



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107349787 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201710576365.2

C02F 1/44 (2006.01)

(22) 申请日 2017.07.14

C02F 103/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107349787 A

(56) 对比文件

CN 105413464 A, 2016.03.23

CN 103861472 A, 2014.06.18

(43) 申请公布日 2017.11.17

CN 106568749 A, 2017.04.19

(73) 专利权人 中国海洋大学

CN 106215720 A, 2016.12.14

地址 266061 山东省青岛市崂山区松岭路
238号

CN 105771696 A, 2016.07.20

CN 102807209 A, 2012.12.05

(72) 发明人 苏保卫 赵锬 李树轩

CN 103736400 A, 2014.04.23

WO 2016057816 A1, 2016.04.14

(51) Int. Cl.

审查员 李秀帆

B01D 61/00 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/42 (2006.01)

B01D 71/60 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜
制备方法、所制备的正渗透膜以及该膜的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜制备方法、所制备的正渗透膜以及该膜的应用。所述的一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法包括水相单体溶液的制备步骤、有机相溶液的制备步骤以及界面聚合反应步骤。本发明制备过程简单,成本低廉,所制备的正渗透膜具有较好的膜性能,即拥有较高的水通量和较低的反向盐通量。

1. 一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法,利用界面聚合反应,其特征在于,包括如下步骤,

步骤一:氧化石墨烯的制备

将一定量的石墨粉、浓硫酸和硝酸钠混合均匀,在温度 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 $10\sim 30\text{min}$,随后加入适量的高锰酸钾,保持温度低于 $20\sim 10^{\circ}\text{C}$,继续搅拌 $1\sim 2\text{h}$ 后,将溶液的温度保持在 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$,持续搅拌 $2\sim 4\text{h}$,随后加入适量的去离子水,将溶液温度升至 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$,继续搅拌 $10\sim 30\text{min}$ 后,加入大量的去离子水使反应终止,再加入适量的双氧水溶液,此时溶液的颜色从棕黑色变为亮黄色;

步骤二:氧化石墨烯的提纯

对上述溶液利用离心洗涤,先使用盐酸洗掉溶液中的 SO_4^{2-} 离子,再使用大量的去离子水洗掉溶液中的其它离子,洗涤后的溶液 pH 大于5,再超声 $10\sim 30\text{min}$ 后,置于透析袋A中,在去离子水里透析数天,随后置于真空干燥箱中,抽真空并保持温度在 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$,得到氧化石墨烯固体;透析袋A的截留分子量不大于 3500Da ;

步骤三:氨基化石墨烯量子点的制备

将步骤二中得到的氧化石墨烯固体用去离子水配成一定浓度的溶液,随后和氨水按照一定的比例混合均匀,超声 $10\sim 30\text{min}$ 后,将混合溶液置于聚四氟乙烯高压反应釜中,在温度为 $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下,保持 $4\sim 8\text{h}$,待冷却至室温后取出溶液,用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜进行过滤;所得滤饼为副产物,即还原氧化石墨烯,所得滤液即氨基化石墨烯量子点溶液;取出滤饼后,用去离子水冲洗数次并回收冲洗液,其中,回收的冲洗液为浓度较低的氨基化石墨烯量子点溶液;将所得回收冲洗液与滤液混合在一起,在温度为 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加热 $30\sim 60\text{min}$,除去溶液中过量的氨水;随后置于透析袋B中,在去离子水里透析数天,得到纯度较高的氨基化石墨烯量子点溶液;透析袋B的截留分子量大于 500Da ;

步骤四:水相单体溶液的制备

将一定量的高分子聚合物胺溶于去离子水中,加入一定量的氨基化石墨烯量子点纳米颗粒,搅拌均匀,制成水相单体溶液;

步骤五:有机相溶液的制备

将一定量的多元酰氯溶于有机溶剂中,制成有机相溶液;

步骤六:界面聚合反应

将基膜浸泡在水相单体溶液中 $5\sim 30\text{min}$,取出在空气中晾干膜表面的水相单体溶液;将晾干后的膜浸入有机相溶液中 $10\sim 120\text{s}$,发生界面聚合反应,形成复合层;将界面聚合后的膜在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下热处理 $5\sim 30\text{min}$,除去有机溶剂并促进界面聚合反应完全;

