



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113041851 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 14

(21) 申请号 201911380373.5

B01D 69/14 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.27

B01D 71/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 71/36 (2006.01)

申请公布号 CN 113041851 A

B01D 71/64 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.06.29

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) 专利权人 中国科学院理化技术研究所

(56) 对比文件

地址 100190 北京市海淀区中关村东路29号

CN 102170961 A, 2011.08.31

(72) 发明人 闻利平 孙悦 江雷

陈玉华 主编. 电解液. 《新型清洁能源技术: 化学和太阳能电池新技术》. 知识产权出版社, 2019, 第19页.

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11535

审查员 刘偲妍

专利代理师 谢蓉 吕少楠

(51) Int. Cl.

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

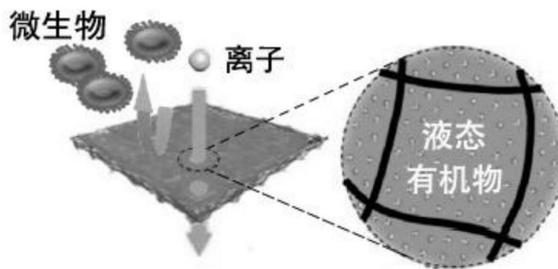
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种纳米孔道的海水防污液膜及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米孔道的海水防污液膜及其制备方法与应用。海水防污液膜包括具有纳米孔道的聚合物膜, 以及填充在纳米孔道中的液态有机物; 液态有机物选自与水不互溶或微溶、且能够抑制海水中微生物生长的物质。制备时将具有纳米孔道的聚合物膜在室温下浸没于液态有机物中, 使液态有机物填充满聚合物膜的纳米孔道即可。该液态有机物能够加速离子在内部的传输, 限制水分子的传递。同时, 由于液态有机物能够有效地抑制海洋中硅藻等海洋微生物的生长, 从而得到了具有纳米孔道的海水防污液膜。本方法制备过程简单, 成本低廉, 为海水防污膜的制备提供一种全新的设计思路, 在盐差发电、海水淡化等领域中具有良好的应用前景。



1. 一种海水防污液膜在抑制大肠杆菌、硅藻、绿藻、藤壶幼虫、海鞘、贻贝中的至少一种的生长方面的应用,其特征在于,所述海水防污液膜包括表面具有纳米孔道的聚合物膜,以及填充在所述纳米孔道中的液态有机物;

所述聚合物膜选自聚四氟乙烯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚酰亚胺多孔膜中的至少一种;

所述液态有机物选自碳酸二乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷、环己烷、甲苯、环戊烷以及正庚烷中的至少一种;

所述纳米孔道的孔径为4-600nm;

所述液态有机物填满所述纳米孔道。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述纳米孔道为圆锥形孔道、圆柱形孔道、哑铃形孔道、沙漏形孔道、非阵列排布或阵列排布的纤维状孔道;

和/或,所述纳米孔道为仿生纳米孔道。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的应用,其特征在于,所述聚合物选自聚四氟乙烯膜或聚酰亚胺膜。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于,所述聚合物选自具有阵列排布的纤维状纳米孔道的聚四氟乙烯膜或具有圆锥形纳米孔道的聚酰亚胺多孔膜。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述海水防污液膜表面任选粘附或不粘附所述液态有机物。

6. 根据权利要求1-2任一项所述的应用,其特征在于,所述海水防污液膜包括具有纳米孔道的聚酰亚胺膜,以及填充在所述纳米孔道中的碳酸二乙酯;

或者,所述海水防污液膜包括具有纳米孔道的聚四氟乙烯膜,以及填充在所述纳米孔道中的碳酸二乙酯或三氯甲烷。

7. 根据权利要求1-2任一项所述的应用,其特征在于,所述海水防污液膜的制备方法包括以下步骤:将具有纳米孔道的聚合物膜在室温下浸没于液态有机物中,使所述液态有机物进入所述聚合物膜的纳米孔道中,取出聚合物膜,得到所述海水防污液膜;所述室温指温度在10-40℃之间。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述聚合物膜在液态有机物中的浸泡时间为5-60min。

