

反渗透膜的微结构分析

陈 喆,王 帅,张永静,付秋明,马志斌
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为理解孔洞结构对反渗透膜分离性能的影响,对反渗透膜的孔洞大小及其分布特性进行了研究.实验采用东丽公司的反渗透膜 UTC70 和 UTC80 作为研究对象,利用扫描电镜分析了两种薄膜的断面形貌;采用正电子湮没 γ 能谱技术评价了样品中孔洞随深度的分布情况;利用正电子湮没寿命技术研究了反渗透膜致密层中的孔洞大小.实验结果发现:反渗透膜 UTC70 和 UTC80 均由较薄的表面致密层和较厚的疏松层组成;两种膜的疏松层厚度约为 45 μm ,表面致密层的厚度均为 230 nm;薄膜 UTC80 致密层中的自由体积孔洞小于薄膜 UTC70 致密层内的自由体积孔洞.致密层中自由体积的不同应该是薄膜 UTC80 相比于薄膜 UTC70,具有更高的截留率、更低的水通量的原因.

关键词:纳滤膜;复合膜;自由体积;截留率;正电子湮没

中图分类号: TB34, TL84

文献标识码: A

doi: 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 08. 006

0 引 言

近年来,膜法水处理技术已在海水淡化、污水处理、苦咸水的纯化、超纯水制备等领域得到了广泛应用^[1-2]. 制备具有更高水通量、更大截留率、更低操作压力的新一代反渗透膜是目前的研究重点之一. 一般而言,分离膜好比一张滤网,滤网中的孔径能透过水分子而滤掉离子. 故薄膜的微结构信息可为预测水处理膜的性能提供有力支持. 微滤膜、纳滤膜中的这类微孔可以被气体吸附技术、扫描电镜、原子力显微镜等方法测量. 然而,对于可实现分子级别分离的反渗透膜而言,其孔径小于 1 nm. 而上述表征手段仅能对膜的表面形态以及较大的微孔进行研究,但对于纳米量级以下的微孔灵敏度不高.

正电子湮没谱学可以作为表征原子级孔洞的探针. 当正电子入射到高分子样品后,可以从离化的原子或分子中获取一个电子,形成正电子素(Ps). Ps 会被束缚在材料中电子密度较低的区域,即自由体积孔洞. Ps 有两种:正负电子自旋平行的正-正电子素(o-Ps)和正负电子自旋反平行的仲-正电子素(p-Ps),o-Ps 和 p-Ps 生成的几率是 3:1. 真空中,o-Ps 会发生三光子(3γ)湮没,其本征寿命为 142 ns;p-Ps 会直接发生两光子(2γ)湮没,其本

征寿命为 0.125 ns. 然而,束缚在自由体积孔洞中的 o-Ps 在同自由体积孔洞内壁碰撞的时候,可在内壁交换一个自旋相反的电子,发生拾取湮没(pick-off annihilation),于是其寿命会从 142 ns 缩短为几个纳秒. 同时,这也会令 3γ 湮没几率减小. 孔洞越小,发生拾取湮没的几率越大,o-Ps 的寿命统计平均值会减小. 实际上,自由体积半径($<1\text{nm}$)同 o-Ps 寿命关系符合 Tao-Eldrup 模型^[3-4].

$$\tau_s = 0.5 \left\{ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right\}^{-1} \quad (\text{ns}) \quad (1)$$

其中, $R_0=R+\Delta R$, $\Delta R=0.166\text{ nm}$ 是根据实验所得电子层厚度的经验常数. 该模型在实验中得到了广泛的应用,并取得了丰硕的成果^[5].

传统的正电子湮没技术是基于放射源放射出正电子,这些正电子具有较高的动能. 它们只有在与材料中的原子相互碰撞,能量降低到分子热运动水平,才会形成正电子素,或与电子发生湮没. 一般而言,放射源释放出的正电子会从表面进入高分子材料体内的 1~2 mm 之后,完全损失能量后,才发生湮没. 而反渗透膜大多为复合膜层,作为拦截离子的功能层一般很薄,只有几百个纳米厚. 因此,传统的正电子湮没技术无法探测反渗透膜表层结构信息.

