

文章编号: 1674-2869(2017)05-0466-05

# 分离膜孔结构的电化学交流阻抗谱表征

王 帅<sup>1</sup>, 尹 成<sup>1</sup>, 周伟琪<sup>1</sup>, 林志东<sup>1</sup>, 付 萍<sup>1</sup>, 陈 喆<sup>1\*</sup>, 张 勇<sup>1</sup>,  
吴江渝<sup>1</sup>, 海吉忠<sup>2</sup>, 杨小波<sup>2</sup>, 刘海平<sup>2</sup>

1. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉大学), 湖北 武汉 430205;
2. 青海盐湖工业股份有限公司, 青海盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 格尔木 816000

**摘 要:** 利用电化学工作站的电化学交流阻抗谱构建一种测量分离膜通孔结构的电化学表征技术. 通过改变聚乙烯吡咯烷酮的质量分数, 制备具有不同孔洞结构的聚砜分离膜. 采用电化学工作站、孔容积分析仪、膜性能测试装置对分离膜的孔结构和水通量进行分析. 结果表明: 随着聚乙烯吡咯烷酮质量分数的增加, 分离膜的通孔电阻下降, 孔径增大, 水通量增加. 在孔径为 10 nm~40 nm 的范围内, 分离膜的水通量结果与其通孔电阻之间成反比关系, 该关系符合分离膜的孔洞模型. 因此, 电化学交流阻抗谱是一种评价分离膜的通孔结构的有效方法.

**关键词:** 分离膜; 孔结构; 电化学交流阻抗谱; 水通量

中图分类号: TB34 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.011

## Characterization of Pore Structure in Separation Membrane by Electrochemical Impedance Spectroscopy

WANG Shuai<sup>1</sup>, YIN Cheng<sup>1</sup>, ZHOU Weiqi<sup>1</sup>, LIN Zhidong<sup>1</sup>, FU Ping<sup>1</sup>, CHEN Zhe<sup>1\*</sup>, ZHANG Yong<sup>1</sup>,  
WU Jiangyu<sup>1</sup>, HAI Jizhong<sup>2</sup>, YANG Xiaobo<sup>2</sup>, LIU Haiping<sup>2</sup>

1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China;
2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Integrated Utilization of Qinghai, Qinghai Salt Lake Industry Co., LTD, Golmud 816000, China

**Abstract:** An electrochemical characterization method was developed for probing the pore structure of separation membrane by electrochemical impedance spectroscopy obtained from electrochemical work station. A series of polysulfone membranes with different hole structures were prepared by altering the mass fraction of polyvinyl pyrrolidone (PVP). The hole structure and water flux of the membranes were evaluated by the electrochemical work station, the pore analyzer and the membrane performance tester. The results show that the resistance of the open pore decreases in separation membrane and the mean pore size and the water flux become larger when the mass fraction of PVP rises. We find an inverse relationship between the water flux and the pore resistance over the range of pore size from 10 nm to 40 nm, which can be well explained by the pore model, suggesting that the electrochemical impedance spectroscopy is an effective method for evaluating the open-pore structure of separation membrane.

**Keywords:** separation membrane; pore structure; electrochemical impedance spectroscopy; water flux

收稿日期: 2017-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC11205118); 青海盐湖资源综合利用重点实验室开放基金(Q-SYS-201516-KF-04, Q-SYS-201516-KF-05)

作者简介: 王 帅, 硕士研究生. E-mail: max-wangshuai@outlook.com

\*通讯作者: 陈 喆, 博士, 副教授. E-mail: zrickchen@163.com

引文格式: 王帅, 尹成, 周伟琪, 等. 分离膜孔结构的电化学交流阻抗谱表征[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(5): 466-470.

WANG S, YIN C, ZHOU W Q, et al. Characterization of pore structure in separation membrane by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5): 466-470.

