



高通量荷正电碳量子点杂化纳滤膜的制备及应用

王娜, 曹志海, 秘一芳

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为了提高纳滤膜的分离性能, 以表面带有氨基基团碳量子点(Amino-functionalized carbon quantum dots, N-CQD)为填充粒子, 采用界面聚合方法制备高通量荷正电杂化聚酰胺纳滤膜, 并对 N-CQD 和杂化纳滤膜结构、形貌和性能进行表征分析。结果表明: 良好的亲水性和表面带有可参与界面聚合反应的氨基基团, 使 N-CQD 通过化学键均匀、稳定地分布在聚酰胺基体中, 因此可同时提高纳滤膜通量和截留率。在最佳制膜条件下, 所制备的纳滤膜的水通量为 58.22 L/(m²·h), 与未添加 N-CQD 纳滤膜相比, 通量提高了约 2.6 倍; 同时截留的无机盐按截留率从大到小依次为 MgCl₂ (95.4%)、CaCl₂ (92.1%)、MgSO₄ (85.2%)、NaCl (64.8%)、Na₂SO₄ (48.6%)。制备得到的纳滤膜对二价阳离子有较高的截留率, 在硬水软化领域具有实际应用价值。

关键词: 碳量子点; 荷正电纳滤膜; 纳米复合; 界面聚合; 高通量

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 05-0316-06

Preparation and application of high-flux positively charged nanofiltration membrane filled with carbon quantum dots

WANG Na, CAO Zhihai, MI Yifang

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the separation performance of nanofiltration membrane, we employed carbon quantum dots with amino groups on their surface (N-CQD) as nanofiller to prepare high-flux positively charged polyamide nanofiltration membranes via interfacial polymerization. The structure, morphology, and performance of N-CQD and corresponding nanofiltration membrane were fully characterized. The results show that N-CQD can disperse uniformly and stably in polyamide matrix through chemically bond, benefiting from their good hydrophilicity and amino groups on their surface that can participate in the interface polymerization. All these merits led to improved water permeability without the sacrifice of salt rejections. At the optimized conditions, the water flux of prepared nanofiltration membrane was 58.22 L/(m²·h), which was 2.6 times higher than that of pristine nanofiltration membrane. Meanwhile, the sequence of salt rejection was MgCl₂ (95.4%), CaCl₂ (92.1%), MgSO₄ (85.2%), NaCl (64.8%), Na₂SO₄ (48.6%) from high to low. The high rejection to divalent cation makes the prepared nanofiltration membrane suitable for water softening.

Key words: carbon quantum dots; positively charged nanofiltration membrane; nanocomposite; interfacial polymerization; high flux

0 引言

纳滤是一种介于超滤和反渗透的膜分离过程。纳滤膜因其操作压力低、分离效率高等优点,广泛应用于生活用水和废水的处理、食品和医药的提纯等领域^[1-2]。通过孔径筛分和道南效应,纳滤膜对多价离子和分子量大于 200 的小分子有机物截留率较高,对单价离子和分子量小于 200 的有机物截留率低,可实现不同价态离子、不同分子量有机物和有机物/无机盐有效分离^[3-4]。

目前,商用纳滤膜主要是通过界面聚合制备的聚酰胺纳滤膜^[5]。将无机纳米材料引入聚酰胺基体中制备有机-无机杂化纳滤膜,可有效地结合聚酰胺纳滤膜和无机纳米材料的特点,展现出优异的纳滤膜分离性能。常见的填充纳米材料主要有二氧化硅、埃洛石、碳纳米管、金属有机框架、石墨烯等^[6-8]。Yang 等^[9]将 ZIF-8 引入聚酰胺纳滤膜基体中,所制备的纳滤膜对甲基蓝的截留率为 99.6%,水通量可达 33.0 L/(m²·h·bar) (1 bar=10⁵ Pa)。Wu 等^[10]通过引入凹凸棒石,制备了高通量、抗污染能力强的纳滤膜。然而,无机纳米材料存在着水分散性和与有机基体相容性较差等问题,影响纳滤膜性能。

