



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005051

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李媛, 杨禹, 叶兆勇, 等. 基于纳米氧化锌/银改性的聚酰胺复合膜的制备及其协同抗菌性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 469-480.

LI Yuan, YANG Yu, YE Zhaoyong, et al. Preparation and synergistic antibacterial properties of thin-film composite membrane modified by nano-zinc oxide/silver particles[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 469-480.

基于纳米氧化锌/银改性的聚酰胺复合膜的制备及其协同抗菌性能

李媛¹, 杨禹^{1,*}, 叶兆勇¹, 侯立安^{1,2}

1. 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875

2. 西安高新技术研究所, 西安 710025

第一作者: 李媛(1991—), 女, 博士研究生。研究方向: 膜污染控制。E-mail: liyuan_lk@163.com

*通信作者: 杨禹(1984—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 污水及饮用水处理等。E-mail: yangyu@bnu.edu.cn

摘要 利用纳米氧化锌 (ZnO-NPs) 及银 (Ag-NPs) 共同改性聚酰胺复合 (TFC) 正渗透膜, 通过优化传统 TFC 膜的水通量与反向盐通量之间的平衡, 以显著提高膜的抗菌性能。首先对 ZnO-NPs 进行改性以提高其分散性, 利用多巴胺 (PDA) 为中间载体, 将纳米 ZnO-NPs 和 Ag-NPs 负载至 TFC 膜表面, 考察了 PDA 的自聚合时间、ZnO-NPs 添加量对膜性能的影响。结果表明, ZnO-NPs 在最佳添加量条件下 ($0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 膜的 J_s/J_w 由初始状态的 0.96 降至 0.25, 优化了 TFC 膜的通量与反向盐通量的平衡关系。以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为代表的膜抑菌性能测试结果表明, Ag-NPs 与 ZnO-NPs 在膜表面的协同抗菌作用, 使 ZnO@Ag/TFC 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别高达 84% 和 91%, 显著提高了 TFC 膜的抗菌效果。以上研究结果对水处理技术发展具有重要意义。

关键词 氧化锌; 银; 抑菌性; 正渗透

正渗透 (FO) 作为膜分离技术的一种, 无需外加压力, 水分子便能自发的从高水化学势区 (原料液侧) 通过选择性半透膜向低水化学势区 (汲取液侧) 传递, 而溶质分子和离子被截留在原溶液中^[1]。相对于反渗透 (RO)、纳滤 (NF)、超滤 (UF) 等其他膜分离技术, 正渗透技术具有能耗较低、不易发生膜污染、对污染物截留能力强等特点^[2-3], 在工业、能源、医药、食品等领域引起了广泛关注, 对解决我国水资源短缺问题, 提高水质安全保障, 具有十分重要的意义。

膜材料是正渗透系统的关键组成部分, 在整个分离过程中起着决定性作用。聚酰胺 (PA) 复合膜 (TFC) 因具有高机械性、较高的选择性、抗热老化与化学稳定性等优点, 近年来成为正渗透膜研究和应用的重点^[4-5]。TFC 膜是由水相 (间苯二胺, MPD) 的含胺基官能团与油相 (均苯三酰氯, TMC) 的含酰氯基团在多孔支撑层表面聚合而成的一种具有非对称特殊结构的正渗透膜^[6]。但由于聚酰胺表面层的致密性, 在应用中存在水通量低的问题^[7]。目前多数的研究旨在提高 TFC 膜的水通量, 然而在提高水通量的同时, 也增加了反向盐通量或促进了汲取液中其它溶质渗透至原料液

收稿日期: 2020-05-11; 录用日期: 2020-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51708032); 北京市自然科学基金资助项目 (L182030)

中,难以实现通量与反向盐通量之间的平衡^[8]。同时,膜污染是正渗透技术在水处理应用中的另一主要瓶颈,主要包括无机污染、有机污染、生物污染。其中,生物污染主要是由于微生物附着、沉积,以及胞外聚合物(EPS)的分泌,最终在膜表面形成生物膜的过程^[9]。生物污染形成过程中产生的EPS黏性基质难以通过传统的物理化学方法清洗,能够造成严重的不可逆污染;同时,生物污染是微生物的动态生长和代谢过程,即使预处理杀灭和消除了99.9%的细菌,残留的少量活性细菌细胞仍能再生形成生物膜,因此较其他污染(无机污染或有机污染)更加难以控制和清除^[10-11]。生物污染在膜表面或膜孔内积累,导致跨膜压升高、水通量下降、化学清洗频率增大,从而缩短了膜的使用寿命,增大了运行成本。因此,制备高性能TFC膜,优化水盐渗透的平衡并有效控制生物污染,对于膜技术的发展及应用具有重要意义。

为解决上述问题,在膜表面引入亲水性及抑菌性材料制备改性膜成为近年研究的重要解决方案之一,亲水性及抑菌性材料可以增加水的渗透性、减少盐离子在膜表面的富集从而降低反向盐通量,并抑制微生物活性以控制生物污染^[12-13]。纳米材料通常具有较小的尺寸,较大的比表面积,较强的表面与界面效应。另外,部分纳米材料具有较强的抗菌性,使其在信息产业、环境产业、能源环保、生物医药等领域发挥着巨大作用^[14-15]。纳米氧化锌(ZnO-NPs)作为常见的纳米材料之一,具有无毒、稳定性好,较强的抗微生物污染性能,在与细菌接触时可破坏细菌细胞膜,阻碍细菌新陈代谢酶的合成,从而使细菌丧失生物活性^[16-17]。ZnO-NPs在水和其他亲水性溶剂中易形成巨大的分散体,使其极性表面呈高度亲水状态^[18-19]。与大多数纳米材料相比,ZnO-NPs来源广泛,廉价易得,在膜材料制备过程中,将ZnO-NPs作为添加剂,可增加膜的表面体积比、提高亲水性、抑制大孔隙结构的形成,进而增大孔隙率、缓解浓差极化等,使膜水通量明显增大,并且赋予膜抗菌功能,控制生物污染^[20]。然而,在实际应用中纳米ZnO-NPs易发生颗粒团聚,造成膜合成过程中分布不均匀,成为其发挥作用的重要障碍^[21]。另外,纳米氧化锌的光催化剂带隙较宽,只能在波长较短的紫外区(375 nm左右)被激发^[22]。因此,在不符合激发波长或者光照条件不充分的条件下,会使ZnO-NPs的抑菌作用受到限制或无法发挥,不能实现抗生物污染的目的。纳米银(Ag-NPs)对微生物有强烈的抑制和杀灭作用,通过与微生物细胞接触,破坏细胞结构,达到杀菌作用,且不会产生耐药性^[23]。但其价格昂贵,在以往的研究及应用中,通常作为掺杂金属,制备复合抗菌材料,用于提高改性材料的抑菌性。有研究^[24]表明,将Ag-NPs与ZnO-NPs掺杂制备抑菌材料,不仅克服了Ag系抗菌剂易氧化变黑的缺点,而且Ag-NPs充当表面改性剂可以抑制ZnO-NPs抗菌过程中的电子与空穴的复合,使两者之间呈现协同抗菌效果从而实现更高的抑菌性能。因此,将ZnO-NPs与Ag-NPs相结合探索性应用于TFC-FO膜制备中,对于提高膜性能及抗菌作用具有潜在的效果与研究意义。

