纳滤膜性能评测方法标准化及其构效关系分析

陈紫阳[1]，肖诗雨[1]，刘 媛[1]，戚富举[1]，娄 雨[1]，鲁咏琪[1]，
张 昊[1]，刘国才[2]，李 峰[2]，倪凯阔[2]，万印华[1]，罗建泉[1*]

（1. 生物药制备与递送全国重点实验室，中国科学院过程工程研究所，北京 100190；
2. 河北源清环保科技有限公司，石家庄 051430）

摘要： 纳滤膜因其高效分离与低能耗优势，在特种分离领域应用广泛，但现有性能评测方法差异较大，导致数据一致性不足，且结构-性能关系机制仍不明确，限制了其优化设计与应用拓展。本研究建立了一套标准化的纳滤膜性能评测方法，并据此系统分析十三种商业薄层复合纳滤膜的结构特性与分离性能的关系。统一化的测试流程使性能数据具有更高的可比性，为深入探讨构效关系提供可靠基础。基于本研究测试的13种商业纳滤膜结果，发现切割分子量＞300 Da的膜孔径分布较宽，无机盐截留率差异大且抗污染性较差；切割分子量＜200 Da的膜孔径分布较窄，二价盐截留率接近，但高粗糙度会削弱抗污染性。高亲水性有助于提升渗透性和抗污染性，但可能会降低耐碱性和耐溶剂性。研究证实，孔径分布与交联度是决定分离性能的核心因素，而表面化学性质与粗糙度显著影响抗污染性与稳定性。本研究提出的标准化测试方法不仅为纳滤膜的可比性评价与优化设计提供了数据支撑，也为借助深度学习解析复杂构效关系奠定了基础。

关键词： 薄层复合膜；评测标准化；构效关系；孔径分布
中图分类号： TQ028 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2026)01-0106-14
doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.011

膜分离技术因低能耗、低排放和操作简便，正逐渐取代蒸馏、吸附和萃取等传统分离工艺。作为介于超滤和反渗透之间的技术[1]，纳滤能够在无需相变的条件下高效截留二价盐、染料及有机小分子[2-4]，并保持较低操作压力和较高通量，广泛应用于饮用水净化[5-6]、食品加工[7]和医药分离[8-9]等领域，为可持续工业发展提供了重要支持。纳滤膜性能通常通过截留率、通量、切割分子量（MWCO）、孔径及表面电荷等参数评估[10]，并借助扫描电子显微镜（SEM）、X射线光电子能谱（XPS）等技术进行结构表征[11]，为构效关系研究提供基础。

近年来，大量研究揭示了纳滤膜孔结构、表面形貌、亲水性及荷电性对水通量、分离选择性和抗污染性能的影响。Jin等[12]通过在聚醚砜（PES）基材中引入多孔二维纳米片构建夹层结构，提高了膜孔隙率并提供额外水传输通道，从而显著提升水通量。Chu等[13]则构建三种不同凸起的膜面结构，发现凸起越大有效膜面积越高，水通量亦随之增加。Zhu等[14]通过调控孔径与荷电性揭示了尺寸差异分离由孔径主导、电荷差异分离由荷电主导，二者结合可

收稿日期：2025-08-15；修改稿收到日期：2025-10-17
基金项目：国家自然科学基金面上项目（22278406）
第一作者简介：陈紫阳（2002-），男，安徽阜阳人，硕士研究生，主要研究方向为AI驱动生物分离膜材料开发. *通讯作者，E-mail：jqluo@ipe.ac.cn
引用本文：陈紫阳，肖诗雨，刘 媛，等. 纳滤膜性能评测方法标准化及其构效关系分析[J]. 膜科学与技术，2026，46(1)：106-119.
Citation：Chen Z Y，Xiao S Y，Liu Y，*et al*. Standardization of nanofiltration membrane performance evaluation and analysis of structure-performance relationships[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2026，46(1)：106-119.

实现离子种类的选择性截留。Liu 等[15]指出孔径分布窄、电荷适中、表面光滑且亲水的膜具有更优抗污染性。此外,Lu 等[16]借助机器学习(ML)识别出膜孔径主导一价/二价阴离子选择性,荷电性则主导一价/二价阳离子选择性。

尽管如此,纳滤膜构效关系研究仍存在分歧与空白。例如,Roth 等[17]发现溶液中氯离子会吸附到聚酰胺上,从而增加其负电荷,而一价阳离子由于其吸附到膜内或屏蔽膜表面羧基,能够不同程度地中和膜的负电荷。Guo 等[18]的研究却发现高价阳离子更容易吸附在膜表面从而决定膜的道南效应。Liu 等[19]发现反离子竞争脱水效应可提高荷负电纳滤膜对镁锂的分离选择性,这种效应比传统的共离子竞争效应更显著。此外,针对有机溶剂稳定性,相关研究虽已开发多种耐溶剂纳滤膜,却鲜有系统探讨其结构特性影响机制[20-22]。这些分歧与不足表明,对膜结构-性能关系的理解仍需深化,以推动膜设计的优化与应用拓展。

更全面深入地研究纳滤膜构效关系,需要依赖大量可比较的数据支撑。然而,目前报道的大多数研究在测试方法和流程上缺乏一致性,导致实验结果难以直接比较[23]。例如,截留率测试中使用的溶质浓度、压力条件以及膜预处理方式各异,通量的测量标准也不尽相同。这种不一致性不仅限制了研究成果的共享和验证,还给未来利用人工智能(AI)工具进行数据分析和性能优化带来了障碍。AI 工具在模式识别和预测优化方面具有巨大潜力,但其有效应用程度依赖于高质量、标准化的数据集[24],而当前数据的非标准化特性显著削弱了 AI 在纳滤膜开发研究中的作用。因此,统一检测方法和流程获取标准化数据的问题亟待解决。

本研究旨在提出一套标准化的纳滤膜性能检测方法和流程,以供研究者参考和应用。通过建立统一的测试标准,期望生成高质量、可比性强的数据集,为纳滤膜的性能评测提供可靠依据。同时,本研究将对获得的标准化数据进行深入分析,进一步揭示纳滤膜的构效关系,阐明膜结构设计与分离性能之间的内在联系,旨在为纳滤膜的选型和新型膜材料的研发提供科学指导,助力纳滤膜技术的产业化应用和智能化发展。

1　材料与方法

1.1　材料和仪器

本研究选用的十三款市售纳滤膜均为薄层复合膜(TFC),其 MWCO 范围为 100～2 000 Da,除 M-L1 和 M-L2 膜未给出具体材料外(膜代号见 2.1),分离层材料均为聚酰胺。

使用错流过滤装置(SF-SB,赛菲,中国)测定膜的纯水渗透系数以及盐截留率,通过冷场发射扫描电子显微镜(S-4800,Hitachi,日本)在 10 kV 的加速电压下观察膜的表面形态和厚度,使用光学接触角测试仪(OCA20,Dataphysics,德国)测定膜表面亲水性,pH 计(S220,Mettler Toledo,瑞士)用于测定溶液 pH 值,Zeta 电位分析仪(Surpass,Anto paar,奥地利)用于分析膜表面荷电性,膜的孔径分布通过中性分子探针[如甘油、D-(+)-木糖、葡萄糖和蔗糖,购自国药化学试剂有限公司(中国),分析纯]评价,利用高效液相色谱(HPLC,1100 series,安捷伦,美国)测定透过液和截留液的中性溶质浓度,电导率仪(S230,梅特勒,中国)用于测定溶液中盐浓度。其中错流过滤装置有效膜面积为 7 cm^2,最大操作压力为 0.8 MPa,结构示意如图 1 所示。

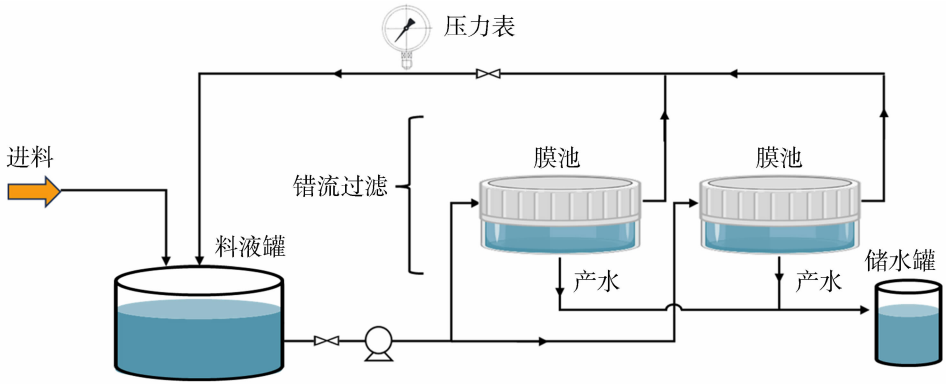


图 1　错流过滤装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of crossflow filtration device

