

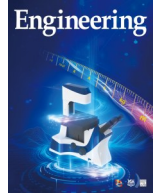


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Material Science and Engineering—Article

葡萄糖辅助构建用于脱盐的高稳定超薄纳米多孔膜

张艳秋^a, 杨帆^a, 孙红光^a, 白永平^a, 李松伟^b, 邵路^{a,*}

^a MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage & State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

^b MOE Key Laboratory of Materials Processing and Molding & National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2020

Revised 21 May 2021

Accepted 8 June 2021

Available online 4 July 2022

关键词

纳米多孔膜

可再生资源

纳滤

脱盐

葡萄糖

摘要

尽管纳米多孔膜在海水淡化中引起了人们的广泛关注,但构建具有较高截留率和高渗透性的纳米多孔膜以实现高效的海水淡化过程仍然具有挑战性。在这项工作中,高渗透性的纳米多孔膜在葡萄糖和多巴胺的多种功能的辅助下,通过与1,3,5-苯三甲酰三氯(TMC)的界面反应来制备。葡萄糖的小分子(0.66 nm)具有高亲水性,可以扩散到膜内部进行有效反应,确保结构完整性。我们的新型超薄(44 nm)纳滤(NF)膜在5 bar (1 bar=10⁵ Pa)的压力下具有超高的Na₂SO₄通量及优异的Na₂SO₄ (66.5 L·m⁻²·h⁻¹, 97.3%)和MgSO₄ (63.0 L·m⁻²·h⁻¹, 92.1%)截留率,其性能远优于基于天然产物的NF膜的性能。该膜表现出优异的长期稳定性,以及卓越的酸碱稳定性和抗污染能力。这项基于膜材料和结构的设计为超越现有膜材料分离膜打开了新的大门。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

对水-能源关系的呼吁引起了研究者对环保和高效技术的广泛研究,以减少能源消耗来生产清洁水。具有精确筛分离层的先进纳滤(NF)技术在水处理系统中已引起广泛关注,因为它可以在较低压力下运行并实现分子级别的分离[1–3]。NF面临的主要挑战之一是通过结构和材料设计来提高渗透分离性能,以实现水-能源转化关系。因此,采用新材料和设计特定的膜结构,以获得具有优异脱盐能力和良好水溶液稳定性的高渗透纳滤膜用于实际脱盐过程至关重要。

大自然是一个无穷无尽的灵感来源。天然糖及其衍生物已被初步用于构建NF膜[4–5]。然而,由于其选择层相对较厚,这些膜的NF性能并不理想,这主要是受到制备方法以及支撑底物的负共价或非共价相互作用的限制[6–8]。相比之下,多巴胺作为一种受贻贝启发的儿茶酚胺,可以通过自聚合形成聚多巴胺(pDA)膜来实现一种不依赖于黏附材料的表面涂层,这引起了广泛的研究兴趣[9–12]。虽然纯pDA可以修饰多孔基体以用于NF应用,但单层pDA涂层相对松散,这对于截留无机盐并不理想[10]。此外,由于多巴胺自聚合过程中的非共价相互作用导致许多纳米颗粒堆积在表面[11],这增加了pDA涂层膜

* Corresponding author.

E-mail address: shaolu@hit.edu.cn (L. Shao).

的粗糙度和厚度, 并可能堵塞膜孔, 导致通量下降。事实上, pDA 的胺基和酚羟基可以提供与多种材料的反应[13–15]。为了解决由常规涂层法诱导的 NF 膜松散和粗糙层, 从而极大降低膜脱盐性能的问题, 我们设想利用一种新的绿色资源亲水性糖基材料与 pDA 偶联, 以构建超薄、高亲水性和精确的筛分层, 从而实现高效脱盐。这种生物聚合物为制造用于分子级分离膜的独特绿色概念提供了灵感。

本研究制备了一种新型纳米多孔膜, 受 pDA 的启发, 以其作为 1,3,5-苯三羰基三氯化物 (TMC) 和葡萄糖界面聚合的中间层, 形成亲水、精确和选择性的高效脱盐膜。具有高亲水性的小葡萄糖分子 (0.66 nm) 扩散到膜中, 葡萄糖的羟基可以与 TMC 以及多巴胺发生反应; 在界面中引入了化学交联, 以调整较小的膜孔并阻止多巴胺非共价相互作用, 从而限制 pDA 聚合物的形成。成功地制造出无缺陷的亚 44 nm 选择性层。同时进行了各种表征以分析新型 NF 膜的特性。由于可再生材料赋予的超薄和亲水表面, 复合纳滤膜 (命名为 PI-pDA2G) 表现出对 Na_2SO_4 超高的通量和优异的脱盐截留率。最重要的是, 该膜表现出优异的长期稳定性, 以及优异的耐酸碱性和高抗污染能力。

2. 材料与方法

2.1. 材料

N-甲基-2-吡咯酮 (NMP)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 、 NaCl 和 Na_2SO_4 购自天津科美尔化学试剂有限公司。D-(+)-葡萄糖 (中国)、三(羟甲基)氨基甲烷 (Tris)、多

巴胺、异丙醇 (IPA)、TMC、1,6-己二胺 (HDA) 和 4-二甲基氨基吡啶 (DMAP) 由阿拉丁实业有限公司 (美国) 提供。P84 聚酰亚胺 (PI) 原材料购自 HP Polymer GmbH (Austria)。所有使用的水都是去离子水。

2.2. 制作具有高渗透性的纳米多孔膜

新型的 NF 膜是在洁净的装配室中制备的 (图 1)。根据先前的报告 (附录 A 中的图 S1) 制备多孔 PI 底物[16]。如第 3.3 节所述, 将基材涂在多巴胺盐酸盐 (0.2 wt%) 的 Tris-HCl 缓冲液中一段时间。然后将该膜用水洗涤 3 次。然后, 将膜在空气中干燥并用 0.2 wt% TMC 己烷溶液涂覆 3 min。然后, 将含有 0.27% (m/v) DMAP 的葡萄糖溶液 (1 wt%) 添加到膜表面 5 min, 并固定在 70 °C 下 15 min。由此, 获得了葡萄糖修饰的亲水性 NF 膜 (PI-pDA1G)。用相同的方法制备了不同葡萄糖浓度 (分别为 2 wt%、3 wt%、4 wt% 和 5 wt%) 的 NF 膜, 分别记为 PI-pDA2G、PI-pDA3G、PI-pDA4G 和 PI-pDA5G。