碳量子点(Carbon quantum dots, CQD)是一种尺寸小于 10 nm 零维纳米材料,具有低毒性、良好的水分散性、易于制备和功能化的优点^[11],已被应用于制备高通量、抗污染复合分离膜。Wang 等^[12]以氧化石墨烯量子点作为纳米填料材料制备新型反渗透膜,用于提高反渗透膜抗污染和耐氯性能。Wu 等^[13]研究 CQD 官能团对哌嗪聚酰胺纳滤膜性能的影响。与荷负电纳滤膜相比,荷正电纳滤膜在水的软化、重金属离子分离/回收和其他荷正电分子(蛋白质、氨基酸和抗生素等)的分离方面更具优势,因此提高荷正电纳滤膜的分离性能也具有重要意义。

本文以聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)为水相单体,均苯三甲酰氯(1,3,5-Benzenetricarboxylic chloride, TMC)为油相单体,将表面带有氨基官能团的碳量子点(N-CQD)引入 PEI-TMC 界面聚合体系,制备荷正电的 N-CQD 杂化纳滤膜。探究 N-CQD 浓度、操作压力对纳滤膜分离性能的影响。N-CQD 具有良好的水分散性,同时表面带有可参与界面聚合的氨基基团,因此 N-CQD 可通过化学键结合均匀、

稳定的分散于聚酰胺基体中,有望制备具有高通量、操作稳定、可实现硬水软化的荷正电 N-CQD 杂化纳滤膜。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

材料:聚砜超滤膜(Psf),购于杭州水处理中心;聚乙烯亚胺(PEI,分子量分别为 10000 和 1800,分析纯),购于阿拉丁试剂中国有限公司;均苯三甲酰氯(TMC,分析纯),购于百灵威有限公司;正己烷(分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸(Citric acid, CA,分析纯)、硫酸钠(Na₂SO₄,分析纯)、氯化镁(MgCl₂,分析纯)、氯化钙(CaCl₂,分析纯)、氯化钠(NaCl,分析纯)、硫酸镁(MgSO₄,分析纯),均购于阿拉丁试剂中国有限公司;去离子水(电导率 1.32 μS/cm,实验室自制)。

仪器:纳滤膜评价装置(杭州晓科设备)、DDSJ-308 A 数显电导率仪(上海仪电科学仪器)、Nicolet Avatar5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)、XE-100E 原子力显微镜(韩国 PSIA 公司)、5610LV 扫描电镜(日本 JEOL)、EasyDrop 视频接触角张力仪(德国 Kruss 公司)、Nano ZS90 动态光散射仪(DLS, Zetasizer Nanoseries, 马尔文公司)、SURPASS 固体表面电位仪(奥地利安东帕)。

1.2 氨基化量子点(N-CQD)的制备

参考文献[14],通过水热反应法制备 N-CQD。具体操作为:将 1 g PEI(分子量 1800)与 2 g CA 溶解于 25 mL 去离子水,置于 50 mL 水热反应釜中,180 °C 反应 3 h。取出后透析 2 d 后冷冻干燥得到固体 N-CQD 粉末。

1.3 N-CQD 杂化纳滤膜的制备

采用界面聚合法制备 N-CQD 杂化纳滤膜,流程如图 1 所示。配置质量浓度为 0.50% 的 PEI(分子量 10000)水相溶液,然后将 Psf 超滤膜浸入含不同浓度 N-CQD 的 PEI 水溶液中,2 min 后,排除 Psf 膜表面多余水溶液。待膜表面水滴阴干,将其浸入质量浓度为 0.20% TMC/正己烷溶液中,进行界面聚合。1 min 后去除有机溶液,将初生的纳滤膜放入 50 °C 的烘箱中热处理 15 min。最后,将所制备的 N-CQD 杂化纳滤膜用去离子水彻底清洗,并保存在 4 °C 的去离子水中待用。N-CQD 的质量浓度分别为 0、0.02%、0.05%、0.08% 和 0.12%,并将不同浓度下所制备的纳滤膜命名为 NFM-(0-4)。

