

# The Structure and Performance of Silver/Polyelectrolyte Composite Nanofiltration Membrane

Zhi-yuan Cao<sup>1</sup>, Jian-hui Fang<sup>1,2\*</sup>, Xia Shen<sup>1</sup>, Li-yi Shi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai, China

<sup>2</sup>Nano Science and Technology Research Center, Shanghai University, Shanghai, China

Email: rainy\_cao@shu.edu.cn

**Abstract:** Multilayer polyelectrolyte films containing silver as anti-bacterial nanofiltration membranes were prepared by alternating adsorption of PAH-AgCl complex and polyelectrolyte followed by chemical reduction of AgCl with NaBH<sub>4</sub>. The PAH-AgCl complex was prepared by dissolving AgNO<sub>3</sub> in PAH solution in an ultrasonic bath. SEM and UV-visible transmission spectra were used for film characterization. Silver particles are prepared successfully within the polyelectrolyte multilayer films. The particles are well distributed throughout the film and the particle sizes 10~20nm. The membrane ([PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>3</sub>PSS) gives a high rejection to negative divalent-ions, up to 93%. These membranes had an excellent anti-bacterial activity in water; the bacteria-killing efficiency achieved 99%.

**Keywords:** composite nanofiltration membrane, silver nano-particles, structure, performance

## 银/聚电解质复合纳滤膜结构-性能研究

曹志源<sup>1</sup>, 方建慧<sup>1,2\*</sup>, 沈霞<sup>1</sup>, 施利毅<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>上海大学理学院化学系, 上海, 中国, 200444

<sup>2</sup>上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海, 中国, 200444

Email: rainy\_cao@shu.edu.cn

**摘要:** 本文采用 PAH 与 AgNO<sub>3</sub> 在超声水浴中反应制得 PAH-AgCl 聚阳电解质络合物。利用 LbL 技术制备复合纳滤膜, 再通过原位还原法得到 Ag/聚电解质复合纳滤膜。SEM 和 UV-vis 证实了复合膜中 Ag 粒子的存在, 银纳米颗粒均匀分布在复合膜中, 粒径 10-20nm。讨论了原位还原过程中, NaBH<sub>4</sub> 溶液对复合膜结构的影响, 测试了复合膜的离子截留性能、通量以及抗菌性能。[PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>3</sub>PSS 膜对负二价离子显示出较高的截留性能, 达到 93%。Ag/聚电解质复合纳滤膜呈现出优异的抗菌性能, 抗菌率可达 99% 以上。

**关键词:** 复合纳滤膜, 银纳米粒子, 结构, 性能

### 1. 引言

纳滤技术在国内外已经成功运行于水处理工程<sup>[1,2]</sup>, 其分离性能好, 出水水质稳定, 运行可靠, 而且能耗低、具有较好的技术经济性。NF 膜在水处理、环境工程方面显示出很强的优势, 特别适合于海水的软化<sup>[3]</sup>。有研究表明<sup>[4]</sup>, NF 膜对细菌和病毒等也具有好的去除性能。但是, 膜污染是膜技术不可避免的缺点, 也是影响膜分离技术实际应用的最大因素。通常污染物分为胶体、有机物、微生物三种<sup>[5]</sup>, 较难处理的是

胶体污染<sup>[6]</sup>和生物污染<sup>[7]</sup>。微生物在膜内表面的滋生, 也成为膜污染的一个重要原因<sup>[8]</sup>。目前所使用的纳滤膜均不具备抗菌能力, 在使用过程中, 膜的微孔易被水中固体物和微生物阻塞, 需要不断地冲洗, 严重影响膜的使用效率; 在储存和设备停运过程中极易受到水中微生物的侵害, 严重影响膜的使用寿命。

众多研究表明, 改进膜自身的物化性能, 可以提高膜的耐污染能力<sup>[9]</sup>。膜的孔隙率<sup>[10]</sup>、表面电荷<sup>[11]</sup>、亲疏水性<sup>[12]</sup>、粗糙度<sup>[13]</sup>等, 决定了溶质的截留及膜的耐污染性能。本文利用 LbL 技术在聚醚砜 (PES) 多孔基膜上组装了 AgCl/聚电解质复合纳滤膜, 再利用

