $\text{Cu}^{2+}$  截留以及  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  的选择性分离机理，以期对多价离子的高截留、“多价/一价”金属离子高选择性分离膜的设计与制备提供借鉴和参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

材料:PVDF(牌号 FR904W),内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司;SMA(牌号 725),嘉兴华菱化工有限公司;PVAM、三乙酸甘油酯(GTA),德国巴斯夫有限公司;GTMAC、TA,上海阿拉丁试剂有限公司;NaOH、无水乙醇、硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、氯化氢(HCl)、氯化铜( $\text{CuCl}_2$ )、聚乙二醇(PEG200-4k),天津市光复科技发展有限公司;n-CNT,上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:衰减全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技有限公司);冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,Regulus 8100,日本 Hitachi 公司);Zeta 电位测试仪(SurPASS,澳大利亚 Anton Paar);膜渗透性能测试装置(自制);X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, 美国);接触角测定仪(JYSP-180,德国);透射电子显微镜(TEM, Hitachi H7650,日本日立公司);总有机碳分析仪(TOC, Shimadzu,日本岛津公司);电导率仪(FE30, Mettler-Toledo);四探针测试仪(ST-2258C,苏州晶格电子有限公司);电化学工作站(CHI660,上海辰华仪器有限公司);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,5100,美国安捷伦科技有限公司);加热板(自制)。

### 1.2 膜制备

#### 1.2.1 PVDF/SMA 平板膜的制备

TIPS 制备 PVDF/SMA 平板膜的过程如文献[12]所述。首先在 100 mL 三口烧瓶中加入 PVDF(质量分数 20%)、SMA(质量分数 4%)以及稀释剂 GTA(质量分数 76%)，加热搅拌，温度达到 120 °C 后保温 1 h，形成铸膜液。静置脱泡后，将铸膜液均匀倒在 120 °C 的刮膜板上，用刮膜棒刮制成膜后，迅速放入室温凝固浴(水)中，使平板膜固化成型，然后用乙醇萃取去除稀释剂，得到的平板膜记为 K1。制膜过程如图 1 所示。

#### 1.2.2 碳纳米管荷正电杂化导电膜的制备

将 K1 膜裁剪成 5 cm × 5 cm 的小片，浸入 PVAM(质量分数 6%)水溶液中，65 °C 下密闭反应 6 h，用去离子水清洗干净后保存，所制得的膜记为 K2。配制 2.0 g/L 的 TA 溶液和 1.5 g/L 的 PVAM 溶液作为共沉积溶液，将 K2 膜浸入上述溶液中，室温下反应 6 h 后，用去离子水冲洗，所制备

的膜记为 K3。将 0.05g 的 n-CNT 加入到 50 mL 无水乙醇中, 加入质量分数为 5% 的 GTMAC 溶液, 加入 NaOH 调节溶液 pH 为 8.5, 超声分散 1 h 得到均匀的 n-CNT 分散液, 通过真空抽滤将 n-CNT 负载

到 K3 膜表面。最后, 将得到的 n-CNT 膜在 50 °C 下干燥 20 min, 所制备的膜记为 K4。膜的制备过程如图 1 所示, SMA 与 PVAM、TA 与 PVAM、n-CNT 和 GTMAC 的反应分别如图 2~图 4 所示。

