纳米气泡在聚酰胺膜制备中作用研究进展

赵连瑞[1]，徐昊洋[1]，吴昆鹏[1]，康 燕[1]，吴宗策[1]，黎 颖[2*]

（1. 沃顿科技股份有限公司，贵阳 550014；2. 深圳职业技术大学，深圳 518118）

摘要：近年来纳米气泡因其独特的物理化学性质，在反渗透与纳滤膜的制备过程中受到广泛关注，已成为膜结构精控研究的前沿方向之一。本文系统综述了纳米气泡在聚酰胺膜表面脊谷结构形成中的作用机理，详细探讨了其在界面聚合过程中的形成机制、定向构筑方式以及稳定性调控策略，进一步总结了表面活性剂、溶剂调控、非等温界面等方法对纳米气泡稳定性的影响，并探讨了纳米空隙尺寸与膜层厚度之间的耦合关系及其对膜性能的影响。

关键词：纳米气泡；聚酰胺膜；界面聚合；脊谷结构

中图分类号：TQ028；TB484 **文献标志码**：A **文章编号**：1007-8924(2025)05-0207-10

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.020

膜分离技术以其高效节能、绿色环保的优势，已广泛应用于水处理、气体分离、医药纯化及食品加工等多个领域，特别是在水资源可持续利用方面展现出重要价值[1-4]。其中，聚酰胺复合膜凭借其优异的选择性、机械性能和化学稳定性成为反渗透(RO)膜和纳滤(NF)膜的核心材料。然而，传统聚酰胺复合膜在实际应用中仍面临膜通量与选择性的性能权衡、易受污染、长期运行中力学与化学稳定性下降等多重挑战[5-7]。因此，开发新型膜制备技术以提升聚酰胺复合膜的综合性能成为当前研究的热点方向。

近年来，纳米气泡技术作为一种通过引入纳米级孔隙以调控材料微观结构的方法，在膜材料领域展现出广阔的应用前景[8-10]。RO 与 NF 膜作为水处理与分离技术的核心元件，其性能高度依赖于表面活性层结构，尤其是聚酰胺层的微观形貌。目前，界面聚合技术作为制备薄膜复合膜(TFC)的主流方法，已取得重要进展。然而，聚酰胺膜表面常见的“脊谷”结构成因仍存在一定争议，影响其优化设计与性能提升。最新研究发现，纳米气泡在界面聚合过程中作为气体微环境调控因子，不仅影响膜表面结构形成，更在提升膜渗透性、抗污染性方面展现出潜力。因此，系统梳理纳米气泡的形成机制、调控方法及其对膜结构与性能的影响，对于构建高效分离膜具有重要的理论与应用价值。

1 纳米气泡诱导聚酰胺膜结构形成机制

1.1 纳米气泡生成机理

纳米气泡理论的形成可追溯至 30 年前为解释疏水表面间长程吸引力而提出的假设[11]。这些理论虽在当时缺乏实验证据支持，但为纳米气泡的存在与稳定性研究奠定了初步认知框架。直到 2000 年，随着原子力显微镜技术的进步，研究人员首次在固-液界面上原位观测到了具有数十纳米直径与亚稳态特征的半球形纳米气泡[12-13]，这一发现为纳米气泡从理论假设走向实证研究提供了决定性突破，极大地推动了界面科学与膜材料研究的发展。

在界面聚合反应(IP)体系中，纳米气泡的生成

收稿日期：2025-04-22；修改稿收到日期：2025-07-28

基金项目：城市污水资源化利用关键技术研发与应用示范(2022YFC3203100)

第一作者简介：赵连瑞(1990-)，男，山东滕州人，硕士研究生，主要研究方向为反渗透膜开发. * 通讯作者，E-mail：ly20230233@szpu.edu.cn

引用本文：赵连瑞，徐昊洋，吴昆鹏，等. 纳米气泡在聚酰胺膜制备中作用研究进展[J]. 膜科学与技术，2025，45(5)：207-216.

Citation：Zhao L R，Xu H Y，Wu K P，*et al*. Advances in the role of nanobubbles in polyamide membrane fabrication[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(5)：207-216.

通常呈现出多机制、多路径的协同演化特征。以常用于反渗透膜制备的间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)为例,当二者在水-有机界面发生聚合反应形成聚酰胺层时,体系中伴随释放出强酸(如HCl)与显著的反应热。此热效应不仅促使水相中碳酸盐(主要来源于吸收空气中的CO_2)分解,同时还导致溶液温度快速升高,从而显著降低溶解氧(O_2)与氮气(N_2)等惰性气体的溶解度。这一"化学释放 + 热力脱气"双重驱动机制促使界面处气体过饱和,并最终导致局部纳米尺度气泡的析出和稳定存在[14]。

值得强调的是,在MPD溶液中,碳酸盐离子(HCO_3^-/CO_3^{2-})的浓度(约为10^{-2} mol/L)远高于溶解氧浓度($<5\times10^{-4}$ mol/L),因此CO_2的析出成为界面气泡生成的主要贡献者。此外,聚合过程中所使用的有机溶剂(如环己烷)具有较高的蒸气压,在强烈放热条件下容易发生局部汽化,进一步产生大量微尺度蒸气团簇,这些团簇在液-液界面也可作为纳米气泡的来源之一[15]。由此可见,纳米气泡在界面聚合环境中并非偶发性副产物,而是多物理化学因素共同作用的必然产物,其生成过程对膜结构的形成与性能具有深刻影响。

1.2　脊谷结构形成与纳米气泡的关联性

当前最先进的反渗透膜主要通过界面聚合技术,在多孔基材上由胺类和酰氯类单体反应构筑聚酰胺活性层,聚酰胺层的形态与结构在很大程度上决定了膜的分离性能[16]。脊谷结构赋予聚酰胺层约100 nm级的表面粗糙度,且通常认为越粗糙的表面其表面积越大,导致其透水性更强[17-19]。从聚酰胺层断面的透射电镜图中可以看出,脊谷结构中包含大量离散的纳米空隙,这些空隙大约占据聚酰胺层30%的体积,最新的分子动力学模拟也揭示了这些纳米级空隙在过滤中的积极作用[20]。

