



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107570010 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201710980966.X

B01D 71/74(2006.01)

(22)申请日 2017.10.20

B01D 71/02(2006.01)

(71)申请人 中国科学院烟台海岸带研究所

地址 264003 山东省烟台市莱山区春晖路
17号

(72)发明人 吕剑 蔡颖 武君

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 李颖 周秀梅

(51)Int.Cl.

B01D 61/00(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

B01D 69/10(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

B01D 71/68(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种仿生透水膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及环保技术领域,具体地说是一种仿生透水膜及其制备方法。仿生透水膜是由水通道蛋白功能层和多孔支撑层组成;其中,水通道蛋白功能层是将吸附有水通道蛋白的金属纳米纤维抽滤至多孔支撑层表面得到的。本发明方法简单易操作,并适合大面积推广的制备水通道蛋白仿生膜,所得膜材料性质稳定,属于多用途的环境友好性材料。

1. 一种仿生透水膜,其特征在于:仿生透水膜是由水通道蛋白功能层和多孔支撑层组成;其中,水通道蛋白功能层是将吸附有水通道蛋白的金属纳米纤维抽滤至多孔支撑层表面得到的。

2. 按权利要求1所述的仿生透水膜,其特征在于:所述水通道蛋白功能层通过抽滤的方式,使得吸附水通道蛋白的金属纳米纤维均匀排布在多孔支撑层的表面。

3. 按权利要求1所述的仿生透水膜,其特征在于:所述水通道蛋白为水通道蛋白1,水通道蛋白2,水通道蛋白3,水通道蛋白4,水通道蛋白8,水通道蛋白9,水通道蛋白z或水通道蛋白NIP。

4. 按权利要求1所述的仿生透水膜,其特征在于:所述多孔支撑层为有机支撑层、无机支撑层、改性的有机支撑层或改性的无机支撑层。

5. 按权利要求4所述的仿生透水膜,其特征在于:所述有机支撑层为聚丙烯、聚丙烯腈、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯或前述高分子间形成的嵌段共聚物;无机支撑层为通过刻蚀、模板法、电喷法制得的氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、硅酸铝、聚碳酸酯或碳膜。

6. 一种权利要求1所述的仿生透水膜的制备方法,其特征在于:

1) 将带正电荷的金属纳米纤维分散至去离子水溶液中得到含有金属纳米纤维的分散液;

2) 向上述含有金属纳米纤维的水分散液中加入水通道蛋白,在静电作用下使呈负电性水通道蛋白均匀吸附于具正电的纳米纤维表面;

3) 将上述溶液抽滤到多孔支撑层表面,使吸附水通道蛋白的金属纳米纤维均匀排布在多孔支撑层的表面,而后交联、刻蚀得到含水通道蛋白的仿生透水膜。

7. 按权利要求6所述的仿生透水膜的制备方法,其特征在于:所述水通道蛋白为水通道蛋白1,水通道蛋白2,水通道蛋白3,水通道蛋白4,水通道蛋白8,水通道蛋白9,水通道蛋白z或水通道蛋白NIP。

8. 按权利要求6所述的仿生透水膜的制备方法,其特征在于:所述多孔支撑层为有机支撑层、无机支撑层、改性的有机支撑层或改性的无机支撑层。

9. 按权利要求8所述的仿生透水膜的制备方法,其特征在于:所述有机支撑层为聚丙烯、聚丙烯腈、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯或前述高分子间形成的嵌段共聚物;无机支撑层为通过刻蚀、模板法、电喷法制得的氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、硅酸铝、聚碳酸酯或碳膜。

一种仿生透水膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保技术领域,具体地说是一种仿生透水膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 淡水资源极度匮乏、能源缺口迅速扩大和环境污染日趋严重是当今制约人类文明健康及可持续发展的重要瓶颈。如何利用膜材料低污染低能耗又高效地获取水资源是目前全球科学家正致力解决的前沿问题。

[0003] 依靠溶液自身渗透压作为驱动力的正渗透膜技术(Forward Osmosis,FO)给人们解决这一问题提供了全新的途径。FO通过半透膜两侧溶液的渗透压差驱动水分子的单向移动。目前已经制备出的膜实际水通量远低于理论值,这主要是由于膜自身材料和结构存在缺陷,不能高效专一选择性运输水分子,进而导致物质传递过程中存在严重的内浓差极化。研究人员围绕如何提高膜的水通量和截留效率,降低膜的内浓差极化等重要问题开展了大量的研究工作,力图通过改变支撑层和功能层的微观通道和孔结构改善膜的水通量,提高截留。然而,迄今为止,透水膜内浓差极化严重和选择性低的问题仍没有从本质上得到解决。