膜分离作为一种高效节能、环境友好的新型分离技术,已广泛应用于食品、生物、化工、能源、环保等诸多生产领域的分离工艺过程中<sup>[1-2]</sup>。分离膜的性能,如截留率、水通量,都同膜材料的孔结构密切相关<sup>[3-4]</sup>。研究人员已成功利用许多手段对分离膜的孔洞结构进行表征。如 Zhao 等<sup>[5]</sup>利用扫描电镜对聚偏氟乙烯超滤膜的表面进行观察; Powell 等<sup>[6]</sup>利用原子力显微镜研究了反渗透膜在污染前后其孔洞结构的变化; Gao 等<sup>[7]</sup>利用 Zeta 电位对污染物在膜表面的累积情况进行了研究; Tansel 等<sup>[8]</sup>利用高精度水通量数据判断分离膜的孔污染程度; Sibag 等<sup>[9]</sup>则根据膜分离过程中操作压力的增加来评价分离膜的孔洞堵塞程度。随着膜工程应用的推广,工业对于在线检测膜结构的要求越来越迫切。发展一种可对分离膜的孔洞结构进行在线监测的评价手段,对膜分离技术的发展与应用具有较大的意义。

电化学交流阻抗谱<sup>[10-11]</sup>是一种以小幅度的正弦波电位或者电流为扰动信号的电化学测量方法。由于以小振幅的电信号对体系扰动,一方面可避免对体系产生大的影响,另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系<sup>[12]</sup>。该方法对样品要求不高,甚至可以直接进行原位检测<sup>[13]</sup>。由于氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)玻璃具有良好的导电性能<sup>[14]</sup>,故可以作为工作电极的导电端。分离膜紧贴 ITO 导电玻璃作为电化学体系中的工作电极,在该体系中,所测量的电流信号会被膜材料中的孔洞中离子的输运行为所影响。

本文制备了一系列具有不同孔洞结构的聚砜分离膜,检测了该系列样品的电化学交流阻抗谱,并将电化学交流阻抗谱的结果与样品对应的孔容积分分析仪的测量结果及分离膜的水通量进行比较,验证了电化学交流阻抗谱作为分离膜孔洞结构评价方法的有效性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚砜(polysulfone, PSF),上海曙光化工厂;聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)和 *N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methyl pyrrolidone, NMP)购自国药集团化学有限公司。上述材料均未经进一步处理,直接使用。

### 1.2 聚砜分离膜的制备

将一定质量的 PSF 溶解于定量的 NMP 中,加入一定量的 PVP,在恒温摇床中摇 48 h 以上,得到

均匀乳白色的铸膜液;取少量流延于洁净的玻璃板上,用 400 μm 厚的刮刀刮膜;在空气中蒸发 30 s 后迅速放入水中。制备好的膜在蒸馏水中浸泡 24 h、充分凝胶后检测性能。

### 1.3 聚砜分离膜的水通量测试

利用实验室自制的超滤杯对所制得的分离膜的纯水通量进行测量。测量时操作压力为 0.2 MPa,分离膜的有效测试直径为 2.5 cm,为保证测试的稳定性,每张分离膜均预压 25 min,预压结束后,记录超滤杯中过滤水的体积为  $V$  时所需的时间  $t$ 。水通量的计算公式为<sup>[15]</sup>:

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式(1)中:  $J$  为膜的纯水通量, mL/(cm<sup>2</sup>·s);  $V$  为透过液体积, mL;  $A$  为膜的有效面积, cm<sup>2</sup>;  $t$  为膜被测试的有效时间, s。每张膜从不同部位裁下 5 个样品,分别检测后,取平均值。

### 1.4 聚砜分离膜的孔径测试

取 2 g 左右的样品,装入样品管中。利用 JW-BK 孔容积测定仪(北京精微高博公司)测定样品的孔径。

### 1.5 电化学交流阻抗谱测量

将分离膜紧贴在 ITO 导电玻璃上,利用环氧树脂将分离膜边缘固定在导电玻璃上,并覆盖 ITO 玻璃其余部分,保证仅有 1 cm<sup>2</sup> 的分离膜表面暴露在电解液中。在电化学系统中,封装了分离膜的 ITO 玻璃作为工作电极, Pt 电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极, 0.1% NaCl 溶液为电解液。采用科斯特电化学工作站,交流激励的幅值为 5 mV,测试范围为 0.1 Hz~100 kHz。