一种较为普遍的假设认为,这些空隙为界面聚合过程中被聚酰胺层封装的微小水滴所形成,但该假设并不能解释为什么当使用低浓度胺和酰氯单体时聚酰胺层表面不会出现脊谷结构。Ma等[21]通过对胺溶液脱气、通入N_2、通入CO_2和加入$NaHCO_3$等方法对脊谷结构的形成机理进行了验证,结果表明,去除液体中的溶解气体后,膜表面变得相对光滑且平整[图1(a)、1(b)];在低浓度的胺单体和酰氯单体的溶液中通过超声注入气体或加入$NaHCO_3$后,原本光滑的表面开始出现脊谷结构[图1(c)~1(e)],说明纳米空隙是由界面聚合过程中纳米尺寸的气泡释放形成的,聚酰胺层在界面聚合的过程中释放热量,使溶解在液体中的气体以纳米尺寸逸出,被聚酰胺层捕捉形成离散空隙,最终在膜表面堆叠并形成脊谷结构。

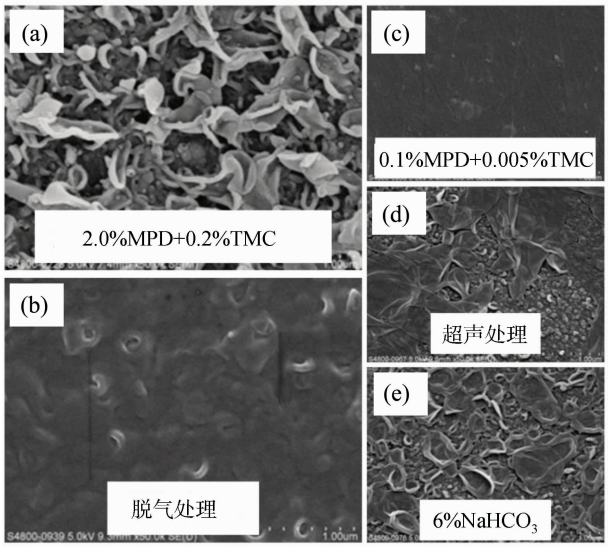


图1　不同处理后的聚酰胺层表面[21]

Fig. 1　Surface of polyamide layer after different treatments[21]

虽然Ma等[21]通过脱气、通气等方法调控体系气体含量,实验证实纳米气泡是脊谷结构形成的关键,但单纯的界面纳米气泡效应仍不足以解释支撑层材料对聚酰胺膜表面粗糙度的影响。例如Ghosh团队[22]发现,采用不同孔径/孔隙率的基膜会显著改变聚酰胺层表面粗糙度;Jiang等[23]在自由水-有机界面可制备出光滑聚酰胺薄膜。因此,纳米气泡在聚酰胺膜表面形成脊谷结构时应当存在一定的限制条件或机制。

针对这一问题,Song等[24]在水相、有机相和无载体三种界面上进行聚合,通过设计不同界面聚合路径,系统构建了差异化限域环境以研究其对粗糙度形成的影响,结果如图2所示。其中三种界面聚合分别为:常规界面聚合(n-IP)、自由界面聚合(f-IP)和反向界面聚合(i-IP)。n-IP:采用聚砜(PSf)支撑膜的常规界面聚合法;f-IP:无支撑的自由界面聚合;i-IP:采用PSf支撑膜的反向界面聚合法(先浸润酰氯单体溶液后浸润胺单体溶液)。

由图可知,n-PA膜的顶面呈现典型的脊谷形貌,选择性层底部由密集堆积的结节构成,而上部则

延伸出叶状结构。此外,这些粗糙特征内部存在纳米空隙,并贯穿至 n-PA 层背面,形成稳定的蜂窝状结构。这种结构的形成可归因于界面聚合过程中胺溶液释放的 CO_2 纳米气泡[21]。由于聚砜基材对气体扩散的阻碍作用,纳米气泡倾向于向反应界面聚集,并在聚酰胺膜快速形成时被捕获,从而塑造出脊谷形貌[19]。随着聚酰胺膜逐渐致密化,后续释放的气体只能从膜背面逸出,导致纳米空隙未能完全封闭,最终形成蜂窝状孔隙结构,为气体逃逸提供通道[24]。

f-PA 层表现出显著光滑的表面形貌,几乎不含有常规聚酰胺膜的粗糙结构特征;而 i-PA 层则呈现独特的"火山口状"结构。这种形貌差异源于界面聚合过程中的不同限域条件:

1) i-IP 过程:CO_2 纳米气泡从水相反应界面释放,但由于缺乏水相约束,气泡内部压力较低,使其能够生长至更大尺寸。这些气泡在膨胀过程中推动单体溶液向外扩散,但由于聚砜基材的横向限制,最终形成"火山口"形貌。