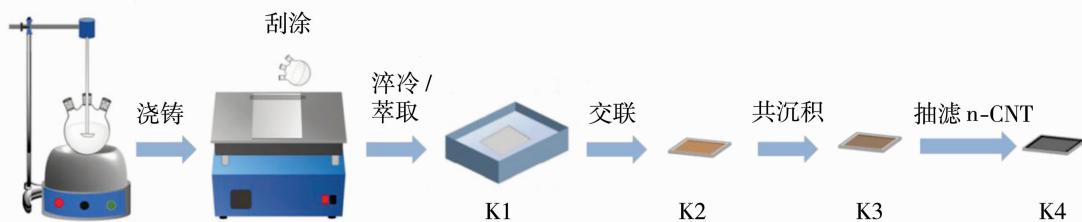


图 1 荷正电导电杂化平板膜的制备过程

Fig. 1 Preparation process of positively charged conductive hybrid flat membrane

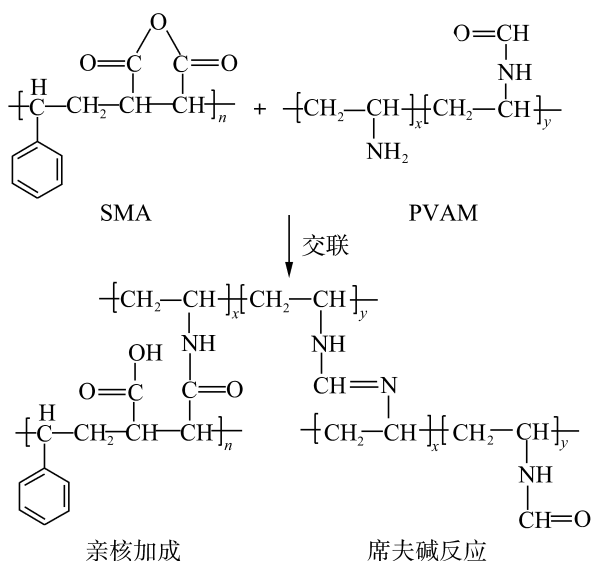


图 2 SMA 与 PVAM 的反应示意图

Fig. 2 The diagram of reaction between SMA and PVAM

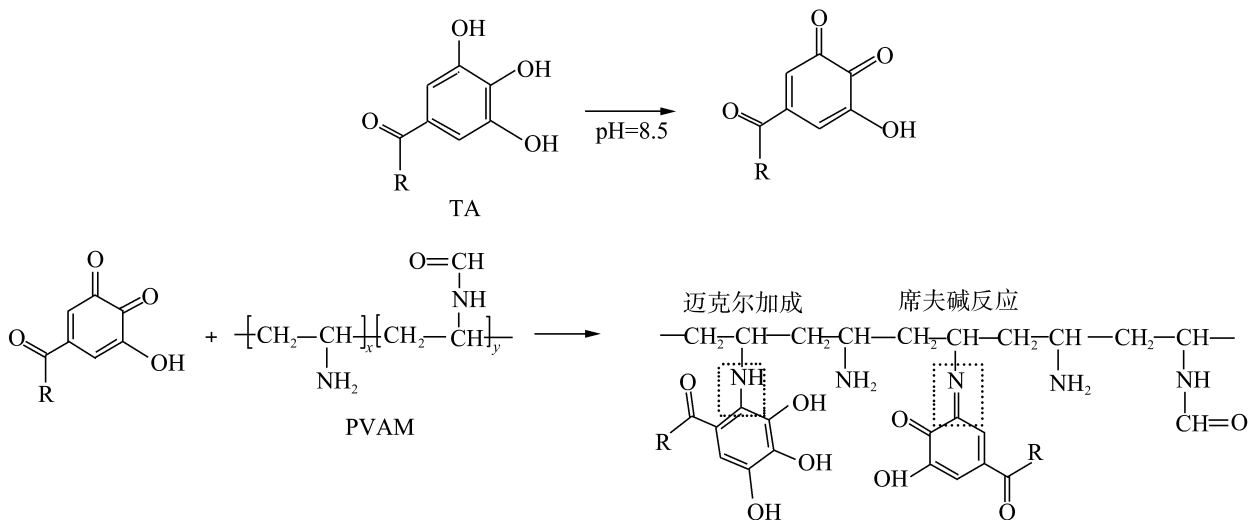


图 3 TA 与 PVAM 共沉积的反应示意图

Fig. 3 The diagram of co-deposition reaction between TA and PVAM

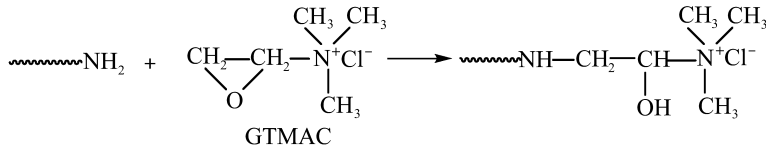


图 4 n-CNT 与 GTMAC 的反应示意图

Fig. 4 The diagram of reaction between n-CNT and GTMAC

### 1.3 膜微结构表征

#### 1.3.1 FE-SEM 表征

通过 FE-SEM 表征膜上表面和截面的形貌。在制备截面样品时,所有待测样品均在液氮中进行淬断并在干燥器中干燥。在测量之前,所有样品均在真空状态下喷金 15 s。

#### 1.3.2 FTIR 表征

利用 FTIR 对制备过程中每一步骤的膜上表面进行表征。测试的光谱分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ , 范围为  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。所用待测样品在测试前需充分烘干,避免残留水分影响测试。

#### 1.3.3 膜表面 Zeta 电位测试

利用 Zeta 电位测试仪对膜上表面 Zeta 电位进行表征。测试背景为氯化钾电解液 ( $0.001\text{ mol/L}$ )。使用 NaOH ( $0.1\text{ mol/L}$ ) 和 HCl ( $0.1\text{ mol/L}$ ) 调节 pH 值,测试 pH 值的范围为  $3\sim 10$ , 每间隔 1 个单位测试 3 个 pH 值,最后求取得到平均值。

#### 1.3.4 膜的接触角测试

利用接触角测试仪,采用悬滴法测定膜上表面的亲水性。首先,将待测样品沿同一方向固定在载玻片上。测试过程中,保持膜截面始终正对测试仪的画面采集摄像头,然后调整仪器出水体积,将约  $1\ \mu\text{L}$  去离子水滴在平板膜的上表面,水滴与膜表面的标准水平线之间的内角角度值则为水接触角 (WCA) 值,并在 300 s 内记录水接触角的数据。每组膜样品测试 5 次,最后计算求取平均值。

#### 1.3.5 TEM 表征

通过 TEM 表征所制备平板膜的 n-CNT 存在形态。测试前将膜样品用环氧树脂包埋并进行超薄切片,之后用铜网收集并进行测试。

#### 1.3.6 膜的切割分子量 (MWCO) 和孔径分布测试

通过 TOC 测定膜对不同分子量 PEG 的截留率来确定膜的 MWCO, MWCO 和对应孔径分布的测试方法见文献 [13]。

### 1.4 膜的性能测试

#### 1.4.1 导电性测试

通过四探针电阻测试仪测试膜不同位置的电阻

率 ( $\rho, \Omega \cdot \text{m}$ ), 每个膜样品在一张膜的五个不同部位取样分别进行测试, 取其平均值, 得到其电导率 ( $\sigma, \text{S/m}$ ,  $\rho$  与  $\sigma$  互为倒数关系, 即  $\sigma = 1/\rho$ ), 评估所制备膜的导电性。

#### 1.4.2 膜的电化学性能测试

通过电化学工作站测试膜的电化学性能, 包括循环伏安 (CV) 和膜表面电势曲线。膜表面电势使用三电极测试体系。铂片作为对电极 (阳极), 膜作为工作电极 (阴极), 饱和甘汞电极作为参比电极, 电解液为  $1\text{ g/L}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液。将直流电源的负极连接工作电极, 正极连接对电极。向膜施加外电压, 用电化学工作站测试开路电压。通过不断改变外加电源的电压并记录开路电压变化。CV 曲线的测试也使用三电极体系。测试条件与测试膜表面电势的条件相同, 扫描范围为  $0\sim -1.5\text{ V}$ , 扫描速率为  $0.01\text{ V/s}$ 。

#### 1.4.3 渗透性能测试

在  $0.1\text{ MPa}$  和室温下, 膜的渗透性能在实验室自制的平板膜测试装置 (如图 5 所示) 上进行测试, 每隔  $10\text{ min}$  记录 1 次渗透液体积。每个膜样品测试三个值, 然后取其平均值。膜的通量按式 (1) 计算:

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

式中:  $V$  代表一定时间内膜的料液透过体积,  $\text{L}$ ;  $J$  代表  $0.1\text{ MPa}$  压力下膜的通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $A$  代表所测试膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta t$  为测试时间,  $\text{h}$ 。

测试膜对  $\text{Cu}^{2+}$  截留及选择性分离性能时, 测试装置与测试渗透性能的装置相同。通过膜对  $1\,000\text{ mg/L}$   $\text{CuSO}_4$  的截留测试评估膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的分离性能。利用 ICP-OES 测定离子浓度, 膜的截留率 ( $R, \%$ ) 根据式 (2) 进行计算: 使用  $\text{CuCl}_2$  ( $500\text{ mg/L}$ ) 和  $\text{NaCl}$  ( $500\text{ mg/L}$ ) 配成混合溶液, 对外加电场  $2.5\text{ V}$  和未加电场的膜过滤后的溶液进行  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  浓度的测定, 根据式 (2)、式 (3) 计算对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留率及  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  分离因子。