## 2 结果与讨论

图 1 是实验所测的水通量与对应样品配方中 PVP 质量分数的关系。其结果显示,配方中 PVP 的质量分数从 3% 增加到 15%, 所制得的聚砜分离膜的水通量从 0.3 mL/(s·cm<sup>2</sup>) 提高到 1.7 mL/(s·cm<sup>2</sup>)。水通量的增加可以归结于致孔剂 PVP 质量分数的增加。因 PVP 易溶于水,故 PVP 经常在聚砜膜的制备过程中充当致孔剂<sup>[16]</sup>。当配方中 PVP 质量分数增加,导致所制得的聚砜薄膜孔洞增多或增大;而膜的孔洞的增多或增大,意味着更多的水可利用这些通道,因此聚砜分离膜的水通量随着 PVP 质量分数的增加而增大。但是当 PVP 质量分数增大到一定程度时,这些致孔剂之间容易团聚,在聚砜分离膜中形成了大孔,而这些大孔不一定能形成

两侧开孔的通道. 这就是含 PVP 质量分数为 15% 的分离膜比含 PVP 质量分数为 8% 的分离膜的水通量更小的原因.

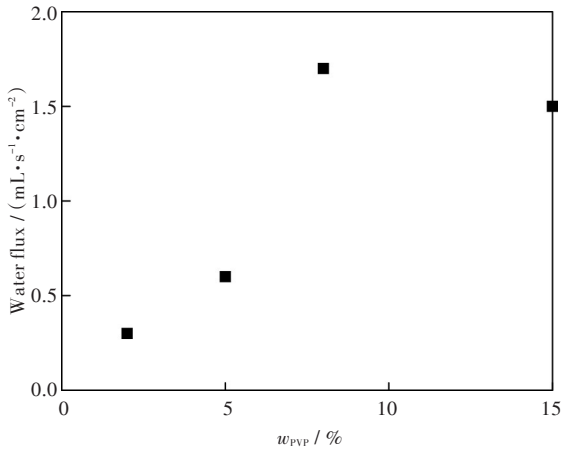


图 1 聚砜分离膜的水通量随 PVP 质量分数的变化

Fig. 1 Variation of water flux of polysulfone membranes with different PVP mass fractions

图 2 为孔径测试仪结果计算得到聚砜分离膜的平均孔径随配方中 PVP 质量分数的变化关系, 可以发现当 PVP 质量分数从 3% 增加到 15%, 聚砜分离膜平均孔径从 16 nm 提高到 39 nm. 聚砜分离膜平均孔径的增加, 可以归结为致孔剂 PVP 的质量分数增加, 使分离膜中的小尺寸孔合并为大尺寸孔.

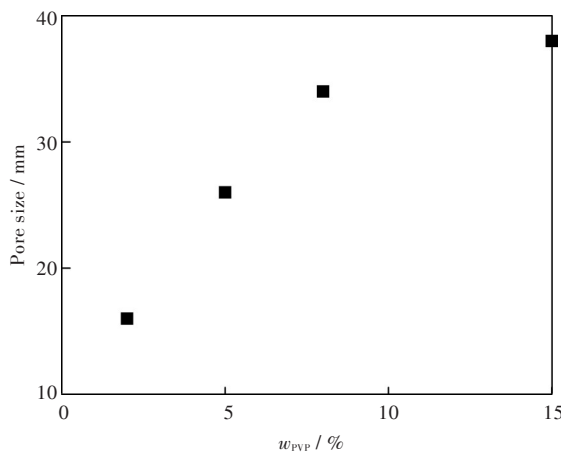


图 2 由孔径测试仪测得的平均孔径随 PVP 质量分数的变化

Fig. 2 Variation of mean pore size obtained by pore volume analyzer with PVP mass fraction

一般而言, 分离膜的孔径增大, 其水通量也应增加. 图 3 为聚砜分离膜的水通量与孔径之间的关系. 孔径由 16 nm 增加到 40 nm, 聚砜分离膜的水通量由 0.3 mL/(s·cm<sup>2</sup>) 提高到 1.7 mL/(s·cm<sup>2</sup>). 这是因为膜的孔径增大, 在一定的压强与时间下, 透过膜孔洞的水的体积更多. 然而, 孔径与水通量的关

系并不是单调的. 这可能是因为对于孔径测定仪而言, 仅在膜一侧有开口的孔洞也在其孔径统计范围内. 而对于水通量的测定而言, 只有在膜两侧均有开口的通孔才能够令水分子通过. 这可能是孔径与水通量之间的关系并不是单调变化的原因.