慢正电子束技术可以通过调节正电子的加速

电压,控制绝大部分的正电子在样品的指定深度湮没,从而得到该区域的微结构信息,因此慢正电子束特别适用于薄膜材料的表征^[6-7]. 对注入高分子材料的正电子而言,其平均注入深度随正电子注入能量的关系可以用式(2)计算:

$$z_m = \frac{40}{\rho} E^{1.6} \quad (2)$$

这里 ρ 是材料密度,单位为 g/cm^3 ; E 是正电子注入能量,单位为 keV ^[8]. 因此,对于密度为 $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的材料而言,若加速电压为 1 kV ,正电子的平均注入深度约为 40 nm . 在本研究中,慢正电子束技术结合传统的 γ 能谱仪及正电子寿命谱仪对两种商用复合膜的微结构进行了表征,并将其与复合膜性能之间的关系进行了讨论.

1 实验部分

1.1 实验材料

两种商用反渗透膜(UTC70 和 UTC80)及其基膜,购自日本东丽公司. 根据生产者提供的信息,基膜为约 $45 \mu\text{m}$ 的多孔的聚砜材料涂敷于无纺布层,而两种反渗透膜均为不同成分的聚酰胺材料涂敷于基膜,聚酰胺层厚度约 200 nm . 未涂敷聚酰胺层的基体材料也由东丽公司提供.

1.2 结构表征

利用扫描电镜(UHR-FE-SEM S-5000, Hitachi Ltd)检测了薄膜与基体的截面图. 测试前,样品表面喷铂.

利用日本产业技术综合研究所的基于放射源的慢正电子束的 γ 能谱对材料不同深度的孔洞结构进行了表征. Ps 发生 2γ 湮没时,湮没信号主要在 511 keV 的湮没峰中,但当 Ps 发生 3γ 湮没时,其湮没信号在远小于 511 keV 的能谱区域内. 故我们简单的利用 $365\sim 495 \text{ keV}$ 能窗中的计数(大部分事件来源于 3γ 湮没)同 $503\sim 519 \text{ keV}$ 能窗中的计数(大部分事件来源于 2γ 湮没)的比值,即 $3\gamma/2\gamma$ 比值来表征薄膜中的孔隙率.

利用日本产业技术综合研究所的基于直线加速器的慢正电子束设备对反渗透膜表面功能层的微结构进行了表征. 正电子入射能量固定在 1 keV ,该能量下,绝大部分正电子在薄膜的聚酰胺表层湮没.

2 结果与讨论

2.1 横截面形貌表征

3种样品 UTC70, UTC80 和基膜的横截面如

图1所示.

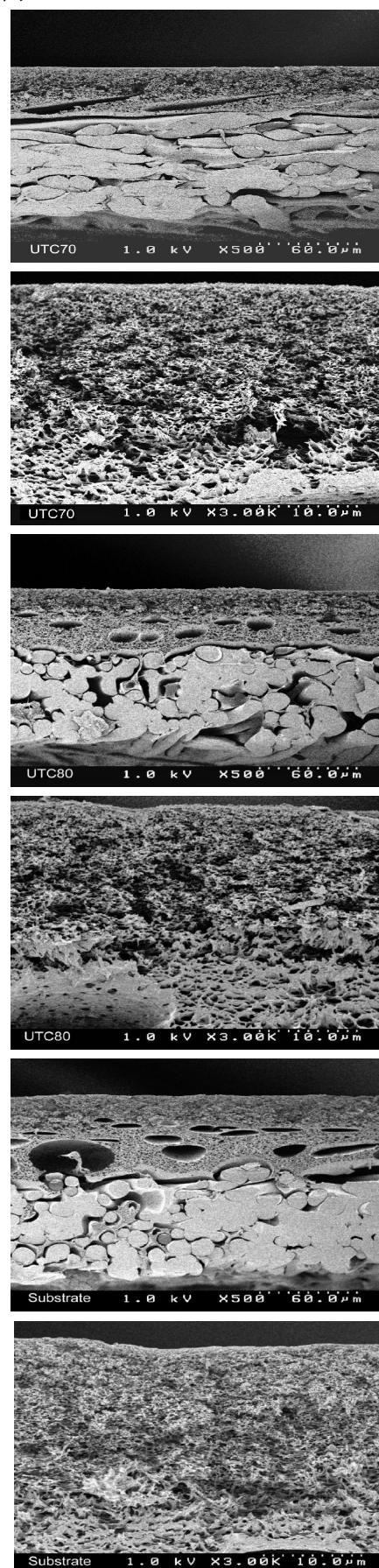


图1 UTC70, UTC80 及它们基膜的断面图片

Fig.1 SEM cross sections of UTC70, UTC80 and substrate

图中可看到聚砜层明显的疏松孔洞结构,聚砜层的厚度约为 $45\text{ }\mu\text{m}$,同生产商提供的信息一致.然而,表层的聚酰胺很难分辨出来,故 UTC70 和 UTC80 两种反渗透膜的 SEM 图片并不能提供二者之间的明显区别.