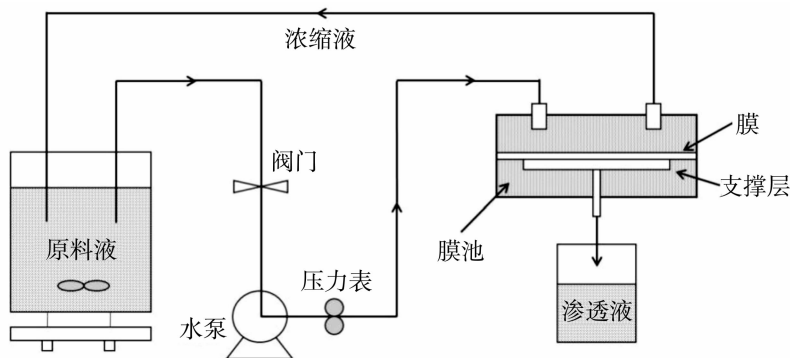


图5 膜渗透性能测试装置图

Fig. 5 Diagram of test device for membrane permeability

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

$$\alpha = \frac{C_{Na^+,p} / C_{Cu^{2+},p}}{C_{Na^+,f} / C_{Cu^{2+},f}} \quad (3)$$

式中:  $R$  代表  $Cu^{2+}$  的截留率, %;  $C_p$  代表渗透液的质量浓度, mg/L;  $C_f$  代表原液的质量浓度, mg/L;  $\alpha$  为  $Na^+ / Cu^{2+}$  的分离因子;  $C_{Cu^{2+},p}$ ,  $C_{Na^+,p}$ ,  $C_{Cu^{2+},f}$ ,  $C_{Na^+,f}$  分别代表渗透液中和原液中  $Cu^{2+}$  和  $Na^+$  的质量浓度, mg/L。

#### 1.4.4 膜在电场下的分离性能测试

将所制备的膜作阳极, 膜池上的不锈钢网作阴极, 放入定制膜池中, 通过导线连接到直流稳压电源上, 向膜上分别施加 0.5 V、1 V、1.5 V、2 V、2.5 V、3 V 的电压, 测试不同电压下膜的分离性能, 测试条件与未加电压时相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜表面的化学组成

采用 FTIR 表征膜表面化学结构的变化。从图 6 中可以看出, K1 膜在  $1780\text{ cm}^{-1}$ 、 $1850\text{ cm}^{-1}$  处出现酸酐的特征峰<sup>[14]</sup>, 这表明在 K1 膜表面含有 SMA<sup>[15]</sup>。在膜上表面交联 PVAM 后的 K2 膜, MA 的特征峰完全消失, 在  $1560\text{ cm}^{-1}$ 、 $1650\text{ cm}^{-1}$  出现明显的新的特征峰, 其中  $1560\text{ cm}^{-1}$  处为 SMA 与 PVAM 反应生成的酰胺的 N-H 振动峰与 PVAM 未参与反应的  $-NH_2$  的 N-H 弯曲振动峰重叠。 $1650\text{ cm}^{-1}$  处为酰胺键的 C=O 以及 PVAM 与 SMA 发生席夫碱反应而产生的 C=N 特征峰<sup>[16]</sup>。在  $3340\text{ cm}^{-1}$  处出现的较宽的峰为 PVAM 未参与反应的  $-NH_2$  特征峰。共沉积后得到的 K3 膜,  $1560\text{ cm}^{-1}$  处的氨基峰减弱,  $1650\text{ cm}^{-1}$  处峰明显

增强, 这是由于膜上的氨基被消耗, TA 的酚羟基和氨基之间反应生成了 C=N。引入 n-CNT 后形成的 K4 膜, 在  $3340\text{ cm}^{-1}$  处观察到明显的宽峰, 这可能是 n-CNT 上含有的氨基以及少量环氧开环反应生成的羟基的特征峰。 $1476\text{ cm}^{-1}$  和  $965\text{ cm}^{-1}$  处观察到的  $N^+$  特征峰为引入 GTMAC 所致<sup>[17]</sup>。

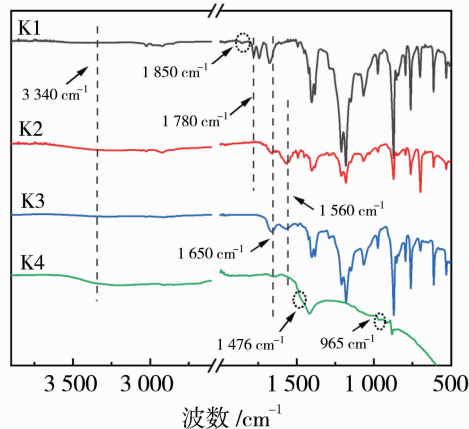


图6 膜上表面的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of the upper surface of the membranes

### 2.2 膜的微观形貌

用 SEM(图 7、图 8)、TEM(图 9) 表征膜的形貌。从图 7 可以看出, K1 膜上表面粗糙且存在较明显的孔。经过 PVAM 交联后所得的 K2 膜表面变平整且大部分孔消失, 这表明膜的致密度增加。经过 TA 和 PVAM 共沉积后得到的 K3 膜, 由于未采用催化剂对交联反应进行催化, 因此在膜表面不存在催化剂的颗粒状结构<sup>[7]</sup>, 膜表面较为平整。表面负载 n-CNT 后的 K4 膜, 可观察到 n-CNT 互相缠结的结构。

图 8 为靠近上表面的膜横截面形貌, 可以看出,

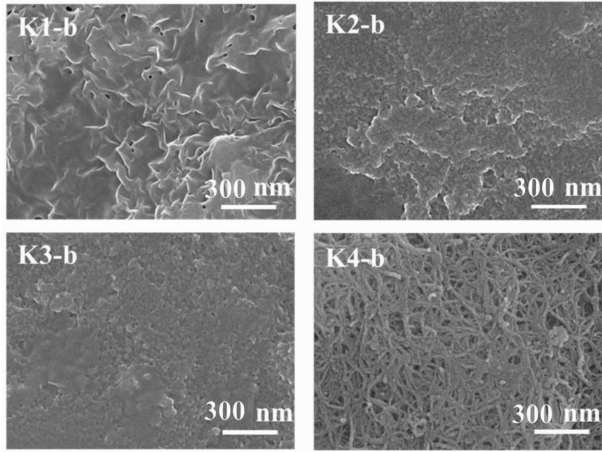


图7 膜上表面的 SEM 图像(b:上表面)

Fig. 7 SEM of the upper surface of the membranes (b: upper surface)