## 一种纳米孔道的海水防污液膜及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于膜材料科学以及海水防污领域,具体涉及一种纳米孔道的海水防污液膜及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 海洋生物污染是人类自海洋航行以来就一直面临的实际问题,同时也是海洋产业的主要经济损失。海洋微生物造成的影响主要有:(1)海洋污损生物主要附着在船体的水下部分、推进器等,增加了航行的阻力,减缓船舶等的航行速度。(2)阻塞海洋设施,附着在海水管道的海洋污损生物,降低了管道内部的通量。(3)影响水产业养殖,如污损生物会阻塞海洋养殖网箱的网孔等。因此,有效地控制海洋生物在膜表面的污染,同时又不对海水中的非目标物种造成严重的影响,仍然是一个相当巨大的挑战。近年来,人们对生物污染过程背后的基础科学,新型涂层以及其他非涂层技术的设计重新产生了兴趣。目前设计抗菌表面的策略主要集中在纳米缓释、碱性防污、生物酶防污、低表面能、导电防污、结构仿生、荧光防污微/纳米形貌的设计以及功能分子或材料的合成等多种技术。海水系统(包括海水淡化、盐差发电等)被海洋生物污染与腐蚀,是由于有机体生物繁殖造成的,在膜内部来回运动的软体动物及系统内无氧硫酸脂生成的细菌,能够对膜等材料造成严重的腐蚀。海水防污膜表面可以防止血小板、细菌和海洋生物等的不良粘附,在生物医学设备和海洋设备等的各种应用中起着至关重要的作用。

[0003] 然而,目前的海水防污膜制备方法存在过程复杂、成本高等问题,且在实际海洋防污应用中往往需要大的膜面积。因此,如何简化海水防污膜的制备方法,降低制备成本,且能够得到膜面积大且防污效果好的海水防污液膜成为亟待解决的技术问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于抑制海洋中微生物在膜表面上的生长,克服海洋微生物对膜的污染问题,提供了一种纳米孔道的海水防污液膜及其制备方法,同时将其应用于离子传输以及盐差发电之中。

[0005] 为实现本发明的目的,本发明采用下述技术方案:

[0006] 一种海水防污液膜,包括具有纳米孔道的聚合物膜,以及填充在所述纳米孔道中的液态有机物;所述液态有机物选自与水不互溶或微溶、且能够抑制海水中微生物生长的物质。

[0007] 根据本发明,所述液态有机物的作用为:1)促进离子的传输;2)抑制微生物的生长。

[0008] 根据本发明的技术方案,所述纳米孔道(nanochannel)的孔径为4-600nm。

[0009] 根据本发明的技术方案,所述纳米孔道可以为圆锥形孔道、圆柱形孔道、哑铃形孔道、沙漏形孔道、非阵列排布或阵列排布的纤维状孔道等;优选地,所述纳米孔道为阵列排布的纤维状孔道。本领域技术人员能够理解,对于纳米孔道,其孔道长度通常明显大于孔径

(孔径在100nm以下)。

[0010] 根据本发明的技术方案,所述纳米孔道可以为仿生纳米孔道,其具有能够实现生物蛋白通道的离子选择性、离子整流性和离子泵等特殊离子输运性质。

[0011] 根据本发明的技术方案,所述纳米孔道的数量至少为一条,例如可以为单孔道或多孔道。进一步地,所述多孔道可以为阵列排布或非阵列排布。示例性地,所述纳米孔道为阵列排布的多孔道。

[0012] 根据本发明的技术方案,所述海水防污液膜的比表面积为20-30mg/cm<sup>2</sup>,例如22-28mg/cm<sup>2</sup>,示例性为24mg/cm<sup>2</sup>、25mg/cm<sup>2</sup>、25.7mg/cm<sup>2</sup>或26mg/cm<sup>2</sup>。

[0013] 根据本发明的技术方案,所述液态有机物可以选自碳酸二乙酯(DEC)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>)、环己烷(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)、甲苯(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)、环戊烷((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)以及正庚烷(C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)等中的至少一种;优选选自碳酸二乙酯、环己烷、三氯甲烷和正庚烷中的至少一种。