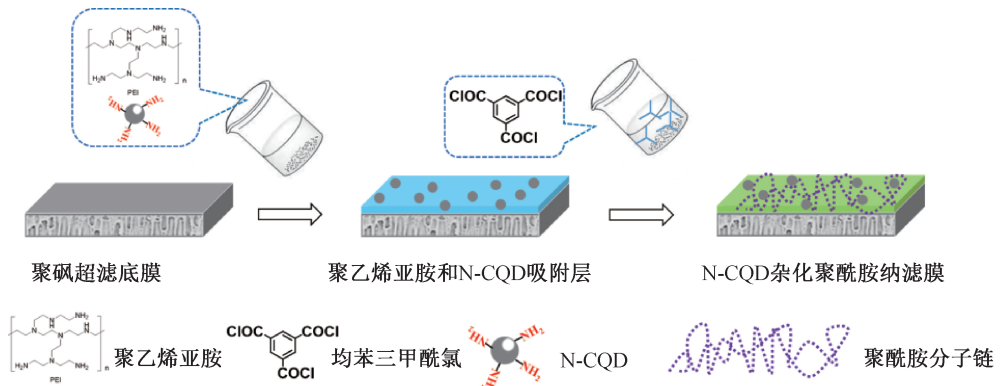


图1 界面聚合法制备 N-CQD 杂化纳滤膜流程

1.4 纳滤膜纳滤性能测试

在 25 ℃ 的条件下,通过错流膜性能评价装置对纳滤膜性能进行评价。首先在 0.6 MPa 压力下预压纳滤膜 0.5 h,至其性能稳定。然后在 0.6 MPa 的条件下,选用无机盐水溶液(1 g /L)作为进料液,测试纳滤膜的水通量和对溶质的截留率,用以评估所制备纳滤膜的纳滤分离性能。

膜水通量 J 和溶质截留率 R 分别依据式(1)和式(2)计算

$$J = \frac{V}{A \times t} \tag{1}$$

$$R/\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \tag{2}$$

其中: J 为水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为渗透液体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为透水时间, h ; R 为溶质截留率, %; C_f 、 C_p 分别为进料液和渗透液中溶质浓度, g/L ,采用 FE30 型数显电导率仪测定无机盐浓度。

膜阻力 R_m 由式(3)计算得到:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\eta \times J} \tag{3}$$

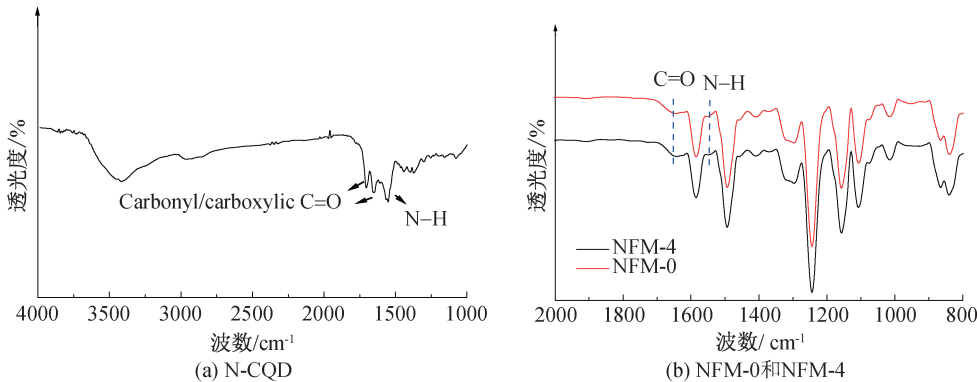


图2 N-CQD、NFM-0 和 NFM-4 红外光谱图

图 3-4 为 NFM-0 和 NFM-4 的 SEM、AFM 表面形貌表征, NFM-0 具有较为光滑、均一的表面,粗糙度 R_{ms} 为 3.2 nm。当引入 N-CQD 后, NFM-4 表面形貌未发生显著变化,表面无