1.2 测试方法

为深入研究纳滤膜的构效关系，并提供更多可比较的实验数据支撑，本研究根据目前多数研究测试方法与流程，对相关性能指标及测试流程进行标准化，表1总结了不同性能指标及测试条件。每个实验重复三次及以上，结果用平均值表示。在95%置信水平下，使用Duncan检验的单向方差分析来确定统计学上的显著差异（$p<0.05$）。

表1 纳滤膜各项性能指标及标准化测试流程

Table 1 Performance indicators and standardized testing procedures for nanofiltration membranes

性能指标	单位	测试流程
纯水渗透系数	L/(m²·h·MPa)	使用纯水在0.6 MPa预压纳滤膜30 min，然后分别在0.5和0.3 MPa下测定纯水通量，计算公式如下：$J_0=V/At$ (1) 式中：V为透过液体积，L；A代表有效膜面积，m²；t代表过滤时间，h。以压力(MPa)为横坐标，水通量为纵坐标，过零点斜率为纯水渗透系数
切割分子量(MWCO)	Da	纯水预压后，以1.000 g/L的甘油(92 Da)、D-(+)-木糖(150 Da)、葡萄糖(180 Da)、蔗糖(342 Da)、棉子糖(504 Da)、PEG600(600 Da)、葡聚糖1000(1 000 Da)和葡聚糖2000(2 000 Da)为分子探针。设置错流速度为50 L/h，压力为0.5 MPa，全循环稳定30 min后开始测定，分别取2 mL原料液和透过液，使用HPLC测定截留液及透过液中溶质含量，并计算截留率。绘制溶质截留率与分子量的曲线，截留率为90.00%时对应的分子量即为该膜的MWCO
膜孔径测试	—	膜的孔径及孔径分布通过五种中性分子探针进行测定，并采用概率密度函数公式计算(式2)。在计算过程中，忽略了溶质分子与膜孔之间的空间位阻和流体动力学作用，以简化模型并分析膜的孔径特性。该法通常假设孔径服从对数正态分布，由平均孔径(μ_p)和几何标准差(σ_p)表征，其中σ_p即孔径分布系数，用于衡量分布的均一性。$\frac{dR(d_p)}{dd_p}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,d_p\ln\sigma_p}\exp\left[-\frac{(\ln d_p-\ln\mu_p)^2}{2(\ln\sigma_p)^2}\right]$ (2) 式中：d_p代表溶质的斯托克斯直径，nm；σ_p为几何标准差，是溶质截留率分别为84.13%和50.00%时对应的溶质直径的比值；μ_p为膜的平均有效孔径，nm，即溶质截留率为50.00%时对应的溶质直径)
盐截留率	%	使用1.000 g/L的$MgCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4和NaCl料液，测定其截留率(压力0.5 MPa，错流速度50 L/h)。排出死体积纯水后，待全循环透过液电导率稳定后，分别取3 mL透过液和截留液，使用电导率仪测定其浓度，并按下式计算截留率：$R=(1-C_p/C_f)\times100\%$ (3) 式中：C_p为透过液质量浓度，mg/L；C_f为料液质量浓度，mg/L
抗污染性	%	测定初始纯水通量J_0后，料液采用浓度为0.400 g/L的BSA溶液，进行错流全循环运行，在0.5 MPa下运行60 min后，计算料液通量J_p，然后将系统用纯水冲洗干净后，再次测定纯水通量J_R。采用通量恢复率(FRR)、通量下降率(FDR)、可逆污染率(R_r)和不可逆污染率(R_{ir})来评价耐酸膜的抗污染性能，计算公式分别如下：$FRR=(J_R/J_0)\times100\%$ (4) $FDR=(1-J_P/J_0)\times100\%$ (5) $R_r=[(J_R-J_P)/J_0]\times100\%=FDR-R_{ir}$ (6) $R_{ir}=[(J_0-J_R)/J_0]\times100\%=1-FRR$ (7)
Zeta电位	—	测试时以1 mmol/L的KCl溶液作为电解质溶液，通过仪器自动滴定0.25 mol/L HCl或KOH溶液来调整溶液的pH，每个pH下的电位平行测试四次，取平均值作为最终结果
水接触角	°	测试时将2 μL纯水通过仪器的针管滴在膜表面，录像记录1 min内接触角变化，取30 s时的值作为膜表面的接触角。每张膜至少测试五个不同位置的接触角，最后取平均值作为膜的接触角

（续表 1）

性能指标	单位	测试流程
表面形貌/横截面形貌	—	测试样品在真空条件下喷涂铂 60 s(20 mV),根据样品状态选择相应放大倍数观察;断面样品在液氮中进行淬断处理后选择相应放大倍数观察
耐酸性	%	先测定膜初始纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率,随后在室温下将膜浸泡于 5%(质量分数)H_2SO_4 溶液中 10 h 以模拟酸性环境。浸泡后,用纯水清洗并储存膜 12 h,再次测定纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率(测试参数保持一致)。耐酸性为处理前后膜纯水透过系数变化率/截留率变化率
耐碱性	%	先测定膜初始纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率,随后在室温下将膜浸泡于 5%(质量分数)NaOH 溶液中 10 h 以模拟碱性环境。浸泡后,用纯水清洗并储存膜 12 h,再次测定纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率(测试参数保持一致)。耐碱性为处理前后膜纯水透过系数变化率/截留率变化率
耐有机溶剂性	%	先测定膜初始纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率,随后在室温下将膜浸泡于 50%(质量分数)乙醇溶液中 10 h 以模拟有机溶剂环境。浸泡后,用纯水彻底清洗后,再次测定纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率(测试参数保持一致)。耐有机溶剂性为处理前后膜纯水透过系数变化率/截留率变化率
耐温性	%	先测定膜初始纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率,随后将膜置于 80 ℃恒温水浴中浸泡 1 h。随后在常温纯水中冷却 5 min 以稳定膜性能,再次测定纯水透过系数和 $MgSO_4$ 截留率(测试参数保持一致)。耐温性为处理前后膜纯水透过系数变化率/截留率变化率

注:可根据实际情况对测试参数进行适当调整,也可采用相关国家/行业标准中的测试参数。

2　结果与讨论

2.1　膜 MWCO 与孔径分布

为了更好地理解膜构效关系,将十三种商品 TFC 纳滤膜按照 MWCO 大小分为两类:一类 MWCO大于 300 Da(记:M-L1～M-L5),另一类则小于 200 Da(记:M-T1～M-T8)。如图 2(a)、2(b)所示,MWCO 较大的纳滤膜截留率曲线并不规范,比如 M-L5,其对不同分子量的有机物截留率都较高,但是都未显著超过 90%,说明其平均孔径较小,但存在少量大孔。当溶质分子量大于 MWCO 时,这类纳滤膜对其截留率也要低于预期,这表明界面聚合制备孔径较大的纳滤膜时,由于自抑制性发挥不足,导致膜的孔径分布不均。而对于 MWCO 小于 200 Da 的纳滤膜,截留率曲线较为陡峭,表明其孔径分布更窄。目前,市场上以 MWCO 在 100～200 Da 的纳滤膜为主流,可归因于其窄孔径分布更适合高选择性分离应用。

借助中性分子探针评估了十三种纳滤膜的孔径分布。如图 2(c)、2(d),MWCO 较大的膜孔径分布相比于 MWCO 较小的膜更为分散,孔径较大,表明其结构更加疏松。值得注意的是,具有较小和较大平均孔径的纳滤膜的孔径分布较宽,这表明要制备特别致密或者疏松的纳滤膜难度较大,制备孔径为 0.4～0.6 nm 的纳滤膜较为容易,这是由界面聚合自抑制特性以及所使用单体尺寸和反应活性所决定的。

2.2　膜表面电位和亲水性

除了膜孔径,膜表面电荷也显著影响纳滤膜的截留性能。本研究通过 Zeta 电位测定(图 3),发现孔径较为疏松的纳滤膜的等电点(IEP)更低,这是因为孔径较大的纳滤膜交联度较低,残余的酰氯水解为羧基(—COOH),因此带更多负电荷,IEP 较低;孔径较小的纳滤膜具有较高的交联度,所以表面羧基等负电荷基团数量较少,使得 IEP 偏高,其中 M-T5 具有较低的 IEP 可能是因为其表面有亲水荷负电涂层[图 4(b)],如聚乙烯醇。