因此,针对目前存在的水通量与反向盐通量之间的不平衡问题,以及生物污染问题,本研究利用ZnO-NPs和Ag-NPs的亲水性、抗菌性等特点,将ZnO-NPs与Ag-NPs通过多巴胺多为中间载体负载至TFC膜表面,以提高膜的综合性能和抑菌性能。同时,对氧化锌进行分散性优化处理,提高其在膜上负载过程中的分散性。将纳米ZnO@Ag改性的聚酰胺复合膜进行了电镜分析、红外表征、亲水性和电位测定及水通量、反向盐通量测试,以揭示纳米ZnO-NPs与ZnO@Ag对正渗透膜的结构和性能的影响。同时,采用平板测定法进行改性膜的抗菌性能测试,探究了ZnO-NPs及Ag-NPs纳米材料抑菌性的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

聚砜(PSf, 99%)、NN-二甲基甲酰胺(DMF, 99%)、聚乙二醇600(PEG-600, 96%)、纳米ZnO(98%)、

硝酸银 (AgNO_3 , 98%)、间苯二胺 (MPD, 99%)、均苯三酰氯 (TMC, 98%)、正己烷 (99%)、氯化钠 (NaCl , 98%)、琼脂 (99.8%)、胰蛋白胨 (99.7%)、酵母提取物 (99.7%)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.5%)。

1.2 ZnO 的改性

由于 ZnO-NPs 纳米颗粒分散性较差, 因此, 在本研究中, ZnO-NPs 在负载至膜表面之前, 先对其进行改性, 以提高其分散性能。以 1:1 比例配制 200 mL 乙醇/水溶液作为分散介质, 称取 8 g 的 ZnO-NPs 加入到溶液中, 加入体积分数为 2% 的 (3-巯基丙基) 三甲氧基硅烷偶联剂^[25], 保持系统封闭, 以避免溶剂挥发, 恒温 50 °C 条件下搅拌 5 h, 冷却后进行离心, 使固液分离, 并用乙醇洗涤 3 次, 洗涤完成后在 100 °C 条件下进行干燥、储存、备用。

1.3 ZnO 改性的 TFC 膜材料制备

TFC 膜包括聚砜支撑层及聚酰胺活性层, 详细的操作步骤如我们以前的研究所示^[26]。多巴胺利用自组装的方式, 在 TFC 膜表面合成聚多巴胺层, 即将 TFC 膜浸泡在 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸多巴胺溶液中 ($\text{pH}=8.5$), 反应 2 h 后采用去离子水彻底清洗膜表面, 此时形成的膜称为 PDA/TFC 膜。最后将 PDA/TFC 膜浸泡在 ZnO 溶液中, 在此过程中, 利用多巴胺的黏附作用, 使纳米氧化锌沉积在膜表面^[27], 在该条件下制备的膜称 ZnO 改性的 TFC 膜 (ZnO/TFC 膜)。

1.4 ZnO@Ag 改性膜制备

将 ZnO/TFC 膜在 $100 \text{ mL } 50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液中浸泡 24 h, 在膜表面的生成 Ag-NPs。在此过程中, AgNO_3 与多巴胺反应, Ag^+ 发生还原反应转化成 Ag-NPs, 多巴胺上的 O-, N-位点通过金属配位作用与 Ag 结合, 从而使其稳定负载在膜表面^[28]。反应完成后, 用去离子水冲洗 3 次, 在室温下晾干, 在该条件下制备的膜称 ZnO@Ag 共同改性的 TFC 膜, 简称 ZnO@Ag/TFC 膜。

1.5 膜性能的评价与表征方法

1) 水通量及反向盐通量的测定方法。水通量及反向盐通量的测试均在 FO 错流系统中进行, 有效过滤面积为 32 cm^2 FO 系统的工艺流程如图 1 所示。汲取液和原料液分别为氯化钠溶液 (NaCl , $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和去离子水, 流速为 $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。水通量通过连续计数天平在线监测, 计算方法如式 (1) 所示。反向盐通量为汲取液中的溶质到原料液中的量, 计算方法^[29] 如式 (2) 所示。

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho A_m t} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{V_t C_t - V_0 C_0}{A_m t} \quad (2)$$

式中: J_w 为水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; A_m 为膜的有效表面积; m^2 , t 为时间, h; C_t 为 t 时的盐浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; J_s 为反向盐通量, $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; V_t 为 t 时的进料量, L; V_0 为初始原料液体积, L; C_0 为初始盐浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) 多巴胺负载量的计算。ZnO-NPs 及 Ag-NPs 在膜表面的负载是通过多巴胺作为载体, 因此, 多巴胺负载量对 ZnO-NPs、Ag-NPs 的负载以及膜整体性能均具有重要作用。多巴胺负载量 (采用百万分之一天平进行称量), 根据式 (3) 进行计算。

$$\sigma = \frac{M_t - M_0}{S} \quad (3)$$

式中: σ 为多巴胺负载量, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$; M_0 为负载前膜的质量, μg ; M_t 为 t 时间后膜的质量, μg ; S 为