项目资助: 上海市重点学科建设项目 S30107

NaBH<sub>4</sub> 通过化学还原将 AgCl/聚电解质复合纳滤膜转换为具有抗菌性能的 Ag/聚电解质复合纳滤膜。研究了不同结构复合纳滤膜的离子截留性能、盐溶液的通量，以及 NaBH<sub>4</sub> 对复合纳滤膜结构和性能的影响。

## 2. 实验部分

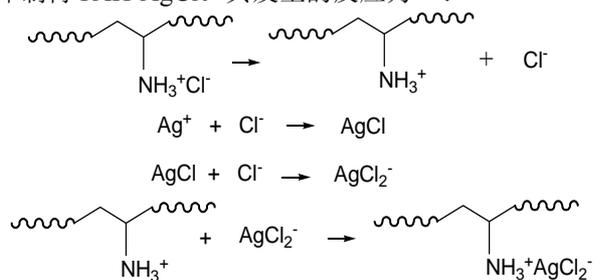
### 2.1 试剂与仪器

聚苯乙烯磺酸钠(PSS,  $M_w=70,000$ ), 聚烯丙基氯化铵(PAH,  $M_w=70,000$ ), 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC,  $M_w=100,000-200,000$ ), 由 Aldrich 公司提供; 聚丙烯酸钠(PAS,  $M_w=30,000,000$ ), 盐酸(AR), 氢氧化钠(AR), 氯化钠(CP), 氯化镁(AR), 硫酸镁(AR), 硫酸钠(AR), 氯化锰(AR), 由中国国药集团提供。聚醚砜(PES)多孔基膜, 由国家海洋局杭州水处理中心提供。超纯水(18MΩ·cm), 自制。

DELTA 320 型 PH 计(梅特勒公司); Cond 330i 电导率仪(WTW 公司); AVATAR 370 型红外光谱仪(Thermo Nicolet 公司); UV-2501PC 型 UV-vis 紫外-近红外光谱仪(SHIMADZU 公司); JSM-6700F 扫描电子显微镜(OXFORD Instruments 公司)。

### 2.2 PAH-AgCl 络合物的制备

室温下配置 1mg/mL PAH 溶液 10mL, 在超声环境中, 加入 0.0085g AgNO<sub>3</sub>, 继续超声振荡 30min-1h, 即制得 PAH-AgCl。其发生的反应为<sup>[14]</sup>:



### 2.3 Ag/聚电解质复合纳滤膜的制备

参照文献 15 的方法, 将 PES 基膜依次在 PSS (0.02mol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.5mol/L, PH=2.1)、PDADMAC (0.02mol/L, NaCl 0.5mol/L, PH=5.8)、和 PAS (0.002mol/L, pH=5.0)、PAH-AgCl 溶液中浸置, 通过不同电荷聚电解质的交替组装制得 [PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-AgCl]<sub>n</sub> 膜。组装好的膜浸入新配制的 0.5mmol/L 的 NaBH<sub>4</sub> 溶液中 2h, 即得到 [PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>n</sub> 膜。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 Ag/聚电解质复合纳滤膜的表面形貌

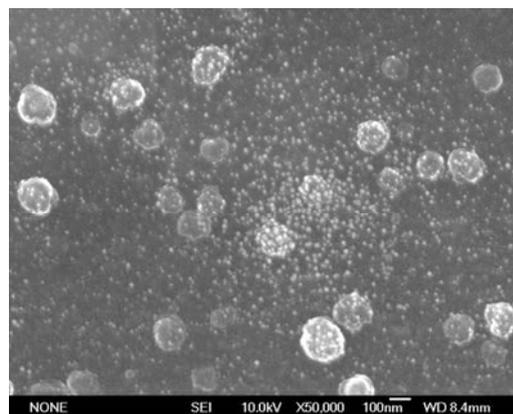


Figure 1 SEM image of [PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>1</sub> film