2) f-IP 过程:由于反应发生在无支撑的自由界面,聚酰胺膜不受基材约束,因此形成光滑的 PA 层。

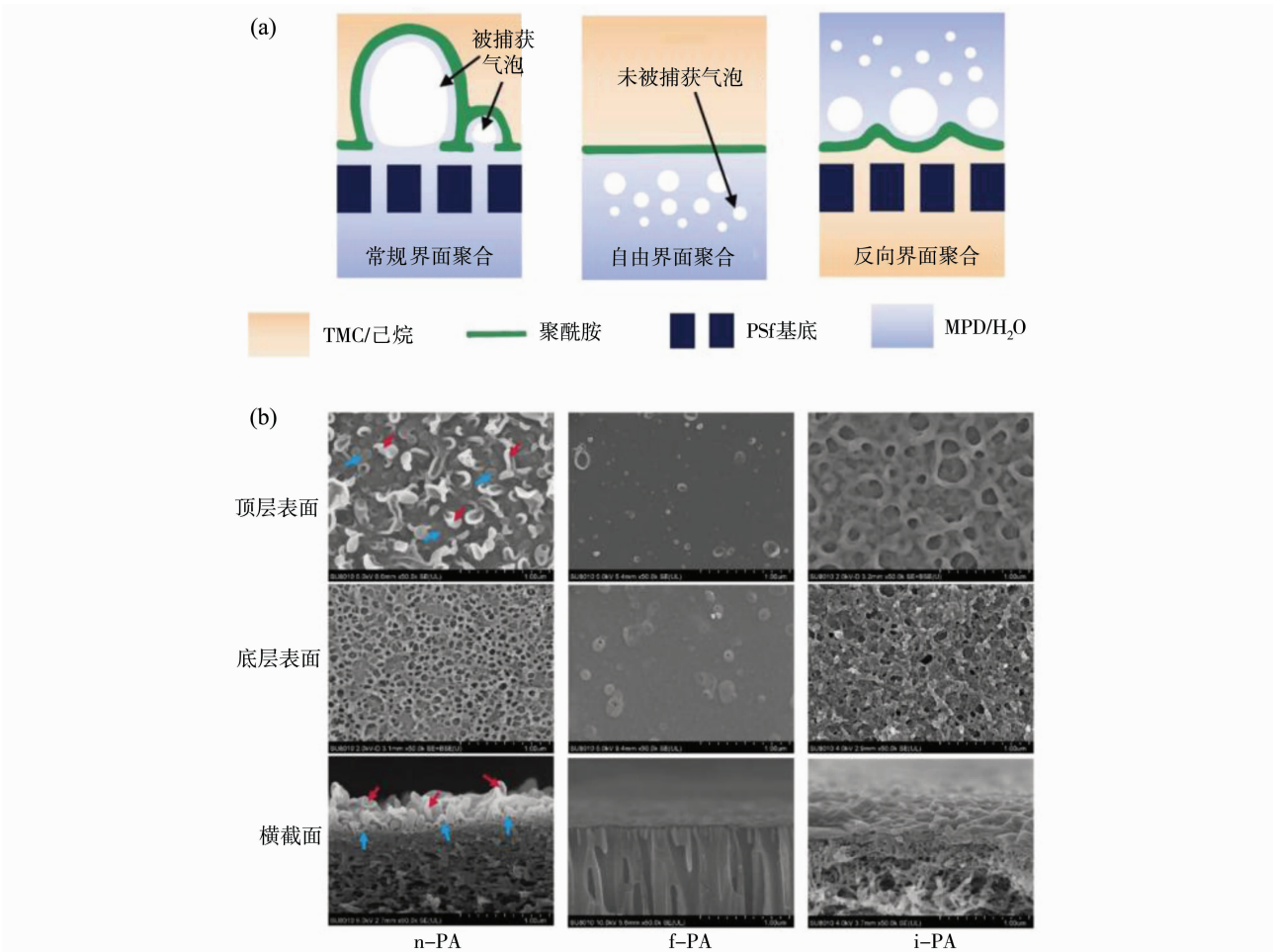


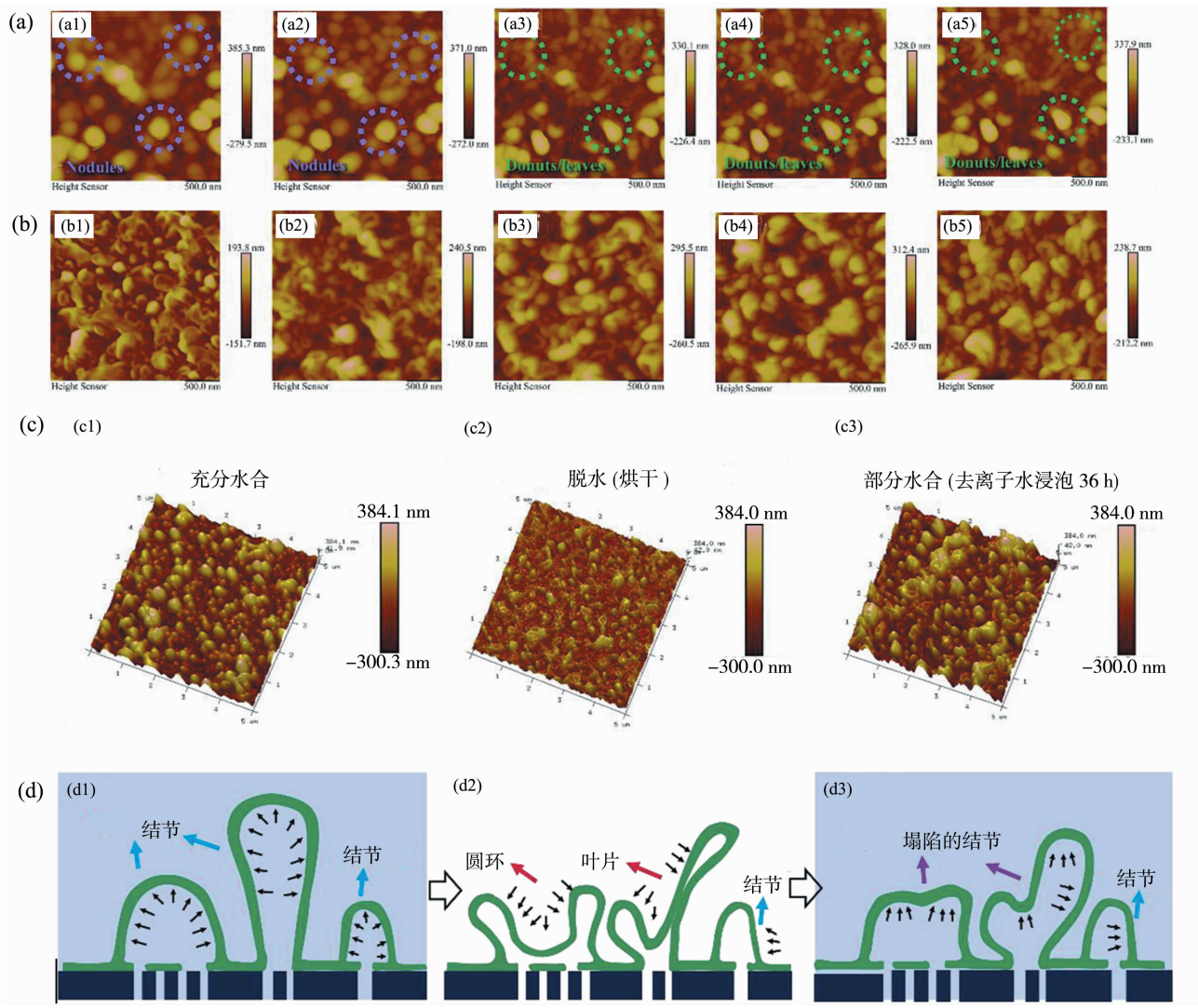
图 2　三种界面聚合过程形成聚酰胺层的示意图(a);n-PA、f-PA 和 i-PA 膜的场发射扫描电镜形貌表征[24](b)