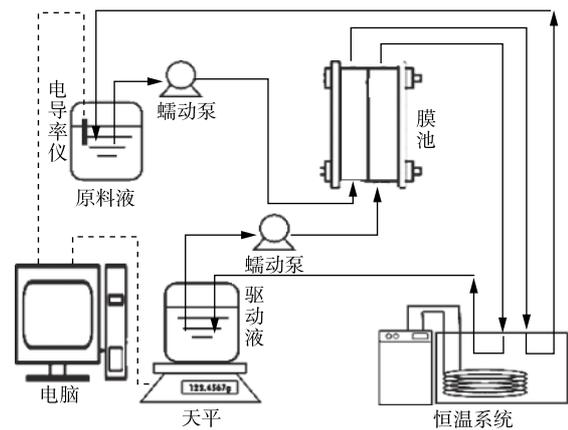


图 1 正渗透系统工艺流程图
Fig. 1 Schematic diagram of FO system

膜面积, cm^2 。

3) 膜的表征。Zeta 电位仪 (Anton Paar, GmbH, 德国)、接触角仪 (JC2000D2, 上海众辰数码科技设备有限公司) 测定改性前后膜表面电位、亲疏水性的变化。扫描电镜仪 (SEM, JEOL JSM-5600, 日本) 用于观察 ZnO-NPs 的团聚以及 ZnO-NPs 及 Ag-NPs 负载后膜表面的结构变化, 在扫描分析之前, 样品需涂上金层用以导电利于观察。为进行 ZnO-NPs 改性前后团聚性的表征, 本研究分别将改性前后的 ZnO-NPs 分别加至去离子水中 ($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 然后利用超声仪进行超声分散 1 h, 获得均匀的氧化锌溶液, 取等量氧化锌水溶液 ($30 \mu\text{L}$), 滴至锡箔纸上, 然后进行 SEM 观察。此外, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCSLAB250Xi, 英国) 对膜表面的化学组成进行表征, 以验证 ZnO-NPs 和 Ag-NPs 在膜表面是否成功负载。

1.6 膜抗菌性测试

1) 菌液的配制。首先配制 LB 液体培养基: 氯化钠 ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、酵母提取物 ($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、胰蛋白胨 ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 将培养基置于灭菌锅内灭菌, 灭菌后制备固体培养基备用。选取大肠杆菌 (*E.coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*) 2 种菌作为模拟菌株 (革兰氏阴性菌和阳性菌) 用于对照评价改性膜抑菌性能, 将适量菌株加入灭菌后的 LB 培养基中, 置于 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温摇床中隔夜培养。利用紫外分光光度计在 600 nm 条件下测量吸光度, 获得 $1\times 10^{12} \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$ 的细菌悬浮液, 稀释至 $10^9 \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$ 待用。

2) 抗菌实验。无菌条件下, 将 $100 \mu\text{L}$ $10^9 \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$ 的菌液均匀分散于 1 cm^2 的膜表面, 将玻璃片盖在膜面上, 确保菌液均匀分散且不易挥发。1 h 后, 用生理盐水 ($0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$, $\text{pH} 7.0$, $20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$) 充分冲洗膜片与玻璃片, 收集冲洗液。将冲洗液稀释至 $10^3 \text{ CFU}\cdot\text{L}^{-1}$, 取 $100 \mu\text{L}$ 稀释的冲洗液涂于 LB 固体培养基, 恒温 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养 24 h, 统计培养基上的菌落数 A 。另需设置空白对照组, 即将不与膜接触的稀释后细菌悬浮液涂于固体培养基上, 在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养 24 h 后, 统计空白实验的菌落数 B , 每组实验进行 3 次, 取平均值, 细菌死亡率利用式 (4) 计算, 用以表征膜的抗菌性能。

$$R = \frac{B-A}{B} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为细菌死亡率; A 为对照实验的菌落数; B 为空白实验的菌落数。

2 结果与讨论

2.1 ZnO-NPs 分散性的提高

ZnO-NPs 改性前后的水溶液 SEM 图像如图 2 所示。改性后的纳米 ZnO 电位变化曲线见图 3。ZnO-NPs 具有较宽的尺寸分布, 分散性较差, 由于其表面吸引力强而趋于聚集并形成簇。硅烷偶

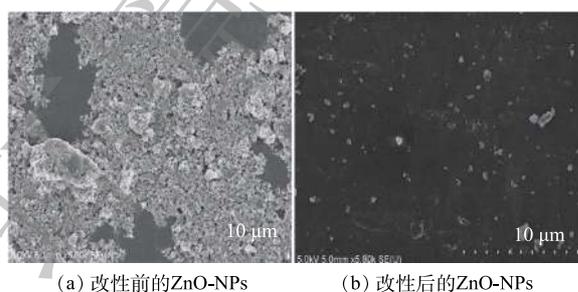


图 2 改性前后 ZnO-NPs 的 SEM 图像 (5 000 倍)

Fig. 2 SEM images of ZnO-NPs before and after modification(5 000 times)

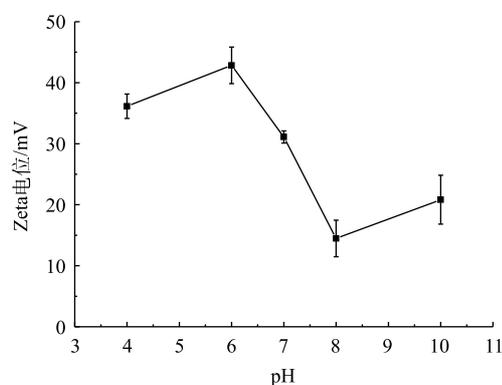


图 3 改性后 ZnO-NPs Zeta 电位图

Fig. 3 Zeta potential of the modified ZnO-NPs

联剂改性后的 ZnO-NPs 分散性明显提高, 平均粒径为 10~40 nm, 是由于在水解体系中, 硅烷偶联剂水解生成的硅氧负离子进攻极性纳米 ZnO-NPs 中带有正电荷的原子, 发生接枝反应生成二聚体, 使反应体系的能量降低、分散性提高。改性后纳米 ZnO 电位变化曲线(图 3)显示 ZnO-NPs 在水溶液中呈正电性, 且随着 pH 的增大, 其正电性有减弱的趋势, 主要是基于连续相与附着在 ZnO-NPs 纳米粒子上的流体稳定层之间的电势差发生变化所致。在 pH 为 7 的条件下, ZnO-NPs 电位为 31.1 mV。

