

# 有机-无机杂化纳滤膜的制备研究进展

张小广 邓慧宇\* 陈庆春 刘 兴 段龙繁 邦 宇 刘 妍 那 兵

(东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室培育基地,南昌 330013)

**摘 要** 作为一种新型纳滤膜,有机-无机杂化纳滤膜结合了传统有机纳滤膜和无机纳滤膜的优点,具有良好的物化稳定性和优异的分离性能,引起了研究者的广泛关注。介绍了近年来有机-无机杂化纳滤膜的原料、制备方法及产品分离性能,展望了这种新型纳滤膜的应用前景。

**关键词** 有机-无机杂化纳滤膜,制备,分离性能

## Progress in preparation of organic-inorganic hybrid nanofiltration membrane

Zhang Xiaoguang Deng Huiyu Chen Qingchun Liu Xing Duan Longfan  
Bang Yu Liu Yan Na Bing

(State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment,  
East China Institute of Technology, Nanchang 330013)

**Abstract** Organic-inorganic hybrid nanofiltration membrane, a new type of nanofiltration membrane, combined with the advantages of traditional organic and inorganic nanofiltration membrane, shows excellent physical and chemical stability, outstanding separation performances. It has attracted most researchers' attention in the recent years. The raw material, preparation methods and separation performances of membrane were emphasized. The applications were also prospected.

**Key words** organic-inorganic hybrid nanofiltration membrane, preparation, separation performance

纳滤是一种介于反渗透和超滤之间的膜分离技术,其分离膜孔径在 1nm 左右,截留相对分子量介于 200~1000Da。多数纳滤膜表面荷电,因此对荷电性相同的高价离子具有良好的分离效果<sup>[1]</sup>。与反渗透相比,纳滤具有操作压力低、水通量大等优点,在硬水软化、海水淡化、染料脱除、食品和造纸行业得到广泛应用。

纳滤膜一般可分为有机膜和无机膜两大类。有机高分子膜材料主要包括醋酸纤维素、聚酰胺、聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜(PSF)和聚电解质等,无机膜材料主要包括氧化锆( $ZrO_2$ )、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  等<sup>[2]</sup>。由于材质的原因,有机纳滤膜和无机纳滤膜均存在不足之处。因此,为发挥 2 种材料各自的优势,人们将两者进行杂化制备有机-无机复合纳滤膜以适应生产、生活的需求<sup>[3-4]</sup>。

笔者主要综述了近年来在有机-无机杂化纳滤

膜制备方面取得的进展,内容主要分为 3 部分:(1)以有机高分子膜为支撑层,通过界面聚合、层层自组装、表面涂覆、化学气相沉积等方法制备表面含无机材料的纳滤膜;(2)以陶瓷膜、玻璃膜、金属膜和分子筛膜等无机膜为支撑层表面,引入有机高分子制备纳滤膜;(3)将有机、无机材料共混制备均质复合纳滤膜。前两者为他支撑型非对称、非均质复合膜,第 3 种是自支撑型非对称均质膜。

### 1 有机高分子膜为支撑层的杂化纳滤膜研究进展

商品化纳滤膜多为复合膜,即由多孔基膜和表面超薄分离层构成。与其他非对称膜相比,此类复合膜可以分别优化支撑层和分离层,从而在通量和截留率之间取得平衡<sup>[5]</sup>。有机高分子支撑层需要具备孔隙率较高、力学强度好、耐化学腐蚀性和热稳定

**基金项目:**国家自然科学基金(51463001,21666002);东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室开放基金(NRE1609)

**作者简介:**张小广(1993-),男,硕士,主要从事纳滤膜研究。

**联系人:**邓慧宇(1973-),女,教授,主要从事功能膜材料研究。

性好,耐溶剂、耐酸碱性能良好等特点。常用支撑层材质包括 PSF、聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯醇、聚酯和甲基丙烯酸酯类聚合物等。膜分离性能主要取决于分离层,常见的有机分离层材质包括聚酰胺、聚电解质、聚乙烯醇等。为进一步提高膜的分离性能并赋予其他功能,近年来逐渐将碳纳米管、石墨烯、金属有机骨架化合物(MOFs)、分子筛、沸石和金属氧化物等纳米粒子引入分离层。