Fig. 2　Schematic illustration of three interfacial polymerization (IP) processes for polyamide layer formation (a); field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) characterization of n-PA, f-PA and i-PA membranes[24] (b)

n-PA 层的表面粗糙度是由纳米气泡形成的,但叶片顶部的外形特征类似于放气的球囊,造成这种现象的原因可能是样品干燥导致的形貌差异。从对 n-PA 层的脱水以及再水化的原子力显微镜(AFM)观测结果可以看出,完全水合的 n-PA 层呈现出饱满的气球形态[图 3(a1)]。风干后,可通过原位 AFM 观察到球囊(结节)逐渐放气[图 3(a1)~3(a5)],进一步通过烘箱干燥后球囊塌陷程度更为显著[图 3(b1)],这一现象有力地证实了干燥状态下观察到的脊谷结构是纳米发泡与干燥过程共同作

用的结果，而叶状结构则源于大尺寸结节脱水塌陷。Li 等[25]通过冷冻透射电镜断层成像三维重构的方式，观测到了同样的现象。

除此之外，通过去离子水再水化处理可部分恢复塌陷的粗糙度特征[图 3(b2)、3(b3)]，而且采用异丙醇作为润湿剂再浸泡膜[图 3(b4)]比用去离子水再水化处理具有更好的形貌恢复效果。然而，无论是采用去离子水再水化还是异丙醇浸泡处理，均未能使结节恢复到完全膨胀状态，这表明干燥过程造成的形变存在部分不可逆性，这一现象与工业实践中采用保存液维持膜性能稳定的常规操作相呼应，阐明了纳米发泡机制在常规聚酰胺膜表面形貌形成中的关键作用，还揭示了甘油在干燥过程中对维持膜形态和分离性能的特殊保护能力，为优化膜材料的储存和运输条件提供了理论依据。



(a) n-PA 膜原位原子力显微镜脱水观测：(a1)～(a5)均采用自下而上扫描方式，扫描时间约 13 min，脱水过程中部分大型结节(紫色虚圆)转化为甜甜圈/叶片状结构(绿色虚圆)；(b) 再水化条件对 n-PA 膜形貌影响的非原位 AFM 观测：(b1) 80 ℃烘箱干燥 30 min；(b2) 纯水中复水 30 min；(b3) 纯水中继续复水 36 h；(b4) 经 50/50(体积比)异丙醇/水预润湿后，纯水中复水 6 h；(b5) 后续进行正渗透处理；(c) 三维 AFM 显微图像：(c1) 充分水化的 n-PA 膜表面；(c2) 80 ℃烘箱干燥 30 min 后的脱水表面；(c3) 去离子水中部分再水化表面[处理条件同(b3)]；(d) 聚酰胺粗糙结构在脱水-再水化过程中的形变机制示意图：(d1) 聚酰胺初始结构；(d2) 聚酰胺结构脱水形变；(d3) 再水化后的聚酰胺结构[24]

图 3　n-PA 膜的脱水与再水化过程

Fig. 3　Dehydration and rehydration processes of n-PA membranes

2　纳米气泡增强聚酰胺膜性能的应用研究

纳米气泡作为界面聚合过程中的微尺度扰动因子,已成为优化聚酰胺膜结构与性能的重要策略。该技术利用微尺度扰动与局部气体释放,定向诱导结构性纳米空隙形成,显著提升水通量,并通过优化气泡密度与分布增强膜的抗污染能力与溶质选择性。基于纳米发泡机制,当前研究主要聚焦两大路径:1) 促进纳米气泡生成(如引入气体/蒸汽前驱体);2) 强化纳米气泡保留与稳定化。

2.1　纳米气泡的可控生成路径

强化界面聚合反应过程可显著促进体系放热,为纳米气泡生成提供有利条件。通常可通过增加单体供应量或提升单体反应活性实现界面聚合过程强化,其中直接提高单体浓度是最简捷的策略[26-27]。纳米发泡过程通常需要高反应性胺单体进行高焓反应,可应用于由间苯二胺(MPD)合成的 RO 膜。而由于界面聚合反应主要发生在非极性已烷有机相中,对于使用哌嗪(PIP)为主要胺单体的 NF 膜,该区域中 PIP 的含量有限,因此难以触发纳米发泡机制。Wang 等[28]在水相中掺杂 MXene 纳米片,利用其对 PIP 的强吸附作用加剧界面聚合反应,在膜表面形成较大的气泡状结节。Wang 等[29]在反应区中通过使用常见的极性有机溶剂二氯甲烷富集 PIP 触发这种机制。他们选用耐溶剂的芳族聚酰胺纳米纤维水凝胶作为水相,以使膜制备过程中有足够的 PIP 供应;二氯甲烷的极性有利于 PIP 穿过界面的传输,界面反应区中 PIP 的富集可以诱导纳米气泡的形成,从而产生含有纳米空隙的粗糙聚酰胺表面。结果表明,通过这种手段制备的膜的通量与对照组相比提高了 116%;进一步溶剂活化后,通量增加了近三倍。