图 1 [PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>1</sub> 膜的 SEM 照片

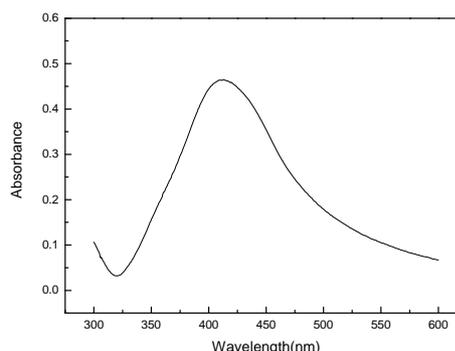


Figure 2 UV-visible spectra of PAS/PAH-Ag films

图 2 Ag/聚电解质复合纳滤膜的 UV-vis 图谱

所制得 Ag/聚电解质复合纳滤膜的表面形貌如图 1 所示, PAH-Ag 层表面平整, 结构致密, 膜中分布 10-20nm 的银纳米颗粒, 膜表面分布有大小不一的亮圈。在以往的研究中<sup>[12]</sup>, 我们发现 PAH 层存在众多大小不一的凸起, 凸起的直径大多在 70~180nm 左右, 正好与亮圈一致。这是由于 PAH 分子链柔顺性好, 在盐溶液中易形成卷曲构象。PAH-AgCl 成膜时形成凸起结构, 而由于分子链的卷曲, 凸起处同时也聚集了较多的 AgCl。随后, 在 NaBH<sub>4</sub> 的作用下, PAH 链进行调整, 形成平整结构, AgCl 被还原为 Ag 就形成了亮圈。UV-vis 图谱(如图 2 所示)表明 [PAS/PAH-Ag]<sub>n</sub>