[0004] 基于这一事实,理想的透水膜应该具有高效选择性运输水分子并截留溶质组分的性能。在神奇的自然界,构成生命体基本功能单元的细胞膜给获得高渗透性和高选择性的透水膜提供了有价值的启示。生物膜的水通道蛋白高效和专一选择传输水分子的能力远远高于当今任何一种人工分离膜。

[0005] 经过对现有技术文献的检索发现,基于水通道蛋白复合膜的公开专利和文献中,制备的仿生分离膜都是将蛋白引入到磷脂双分子层中,然后利用静电吸附或者多巴胺改性粘附到多孔基膜上制备复合膜,见专利200680034784.3,201310454532.8,201410012030.4。到目前为止,尚未有通过静电作用将水通道蛋白吸附于金属纳米纤维上,再经过抽滤至多孔支撑层制备仿生透水膜的报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种仿生透水膜及其制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0008] 一种仿生透水膜仿生透水膜是由水通道蛋白功能层和多孔支撑层组成;其中,水通道蛋白功能层是将吸附有水通道蛋白的金属纳米纤维抽滤至多孔支撑层表面得到的。

[0009] 所述水通道蛋白功能层通过抽滤的方式,使得吸附水通道蛋白的金属纳米纤维均匀排布在多孔支撑层的表面上。

[0010] 所述水通道蛋白为水通道蛋白1,水通道蛋白2,水通道蛋白3,水通道蛋白4,水通道蛋白8,水通道蛋白9,水通道蛋白z或水通道蛋白NIP。

[0011] 所述多孔支撑层为有机支撑层、无机支撑层、改性的有机支撑层或改性的无机支撑层。

[0012] 所述有机支撑层为聚丙烯、聚丙烯腈、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯或前述高分子间形成的嵌段共聚物；无机支撑层为通过刻蚀、模板法、电喷法制得的氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、硅酸铝、聚碳酸酯或碳膜。

[0013] 所述改性的有机支撑层或改性的无机支撑层为采用现有方式对上述支撑层进行改性处理，如采用多巴胺改性或者表面接枝的方法获得改性支撑层。

[0014] 一种仿生透水膜的制备方法：

[0015] 1) 将带正电荷的金属纳米纤维分散至去离子水溶液中得到含有金属纳米纤维的分散液，其中金属原子浓度为1-20mM/mL；

[0016] 2) 向上述含有金属纳米纤维的水分散液中加入水通道蛋白，在静电作用下使呈负电性水通道蛋白均匀吸附于具正电的纳米纤维表面；其中，根据待分离目标物的不同，静电吸附时正负电荷可为等量或任意一种电荷过量或少量均可。

[0017] 3) 将上述溶液抽滤到多孔支撑层表面，得吸附水通道蛋白的金属纳米纤维均匀排布在多孔支撑层的表面上，而后经戊二醛溶液对水通道蛋白进行交联1-6小时，再HCl水溶液中浸泡刻蚀掉金属纳米纤维，得到含水通道蛋白的仿生透水膜。

[0018] 其中，抽滤过程中使用的玻璃过滤器，有效过滤面积为直径25mm的圆形，根据不同分离物可选择抽滤液为5-30ml。

[0019] 所述水通道蛋白为水通道蛋白1，水通道蛋白2，水通道蛋白3，水通道蛋白4，水通道蛋白8，水通道蛋白9，水通道蛋白z或水通道蛋白NIP。

[0020] 所述多孔支撑层为有机支撑层、无机支撑层、改性的有机支撑层或改性的无机支撑层。

[0021] 所述有机支撑层为聚丙烯、聚丙烯腈、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯或前述高分子间形成的嵌段共聚物；无机支撑层为通过刻蚀、模板法、电喷法制得的氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、硅酸铝、聚碳酸酯或碳膜。本发明所具有的优点：