在两相中加入特定的添加剂可借助界面聚合反应生成的酸与热能,释放气体或蒸汽前驱体,协同触发额外气泡生成,实现聚酰胺纳米空隙结构的定向构筑。Ma 等[21]在探究聚酰胺层表面脊谷结构时,分别使用了 $NaHCO_3$、N_2、CO_2 等方法人为在正常或低浓度胺单体的界面聚合体系中制造纳米气泡,结果证实堆集的纳米气泡就是形成脊谷结构的原因,处理(即增加溶液中含气量)后所制备的 RO 膜的通量得到一定提升,尤其是加入了 $NaHCO_3$ 的实验组,其膜界面气泡不仅更加致密,通量与脱盐率也最高。Chen 等[30]在纳滤膜的制备中,将酸受体引入水相中,通过与界面聚合产生的副产物盐酸(HCl)反应释放额外的热量以促进单体从水相扩散到反应区域,同时部分酸受体(如 $NaHCO_3$)受热分解产生的 CO_2 破坏界面聚合的反应区域以促进反应,有助于形成更粗糙的膜表面。Long 等[31]运用原位自蚀刻牺牲纳米填料,通过纳米 $CaCO_3$ 颗粒与 HCl 反应进行原位蚀刻,在聚酰胺层留下纳米空隙结构,扩大聚酰胺的过滤有效表面积,膜片的水通量得到显著提升。Gan 等[32]使用一系列助溶剂进行界面聚合过程分析,发现具有较高蒸气压(即较低沸点)和较高 MPD 溶解度的助溶剂可产生具有明显纳米空隙的多层结构聚酰胺。归因于助溶剂在界面聚合过程中的两个关键作用:1) 高蒸气压会使反应界面的有机相溶剂汽化从而产生大量纳米气泡;2) 通过提高 MPD 溶解度间接增强界面聚合反应。

Zhao 等[33]提出的非等温界面聚合增强膜性能的方法可能也利用了纳米发泡原理,他们通过在低温水相设计界面聚合反应来实现界面区传热传质的同步控制,从而制备高渗透性和高选择性的聚酰胺膜。这种方法潜在的原理有可能在于低温的反应界面生成的纳米气泡,其尺寸与密度更加均匀,进而使得膜表面的脊谷结构分布更加规则。类似地,Li 等[34]采用共溶剂来调节聚酰胺的活性层结构,通过添加不同的共溶剂制备具有多层结构的高性能聚酰胺薄膜。这一过程很可能是由于共溶剂的添加提升了溶液中纳米气泡的含量,从而促使聚酰胺膜表面更易堆叠脊谷结构。

2.2　纳米气泡的稳定性控制与保留机制

除了生成,纳米气泡能否稳定地停留在反应界面,对聚酰胺层最终形成也至关重要。表面活性剂作为一种常见的添加剂,已被广泛报道用于显著提高分离膜的渗透性与选择性,但对其具体作用机理学界却仍存在争议。通常认为,表面活性剂增强膜渗透性或选择性是由于胺单体向有机相的扩散得到改善,从而促进了界面聚合反应[35-36]。一些研究称,表面活性剂是通过降低两相之间的界面张力或增加基质润湿性来促进胺单体的扩散[37-39],还有部分研究者将加速扩散归因于胺单体和表面活性剂之间的相反电荷特性[40]。然而,Gan 等[41]却发现在界面聚合时加入十二烷基硫酸钠(SDS)、吐温(TW)80 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)三种常见的表面活性剂虽然能提高膜的渗透性和选择性,但只有 SDS

增加了胺的扩散，TW 和 CTAB 反而降低了胺在聚合界面的扩散速率（如图 4 所示）。他们发现在较低胺单体浓度下（0.2%和 0.5%，均为质量分数）制备的 TFC 材料，其水通量与脱盐率受表面活性剂影响较大；而在高浓度胺单体溶液中加入表面活性剂，其所制备 TFC 的水通量也仅仅是略高于未加入表面活性剂的 TFC，进一步说明表面活性剂的作用机理与胺单体在界面的扩散速率无关。

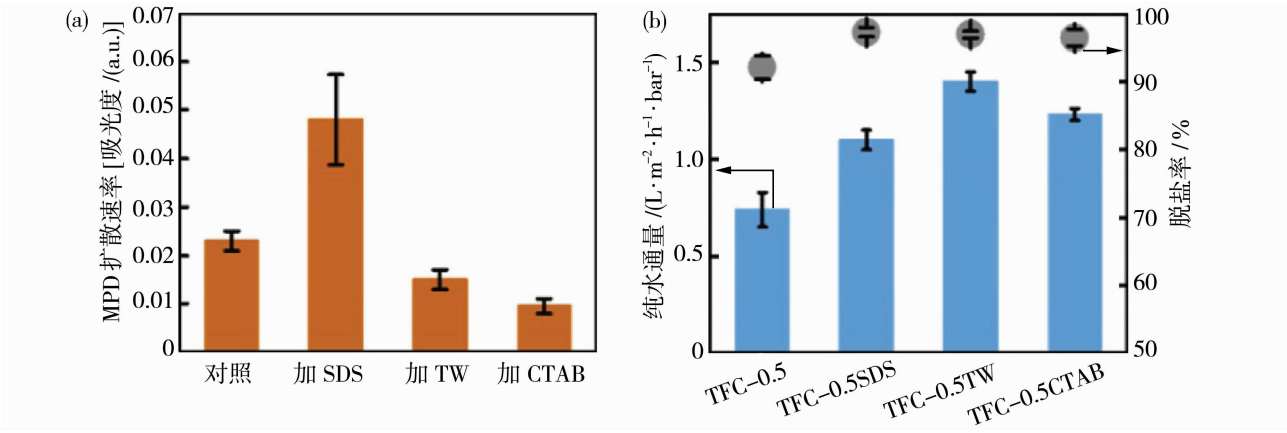


图 4　不同处理后胺单体的扩散速率（a）；不同处理后所制备膜的分离性能[41]（b）

Fig. 4　Diffusion rate of amine monomers after different treatments (a); separation performance of membranes prepared with different treatments[41] (b)

进一步发现，上述三种表面活性剂均可以扩大聚酰胺层截面处出现的纳米空隙（纳米气泡），这一现象与膜渗透性的增强呈现良好的一致性，基于此，他们对表面活性剂的作用机理提供了另一种解释：聚酰胺层的纳米气泡结构是通过聚合界面逸出气体被捕捉而形成的，然而，一些气泡可能由于内部存在的拉普拉斯压力再次溶解或破裂，或者通过基底孔洞逸出，这会抑制脊谷结构的形成，而表面活性剂通常用于加强气泡的稳定性，可有效稳定反应界面处的纳米气泡[42-45]，有助于在聚酰胺层形成更显著的纳米空隙，从而提高膜片的分离性能（如图 5 所示）。该机制在 Qiu 等[46]的研究中得到验证：采用十二烷基苯磺酸钠（SDBS）降低界面张力，并辅以超声/加压引入外源纳米气泡，成功获得高比表面积、深褶皱形貌的聚酰胺层。进一步地，Tian 等[47]将表面活性剂与低温调控相协同以增强纳米气泡稳定性。