### 1.1 碳纳米管的掺杂

自 1991 年 Ijima 发现碳纳米管以来,碳纳米管因独特的结构(小直径、大比表面积、高纵横比)、良好的力学性质(高杨氏模量、高硬度和韧性)、优良的光电性质等被广泛应用于材料增强、能量储存与转换、传感器、场致发射显示器、辐射源、纳米半导体器件、吸附剂等领域。2002 年 Sholl 等进行了分子动力学模拟,模拟结果显示轻质气体在高度取向的碳纳米管中具有高的传输速率和高渗透性,至此,碳纳米管在膜材料中的应用成为研究热点之一。Hinds<sup>[6]</sup>指出由于碳纳米管内壁是原子级的光滑,几乎不存在摩擦力,导致流体在碳纳米管中的运输速度比在相同直径(7nm)的其他孔道中运输速度快 4~5 倍。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  离子在定向排列的碳纳米管膜(该膜用水等离子体处理)中的通量为  $0.07\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ <sup>[7]</sup>。Hinds 等使用的是聚合物基体,Holt 等<sup>[8]</sup>则在氮化硅的基体上制备了碳纳米管膜,所使用的碳纳米管直径相对更小,为 1.3~2nm,课题组对单组分气体、液体在管中的输送进行测试,得出了与 Hinds 类似的结论。碳纳米管十分容易团聚,为增强其在基质中的分散性,在引入膜材料前,一般先对碳纳米管进行酸碱活化、化学改性等。用浓硫酸-浓硝酸的混合酸超声处理或经 KOH、NaOH 处理后,碳纳米管表面可引入羟基、羧基等官能团,利用上述官能团与其他试剂的反应又可引入一些其他功能性物质。碳纳米管在活化过程中,比表面积和活性均得到提高,有利于分散以及与膜基质材料的结合。随后,采用共混法、界面聚合法、静电自组装等方法将碳纳米管引入分离层。其中,界面聚合是最常用的方法。

俞昌朝等<sup>[9]</sup>以 PSF 超滤膜为基膜,以含有碳纳米管的哌嗪与均苯三甲酰氯(TMC)为反应物,在 PSF 膜表面发生界面聚合以制备含碳纳米管的聚酰胺纳滤膜。与未加入碳纳米管的哌嗪聚酰胺纳滤膜相比,当水相中碳纳米管添加量为 0.1g/L 时,膜通量由  $43.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  增加到  $85.6\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,硫酸

钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )截留率稳定在 98%以上。

Zhao 等<sup>[10]</sup>使用 PSF 超滤膜为基膜,聚乙烯亚胺(PEI)和聚多巴胺改性后的多壁碳纳米管(PDA-MWCNTs)为水相功能单体,与 TMC 界面聚合制备了表面带正电的复合纳滤膜。当 PEI 与 PDA-MWCNTs 质量比为 0.05 时,制备的纳滤膜性能最佳。0.1MPa 压力下膜通量达到  $15.32\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,对  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  截留率都高于 90%。该纳滤膜可用于硬水软化、重金属离子的脱除以及带正电分子及离子的回收。

研究发现,碳纳米管用量、所带官能团种类、掺杂位置等对膜性能有较大影响。Xue 等<sup>[11]</sup>将羧基化碳纳米管(MWCNTs-COOH)、羟基化碳纳米管(MWCNTs-OH)和氨基化碳纳米管(MWCNTs-NH)分别分散在含哌嗪单体的水溶液中,再与 TMC 反应,保持其他变量不变,采用界面聚合法制备纳滤膜。与未加碳纳米管制备的纳滤膜相比,当水相中添加少量碳纳米管时,截留率略有增加,但膜通量明显增大,随后继续增加碳纳米管用量,膜通量继续增加,但截留率大幅下降。原因是聚合物基体对碳纳米管的容量达到饱和,多余的碳纳米管与聚合物之间形成大量空隙,即缺陷量增多从而使膜性能下降。当碳纳米管添加量为 0.01% 时,MWCNTs-OH 改性纳滤膜的性能更好,对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率达 97.6%,在操作压力 1MPa 下膜通量为  $41.44\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。相对而言,用 MWCNTs-COOH 制备的纳滤膜性能略逊一筹。这是由于 MWCNTs-OH 膜孔径更小增强了孔径筛分效应,且亲水性更强。研究结果表明,羧基与膜的结合基于氢键和范德华作用,而羟基、胺基则还能基于化学键的键合,因此用后两者制备的纳滤膜稳定性更好。