2.3. 膜表征

通过扫描电子显微镜 (SEM; S-4500, Hitachi, Japan) 和原子力显微镜 (AFM; Multimode 8, Bruker, USA) 获得膜的表面形态。通过 X 射线光电子能谱 (XPS; ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher, USA) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR; Nicolet iS50, Thermo Fisher) 表征表面化学组成。通过 SL 200 KB 机器 (Kono, USA) 测量以水接触角 (WCA) 形式表示的润湿性。通过使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或

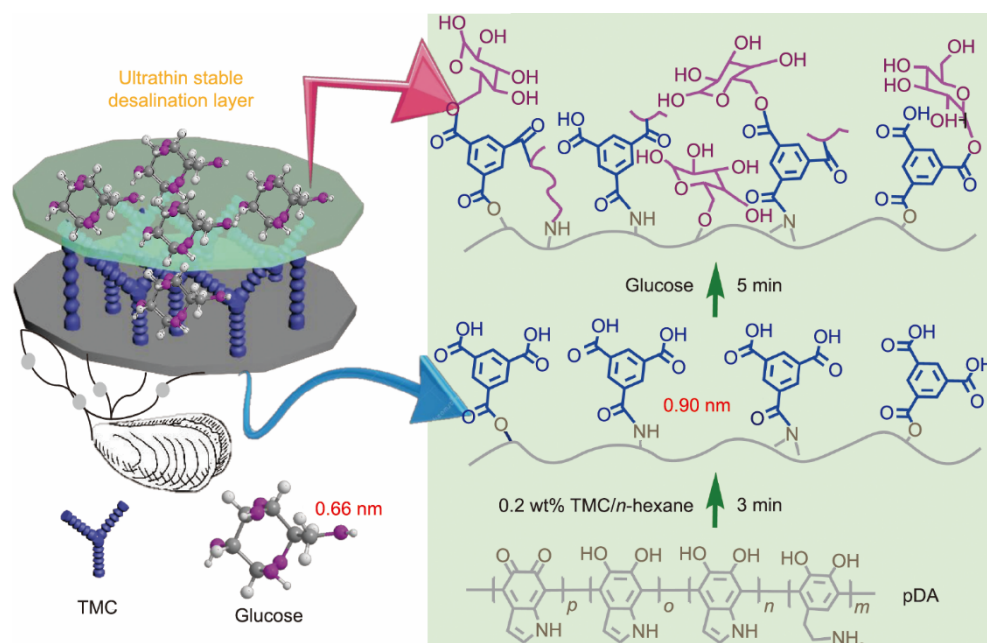


图 1. 构建超薄和高度亲水纳米多孔膜的程序示意图。

NaOH将溶液pH从3调整到10来记录zeta电位。

2.4. 纳滤测试

使用自制的过滤系统来表征膜在室温下5 bar (1 bar = 10⁵ Pa) 压力下的性能, 同时在1000 r·min⁻¹连续搅拌, 以减少来自氮气罐的浓差极化。膜的有效面积为21.2 cm²。膜通量的计算方法如下[17]:

$$F = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

式中, F 表示渗透通量 (L·m⁻²·h⁻¹); V 是溶剂渗透体积 (L); A 是有效膜面积 (m²); t 是操作时间 (h)。根据公式计算截留率[18]:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 表示截留率; C_p 和 C_f 分别为渗透液和进料溶液中无机盐的浓度, 由电导仪 (DOS-307A, 上海雷茨) 测定。平均孔径和孔径分布的计算基于先前报道的方法[19–22]。以PI-pDA2G膜为测试对象, 在5 bar的操作压力下, 以Na₂SO₄水溶液进行长期稳定性测试。在5 bar压力下连续运行1 h后测量膜的初始通量, 并收集样品50 h。

3. 结果和讨论

3.1. 探讨纳米多孔选择性层形成的反应机理

为了探索形成纳米多孔选择性层的反应机理, 使用FT-IR验证了PI基板上存在葡萄糖和pDA [图2 (a)]。对于pDA涂层膜, 约在3374 cm⁻¹处的峰与pDA的胺和酚羟基的伸缩振动相关, 而约在2933 cm⁻¹处的峰对应于pDA中的—CH₂—伸缩。pDA的芳香环在1640 cm⁻¹和1530 cm⁻¹处产生峰[23–24]。为了促进葡萄糖和pDA的后续偶联, 我们将均苯三甲酰氯引入pDA层。这导致约在3374 cm⁻¹处的峰红移至约3283 cm⁻¹处, 同时急剧降低该峰的强度。当

葡萄糖偶联到膜表面时, 该峰进一步变宽, 由于葡萄糖羟基与pDA之间的亲核反应形成新的酰胺键, 引入更多的羟基, 以及葡萄糖羟基与TMC酰氯之间形成的酯键[25]。

XPS进一步验证由天然材料调节的膜中葡萄糖和pDA的存在[图2 (b)、图3和附录A中的表S1]。涂有pDA后, 由于纯pDA中的氧含量很高, 膜的氧含量更高[从16.94% (PI)到22.62%] [26]。此外, PI的531.1 eV (C=O*) (1 eV = 1.60217662×10⁻¹⁹ J)峰明显减弱, 而在532.9 eV (=C—O*H)处形成新峰, 其出现归因于pDA的酚羟基[图3 (a)和(b)] [27]。此外, 在TMC接枝后, 碳含量从70.33% (PI-pDA)增加到81.24%, 同时在533.3 eV处形成一个新的峰值 (TMC中的—O*—C=O和H*O—C=O部分) [图3 (c)]。与PI-pDA-TMC膜相比, PI-pDA2G膜在533.1 eV (O*—C=O)处表现出更宽、更强的峰[图3 (d)]。此外, 当葡萄糖偶联到PI-pDA-TMC层上时, 氧含量明显增加, 从14.39%增加到16.01%, 这是由于葡萄糖中引入了更多—OH基团, 通过酰氯与pDA反应形成共价键[28]。因此, XPS结果与FT-IR结果一致, 证实了设计的葡萄糖/pDA界面反应的发生和新型膜的形成。

将预处理后的膜浸入葡萄糖溶液中时, 部分葡萄糖在表面形成共价键, 提高了分离层的亲水性和表面电荷的可调性。负载葡萄糖的纳米多孔膜的—OH基团保持高度亲水性——这是高性能和防污纳米多孔膜的关键必要条件[29]。与原始交联PI底物WCA (38.5±0.2)相比, PI-pDA膜具有明显更高的WCA (43.5±0.2), 这可以通过在pDA层上引入疏水苯环结构来解释。在TMC接枝后, PI-pDA-TMC选择性层的WCA为49.3±0.5; 在葡萄糖存在下, PI-pDA1G急剧下降至22.6±0.8, PI-pDA2G为18.1±0.6, PI-pDA3G为16.5±0.2, PI-pDA4G为15.3±0.5, PI-pDA5G为13.1±0.3 [图4 (a)]。亲水性—OH基团也降低了PI-pDA-TMC选择性层的zeta电位。PI-pDA2G膜在pH值为3~10