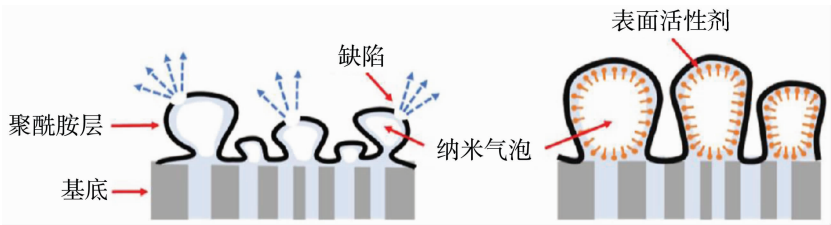


图 5　表面活性剂作用机理示意图[42]

Fig. 5　Schematic of action mechanism of surfactant[42]

2.3　纳米气泡调控对膜结构整体性的影响

大量研究[48-51]证实，聚酰胺层中由纳米空隙诱导形成的脊谷结构与分离性能存在明确的正相关关系，然而大多数研究似乎更多地关注纳米气泡对纳米空隙的调节，而忽视了它们对聚酰胺层整体结构影响机制的研究。此外，RO 膜透水性的优化不仅取决于内部纳米空隙，还与聚酰胺层的厚度密切相关[23,52]。纳米空隙尺寸的变化通常会导致聚酰胺层厚度的变化[15]，空隙的形成阻碍了致密聚酰胺层的进一步生长，并延长了水相单体的扩散与传输路径，从而促进了膜厚度的增加。因此，聚酰胺 RO 膜的结构设计中出现了一个关键问题：在努力扩大纳米空隙以提高水的传输路径和速率的同时，可能有必要接受由聚酰胺层厚度增加引起的通量降低。Pu 等[53]采用自由界面聚合策略，引入 H_2、CO_2 和 O_2 纳米气泡，通过系统性实验调控膜的背面孔隙、内部纳米空隙及表面形貌，研究纳米气泡如何影响界面稳定性和聚合路径，调控 PA 层的纳米空隙尺寸与层厚之

间的耦合关系。他们发现,纳米气泡在聚合过程中不仅提供了结构模板,而且其尺寸演化受到奥氏熟化(Ostwald ripening)机制主导:小尺寸气泡因内部压力较大而向大气泡扩散[54-55],从而导致气泡尺寸增大,影响空隙结构和膜层厚度(图 6)。除此之外,他们提出一种创新性的"火山模型"(即水通量随着纳米空隙尺寸和聚酰胺层厚度的增加先上升后下降),构建了"纳米空隙尺寸比"模型(空隙高度/聚酰胺厚度),并发现膜的水通量与该比例呈正相关,为构建高性能 PA 膜提供了结构设计的新思路。

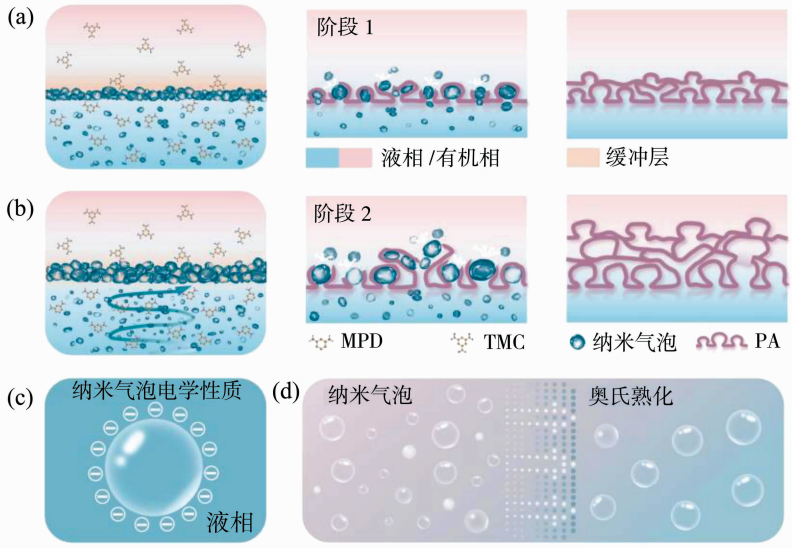


图 6　H_2-0.05%(体积分数)(a)和 H_2-0.1%(体积分数)(b)膜聚酰胺层形成机理示意图;纳米气泡静电排斥模型(c);纳米气泡奥氏熟化示意图[53](d)

Fig. 6　Schematic diagrams of PA layer formation mechanisms for H_2-0.05% (volume fraction) (a) and H_2-0.1% (volume fraction) (b) membranes; electrostatic repulsion model of nanobubbles (c); schematic of Ostwald ripening of nanobubbles[53] (d)

3　结论

纳米气泡作为界面聚合过程中的关键结构诱导因子,已在近年来聚酰胺膜材料的结构调控中展现出重要价值。通过气泡的局部释放、稳定存在及界面迁移等一系列微观机制,纳米气泡在聚合界面诱导形成了高粗糙度与多级纳米空隙协同存在的膜面结构,从而显著提高了膜的水通量与溶质截留性能。在实际调控策略上,研究者通过引入反应热强化机制、添加可释放气体的化学前驱体、施加外部扰动(如超声、压力)以及辅以表面活性剂增强气泡稳定性等手段,实现了对纳米气泡生成、保留和分布的精准调控,为膜材料的结构优化提供了多样路径。然而,当前仍面临一个关键挑战,即如何在促进纳米空隙结构形成的同时,抑制纳米空隙带来的聚酰胺层厚度过度增长所导致的渗透性能衰减。此外,关于纳米气泡(或其诱导形成的纳米孔隙)对聚酰胺层微观结构参数(如交联度、表面电荷分布、形貌均一性及界面能状态)更深层影响的研究仍较为稀缺,尚缺乏系统理论支持。未来研究应聚焦于纳米气泡行为的可控演化过程,结合多物理场耦合模拟与原位表征技术开展深入研究,从反应动力学维度阐明其在界面聚合中的作用机制。同时,还需关注其对膜长期运行稳定性、抗污染性以及尺度放大适应性的影响,进一步为构建结构精控、性能优异且具有工程可实施性的下一代膜材料提供理论基础与技术支撑。

参考文献:

[1] 梁　恒, 李圭白. 饮用水净化工艺的代际认知与融合[J]. 给水排水, 2021, 57(1): 1-3.