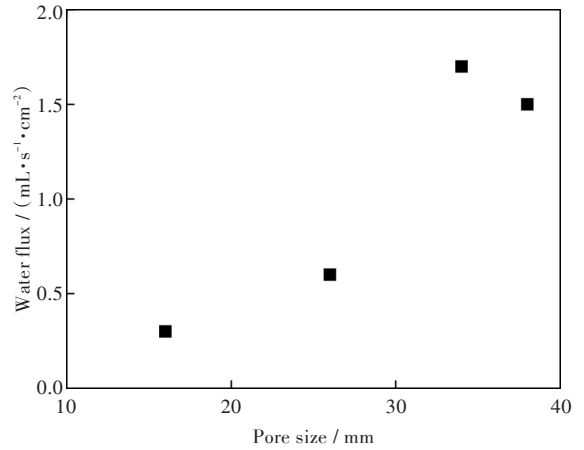


图 3 聚砜分离膜孔径与水通量关系

Fig. 3 Relationship between pore size and water flux of polysulfone membrane

由于聚砜材料并不导电, 离子只有穿过通孔才能输运电荷(如图 4 所示), 而非通孔部分可以完全等效于一个电容, 故该系统的等效电路如图 5 所示.

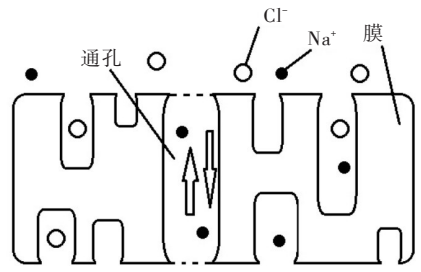


图 4 分离膜的孔洞结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of pore structure of separation membrane

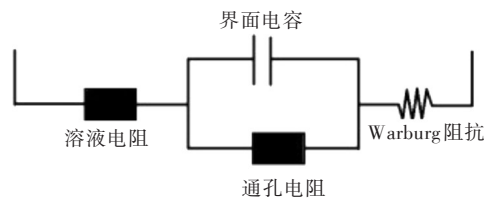


图 5 聚砜分离膜等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit for the polysulfide membrane

聚砜膜通孔中的电解质溶液可以等效于一个电阻, 其它阻离子输运的部分可等效于一个电容, 故聚砜膜本身可以等效于一个并联的电阻和电容. 离子在聚砜膜与对电极之间的电解液中传

输的阻碍可等效于一个溶液电阻,离子由电解液到聚砒膜表面的电荷扩散过程可等效于一个 Warburg 阻抗<sup>[17]</sup>. 根据该等效电路利用 ZView 程序对电化学交流阻抗谱进行拟合计算,可得到等效于聚砒膜通孔部位的电阻. 该电阻可以反映带电粒子通过聚砒膜所受到的阻碍,其结果如图 6 所示.

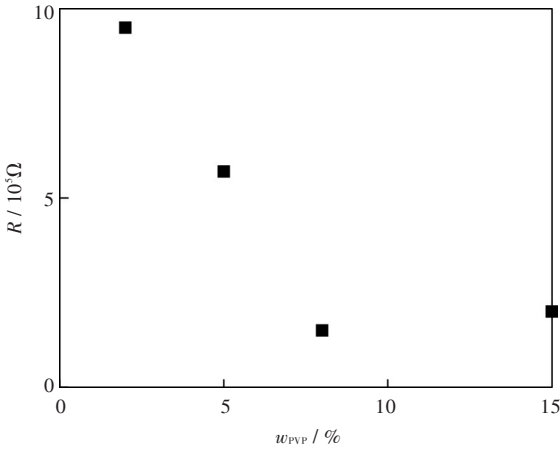


图 6 聚砒分离膜通孔的电阻与 PVP 质量分数的关系  
Fig. 6 Relationship between pore resistance and PVP mass fraction of polysulfide membrane

由图 6 可以发现, PVP 质量分数由 3% 增加到 15%, 聚砒分离膜的孔洞电阻由  $9.3 \times 10^5 \Omega$  降至  $1.5 \times 10^5 \Omega$ . 值得注意的是, PVP 质量分数为 8% 的分离膜的通孔电阻比 PVP 质量分数为 15% 的分离膜的通孔电阻更小, 这标志着含 PVP 质量分数为 8% 的聚砒分离膜具有更多的孔道, 让水分子更容易渗透; 该数据也验证了图 1 结果, PVP 质量分数为 15% 的分离膜比 PVP 质量分数为 8% 的分离膜的水通量更小. 为了进一步研究电化学所得到的通孔电阻与实际分离膜性能的关系, 比较了分离膜的通孔电阻与水通量, 其结果如图 7 所示.