[0014] 根据本发明的技术方案,所述液态有机物的极性在1-5之间,例如1.5-4之间。

[0015] 根据本发明的技术方案,所述液态有机物填充满所述纳米孔道。

[0016] 根据本发明的技术方案,所述液态有机物的质量是聚合物膜质量的0.5-10倍,例如0.8-6倍。二者之间的质量比与纳米孔道在聚合物中的体积相关。

[0017] 根据本发明的技术方案,所述聚合物选自耐所述液态有机物、耐腐蚀性和具有一定机械强度(例如,拉伸模量不低于150MPa)的聚合物膜;例如,选自聚四氟乙烯(PTFE)膜、聚丙烯(PP)膜、聚乙烯(PE)膜、聚酰亚胺(PI)多孔膜等膜材料中的至少一种;又如选自聚四氟乙烯膜或聚酰亚胺膜;示例性地,所述海水防污液膜选自具有阵列排布的纤维状纳米孔道的聚四氟乙烯膜或具有圆锥形纳米孔道的聚酰亚胺多孔膜。其中,上述聚合物膜可以为市售商业产品或自制产品。例如,商用的聚四氟乙烯(PTFE)膜内部为纤维网状结构,网状结构之间为纳米孔道(图2a、b)。又例如,商用的聚酰亚胺(PI)膜,其内部为重离子轰击后留下的痕迹,并不具有纳米孔道,但可以采用化学轨迹刻蚀的方法制备得到不同形状的纳米孔。优选PI膜的大孔端孔径在400-600nm之间。示例性的制备步骤包括:采用重离子轰击过的聚酰亚胺膜,将聚酰亚胺膜置于刻蚀液与阻止液之间,所述刻蚀液为NaClO溶液,所述阻止液为KI溶液;在聚酰亚胺膜两侧施加电压,经加热化学刻蚀得到含有圆锥形通道的聚酰亚胺多孔膜。其中,所述电压的范围为0.5-1.5V,优选0.7-1.2V,示例性为1V;加热至温度为40-70℃,优选45-60℃,示例性为50℃。

[0018] 根据本发明的技术方案,所述海水防污液膜表面任选粘附或不粘附所述液态有机物。

[0019] 根据本发明的实施方案,所述海水防污液膜包括具有纳米孔道的聚酰亚胺膜(例如具有圆锥形纳米多孔道的聚酰亚胺膜),以及填充在所述纳米孔道中的碳酸二乙酯。

[0020] 根据本发明的实施方案,所述海水防污液膜包括具有纳米孔道的聚四氟乙烯膜(例如具有阵列排布的纤维网状纳米孔道的聚四氟乙烯膜),以及填充在所述纳米孔道中的碳酸二乙酯或三氯甲烷。

[0021] 进一步地,本发明提供上述海水防污液膜的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:将具有纳米孔道的聚合物膜在室温下浸没于液态有机物中,使所述液态有机物填充进入所述聚合物膜的纳米孔道中,取出聚合物膜,得到所述海水防污液膜。所述海水防污液膜的制备原理如图1所示。