[2] Lin D C, Bai L M, Xu D L, *et al*. Effects of oxidation on humic-acid-enhanced gypsum scaling in different nanofiltration phases: Performance, mechanisms and prediction by differential logtransformed absorbance spectroscopy[J]. Water Res, 2021, 195: 116989.

[3] Xu D L, Zheng J F, Zhang X, *et al*. Mechanistic insights of a thermoresponsive interface for fouling

control of thin-film composite nanofiltration membranes [J]. Environ Sci Technol, 2022, 56(3): 1927.
[4] 丁 晶, 关淑妍, 赵庆良, 等. 垃圾渗滤液膜滤浓缩液处理技术研究与应用进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2021, 53(11): 1-13.
[5] Xu D L, Zhu X W, Luo X S, *et al*. MXene nanosheet templated nanofiltration membranes toward ultrahigh water transport[J]. Environ Sci Technol, 2021, 55(2): 1270.
[6] Louie J S, Pinnau I, Reinhard M. Effect of surface coating process condition on the water permeation and salt rejection properties of composite polyamide reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 2011, 367(1/2): 249-255.
[7] Zverina L, Koch M, Andersen M F, *et al*. Controlled pore collapse to Increase solute rejection of modified pes membranes[J]. J Membr Sci, 2020, 595: 117515.
[8] Foudas A W, Kosheleva R I, Favvas E P, *et al*. Fundamentals and applications of nanobubbles: A review[J]. Chem Eng Res Des, 2023, 189: 64-86.
[9] Alheshibri M, Baroot A A, Shui L, *et al*. Nanobubbles and nanoparticles[J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2021, 55: 101470.
[10] Tan B H, An H, Ohl C D. Stability of surface and bulk nanobubbles[J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2021, 53: 101428.
[11] Parker J L, Claesson P M, Attard P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces[J]. J Phys Chem, 1994, 98(34): 8468-8480.
[12] Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y, *et al*. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy [J]. J Vac Sci Technol B, 2000, 18(5): 2573-2575.
[13] Ishida N, Inoue T, Miyahara M, *et al*. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy[J]. Langmuir, 2000, 16(16): 6377-6380.
[14] Peng L E, Yao Z, Liu X, *et al*. Tailoring polyamide rejection layer with aqueous carbonate chemistry for enhanced membrane separation: Mechanistic insights, chemistry-structure-property relationship, and environmental implications[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(16): 9764-9770.
[15] Peng L E, Jiang Y, Wen L, *et al*. Does interfacial vaporization of organic solvent affect the structure and separation properties of polyamide RO membranes? [J]. J Membr Sci, 2021, 625: 119173.
[16] Kłosowski M M, Mcgilvery C M, Li Y, *et al*. Micro- to nano-scale characterisation of polyamide structures of the SW30HR RO membrane using advanced electron microscopy and stain tracers[J]. J Membr Sci, 2016, 520: 465-476.
[17] Kong C, Kanezashi M, Yamomoto T, *et al*. Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination [J]. J Membr Sci, 2010, 362(1/2): 76-80.
[18] Freger V. Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization[J]. Langmuir, 2003, 19(11): 4791-4797.
[19] Lau W J, Ismail A F, Misdan N, *et al*. A recent progress in thin film composite membrane: A review [J]. Desalination, 2012, 287: 190-199.
[20] Lin L, Lopez R, Ramon G Z, *et al*. Investigating the void structure of the polyamide active layers of thin-film composite membranes[J]. J Membr Sci, 2016, 497: 365-376.
[21] Ma X H, Yao Z K, Yang Z, *et al*. Nanofoaming of polyamide desalination membranes to tune permeability and selectivity[J]. Environ Sci Technol Lett, 2018 (5): 123-130.
[22] Ghosh A K, Hoek E M V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes[J]. J Membr Sci, 2009, 336(1/2): 140-148.
[23] Jiang Z, Karan S, Livingston A G. Water transport through ultrathin polyamide nanofilms used for reverse osmosis[J]. Adv Mater, 2018, 30(15): 1705973.
[24] Song X, Gan B, Yang Z, *et al*. Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes[J]. J Membr Sci, 2019, 582: 342-349.
[25] Li D, Liu W, Wang X, *et al*. Nodular networks in hydrated polyamide desalination membranes enhance water transport [J]. Sci Adv, 2025, 11(18): eadt3324.
[26] Peng L E, Gan Q, Yang Z, *et al*. Deciphering the role of amine concentration on polyamide formation toward enhanced RO performance[J]. ACS EST Eng, 2022, 2(5): 903-912.
[27] Xu J, Yan H, Zhang Y, *et al*. The morphology of fully-aromatic polyamide separation layer and its relationship with separation performance of Tfc membranes[J]. J Membr Sci, 2017, 541: 174-188.
[28] Wang Y, Xu H, Ding M, *et al*. MXene-regulation

polyamide membrane featuring with bubble-like nodule for efficient dye/salt separation and antifouling performance[J]. RSC Adv, 2022, 12(17): 10267-10279.

[29] Wang L A, He H, Gan Q M, *et al*. Polar solvent-induced spontaneous nanofoaming for synthesizing ultra-high-performance polyamide nanofiltration membranes[J]. Nano Lett, 2024(24): 7373-7380.

[30] Chen J, Pei H, Zou Y, *et al*. Dissecting the impacts of nanobubbles and heat generated in polymerization on polyamide nanofiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2024, 699: 122646.

[31] Long L, Guo H, Zhang L, *et al*. Engraving polyamide layers by in situ self-etchable $CaCO_3$ nanoparticles enhances separation properties and antifouling performance of reverse osmosis membranes [J]. Environ Sci Technol, 2024, 58(14): 6435-6443.

[32] Gan Q, Peng L E, Guo H, *et al*. Cosolvent-assisted interfacial polymerization toward regulating the morphology and performance of polyamide reverse osmosis membranes: Increased *m*-phenylenediamine solubility or enhanced interfacial vaporization? [J]. Environ Sci Technol, 2022, 56(14): 10308-10316.

