

研究报告

原位沉积法制备氢取代石墨二炔膜及纳滤性能研究

杨星达¹, 范红玮^{1*}, 孟洪^{2*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 新疆大学 化学学院, 乌鲁木齐 830017)

摘要: 石墨炔因其规整有序的纳米级孔结构和丰富的表面电荷, 是制备高精度纳滤膜的理想材料。然而, 石墨炔膜的规模化快速制备仍存在挑战。本研究以三乙炔苯(TEB)为单体, 在乙醇溶剂中通过均相反应合成氢取代石墨二炔(HsGDY), 并将其原位沉积至聚丙烯腈(PAN)基底表面, 仅用5 h制得了HsGDY-PAN复合膜。通过多种表征手段研究了膜的表面形貌、分子结构、官能团组成、亲水性以及荷电性。探究了不同单体浓度对复合膜纳滤性能的影响, 并考察了膜的长期运行稳定性。结果表明, 当TEB单体浓度为0.6 g/L时, 膜的纳滤性能最佳, 对刚果红分子截留率高达99.10%, 渗透通量为128.7 L/(m²·h·MPa); 对甲基蓝、铬黑T、阿利新蓝的截留率分别为98.25%、98.88%、99.04%, 渗透通量均在100 L/(m²·h·MPa)以上。在80 h的循环稳定性实验中, 膜的截留率和渗透通量没有明显衰减。

关键词: 氢取代石墨二炔; 石墨炔复合膜; 原位合成; 纳滤; 染料脱除

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0001-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.001

纳滤(NF)作为膜分离技术的一种^[1-3], 其分离精度介于反渗透(RO)与超滤(UF)之间, 具有操作简便、能耗低、过程无相变等优点^[4]。纳滤膜的核心特性在于其纳米级孔径(0.5~2 nm)与表面荷电效应, 使其兼具尺寸筛分与电荷作用双重分离机制, 这种特性使得纳滤膜能够高效截留分子量200~2 000 Da的有机物和离子, 在软化水质及有机物分离中展现出独特优势^[5-7]。

石墨炔是一种新的二维多孔碳材料, 由sp²/sp杂化碳原子通过乙炔键(-C≡C-)共轭交联苯环单元, 形成二维平面拓扑网络结构, 具有丰富的碳化学键、规整的孔结构、优异的化学稳定性和半导体性能^[8]。富碳结构、强键连接和芳香环周期性排列, 使

得石墨炔具有均匀稳定、便于调控的纳米级孔结构, 同时石墨炔在制备过程中通常会引入含氧官能团, 使其表面带有丰富的负电荷, 纳米级孔结构和表面负电性使得石墨炔成为构筑高精度纳滤膜的理想材料。然而, 目前石墨炔的制备工艺复杂、成本较高, 限制了石墨炔膜的规模化制备及应用。

2010年, 李玉良团队^[9]首次以铜箔为基底和催化剂, 以六乙炔基苯(HEB)为单体, 在吡啶溶剂中通过偶联反应成功合成了石墨二炔(GDY)薄膜, 并探究了其优异的半导体性能。此后, 研究者们基于该方法合成了多种石墨二炔, 并在分离、催化、能源、电化学等领域考察了石墨二炔的性能^[10-15]。目前, 石墨炔材料在膜分离领域的研究较少, Shen等^[16]

收稿日期: 2025-05-20; 修改稿收到日期: 2025-07-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(buctrc202508); 国家自然科学基金区域创新发展联合基金(U23A20688)

第一作者简介: 杨星达(1998-), 男, 山东泰安人, 博士研究生, 研究方向为石墨炔分离膜的制备及纳滤性能。*通讯作者, 范红玮, E-mail: fanhongwei@mail.buct.edu.cn; 孟洪, E-mail: menghong@xju.edu.cn

引用本文: 杨星达, 范红玮, 孟洪. 原位沉积法制备氢取代石墨二炔膜及纳滤性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5): 1-8.

Citation: Yang X D, Fan H W, Meng H. In situ deposition of hydrogen-substituted graphdiyne membrane and its nanofiltration performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 1-8.

采用化学气相沉积法在单晶铜表面合成了厚度约 1 nm 的 GDY 薄膜,其表现出一定的氯化钠/水选择性。Yang 等^[17]在炔基化的陶瓷基底表面原位合成了氢取代石墨二炔(HsGDY)膜,其在水体系小分子纳滤性能测试中表现出优异的性能。Li 等^[18]同样以单晶铜为衬底,制备了具有一维有序孔道结构的厘米级 GDY 膜,其表现出较高的盐/水选择性及渗透通量。

目前石墨炔的主流合成策略普遍为以铜箔作为催化基底,通过吡啶溶剂体系内的溶剂热界面自组装过程实现原位偶联,随后经化学刻蚀法剥离基底获取石墨炔产物,制备周期普遍超过 72 h^[9],难以实现膜的大面积制备。本研究以三乙炔苯(TEB)为单体,乙酸铜为催化剂,在乙醇中均相反应合成 HsGDY,并原位沉积至聚丙烯腈(PAN)膜表面,蒸发表层溶剂得到 HsGDY-PAN 复合膜,成膜时间较短(~5 h),过程绿色简便,为石墨炔分离膜的快速、绿色制备提供了一条新途径。通过优化铸膜液单体浓度来改善膜层厚度、孔结构及表面润湿性,探究了该膜在纳滤领域的应用前景。