2.2 反渗透膜的层状结构

在真空中, o-Ps 仅能发生 3γ 湮没. 当 o-Ps 被束缚在纳米尺寸的孔洞中,它在同孔壁碰撞,并有一定几率在孔壁获取一个电子发生拾取湮没并释放两个 511 keV 的 γ 光子(即 2γ 湮没). 而在两次碰撞之间,仅可能发生 3γ 湮没. 当孔洞尺寸变小, o-Ps 与孔壁碰撞更频繁,于是 3γ 湮没事件减少. 因此,材料中更大的孔洞尺寸或者更多的孔洞数目均会导致更高的 $3\gamma/2\gamma$ 比值. 我们可以通过调节正电子束的加速能量,来控制正电子在材料不同深度范围发生湮没. 故结合慢正电子束的 $3\gamma/2\gamma$ 比值可以在无损状态下,分析薄膜不同深度处的微结构是致密或疏松.

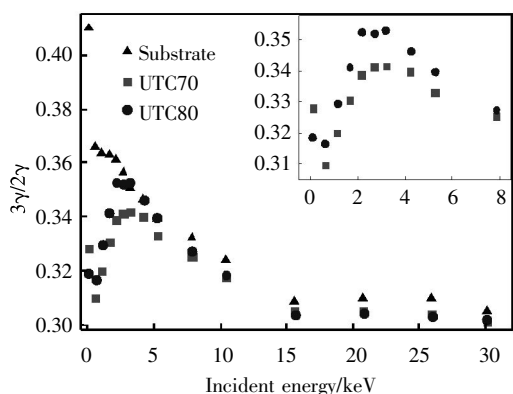


图 2 不同样品中 $3\gamma/2\gamma$ 值随入射正电子能量的变化关系

Fig.2 The $3\gamma/2\gamma$ ratio as a function of incident energy for different samples.

图 2 揭示了 $3\gamma/2\gamma$ 比值随不同正电子加速能量增加的变化. 对于未涂敷表面功能层的基膜而言,当加速能量为 80 eV 时, $3\gamma/2\gamma$ 比值最大,这是由于在样品表面获取电子形成的大量 o-Ps 很容易重新从样品中逸出到真空中,然后发生 3γ 湮没;当加速能量增加, $3\gamma/2\gamma$ 比值迅速减小, o-Ps 会在基体更深的部位形成,较少的 o-Ps 能够逃逸到真空中,大部分 o-Ps 会在基体中发生湮没. 同时,我们可以注意到当入射能量低于 10 keV ,基体中呈现出较大的 $3\gamma/2\gamma$ 比值,这表明基体在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以内的表面具有大量的纳米级孔洞. $3\gamma/2\gamma$ 比值随正电子注入能量的增加而减小,可能是由于基体材料表面相对于内部具有更多或者更大的孔洞. 而根据图 1 中 SEM 的结果,在基体材料的表面微米级的

孔洞相对于内部,其孔径更小、数目更多. 故而,从基体表面到内部,孔洞越来越大,而数目越来越少,这大概就是 $3\gamma/2\gamma$ 比值减小的原因.

对于两类反渗透膜(UTC70 和 UTC80)而言,随着正电子的加速能量从 80 eV 增加到 0.6 keV , $3\gamma/2\gamma$ 比值先降低到最小值;当增加正电子加速能量到约 3 keV , $3\gamma/2\gamma$ 比值随之升高,并在 3 keV 左右达到峰值;继续增加正电子注入能量, $3\gamma/2\gamma$ 比值随之逐渐降低. 当正电子注入能量为 80 eV 时,在反渗透膜表面形成的 o-Ps 会逸出到真空中并发生 3γ 自湮没. 当增加入射能量, o-Ps 逸出到真空的几率减小,导致 $3\gamma/2\gamma$ 比值降低. 当入射能量从 0.6 keV 增加到约 3 keV , $3\gamma/2\gamma$ 比值增加,这是由于部分正电子到达基体,在基体材料的孔洞中发生 3γ 湮没. 当入射能量大于 3 keV ,绝大部分 o-Ps 都在基体中湮没,从而此时反渗透膜中 $3\gamma/2\gamma$ 比值随能量的变化显现出同在基体材料中相同的特性. 因此,根据慢正电子束的 γ 能谱所得到的结果,我们可以判定,实验所测的反渗透膜 UTC70 和 UTC80 都是具有极薄的表面致密层和较疏松基体的层状结构. 表面致密层与疏松基体之间的界面对应的正电子注入能量约为 3 keV ,根据方程(2)进行计算,在方程中代入聚酰胺材料密度 1.1 g/cm^3 ,可得到复合膜的表面层厚度约为 230 nm . 该结果同生产商给出的参考结果一致. 我们可以根据正电子束的 $3\gamma/2\gamma$ 比值随能量的变化来对这种复合膜表面致密层的厚度进行无损检测.