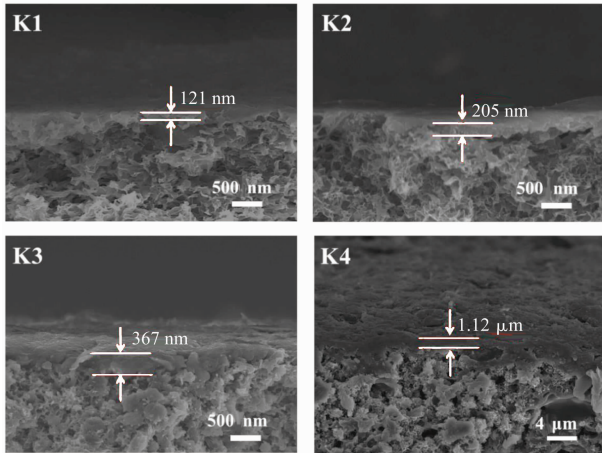


图8 膜靠近上表面的横截面的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of the cross-section near the upper surface of the membranes

膜内部形貌变化不明显,只有膜上表面分离层厚度发生变化。这表明,改性主要发生在膜上表面。K1膜的分层厚度较薄(121 nm)。经 PVAM 交联后,K2膜的分层厚度增加到 205 nm,K3膜的分层厚度增加到 367 nm,K4膜的分层厚度为 1.12 μm。从图 9 可清楚地观察到 n-CNT 负载层。这表明,表面改性和负载 n-CNT 均增加了分离层的厚度。

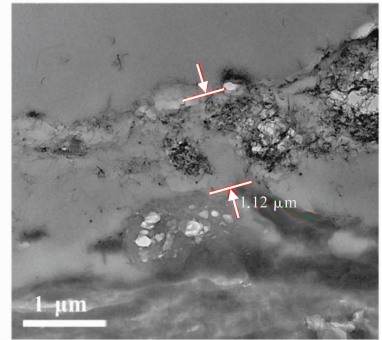


图9 K4膜靠近上表面的横截面的 TEM 图像

Fig. 9 TEM image of the cross-section near the upper surface of K4

膜的 MWCO 和平均有效孔径测试结果如图 10 所示,由图可以看出,K2膜的 MWCO 为 1 326,孔径分布较宽,平均有效孔径为 1.22 nm。经 TA 和 PVAM 共沉积后的 K3膜,其 MWCO 显著降低(711),孔径分布变窄,平均有效孔径降到 0.77 nm。表面进一步负载 n-CNT 后的 K4膜,孔径分布进一步变窄,MWCO(603)和平均有效孔径也进一步降低(0.70 nm)。

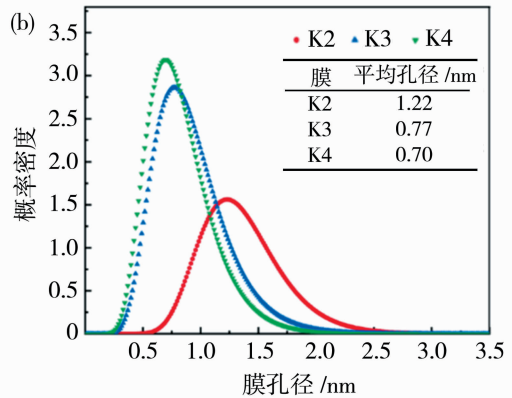
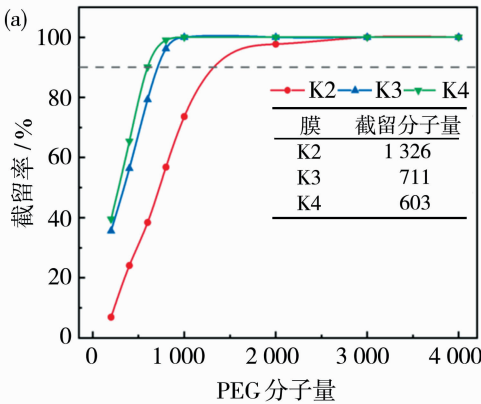


图10 膜的 MWCO(a)和孔径分布(b)

Fig. 10 The MWCO(a) and pore size distribution(b)of the membranes

### 2.3 膜的表面亲水性和 Zeta 电位

膜表面的 Zeta 电位如图 11 所示。可以看出,

随着 pH 值的升高,K1 表面从荷正电变为荷负电。引入 PVAM 后,所得的 K2 在所选 pH 测量范围内

均为荷正电,这是因为膜表面存在未与 SMA 发生反应的  $-NH_2$ , 由于  $-NH_2$  中的 N 可与水溶液中的  $H^+$  结合形成荷正电荷的铵根离子 ( $-NH_3^+$ ), 从而使膜表面荷正电<sup>[18]</sup>。经共沉积后形成的 K3 膜在碱性条件下荷负电, 这是由于共沉积后膜表面残留酚羟基, 其解离生成酚氧负离子所致。同时, K3 表面随着 pH 降低而变为荷正电。在膜表面引入 n-CNT 后, K4 表面电荷降低, 但是由于膜表面 n-CNT 层中氨基以及部分  $N^+$  的作用, 使膜表面依旧荷正电。

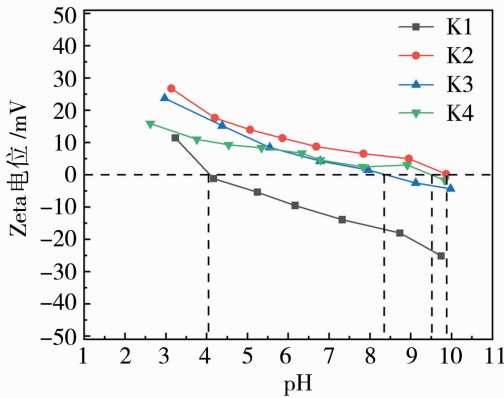


图 11 膜的 Zeta 电位

Fig. 11 The Zeta potential of the membranes

膜表面的水接触角测试结果如图 12 所示。从图中看出, K1 表面为疏水性, 其初始接触角为  $90.2^\circ$ 。与 PVAM 交联后, K2 表面水接触角变为  $74.6^\circ$ , 这是由于 PVAM 中亲水基团  $-NH_2$  的作用, 增加了膜表面亲水性<sup>[19]</sup>。经过 TA、PVAM 共沉积后, K3 的初始接触角进一步降低为  $56.5^\circ$ , 表明亲水性进一步增强, 这归因于膜表面残留的亲水性酚羟基和氨基。引入 n-CNT 层后, K4 表面的水接触角为  $12.8^\circ$ , 相比 K3 大大降低, 表明膜表面亲