1 实验

1.1 实验材料

聚丙烯腈超滤膜, PAN50(MWCO: 50 000), 国初科技有限公司; 1,3,5-三乙炔苯, 美国方舟制药有限公司; 一水合乙酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 上海麦克林有限公司; 无水乙醇, 北京化工厂; 甲基蓝、铬黑 T、刚果红、阿利新蓝, 上海麦克林有限公司; 盐酸, 北京市通广精细化工公司。

1.2 复合膜的制备

将 PAN 超滤膜裁剪后, 浸渍于 30% (质量分数) 乙醇水溶液中 6 h, 去除膜表面及孔内杂质, 浸渍于去离子水中备用。将一定量乙酸铜溶解于无水乙醇中得到催化剂溶液, 称取适量 TEB 单体, 超声溶于一定量的催化剂溶液中(乙酸铜与 TEB 的物质的量比为 3 : 2), 得到铸膜液。取出浸渍于去离子水中的 PAN 基膜, 用滤纸吸干表层残留水分。如图 1 (a) 所示, 将基膜夹在自制反应装置中间, 膜上方注入 5 mL 铸膜液, 上方密封后扎孔透气。置于烘箱中, 60 °C 下反应 5 h, TEB 单体原位端炔偶联

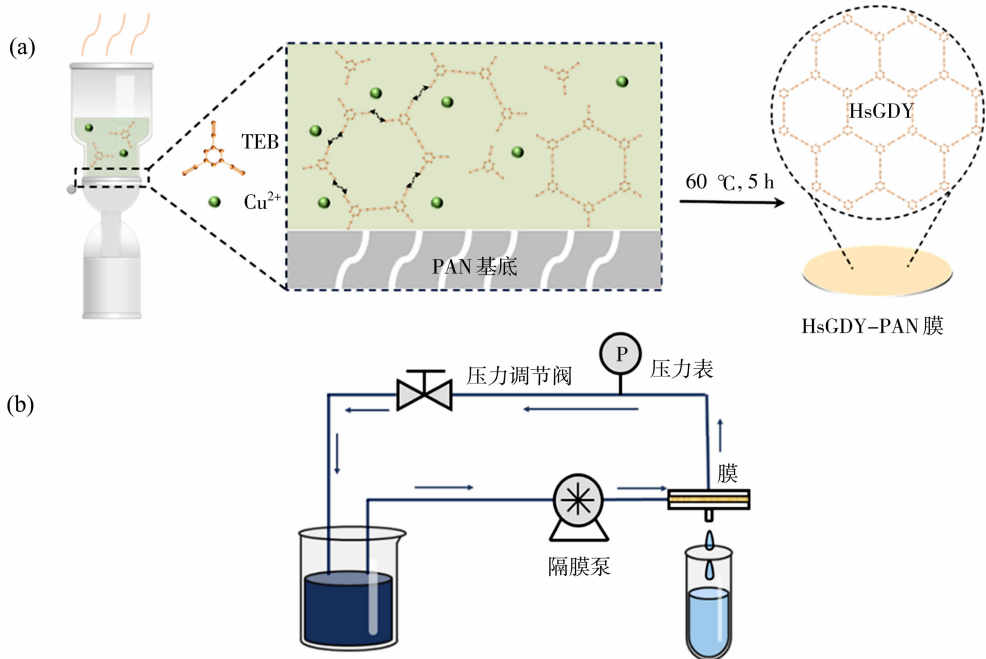


图 1 HsGDY-PAN 复合膜制备示意图(a); 错流纳滤实验流程图(b)

Fig. 1 Preparation schematic of HsGDY-PAN membranes (a); schematic of experimental equipment for cross-flow nanofiltration process (b)

合成 HsGDY 并沉积在 PAN 膜表面, 乙醇完全挥发, 制得 HsGDY-PAN 复合膜, 使用稀盐酸、去离子水冲洗膜面后晾干备用。该过程中 Cu(II) 作为

炔炔偶联的催化剂和氧化剂^[17], 反应过程中会不断消耗转化为铜单质附着于膜表面, 可用稀盐酸洗涤去除。

1.3 复合膜的形貌、结构表征

采用 ZEISS Gemini SEM 300 仪器,调整适宜的放大倍数观察膜表面及断面微观形貌,加速电压为 3 kV,测试前将样品台在真空中喷上 8.5 nm 厚的金层;采用 PerkinElmer Frontier 光谱仪,测量样品在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内分辨率为 0.4 cm^{-1} 的傅里叶变换红外光谱 (FTIR);采用 Horiba LabRAM HR 拉曼光谱系统测试膜的拉曼图谱,激发波长为 473 nm,测试面取 3 个点,间隔 $10\text{ }\mu\text{m}$;采用固滴法在接触角测角仪 (SDC-300) 上测定样品表面润湿性;采用 Anton Paar exceed 3 型 Zeta 电位仪,测定不同 pH 下 HsGDY 膜的表面电位的变化。