其中所述的高分子聚合物胺为聚乙烯亚胺,所述的多元酰氯为均苯三甲酰氯。

2. 根据权利要求1所述的一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法,其特征在于,所述的氨基化石墨烯量子点纳米颗粒,含有氨基和酰胺基官能团,且单体直径为 $5\sim 20\text{nm}$,厚度为 $1\sim 3\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法,其特征在于,所述的高分子聚合物胺的质量百分比浓度为 $0.1\sim 0.5\%$,氨基化石墨烯量子点纳米颗粒质量百分比浓度为 $0.01\sim 0.1\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法,其特

征在于,所述的有机相多元酰氯质量百分比浓度为0.05~0.5%。

5.根据权利要求1所述一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法,其特征在于,所述的盐酸为稀盐酸,由质量百分比浓度为36%~38%的浓盐酸配制而成;所述的洗涤后的溶液pH接近7。

6.一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜,其特征在于,所述的正渗透膜由权利要求1~5任意一项所述的制备方法制备得到。

7.一种权利要求6所述的添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的应用,其特征在于,用于海水淡化、污水处理或者食品加工。

一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜制备方法、所制备的正渗透膜以及该膜的应用

技术领域

[0001] 本发明属于膜分离技术领域,具体涉及一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜制备方法、所制备的正渗透膜以及该膜的应用。

背景技术

[0002] 随着世界人口数量的迅速增长和矿物燃料的急剧消耗,水资源和能源已成为地球上两种至关重要的资源。水资源匮乏和能源危机困扰着全球许多不同的地区和国家。由于地球上海水资源极为丰富,海水淡化已成为解决水资源危机的战略选择。通过膜分离技术处理海水或者污水受到各界越来越多的关注和重视。

[0003] 膜技术是近几十年迅速发展起来的高效分离技术,因其节能、高效、经济、简单方便、无二次污染等一系列优点,在水处理中已被广泛地用于苦咸水淡化、海水淡化、工业给水处理、纯水及超纯水制备、废水处理、污水回用等。作为一种低能耗、低污染的绿色技术,新型的膜分离技术,正渗透(Forward osmosis,FO)在供水和产能方面拥有着巨大的潜能,甚至在食品加工行业、医药行业也有很好的应用前景,正逐渐成为人们关注和研究的热点。但是,由于正渗透膜两侧存在渗透压差,正渗透膜与反渗透膜一样也存在内浓差极化现象,导致水通量较低的问题。

[0004] 通常,为了降低正渗透过程中的浓差极化现象,一般采用界面聚合的方法以得到较薄的正渗透膜。界面聚合是利用两种反应活性很高的单体在两个互不相溶的溶剂界面处发生聚合反应,形成致密复合层。但是,常规的界面聚合法制备的膜仍然存在严重的浓差极化问题。

[0005] 中国专利申请号201510731120.3 提出了一种添加石墨烯量子点的正渗透膜制备方法,水相单体溶液的制备步骤、有机相溶液的制备步骤以及界面聚合反应步骤。其石墨烯量子点纳米颗粒的制备与提纯方法包括两步,第一步是将一定量的无水柠檬酸加热至150~300℃后将所得溶液滴入碱溶液中,再用酸溶液调节pH至7;第二步是将第一步所得溶液利用超滤膜过滤除杂后,再利用纳滤膜除杂后并浓缩得纳滤截留液即为石墨烯量子点溶液。所制备的正渗透膜较好地解决了内浓差极化的问题,具有较低的反向盐通量。

[0006] 近年来,日本丰田中央研究所Hiroyuki Tetsuka等人制备了一类氨基功能化的石墨烯量子点。通过化学法,利用石墨烯量子点上的含氧官能团可对其进行特异性功能化。此外,河南大学王云晶等人通过酸氧化法将氧化石墨烯进一步“切割”制备石墨烯量子点,在100℃水热条件下,用氨水处理石墨烯量子点制备得到氨基功能化石墨烯量子点。傅里叶变换红外光谱证明 NH_3 可以有效地进攻环氧基碳和羧基碳,形成羟胺和酰胺基。

