

宁波材料所在有序框架膜分离与催化方面取得系列进展

作者：，日期：2022-01-05

水资源短缺和水环境污染是全球面临的两大挑战。相较于传统的物理沉降、吸附等方式，膜分离技术以其高效、低能耗、环境友好、占地小等特点，在水处理技术中占据重要地位。但受限于成膜材料以及成膜方法，传统的聚合物膜（如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚砜、聚酰胺等）及无机膜普遍存在渗透性能与选择性能之间的trade-off限制，同时不可避免的膜污染严重影响分离膜的实际长期运行。因此如何提高分离膜的分离效率（即渗透性和选择性），解决膜污染问题是分离膜领域需要研究的最重要的问题。

有序框架材料主要包括共价有机框架（COFs）和金属有机框架材料（MOFs），具有孔结构高度有序、孔道尺寸可调、孔环境功能可定制等特点，作为新型的纳米基元体，有望成为下一代结构有序及功能有序的新型分离膜材料，如何构筑高分离精度和催化性能的有序框架膜，是当前研究的最大挑战。近期，中国科学院宁波材料技术与工程研究所先进功能膜团队在刘富研究员的带领下在有序框架膜的分离和催化方面取得系列进展。

1.有序框架膜及高精度离子/分子筛分

高精度的离子/分子筛分是分离膜材料追求的目标之一，共价有机框架膜可通过孔径以及孔环境设计实现这一目标。前期工作中，团队利用三氟甲磺酸催化剂与二氯甲烷溶剂所形成的微界面作为反应平台，合成了寡层2D-CTF-1纳米片，并组装成二维层状膜，通过实验及理论计算证明组装后的2D-CTF-1膜的构筑方式更倾向于AA堆叠，面内骨架孔（1.39nm）纳米通道对于传质的贡献超过75%，基于孔径尺寸筛分机制实现染料分子与盐离子混合溶液精确分离（*Journal of Membrane Science*, 2020, 595, 117525；*功能高分子学报*, 2019, 32, 610）。为进一步实现一价/二价离子的分离，团队通过液液界面反应合成了阴离子型共价有机框架膜TpPa-SO₃Na，具有丰富纳米孔道及磺酸基团的TpPa-SO₃Na中间层减缓了胺单体的扩散速度，调控界面聚合，形成了无缺陷的聚酰胺层。基于磺酸基团增强的道南效应，所制备的SCOF/PA复合纳滤膜表现出优异的脱盐率（Na₂SO₄, 99.6%），高的单盐选择性（NaCl/Na₂SO₄, 178.5）和一/二价阴离子选择性（Cl⁻/SO₄²⁻, 312.6）（如图1），为构筑优异离子筛分性能的纳滤膜提供了一种可行性策略，相关工作发表于*Chemical Engineering Journal* 427（2022）132009。

2.有序框架膜及催化清洁分离

膜催化结合膜分离和催化过程，既可实现选择性分离，又可实现污染物的催化降解矿化，并能解决膜表面污染问题。团队将传统聚合物膜与新型金属有机框架材料相结合，基于芬顿催化、过硫酸盐催化及光催化，实现了对水体及膜表面有机污染物降解及矿化。

团队通过原位生长的方式将高度结晶的普鲁士蓝立方晶固定在聚偏氟乙烯微孔膜中，制备Fenton催化膜反应器，限域微孔催化环境强化了扩散-催化过程，基于自由基氧化过程实现了多种污染物（罗丹明B、双酚A、腐殖酸）的降解，在连续24h错流运行中，通量稳定在300LMH，去除率高于99%以上（图2，*Applied Catalysis B: Environmental* 273（2020）119047）。

近期团队提出了一种基于单线态氧主导的纳米纤维催化膜。团队通过在PAN纳米纤维上原位生长并热解ZIF-67，合成了具有多相催化界面的纳米纤维膜（Co_xO_y@CCNM），可活化过硫酸盐以产生单线态氧，通过这种非自由基主导途径可超快、稳定、持久地去除抗生素污染物（四环素、环丙沙星、磺胺甲恶唑），具有宽pH及抗阴离子干扰的能力。并从界面电子转移、界面活性氧活化、界面污染物吸附3个方面系统研究了界面催化机理（图3，*Journal of Membrane Science* 639（2021）119782）。