1.4 复合膜纳滤性能测试

采用错流循环实验装置来考察 HsGDY-PAN 膜的分离性能,如图 1(b)所示,该实验装置主要包括膜池、压力计、流量计和隔膜泵等,膜的有效过滤面积为 7 cm^2 。膜性能测试时,通入进料液后,调节适当压力,HsGDY-PAN 膜压力调至 0.5 MPa,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,循环运行 30 min,压力稳定后,开始计时取样测定。通过测量透过液体积及紫外吸光度,计算得出截留率及渗透通量。

膜的纳滤分离性能通过截留率 (R) 和渗透通量 (P) 两个指标进行评估。通量 P 的计算方法如下:调整膜性能评价仪器参数,使纳滤循环运行 30 min,待压力和流量稳定后,取一个时间段 t 内的透过液,记录透过液体积 V 。

$$P=V/(A\times t\times p) \quad (1)$$

式中: P 为渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$; V 为透过液体积, L ; t 为取样时长, h ; A 为膜有效面积, m^2 ; p

为跨膜压力, MPa 。

截留率 R 通过进料液和透过液中的染料分子的浓度对比计算得出,染料分子的浓度由紫外-可见分光光度计测定。由朗伯比尔定律可知:

$$A=\lg(1/T)=K\cdot b\cdot c \quad (2)$$

式中: A 为吸光度; T 为透射比(透光度); K 为摩尔吸光系数; c 为吸光溶质的浓度, mol/L ; b 为吸收层厚度, cm 。在低浓度范围内,吸光度与浓度呈线性相关。因此可以通过测定吸光度来对比推算溶质浓度,进而计算得出截留率。

$$R=[(C_0-C)/C_0]\times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为截留效率, %; C_0 为初始染料质量浓度, g/L ; C 为染料滤液质量浓度, g/L 。

2 结果与讨论

2.1 不同单体浓度复合膜的表面及断面形貌

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 PAN 基膜 [图 2(a)] 以及不同单体质量浓度 (以下简称浓度) 制备的 HsGDY-PAN 膜的微观形貌进行表征,图 2(b)~2(f) 依次为单体浓度为 0.2 g/L、0.4 g/L、0.6 g/L、1.0 g/L、2.0 g/L 时制备的 HsGDY-PAN 膜。从图 2(a) 中可以看出,基膜自身分布有 30 nm 左右的孔结构。在图 2(b) 中,由于单体浓度过低,HsGDY 层未能完全覆盖基膜,表面存在明显孔隙。图 2(c)~2(f) 中,随着单体浓度的增加,HsGDY 层在基膜表面的覆盖率不断提升,趋于致密,在后续纳滤测试中具有更好的分子截留效果,其中图 2(d) 对应单体浓度为 0.6 g/L 时制备的 HsGDY-PAN 膜,膜表面 HsGDY 层分布均匀致密,在后续的纳滤测试中表现出最优性能。

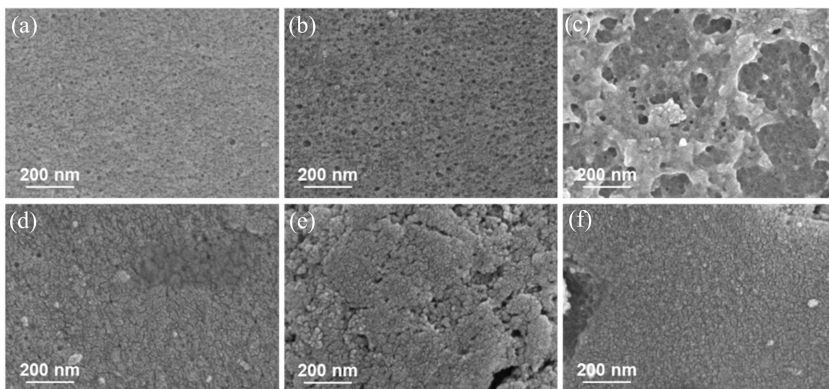


图 2 PAN 基膜和不同单体浓度制备的 HsGDY-PAN 膜的 SEM 图:

PAN 基膜(a); 0.2 g/L(b); 0.4 g/L(c); 0.6 g/L(d); 1.0 g/L(e); 2.0 g/L(f)

Fig. 2 SEM images of PAN substrate and HsGDY-PAN membranes with different monomer concentrations:

PAN substrate (a); 0.2 g/L (b); 0.4 g/L (c); 0.6 g/L (d); 1.0 g/L (e); 2.0 g/L (f)

图 3 为不同单体浓度下制备的 HsGDY-PAN 膜断面形貌图,可以看出,当单体浓度为 0.4 g/L、0.6 g/L[图 3(a)、3(b)]时,HsGDY 层较薄,分别为 71.6 nm、82.4 nm,较薄的膜层有利于水分子的快

速传输;当单体浓度为 1.0 g/L、2.0 g/L[图 3(c)、3(d)]时,HsGDY 层较厚,分别为 146.7 nm、151.7 nm,较厚的膜层增大了水分子的跨膜传输阻力,不利于提高膜的渗透通量。