同时,膜表面亲水性会显著影响其水渗透性和抗污染性,如图 4 所示,不同纳滤膜的亲水性整体上未呈现出明确的规律性。这表明纳滤膜的亲疏水性能并非主要由膜孔径大小所决定,而是更显著地受到膜表面理化性质(如表面化学组成、粗糙度以及表面能等因素)的综合影响。

2.3　膜表面形貌和分离层厚度

除了亲水性,膜表面形貌和分离层厚度也会影响水渗透性和抗污染性,并且膜表面形貌会显著影

响其亲水性。如图 5 和图 6 所示，大孔径纳滤膜 M-L1、M-L2、M-L5 以及小孔径 M-T1、M-T4、M-T8接触角相对较大(图 4)，同时表面更为粗糙，表明尽管这些膜总体上仍为亲水膜(接触角＜90°)，但粗糙度增加在同类膜中并未强化其亲水性，可能与表面化学基团分布不均或局部气-固混合润湿状态有关[25]，从而导致表观接触角反而较大，表现出较弱的亲水性与抗污染性。文献报道粗糙的膜表面会增加膜的比表面积，也可能会提高膜的渗透性[26]。同时，结合图 2(c)、2(d)的结果可知，膜的疏松程度并不会对膜表面形貌产生显著影响，膜表面形貌更多地与制膜工艺有关。

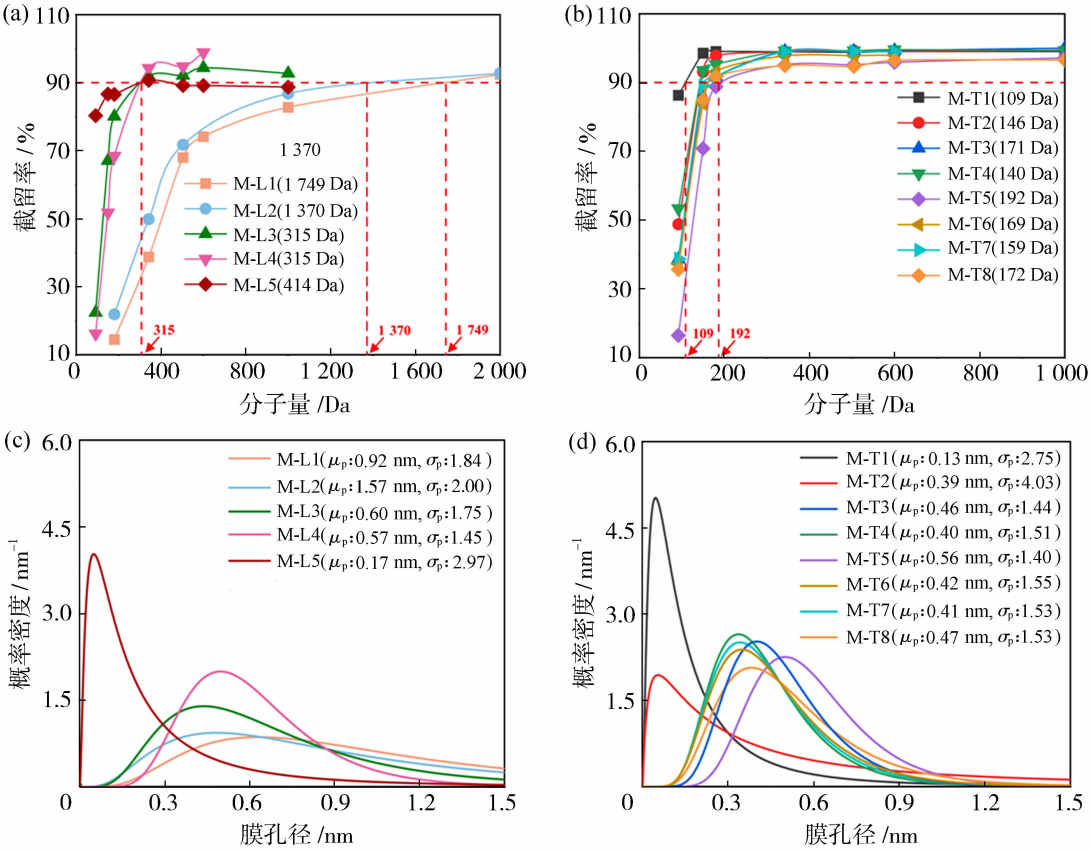


图 2　MWCO＞300 Da[(a)、(c)]和 MWCO＜200 Da[(b)、(d)]的纳滤膜截留率曲线及孔径分布曲线

Fig. 2　Rejection rate curves and pore size distribution curves for nanofiltration membranes with MWCO＞300 Da [(a), (c)] and MWCO＜200 Da [(b), (d)]

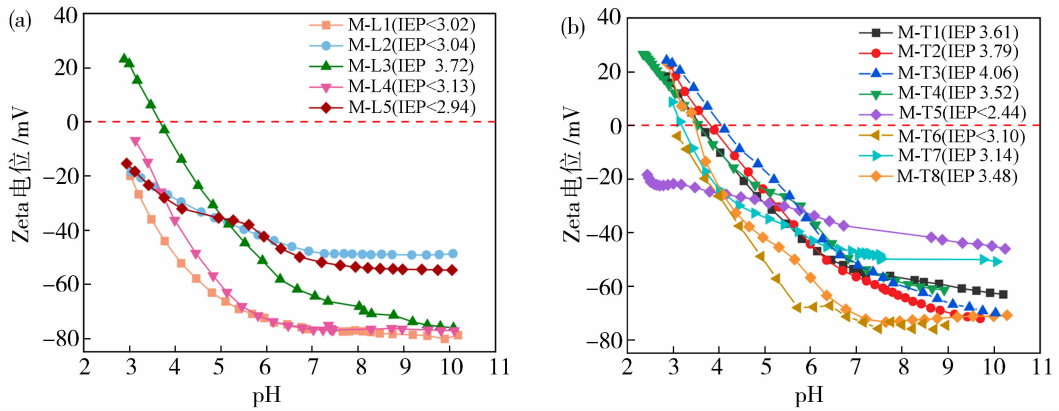


图 3　MWCO＞300 Da(a) 和 MWCO＜200 Da(b)的纳滤膜在不同 pH 下的 Zeta 电位

Fig. 3　Zeta potential of nanofiltration membranes with MWCO＞300 Da (a) and MWCO＜200 Da (b) at different pH

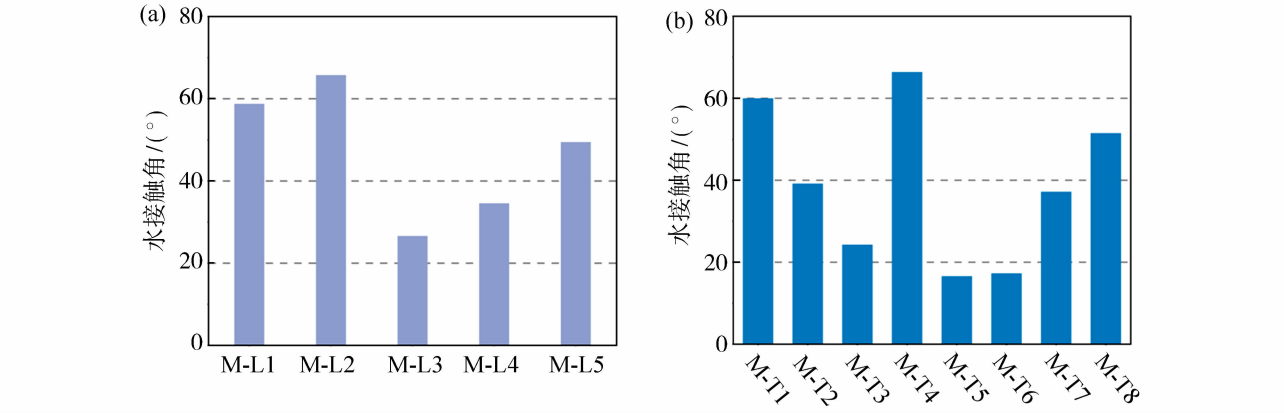


图 4　MWCO>300 Da(a) 和 MWCO<200 Da(b)的纳滤膜表面水接触角

Fig. 4　Water contact angle of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da (a) and MWCO<200 Da (b)