Song 等<sup>[12]</sup>研究了碳纳米管掺杂位置对纳滤膜性能的影响,通过改变碳纳米管在 PSF 支撑体和聚酰胺分离层的位置,分别制备了 4 种类型复合纳滤膜:TFC(未加碳纳米管)、nTFC(碳纳米管分散在 PSF 支撑层)、TFN(碳纳米管只添加在聚酰胺分离层)、nTFN(PSF 支撑层和聚酰胺分离层都掺杂碳纳米管),4 种纳滤膜的膜通量从大到小依次为  $\text{nTFN} > \text{TFN} > \text{nTFC} > \text{TFC}$ ,对 NaCl 的截留率则相反。可以看出,碳纳米管的引入直接影响膜通量,这是因为碳纳米管和聚合物不相容的特性导致了缺陷的形成,这些缺陷促进了水的通过,但也失去了对部分 NaCl 的脱除。研究还发现掺杂碳纳米管改变了纳滤膜的亲水性,使纳滤膜表现出较强的抗污染

能力。

## 1.2 氧化石墨烯的掺杂

氧化石墨烯(GO)具有良好的亲水性和较高的表面能和机械性能<sup>[13]</sup>。石墨烯层与层之间形成的通道有利于水分子的流动,能提高膜通量<sup>[14]</sup>,表面官能团容易与部分聚合物基体形成强化学键,可促进石墨烯在基体中的分散。此外,膜表面所带的含氧官能团,如 $\text{—COO}^-$ 等赋予膜负电荷,从而有利于脱除荷负电的溶质<sup>[15]</sup>。因此,GO在膜材料中具有广阔的应用前景。

制备纳滤膜时,涂覆、减压抽滤是引入GO最直接简单的方法。减压抽滤产生的压力使GO片层粘附在聚合物表面成膜,此方法保证了成膜的均匀性。GO片层之间形成的通道为膜提供了良好的水通量。Wang等<sup>[16]</sup>首先制备了大尺寸GO片层,然后减压抽滤,GO片层通过分子间作用力均匀粘附在静电纺丝制备的PAN纳米纤维薄膜上,风干后成功制备出纳滤膜。当GO层厚度为34nm时,纯水通量最大,为 $82\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,对刚果红的截留率为99.9%,对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}$ 截留率分别为56.7%和9.8%。但上述方法GO片层是通过范德华力粘附在支撑层表面,纳滤膜稳定性较差,在水的外力冲击作用下GO分离层容易发生剥落。为增强GO分离层的稳定性,Yoon等<sup>[17]</sup>用含10%超支化PEI的异丙醇溶液改性聚碳酸酯支撑层,再减压抽滤GO片层,通过调节GO浓度控制膜层厚度,制备的纳滤膜表现出良好的稳定性。纳滤膜良好的稳定性归因于结合在聚碳酸酯表面的胺基和酰胺键与GO表面含氧基团的相互作用。如果有机支撑层表面的官能团能够与GO表面的含氧基团直接通过化学键键合,则制备的杂化纳滤膜将具有更强的稳定性。Wang等<sup>[18]</sup>以商业化PSF薄膜为支撑层,均匀涂敷O-羧甲基壳聚糖,干燥后浸没在GO和环氧氯丙烷的混合溶液中反应,GO片层通过开环聚合的方式永久结合到支撑层上,稳定性良好。