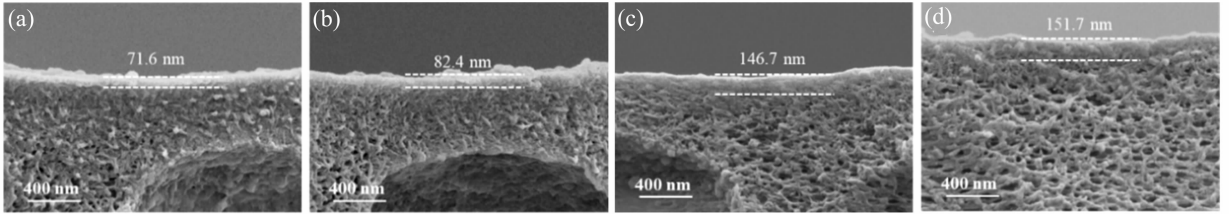


图 3 不同单体浓度制备的 HsGDY-PAN 膜断面 SEM 图:0.4 g/L(a); 0.6 g/L(b); 1.0 g/L(c);2.0 g/L(d)
Fig. 3 SEM images of cross section of HsGDY-PAN membranes prepared with different monomer concentrations; 0.4 g/L (a); 0.6 g/L (b); 1.0 g/L (c); 2.0 g/L (d)

2.2 HsGDY-PAN 复合纳滤膜的分子结构

为证明 PAN 膜表面成功合成了 HsGDY,对 HsGDY-PAN 膜和 TEB 单体进行拉曼光谱表征。如图 4 所示,右上角插图 TEB 的拉曼图谱,2 113 cm⁻¹处的主峰为炔键的同相同步伸缩振动,代表 TEB 的末端炔键(-C≡CH)^[19]。主图中 HsGDY-PAN 膜的拉曼光谱显示出三个主峰,1 224 cm⁻¹的 D 峰对应于缺陷和边缘,D 峰较小,表明合成的材料具有较完美的二维结构,1 423 cm⁻¹处的 G 峰是由 sp² 杂化碳的拉伸振动引起的,表明样品具有丰富的芳香环^[20]。2 180 cm⁻¹处的峰为炔键的异相伸缩振动,代表 HsGDY 的二炔键(-C≡C-C≡C-) ,与单体对比,2 113 cm⁻¹处的端炔峰发生蓝移^[19],归因于二炔键的生成,证明了单体末端炔烃偶联生成了二炔键。

构,证实 HsGDY 层的成功合成,分别对 HsGDY-PAN 膜及 PAN 基底进行了傅里叶红外光谱分析。红外光谱如图 5 所示,相比较 PAN 基底,HsGDY-PAN 膜的红外谱图中含有一些石墨炔特有的官能团,如 3 302 cm⁻¹处的峰为炔属 C-H 键,对应于 HsGDY 的边缘,3 068 cm⁻¹处的 arC-H 键和 880 cm⁻¹处的 arC-H (δ) 键对应于 HsGDY 中苯环 2、4、6 位点的 C-H 键,2 107 cm⁻¹处的 C≡C 键对应于 HsGDY 中连接两苯环的双炔键,以及 1 576 cm⁻¹处的 arC-C 键对应于 HsGDY 苯环中的 C-C 键^[21]。经对比,这些特征峰均未在 PAN 基底中检测到,证明了 PAN 基底表面 HsGDY 层的成功合成。

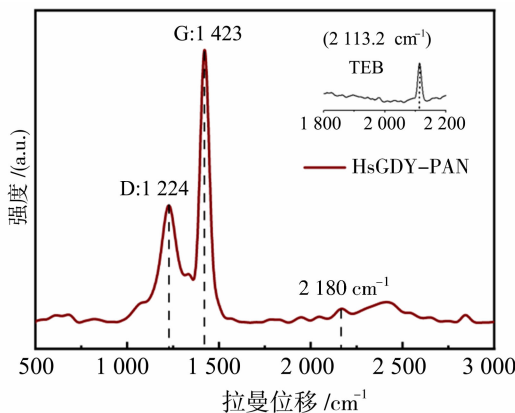


图 4 HsGDY-PAN 膜和 TEB 单体(右上角插图)的 Raman 图谱

Fig. 4 Raman spectra of HsGDY-PAN membrane and TEB monomer (inset in the upper right)

为进一步分析 HsGDY-PAN 膜的表面化学结

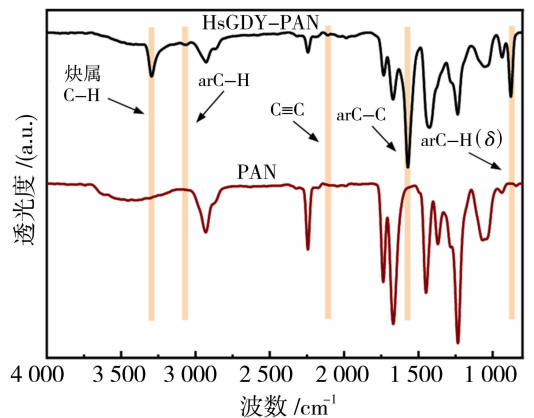


图 5 HsGDY-PAN 膜及 PAN 基底 FTIR 图谱
Fig. 5 FTIR spectra of HsGDY-PAN membrane and PAN substrate