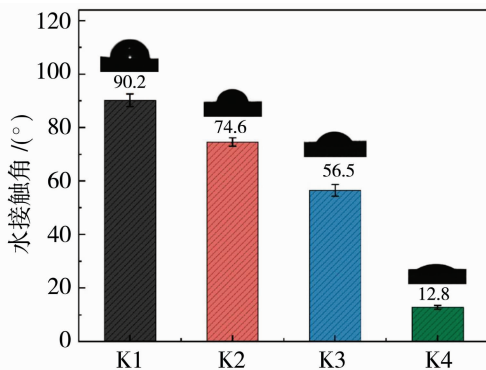


图 12 膜表面水接触角

Fig. 12 The WCA of the membrane surfaces

水性大大提升,原因是引入 n-CNT 层表面亲水氨基的作用。

## 2.4 膜的分离性能

图 13 为四种膜的导电性能、渗透性能、离子截留性能和  $Na^+/Cu^{2+}$  选择性分离性能对比。可以看出, K1、K2、K3 的电导率几乎为 0, K4 膜的电导率为  $9.23 \times 10^{-2} \mu S/cm$ , 表明 K4 表现出良好的导电性能。虽然在 2.5 V 电压下 K4 的渗透性能不是最高[图 13(b)], 但对  $Cu^{2+}$  截留性能[图 13(c)]和  $Na^+/Cu^{2+}$  的选择性分离性能[图 13(d)]均明显优于 K1、K2 和 K3 膜。尽管分离层孔径减小且变致密而导致 K4 膜渗透通量有所降低, 但由于其亲水性能的提升(如图 12 所示)使其依然可保持较高的渗透性能。图 14(a)为在电场下 K4 的渗透性能和分离性能, 从图 14 可以看出, 当电压由 0 V 增加到 2.5 V 时,  $Cu^{2+}$  的截留率由 90.2% 提高到 99.3%, 而  $Na^+$  的截留率几乎无明显变化, 这表明表面负载 n-CNT 并采取外加电场的策略可显著提高膜对  $Cu^{2+}$  的截留性能。图 14(b)中 P-1 为 K4 过滤  $CuCl_2$  的透过液, P-2 为未施加电压下 K4 过滤  $CuCl_2$  和  $NaCl$  混合溶液的透过液, P-3 为施加 2.5 V 电压时 K4 过滤  $CuCl_2$  和  $NaCl$  混合溶液的透过液。可以看出, 加入  $Na^+$  后, 膜对  $Cu^{2+}$  的截留率从 91.5%(P-1)略微降低至 89.7%(P-2), 对  $Na^+$  的截留率则从 0 增加到 18.6%; 施加电压后, 膜对  $Cu^{2+}$  的截留率升至 99.3%, 对  $Na^+$  截留率增加到 19.8%。而  $Na^+/Cu^{2+}$  分离因子从 7.9(P-2)增加至 114.57(P-3), 这表明在负载 n-CNT 的膜表面施加电场的策略可显著提高膜对  $Na^+/Cu^{2+}$  的选择性分离性能。

为进一步分析外加电场对膜截留性能和分离性能的影响规律, 考察了膜表面电势与施加电压之间的关系[图 15(a)]以及膜表面电流与电压之间的关系[CV 曲线, 图 15(b)], 从图 15(a)可以看出, 施加电压为 0 时, 膜表面电势为 0.18 V; 施加电压为 1.5 V 时, 膜表面电势降至 0.03 V; 施加电压增加至 2 V 时, 膜表面电势降至 -0.21 V; 当施加电压为 2.5 V 时, 膜表面电势降低较明显, 为 -0.62 V; 当电压增加到 3 V 时, 膜表面的电势约为 -1.12 V。这表明, 膜表面电势随施加电压的增高而降低, 但并不呈线性变化。只有当施加电压达到 2.5 V 时, 膜表面电势降低才较为明显。而膜表面电势的显著降低也意味着膜表面电荷密度的明显增加, 这必然会

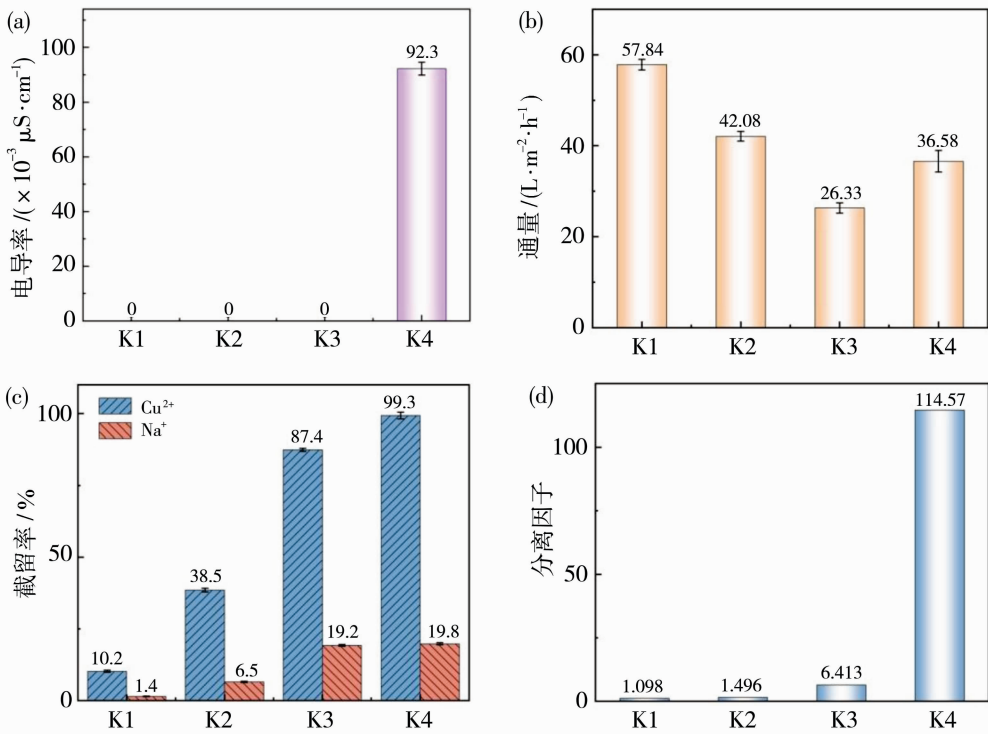


图 13 膜的导电性能(a)、渗透性能(b)、离子截留性能(c)和 Na<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 选择性分离性能(d)

Fig. 13 The conductivity (a), permeability (b), ion rejection (c), and selective separation performance of Na<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> (d) of the membranes