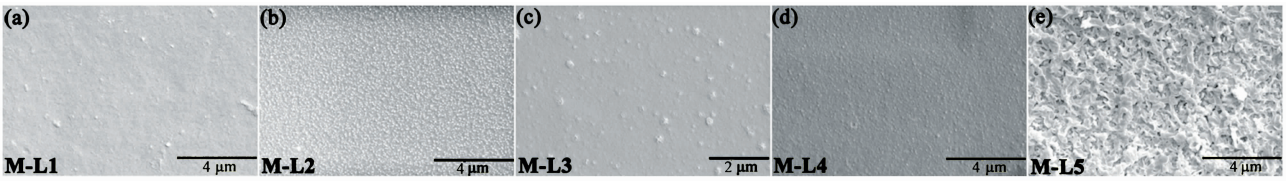


图 5　MWCO>300 Da 的纳滤膜表面形貌

Fig. 5　Surface SEM of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da

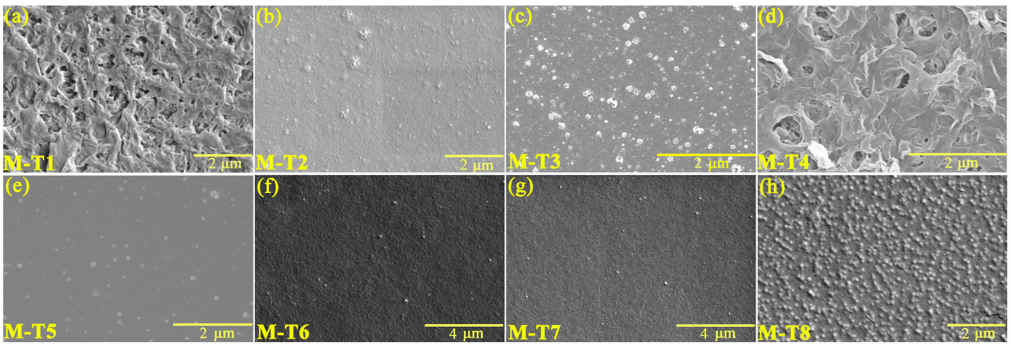


图 6　MWCO<200 Da 的纳滤膜表面形貌

Fig. 6　Surface SEM of nanofiltration membranes with MWCO<200 Da

通过观测膜截面形貌并对膜分离层的厚度进行计算(通过在分离层多处位置进行厚度测量,最终将其均值作为分离层厚度值)(图 7～图 9),可以看出孔径较大与孔径较小的纳滤膜在分离层厚度上并未表现出显著差异,膜孔径大小与纳滤膜厚度没有明显关联,表明孔径大小主要取决于交联度而非膜厚度。M-L5 和 M-T2 等膜显示出更高的厚度值,但这并未带来更均匀的孔径分布。相反,较厚的膜对溶质截留更多依赖于膜内弯曲流道的阻力,而非均匀的孔径结构。尽管增加分离层厚可以缩小有效孔径,但会使得溶质的传质路径变得更加复杂,导致更宽的孔径分布系数。因此,孔径的调控应该依赖于交联度调控,并且保持分离层整体均一性,才能真正提高膜的分离性能。

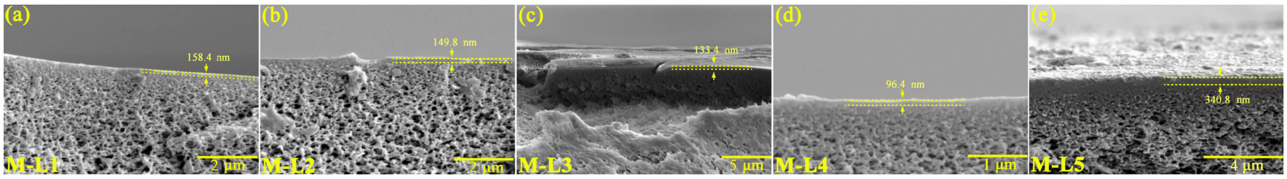


图 7　MWCO>300 Da 的纳滤膜分离层截面形貌

Fig. 7　Cross-sectional SEM of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da

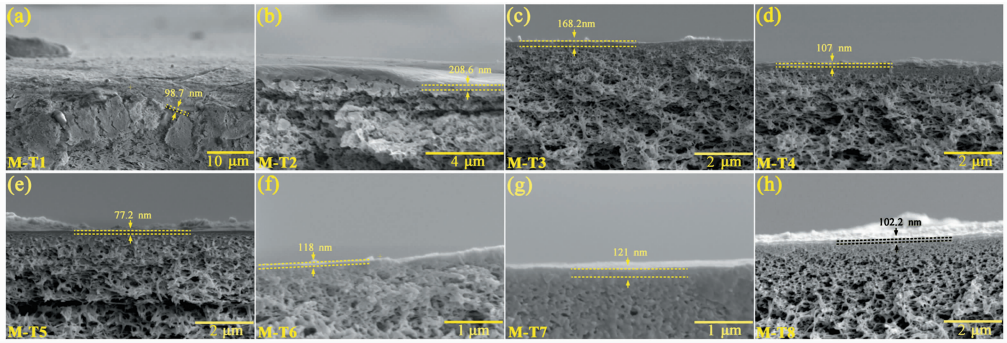


图 8　MWCO<200 Da 的纳滤膜分离层截面形貌

Fig. 8　Cross-sectional SEM of nanofiltration membranes with MWCO<200 Da

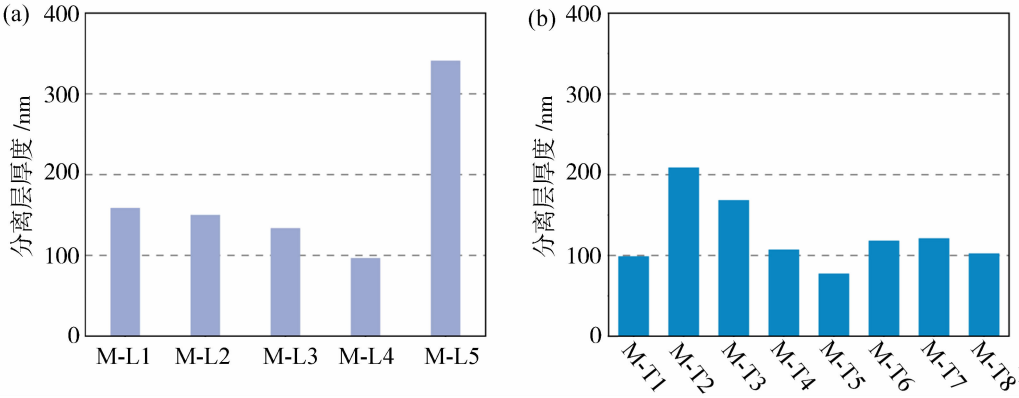


图 9　MWCO>300 Da(a)和 MWCO<200 Da(b)的纳滤膜分离层厚度

Fig. 9　Thickness of the separation layer of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da (a) and MWCO<200 Da (b)

2.4　膜渗透性和分离性能

纳滤膜渗透性和分离性能决定其实际应用潜力。如图 10 所示，尽管孔径较大的膜渗透性稍高，但是渗透性与膜孔径并没有显著关联。TFC 纳滤膜渗透性通常受孔径、粗糙度、亲水性、分离层厚度、支撑层孔隙率等共同影响。对于渗透性最高的 M-L3 和 M-L4 膜，其 MWCO 中等偏大，亲水性较高，表面光滑，分离层厚度中等偏小。对于渗透性最低的 M-L2、M-L5 和 M-T3，M-L5 分离层厚度最高，亲水性低，表面粗糙；M-L2 孔径较大，亲水性较低，表面粗糙；M-T3 孔径小，分离层较厚，亲水性好，表面较为粗糙。这意味着对于纳滤膜，其渗透性受多因素影响，但与粗糙度关联度低。

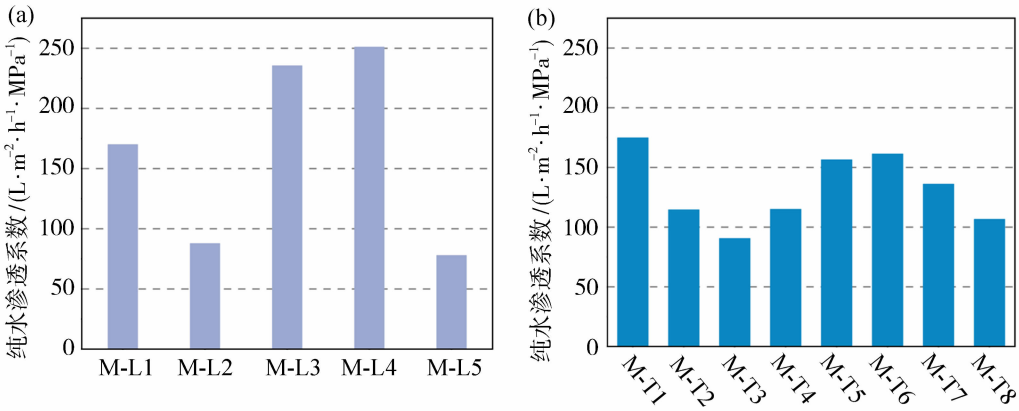


图 10　MWCO>300 Da(a)和 MWCO<200 Da(b)的纳滤膜纯水渗透系数

Fig. 10　Water permeance of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da (a) and MWCO<200 Da (b)