2.3 HsGDY-PAN 复合纳滤膜的表面润湿性能及荷电性

分别对 PAN 基膜及不同条件下生长的 HsGDY-PAN 膜表面的水润湿性能进行测试分析。

图 6(a) 为 PAN 基膜表面水接触角, 其接触角为 30.4° , 表现出较强的亲水性。图 6(b)~6(d) 分别对应于 0.4 g/L 、 0.6 g/L 、 1.0 g/L 单体浓度下所制备的 HsGDY-PAN 膜, 可以看出, 随着基膜表面 HsGDY 层的生长, 膜表面由亲水性转变为疏水性, 这是由于 HsGDY 主要由 sp 和 sp^2 杂化碳原子构成, 形成带有离域 π 电子体系的结构, 非极性的碳化学键和低极性的电子云分布导致了 HsGDY 表面非

极性, 难以与水分子形成氢键或强极性相互作用, 故而 HsGDY 膜表面呈现出较强的疏水性。随着单体浓度的提高, 膜的疏水性呈现出增强的趋势(水接触角 $110^\circ\sim 135^\circ$), 归因于 HsGDY 层的覆盖趋于致密。疏水性的增强意味着膜透水阻力的增大, 因此单体浓度不宜太高, 同时过低的单体浓度不利于石墨炔层的连续生长, 通过调整单体浓度制备出合适厚度的 HsGDY 膜是提升其纳滤性能的关键。

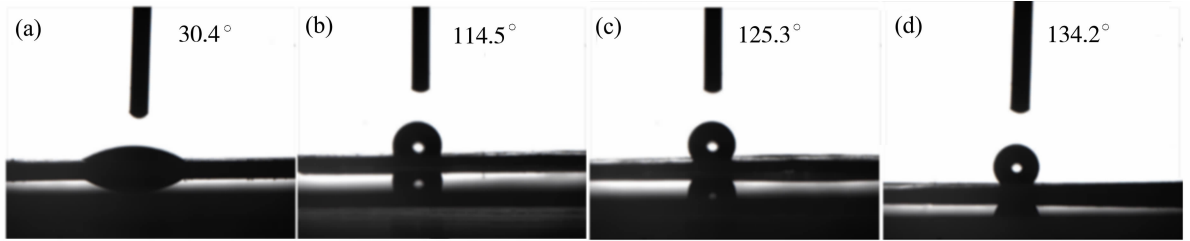


图 6 PAN 基膜及不同单体浓度条件下制备的 HsGDY-PAN 膜表面水接触角: PAN 基底(a); 0.4 g/L (b); 0.6 g/L (c); 1.0 g/L (d)

Fig. 6 The surface water contact angle of PAN substrate and HsGDY-PAN membranes under different monomer concentrations: PAN substrate (a); 0.4 g/L (b); 0.6 g/L (c); 1.0 g/L (d)

在 pH 值为 $3\sim 11$ 的范围内对 HsGDY-PAN 膜表面 Zeta 电位进行了测试, 如图 7 所示, 膜在酸性、中性、碱性环境下均表现出较强的负电性, 这是由于 TEB 偶联反应过程中炔基位点的弱氧化, 导致含氧基团(C-O 和 C=O 键)的存在^[17]。膜表面的负 Zeta 电位有利于通过增强膜表面的静电斥力来提高对负电荷离子的截留性能(道南效应), 后续纳滤测试中该膜对负电荷染料的高截留性能同样印证了这一点。HsGDY 膜的疏水性孔道有助于减少水和孔壁之间的接触面积和黏附力, 进而减小传质阻力, 类似于水珠在荷叶表面快速滑动的“荷叶效应”, 有助于膜渗透通量的提升。

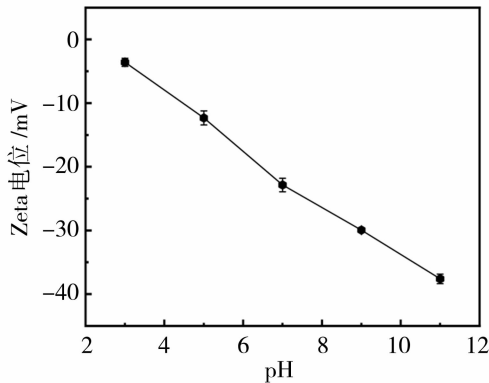


图 7 不同 pH 值下 HsGDY-PAN 膜表面 Zeta 电位
Fig. 7 Zeta potential of HsGDY-PAN membrane under different pH