在光催化清洁膜方面，分别合成了零维CdS量子点、一维CTF-1纳米带以及三维普鲁士蓝/CTF复合立方晶体。团队通过原位生长的方式，将零维CdS量子点原位生长在2D-CTF-1纳米片层上，并组装成膜。量子点提高了传质通道，实现通量 > 170MLH，截留性能 > 94%；此外，量子点通过与CTF-1形成异质结提高了复合膜光催化性能，实现膜表面污染物的光催化降解，在多次循环下保持优异的分选性能（图4，*Chemical Engineering Journal* 421（2021）127784）。此外，近期团队通过极性溶剂诱导裂解策略合成了具有2-3个共价三嗪骨架单元宽度的CTF-1纳米带（CTF-1-NR）。纳米带的宽度可通过在三氟甲磺酸层中的极性溶剂（如乙醇）的体积来调整（图5，*Chemical Engineering Journal* 429（2022）132401）。将CTF-1纳米带与氧化石墨烯复合制备二维层状膜，通过低场核磁与XRD表征了扩大的层间距（~8.8Å），提供了超快水传输（~60 LMH bar⁻¹）和高的染料分子截留率（>98%）。同时，桥接的CTF-1-NR增强了复合膜的光生载流子分离效率，以及优异的太阳光清洁催化及通量恢复性能（比氧化石墨烯膜高约7倍）。近期团队将“活性立方晶”PB@CTF引入到氧化石墨烯膜中实现超快水传输以及太阳光照膜清洁过程（图6，*Journal of Membrane Science* 644（2022）120156）。其中插入到氧化石墨烯膜中的PB@CTF不仅为水分子传输创造了更多的通道，同时PB优异的光热性能增强了CTF催化能力。该复合膜表现出对有机物分子高且稳定的渗透性能（~170 LMH bar⁻¹，>95%），在1个太阳下光热增强的光催化可连续对膜表面污染物（染料、抗生素）高效在线降解，并实现连续平稳运行。

上述关于有序框架膜材料的合成策略及在分离和催化方面的应用研究，为下一代功能型分离膜材料的制备及特种分离应用提供了有益探索和思路启发。

上述工作得到国家自然科学基金（51603209、5161101025）、国家重点研发计划（2017YFB0309600）、浙江省重点研发计划（2021C03170）、中科院青年创新促进会优秀会员（2014258）、浙江省高层次人才计划专项（ZJWR0108