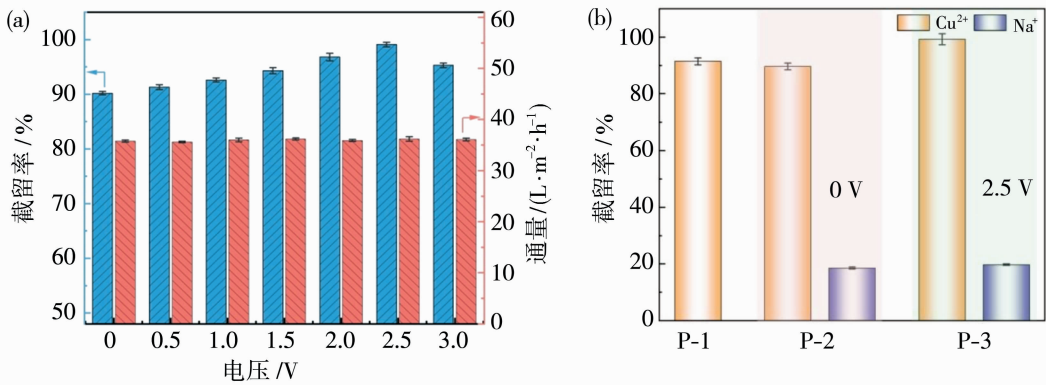


图 14 K4 膜在电场下的渗透性能(a)以及对 Cu<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 的分离性能(b)

Fig. 14 Permeability (a) and separation performance of Cu<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> (b) of K4 under electric field

显著提高膜对 Cu<sup>2+</sup> 的截留效果。然而,当电压增加到一定数值时,膜表面会发生析氢反应而使膜表面局部溶液的 pH 值升高,从而降低膜对 Cu<sup>2+</sup> 的截留性能<sup>[20]</sup>。也就是说,施加电压的数值存在上限。膜的 CV 曲线可确定发生析氢反应所对应的施加电压。如图 15(b)所示,当膜表面电势由 0 V 降低到 -0.62 V 时(对应施加电压由 0 增加到 2.5 V),电流与电压呈线性关系,当膜表面电势低于 -0.62 V 时,电流变化缓慢,不再与电压呈线性变化,这表明

膜表面发生了析氢反应。当膜表面电势达到 -1.12 V 时,电流明显增大,且肉眼可观察到明显气泡,说明析氢反应变得显著。结合图 15(a)的研究结果,确定在膜表面施加电压 2.5 V 较为合适。K4 在电场下的渗透性能和分离性能[图 14(a)]也验证了上述结果:当电压进一步升高到 3 V 时,膜对 Cu<sup>2+</sup> 的截留率从 99.3% 降低至 95.3%,这是由于膜表面发生了析氢反应使膜表面局部 OH<sup>-</sup> 浓度增加,而导致膜表面电势下降<sup>[21]</sup>,从而降低了膜表面

对  $\text{Cu}^{2+}$  的静电排斥作用。所以将电场电压保持在 2.5V 时膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的分离性能最高。在测试电压范

围内,膜的通量可保持在  $36 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  左右,无明显变化,表明外加电场对通量几乎无影响。

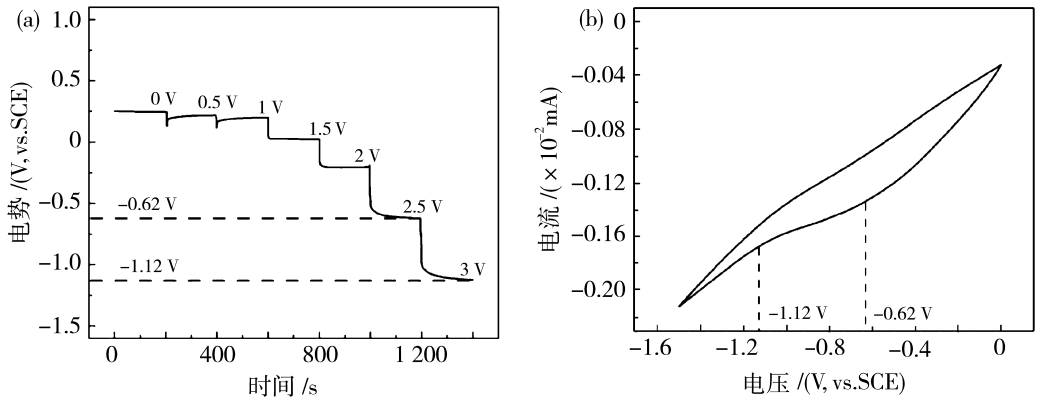


图 15 K4 膜表面电势与施加电压之间的关系(a)以及 0~−1.5 V 间的 CV 曲线(b)

Fig. 15 The relationship between surface potential and voltage (a) and the CV curve between 0 and −1.5 V (b) of K4

通常认为,纳滤的分离机理为孔径筛分和表面电荷静电排斥的共同作用。与  $\text{Na}^+$  的水合离子直径(0.72 nm)和  $\text{Cu}^{2+}$  的水合离子直径(1.28 nm)相比,虽然 K2、K3 膜的平均孔径都介于 0.72 nm 和 1.28 nm 之间,但 K2 的孔径较大且主要分布在 1~1.5 nm 区间,导致其对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留性能较差;而 K3 与 K4 的孔径主要分布在 0.25~1.25 nm 之间,孔径的缩小使其对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留性能有所提升;K4 的孔径比 K3 更小且在电场作用下其表面的电荷密

度得到显著的增强,不仅增强了膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的静电排斥作用,从而提高其对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留性能,并且道南电势差的增强,对高价离子的排斥力大于对低价离子的排斥力,最终提高膜对多价离子的截留性能以及对不同价态混合离子的选择性分离效果。在“尺寸筛分+电场强化静电排斥”的共同作用下(图 16),K4 膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的静电排斥力增强以及  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  选择性分离性能得到显著提升,并且电场强化静电排斥的作用更显著。



图 16  $\text{Cu}^{2+}$  截留和  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  选择性分离机理

Fig. 16 The mechanisms of rejection of  $\text{Cu}^{2+}$  and the selective separation of  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$

### 2.5 膜分离性能的稳定性测试

为了考察电场增强膜对  $\text{Cu}^{2+}$  截留性能的可重复性与稳定性,测试了在 K4 膜上反复施加电压、撤去电压时其对  $\text{Cu}^{2+}$  截留性能的变化,结果如图 17(a) 所示。从图中可以看出,当施加 2.5 V 电压时,膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留率明显提高,最高达到 99.3%。撤去施加电压时,截留率则下