此外,利用GO的荷电性,依靠其与聚电解质的静电等作用,层层自组装也是一种在纳滤膜分离层中引入石墨烯的简便方法。Hu等<sup>[19]</sup>在水解改性后的PAN膜表面层层自组装GO和聚烯丙胺基盐酸盐(PAH)制备纳滤膜,该膜对蔗糖溶液的截留率可达99%。结果表明,通过改性可以改变石墨烯的荷电性,从而实现其能与更多物质发生自组装成膜。王小娟等<sup>[20]</sup>用 $N,N$ -二甲基乙二胺改性GO(通过Hummers法制备),得到胺基化荷正电氧化石墨烯

(AGO);然后在PSF超滤膜基膜上压力驱动自组装分别制备了GO和AGO复合纳滤膜。结果表明,AGO纳滤膜的纯水通量对阳离子染料亚甲基蓝的截留率明显高于GO纳滤膜,对阴离子染料甲基橙脱除效果则相反。这是由于 $N,N$ -二甲基乙二胺改性过程中引入了叔胺基,使GO表面荷正电性增强,同时纳滤功能层GO间距变大。表面荷电的静电排斥效应,使得对膜表面具有相同荷电性质的染料分子脱除效果更好。

## 1.3 MFs 纳米粒子的掺杂

MOFs因具有低密度、大比表面积、可控的孔隙率<sup>[21]</sup>、带有官能团和反应性孔壁、对特定分子具有亲合力、可调控的化学组成和灵活的结构等特性而受到广泛关注。

Sara等<sup>[22]</sup>制备了一系列MOFs纳米颗粒[ZIF-8、MIL-53(Al)、 $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al)和MIL-101(Cr)]掺杂的聚酰胺纳滤膜。分别使用聚苯乙烯的乙醇溶液和四氢呋喃溶液进行分离性能测试,用MIL-101(Cr)杂化的纳滤膜通量分别从 $1.5, 17\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 增加到 $3.9, 111\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,而截留率并未明显下降。Zhu等<sup>[23]</sup>用聚(4-苯乙烯磺酸钠)改性ZIF-8提高亲水性,再将改性后的MOFs(mZIF)分散在含哌嗪功能单体的水溶液中,与TMC在水解后的PAN多孔支撑层界面聚合得到了杂化复合纳滤膜。因聚(4-苯乙烯磺酸钠)的改性作用,膜的亲水性得到显著增强,且在膜表面引入了更多的负电荷,不仅使带负电染料的截留率大于99%,对 $\text{NaCl}$ 的截留也表现出较高的选择性,在工业含盐染料废水的处理中具有应用潜力。

## 1.4 其他无机材料的掺杂

除上述几种碳材料及MOFs外,其他一些实心球状及片层状材料也被用于纳滤膜中。如天然水滑石和膨润土、纳米 $\text{SiO}_2$ <sup>[24]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[25]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[26]</sup>、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>[27]</sup>、 $\text{ZrO}_2$ 等。合理调控制备方法,添加上述无机材料制备的杂化纳滤膜往往能够表现出独特的性能。

丁善刚<sup>[26]</sup>采用在水解后的PAN基膜上界面聚合聚吡咯的方法制备了耐溶剂纳滤膜,通过添加不同形式的纳米 $\text{TiO}_2$ 来改善膜性能。将质量分数0.1%的锐钛矿型纳米 $\text{TiO}_2$ 引入吡咯/乙醇有机相,膜通量和截留率都得到了提升。分析认为由于 $\text{TiO}_2$ 的加入,抑制了吡咯单体向氧化剂溶液转移,减少了吡咯低聚物的产生; $\text{TiO}_2$ 在聚合过程中吸引大分子链段,避免了链段的过分缠绕;允许电子在

TiO<sub>2</sub> 与聚吡咯之间转移,促进了聚合反应。这一系列原因使得聚合更加完全,减少了聚吡咯层的缺陷。当添加 0.4g 原位合成的 TiO<sub>2</sub> 时,相对于原膜,制备的纳滤膜对异丙醇、乙醇、四氢呋喃、丙酮和甲醇的渗透通量分别提高了 5.8、7.0、6.6、6.7、7.9 倍,对孟加拉玫瑰红和亮蓝的截留率分别提高 1.05 和 1.76 倍。研究表明,用改性 TiO<sub>2</sub> 制备的纳滤膜在有机溶剂中使用时通量衰减 52%,而未加入 TiO<sub>2</sub> 制备的纳滤膜通量衰减达 70%,这归因于 TiO<sub>2</sub> 的加入使界面聚合的聚吡咯结构更加完整和稳定,耐溶剂性增强。