- [0022] 根据本发明的技术方案,所述液态有机物具有如上文所述的含义。
- [0023] 根据本发明的技术方案,所述聚合物膜和纳米孔道均具有如上文所述的含义。
- [0024] 根据本发明的技术方案,对所述聚合物膜在液态有机物中的浸泡时间不做特别限定,时间足够使液态有机物进入纳米孔道中即可。例如所述浸泡的时间可根据膜的材质进行调整。例如可以为5-120min,优选5-60min或20-30min,示例性为10min、30min。
- [0025] 根据本发明的技术方案,所述室温指温度在10-40℃之间,例如15-35℃。
- [0026] 进一步地,本发明还提供由上述制备方法得到的海水防污液膜。
- [0027] 进一步地,本发明还提供上述海水防污液膜在抑制海洋微生物生长方面的应用。例如,所述海洋微生物为大肠杆菌、硅藻(例如舟形藻)、绿藻、藤壶幼虫、海鞘、贻贝等中的至少一种,示例性为舟形藻。
- [0028] 进一步地,本发明还提供上述海水防污液膜在离子传输中的应用。
- [0029] 进一步地,本发明还提供上述海水防污液膜在盐差发电中的应用。
- [0030] 本发明提供的海水防污液膜内充满了液态有机物,可以有效地抑制海洋中硅藻等海洋微生物在膜表面的生长,由于膜表面的孔较多,且是纳米尺寸的孔道,孔道之间的间距也为纳米级别。硅藻等海洋微生物的长度大约为10 $\mu$ m,因此对于一个硅藻来讲,其负载在膜上的区域内有大量的纳米孔,因而孔内部的液态有机物能够有效地抑制硅藻的生长,进而起到海水防污的作用。同时,所得到的海水防污液膜可以用于盐差发电体系中,相比较未填充液态有机物的膜,填充液态有机物后的液膜能够有效地提高盐差发电的功率密度。
- [0031] 本发明的有益效果:
- [0032] (1) 本发明提供的具有纳米孔道的海水防污液膜,能够有效地抑制海洋微生物在膜上的生长,同时促进了离子的在液膜中的传输。
- [0033] (2) 在填充完液态有机物前,离子在膜材料(例如商业聚四氟乙烯膜)内从几乎无法传输,填充完液态有机物后,离子传递性能显著增加,可以有效地利用多种类型的商业膜。
- [0034] (3) 该液膜制备方法简单,可以直接以商业膜作为膜材料,制备过程易于控制,可实现连续化生产,并容易工艺放大,可以应用于海水脱盐、盐差发电等领域,具有良好的应用前景。
- [0035] (4) 本发明的液膜性质稳定:该水系分离膜置于水中、或与水混溶的溶液体系中,无论静置体系或振动体系,纳米孔道内填充的液态有机物均不会从孔道中脱出。

## 附图说明

- [0036] 图1为本发明制备海水防污液膜的原理图。
- [0037] 图2为实施例1中聚四氟乙烯(PTFE)膜的扫描电子显微镜照片,其中a为膜表面形貌,b为断面形貌。
- [0038] 图3为实施例1中聚四氟乙烯(PTFE)膜在填充碳酸二乙酯前(a)以及填充后(b)的离子传输性能。
- [0039] 图4为实施例2中得到的海水防污液膜的海水防污性能图。
- [0040] 图5为实施例3中得到的海水防污液膜的盐差发电性能,在不同外电阻下的电流密度(a)以及功率密度(b)变化图。

[0041] 图6为实施例4中聚四氟乙烯 (PTFE) 膜在填充三氯甲烷 ( $\text{CHCl}_3$ ) 前 (a) 以及填充后 (b) 的离子传输性能。

### 具体实施方式

[0042] 下文将结合具体实施例对本发明的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解, 下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明, 而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0043] 除非另有说明, 以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品, 或者可以通过已知方法制备。

#### [0044] 实施例1

[0045] 选用商业的聚四氟乙烯 (PTFE) 膜 (购自合艺卫浴有限公司), 所用PTFE膜的电镜图如图2所示, 图2a为PTFE膜表面形貌图, 图2b为PTFE膜的断面图, 整个膜为阵列排布的纤维状结构, 具有阵列排布的纤维状纳米孔道。

[0046] 将PTFE膜室温浸没于碳酸二乙酯 (DEC) 中, 浸没时间为10min, 将PTFE膜从DEC中取出后, 即得到具有离子传输性能的海水防污液膜。

[0047] 本实施例得到的海水防污液膜在DEC填充前后的离子传输性能如图3所示。测试采用碳纳米管/锰酸锂电极, 测试溶液为0.1M LiTFSI (双三氟甲基磺酰亚胺锂), 测试电压范围为-2V到2V, 步进电压为0.2V。在液态有机物填充前 (如图3中的a), PTFE膜几乎无法传输离子; 在液态有机物填充后 (如图3中的b), I-V测试得到较高的电流 (电流达到mA级别), 证明填充液态有机物的PTFE液膜其离子传输性能显著提高。