降至 90.2%。将施加电压/撤去电压重复 6 个循环后(每个循环 2 h,有电压和无电压分别运行 1 h),K4 膜的截留率变化保持相同趋势。图 17(b) 为 K4 膜在无外加电压和施加 2.5 V 电压下的膜对  $\text{Cu}^{2+}$  截留率随时间的变化情况。从图中可以看出,当未施加电压和施加 2.5 V 电压时,膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留率变化都较小,连续运行 12 h

后,  $\text{Cu}^{2+}$  的截留率依然没有明显下降, 表明在外加电场辅助下 K4 膜稳定性较好, 可持续高效地对  $\text{Cu}^{2+}$  进行截留。

表 1 列出了相关文献中膜对不同价态离子截留

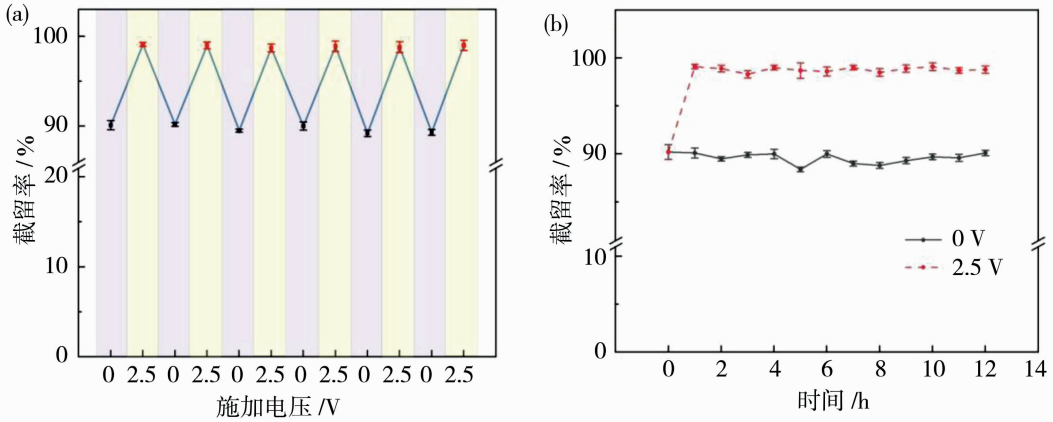


图 17 施加电场增强 K4 膜对  $\text{Cu}^{2+}$  截留性能的可重复性(a)和 K4 膜的运行稳定性(b)

Fig. 17 Repeatability of electric field enhanced separation performance of  $\text{Cu}^{2+}$  (a) and the operational stability (b) of K4

表 1 本研究与文献中膜的分离性能和渗透性能的比较

Table 1 The comparison of separation and permeation performance of nanofiltration membranes between this work and the literatures

膜材料	通量/( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	对二价离子的截留率/%	对一价离子的截留率/%	分离因子	参考文献
Zr-MOF	0.28	98( $\text{Ca}^{2+}$ )	47( $\text{Na}^{+}$ )	26.5	[22]
GO/tpy-COOH-Zn	0.78	—( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{Na}^{+}$ )	23.5	[23]
PANi-Q12	—	—( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{Na}^{+}$ )	4.1	[24]
NFCMs	—	—( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{Na}^{+}$ )	1.62	[25]
15C5-IL(2)/Cu-MPD	—	—( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{K}^{+}$ )	13.39	[26]
PEI@15C5-TMC	8	—( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{Li}^{+}$ )	14	[27]
PSS/PAH	—	>95( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{Na}^{+}$ )	22	[28]
QDBPO-SS/Pn	—	—( $\text{Mg}^{2+}$ )	—( $\text{Na}^{+}$ )	25.26	[29]
SMA@n-CNT/PVDF	36	99.3( $\text{Cu}^{2+}$ )	19.8( $\text{Na}^{+}$ )	114.57	本工作

### 3 结论

在 TIPS 技术制备 PVDF/SMA 平板膜的表面进行“交联-共沉积”后, 负载 n-CNT 构建了荷正电导电纳滤层, 结果表明, 导电膜具有优异的亲水性(接触角为  $12.8^\circ$ )、较小的孔径(0.70 nm)以及较高的导电性(离子电导率为  $9.23 \times 10^{-2} \mu\text{S}/\text{cm}$ )。当外加电压由 0 增加到 2.5 V 时, 虽然通量几乎没有提升[36  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ], 但可显著提高膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的截留率( $\text{Cu}^{2+}$  截留率由 90.2% 提高到 99.3%)和对  $\text{Na}^{+}/\text{Cu}^{2+}$  的选择性分离性能( $\text{Na}^{+}/\text{Cu}^{2+}$  分离因子从 7.9 升至 114.57)。本研究的结果表明, 外加电

性能、“多价/一价”金属离子选择性分离性能及通量的数据, 从表可看出, 本研究制备的导电膜在二价离子截留率、混合离子选择性分离以及通量方面均表现出一定的优势。

场辅助可增强导电膜对多价离子的截留以及“多价/一价”混合离子体系的选择性分离效果, 从而为设计制备面向从废水中回收有价资源的导电纳滤膜提供了一种新思路, 对促进电辅助膜分离技术的应用和发展具有一定的意义。

#### 参考文献:

[1] Ajmal M, Rao R A K, Ahmad R, *et al.* Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent[J]. J Hazard Mater, 2001, 87(1/2/3): 127-137.  
 [2] Feng Y, Yang S, Xia L, *et al.* In-situ ion exchange electrocatalysis biological coupling (i-IEEBC) for