Li 等<sup>[27]</sup>将 Al(OH)<sub>3</sub> 分散在哌嗪水溶液中,与 TMC 在 PSF 超滤膜基体上界面聚合制备了杂化纳滤膜,杂化纳滤膜的 NaCl 截留率、水通量和抗氯性都有所提升。分析认为是铝原子和酰胺层中的羰基发生络合作用,保护了酰胺中带正电荷的氮原子,使其不受水体中亲电的氯原子攻击,从而提高了杂化纳滤膜的抗氯性。

杂化膜的亲水性受掺杂的无机材料影响,而亲水性又影响着纳滤膜的通量和抗污染性。宋杰等<sup>[28]</sup>通过界面聚合制备了 TiO<sub>2</sub> 改性聚乙烯醇/聚哌嗪酰胺复合纳滤膜,加入 TiO<sub>2</sub> 使膜表面粗糙度增加、亲水性增强,在保证脱盐率较高的同时,纯水通量由 65.47L/(m<sup>2</sup>·h)增加至 106.66L/(m<sup>2</sup>·h)。不仅如此,TiO<sub>2</sub> 在紫外线辐照影响下能够表现出超亲水的性能,这为新型抗污染纳滤膜的制备提供了思路。李叶<sup>[29]</sup>采用先在低温产生沉淀再胶溶的方法,于 50℃ 胶溶温度下制备出锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,并利用阴离子聚电解质聚苯乙烯磺酸钠(PSS)和阳离子聚电解质 PEI 对 TiO<sub>2</sub> 进行改性,分别得到带荷负电的 PSS-TiO<sub>2</sub> 和荷正电的 PEI-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,自组装制备了 TiO<sub>2</sub>/聚电解质杂化纳滤膜。荷正电的 PEI-TiO<sub>2</sub>/PSS 杂化纳滤膜对 Ni<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的截留率分别达到 91.2% 和 85.8%,通量分别为 147.3、167.9L/(m<sup>2</sup>·h·MPa);荷负电的 PEI/PSS-TiO<sub>2</sub> 杂化纳滤膜对二甲基酚橙和铬黑 T 的截留率分别达到 97.8% 和 96.7%,通量分别达到 133.9、140.4L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)。在光催化和超亲水性的共同作用下,经过 30min 紫外照射后受染料污染的杂化膜通量能恢复至初始值的 70.6%~80.5%,说明引入 TiO<sub>2</sub> 可以增强纳滤膜的抗污染性。考虑到膜表面细菌的滋生也是膜污染的一种,Tengku 等<sup>[30]</sup>根据纳米银颗粒良好的抗菌性,以 PSF 超滤膜为支撑体,通过界面聚合引入了纳米银

颗粒(AgNPs),制备了聚酰胺/AgNP 杂化复合纳滤膜,复合纳滤膜表现出良好的抑菌性。

## 2 无机膜为支撑层的杂化纳滤膜研究进展

无机陶瓷纳滤膜具有优良的机械性能和对苛刻水体环境的耐受性,但制备工艺复杂,尤其是精确地控制孔径范围一直是个难题。相比于价格较低的有机纳滤膜,无机陶瓷纳滤膜在满足有效分离性能的同时缺乏足够的市场竞争力,导致能够商品化的产品匮乏<sup>[31]</sup>。而在大孔径陶瓷膜或无机片层材料上,复合有机-无机杂化纳滤功能层较好地解决了这方面的问题。