2.2 ZnO 及 ZnO@Ag 在膜表面负载的形态变化

XPS 是表征膜表面化学状态和成分的重要工具。ZnO-NPs 及 ZnO@Ag 纳米颗粒改性 TFC 膜表面的 XPS 结果如图 4 所示。光谱显示在 286.5、532.6、399.3 和 162.7 eV 处有 4 个能峰, 分别对应于碳 (C1s)、氧 (O1s)、氮 (N1s) 和硫 (S2p)^[16]。ZnO/TFC 膜和 ZnO@Ag/TFC 膜在 1 022.4 eV 和 1 045.6 eV 处显示 2 个特征峰, 分别为 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2}, 这一结果验证了 ZnO-NPs 的成功负载。另外, 在

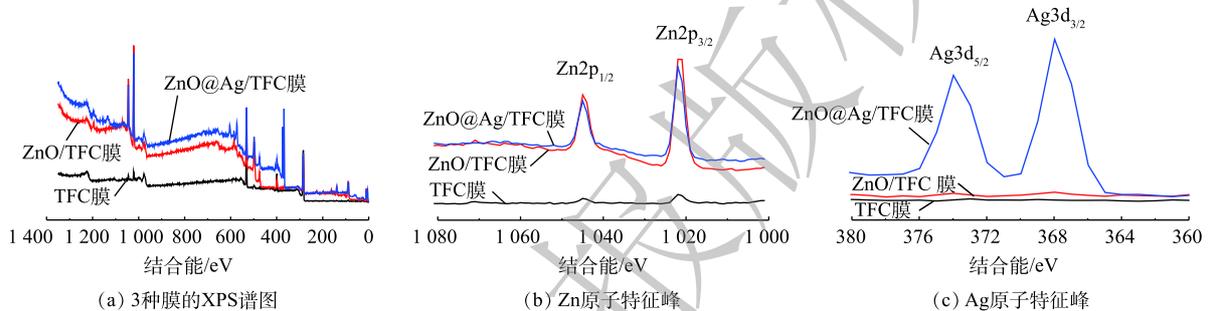


图 4 TFC、ZnO/TFC 膜和 ZnO@Ag/TFC 膜的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of TFC, ZnO/TFC and ZnO@Ag/TFC membranes

ZnO@Ag/TFC 膜上观察到结合能为 368 eV 和 374 eV 的 Ag 特征峰, 这表明纳米 Ag 成功负载至膜表面^[30-31]。由 XPS 图谱计算得出的原子含量如表 1 所示。ZnO/TFC 膜中的 Zn 原子含量约为 13.04%, ZnO@Ag/TFC 膜中的 Zn 原子和 Ag 原子含量分别为 10.36% 和 5.34%。对 ZnO/TFC 膜和 ZnO@Ag/TFC 膜 2 个样品的原子含量占比进行比较发现, 在膜表面合成 Ag-NPs 之后, Zn 原子含量有所降低, 这是由于 Zn 原子被 Ag 原子覆盖, 从而导致 Zn 原子的信号强度削弱。此外, XPS 原子占比结果证实了各原子占比之和相加接近 100%, 这表明在该实验制备条件下, 纳米材料改性的 TFC 膜表面是高纯度的。

图 5 为 TFC、ZnO/TFC 和 ZnO@Ag/TFC 膜在不同 pH 条件下的 Zeta 电位测定结果。结果表明, 随着 pH 的增大, 3 种膜的电负性均呈现增强的趋势。具体来说, 原始 TFC 膜在任意 pH 条件下均呈电负性, 且在 pH=7 条件下, Zeta 电位值为 -59.25 mV。ZnO-NPs 在膜表面的负载使膜的电负性减弱。这一结果主要是由于

表 1 膜表面原子占比

膜类型	C	N	O	S	Zn	Ag
TFC膜	66.04	10.86	22.78	0.31	—	—
ZnO/TFC膜	49.27	5.79	28.89	3	13.04	—
ZnO@Ag/TFC膜	49.79	9.08	23.83	1.43	10.36	5.34

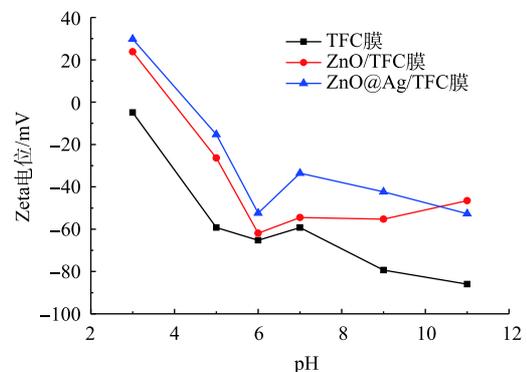


图 5 TFC、ZnO/TFC 膜和 ZnO@Ag/TFC 膜的 Zeta 电位

Fig. 5 Zeta potential of the TFC, ZnO/TFC and ZnO@Ag/TFC membranes

ZnO-NPs 具有正电荷的性质, 这一点由图 3 中的结果可被证实, 在 pH=7 条件下, 膜表面的 Zeta 电位值为 -54.5 mV。当 Ag-NPs 在膜表面生成后, 膜的负电性更低, 在 pH=7 条件下, 膜表面的 Zeta 电位值为 -33.57 mV。

ZnO-NPs 及 ZnO@Ag 在 TFC 膜上负载后, 膜表面的 SEM 结果如图 6 所示。初始聚酰胺 TFC 膜表面呈现特征性的脊和谷结构^[27](图 6(a))。当多巴胺在膜表面自聚合之后, PDA/TFC 膜呈典型的聚多巴胺形貌^[32](图 6(b))。由图 6(c) 可见, ZnO-NPs 在膜表面的成功负载, 主要利用的是多巴胺的黏附作用使 ZnO-NPs 沉积至 PDA/TFC 膜表面, 从而得到 ZnO/TFC 膜。由图 6(d) 可见, 在硝酸银在与多巴胺反应后, 纳米 Ag 颗粒释放出来, 在膜表面呈现点状结构。上述结果表明 ZnO 和 Ag 均已成功负载至膜表面。