除膜渗透性外，NaCl、Na_2SO_4、$MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 四种盐截留率是评价纳滤膜截留性能的常用指标。如图 11 所示，尽管孔径较大的纳滤膜展现出更低的盐截留率，但孔径相近的部分纳滤膜盐截

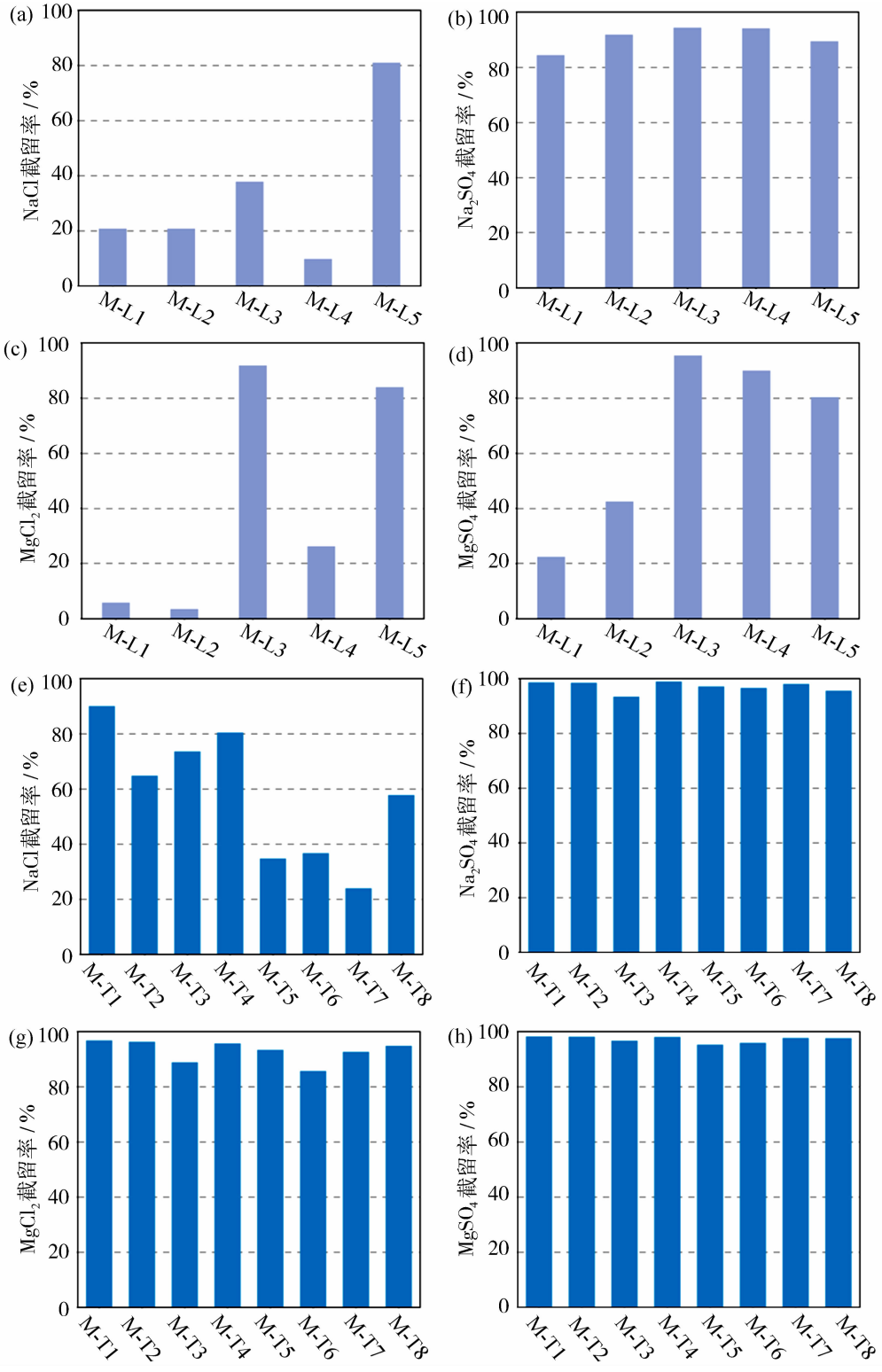


图 11　MWCO>300 Da[(a)～(d)]和 MWCO<200 Da[(e)～(h)]纳滤膜对四种盐(NaCl、Na_2SO_4、$MgCl_2$ 和 $MgSO_4$)的截留率

Fig. 11　Rejection rates of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da [(a)～(d)] and MWCO<200 Da [(e)～(h)] for four salts (NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$ and $MgSO_4$)

留率具有显著差异，这表明无机盐截留率同时受到孔径筛分和静电作用的影响。尽管各纳滤膜的NaCl、$MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 截留率差异显著，但其 Na_2SO_4 截留率普遍较高。这表明，由于这些膜荷强负电，Na_2SO_4 截留率主要取决于静电排斥作用。对于M-L1、M-L2和M-L4，其 Na_2SO_4 截留率显著高于 $MgCl_2$ 截留率，表明其具有更强的负电荷，这同Zeta电位测试的结果相呼应（图3）。对于M-T7，其 Na_2SO_4（$MgCl_2$）和NaCl截留率差异较大，表明其更适合用于分盐，其分盐能力甚至高于进口的M-T5。M-L4和M-T6的分盐能力也较好。对于分盐效果较好的膜，孔径分布系数较小，为1.4～1.5左右，表明相对荷电性，孔径分布对分盐的影响更为重要。

2.5　膜抗污染性和稳定性

除了膜分离性能，其抗污染性和稳定性显著影响系统运行成本，在实际应用中更为关键。如图12所示，从抗污染性来看，对于MWCO较大的纳滤膜，抗污染性最差的两种膜为M-L2和M-L5，其孔径分布系数也最大[图2(c)]，表面较为粗糙（图5），表明孔径分布宽会加剧膜污染，这归因于通量分布不均，大孔处通量高浓差极化严重，更容易被污染[27]。但对于MWCO较小的纳滤膜，M-T4膜的抗污染性最差，其归因于较高的粗糙度会增加污染物在膜表面的滞留和嵌入概率（图6），而较大的接触角反映出其表面亲水基团含量不足[图4(b)]，水化层较薄，从而削弱了对有机污染物吸附的屏蔽作用。由此可见，孔径分布、表面粗糙度、亲水性及表面化学特性等多种因素共同决定了纳滤膜的抗污染性能。

通过长时间酸、碱、有机溶剂以及高温溶液浸泡实验进一步评估纳滤膜的稳定性。对于孔径较大的纳滤膜（图13），可以看出每一种纳滤膜的稳定性不一样，通量和截留率的变化并不规律，这与膜的交联度、基膜性质、表面涂层相关。总体来说，M-L5的膜厚度最高，在酸、碱、高温、有机溶剂处理后，通量上升，截留率也略微上升（仅高温下有所下降），表明较厚的分离层可以提高稳定性。M-L3的耐碱性较差，这可能与其亲水性最高有关，导致其易发生溶胀和水解[28]。对于孔径较小的纳滤膜来说（图14），M-T2、M-T3、M-T5膜的耐碱性较差，可能与这三种膜的亲水性较高易溶胀有关，M-T4、M-T7、M-T8的截留率变化不大，可能与其高交联度（孔径较小）和整体均一性（孔径分布较窄）有关[15]。理论上，膜的耐碱性主要由其化学结构和官能团决定。然而，由于本研究所测试的纳滤膜均基于聚酰胺材料，其耐碱性差异主要源于交联度的不同。交联度较低的膜通常保留更多极性基团，表现出更高的亲水性和更低的耐碱性。

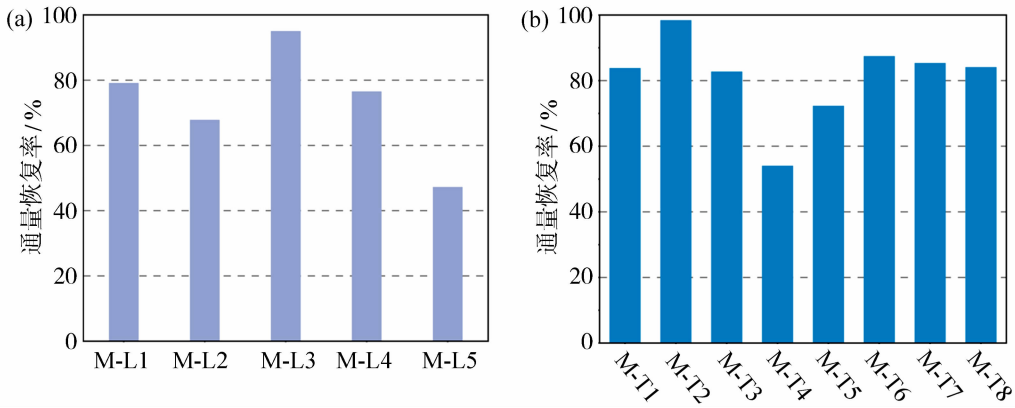


图12　MWCO>300 Da(a)和MWCO<200 Da(b)的纳滤膜的抗污染测试

Fig. 12　Antifouling performance test of nanofiltration membranes with MWCO>300 Da (a) and MWCO<200 Da (b)