万安然<sup>[32]</sup>使用多孔陶瓷管做基体,采用滚涂方法在表面涂敷酸性 SiO<sub>2</sub>,添加硅烷偶联剂对陶瓷管进行预处理。然后涂敷聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜液,一定温度下干燥固化成膜。当 PVDF 相对分子质量为 70×10<sup>4</sup>、铸膜液质量分数为 8% 时,涂敷 3 次得到的纳滤膜性能最佳。在 0.7MPa 压力下对聚乙二醇(PEG)1000 截留率达 99.8%、对 PEG400 截留率可达 93%、对 MgCl<sub>2</sub> 截留率达 92%。

Wang 等<sup>[33]</sup>以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管式陶瓷膜做支撑体,在内外表面层层自组装 ZIF-8/PSS 功能层,压力为 1MPa 时纯水通量达 210L/(m<sup>2</sup>·h),截留率可达 98.6%,整个制备过程中 ZIF-8 是通过自组装表面生长得到的,这保证了膜表面的均一性,适用于大尺寸的管式陶瓷膜改性,可用于商业化生产。

纳滤功能层在无机支撑层上的结合强度直接影响膜的实用性和稳定性,对无机支撑薄膜进行改性是常用的方法。除了改性支撑层基体来增加与功能层之间的亲和力之外,使用交联剂加固也是提高复合膜稳定性的一种方法。高克等<sup>[34]</sup>用 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性的多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管式陶瓷膜为基膜,采用 GO 和 PEI 以溶液形态进行层层自组装,再用环氧氯丙烷交联得到杂化复合纳滤膜。通过控制交联剂的添加量和交联时间,改变 PEI 的交联度,分别制备出 1~4 层的杂化纳滤膜。在 0.6MPa 时单层通量可达 21.92L/(m<sup>2</sup>·h),自组装 3 层对 MgCl<sub>2</sub> 截留率达 97.54%。

## 3 自支撑有机-无机杂化纳滤膜研究进展

与前 2 种杂化纳滤膜相比,自支撑有机-无机杂化纳滤膜的优势在于制备方法简单,成本较低,易于工业化,可直接在聚合物基体中添加无机组分来提高膜的各项性能。将改性后的无机纳米材料加入到

聚合物基体制备的纳滤膜可兼顾聚合物优异的加工性能和无机材料的独特性质,成膜方法包括相转化<sup>[35]</sup>、溶胶-凝胶法、原位聚合法、纳米技术共聚法和聚合物溶液沉积法等。但是,关键是必须提高无机组分在聚合物内部的相容性和分散性。

Zhu等<sup>[36]</sup>将MOFs MIL-53(Al)添加到聚间苯二甲酰间苯二胺聚合物基体,制备出适合在有机溶剂中使用的纳滤膜。与未加无机填料的纳滤膜相比,膜通量大幅度增加(289%),而截留率只下降了4%。季晓非等<sup>[37]</sup>采用热致相分离法制备了GO增强PAN纳滤膜,当GO添加量为0.2%(wt,质量分数)时,纳滤膜的力学强度达到最大值12.46MPa。徐安厚等<sup>[38]</sup>以羧基化多壁碳纳米管为增强剂,制备了新型海藻酸钙/羧基化多壁碳纳米管(CaAlg/CMWCNT)复合水凝胶纳滤膜,其最大拉伸断裂强度为1.83MPa,并且具有较好的抗污染能力,对染料亮蓝和刚果红的截留率可达99%,膜通量为19.56L/(m<sup>2</sup>·h)。

Yu等<sup>[39]</sup>使用聚离子液体对水滑石纳米片层进行改性,随后控制加入到聚醚砜铸膜液中的量,通过相转化制备了不同性能的纳滤膜。与纯聚醚砜纳滤膜相比,添加改性水滑石使纳滤膜表层变得更加疏松,并且带有正电荷,降低NaCl截留率的同时并未导致染料脱除率下降。Bagheripour等<sup>[40-41]</sup>用相转化法制备了以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒为无机填料的聚氯乙炔基纳滤膜,随着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒添加量的增加,膜通量逐渐增加,在保证截留率的前提下得出Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒的最佳添加量为铸膜液的0.05%。除了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,课题组还研究了Fe-Ni氧化物纳米颗粒在共混自支撑杂化纳滤膜中的应用。结果表明,随着Fe-Ni氧化物纳米颗粒的添加,纳滤膜的亲水性得到明显改善,截留率和通量增加,膜抗污染能力增强。Gholami等<sup>[42]</sup>利用相转化法制备出一系列掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒的聚氯乙炔-醋酸纤维素纳滤膜,用于脱除水中的铅。当Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>含量为0.1%(wt,质量分数)时,所制纳滤膜的截留率和通量均高于未添加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的纳滤膜。