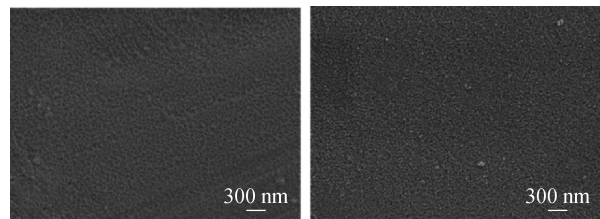
其中: ΔP 为跨膜压力, bar ; η 为 25 ℃ 时去离子水黏度, 等于 $8.92 \times 10^{-4} Pa \cdot s$; J 为纯水渗透通量, $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 。

2 结果与讨论

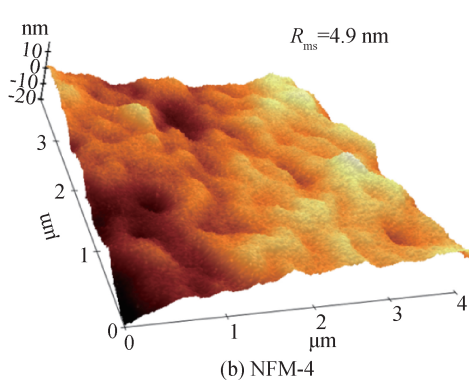
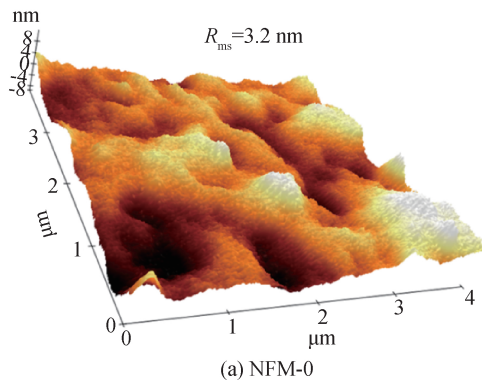
2.1 N-CQD 及其杂化纳滤膜的表征

采用傅里叶红外对制备的 N-CQD 固体粉末和 PEI-TMC 纳滤膜(NFM-0)、N-CQD 杂化纳滤膜(NFM-4)表面化学结构进行表征,结果如图 2 所示。图 2(a)为 N-CQD 的红外谱图, 1551 cm^{-1} 为 N—H 特征吸收峰, 1653 cm^{-1} 和 1706 cm^{-1} 分别为 N-CQD 中羰基和羧基的特征吸收峰^[14], 证明通过 CA、PEI 水热法制备了带有氨基基团的 N-CQD。在图 2(b)中, 1653 cm^{-1} 和 1543 cm^{-1} 的吸收峰分别为聚酰胺羰基 C=O 和 N—H 特征吸收峰^[15], 说明在 Psf 底膜上通过界面聚合反应成功制备聚酰胺分离层。然而, 在红外谱图中 N-CQD 的特征峰并不明显, 是因为它们在聚酰胺分离层中含量较少, 可能被聚酰胺分离层吸收峰所掩盖。

明显的粒子聚集体,同时亲水性的 N-CQD 扩大了水相和油相的反应区域^[16], 因此 NFM-4 较 NFM-0 略粗糙, NFM-4 的粗糙度 R_{ms} 增大至 4.9 nm。



(a) NFM-0 (b) NFM-4
图 3 NFM-0 和 NFM-4 的 SEM 图像



(a) NFM-0 (b) NFM-4
图 4 NFM-0 和 NFM-4 的 AFM 图像

引入亲水的 N-CQD 可提高纳滤膜的亲水性(如图 6 所示)^[16]。另一方面,由式(3)计算 NFM-0 和 NFM-4 的膜阻力 R_m 分别为 $10.9 \times 10^{13}/\text{m}$ 和 $3.8 \times 10^{13}/\text{m}$,膜传质阻力降低证明 N-CQD 可在其与聚酰胺基体的界面处构建一些低传质阻力的通道^[13, 17]。截留率的提高是由于 N-CQD 表面含有可参与界面聚合反应的氨基,一定程度上提高了选择分离层的交联度。此外, N-CQD 的表面电位为 9.94 mV, N-CQD 的引入强化纳滤膜的荷正电性(如图 7 所示),因而提高对 MgCl_2 的截留率。综合考虑水通量和截留率,我们认为当 N-CQD 质量浓度为 0.12% 时,纳滤膜 NFM-4 纳滤性能最佳。