图 3 是 o-Ps 在反渗透膜不同部位中湮没的机理示意图. 当低能正电子入射到聚酰胺层后,形成 o-Ps ,若 o-Ps 距表面较近(约几十个纳米),那么较易逸出薄膜表面,并在处于真空状态的样品腔中发生 3γ 湮没;若聚酰胺层无纳米级的大孔洞,那么不能逸出的 o-Ps 只能在聚酰胺层发生 2γ

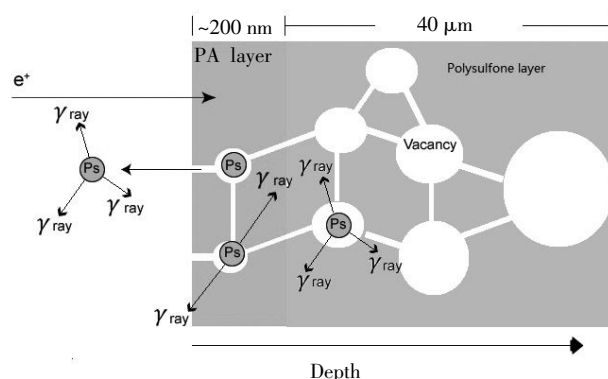


图 3 o-Ps 在复合膜中湮没的示意图

Fig.3 Schematic view of o-Ps annihilation in the composite membrane

湮没.当增加正电子入射能量,使之到达聚砜层,聚砜层靠表面的区域具有很多的纳米级孔洞,它们可令 o-Ps 发生 3γ 湮没.

2.3 膜的自由体积孔洞及膜性能

反渗透膜对溶质的截留性能一般通过电荷效应或者体积效应来解释^[9-10].中性分子在膜中的输运行为一般是由压力或浓度差作为驱动力.如果薄膜中的孔径足够小,那么离子在薄膜材料中的扩散会被抑制.实际上,反渗透膜的表面致密层即是作为滤网的功能,对薄膜的截留率有举足轻重的作用^[11].根据图 2 的结果,当注入能量为 1 keV 时,大部分正电子在薄膜的表面致密层湮没.表 1 列出了在注入能量为 1 keV 的条件下正电子的湮没寿命,相对应的自由体积孔洞大小由方程(1)计算得出.从结果中可以发现,UTC70 的表面致密层具有比 UTC80 更大的孔洞.

表 2 是本文所涉及的两种反渗透膜的分离性能.在反渗透膜性能测试中,UTC80 的截留率远高

于 UTC70 的截留率. Ferry 最早提出了溶剂穿过薄膜的输运过程同薄膜截面中孔洞的总面积相关^[12].之后, Renkin 通过引入流体同孔壁的相互作用,改进了其模型^[13].最终薄膜的离子截留率 S_R 可以用以下方程来表示:

$$S_R = [1 - 2(1 - \frac{a}{r})^2 + (1 - \frac{a}{r})^4] \times 100\% \quad (3)$$

其中 r 是薄膜中孔洞的平均半径,而 a 是溶质的半径.由上式可知,更小的薄膜孔洞会对应更大的截留率.换句话说,即表面致密层的孔洞能影响到膜的选择性,具更小自由体积孔洞的 UTC80 对于离子的输运将更为困难,即有更大的离子截留率.

表 1 反渗透膜致密层中 o-Ps 的湮没寿命及对应孔洞半径

Table 1 o-Ps lifetime τ_3 and the corresponding free-volume hole radius

膜	o-Ps 寿命/ns	自由体积孔洞半径/nm
UTC70	2.02	0.29
UTC80	1.73	0.26

表 2 东丽公司提供的反渗透膜的性能参数

Table 2 The performance data of RO membranes provided by the producer

膜	测试溶液	水通量/[$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]	盐截留率/%	压力/MPa
UTC70	氯化钠盐溶液(0.2%)	1.0	99.7	1.55
UTC80	氯化钠盐溶液(3.5%)	0.8	99.8	5.5