在 425nm 附近存在强吸收峰，此为 Ag 的特征表面吸收峰，证实膜中确实有 Ag 的存在。

### 3.2 NaBH<sub>4</sub> 对复合纳滤膜结构的影响

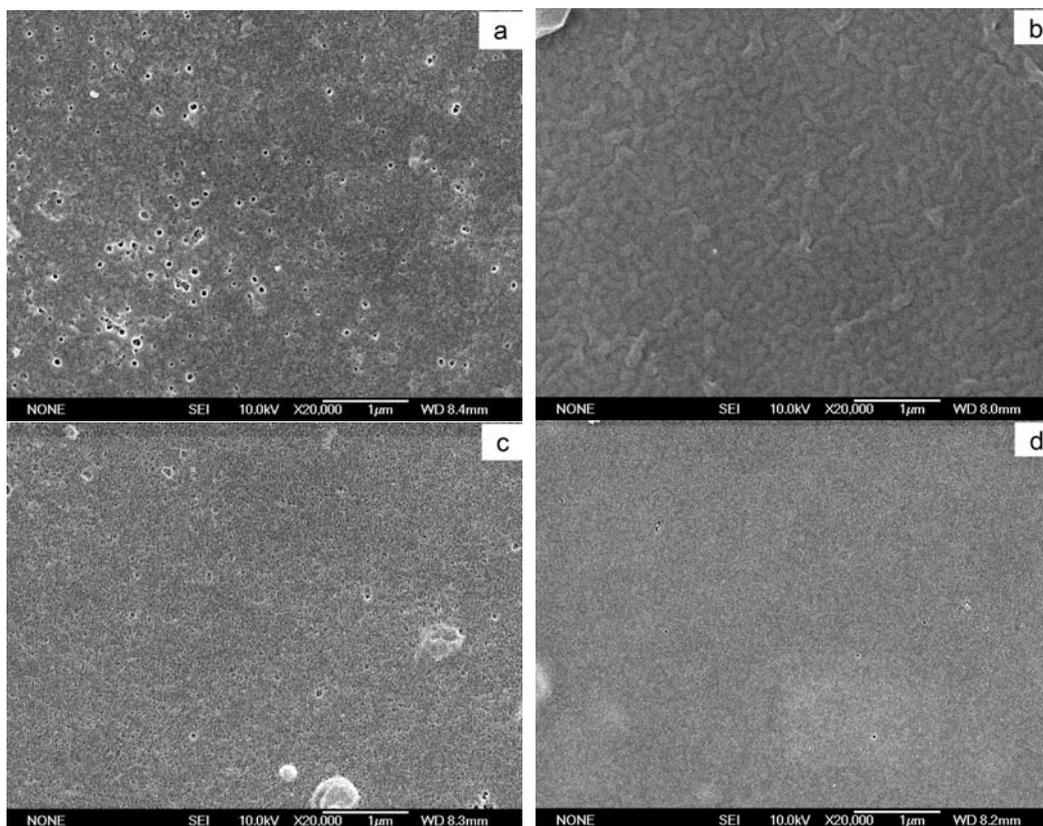


Figure 3 SEM image of [PSS/PDADMAC]3PSS(a), [PSS/PDADMAC]3(c) films which reduced by NaBH<sub>4</sub> and initial [PSS/PDADMAC]3PSS(b), [PSS/PDADMAC]3(d) films

图 3 经 NaBH<sub>4</sub> 处理的[PSS/PDADMAC]3PSS 膜(a)、[PSS/PDADMAC]3 膜(c)和未经 NaBH<sub>4</sub> 处理的[PSS/PDADMAC]3PSS 膜(b)、[PSS/PDADMAC]3 膜(d)的 SEM 照片

聚电解质静电自组装超薄多层膜每一层的吸附量、物理化学性质和结构、表面形态极易受到聚电解质溶液的类型、离子强度、pH 值以及温度等多种因素的影响。NaBH<sub>4</sub> 为强还原剂，在还原形成银的过程中，聚电解质多层膜的各层结构也必然受到影响。本文考察了 NaBH<sub>4</sub> 对 PSS 和 PDADMAC 层结构和性能所造成的影响。

如图 3 所示，PSS 表层 (b) 结构致密，具有蠕虫状结构，经现配的 NaBH<sub>4</sub> 溶液浸泡后，蠕虫状结构消失，膜结构变得较为疏松，出现许多大小不一的孔洞。PDADMAC 表层结构 (d) 比较致密平整，经现配的 NaBH<sub>4</sub> 溶液浸泡 2h 后(c)，膜变得非常疏松，出现许多大小不一的孔洞。PSS 层的蠕虫状结构状结构是由于 PSS 分子的卷曲所造成的，使得 PSS 层结构紧致，

膜层较厚。在 NaBH<sub>4</sub> 溶液中 PSS 分子调整形态，由卷曲状态变得伸展，使膜结构变得疏松。而 PDADMAC 分子在 NaBH<sub>4</sub> 溶液中变得更为舒展，使得膜结构更加疏松。

### 3.3 Ag/聚电解质复合纳滤膜的离子截留性能及通量

本文考察了 Ag/聚电解质纳滤膜对 1000mg/L NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub> 等不同盐溶液的离子截留性能通量，结果如表 1 所示。Ag/聚电解质复合纳滤膜对各种盐溶液均表现出较高的通量，这是由于经 NaBH<sub>4</sub> 溶液浸泡后，膜结构变得疏松且出现大量孔洞。[PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>3</sub>膜由于 Ag 粒子的存在，膜结构受到一定影响，离子截留率不高。当其表

**Table 1 Ion Rejection (%) and Water Flux Values (Listed in Parentheses in  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) for Various Membranes (the operation pressure was 0.5MPa)**