[0007] 本专利中,为了降低浓差极化现象,研制出了一种高通量且性能优异的正渗透膜,采用在界面聚合中引入无机纳米复合材料,并利用其物理及化学交联作用,制备出新型的有机无机杂化膜,成为近年来的研究热点。如,利用纳米 TiO_2 、介孔 SiO_2 、MOFs(Metal Organic Frameworks)等作为纳米颗粒。但是,通过添加上述材料的有机无机杂化膜在膜通

量、浓差极化等方面仍然存在显著的缺陷,因此研究一种新的正渗透膜的制备方法仍然是膜分离技术领域的重要难题。

[0008] 本专利所制备的高性能正渗透膜添加的功能化石墨烯量子点是经过改性后得到的氨基化石墨烯量子点,不仅含有羧基和羟基,而且含有氨基和酰胺基,一方面可以羧基和氨基可以提高膜的亲水性,另一方面氨基可以跟油相中的均苯三甲酰氯发生酰胺化反应,生成酰胺基团,可以与膜较好的结合,提高了膜结构的稳定性,避免了功能化石墨烯量子点脱落。本专利所制备的氨基化石墨烯量子点过程更加完善,首先,通过提高反应温度增加了氨基化石墨烯量子点的产率和氨基化程度。其次,将滤饼为还原氧化石墨烯的副产物回收利用,通过去离子水对滤饼多次冲洗,不仅得到了含有氨基化石墨烯量子点的回收液,还得到了纯度较高的还原氧化石墨烯。最后,通过不同规格透析袋的多次透析,提高了氨基化石墨烯量子点的纯度。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于,为解决现有技术中正渗透膜通量不高,内浓差极化问题严重的问题,提出一种基于界面聚合技术的添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜,该膜具有较高的水通量与盐截留作用,从整体上提高了膜的性能。

[0010] 一方面,本发明以超滤膜为基膜,利用界面聚合技术制备正渗透膜,本发明的技术方案如下。

[0011] 一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的制备方法,包括如下步骤,

[0012] 步骤一:水相单体溶液的制备

[0013] 将一定量的高分子聚合物胺溶于去离子水中,加入一定量的氨基化石墨烯量子点纳米颗粒,搅拌均匀,制成水相单体溶液;

[0014] 步骤二:有机相溶液的制备

[0015] 将一定量的多元酰氯溶于有机溶剂中,制成有机相溶液;

[0016] 步骤三:界面聚合反应

[0017] 将基膜浸泡在水相单体溶液中5~30min,取出在空气中晾干膜表面的水相单体溶液;将晾干后的膜浸入有机相溶液中10~120s,发生界面聚合反应,形成复合层;将界面聚合后的膜在50~80℃下热处理5~30min,除去有机溶剂并促进界面聚合反应完全。

[0018] 优选的,本发明所述的高分子聚合物胺为聚乙烯亚胺。

[0019] 优选的,本发明所述的多元酰氯为均苯三甲酰氯。

[0020] 优选的,本发明所述的氨基化石墨烯量子点纳米颗粒为含有氨基和酰胺基官能团,且单体直径为5~20nm,厚度为1~3nm。

[0021] 优选的,本发明所述的高分子聚合物胺的质量百分比浓度为0.1~0.5%,氨基化石墨烯量子点纳米颗粒质量百分比浓度为0.01~0.1%。

[0022] 优选的,本发明所述的有机相多元酰氯质量百分比浓度为0.05~0.5%。

[0023] 本发明所述的含有氨基和酰胺基官能团的氨基化石墨烯量子点纳米颗粒的制备与提纯方法,包括如下步骤,

[0024] 步骤一:氧化石墨烯的制备

[0025] 将一定量的石墨粉、浓硫酸和硝酸钠混合均匀,在温度-5~0℃下搅拌10~30min,随

后加入适量的高锰酸钾,保持温度低于20-10℃,继续搅拌1~2h后,将溶液的温度保持在30~35℃,持续搅拌2h~4h,随后加入适量的去离子水,将溶液温度升至90~95℃,继续搅拌10~30min后,加入大量的去离子水使反应终止,再加入适量的双氧水溶液,此时溶液的颜色从棕黑色变为亮黄色。