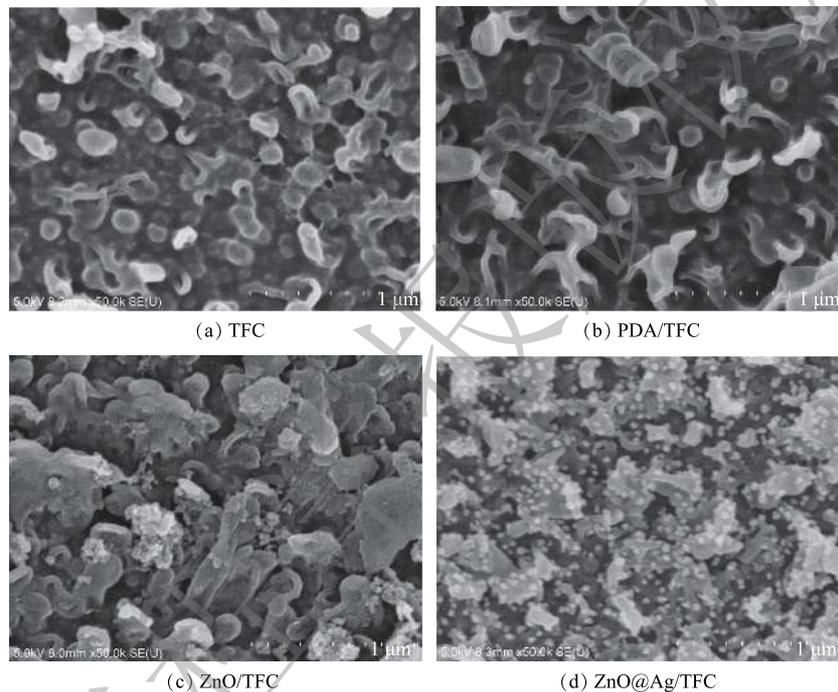


图 6 纳米材料改性后膜表面的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of the membranes surface modified with the nanoparticles

与原始 TFC 膜相比, PDA/TFC 膜亲水性显著提高, 主要基于 PDA 较强的亲水性(图 7)。纳米 ZnO 在膜表面的负载, 使 TFC 膜的接触角从 65° 减小到 34° , 这说明将 ZnO-NPs 负载至膜表面能够改善膜的亲水性。这一方面由于高极性的 ZnO-NPs 在水溶液中与水分子之间形成氢键, 在膜表面吸附水分子, 亲水性增强; 另一方面 ZnO-NPs 的负载增加了膜表面的表体积比, 表面积增大, 亲水性提高^[33]。ZnO@Ag/TFC 膜的接触角为 31° , 这说明 Ag 在膜表面的负载对接触角影响不大。

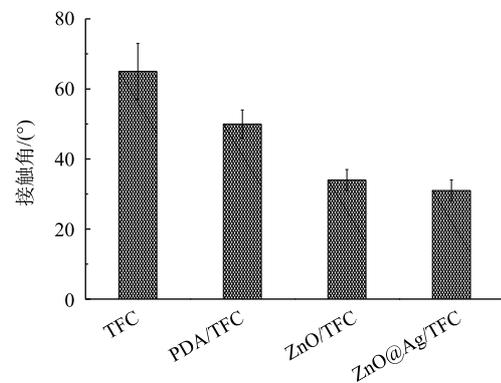


图 7 TFC 膜改性后接触角的变化

Fig. 7 Changes of contact angle after TFC membrane modification

2.3 膜表面多巴胺的优化

ZnO-NPs 及 Ag-NPs 在 TFC 膜表面的负载是通过多巴胺作为中间媒介，因此，多巴胺在膜表面的含量对 ZnO-NPs、Ag-NPs 的负载以及膜性能均具有重要作用。图 8 显示了多巴胺对水通量及反向盐通量的影响。在最初的 3 h 中，随着浸泡时间的延长，多巴胺在膜表面的累积量逐渐增加且增速较快，在 3 h 多巴胺负载量达到 $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。而 3 h 后，多负载量则无显著变化(图 8(a))，说明多巴胺负载趋于饱和状态。从多巴胺的负载量与水通量之间的关系图(图 8(b))可以看出，随着膜表面多巴胺负载量的增加，水通量(J_w)降低且多巴胺自聚合时间越长，水通量下降的越明显，由初始时的 $15.6 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 降至 $11.2 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。但总体来看，下降幅度不大，这主要是由于多巴胺可以提升膜表面亲水性，与多巴胺层在膜表面形成的阻碍作用相抵消，从而有利于缓解水通量降低。另外，由图 8(c) 可见，反向盐通量 J_s 与膜表面多巴胺的量成反比，主要是由于多巴胺在膜表面形成一层“屏障层”，阻碍了盐的渗透。 J_s/J_w 是衡量 FO 膜综合性能的重要参数， J_s/J_w 的值越小，表明膜的性能越好^[5,34]。由图 8(c) 可见，当膜在多巴胺溶液中浸泡 3 h， J_s/J_w 最小，说明此时具有最佳的水盐渗透比，原始 TFC 膜水通量与反向盐通量之间的不平衡关系得以改善。综上所述，多巴胺的最佳负载量为 $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，此时水通量为 $12.9 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ，反向盐通量为 $4 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。

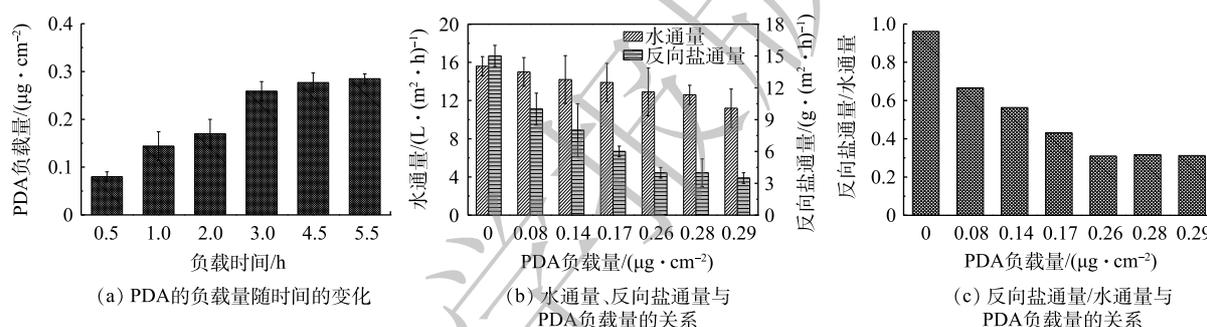


图 8 多巴胺对水通量、反向盐通量的影响

Fig. 8 Effects of PDA on water flux and reverse salt flux

2.4 ZnO 浓度的优化

制备 ZnO/TFC 膜过程中，通过测定水通量及反向盐通量对 ZnO-NPs 的浓度进行了优化，以获得 ZnO-NPs 负载的最佳参数。图 9 反映了 ZnO-NPs 在膜表面负载后水通量及反向盐通量的变化。相对于 PDA/TFC 膜(氧化锌浓度为“0”时)，水通量上升，表明 ZnO-NPs 通过影响膜性能提高了水通量(图 9(a))。这一方面是由于 ZnO-NPs 增加了 TFC 膜的表面体积比，使水渗透面积增大，另一方