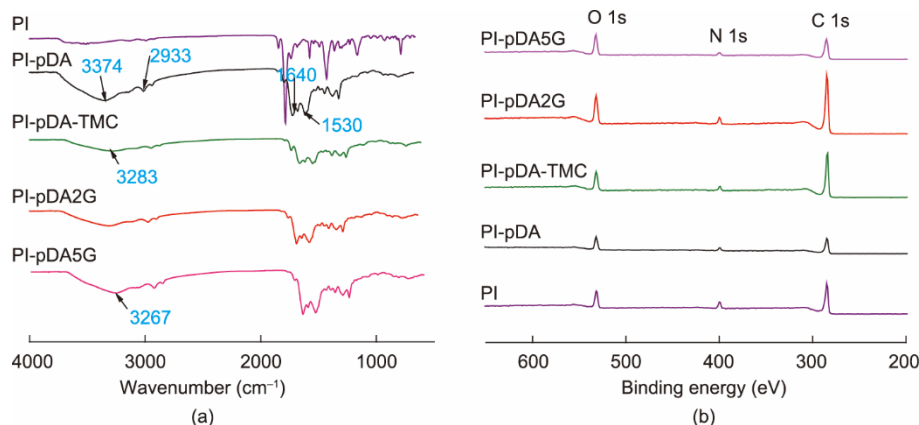


图2. 所制膜的FT-IR光谱 (a) 和XPS表征 (b), 包括PI、PI pDA、PI pDA-TMC、PI-pDA2G和PI-pDA5G。

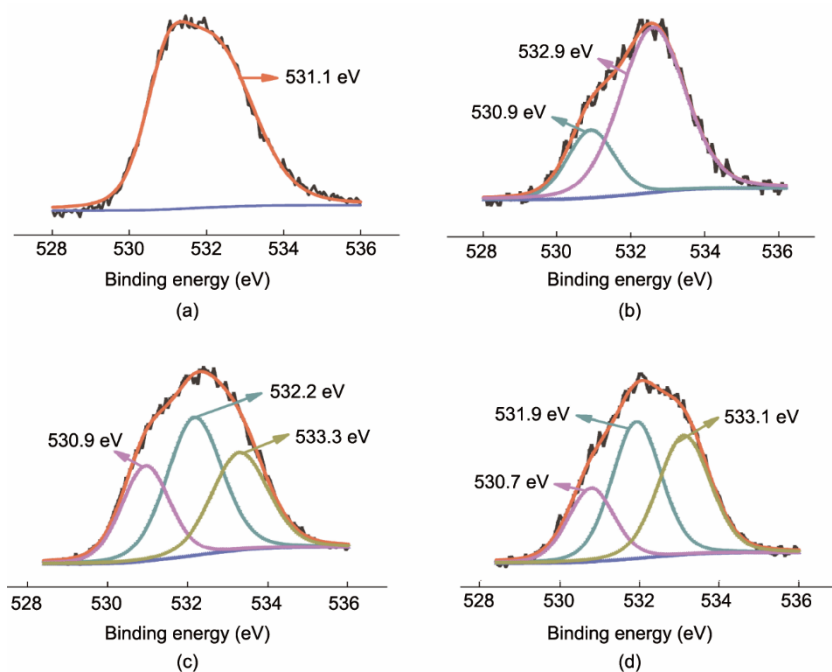


图3. 膜的O1s光谱。(a) PI; (b) PI-pDA; (c) PI-pDA-TMC; (d) PI-pDA2G。

时呈现负电荷。当pH值为7时, PI-pDA2G的zeta电位为 -104.8 mV [图4 (b)], 因此对相同电荷的离子具有显著的NF性能。

同时检测 PI-pDA-TMC、PI-pDA1G、PI-pDA2G和PI-pDA5G的有效孔径, 以确认葡萄糖与多巴胺和TMC界面反应的发生。PI-pDA-TMC膜具有较宽的孔径分布, 许多孔的尺寸比葡萄糖的(0.66 nm)要大[图1和图4 (c)]; 这一发现表明, 葡萄糖可以扩散到孔中, 以消除PI-pDA-TMC预处理膜的缺陷。随着葡萄糖浓度的增加, 膜的孔径分布变窄, 孔径也逐渐减小[图4 (c)]。因此, 小的葡萄糖分子可以与TMC共价反应, 减小膜的孔径, 调整孔径, 有利于提高脱盐性能。

基于以上化学表征结果, 可以将葡萄糖与多巴胺界面反应基复合膜的反应机理总结如下: 葡萄糖作为一个小分子(0.66 nm), 可扩散到膜中, 与TMC和pDA形成共价键;

赋予膜较小的孔径和显著的稳定性, 从而实现有效脱盐。此外, 葡萄糖分子可以大大提高分离层的亲水性, 并调节分离层的表面电荷, 以提高渗透性。绿色资源衍生的pDA和葡萄糖的协同作用可以形成具有优异脱盐性能的NF膜。

3.2. 对各种膜结构的观察

膜结构——尤其是选择层结构——对于确定膜性能至关重要。选择层构建过程中各种膜的表面形态可以通过SEM和AFM进行表征[图5 (a) ~ (j)]。整齐交联PI膜表现出光滑的表面[粗糙度 $R_a = (1.59 \pm 0.50)\text{ nm}$] [图5 (a)和(b)]。多巴胺修饰的膜表面出现大量颗粒, 导致 R_a 从 $(1.59 \pm 0.50)\text{ nm}$ 增加到 $(2.60 \pm 0.20)\text{ nm}$ [图5 (c)和(d)], 这表明在多巴胺自聚合过程中, 在基材上形成了pDA涂层。当pDA修饰的膜与TMC (PI-pDA-TMC)接枝时, 颗粒尺寸和数量的减少导致 R_a 的下降 $[(1.90 \pm 0.20)\text{ nm}]$ [图5 (e)和(f)]。葡萄糖的进一步引入导致所得膜在表面上