2.4 HsGDY-PAN 复合纳滤膜的分离性能

通过控制不同单体浓度(0.2 g/L 、 0.4 g/L 、 0.6 g/L 、 1.0 g/L 、 2.0 g/L)制得 HsGDY-PAN 膜, 在质量浓度为 100 mg/L 的甲基蓝水溶液中对膜进行错流纳滤性能测试。如图 8 所示, 随单体浓度升高, HsGDY-PAN 膜的截留率呈现先上升后下降的趋势, TEB 浓度由 0.2 g/L 提升 0.6 g/L 时, HsGDY 层逐渐趋于致密, 因此截留率逐渐提升, 而 1.0 g/L 、 2.0 g/L 条件下制备的 HsGDY-PAN 膜截留率略有下降, 原因为 TEB 浓度过高, HsGDY 生长过快导致堆

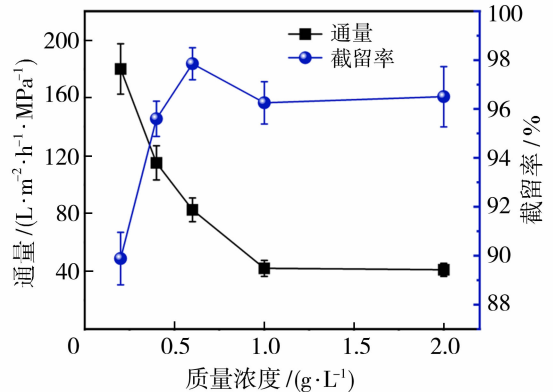


图 8 不同单体浓度制备的 HsGDY-PAN 膜在甲基蓝水溶液中的纳滤性能(操作压力 0.5 MPa)
Fig. 8 Nanofiltration performance of HsGDY-PAN membranes prepared with different monomer concentrations in ethyl blue aqueous solution (operating pressure 0.5 MPa)

叠过于松散,层间空隙较大,不够致密。同时,随着TEB浓度增大,膜的渗透通量呈现递减的趋势,TEB浓度为0.6 g/L时,膜的纳滤性能最佳。

为考察 HsGDY-PAN 膜分子截留普适性,对最佳条件下制备的 HsGDY-PAN 膜进行了不同分子量、不同电荷分子的纳滤测试。纳滤实验在错流循环系统中进行,温度为 25 °C,压力为 0.5 MPa,染料质量浓度为 100 mg/L。如图 9 所示,在每种情况下,均可获得无色或极浅色滤液,HsGDY-PAN 膜具有优越的分子截留性能,对甲基蓝(分子量 799.8 Da;荷负电)、刚果红(分子量 696.7 Da;荷负电)、铬黑 T(分子量 461.4 Da;荷负电)、阿利新蓝(分子量 1 298.9 Da;荷正电)的截留率分别高达 98.25%、99.10%、98.88%、99.04%,渗透通量分别为 101.4、128.7、102.3、144.6 L/(m²·h·MPa)。结果显示,HsGDY-PAN 膜对于分子量在 450~800 Da 范围内的负电荷染料分子和分子量在 1 200 Da 以上的正电荷染料分子具有优异的截留效果。其中,对于分子量 1 200 Da 以上的染料分子,HsGDY-PAN 膜的分离机制主要为孔径筛分,无论染料分子带何种电荷,均具有较好的截留效果;对于分子量在 450~800 Da 范围内的染料分子,HsGDY-PAN 膜的分离机制为孔径筛分和静电排斥双重作用,HsGDY-PAN 膜表面具有较强的负电性,在双重分离机制下对于该分子量范围内的负电荷染料分子具有较好的截留效果,同时分子量越低,膜静电排斥所起作用越大,对于具有相近分子量的正电荷染料分子,如罗丹明 B(分子量 479 Da;荷正电),HsGDY-PAN 膜的截留率小于 40%,印证了静电排斥作用在膜分离中的重要作用。

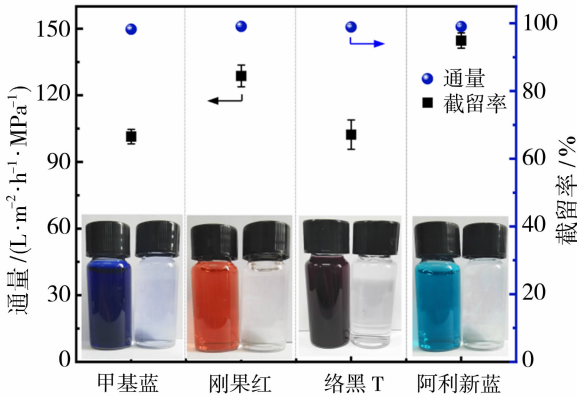


图 9 HsGDY-PAN 膜多种染料纳滤性能测试

Fig. 9 Nanofiltration performance test of various dye of HsGDY-PAN membrane

2.5 HsGDY-PAN 复合纳滤膜的稳定性

为考察 HsGDY-PAN 膜在纳滤过程中长时间运行的稳定性,在 25 °C 下,以质量浓度为 100 mg/L 的刚果红水溶液为原料液,操作压力 0.5 MPa,对最佳条件下生长的 HsGDY-PAN 膜进行 80 h 的纳滤循环实验,纳滤过程中,每隔 4 h 取一次透过液,并计算其渗透通量和截留率。如图 10 所示,在 80 h 内,渗透通量保持在 120 L/(m²·h·MPa)左右,且刚果红的截留率保持稳定(~99%)。HsGDY-PAN 膜在纳滤过程中表现出优异的稳定性,可归因于 HsGDY 自身规整有序的孔道结构、优异的机械性能和化学稳定性。