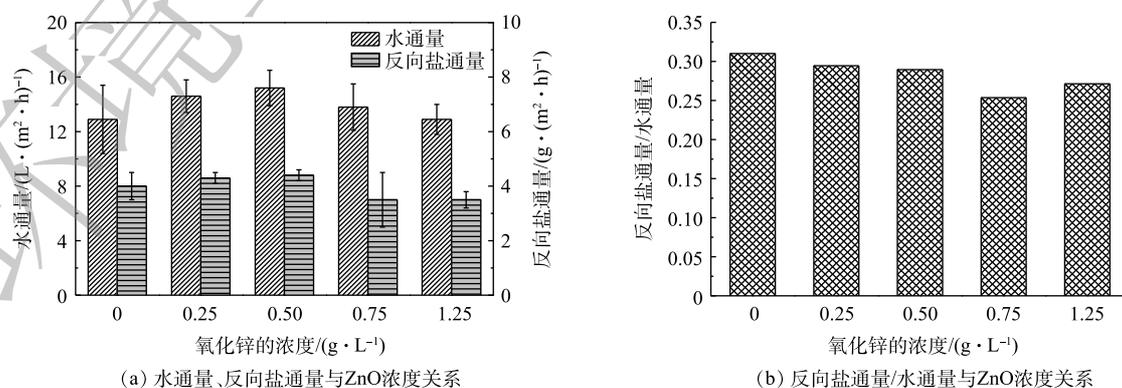


图 9 Zn-NPs 对水通量、反向盐通量的影响

Fig. 9 Effects of Zn-NPs on water flux and reverse salt flux

面, ZnO-NPs在膜表面形成较强亲水性结构, 提高了ZnO-NPs与水的亲和力, 从而降低了水力阻力, 使膜表面吸附了更多的水分子^[35-36]。当ZnO-NPs量高于 $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 水通量降低, 由于过量的ZnO-NPs在膜表面负载堵塞膜孔, 导致通透性降低。反向盐通量的结果与水通量变化趋势相似, 这说明当水通量较高时, 反向盐通量也随之升高, 但整体变化幅度不大。通过反向盐通量与水通量的比值结果(图9(b))可以看出, 纳米氧化锌在膜表面的负载进一步优化了膜的综合性能, 并且当ZnO-NPs的浓度为 $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, J_s/J_w 值最小, 此时膜性能最佳。

2.5 ZnO@Ag/TFC的性能

原始TFC膜、ZnO/TFC改性膜及ZnO@Ag/TFC改性膜的水通量及反向盐通量结果如图10所示。其中, 初始TFC膜的水通量为 $15.6 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, ZnO/TFC水通量为 $13.8 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 说明ZnO-NPs在膜表面负载后通量略有降低, 这主要是由于在氧化锌负载之前, 多巴胺在膜表面的自聚合对水的渗透起到阻碍作用(图8)。TFC膜的反向盐通量为 $15 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, ZnO/TFC膜为 $3.5 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 这表明改性后膜的盐通量显著降低。这主要是由于膜表面亲水性增强, 其对盐离子的渗透抵抗力变大。ZnO@Ag/TFC膜的通量和反向盐通量分别为 $14 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $3.7 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 与ZnO/TFC膜相比, Ag的负载对膜性能没有明显影响。ZnO/TFC膜和ZnO@Ag/TFC膜的 J_s/J_w 分别为0.25和0.26(图10), 比原始膜(0.96)大大降低, 这说明改性后膜的综合性能明显增强, 显著优化了水通量与反向盐通量之间的平衡。

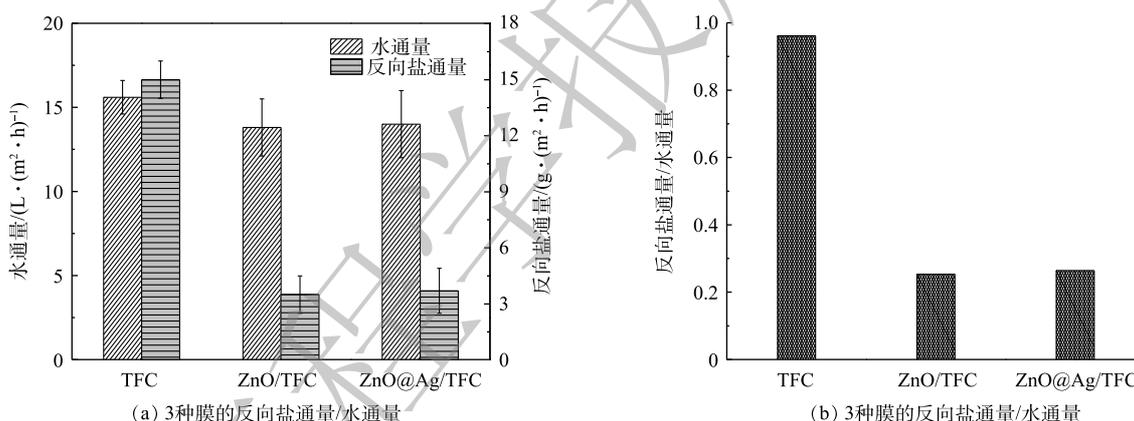


图10 ZnO及Ag-NPs对水通量、反向盐通量的影响

Fig. 10 Effects of ZnO and Ag-NPs on water flux and reverse salt flux

2.6 膜的抑菌性测试

采用平板计数法测试了ZnO-NPs和ZnO@Ag-NPs修饰的TFC-FO膜对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)的抗菌性能。图11为2种细菌在3种不同类型的膜上存活率的结果, 结果表明, 与具有较高存活率的空白TFC膜相比, ZnO-NPs改性膜上的大肠杆菌存活率减少了40%(图11), 金黄色葡萄球菌的存活率降低了51%, 证实了ZnO-NPs的抑菌作用。在此过程中, 氧化锌的抗菌机制归因于ZnO-NPs表面原子缺少邻近的配位原子, 从而具有很高的能量, 使ZnO-NPs与细