这些结果表明，膜的结构特性与性能之间存在密切关联。然而，膜的稳定性与其理化性质之间的关联规律仍未建立统一模型。鉴于相关研究涉及大量高维、离散化的实验数据，在多变量数据挖掘与模式识别方面极具优势的AI——深度学习（DL）成为了未来探索膜稳定性影响机制的潜在有效手段[29]。

2.6　纳滤膜构效关系讨论

纳滤膜的性能受孔径分布、交联度、表面电荷、亲水性和表面形貌等多因素协同影响，构效关系复杂。结果表明，孔径较大、交联度低的纳滤膜（如M-L3、M-L4）因酰氯水解生成更多羧基，表面负电荷增强，等电点较低，渗透性高但无明显规律；而孔

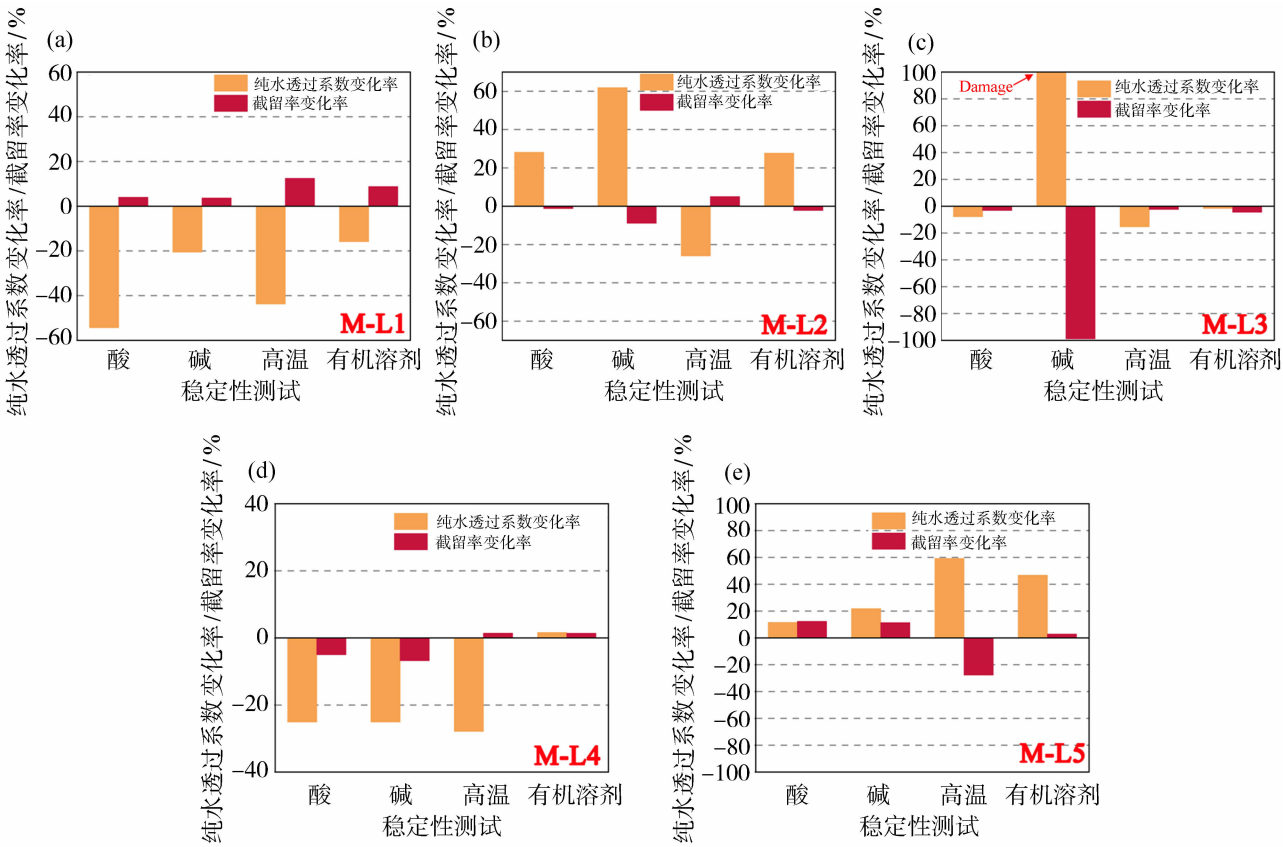


图 13　MWCO＞300 Da 的纳滤膜在不同稳定性测试条件下的纯水渗透系数和截留率变化

Fig. 13　Water permeance variation and rejection variation of nanofiltration membranes with MWCO＞300 Da under different stability testing conditions

径适中且荷电性较强的膜(如 M-T5、M-T6)盐选择性更高。此外,分离层厚度对孔径的影响有限,孔径大小主要由交联度决定[30-31]。对于膜特性而言,纳滤膜的亲水性主要由其表面理化性质决定,而抗污染性则受表面化学基团、亲水性、粗糙度以及孔径大小和分布等多因素共同影响。例如,宽孔径分布、表面粗糙度较高且亲水性差的膜(如 M-L2)由于局部浓差极化严重、污染物易沉积和水化层不足而表现出较差的抗污染性;窄孔径分布、低粗糙度和高亲水性的膜(如 M-T5)虽然在结构参数上具备优势,可能因膜与污染物之间存在不利的界面相互作用,其抗污染性能仍不突出;部分宽孔径分布但具有较高亲水性的膜(如 M-L3、M-T2)则凭借更有利的表面化学特性表现出良好的抗污染性能。这一现象表明,抗污染性能并非由单一结构参数决定,而是多种因素耦合作用的结果。除孔径分布、表面粗糙度和亲水性外,膜与溶质之间的相互作用同样至关重要。例如,污染物的荷电性质及溶液 pH 条件会显著影响静电作用:当膜与污染物带同种电荷时,静电排斥有助于减缓污染;而当电荷相反时,静电吸引则会加剧污染。同时,污染物分子的两性特征(如 BSA 同时具有亲水/疏水区域和正/负电荷位点)也会影响其在膜表面的吸附行为。此外,尽管研究表明高亲水性的纳滤膜在极端条件下易溶胀水解,而分离层整体均一性有助于提高膜的稳定性,但膜稳定性与其理化性质之间的内在关系仍有待进一步阐明。

目前,传统分析方法难以全面捕捉这些复杂的构效关系,需通过大量实验探究关键因素,耗时且成本高昂[32-33]。相比之下,基于计算机视觉(CV)的 DL 能够通过图像识别技术分析整合多模态数据,预测膜性能、优化设计并识别关键影响因素,解析膜结构与性能的关联,辅助高效开发高性能膜材料[34-35]。然而,该领域尚处于交叉研究初期,数据集的高效收集、适配处理与模型构建等仍需进一步探索。