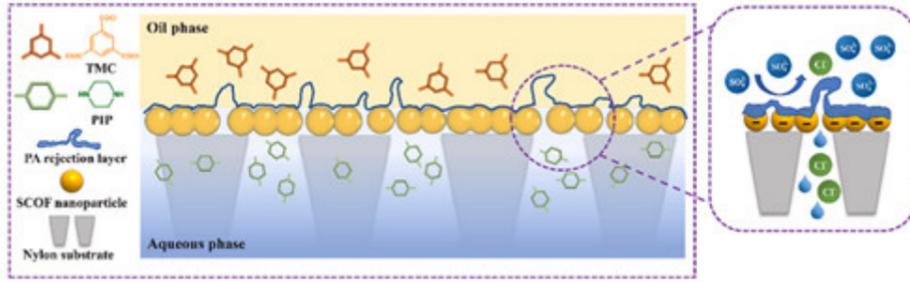


图1 阴离子型共价有机框架层调控界面聚合纳滤膜及一/二价阴离子分离

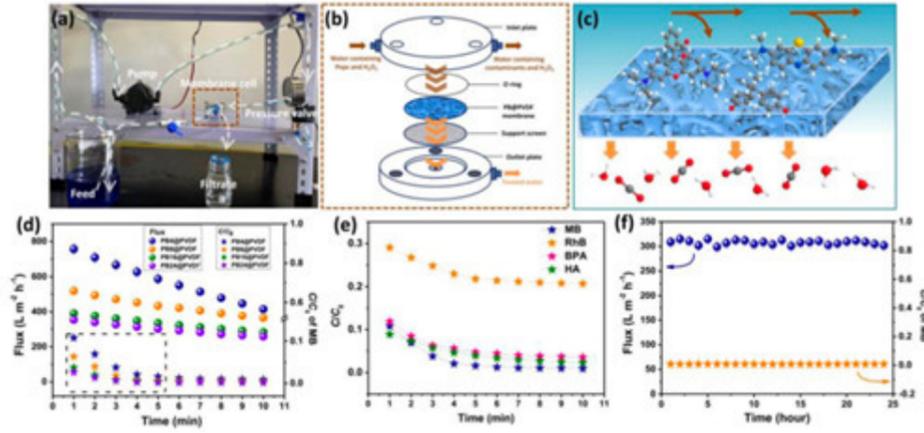


图2 普鲁士蓝/聚偏氟乙烯复合膜及芬顿催化分离性能

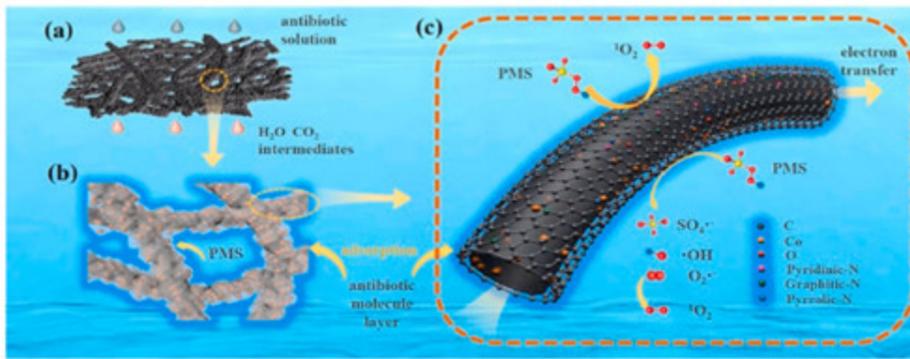


图3 $Co_xO_y@CCNM$ 纳米纤维膜及单线态氧催化分离

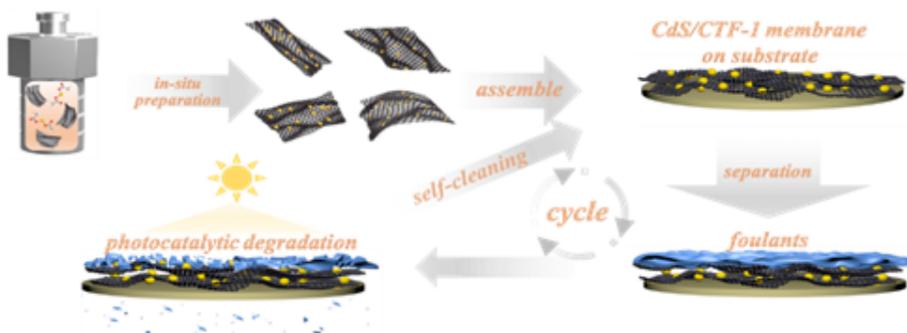


图4 零维CdS量子点调控CTF-1复合膜的光催化清洁及分离性能

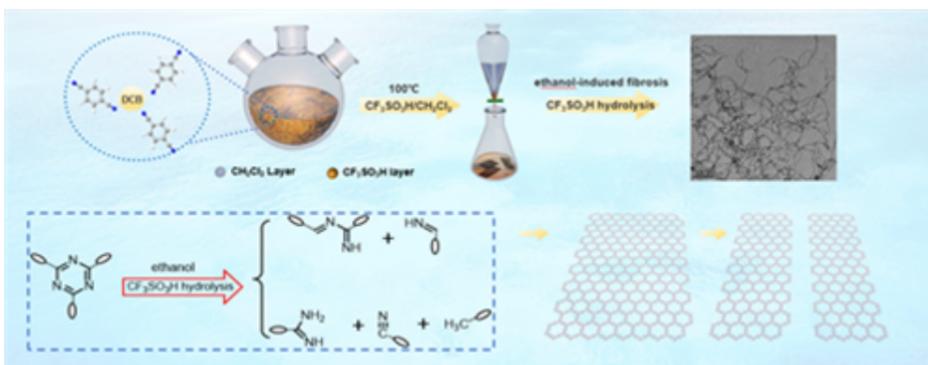


图5 一维CTF纳米带调控氧化石墨烯膜的光催化清洁及分离性能