[0022] 本发明用于制备高水通量和高截留效率的透水膜，具体体现是：

[0023] 1) 以功能性的水通道蛋白为仿生原型，将水通道蛋白大面积高密度均匀排列，制备仿生透水膜的方法，为高效仿生透水膜的制备提供新方法；

[0024] 2) 本发明将制备大面积排列有序、孔径高度均一并纳米尺度连续可调的透水膜，通过抽滤过程将水通道蛋白排列并固定多孔支撑层的表面，从而制备具有水通道蛋白的仿生透水膜；

[0025] 3) 本发明方法简单易操作，并适合大面积推广的制备水通道蛋白仿生膜，所得膜材料性质稳定，属于多用途的环境友好性材料。

具体实施方式

[0026] 下面通过实施例对本发明进一步说明，然而本发明并不局限于以下实施例。

[0027] 本发明将水通道蛋白分散到含有带正电荷的金属纳米纤维的溶液中，利用金属纳米纤维的静电吸附作用，可将呈负电性的水通道蛋白均匀吸附至其表面。将上述溶液抽滤到多孔支撑层上，进一步采用戊二醛溶液对蛋白进行交联。经过酸浸泡刻蚀掉金属纳米纤维即可获得具有水通道蛋白的新型仿生透水膜。

[0028] 实施例1

[0029] 1) 将0.3mg水通道蛋白Z分散于10ml 0.2M/L氢氧化钙纳米纤维水溶液中,经过超声和震荡,使水通道蛋白Z均匀吸附到纳米纤维表面。

[0030] 2) 将相转化法制备的聚砜膜浸入到浓度为2mg/ml的多巴胺Tris-HCl缓冲液中,至于恒温振荡器室温下反应2h,溶液pH值为8.5,得到多巴胺改性聚砜膜多孔支撑层。反应结束后,分别用乙醇和水清洗膜表面。

[0031] 3) 将含有水通道蛋白的溶液抽滤至多巴胺改性聚砜多孔支撑层表面,进一步采用浓度为10%的戊二醛水溶液交联1h。

[0032] 4) 将步骤3) 所得在10mM HCl浸泡1h去除氢氧化钙纳米纤维,得到含水通道蛋白Z的仿生透水膜。

[0033] 正渗透法测定该透水膜性能,供给液为去离子水,汲取液为1M/L NaCl溶液,采用上述实施例含水通道蛋白4的仿生透水膜进行分离,水通量为 $35\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$,盐通量为 $12\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。

[0034] 实施例2

[0035] 1) 配置2mM硝酸镉水溶液,搅拌并迅速加入0.8mM NaOH水溶液,至体系中出现氢氧化镉白色沉淀。经过离心,水洗将上述白色沉淀重新分散于去离子水中,得到氢氧化镉纳米纤维水溶液。

[0036] 2) 将0.5mg水通道蛋白1分散于取50ml 0.2M/L氢氧化镉纳米纤维水溶液中,经过超声和震荡,使水通道蛋白均匀吸附到氢氧化镉纳米纤维表面。

[0037] 3) 将含有水通道蛋白的溶液抽滤至聚碳酸酯多孔支撑层表面,进一步采用浓度为10%的戊二醛水溶液交联1h,之后在10mM HCl浸泡1h去除氢氧化铜纳米纤维,得到含水通道蛋白1的仿生透水膜。

[0038] 测定该仿生膜性能,待分离物为500ppm的 CaCl_2 溶液,在操作压力为0.4MPa,水通量为 $150\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$,采用上述实施例含水通道蛋白1的仿生透水膜进行分离, Ca^{2+} 截留率为60%。

[0039] 实施例3

[0040] 1) 将0.3mg水通道蛋白4分散于50ml 0.2M/L氢氧化铜纳米纤维水溶液中,经过超声和震荡,使水通道蛋白均匀吸附到纳米纤维表面。

[0041] 2) 将含有水通道蛋白的溶液抽滤至氧化铝多孔支撑层表面,进一步采用浓度为10%的戊二醛水溶液交联1h,之后在10mM HCl浸泡1h去除氢氧化钙纳米纤维,得到含水通道蛋白4的仿生透水膜。

[0042] 正渗透法测定该透水膜性能,供给液为去离子水,汲取液为1M/L NaCl溶液,采用上述实施例含水通道蛋白4的仿生透水膜进行分离,水通量为 $350\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$,盐通量为 $30\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。