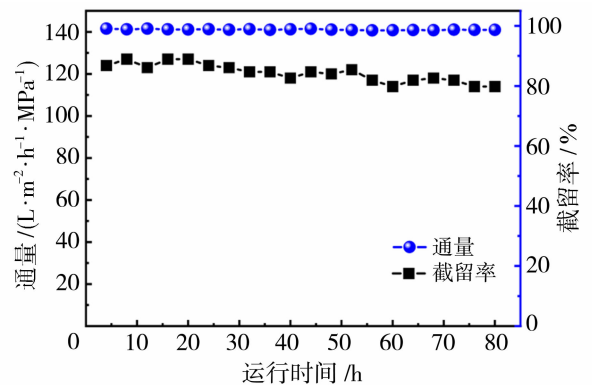


图 10 HsGDY-PAN 膜在刚果红水溶液中长时间错流纳滤稳定性测试

Fig. 10 Stability test of HsGDY-PAN membrane during a long-time cross-flow nanofiltration in Congo red aqueous solution

3 结论

本研究以 TEB 为单体,采用原位沉积法,仅用 5 h 在 PAN 基底表面合成了 HsGDY,为石墨炔分离膜的绿色、快速、规模化制备提供了新途径。研究表明,HsGDY-PAN 膜表面疏水且带有丰富的负电荷,HsGDY 层具有明显的双炔分子结构。当 TEB 单体浓度为 0.6 g/L 时,膜对多种染料分子的纳滤性能最佳,对甲基蓝、刚果红、铬黑 T、阿利新蓝的截留率分别高达 98.25%、99.10%、98.88%、99.04%,渗透通量为 101.4~144.6 L/(m²·h·MPa)。且在超过 80 h 的纳滤循环稳定性实验中,膜的截留率和渗透通量没有明显衰减,显示出良好的操作稳定性。

致谢:本研究受中央高校基本科研业务费专项资金(buctrc202508)、国家自然科学基金区域创新发展

联合基金(U23A20688)共同资助,特此致谢。

参考文献:

- [1] Tang J Y M, Busetti F, Charrois J W A, *et al.* Which chemicals drive biological effects in wastewater and recycled water[J]. *Water Res.*, 2014, 60: 289-299.
- [2] VanLoosdrecht M C M, Brdjanovic D. Anticipating the next century of wastewater treatment [J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1452-1453.
- [3] Grant S B, Saphores J D, Feldman D L, *et al.* Taking the “waste” out of “wastewater” for human water security and ecosystem sustainability [J]. *Science*, 2012, 337(6095): 681-686.
- [4] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. *Desalination*, 2015, 356: 226-254.
- [5] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment [J]. *Science*, 2011, 333(6043): 712-717.
- [6] 王胜智,吴克宏,张跃峰,等. 纳滤膜技术及其应用[J]. *能源研究与信息*, 2005, 21(2): 106-111.
- [7] Cheng S, Oatley D L, Williams P M, *et al.* Positively charged nanofiltration membranes: review of current fabrication methods and introduction of a novel approach [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2011, 164(1/2): 12-20.
- [8] 刘鸣华,李玉良. 石墨炔:从合成到应用[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(9): 959-960.
- [9] Li G, Li Y, Liu H, *et al.* Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. *Chem Comm*, 2010, 46(19): 3256-3258.
- [10] Yu H, Xue Y, Li Y. Graphdiyne and its assembly architectures: synthesis, functionalization, and applications[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(42): 1803101.
- [11] Klappenberger F, Zhang Y Q, Björk J, *et al.* On-surface synthesis of carbon-based scaffolds and nanomaterials using terminal alkynes[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(7): 2140-2150.
- [12] Ghosh S, Kouamé N A, Ramos L, *et al.* Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(5): 505-511.
- [13] Wang F, Zuo Z, Li L, *et al.* Large-area aminated-graphdiyne thin films for direct methanol fuel cells[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 131(42): 15152-15157.
- [14] Shang H, Zuo Z, Li L, *et al.* Ultrathin graphdiyne nanosheets grown in situ on copper nanowires and their performance as lithium-ion battery anodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(3): 774-778.
- [15] Srinivasu K, Ghosh S K. Graphyne and graphdiyne: promising materials for nanoelectronics and energy storage applications[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(9): 5951-5956.
- [16] Shen J, Cai Y, Zhang C, *et al.* Fast water transport and molecular sieving through ultrathin ordered conjugated-polymer-framework membranes [J]. *Nat Mater*, 2022, 21(10): 1183-1190.
- [17] Yang X D, Qu Z, Li S, *et al.* Ultra-fast preparation of large-area graphdiyne-based membranes via alkynylated surface-modification[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 135: e202217378.
- [18] Li J, Zhou K, Liu Q, *et al.* Author correction: Synthesis of two-dimensional ordered graphdiyne membranes for highly efficient and selective water transport[J]. *Nat Water*, 2025: 307-318.
- [19] Zhou J, Li J, Liu Z, *et al.* Exploring approaches for the synthesis of few-layered graphdiyne [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(42): 1803758.
- [20] Zhou J, Gao X, Liu R, *et al.* Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(24): 7596-7599.
- [21] Lu C, Yang Y, Wang J, *et al.* High-performance graphdiyne-based electrochemical actuators [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 752.