[0026] 步骤二:氧化石墨烯的提纯

[0027] 对上述溶液利用离心洗涤,先使用盐酸洗掉溶液中的 SO_4^{2-} 离子,再使用大量的去离子水洗掉溶液中的其它离子,洗涤后的溶液pH大于5,再超声10~30min后,置于透析袋A中,在去离子水里透析数天,随后置于真空干燥箱中,抽真空并保持温度在40~80℃,得到氧化石墨烯固体。

[0028] 步骤三:氨基化石墨烯量子点纳米颗粒的制备

[0029] 将步骤二中得到的氧化石墨烯固体用去离子水配成一定浓度的溶液,随后和氨水按照一定的比例混合均匀,超声10~30min后,将混合溶液置于聚四氟乙烯高压反应釜中,在温度为90~150℃下,保持4~8h,待冷却至室温后取出溶液,用0.45 μm 滤膜进行过滤。所得滤饼为副产物,即还原氧化石墨烯,所得滤液即氨基化石墨烯量子点溶液。取出滤饼后,用去离子水冲洗数次并回收,其中,回收液为浓度较低的氨基化石墨烯量子点。将所得回收液与滤液混合在一起,在温度为60~100℃下加热30~60min,除去溶液中过量的氨水。随后置于透析袋B中,在去离子水里透析数天,得到纯度较高的氨基化石墨烯量子点溶液。

[0030] 优选的,所述的盐酸为稀盐酸,浓盐酸(wt%:36~38%)和去离子水的体积比不低于1:10。

[0031] 优选的,所述的洗涤后的溶液pH接近7。

[0032] 优选的,透析袋A的截留分子量不大于3500Da。

[0033] 优选的,反应的副产物为还原氧化石墨烯;

[0034] 优选的,透析袋B的截留分子量大于500Da。

[0035] 另一方面,本发明进一步请求保护一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜,其由上述的方法制备得到。

[0036] 另一方面,本发明进一步请求保护上述的一种添加氨基化石墨烯量子点的正渗透膜的应用,用于海水淡化、污水处理或者食品加工。

[0037] 本发明所制备膜的测试条件:以去离子水为原料液,0.5mol/L MgCl_2 为汲取液,在室温下膜面流速为12.8cm/s的条件下测试所制备的正渗透膜的性能,水通量 J_v 和反向盐通量 J_s ,分别按如下公式计算:

$$[0038] \quad J_v = \frac{\Delta V}{A \Delta t}$$

$$J_s = \frac{\Delta(C_i V_i)}{A \Delta t}$$

[0039] 其中, A 为有效膜面积, ΔV 是透过液体积, $\Delta(C_i V_i)$ 是测试时间 Δt 内质量变化。

[0040] 功能化石墨烯量子点(Graphene quantum dot)是准零维的纳米材料,其内部电子在各方向上的运动都受到局限,所以量子局限效应显著,性质独特,比如具备荧光性,生物相容性和低毒性。功能化石墨烯量子点在生物、医学、材料、新型半导体器件等领域具有重

要潜在应用。本发明将石墨烯量子点进行氨基化,得到的氨基化石墨烯量子点具有氨基和酰胺基官能团,创造性地将氨基化石墨烯量子点添加到正渗透膜中,提高膜的性能,取得了显著的技术效果。

[0041] 本发明所添加的氨基化石墨烯量子点制备过程简单,成本低廉,无毒无害,副产物(还原氧化石墨烯)也有利用价值,在水相中有较好的分散性,而且能与油相中的TMC反应(氨基和羧基发生酰胺反应),使得石墨烯量子点在正渗透膜中不易脱落,所制备的正渗透膜性能更优异,具有降低反向盐通量与提高水通量的作用。

具体实施方式

[0042] 下面通过具体的实施例对本发明做进一步说明。

[0043] 对比例1:

[0044] 基膜为聚丙烯腈(PAN)平板式超滤膜,截留分子量50000Da(道尔顿);有效膜面积 28.86cm^2 ;所用高分子胺为聚乙烯亚胺(PEI,平均分子量为1300道尔顿);所用多元酰氯为均苯三甲酰氯(TMC);其制备步骤如下:

[0045] 步骤一:基膜的改性处理

[0046] 在 65°C 恒温条件下,将聚丙烯腈超滤膜浸入 2mol/L 的NaOH溶液中1h;

[0047] 取出基膜,用去离子水冲洗掉膜表面的NaOH溶液,至漂洗液pH为中性,得到改性基膜;

[0048] 步骤二:水相溶液的制备

[0049] 将所述的高分子聚合物胺溶于去离子水中,质量浓度为 5g/L ;

[0050] 步骤三:有机相溶液的制备

[0051] 将所述多元酰氯溶于正己烷中,质量百分比浓度 0.2% ;

[0052] 步骤四:界面聚合反应

[0053] 将改性基膜浸在水相溶液中20min,取出在空气中沥干后浸泡在有机相溶液中60s,取出后在 70°C 下热处理10min。

[0054] 对所制备的正渗透膜进行评价,两侧膜面流速均为 12.8cm/s ,进料液为去离子水,汲取液为 0.5mol/L 氯化镁溶液,室温条件下测试30min;制备的正渗透膜的水通量为 $8.8\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,反向盐通量为 $2.05\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0055] 实施例1

[0056] 在水相溶液中加入质量浓度为 0.3g/L 的氨基化石墨烯量子点纳米颗粒,其它所用高分子聚合物胺、多元酰氯的种类和浓度与对比例1的种类和浓度相同,其它参数与工艺、测试条件也相同。此实施例所制备的正渗透膜的水通量为 $11.2\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,反向盐通量为 $1.98\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0057] 实施例2

[0058] 在水相溶液中加入质量浓度为 0.5g/L 的纳米颗粒,其它所用高分子聚合物胺、多元酰氯的种类和浓度与对比例1的种类和浓度相同,其它参数与工艺、测试条件也相同。此实施例所制备的正渗透膜的水通量为 $10.7\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,反向盐通量为 $1.94\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0059] 实施例3

[0060] 在水相溶液中加入质量浓度为 0.7g/L 的纳米颗粒,其它所用高分子聚合物胺、多

元酰氯的种类和浓度与对比例1的种类和浓度相同,其它参数与工艺、测试条件也相同。此实施例所制备的正渗透膜的水通量为 $9.8\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,反向盐通量为 $1.87\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0061] 在水相溶液中加入质量浓度为 $0.9\text{g}/\text{L}$ 的纳米颗粒,其它所用高分子聚合物胺、多元酰氯的种类和浓度与对比例1的种类和浓度相同,其它参数与工艺、测试条件也相同。此实施例所制备的正渗透膜的水通量为 $9.5\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,反向盐通量为 $1.82\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

[0062] 各实施例与对比例如表1所示。表1:

编号	水相溶液组成	油相溶液组成	水相/油相浸泡时间	J_v $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	J_s $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
对比例 1	5g/L PEI	0.2wt% TMC	20min/60s	8.8	2.05
实施例 1	5g/L PEI 0.3g/L GQDs			11.2	1.98
实施例 2	5g/L PEI 0.5g/L GQDs			10.7	1.94
实施例 3	5g/L PEI 0.7g/L GQDs			9.8	1.87
实施例 4	5g/L PEI 0.9g/L GQDs			9.5	1.82

[0063] 由表1可以看出,添加氨基化石墨烯量子点纳米颗粒对于普通的正渗透膜,在不破坏致密层的基础上增加了水通道,具有提高水通量,降低反向盐通量的作用。

[0064] 需要指出的是,上述实施例仅仅是本发明优选的特定的实施方式,并不构成对本发明的限制,任何落入本发明权利要求的特征或者等同特征构成的本发明的保护范围内的实施方式均构成侵犯本发明的专利权。