#### 4 结语与展望

综上所述,无论是有机支撑层、无机支撑层还是自支撑层型的有机-无机杂化纳滤膜,在分离层中引入另一类物质的方法主要有共混、层层自组装、涂覆法、界面聚合法、接枝法等。用于制备有机-无机杂化纳滤膜的物质种类较多,在调控膜结构及其性能

时必须考虑两类物质相容性的改善、掺杂物质的含量以及掺杂的位置等多种因素。需要指出的是,多孔无机材料引入有机基质中制备纳滤膜时,有机-无机杂化纳滤膜孔结构的准确预测、调控及表征仍是当前需要解决的主要问题。因为此时膜孔由以下几部分构成:有机高分子材料的成孔;无机多孔材料的内部孔以及无机材料之间、无机材料与有机高分子材料之间形成的间隙孔等,这些膜孔均对膜的分离性能产生影响。此外,研发新材料赋予膜更优良的分离性能及抗污染性等也是今后的研究方向。

#### 参考文献

- [1] Soroko I, Bhole Y, Livingston A G. Environmentally friendly route for the preparation of solvent resistant polyimide nanofiltration membrane[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(1): 162-168.
- [2] 李兆魁, 周勇, 朱家民, 等. 纳滤膜功能材料研究进展[J]. *水处理技术*, 2009, 35(12): 1-6.
- [3] 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.
- [4] Wang L Y, Fang M Q, Liu J, et al. The influence of dispersed phases on polyamide/ZIF-8 nanofiltration membranes for dye removal from water[J]. *RSC Advance*, 2015, 5: 50942-50954.
- [5] Cui Y, Yao Z K, Zheng K, et al. Positively-charged nanofiltration membrane formed by quaternization and cross-linking of blend PVC/P(DMA-co-MMA) precursors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 187-196.
- [6] Hinds B J, Chopra N, Rantell T, et al. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes[J]. *Science*, 2004, 303(5645): 62-65.
- [7] Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Nanoscale hydrodynamics: enhanced flow in carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2005, 438: 44.
- [8] Holt J K, Gyu P H, Wang Y M, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. *Science*, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [9] 俞昌朝, 储月霞, 沈江南, 等. 纳米碳管改性聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的制备[J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(1): 84-91.
- [10] Zhao F Y, Ji Y L, Wen X D, et al. High-flux positively charged nanocomposite nanofiltration membranes filled with poly(dopamine) modified multiwall carbon nanotubes[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(10): 6693-6700.
- [11] Xue S M, Xu Z L, Tang Y J, et al. Polypiperazine-amide nanofiltration membrane modified by different functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(29): 19135-19144.
- [12] Song X J, Wang L, Mao L L, et al. Nanocomposite membrane with different carbon nanotubes location for nanofiltration and forward osmosis applications[J]. *Sustainable Chemistry &*