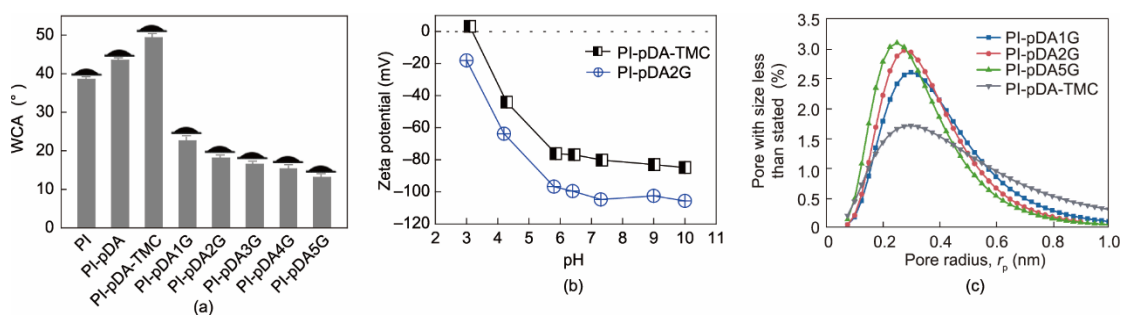


图4. (a) 所制膜的WCA, 包括PI、PI-pDA、PI-pDA-TMC、PI-pDA1G、PI-pDA2G、PI-pDA3G、PI-pDA4G和PI-pDA5G; (b) zeta电位所制膜PI-pDA-TMC和PI-pDA2G; (c) 所制膜PI-pDA1G、PI-pDA2G、PI-pDA5G和PI-pDA-TMC的孔径分布。

仅具有相对少量的颗粒[图5 (g) 和 (i)]。最重要的是,引入葡萄糖后 R_a 值的降低[图5 (h) 和 (j)]表明所得膜具有更光滑的表面,这与SEM结果的趋势一致。为了表征选择层结构的确切厚度,我们获得了PI-pDA2G的横断面扫描电镜和透射电镜(TEM)图像,如图5 (k) 和 (l) 所示。发现该层的厚度约为 (44 ± 5) nm。超薄和光滑的选择层是实现脱盐高性能膜的关键。

3.3. 多孔纳滤膜的脱盐性能

图6 (a) 展示了我们合成的葡萄糖复合膜用于脱盐的出色分离能力。葡萄糖分子的浓度会影响NF膜的性能,因为葡萄糖与表面的TMC形成共价键并渗透到PI-pDA-TMC层以调整膜结构。因此,与pDA涂层膜相比,

葡萄糖的存在显著提高了对 Na_2SO_4 的通量和截留率,前者具有低的 Na_2SO_4 通量和差的截留率(62.1%)。事实上,葡萄糖丰富的一OH基团显著增强了亲水性并增加了膜表面的负电荷,同时减小了膜的孔径并。与PI-pDA-TMC相比,葡萄糖引入量低的PI-pDA1G膜的 Na_2SO_4 通量从 $43.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 提高到 $76.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,截留率从78.5%提高到90.2%。将葡萄糖浓度增加到2 wt%后, Na_2SO_4 通量逐渐从 $76.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降低至 $66.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;然而,由于膜表面的分离层更致密、更均匀以及NF孔径范围中的相对较小的孔径(0.34 nm), Na_2SO_4 的截留率提高到97.3% [图4 (c) 和图6 (b)]。当葡萄糖浓度增加到5 wt%时, Na_2SO_4 通量下降,而由于传质阻力的增加, Na_2SO_4 的截

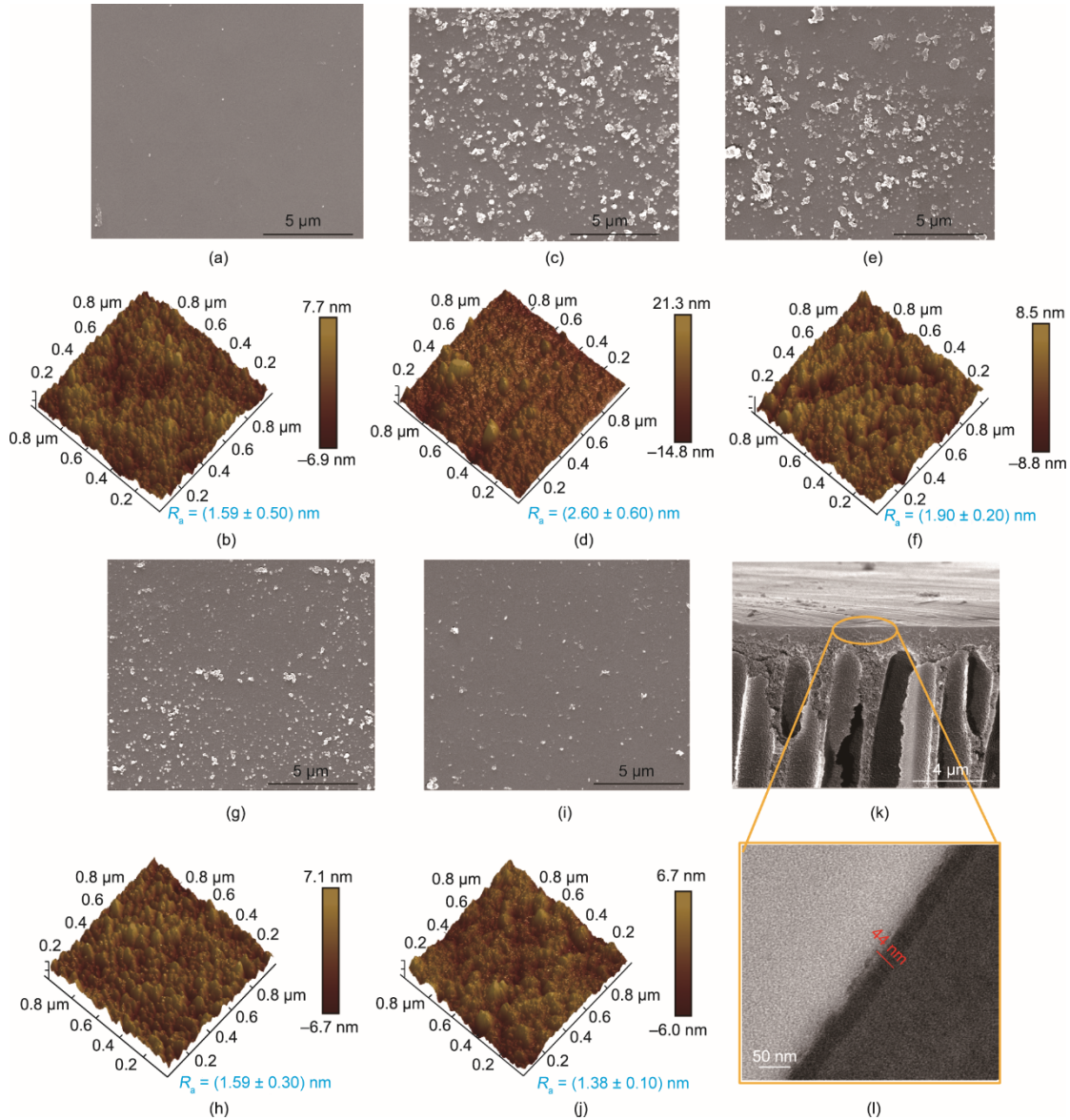


图5. (a) ~ (j) NF膜的SEM和AFM图像, (a)、(b) PI, (c)、(d) PI-pDA, (e)、(f) PI-pDA-TMC, (g)、(h) PI-pDA2G, (i)、(j) PI-pDA 5G; 横截面PI-pDA2G的SEM图像 (k) 和TEM图像 (l)。