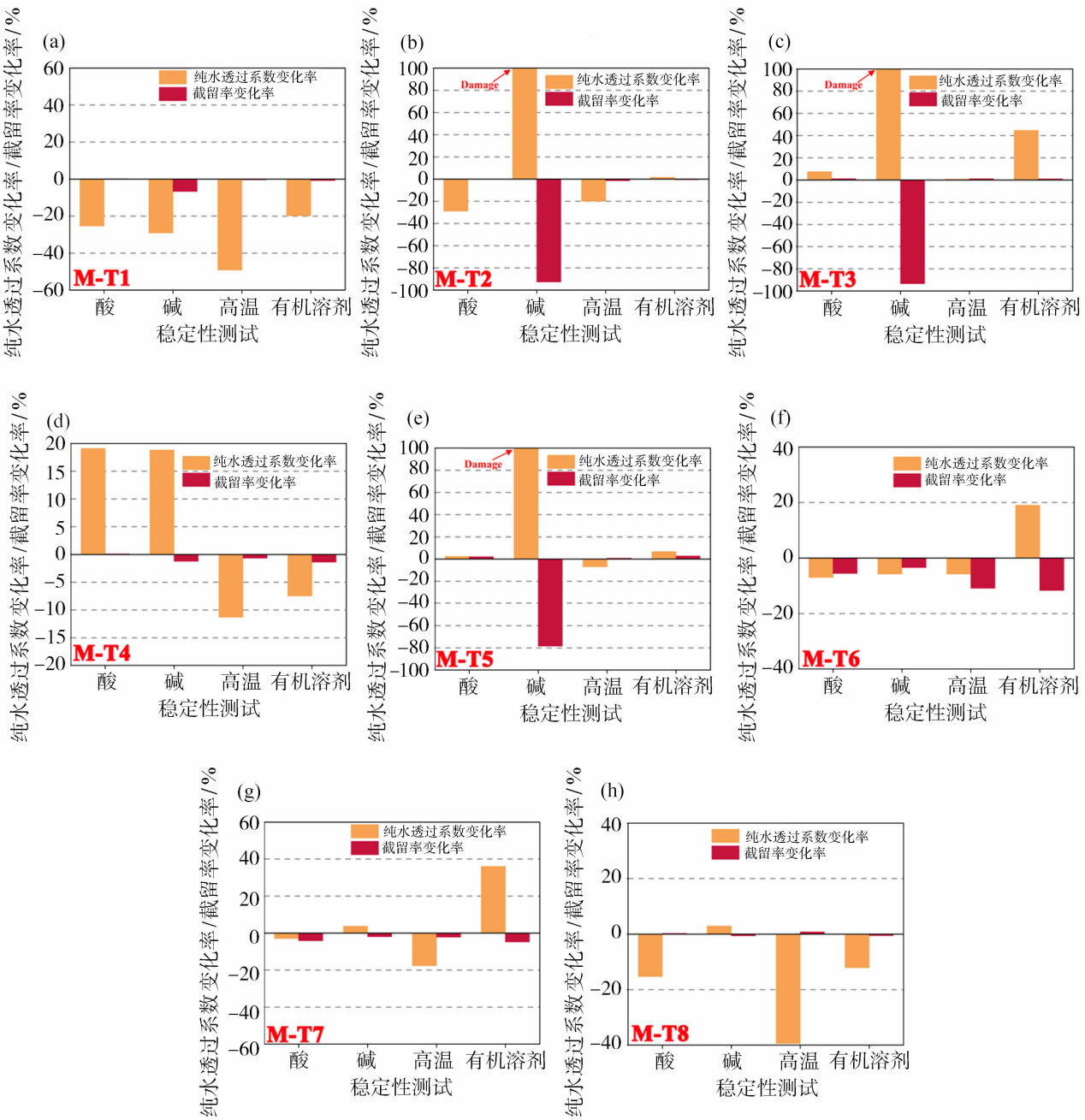


图 14　MWCO<200 Da 的纳滤膜在不同稳定性测试条件下的纯水渗透系数和截留率变化

Fig. 14　Water permeance variation and rejection variation of nanofiltration membranes with MWCO<200 Da under different stability testing conditions

3　结论

本研究通过对十三种商业 TFC 纳滤膜的系统表征，揭示了孔径大小及分布、表面电位、亲水性和粗糙度对膜性能的协同影响，其中孔径大小及分布（交联度和整体均一性）为核心调控因素。MWCO 较大的纳滤膜孔径分布宽，结构疏松，盐截留率（除 Na_2SO_4 外）受孔径和电荷影响较大，抗污染性差，易因大孔或缺陷降低选择性。反之，MWCO 较小的纳滤膜孔径分布较窄，结构致密，二价盐截留率均较高，适合高选择性分离，但部分膜会因高粗糙度和低亲水性导致抗污染性较差。纳滤膜表面粗糙度与其渗透性关联不显著，亲水性可提高纳滤膜渗透性和抗污染性，但过高的亲水性会降低膜对极端条件的

耐受性。此外,本研究提出的标准化纳滤膜性能评测方法,为构效关系分析提供了统一且可靠的数据支持。未来,可通过 DL 从复杂多模态数据(如孔径分布、表面形貌和化学性质)中深入解析构效关系,以优化膜的性能,满足快速发展的应用需求。

参考文献:

[1] Mohammad A W, Takriff M S. Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2003, 157: 105-111.

[2] Ren Y, Zhu J, Feng S, *et al*. Tuning pore size and surface charge of poly(piperazinamide) nanofiltration membrane by enhanced chemical cleaning treatment[J]. J Membr Sci, 2021, 643: 120054.

[3] Dlamini D S, Matindi C, Vilakati G D, *et al*. Fine-tuning the architecture of loose nanofiltration membrane for improved water flux, dye rejection and dye/salt selective separation[J]. J Membr Sci, 2021, 621: 118930.

[4] Sarkar P, Sarkar T, Singh H, *et al*. Microporous poly(triaminoguanidinium-amide) nanofilms with sub-nm precision for ultra-low molecular weight cut-off in nanofiltration[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(26): 14390-14403.

[5] Wang K, Wang X, Januszewski B, *et al*. Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis-property-performance relationships [J]. Chem Soc Rev, 2022, 51(2): 672-719.

[6] Lyu Y, Zhang C, He A, *et al*. Photocatalytic nanofiltration membranes with self-cleaning property for wastewater treatment[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(27): 170025.

[7] Yadav D, Karki S, Ingole P G. Nanofiltration (NF) membrane processing in the food industry[J]. Food Eng Rev, 2022, 14(4): 579-595.

[8] Peeva L, Burgal J D S, Valtcheva I, *et al*. Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade[J]. Chem Eng Sci, 2014, 116: 183-194.

[9] Nayak V, Cuhorka J, Mikulášek P. Separation of drugs by commercial nanofiltration membranes and their modelling[J]. Membranes, 2022, 12(5): 528.

[10] Khandge R S, Nguyen T T, Qiang Z, *et al*. Polyamide-crystalline covalent organic framework dual-layer nanofiltration membrane with improved ion selectivity[J]. ACS Appl Polym Mater, 2024, 6(22): 13877-13885.

[11] Agboola O, Maree J, Mbaya R. Characterization and performance of nanofiltration membranes[J]. Environ Chem Lett, 2014, 12(2): 241-255.

[12] Jin X, Liang X, Liu J, *et al*. Development of high permeability nanofiltration membranes through porous 2D MOF nanosheets[J]. Chem Eng J, 2023, 471: 144566.

[13] Chu R, Hao S, Shi W, *et al*. Quantitatively unveiling the structure-activity relationship of polyamide nanofiltration membranes with complex structures[J]. Langmuir, 2023, 39(38): 13503-13511.

[14] Zhu C, Li J, Xin J, *et al*. Deciphering the maze of monomer concentrations for customizing ion-sieving performance of polyamide membranes[J]. Adv Funct Mater, 2025:e09846.

[15] Liu L, Liu Y, Chen X, *et al*. A nanofiltration membrane with outstanding antifouling ability: Exploring the structure-property-performance relationship[J]. J Membr Sci, 2023, 668: 121205.

[16] Lu D, Ma X, Lu J, *et al*. Ensemble machine learning reveals key structural and operational features governing ion selectivity of polyamide nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2023, 564: 116748.

[17] Roth R S, Birnhack L, Avidar M, *et al*. Effect of solution ions on the charge and performance of nanofiltration membranes [J]. NPJ Clean Water, 2024, 7(1): 9.

[18] Guo H Y, Gao X Q, Yu K C, *et al*. Ion adsorption on nanofiltration membrane surface and its effect on rejection of charged solutes: A zeta potential approach [J]. Sep Purif Technol, 2023, 326: 11.

[19] Liu L, Lin S, Xu X, *et al*. Preference of negatively charged membranes in magnesium and lithium separation by nanofiltration[J]. Nat Commun, 2025, 16: 5731.

[20] Yan X, Wan H, Xing X, *et al*. High permeance nanofiltration membrane for harsh organic solvent based on bimetallic organic framework modification [J]. J Membr Sci, 2023, 687: 122035.

[21] Lee J, Yang H, Park G, *et al*. Highly stable epoxy-crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration under strongly basic conditions [J]. J Membr Sci, 2022, 661: 120951.

[22] Guo L H, Yang Y, Dong D, *et al*. Hydrophilic carbon-carbon covalent linkage network structure for

strong acid/alkali resistant and antifouling nanofiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2024, 693: 122356.

[23] Huang J, Cheng X, Wu Y, *et al*. Critical operation factors and proposed testing protocol of nanofiltration membranes for developing advanced membrane materials[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2021, 4: 1092-1101.

[24] Jafari M, Tzirtzipi C, Bernardo C D. Applications of artificial intelligence for membrane separation: A review[J]. J Water Process Eng, 2024, 68: 106532.