**表 1 不同膜对 1000mg/L 盐溶液的截留率 (%) 及通量 ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  括号中)**

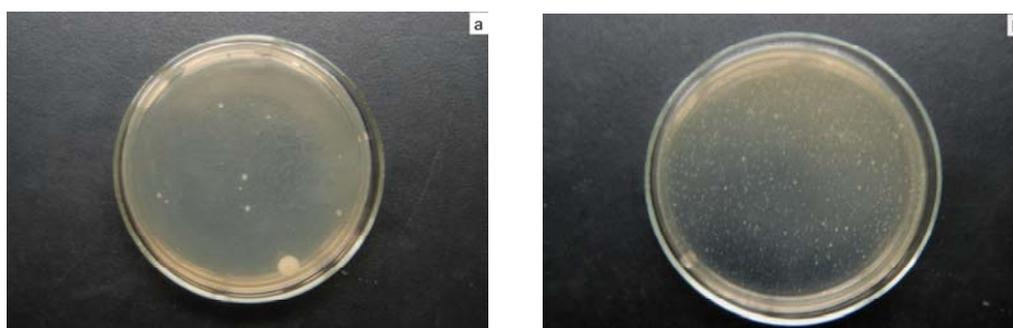
Membrane	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
[PSS/PDADMAC] <sub>3</sub> [PAS/PAH-Ag] <sub>3</sub>	12±0.5 (24±2)	14±2 (29±1)	44±3 (19±1)	45±5 (23±1)
[PSS/PDADMAC] <sub>3</sub> [PAS/PAH-Ag] <sub>3</sub> PSS	18±2 (17±0.8)	93±1 (25±1)	14±2 (27±1)	75±3 (18±0.8)
[PSS/PDADMAC] <sub>3</sub> [PAS/PAH-Ag] <sub>3</sub> -[PSS/PDADMAC]PSS	18±2 (15±0.7)	94±1 (11±1)	23±2 (16±2)	77±1 (16±1)

面再组装一层 PSS 形成 [PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>3</sub>PSS 膜后,膜成为荷负电膜,对负二价离子显示出较高的截留性,达到 93%。由于 PSS 的组装,修复了膜表面结构,使得截留率有大幅提高。在其上继续组装聚电解质,截留性能变化不大,但是通量下降。

### 3.4 Ag/聚电解质复合纳滤膜的抗菌性能

根据纳滤膜的使用特性,分别测试了 Ag/聚电解质复合纳滤膜在纯净水、自来水和地表水中的抗菌率。

[PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>1</sub> 膜对于细菌含量较少的纯净水(菌落总数  $0.9 \times 10^3$  CFU/mL),其抗菌率已达到 100%;对于细菌含量较多的自来水和地表水(菌落总数分别为  $4.5 \times 10^3$  CFU/mL,  $1.5 \times 10^4$  CFU/mL),抗菌率分别为 47.6%和 45.8%。当组装上 3 层 PAS/PAH-Ag 后,其抗菌率已达到 99%以上,而且已趋于稳定。从图 4 中我们可以明显看出 Ag/聚电解质复合纳滤膜优良的抗菌及杀菌性能。在含有 Ag/聚电解质复合纳滤膜的水样中(a),只有少许菌落;而在不含 Ag/聚电解质复合纳滤膜的空白水样中(b),菌落繁多。



**Fig. 4 The photos of anti-bacterial of Ag/ polyelectrolyte multilayer nanocomposite film (a:anti-bacterial; b:bare)**

**图 4 Ag/聚电解质复合纳滤膜的抗菌性能照片 (a:抗菌; b:空白)**

## 4. 结论

PAH-AgCl 可与聚电解质通过层层静电自组装形成复合膜,再利用原位还原方法可制得银/聚电解质复合纳滤膜。SEM 照片表明膜表面结构较为致密,Ag 粒子均匀分布于复合膜中,粒子大小 10~20nm,UV-vis

图谱证实膜中粒子确实为 Ag 粒子。原位还原过程中,NaBH<sub>4</sub> 溶液会对膜结构造成影响,聚电解质分子会在 NaBH<sub>4</sub> 溶液中调整形态,使膜结构变得疏松。所制得银/聚电解质复合纳滤膜具有较高的通量,[PSS/PDADMAC]<sub>3</sub>[PAS/PAH-Ag]<sub>3</sub>PSS 膜对负二价离