留率保持在97.5%左右。

pDA 涂层时间对纳米多孔膜的性能有很大影响，因此需要对其进行优化。通过改变 pDA 涂覆时间，用 Na_2SO_4 水溶液检测所制备的纳米多孔膜（2 wt% 葡萄糖）的分离性能；结果如图 6 (c) 所示。随着 pDA 涂覆时间从 4 h 增加到 14 h， Na_2SO_4 通量显著下降。这个结果应该是由于尺寸筛分效应影响，因为 pDA 锚定在孔的内壁上导致膜孔径减小和传质阻力增加[30–31]。此外，由于层厚的增加[图 6 (d) ~ (f)]， Na_2SO_4 的截留率从 88.5% (4 h) 增加到 97.3% (8 h)。然而，在涂覆时间延长到 14 h 后，截留率几乎保持不变。因此，确定 8 h 是构建纳米多孔膜的最佳 pDA 涂层时间。

为了进一步检验膜的脱盐性能，使用 PI-pDA2G 膜在 5 bar 的压力下对各种无机盐 (MgSO_4 、 MgCl_2 、 NaCl 和

Na_2SO_4) 进行了试验[图 7 (a)]。PI-pDA2G 膜在 Na_2SO_4 溶液和 MgSO_4 溶液中的通量分别为 $66.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $63.0 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，高于文献报道的通量[32–34]。截留率按以下顺序降低： Na_2SO_4 (97.3%) > MgSO_4 (92.1%) > MgCl_2 (89.5%) > NaCl (80.2%)。这一发现表明该膜可以很好地截住二价阴离子 SO_4^{2-} ，这与 Donnan 排斥效应一致，因为 PI-pDA2G 膜在测试条件下带负电荷[24,35]。 MgCl_2 和 NaCl 的截留率略低于 Na_2SO_4 和 MgSO_4 ，不过，对于二者的截留率仍然高于 80%。这些结果表明，界面反应（即涂层）不仅可以调节膜表层的结构和孔径，而且可以提高表面亲水性和调节膜的表面电荷。与报道的数据相比[7,36–41]，上述所提到的基于绿色资源的纳米多孔膜，在天然产物组成的膜中表现出优异的 Na_2SO_4 截留率和通量[图 7 (b)]。

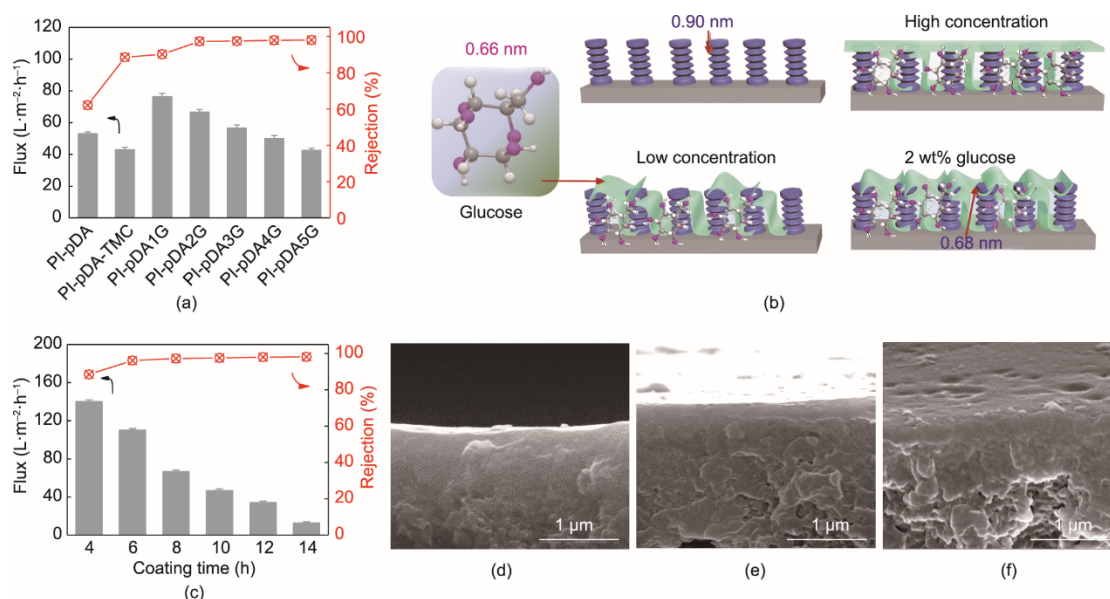


图 6. (a) 葡萄糖浓度对 8 h 以上 pDA 涂层的 Na_2SO_4 截留率和 Na_2SO_4 通量的影响；(b) 低葡萄糖形成的膜的插图浓度、2 wt% 葡萄糖浓度和高葡萄糖浓度（葡萄糖以绿色显示）；(c) pDA 涂层时间对 Na_2SO_4 截留率和 Na_2SO_4 通量的影响（PI-pDA2G）；(d) ~ (f) 具有不同 pDA 涂层时间 [(d) 4 h、(e) 10 h 和 (f) 14 h] 的 PI-pDA2G 膜的横截面 SEM 图像。