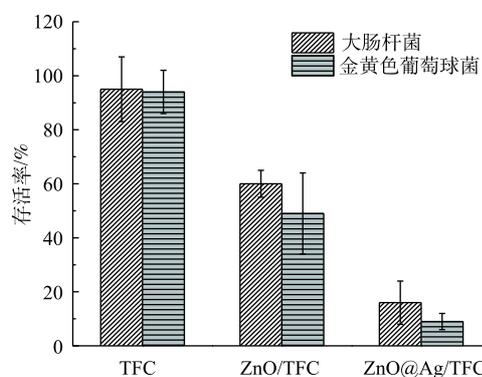


图11 膜的抑菌性测试

Fig. 11 Antibacterial tests of the membranes

菌之间具有较强的亲和力, 与细菌细胞壁直接接触时, 导致细菌细胞完整性破坏。Zn²⁺与细菌体内蛋白的巯基结合, 从而可以抑制其活性^[17, 37]。同时, 纳米氧化锌经过硅烷偶联剂的改性, 有效减少了锌离子的溶出量, 一定程度上促进了 ZnO 的抗菌作用^[38]。与对照样品相比, ZnO@Ag 改性膜上, 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的存活率分别减少了 84% 和 91%(图 11), 表明 Ag-NPs 的负载使 FO 膜对 2 种菌表现出显著的抑菌性能, 除了 Ag 自身较强的抗菌作用外, 2 种纳米材料的协同作用也增强了表面抗菌效果: Ag 可以充当改性剂, 抑制 ZnO-NPs 电子与空穴的复合, 而且 Ag-NPs 会与 ZnO-NPs 电子结合, 进一步提高抑菌性能^[23]。另外, 由图 6 可知, 细小的银在氧化锌改性的膜表面密集分布, 增加了膜表面积, 为细菌细胞与膜表面之间的直接接触提供了更大的概率, 因此, 可显著降低 2 种细菌的存活率。相对于大肠杆菌, 2 种改性膜对金黄色葡萄球菌的抑菌作用更强, 这主要是由于革兰氏阳性菌和阴性菌细胞壁结构差异, 导致革兰氏阳性菌对纳米氧化锌更为敏感, 金黄色葡萄球菌的细胞壁较厚, 主要由肽聚糖二磷壁酸和脂磷壁酸组成, 而大肠杆菌的细胞壁不仅具有脂多糖和肽聚糖薄层, 其表面还覆盖一层外膜, 该膜作为阻渗层能够有效减轻活性氧自由基对细胞的破坏^[39]。另外, 纳米氧化锌对细菌毒性的强弱还可能与细菌菌膜的极性相关。有研究^[40]证实, 革兰氏阳性菌细胞膜较阴性菌带更多的正电荷, 因此带负电荷的自由基更易穿透带更多正电荷的革兰阳性菌菌膜, 从而对革兰阳性菌造成更大的损伤。

3 结论

1) 利用硅烷偶联剂改善了 ZnO-NPs 的分散性, 改性后 ZnO-NPs 的平均粒径为 10~40 nm, 归因于硅烷偶联剂与 ZnO-NPs 发生接枝反应, 使反应体系的能量降低、分散性提高。

2) 通过多巴胺作为中间载体将 ZnO-NPs 及 Ag-NPs 成功负载至 TFC 正渗透膜上, 最佳制膜条件为: 多巴胺负载量为 0.26 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, ZnO-NPs 的浓度为 0.75 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在此条件下的 J_s/J_w 为 0.25, ZnO/TFC 膜显著改善了传统膜水通量与反向盐通量的平衡关系。

3) Ag-NPs 的负载显著提高了 TFC 膜的抑菌性, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的的抑菌性分别达 84% 和 91%。抗菌效果显著。

参考文献

- [1] XIE M, LEE J, NGHIEM L, ELIMELECH M. Role of pressure in organic fouling in forward osmosis and reverse osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 748-754.
- [2] TIRAFERRI A, KANG Y, GIANNELIS E P, et al. Highly hydrophilic thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 5044-5053.
- [3] 宁静恒, 赵俊, 李玉平, 等. 正渗透复合膜的制备及表征[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(10): 4183-4190.
- [4] HU M, ZHENG S, MI B. Organic fouling of graphene oxide membranes and its implications for membrane fouling control in engineered osmosis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 685-693.
- [5] PARK M J, PHUNTSO S, HE T, et al. Graphene oxide incorporated polysulfone substrate for the fabrication of flat-sheet thin-film composite forward osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 496-507.
- [6] 樊晋琼, 苏燕, 王铎. 二氧化钛/聚酰胺正渗透复合膜的制备与表征[J]. *水处理技术*, 2012, 38(9): 43-46.
- [7] 肖维溢. 新型高通量聚酰胺复合正渗透膜制备及其性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.

- [8] 张梦轲, 王越, 刘艳秋, 等. 操作条件对正渗透分离性能的影响[J]. 化学工业与工程, 2018, 35(6): 32-40.
- [9] YE G, LEE J, PERREAULT F, ELIMELECH M. Controlled architecture of dual-functional block copolymer brushes on thin-film composite membranes for integrated 'defending' and 'attacking' strategies against biofouling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(41): 23069-23079.
- [10] FARIA A F, LIU C, XIE M, et al. Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide-silver nanocomposites for biofouling control[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 525: 146-156.
- [11] YANG E, CHAE K J, ALAYANDE A B, et al. Concurrent performance improvement and biofouling mitigation in osmotic microbial fuel cells using a silver nanoparticle-polydopamine coated forward osmosis membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513: 217-225.
- [12] ZHANG X, TIAN J, GAO S, et al. In situ surface modification of thin film composite forward osmosis membranes with sulfonated poly(arylene ether sulfone) for anti-fouling in emulsified oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 527: 26-34.
- [13] LINARES R V, BUCS S S, LI Z, et al. Impact of spacer thickness on biofouling in forward osmosis[J]. Water Research, 2014, 57: 223-233.
- [14] RAHIMPOUR A, JAHANSHAHI M, MOLLAHOSSEINI A, et al. Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPEs membranes[J]. Desalination, 2012, 285: 31-38.
- [15] CHANG X, WANG Z, QUAN S, et al. Exploring the synergetic effects of graphene oxide(GO) and polyvinylpyrrolidone(PVP) on poly(vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 537-548.
- [16] LEO C P, LEE W P C, AHMAD A L, et al. Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid[J]. Separation & Purification Technology, 2012, 89: 51-56.
- [17] ZHAO X, LI J, LIU C, et al. Improving the separation performance of the forward osmosis membrane based on the etched microstructure of the supporting layer[J]. Desalination, 2017, 408: 102-109.
- [18] 龚烨霞, 左行涛, 张事, 等. 纳米氧化锌改性聚偏氟乙烯超滤膜的性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 4091-4096.
- [19] AYYARU S, DINH T T L, AHN Y H. Enhanced antifouling performance of PVDF ultrafiltration membrane by blending zinc oxide with support of graphene oxide nanoparticle[J]. Chemosphere, 2020, 241: 1-11.
- [20] DILSHAD M R, ISLAM A, SABIR A, et al. Fabrication and performance characterization of novel zinc oxide filled cross-linked PVA/PEG-600 blended membranes for CO₂/N₂ separation[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2017, 55: 65-73.
- [21] ANLOVAR A, KOGEJ K, OREL Z C, et al. Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology[J]. Crystal Growth & Design, 2014, 14(9): 4262-4269.