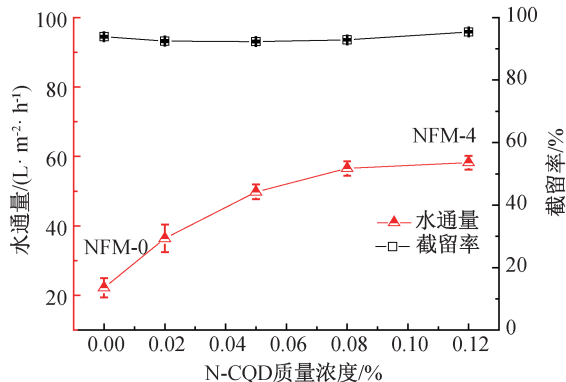
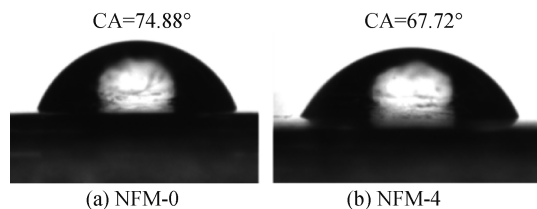


图 5 纳滤膜的水通量和截留率随 N-CQD 质量浓度变化曲线

图 8 为 NFM-0 和 NFM-4 对不同无机盐的分离性能。与 NFM-0 相同, NFM-4 对 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 NaCl 、 Na_2SO_4 五种无机盐的截留率

2.2 N-CQD 添加量对纳滤膜性能的影响

探究了 N-CQD 添加量对纳滤膜性能的影响,结果如图 5 所示。随着 N-CQD 浓度的提高,纳滤膜的通量由 $22.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $58.22 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时对 MgCl_2 的截留率也由 93.87% 提高到 95.4%。水通量的大幅度提升,一方面, N-CQD 上大量含氧基团或氨基官能团,具有良好的水分散性,



(a) NFM-0 (b) NFM-4
图 6 NFM-0 和 NFM-4 在 60 s 时接触角

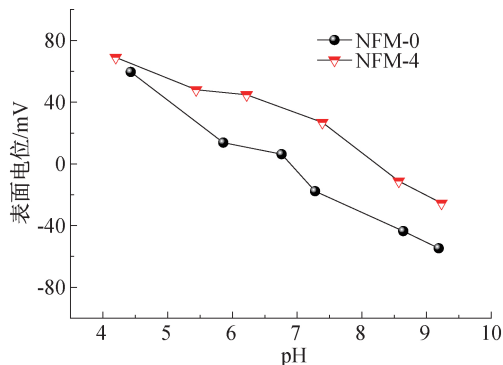


图 7 NFM-0 和 NFM-4 表面电位

分别为 95.4%、92.1%、85.2%、64.8% 和 48.6%,呈荷正电纳滤膜的截留规律^[18-19]。根据道南效应,荷正电纳滤膜表面与高价阳离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})相互间静电排斥力强,因此对 MgCl_2 、 CaCl_2 和 MgSO_4 的截留率较高,而对低价阳离子 Na^+ 的排斥力较弱,因此钠盐(NaCl 、 Na_2SO_4)截留率较低。虽然, SO_4^{2-} 的水和离子半径(0.379 nm)比 Cl^- 离子(0.331 nm)的大^[17, 20],但 NFM-4 对 NaCl 的截留率高于 Na_2SO_4 ,这说明道南效应在 NFM-4 的分离中起到主导作用。同时 NFM-4 对不同无机盐的截