子显示出较高的截留性，达到 93%。所制得 Ag/聚电解质纳滤膜呈现出优异的抗菌性能，当 PAS/PAH-Ag 双层数为 3 时，抗菌率可达到 99%以上。

## References (参考文献)

- [1] Hassan A M, Al-Sofi M A K, Al-Amoudi A S, et al. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Par1) [J]. Desalination, 1998, 118(1-3): 35-51.
- [2] Cyan B, Chagneau G, et al. Two years of nanofiltration at the Mery-sur-Oise plant, France [J]. Desalination, 2002, 147(1-3): 69-75..
- [3] Fang Jianhui, Jiang Hua, Liu Jiquan, et al. Study on desalination performance of seawater with nanofiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2006, 26(1):50-54. (Ch)  
方建慧, 姜华, 刘继全等. 纳滤膜在海水淡化中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1):50-54.
- [4] Rauterbaeh R, Groshel A. Separation phtential of nanofiltrationmembrane [J]. Desalination, 1990, 77: 73—84..
- [5] N. Hilal, O.O. Ogunbiyi, N.J. Miles, et al. [J]. Separation Science and Technology, 2005, 40 (10): 1957–2005.
- [6] Wu Ming, Sun D D. Characterization and reduction of membrane fouling during nanofiltration of semiconductor indium phosphide (InP) wastewater [J] .Journal of Membrane Science, 2005, 259 (1/2): 135–144.
- [7] Vrouwenvelder H S, van Paassen J A M, Folmer H C, et al. Biofouling of membranes for drinking water production [J] .Desalination, 1998, 118 (1–3): 157–166.
- [8] Zhao Jianwei, Ding Yunzheng, Su Limin, et al. Study on the progress of membrane bioreactors and membrane fouling [J]. China Water & Wastewater, 2003, 15(3): 31-34. (Ch)  
赵建伟, 丁蕴铮, 苏丽敏等.膜生物反应器及膜污染的研究进展 [J].中国给水排水, 2003, 15(3):31-34.
- [9] Zhang Liqing, Wang Lei, Wang Xudong. Influence of membrane structure and chemical characteristics on separation and fouling of nanofiltration membranes [J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(1): 24-29.(Ch)  
张立卿, 王磊, 王旭东. 纳滤膜物化特征对膜分离及膜污染影响研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 24-29.
- [10] Wang Xiaochang, Wang Jin. Experimental Study on the Humic Acid Removal by Means of Coagulation–Ultrafiltration [J]. China Water & Wastewater, 2002, 18(3): 18-22. (Ch)  
王晓昌, 王锦. 混凝—超滤去除腐殖酸的试验研究[J]. 中国给水排水, 2002, 18(3): 18-22.
- [11] Bartels C, Wilf M, Casey W, et al. [J] .Desalination, 2008, 221 (1–3): 158-167.
- [12] Hanmin Zhang , Jinli Duan, Chanchan Wang, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 132: 72–79.
- [13] Peng W H, Echobar I C, White D B. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238: 33-46.
- [14] Fang Jianhui, Cao Zhiyuan, Lai Teming, et al. Preparation and Characterization of Silver/Multilayer Polyelectrolyte Composite Nanofiltration Membranes [J]. Journal of Functional Polymers, 2008, 21 (2): 218-222. (Ch)  
方建慧, 曹志源, 赖特明等. 银/聚电解质复合纳滤膜的制备及表征[J]. 功能高分子学报, 2008, 21 (2): 218-222.
- [15] Cao Zhiyuan, Fang Jianhui, Liu Da, et al. PreParation and performance search of PSS/PAH polyelectrelyte composite nanomtration membrane [J]. China National Conference on Functional Materials and Applications, Wuhan, China: 2007. (Ch)  
曹志源, 方建慧, 刘达等. PSS/PAH 聚电解质复合纳滤膜制备及其性能研究[C]. 第六届中国功能材料及其应用学术会议, 中国, 武汉: 2007.