- [22] 朱旭, 石市委, 夏茹, 等. 不同改性过程对氧化锌薄膜的光学及亲水性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(3): 40-44.
- [23] FENG S, LI D, LOW Z X, et al. ALD-seeded hydrothermally-grown Ag/ZnO nanorod PTFE membrane as efficient indoor air filter[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 531: 86-93.
- [24] 孙发哲. 纳米ZnO和ZnO-Ag异质结的制备及抗菌性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [25] 余利娟, 韩静香, 刘宝春. 硅烷偶联剂对纳米氧化锌的表面改性研究[J]. 化学时刊, 2010, 24(6): 15-19.
- [26] LI Y, YANG Y, LI C, et al. Comparison of performance and biofouling resistance of thin-film composite forward osmosis membranes with substrate/active layer modified by graphene oxide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(12): 6502-6509.
- [27] ZHANG R X, BRAEKEN L, LUIS A, et al. Novel binding procedure of TiO₂ nanoparticles to thin film composite membranes via self-polymerized polydopamine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437(12): 179-188.
- [28] LIU Z Y, HU Y X. Sustainable antibiofouling properties of thin film composite forward osmosis membrane with rechargeable silver nanoparticles loading[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21666-21673.
- [29] ZHANG X, TIAN J, SHI W, et al. High performance thin-film composite(TFC) forward osmosis(FO) membrane fabricated on novel hydrophilic disulfonated poly (arylene ether sulfone) multiblock copolymer/polysulfone substrate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 529-539.
- [30] SHI H X, WANG C J, ZHAO Y Y, et al. Highly efficient visible light driven photocatalytic inactivation of *E. coli* with Ag QDs decorated Z-scheme Bi₂S₃/SnIn₄S₈ composite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 403-413.
- [31] QIU M, HE C J. Novel zwitterion-silver nanocomposite modified thin-film composite forward osmosis membrane with simultaneous improved water flux and biofouling resistance property[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 492-501.
- [32] QI L, HU Y, LIU Z, et al. Improved anti-biofouling performance of thin-film composite forward-osmosis membranes containing passive and active moieties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9684-9693.
- [33] 毛学语, 熊娟, 蔡晨, 等. 高通量强抗菌纳米氧化锌/聚醚砜膜研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(12): 64-67.
- [34] LIM S, PART M J, PHUNTSHO S, et al. Dual-layered nanocomposite substrate membrane based on polysulfone/graphene oxide for mitigating internal concentration polarization in forward osmosis[J]. *Polymer*, 2017, 110: 36-48.
- [35] RASTGAR M, SHAKERI A, BOZORG A, et al. Impact of nanoparticles surface characteristics on pore structure and performance of forward osmosis membranes[J]. *Desalination*, 2017, 421: 179-189.
- [36] MAHLANGU O T, NACKAERTS R, MAMBA B B, et al. Development of hydrophilic GO-ZnO/PES membranes for treatment of pharmaceutical wastewater[J]. *Water Science & Technology*, 2017, 76: 501-514.
- [37] CHUNG Y T, MAHMOUDI E, MOHAMMAD A, et al. Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control[J]. *Desalination*, 2017, 402: 123-132.

- [38] 唐二军. 氧化锌/聚合物复合微粒材料的制备及抗菌特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [39] 赵玉云, 田月, 蒋兴宇. 金纳米颗粒对革兰氏阳性菌的抗菌活性研究[C]//中国食品药品检定研究院. 生物材料与组织工程产品质量控制国际研讨会. 成都, 2011: 95-102.
- [40] 况慧娟, 杨林, 许恒毅, 等. 纳米氧化锌抗菌性能及机制的研究进展[J]. 中国药理学及毒理学杂志, 2015, 29(1): 153-157.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Preparation and synergistic antibacterial properties of thin-film composite membrane modified by nano-zinc oxide/silver particles

LI Yuan¹, YANG Yu^{1*}, YE Zhaoyong¹, HOU Li'an^{1,2}

1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. Xi'an High-Tech Institute, Xi'an 710025, China

*Corresponding author, E-mail: yangyu@bnu.edu.cn

Abstract In this study, the nano-particles(NPs)of zinc oxide(ZnO)and silver(Ag)were used to modify the polyamide thin-film composite(TFC)forward osmosis membrane for optimizing the balance between water flux and reverse salt flux, and improving the antibacterial property. Firstly, ZnO-NPs were modified to improve their dispersibility, the nanohybrid membranes were fabricated using dopamine(PDA)as the cross-linking material. The effects of PDA self-polymerization time and the ZnO-NPs dosage on the membrane performances were investigated. The results showed that the ratio of the reverse salt flux to the water flux(J_s/J_w) decreased from 0.96 to 0.25 at the optimal ZnO-NPs dosage of $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the balance between water flux and reverse salt flux was optimized. The results of antibacterial performance represented by *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) showed that based on the synergistic antibacterial effect of Ag and ZnO-NPs on the membrane surface, the antibacterial rates of ZnO@Ag/TFC membrane against *E. coli* and *S. aureus* increased to 84% and 91%, respectively, which significantly promoted the antibacterial effect of TFC membrane. This research has great significance in the development of membrane material usage in water treatment process.

Keywords zinc oxide; silver; antibacterial; forward osmosis