- Engineering, 2016, 4(6): 2990-2997.
- [13] Mi B X. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. Science, 2014, 343(6172): 740-742.
- [14] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environmental Science Technology, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [15] Wang J, Zhao C W, Wang T, et al. Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2016, 6(85): 82174-82185.
- [16] Wang J Q, Zhang P, Liang B, et al. Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2016, 8(9): 6211-6218.
- [17] Yoon T N, Junghoon C, Kyoung M K, et al. Enhanced stability of laminated graphene oxide membranes for nanofiltration via interstitial amide bonding[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2016, 8(40): 27376-27382.
- [18] Wang J L, Gao X L, Wang J, et al. O-(carboxymethyl)-chitosan nanofiltration membrane surface functionalized with graphene oxide nanosheets for enhanced desalting properties[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(7): 4381-4389.
- [19] Hu M, Mi B X. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membrane via electrostatic interaction[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 469: 80-87.
- [20] 王小娟, 王清雯, 高学理, 等. 胺基化氧化石墨烯复合纳滤膜对染料的截留性能研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(1): 31-35.
- [21] Qiu S, Xue M, Zhu G. Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 6116-6140.
- [22] Sara Sorribas, Patricia Gorgojo, Carlos Téllez, et al. High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(40): 15201-15208.
- [23] Zhu J Y, Qin L J, Uliana A, et al. Elevated performance of thin film nanocomposite membranes enabled by modified hydrophilic MOFs for nanofiltration[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9(2): 1975-1986.
- [24] Lv Y, Du Y, Qiu W Z, et al. Nanocomposite membranes via the codeposition of polydopamine/polyethylenimine with silica nanoparticles for enhanced mechanical strength and high water permeability[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9(3): 2966-2972.
- [25] Avishek Pal, Dey T K, Anshu Singhal, et al. Nano-ZnO impregnated inorganic-polymer hybrid thinfilm nanocomposite nanofiltration membranes: an investigation of variation in structure, morphology and transport properties[J]. RSC Advances, 2015, 5: 34134-34151.
- [26] 丁善刚. TiO<sub>2</sub> 改性聚吡咯复合纳滤膜的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [27] Li H B, Shi W Y, Zhang Y F, et al. Improved performance of poly(piperazine amide) composite nanofiltration membranes by adding aluminum hydroxide nanospheres[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 166: 240-251.
- [28] 宋杰, 于慧, 李强, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性 PVA/聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的制备[J]. 中国给水排水, 2014, 30(21): 98-102.
- [29] 李叶. TiO<sub>2</sub>/聚电解质杂化纳滤膜的制备及其分离性能的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [30] Tengku Sallehuddin T N A, Abu Seman M N. Modification of thin film composite nanofiltration membrane using silver nanoparticles: preparation, characterization and antibacterial performance[J]. Journal of Membrane Science and Research, 2017, 3(1): 29-35.
- [31] 范益群, 漆虹. 陶瓷纳滤膜制备与应用研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1786-1793.
- [32] 万安然. PVDF/多孔陶瓷复合纳滤膜的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [33] Wang N X, Liu T J, Shen H P, et al. Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration[J]. American Institute of Chemical Engineers, 2016, 62(2): 538-546.
- [34] 高克, 许中煌, 洪昱斌, 等. 氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜的层层自组装制备及其性能[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 2177-2185.
- [35] Vatanpour V, Madaeni S S, Moradian R, et al. Novel antifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 90: 69-82.
- [36] Zhu L F, Yu H W, Zhang H J, et al. Mixed matrix membranes containing MIL-53(Al) for potential application in organic solvent nanofiltration[J]. The Royal Society of Chemistry, 2015, 5: 73068-73076.
- [37] 季晓非, 何春菊. 氧化石墨烯-聚丙烯腈基纳滤膜的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [38] 徐安厚, 郭杰, 赵孔银, 等. CaAl<sub>2</sub>/CMWCNT 复合水凝胶纳滤膜的制备及染料截留[J]. 功能材料, 2016, 47(6): 6181-6184.
- [39] Yu L, Deng J M, Wang H X, et al. Improved salts transportation of a positively charged loose nanofiltration membrane by introduction of poly(ionic liquid) functionalized hydrotalcite nanosheets[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2016, 4(6): 3292-3304.
- [40] Bagheripour E, Moghadassi A R, Hosseini S M. Fabrication of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration membrane: investigation of SDS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle concentration and solvent ratio effects[J]. Journal of Chemical Engineering, 2015, 10: 791-798.
- [41] Bagheripour E, Moghadassi A R, Hosseini S M, et al. Fabrication and characterization of novel mixed matrix polyethersulfone nanofiltration membrane modified by iron-nickel oxide nanoparticles[J]. Journal of Membrane Science and Research, 2016, 2(2): 14-19.
- [42] Gholami A, Moghadassi A R, Hosseini S M, et al. Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 1517-1522.

收稿日期: 2017-09-11

修稿日期: 2018-10-29