[33] Zhao G J, Li L L, Guo H Q, *et al*. Polyamide nanofilms through a non-isothermal-controlled interfacial polymerization[J]. Adv Funct Mater, 2024 (34): 2313026.

[34] Li Y, Pan G Y, Wang J, *et al*. Tailoring the polyamide active layer of thin-film composite forward osmosis membranes with combined cosolvents during interfacial polymerization [J]. Ind Eng Chem Res, 2020,59: 8230-8242.

[35] Cui Y, Liu X Y, Chung T S. Ultrathin polyamide membranes fabricated from free-standing interfacial polymerization: Synthesis, modifications, and post-treatment[J]. Ind Eng Chem Res, 2017,56(2): 513-523.

[36] Klaysom C, Hermans S, Gahlaut A, *et al*. Polyamide/polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation [J]. J Membr Sci, 2013,445: 25-33.

[37] Cui Y, Liu X Y, Chung T S. Enhanced osmotic energy generation from salinity gradients by modifying thin film composite membranes [J]. Chem Eng J, 2014,242(8): 195-203.

[38] Mansourpanah Y, Alizadeh K, Madaeni S S, *et al*. Using different surfactants for changing the properties of poly(piperazineamide) TFC nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2011,271(1/2/3): 169-177.

[39] Sarkar P, Modak S, Karan S. Ultraselective and highly permeable polyamide nanofilms for ionic and molecular nanofiltration[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2007054.

[40] Liang Y, Zhu Y, Liu C, *et al*. Polyamide nanofiltration membrane with highly uniform sub-nanometre pores for sub-1 Å precision separation[J]. Nat Commun, 2020,11(1): 2015.

[41] Gan Q M, Peng L E, Yang Z, *et al*. Demystifying the role of surfactant in tailoring polyamide morphology for enhanced reverse osmosis performance: Mechanistic insights and environmental implications [J]. Environ Sci Technol, 2023,57(4): 1819-1827.

[42] WuY, Fang S, Zhang K, *et al*. Stability mechanism of nitrogen foam in porous media with silica nanoparticles modified by cationic surfactants[J]. Langmuir, 2018, 34(27): 8015-8023.

[43] Zhang X H, Maeda N, Craig V S. Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions[J]. Langmuir, 2006,22(11): 5025-5035.

[44] Oeffinger B E, Wheatley M A. Development and characterization of a nano-scale contrast agent [J]. Ultrasonics, 2004,42(1/9): 343-347.

[45] Bae Y, Kang S, Kim B H, *et al*. Nanobubble dynamics in aqueous surfactant solutions studied by liquid-phase transmission electron microscopy [J]. Engineering, 2021,7(5): 630-635.

[46] Qiu Z, Han H, Wang T, *et al*. Nanofoaming by surfactant tunes morphology and performance of polyamide nanofiltration membrane[J]. Desalination, 2023, 552: 116457.

[47] Tian Y, Qiu Z, Dai R, *et al*. Tailoring morphology and performance of polyamide nanofiltration membrane via nanobubble dissolution regulation[J]. Chin Chem Lett, 2025: 111251.

[48] Jimenez-Solomon M F, Song Q L, Jelfs K E, *et al*. Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization [J]. Nat Mater, 2016, 15 (7): 760-767.

[49] Park H B, Kamcev J, Robeson L M, *et al*. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity [J]. Science,

2017,356(6343): 1138-1148.
[50] Al-Jeshi S, Neville A. An investigation into the relationship between flux and roughness on RO membranes using scanning probe microscopy [J]. Desalination, 2006,189(1/2/3): 221-228.
[51] Hirose M, Minamizaki Y, Kamiyama Y. The relationship between polymer molecular structure of RO membrane skin layers and their RO performances [J]. J Membr Sci, 1997,123(2): 151-156.
[52] Jiang C, Zhang L, Li P, *et al*. Ultrathin film composite membranes fabricated by novel in situ free interfacial polymerization for desalination [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(22): 25304-25315.
[53] Pu H, Xue H, Wang X, *et al*. Regulation of polyamide reverse osmosis membrane structure by nanobubbles: Unraveling the mystery of structure-property relationships [J]. Desalination, 2025: 118681.
[54] Stevenson P. Inter-bubble gas diffusion in liquid foam [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2010, 15(5): 374-381.
[55] Huang Z, Su M, Yang Q, *et al*. A general patterning approach by manipulating the evolution of two-dimensional liquid foams[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 14110.

Advances in the role of nanobubbles in polyamide membrane fabrication

ZHAO Lianrui[1], *XU Haoyang*[1], *WU Kunpeng*[1], *KANG Yan*[1], *WU Zongce*[1], *LI Ying*[2]
(1. Vontron Technology Company Limited, Guiyang 550014, China;
2. Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518118, China)

Abstract: Nanobubbles have attracted increasing attention in recent years due to their unique physicochemical properties, particularly in the fabrication of reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes. This review systematically summarizes the role of nanobubbles in the formation of ridge-and-valley structures on the surface of polyamide membranes. The formation mechanisms, directional construction method and stabilization strategies of nanobubbles during interfacial polymerization are comprehensively discussed. Additionally, the effects of surfactants, solvent regulation, and non-isothermal interfacial conditions on nanobubble stability are analyzed. The coupling relationship between nanovoid size and membrane layer thickness, as well as their combined impact on membrane performance, is also examined.

Key words: nanobubbles; polyamide membrane; interfacial polymerization; ridge-and-valley structure

(上接第 206 页)

While nanofiltration and electrodialysis demonstrate excellent separation effects in key aspects such as salt separation and concentration, challenges such as the trade-off between permeability and selectivity, long-term stability, and high operational costs remain unresolved. Large-scale application remains a serious challenge. Future research needs to focus on the optimization of membrane material structures and the development of new processes. Ion membranes with dual functions of "ion sieving" and ion exchange are of significant research value. Breaking through the bottleneck of separating and purifying complex solutions composed of multiple ions as soon as possible is crucial to promoting the efficient extraction and recycling of lithium resources.

Key words: membrane separation; ion sieve; lithium extraction; Li^+/Mg^{2+} separation