#### [0048] 实施例2

[0049] 将实施例1相同的商业的聚四氟乙烯 (PTFE) 膜, 室温浸没于碳酸二乙酯 (DEC) 中, 浸没时间为10min, 将PTFE膜从碳酸二乙酯中取出后, 即得到具有海水防污性能的液膜。DEC的填充量占PTFE膜质量的443%。海水防污膜的比表面积为 $25.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0050] PTFE膜在DEC填充前后的海水防污性能如图4所示, 所测藻类为一种常见的硅藻, 即舟形藻。将DEC填充的膜与未填充的膜置于测试溶液中, 溶液完全没过两种膜, 溶液中舟形藻为满状态的舟形藻, 光照处理12h后, 黑暗处理12h。将取出后的膜在荧光显微镜下观察, 发现在液态有机物填充后, PTFE膜表面几乎不存在附着生长的舟形藻, 该PTFE膜表现出优异的海水防污性能 (见图4中的a)。而作为对照组的PTFE膜, 其内部没有填充DEC, 膜表面附着生长了大量的舟形藻 (见图4中的b)。图4c为硅藻在DEC填充后的PTFE膜 (实验组) 以及PTFE膜 (对照组) 表面生长的密度, 实验组上的硅藻密度低, 对照组的硅藻密度高, 说明本实施例制备得到了可抑制硅藻类海洋微生物生长的液膜。

#### [0051] 实施例3

[0052] 本实施例选用具有圆锥形纳米孔道的聚酰亚胺多孔膜。圆锥形纳米孔道是在重离子轰击过的聚酰亚胺 (PI) 膜上, 利用化学轨迹刻蚀的方法制备得到。具体过程为: 将PI膜置于刻蚀液与阻止液之间, 刻蚀液为12wt%的 $\text{NaClO}$ 溶液, 阻止液为KI溶液; 然后在PI膜两侧施加1V的电压, 在 $50^\circ\text{C}$ 下刻蚀得到圆锥形纳米孔道的PI多孔膜。

[0053] 将得到的PI多孔膜泡于碳酸二乙酯 (DEC) 中, 液态有机物在毛细作用下即可进入PI多孔膜的圆锥形纳米孔中, 浸没时间为30min, 将PI多孔膜从DEC中取出后, 即得到具有提

高了盐差发电性能的海水防污液膜。

[0054] 本实施例中的PI膜在DEC填充前后的盐差发电性能如图5所示。所采用的电极为Ag/AgCl电极,膜两侧的氯化钠溶液浓度为0.5M以及0.01M,该膜在填充前的电流密度为 $14.69\text{A}/\text{m}^2$ ,填充后的最大电流密度为 $23.57\text{A}/\text{m}^2$ (见图5中的a)。该膜在填充前的盐差发电的最大功率密度为 $0.24\text{W}/\text{m}^2$ ,而填充后的盐差发电的功率密度为 $0.36\text{W}/\text{m}^2$ (见图5中的b)。说明本实施例制备得到了盐差发电性能提高的海水防污液膜。

[0055] 实施例4

[0056] 将实施例1相同的商业的聚四氟乙烯(PTFE)膜,浸没于三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )中,浸没时间为10min,将PTFE膜从 $\text{CHCl}_3$ 中取出后,即得到具有离子传输性能提高的液膜。

[0057] 本实施例得到的海水防污液膜在 $\text{CHCl}_3$ 填充前后的离子传输性能如图6所示。恒压测试采用Ag/AgCl电极,电解液为 $10^{-5}\text{M}$ 的KCl溶液。在液态有机物填充前(如图6中的a),PTFE膜几乎无法传输离子;在 $\text{CHCl}_3$ 填充后(如图6中的b),恒压测试得到较高的电流,证明填充液态有机物的PTFE液膜其离子传输性能得到显著地提高。

[0058] 以上,对本发明的实施方式进行了说明。但是,本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