- simultaneously enhanced degradation of organic pollutants and heavy metals in electroplating wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 364: 562-570.
- [3] Li Q, Liu G, Qi L, *et al.* Heavy metal-contained wastewater in China: Discharge, management and treatment[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 808: 152091.
- [4] Jeremias J S D, Lin J Y, Dalida M L P, *et al.* Abatement technologies for copper containing industrial wastewater effluents — A review[J]. *J Chem Chem Eng*, 2023, 11(2): 109336.
- [5] Ncib S, Chibani A, Barhoumi A, *et al.* Separation of copper and nickel from synthetic wastewater by polymer inclusion membrane containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. *Polym Bull*, 2023, 80(11): 12177-12192.
- [6] Gao F, Du X, Hao X, *et al.* An electrochemically-switched BPEI-CQD/PPy/PSS membrane for selective separation of dilute copper ions from wastewater [J]. *Chem Eng J*, 2017, 328: 293-303.
- [7] Jiao Y, Yang J, Zhang J, *et al.* Removal of heavy metal ions from acidic wastewater by constructing positively charged hollow fiber nanofiltration separating-layer based on Fe(III)/codeposition-quaternization [J]. *J Water Process Eng*, 2023, 56: 104450.
- [8] Li Q, Liu H, Ji Y, *et al.* Ultrahigh-efficient separation of  $Mg^{2+}/Li^{+}$  using an in-situ reconstructed positively charged nanofiltration membrane under an electric field [J]. *J Membr Sci*, 2022, 641: 119880.
- [9] Hu C, Liu Z, Lu X, *et al.* Enhancement of the Donnan effect through capacitive ion increase using an electroconductive rGO-CNT nanofiltration membrane [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(11): 4737-4745.
- [10] Fan X, Zhao H, Liu Y, *et al.* Enhanced permeability, selectivity, and antifouling ability of CNTs/ $Al_2O_3$  membrane under electrochemical assistance [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(4): 2293-2300.
- [11] Hu C, Liu Z, Lu X, *et al.* Enhancement of the Donnan effect through capacitive ion increase using an electroconductive rGO-CNT nanofiltration membrane [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(11): 4737-4745.
- [12] Wei Q, Wu C, Zhang J, *et al.* Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein [J]. *React Funct Polym*, 2021, 169: 105068.
- [13] 汤申艺, 武彪, 崔振宇. 基于羟醛缩合反应构建电中性中空纤维疏松纳滤分离层及染料去除的研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 125-133.
- [14] Bian L, Shen C, Song C, *et al.* Compactness-tailored hollow fiber loose nanofiltration separation layers based on “chemical crosslinking and metal ion coordination” for selective dye separation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118948.
- [15] 武成远, 崔振宇. 具有“刚性-柔性”双重协同抗污染功效 PVDF 膜表面微结构的设计及抗污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 140-149.
- [16] Xu Y, Guo D, Li T, *et al.* Manipulating the mussel-inspired co-deposition of tannic acid and amine for fabrication of nanofiltration membranes with an enhanced separation performance[J]. *J Colloid Inter Sci*, 2020, 565: 23-34.
- [17] Sowmya A, Meenakshi S. A novel quaternized resin with acrylonitrile/divinylbenzene/vinylbenzyl chloride skeleton for the removal of nitrate and phosphate[J]. *Chem Eng J*, 2014, 257: 45-55.
- [18] Qiu W, Zhao Z, Du Y. Antimicrobial membrane surfaces via efficient polyethyleneimine immobilization and cationization[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 426: 972-979.
- [19] Xu Y C, Wang Z X, Cheng X Q, *et al.* Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment[J]. *Chem Eng J*, 2016, 303: 555-564.
- [20] Hou L X, Wu B, Yu D B, *et al.* Asymmetric porous monovalent cation perm-selective membranes with an ultrathin polyamide selective layer for cations separation [J]. *J Membr Sci*, 2018, 557: 49-57.
- [21] Nicholas W, Maria M, Andriy Y, *et al.* Coating of Nafion membranes with polyelectrolyte multilayers to achieve high monovalent/divalent cation electro dialysis selectivities[J]. *Appl Mater Inter*, 2015, 7: 6620-6628.
- [22] Liu X, Demir N K, Wu Z, *et al.* Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(22): 6999-7002.
- [23] Li P S, Jiang L, Liu L F, *et al.* Chelation-based metal cation stabilization of graphene oxide membranes towards efficient sieving of mono/divalent ions[J]. *J Membr Sci*, 2022, 655: 120604.
- [24] Pang X, Tao Y Y, Xu Y Q, *et al.* Enhanced monovalent selectivity of cation exchange membranes via adjustable charge density on functional layers[J]. *J*

- Membr Sci, 2020, 595:117544.
- [25] Hou L, Pan J, Yu D, *et al.* Nanofibrous composite membranes (NFCMs) for mono/divalent cations separation[J]. J Membr Sci, 2017, 528: 243-250.
- [26] Zhang N, Li Y, Zhang W, *et al.* Development of metal-ligand ion-exchange membranes functionalized with crown ether-ionic liquids for selective  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation[J]. Mater Chem A, 2025, 13 (16): 11732-11748.
- [27] Li H W, Wang Y, Li T Y, *et al.* Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive  $\text{Li}^+$  transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine[J]. Chem Eng J, 2022, 438:135658.
- [28] Ouyang L, Malaisamy R, Bruening M L. Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations [J]. J Membr Sci, 2008, 310(1): 76-84.
- [29] Irfan M, Wang Y, Xu T. Novel electro dialysis membranes with hydrophobic alkyl spacers and zwitterion structure enable high monovalent/divalent cation selectivity [J]. Chem Eng J, 2020, 383: 123171.

## Construction of positively charged conductive nanofiltration membrane and the study on its separation performance

WANG Jianyu<sup>1,2</sup>, JIAO Yaoyao<sup>3,4</sup>, CUI Zhenyu<sup>4</sup>

(1. School of Science, Kaili University, Kaili 556011, China; 2. MOE Engineering Research Center of Membrane and Water Treatment Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310030, China;

3. Nitto Denko (Shanghai Songjiang) Co., Ltd., Shanghai 201613, China;

4. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to improve the rejection of multivalent ions and the selective separation performance of “multivalent/monovalent” ions by nanofiltration membrane, in this work, polyvinylidene fluoride/styrene maleic anhydride (PVDF/SMA) flat membranes were prepared using thermally induced phase separation (TIPS) technology. After crosslinking with polyethyleneimine (PVAM) and anhydride (MA), it was co-deposited with tannic acid (TA), a positively charged hybrid conductive layer was formed on the membrane surface by the reaction between the phenolic hydroxyl group of TA and aminated carbon nanotubes (n-CNT). The changes in the microstructure of the membrane surface and cross-sectional separation layer, as well as the membrane surface properties such as hydrophilicity, charge and conductivity were characterized. The effects of electric field on  $\text{Cu}^{2+}$  retention,  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  selective separation performance and permeability were compared. The results showed that when the voltage increased from 0 V to 2.5 V, the  $\text{Cu}^{2+}$  rejection increased from 90.2% to 99.3%, and the separation factor of  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  increased from 7.9 to 114.57 for conductive membrane, while the permeability basically unchanged. When the voltage exceeded 2.5 V, the  $\text{Cu}^{2+}$  rejection decreased due to hydrogen evolution reaction. The combined mechanism of “size screening and electric field enhanced electrostatic repulsion” is proposed, which can significantly improve the retention of  $\text{Cu}^{2+}$  and the selective separation performance of  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$  by applying appropriate voltage. This study has a certain reference value for the preparation of conductive nanofiltration membrane for the recovery of valuable resources from wastewater.

**Key words:** conductive nanofiltration membrane;  $\text{Cu}^{2+}$ ; electric field; selective separation