3 结 语

利用扫描电镜和慢正电子束技术检测了两种商用反渗透膜(UTC70 和 UTC80)的微结构,实验发现,它们都具有类似的层状结构,在 $45 \mu\text{m}$ 的疏松基体上覆盖有极薄的(约 230 nm)致密层. UTC70 致密层中的自由体积孔洞大于 UTC80 致密层中的自由体积孔洞,这导致了 UTC80 具有更高的截留率.慢正电子束可以作为一个有效的无损表征手段,分析复合膜在不同深度处相对疏松或致密的层状结构,无损地测量表面致密层厚度,并能检测指定深度区域的平均自由体积孔洞,为新型水处理膜的研发提供支持.

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、武汉工程大学、日本产业技术研究所的 Kobayashi Y 博士和 Ito K 博士对本项目的支持!

参考文献:

[1] 王林博,李庆新,李国华,等.关于膜组合工艺技术对

焦化废水的深度处理[J],武汉工程大学学报,2011,33(8):40-44.

WANG Lin-bo, LI Qing-xin, LI Guo-hua, et al. Advanced treatment of coking wastewater by UFNF technology[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(8):40-44. (in Chinese)

[2] 王为国,徐红军,王存文,等.超滤法处理酚醛树脂生产废水[J],武汉工程大学学报,2013,35(10):6-10.

WANG Wei-guo, XU Hong-jun, WANG Cun-wen, et al. Application of ultrafiltration membrane for phenolic resin wastewater treatment [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013. 35(10):6-10. (in Chinese)

[3] TAO S J. Positronium annihilation in molecular substances [J]. Journal of Chemical Physics, 1972, 56(11):5499-5510.

[4] ELDRUP M, LIGHTBODY D, SHERWOOD JN. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid [J]. Chemical Physics, 1981, 63 (1-2): 51-58.

[5] 廖霞,张琼文,何汀,等.正电子湮没寿命谱技术应用于聚合物微观结构研究的进展[J],高分子材料科学与工程,2014,30(2):198-204.

[6] LO C, HUANG J, HUNG W, et al. Investigation on

- the variation in the fine structure of plasma-polymerized composite membrane by positron annihilation spectroscopy[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337 (1-2), 297-303.
- [7] TUNG K L, JEAN YC, NANDA D, et al. A novel approach for highly proton conductive electrolyte membranes with improved methanol barrier properties: layer-by-layer assembly of salt containing polyelectrolytes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 343 (1-2): 147-156.
- [8] VEHANEN A, SAARINEN K, HAUTOJAEVI P, et al. Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons [J]. *Physical Review B*, 1987, 35 (10): 4606-4610.
- [9] CHAUFER B, RABILLER-BAUDRY M, GUIHARD L, et al. Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength[J]. *Desalination*, 1996, 104(1-2): 37-46.
- [10] SCHAEF J, VAN DER BRUGGEN B, VANDECAS-TEELE C, et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 1998, 14(1-3): 155-162.
- [11] CHEN Z, ITO K, YANAGISHITA H, et al. Correlation study between free-volume holes and molecular separations of composite membranes for reverse osmosis processes by means of variable-energy positron annihilation techniques [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(37): 18055-18060.
- [12] FERRY JD. Ultrafilter membranes and ultrafiltration [J]. *Chemical Reviews*, 1936, 18(3): 373-455.
- [13] RENKIN E M. Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes[J]. *Journal of General Physiology*, 1954, 38, 225-243.

Microstructure in reverse osmosis membranes

CHEN Zhe, WANG Shuai, ZHANG Yong-jing, FU Qiu-min, MA Zhi-bin

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To understand the influence of hole structure on the separation property of reverse osmosis membrane, the size and the depth profile of the free-volume holes were studied. We analyzed the cross-section morphology of two commercial reverse osmosis membranes (UTC70 and UTC80) provided by Toray, using the scan electron microscopy. The positron annihilation γ ray spectroscopy was used to characterize the depth profile of the holes, and the positron annihilation lifetime technique was applied to evaluate the mean sizes of the holes in the membranes. The results reveal that both of UTC70 and UTC80 consist of a surface dense layer (45 μm) and a beneath porous layer (230 nm), moreover, the free-volume holes in the dense layer of UTC80 are smaller than those in UTC70. We assume that the difference in hole size is the main reason that UTC80 exhibits higher salt rejection and lower water flux compared with UTC70.

Keywords: nanofiltration membrane; composite membrane; free-volume hole; rejection; positron annihilation.

本文编辑: 龚晓宁