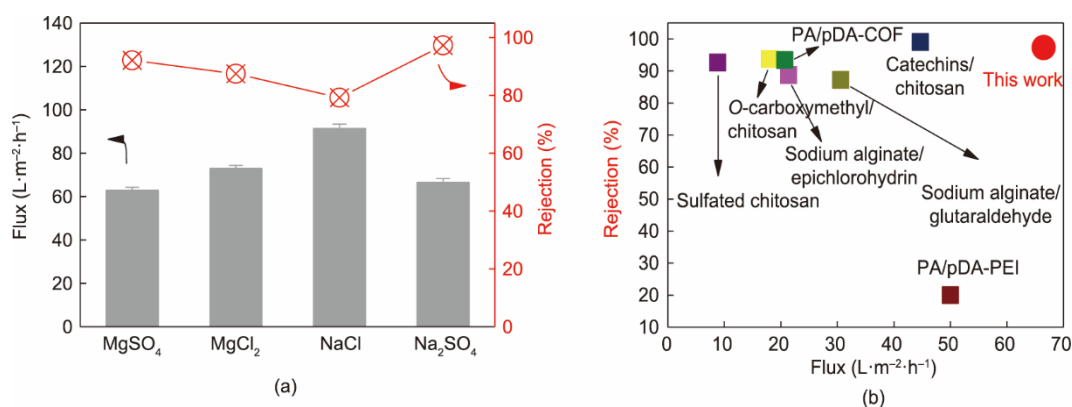


图 7. (a) PI-pDA2G 膜在 5 bar 压力和 $\text{pH} = 7$ 条件下对不同无机盐水溶液的通量和截留率；(b) Na_2SO_4 截留率以及通量的比较，其选择性层由天然产物组成（圆形符号表示本研究中的 PI-pDA2G，而方形表示具有选择性的膜由其他天然产品组成的层）。COF：共价有机骨架；PEI：聚乙烯亚胺。

3.4. 纳米多孔膜的稳定性

膜的稳定性在长期的实际操作中起着重要的作用。如图8(a)所示,我们的PI-pDA2G膜表现出非常稳定的过滤性能。在跨膜压力为5 bar,硫酸钠溶液超过50 h的测试中,没有观察到膜性能的明显的衰减。此外,随着压力逐渐增加到10 bar,膜对 Na_2SO_4 的通量呈线性增加,截留率一直稳定在较高值[图8(b)]。即使在高浓度的 Na_2SO_4 中,PI-pDA2G膜也保持了相对较高的截留率[图8(c)]。

在实际的分离应用中,膜的清洗过程通常涉及酸或碱处理以及振动超声。如图9(a)~(e)所示,将制备的PI-pDA2G膜浸泡在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠)中24 h,或在40 kHz下超声暴露8 h,然后对其分离

性能进行测试。膜仍然保持着相对较高的通量和截留率,由于多巴胺自聚合纳米颗粒的下降, R_a 略有变化,但这并不影响膜的稳定性。pDA与交联PI的强黏附性以及葡萄糖与pDA和TMC之间的化学键使我们的绿色纳米多孔膜具有良好的稳定性。

结垢影响膜性能,缩短膜寿命,是膜分离过程中普遍存在的主要问题[42–43]。PI-pDA2G膜的防污性能通过 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 牛血清白蛋白(BSA)或腐植酸(HA)溶液进行30 h的实验[图9(f)]。PI-pDA2G膜的通量对于BSA恢复率(FRR)为92.8%,对于HA为96.3%,并具有较低的总污染率(DRt)(HA, 4.9%, BSA, 13.0%) [图9(g)和(h)]。PI-pDA2G膜对于HA的防污性能优于BSA,因为