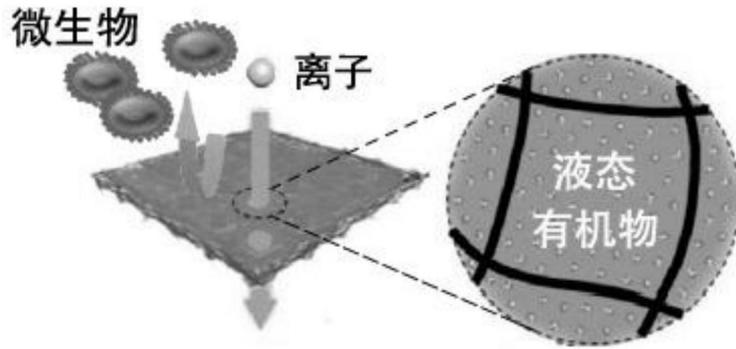


图1

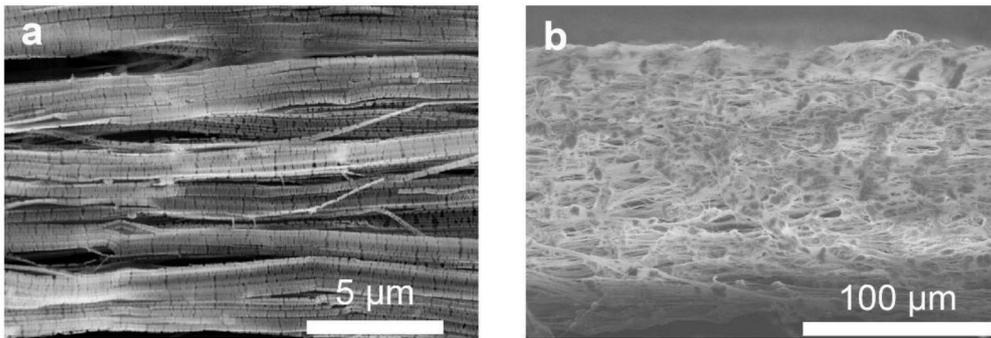


图2

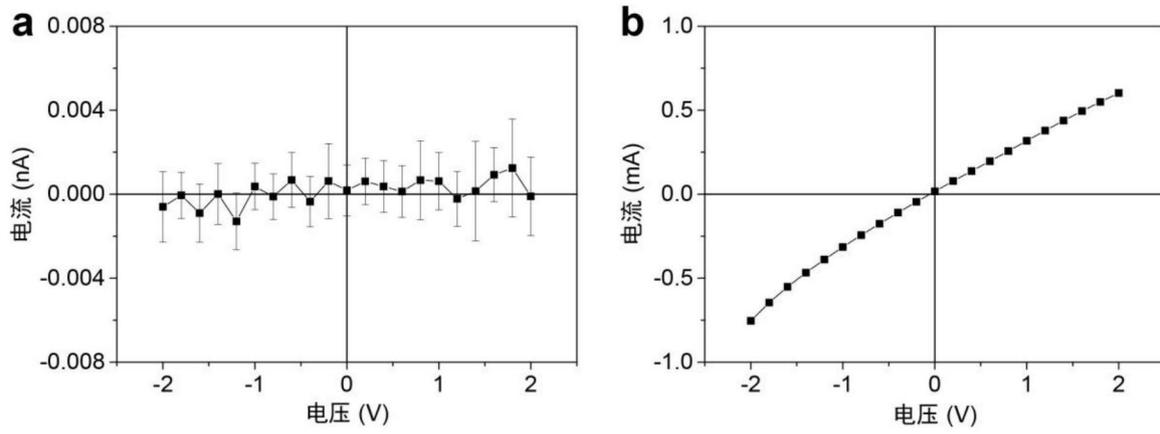


图3