留率均高于 NFM-0,表明 N-CQD 的引入可同时提高纳滤膜的通量和截留率。

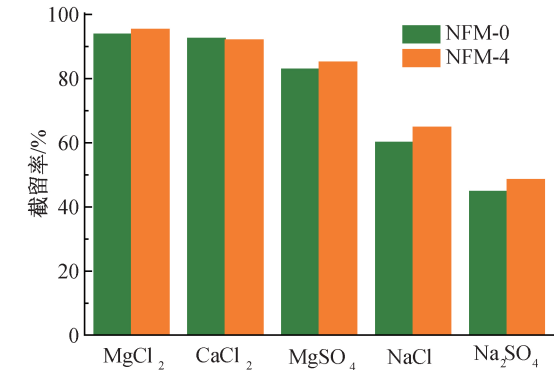


图 8 NFM-0 和 NFM-4 对不同无机盐的截留性能

2.3 操作条件对 N-CQD 杂化纳滤膜性能的影响

图 9 为操作压力对 NFM-0 和 NFM-4 纳滤性能的影响。随着操作压力的提高,NFM-0 和 NFM-4 的水通量随着压力线性提高,而对 MgCl₂ 的截留率变化不大,与文献中报道的规律相一致^[17]。对于 NFM-0,当操作压力从 0.3 MPa 提高到 0.6 MPa 时,纳滤膜的水通量由 12.17 提高到 22.19 L/(m²·h),而 NFM-4 水通量由 29.34 提高到 58.22 L/(m²·h)。由于 N-CQD 的引入,在纳滤膜基体中构建了“水通道”,降低水传质阻力,因此随着压力的提高 NFM-4 纳滤膜水通量提升较快^[17],同时 NFM-4 对 MgCl₂ 的截留率大于 94%。上述结果表明,NFM-4 在较宽的操作压力范围内均具有优异的纳滤性能。

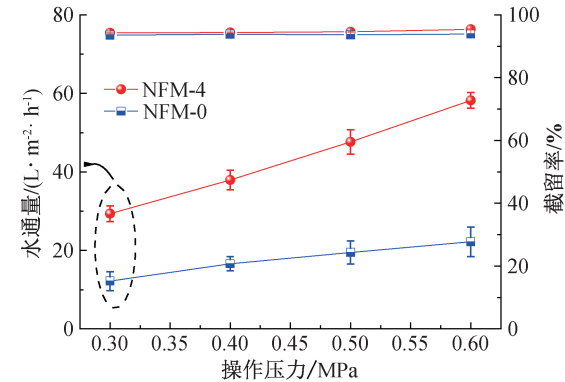


图 9 不同操作压力下 NFM-0 和 NFM-4 纳滤膜的水通量和截留率变化情况

图 10 为 NFM-0 和 NFM-4 的长期操作稳定性,在连续 10 h 的纳滤性能测试中,NFM-0 和 NFM-4 的水通量和对 MgCl₂ 的截留性能均保持稳定,说明 NFM-0 和 NFM-4 具有良好的操作稳定性。因此,将亲水性、表面带有氨基官能团的 N-CQD 引入 PEI-TMC 纳滤膜中,可同时提高纳滤膜的水通量和截留性能,获得稳定性好的荷正电杂化纳滤膜。

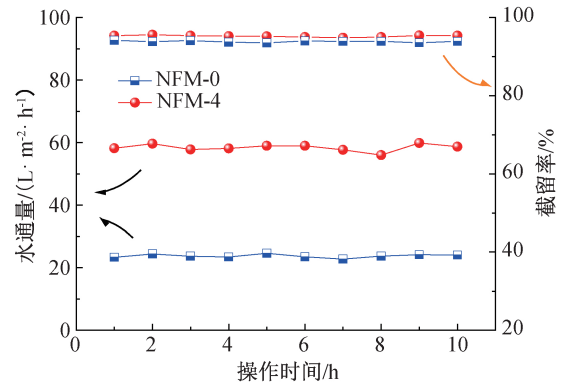


图 10 不同操作时间下 NFM-0 和 NFM-4 纳滤膜的水通量和截留率变化情况

3 结 论

本文将表面带有氨基的 N-CQD 引入 PEI-TMC 界面聚合体系中,制备了荷正电 N-CQD 杂化聚酰胺纳滤膜。研究了 N-CQD 添加量、操作压力、操作时间对纳滤膜分离性能的影响。所得主要结论有:

- a) 随着 N-CQD 质量浓度增加至 0.12% 时,所制备纳滤膜的水通量从 22.19 L/(m²·h) 提高到 58.22 L/(m²·h),水通量提高 2.6 倍,同时对 MgCl₂ 的截留率从 93.87% 提高到 95.4%。
- b) 纳滤膜水通量和截留率的同时提高,主要是由于亲水性 N-CQD 通过共价键均匀分散于 PEI-TMC 聚酰胺基体中,提高纳滤膜亲水性,避免了非选择性缺陷产生。
- c) 通过该方法制备的纳滤膜具有良好的操作稳定性,对二价阳离子具有较高的截留,在硬水软化领域有着实际的应用价值。

参考文献:

[1] 王端鑫. 水处理膜技术发展现状及趋势分析[J]. 环境与发展, 2020, 32(10):109-110.

[2] 田家宇, 常海霖, 高珊珊, 等. 基于界面聚合技术的复合纳滤膜研究进展[J]. 净水技术, 2020, 39(10): 86-93.

[3] 祝振鑫. 荷电纳滤膜从水溶液中脱除或透过的是离子还是盐类分子[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3):1-6.

[4] 谢朝新, 孙一博, 刘杰. 纳滤膜的改性研究进展[J]. 当代化工, 2020, 49(5):993-996.

[5] 秘一芳, 安全福. 界面聚合聚酰胺纳滤膜渗透选择性能优化的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2093-2104.

[6] 江志彬, 何远涛, 陈琪, 等. 功能性有机/无机杂化纳滤膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(2): 125-131.

[7] 晏乐安, 刘永贵, 邓慧宇, 等. 界面聚合制备埃洛石纳米

- 管/聚酰胺纳滤膜[J]. 现代化工, 2019, 39(9): 68-72.
- [8] 丁伟, 黄李金鸿, 黄万抚, 等. 改性有机纳滤膜研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(7): 21-24.
- [9] Yang L B, Wang Z, Zhang J L. Zeolite imidazolate framework hybrid nanofiltration (NF) membranes with enhanced permselectivity for dye removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 532: 76-86.
- [10] Wu M Y, Ma T Y, Su Y L, et al. Fabrication of composite nanofiltration membrane by incorporating attapulgite nanorods during interfacial polymerization for high water flux and antifouling property [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544:79-87.
- [11] Wang R, Lu K Q, Tang Z R, et al. Recent progress in carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5:3717-3734.
- [12] Song X J, Zhou Q Z, T. Zhang H B, et al. Pressure-assisted preparation of graphene oxide quantum dot-incorporated reverse osmosis membranes: antifouling and chlorine resistance potentials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4:16896-16905.
- [13] Sun H Z, Wu P Y. Tuning the functional groups of carbon quantum dots in thin film nanocomposite membranes for nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564:394-403.
- [14] Dong Y Q, Wang R X, Li H, et al. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing[J]. *Carbon*, 2012, 50:2810-2815.
- [15] Fang W X, Shi L, Wang R. Mixed polyamide-based composite nanofiltration hollow fiber membranes with improved low-pressure water softening capability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468:52-61.
- [16] He Y R, Zhao D L, Chung T S. Na⁺ functionalized carbon quantum dot incorporated thin-film nanocomposite membranes for selenium and arsenic removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 483-491.
- [17] Zhao F Y, Ji Y L, Weng X D, et al. High-flux positively charged nanocomposite nanofiltration membranes filled with poly(dopamine) modified multiwall carbon nanotubes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8:6693-6700.
- [18] 韩子龙, 李俊俊, 叶谦, 等. N, N'-双(3-氨基丙基)甲胺为单体的荷正电复合纳滤膜的制备与表征[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(4): 24-29.
- [19] Peydayesh M, Mohammadi T, Nikouzad S K. A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 611:118205.
- [20] 黄宁欣, 陈俊超, 唐红艳. PDMS 对 PEI/TMC 复合纳滤膜结构和性能的影响 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(4): 506-511.

(责任编辑:刘国金)