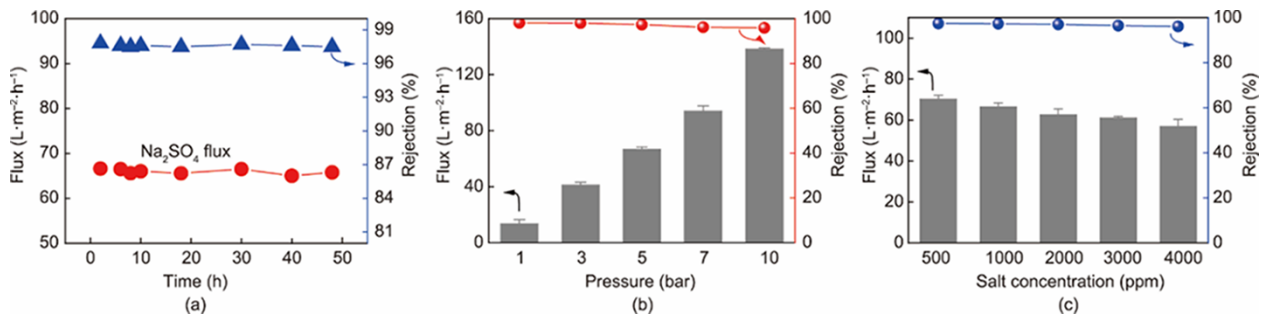


图8. (a) 长期稳定性PI-pDA2G膜; (b)、(c) PI-pDA2G膜的NF性能不同的压力变化(b)和不同浓度的 Na_2SO_4 (c)。

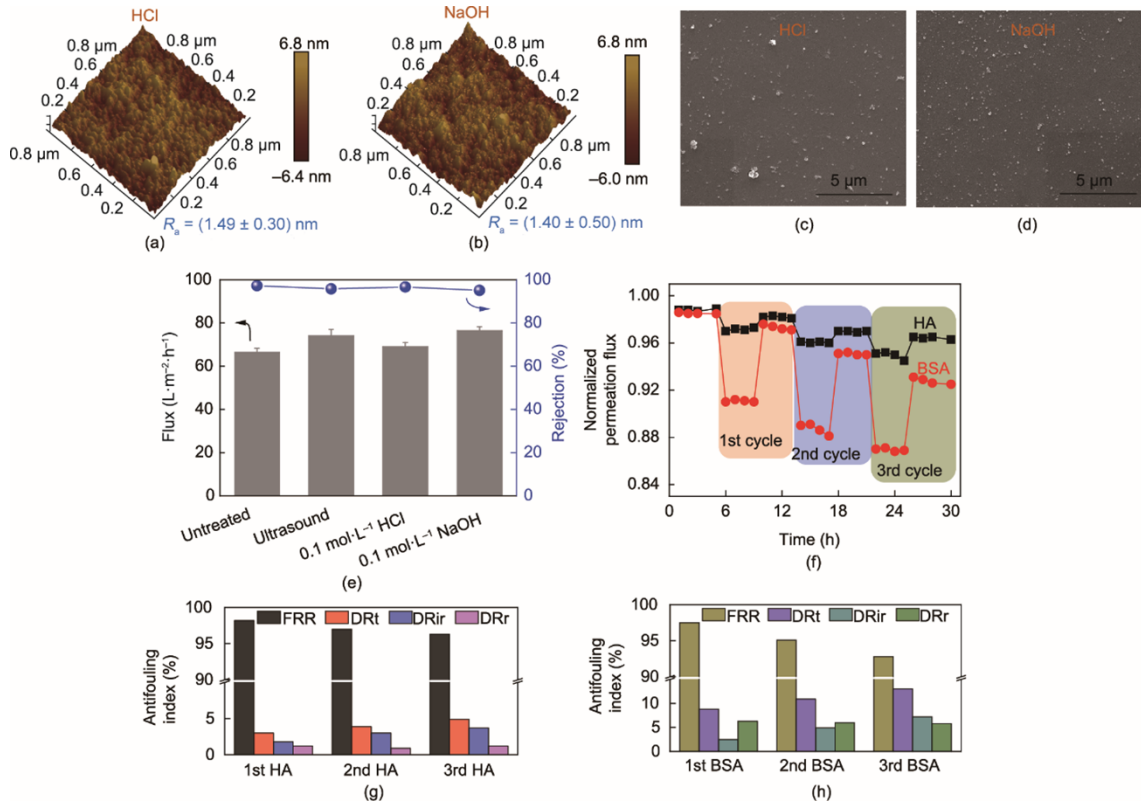


图9. (a)~(d) 经酸[(a)、(c)]或碱[(b)、(d)]处理后的PI-pDA2G膜的AFM和SEM图像; (e) PI-pDA2G膜经超声波、酸或碱处理后的NF性能; (f) 防污试验中PI-pDA2G膜的归一化通量($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ BSA或HA); (g)、(h) FRR、DRt、不可逆污垢比(DRir)和可逆比以BSA/HA为模型污染物的三元循环过滤试验中膜的污染比(DRr)值。

BSA的分子大小 (7.5 nm) 远小于HA (92 nm), 并且倾向于在膜表面形成致密的污染层[44–45]。膜对这些疏水性污染物的出色抵抗力也是由于膜的亲水性和负电荷。由于BSA和HA分子都带负电荷, 因此Donnan排斥机制有助于膜抵抗生物污染。

膜的机械性能对其实际应用也有重要影响。我们检验了PI-pDA2G膜的机械性能 (附录A中的图S2)。PI-pDA2G膜的拉伸强度为(2.69±0.10) MPa, 杨氏模量 (由应力-应变曲线计算) 为(38.0±0.5) MPa。这些测试结果表明, 制备的PI-pDA2G膜具有较好的机械稳定性, 有利于提高膜的实用价值。

4. 结论

总的来说, 我们提出了一种简便的技术, 通过界面反应使用葡萄糖和pDA来制备基于纳米孔的高渗透性NF膜。可以通过对制备参数的控制来合成一种新的NF膜。添加葡萄糖使PI-pDA2G膜具有高亲水性、超薄表面和负电荷。此外, 它还表现出较高的Na₂SO₄通量和对Na₂SO₄ (66.5 L·m⁻²·h⁻¹, 97.3%)、MgSO₄ (53.0 L·m⁻²·h⁻¹, 92.1%) 水溶液优异的截留率。这些高于此前报道的由天然产物制成的NF膜。进一步使用Na₂SO₄水溶液进行长期的稳定性测试, 以及对膜进行耐酸碱、超声、抗污染的实验, 表明我们的膜在工业环境中能够实现稳定的分离性能, 并且可以与其他天然材料构建NF膜选择层。

致谢

本工作得到了国家自然科学基金(21878062)和城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)开放项目(QA201922)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Yanqiu Zhang, Fan Yang, Hongguang Sun, Yongping Bai, Songwei Li, and Lu Shao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.06.033>.

References

- [1] Wang Z, Wang Z, Lin S, Jin H, Gao S, Zhu Y, et al. Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination. *Nat Commun* 2018;9(1):2004.
- [2] Jimenez-Solomon MF, Song Q, Jelfs KE, Munoz-Ibanez M, Livingston AG. Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization. *Nat Mater* 2016;15(7):760–7.
- [3] Tan Z, Chen S, Peng X, Zhang L, Gao C. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification. *Science* 2018; 360(6388): 518–21.
- [4] Thakur VK, Voicu SI. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: a concise review. *Carbohydr Polym* 2016; 146:148–65.
- [5] Shen L, Cheng C, Yu X, Yang Y, Wang X, Zhu M, et al. Low pressure UV-cured CS-PEO-PTGDMMA/PAN thin film nanofibrous composite nanofiltration membranes for anionic dye separation. *J Mater Chem A* 2016;4(40):15575–88.
- [6] Puspasari T, Pradeep N, Peinemann KV. Crosslinked cellulose thin film composite nanofiltration membranes with zero salt rejection. *J Membr Sci* 2015; 491:132–7.
- [7] Miao J, Lin H, Wang W, Zhang LC. Amphoteric composite membranes for nanofiltration prepared from sulfated chitosan crosslinked with hexamethylene diisocyanate. *Chem Eng J* 2013;234:132–9.
- [8] Guo J, Zhang Q, Cai Z, Zhao K. Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane. *Separ Purif Tech* 2016;161:69–79.
- [9] Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chem Rev* 2014;114(9):5057–115.
- [10] Zhao J, Su Y, He X, Zhao X, Li Y, Zhang R, et al. Dopamine composite nanofiltration membranes prepared by self-polymerization and interfacial polymerization. *J Membr Sci* 2014;465:41–8.
- [11] Li M, Xu J, Chang CY, Feng C, Zhang L, Tang Y, et al. Bioinspired fabrication of composite nanofiltration membrane based on the formation of DA/PEI layer followed by cross-linking. *J Membr Sci* 2014;459:62–71.
- [12] Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science* 2007;318(5849):426–30.
- [13] Li Y, Su Y, Zhao X, He X, Zhang R, Zhao J, et al. Antifouling, high-flux nanofiltration membranes enabled by dual functional polydopamine. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(8):5548–57.
- [14] Wang ZX, Lau CH, Zhang NQ, Bai YP, Shao L. Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment. *J Mater Chem A* 2015;3(6): 2650–7.
- [15] Zhang YQ, Ma J, Shao L. Ultra-thin trinity coating enabled by competitive reactions for unparalleled molecular separation. *J Mater Chem A* 2020;8(10): 5078–85.
- [16] Xu YC, Cheng XQ, Long J, Shao L. A novel monoamine modification strategy toward high-performance organic solvent nanofiltration (OSN) membrane for sustainable molecular separations. *J Membr Sci* 2016;497:77–89.
- [17] Zhang N, Jiang B, Zhang L, Huang Z, Sun Y, Zong Y, et al. Low-pressure electroneutral loose nanofiltration membranes with polyphenol-inspired coatings for effective dye/divalent salt separation. *Chem Eng J* 2019;359: 1442–52.
- [18] Zhang Y, Sun H, Sadam H, Liu Y, Shao L. Supramolecular chemistry assisted construction of ultra-stable solvent-resistant membranes for angstrom-sized molecular separation. *Chem Eng J* 2019;371:535–43.
- [19] Zhang T, Fu RY, Wang KP, Gao YW, Li HR, Wang XM, et al. Effect of synthesis conditions on the non-uniformity of nanofiltration membrane pore size distribution. *J Membr Sci* 2022;647:120304.
- [20] Otero JA, Mazarrasa O, Villasante J, Silva V, Prádanos P, Calvo JJ, et al. Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes. *J Membr Sci* 2008;309(1–2):17–27.
- [21] Tang A, Feng W, Fang C, Li J, Yang X, Zhu L. Polyarylester thin films with narrowed pore size distribution via metal-phenolic network modulated interfacial polymerization for precise separation. *J Membr Sci* 2022;646: 120263.
- [22] Liu Y, Gao J, Ge Y, Yu S, Liu M, Gao C. A combined interfacial polymerization and in-situ sol-gel strategy to construct composite nanofiltration membrane with improved pore size distribution and anti-protein-fouling property. *J Membr Sci* 2021;623:119097.
- [23] Cao X, Luo J, Woodley JM, Wan Y. Mussel-inspired co-deposition to enhance