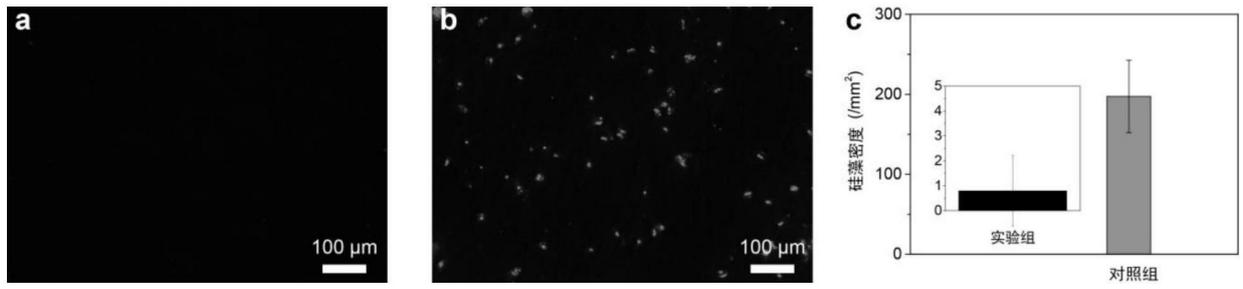


图4

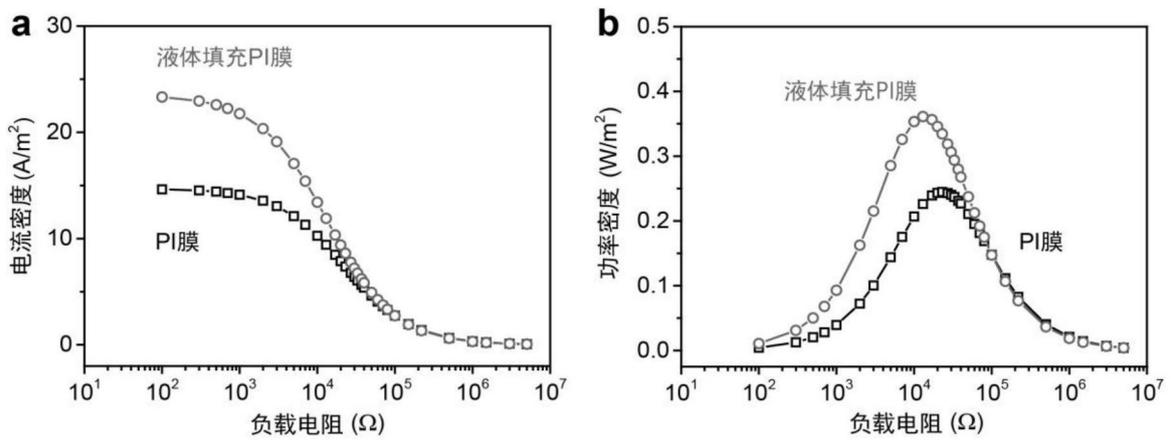


图5

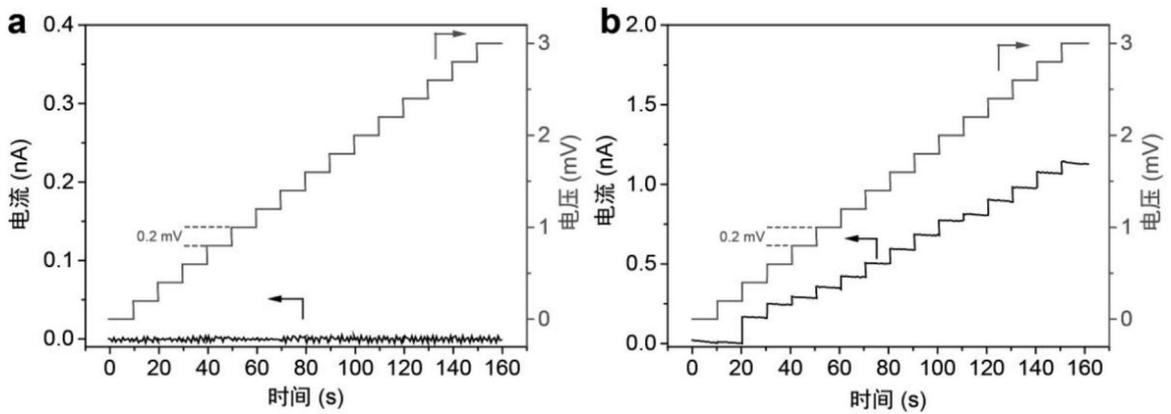


图6