In situ deposition of hydrogen-substituted graphdiyne membrane and its nanofiltration performance

YANG Xingda¹, FAN Hongwei¹, MENG Hong²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. College of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: Graphdiyne is an ideal material for the fabrication of high-precision nanofiltration membranes due

to its ordered nano-scale pore structure and abundant surface charge. However, challenges remain in the scalable and rapid preparation of graphdiyne membranes. In this study, hydrogen-substituted graphdiyne (HsGDY) was synthesized via a homogeneous reaction using triethynylbenzene (TEB) as the monomer in an ethanol solvent, followed by in situ deposition onto a polyacrylonitrile (PAN) substrate. The HsGDY-PAN composite membrane was successfully fabricated within merely 5 hours. Multiple characterization techniques were employed to investigate the membrane's surface morphology, molecular structure, functional group composition, hydrophilicity and surface charge characteristics. The effects of monomer concentration on the nanofiltration performance and a long-term durability in cross-flow nanofiltration were systematically evaluated. Results demonstrated that the membrane exhibited optimal nanofiltration performance at a TEB monomer concentration of 0.6 g/L, achieving a rejection rate of 99.10% for congo red with a permeate flux of 128.7 L/(m² · h · MPa). For methyl blue, chrome black T and alcian blue, rejection rates reached 98.25%, 98.88% and 99.04%, respectively, while maintaining permeate fluxes exceeding 100 L/(m² · h · MPa). During cyclic stability tests of 80 hours, no significant variations in rejection rates or permeate fluxes were observed.

Key words: hydrogen-substituted graphdiyne; graphdiyne composite membrane; in situ; nanofiltration; dye removal

中国科学技术大学刘江涛教授团队 *Nature Communications*: 离子调控制备图灵结构 COF 膜

共价有机框架膜(COF膜)被视为新一代分子分离材料,因其兼具分子筛孔道和可设计的有序结构,潜力巨大。然而,要制备高性能的COF自支撑膜并非易事。传统COF膜往往脆性大、机械强度低,同时结晶度也不高。特别是引入带电基团的离子型COF膜(ICOFM)更具挑战:带电单体在界面聚合反应中反应活性低(受强吸电子效应、位阻和静电排斥影响),往往长时间都无法成膜。即使成膜,其结晶度也很差,削弱了COF应有的性能表现。总而言之,“脆而不晶”是困扰COF膜应用的痛点,如何同时提升膜的结晶有序度和力学强度,成为关键难题。

中国科学技术大学刘江涛教授团队提出了一种全新的无机离子调控界面聚合策略(IRIP, ion-regulated interfacial polymerization),成功制备出高结晶且坚韧的离子型COF膜。团队巧妙地利用无机盐离子在两相界面处调控COF的聚合反应:阴离子在体系中充当“离子泵”,通过静电排斥加速一相中带电单体向界面的扩散,创造出远离平衡的反应-扩散条件,诱导COF膜表面出现周期性分布的图案结构;同时,阳离子则与有机单体发生配位竞争,适当减缓或调控交联反应速率,防止膜层无序沉积。阴阳离子的“双管齐下”,营造出恰到好处的界面反应环境,使COF在生成过程中自发地长出独特的图灵花纹。上述IRIP策略与传统方法的对比示意图显示了其独到之处:传统界面聚合往往难以形成ICOFM(要么根本不成膜,要么得到易碎的膜);而有了无机离子的调控,加速的界面反应-扩散过程能够在短时间内生成完整的COF膜,并在膜的一侧形成有规律的纳米图案。研究团队系统考察了四大类无机离子的作用,包括强酸阴离子(如SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻)、弱酸阴离子(如PO₄³⁻、HCO₃⁻)、非金属阳离子(NH₄⁺)以及金属阳离子(Na⁺、Mg²⁺、Fe³⁺)。结果表明,不同离子对COF膜形成有显著影响:强酸根阴离子电荷密度高,提供更强的“泵”动力,加速成膜且容易产生图灵结构;弱酸根阴离子则因水解呈碱性,反而抑制了COF成膜;引入NH₄⁺这样的阳离子,可水解产生少量酸,帮助此前无法成膜的体系成功生成COF膜;而金属阳离子配位能力随着价态增强(如Fe³⁺ > Mg²⁺ > Na⁺),会削弱有机单体间的键合,从而使成膜变得困难。通过调节离子种类和浓度,研究人员快速制备出一系列带有可调图灵图案的非对称COF膜。这些COF膜在保持高结晶度的同时,机械强度显著提升,成功破解了以往“高结晶-高脆弱”的矛盾。值得一提的是,在COF膜领域引入图灵结构尚属罕见之举。本工作证明,通过无机离子精细调控界面反应,可以将经典的图灵花纹自组装现象引入材料制备,赋予膜材料全新的结构与功能。

中国科学技术大学 刘江涛