[25] Moraila C L, Ruiz-Cabello F J M, Cabrerizo-Vílchez M, *et al*. Wetting transitions on rough surfaces revealed with captive bubble experiments. The role of surface energy[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 539: 448-456.

[26] Chen Z, Luo J, Hang X, *et al*. Physicochemical characterization of tight nanofiltration membranes for dairy wastewater treatment[J]. J Membr Sci, 2018, 547:51-63.

[27] Liu L, Chen X, Feng S, *et al*. Enhancing the antifouling ability of a polyamide nanofiltration membrane by narrowing the pore size distribution via one-step multiple interfacial polymerization[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(31): 36132-36142.

[28] Cho Y H, Han J, Han S, *et al*. Polyamide thin-film composite membranes based on carboxylated polysulfone microporous support membranes for forward osmosis[J]. J Membr Sci, 2013, 445: 220-227.

[29] Li H, Zeng B, Qiu T, *et al*. Deep learning models for assisted decision-making in performance optimization of thin film nanocomposite membranes[J]. J Membr Sci, 2023, 687: 122093.

[30] 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: 2015.

[31] Zhang H, Xie F, Zhao Z, *et al*. Novel poly(ester amide) membranes with tunable crosslinked structures for nanofiltration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(8): 10782-10792.

[32] Gunst R F, Mason R L. Fractional factorial design [J]. Wires Comput Stat, 2009, 1: 234-244.

[33] Sutariya B, Sarkar P, Indurkar P D, *et al*. Machine learning-assisted performance prediction from the synthesis conditions of nanofiltration membranes [J]. Sep Purif Technol, 2025, 354: 128960.

[34] Wu J, Suleiman Y, He J, *et al*. Nondestructive in operando imaging of thin film composite membrane compaction enhanced by AI-based segmentation[J]. Environ Sci Technol Lett, 2025, 12(8): 1069-1074.

[35] Ignacz G, Bader L, Beke A K, *et al*. Machine learning for the advancement of membrane science and technology: A critical review[J]. J Membr Sci, 2025, 713: 123256.

Standardization of nanofiltration membrane performance evaluation and analysis of structure-performance relationships

CHEN Ziyang[1], *XIAO Shiyu*[1], *LIU Yuan*[1], *QI Fuju*[1], *LOU Yu*[1], *LU Yongqi*[1], *ZHANG Hao*[1], *LIU Guocai*[2], *LI Feng*[2], *NI Kaikuo*[2], *WAN Yinhua*[1], *LUO Jianquan*[1]

(1. State Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Hebei Yuanqing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 051430, China)

Abstract: Nanofiltration (NF) membranes have been widely applied in specialized separations due to their high separation efficiency and low energy consumption. However, inconsistencies among existing performance evaluation methods have led to poor data comparability, and the mechanisms underlying structure-performance relationships remain unclear, hindering optimization and broader application. In this study, a standardized NF membrane performance evaluation protocol was established to systematically

investigate the relationship between structural characteristics and separation performance for thirteen commercial thin-film composite NF membranes. The unified testing procedure ensured greater comparability of performance data, providing a reliable basis for in-depth exploration of structure-performance relationship. Based on the results for the thirteen membranes, those with molecular weight cut-offs (MWCO) above 300 Da exhibited broader pore size distributions, larger variations in inorganic salt rejection, and poorer antifouling properties; membranes with MWCOs below 200 Da showed narrower pore distributions and similar divalent salt rejections, but high surface roughness weakened antifouling resistance. High hydrophilicity enhanced permeability and antifouling performance but might compromise alkali and solvent resistance. The study demonstrated that pore size distribution and cross-linking degree were the key determinants of separation performance, while surface chemistry and roughness significantly influenced antifouling behavior and stability. The proposed standardized testing method not only provides a reliable data foundation for comparative evaluation and optimized design of NF membranes but also establishes a basis for applying deep learning to unravel complex structure-performance relationships.

Key words: thin-film composite membrane; standardization of evaluation; structure-performance relationship; pore size distribution

第一届新能源膜研讨会暨 2025 年中国膜工业协会新能源膜专委会年会在杭州成功召开

2025 年 12 月 12 日至 14 日,由中国膜工业协会主办,新能源膜专委会、杭州蓝然技术股份有限公司及《膜科学与技术》编辑部联合承办的第一届新能源膜研讨会暨 2025 年中国膜工业协会新能源膜专委会年会在杭州成功召开。

冬日的西子湖畔薄雾轻笼,美景与盛会相映成趣,来自全国高校、科研院所及企业 99 家单位(大专院校及科研院所 64 家、企业 35 家)的 200 余位专家学者与行业精英,共聚一堂,通过理事会会议、主题报告、分会场研讨、展览展示等多种形式,讨论新能源膜领域“十五五”发展规划,共商新能源膜产业高质量发展大计。

12 月 13 日上午,中国膜工业协会秘书长王继文主持了开幕式。王秘书长首先对参加会议的各位专家和代表表示热烈的欢迎,介绍出席本次会议的嘉宾和代表。他指出新能源膜产业是全球能源转换的核心引擎,对新能源膜的发展寄以厚望。

中国膜工业协会理事长郑根江在致辞中明确了新能源膜是能源领域的共性技术和产业支撑,也是新能源电池的核心部件,肯定了新能源膜领域取得的重大进展,分析了新能源膜的发展趋势,指出“十五五”发展规划纲要中提出了新能源膜技术发展的重点。

本次大会的东道主杭州蓝然技术股份有限公司副总经理柴志国在致辞中阐述了新能源膜在离子交换膜技术研究、电渗析装备制造、双极膜工程应用领域所取得的成绩,已实现了从跟跑、到并跑,到部分领跑的历史跨越。希望将此次会议成果转化成推动行业进步的创新引擎,共同推动我国新能源从技术突破到产业引领。

新能源膜专委会主任王保国在致辞中强调,新能源膜产业处于全球能源转型的核心引擎地位,而膜技术正以其独特的分离、传递、催化性能,成为新能源领域不可或缺的关键材料与核心部件。

开幕式后,学术报告环节有序开展。西湖大学孙立成院士带来“AEM-WE 及相关应用技术”报告,深入解析阴离子交换膜水电解技术的核心瓶颈与创新路径。大连理工大学贺高红教授分享“阴离子传递膜的设计与应用”,提出多项膜结构优化策略。杭州蓝然技术股份有限公司总工楼照阐述“双极膜电渗析在新能源及碳捕集领域的应用”,展示了膜技术在盐湖提锂、废旧电池回收等场景的工程实践。清华大学王保国教授“电化学新能源膜中的机遇与挑战”,以全钒液流电池离子传导膜、电解水制氢的耐碱阴离子交换膜,以及催化电极与离子膜结合的膜电极为例,展示新能源领域的膜材料、膜技术与膜装备广阔发展前景。中国科学技术大学杨正金教授“面向水系有机液流电池的高性能离子膜设计制备”,同时实现离子的高选择性和快速传递。此外蒋浩然教授、宋江选教授、黄康教授等多位专家学者,围绕电化学新能源膜机遇挑战、水系有机液流电池离子膜设计、全钒液流电池长时储能技术等主题作精彩报告。本次会议 45 位专家依次分享最新研究成果,内容涵盖氢能膜、液流电池膜、锂电池膜、电化学制造膜等多个前沿方向,学科交叉性强,充分反映新能源技术内涵,引起全场热烈共鸣。会场内外高校科研团队与企业技术人员面对面深入交流,就科研成果、技术难题、成果转化、市场需求等议题展开热烈探讨。

报告会结束后,由新能源膜专委会主任王保国进行了会议总结,他指出新能源膜研究具有典型的交叉领域特征,涵盖有机离子膜材料设计、制膜工艺、电催化剂、低聚物合成、粉体工程、有机/无机界面科学与工程等。做起来不容易,但是,做好有大用处。交叉领域研究提供“天马行空想问题、脚踏实地做事情”的可能性,更需要勇敢探索、锐意进取的科学精神。

本次会议不仅是学术交流的平台,更是产学研用对接的桥梁。会议期间,四家膜产业化配套企业带来现场展示,成为会议一大亮点。他们聚焦新能源膜产业核心需求,带来了膜材料生产装备、检测设备、核心膜组件等前沿产品与技术方案。

此次会议的成功举办,促进新能源膜专委会的组织建设,凝聚行业共识,搭建了高水平的学术交流与产业对接平台。未来,新能源膜专委会将持续发挥桥梁纽带作用,推动产业链、创新链、资金链、人才链深度融合,助力我国新能源膜产业突破“卡脖子”技术瓶颈,在全球新能源领域占据领先地位。

膜科学与技术公众号