- bisphenol A removal in a bifacial enzymatic membrane reactor. *Chem Eng J* 2018;336:315–24.
- [24] Wang T, Qiblawey H, Sivaniah E, Mohammadian A. Novel methodology for facile fabrication of nanofiltration membranes based on nucleophilic nature of polydopamine. *J Membr Sci* 2016;511:65–75.
- [25] Li W, Bian C, Fu C, Zhou A, Shi C, Zhang J. A poly(amide-co-ester) nanofiltration membrane using monomers of glucose and trimesoyl chloride. *J Membr Sci* 2016;504:185–95.
- [26] Amini M, Arami M, Mahmoodi NM, Akbari A. Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane. *Desalination* 2011; 267(1):107–13.
- [27] Hong G, Shen L, Wang M, Yang Y, Wang X, Zhu M, et al. Nanofibrous polydopamine complex membranes for adsorption of lanthanum (III) ions. *Chem Eng J* 2014;244:307–16.
- [28] Kwon YN, Hong S, Choi H, Tak T. Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement. *J Membr Sci* 2012;415–416:192–8.
- [29] Cheng XQ, Zhang C, Wang ZX, Shao L. Tailoring nanofiltration membrane performance for highly-efficient antibiotics removal by mussel-inspired modification. *J Membr Sci* 2016;499:326–34.
- [30] Elizalde-González MP, García-Díaz LE. Application of a Taguchi L16 orthogonal array for optimizing the removal of Acid Orange 8 using carbon with a low specific surface area. *Chem Eng J* 2010;163(1–2):55–61.
- [31] Gevers LEM, Meyen G, De Smet K, Van De Velde P, Du Prez F, Vankelecom IFJ, et al. Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solutes through dense silicone membranes. *J Membr Sci* 2006;274(1–2): 173–82.
- [32] Thong Z, Han G, Cui Y, Gao J, Chung TS, Chan SY, et al. Novel nanofiltration membranes consisting of a sulfonated pentablock copolymer rejection layer for heavy metal removal. *Environ Sci Technol* 2014;48(23):13880–7.
- [33] Wu D, Yu S, Lawless D, Feng X. Thin film composite nanofiltration membranes fabricated from polymeric amine polyethylenimine imbedded with monomeric amine piperazine for enhanced salt separations. *React Funct Polym* 2015;86:168–83.
- [34] Wu C, Liu S, Wang Z, Zhang J, Wang X, Lu X, et al. Nanofiltration membranes with dually charged composite layer exhibiting super-high multivalent-salt rejection. *J Membr Sci* 2016;517:64–72.
- [35] Fan H, Gu J, Meng H, Knebel A, Caro J. High-flux membranes based on the covalent organic framework COF-LZU1 for selective dye separation by nanofiltration. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(15):4083–7.
- [36] Chen H, Wu C, Jia Y, Wang X, Lu X. Comparison of three membrane distillation configurations and seawater desalination by vacuum membrane distillation. *Desalination Water Treat* 2011;28(1–3):321–7.
- [37] Du Y, Qiu WZ, Lv Y, Wu J, Xu ZK. Nanofiltration membranes with narrow pore size distribution via contra-diffusion-induced mussel-inspired chemistry. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(43):29696–704.
- [38] Han J, Gao X, Liu Y, Wang H, Chen Y. Distributions and transport of typical contaminants in different urban stormwater runoff under the effect of drainage systems. *Desalination Water Treat* 2014;52(7–9):1455–61.
- [39] Wang J, Gao X, Wang J, Wei Y, Li Z, Gao C. *O*-Carboxymethyl-chitosan nanofiltration membrane surface functionalized with graphene oxide nanosheets for enhanced desalting properties. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7(7):4381–9.
- [40] Wu M, Yuan J, Wu H, Su Y, Yang H, You X, et al. Ultrathin nanofiltration membrane with polydopamine-covalent organic framework interlayer for enhanced permeability and structural stability. *J Membr Sci* 2019;576:131–41.
- [41] Zhang R, Su Y, Zhao X, Li Y, Zhao J, Jiang Z. A novel positively charged composite nanofiltration membrane prepared by bio-inspired adhesion of polydopamine and surface grafting of poly(ethylene imine). *J Membr Sci* 2014; 470:9–17.
- [42] Yang X, Yan L, Ma J, Bai Y, Shao L. Bioadhesion-inspired surface engineering constructing robust, hydrophilic membranes for highly-efficient wastewater remediation. *J Membr Sci* 2019;591:117353.
- [43] Yang X, Yan L, Ran F, Huang Y, Pan D, Bai Y, et al. Mussel-/diatom-inspired silicified membrane for high-efficiency water remediation. *J Membr Sci* 2020; 597:117753.
- [44] Li P, Wang Z, Yang LB, Zhao S, Song P, Khan B. A novel loose-NF membrane based on the phosphorylation and cross-linking of polyethyleneimine layer on porous PAN UF membranes. *J Membr Sci* 2018;555:56–68.
- [45] Tekinalp Ö, Alsoy AS. Development of high flux nanofiltration membranes through single bilayer polyethyleneimine/alginate deposition. *J Colloid Interface Sci* 2019;537:215–27.