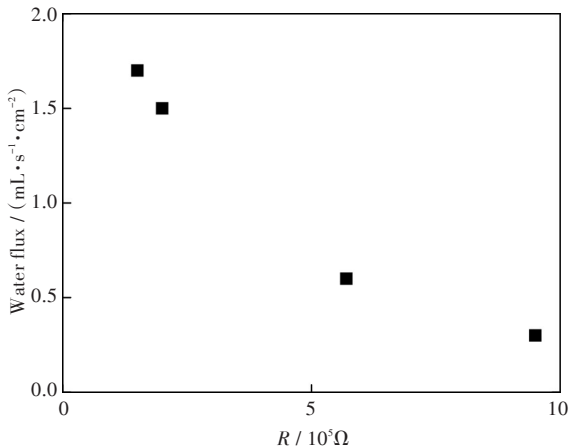


图 7 聚砒分离膜的水通量与通孔电阻的关系  
Fig. 7 Relationship between water flux and pore resistance for the polysulfide membrane

图 7 反映了聚砒分离膜的通孔电阻与其对应的水通量之间的关系. 随着聚砒分离膜通孔电阻的增加, 聚砒分离膜的水通量则下降. 根据分离膜的孔洞模型<sup>[18]</sup>, 在孔洞中传输的水的体积与孔径密切相关:

$$J = \frac{\varepsilon r_p^2 \Delta p}{8lt \eta}, \quad (2)$$

式(2)中,  $J$  是水通量,  $\Delta p$  是聚砒膜水通量测试过程中两侧的压力差,  $\varepsilon$  是单位体积的孔洞数量,  $r$  是聚砒膜通孔的半径,  $\eta$  是水在聚砒膜通孔中运输过程中的粘度,  $l$  是薄膜的厚度,  $\tau$  是孔洞在分离膜里面的曲折程度.

而对于分离膜而言, 由于其通孔电阻主要是来自于离子通过其通孔的输运行为而产生的, 故其电阻可以按照公式(3)求得:

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{\rho t l}{\varepsilon \pi r^2}, \quad (3)$$

式(3)中,  $R$  为聚砒分离膜的通孔电阻,  $\rho$  为聚砒膜的通孔内电解液的电阻率,  $L$  为孔洞长度,  $A$  为所有通孔的横截面积.

联立式(2)与式(3), 可以得到

$$R = \frac{\rho \Delta p}{8 \pi \eta} * \frac{1}{J}. \quad (4)$$

根据式(4), 可以发现聚砒分离膜的水通量与通孔电阻成反比. 这也解释了图 7 中水通量和电阻的关系. 因此, 电化学交流阻抗谱可以用来表征分离膜的通孔结构, 也可以间接评价分离膜的水通量.

### 3 结 语

本研究制备了一系列不同孔径的聚砒分离膜, 测量了其水通量, 并分别利用孔容积分析仪和电化学交流阻抗谱对其孔结构进行了表征. 实验发现了随着致孔剂的增加, 其孔径增大, 水通量增大. 根据孔输运模型计算, 分离膜的水通量与其通孔电阻之间满足反比关系, 同实验结果相符, 进一步证明电化学交流阻抗谱可以作为一种表征分离膜的通孔结构、评价分离膜的水通量的有效方法.

#### 参考文献:

- [1] 徐南京, 高从塔, 金万勤. 中国膜科学技术的创新进展 [J]. 中国工程科学, 2014, 16(12): 4-9.  
XU N J, GAO C J, JIN W Q. Innovations of membrane science and technology in China [J]. Engineering Sciences, 2014, 16(12): 4-9.
- [2] CUI Z L, DRIOLI E, LEE Y M. Recent progress in fluoropolymers for membranes [J]. Progress in

- Polymer Science, 2014, 39(1): 164–198.
- [3] 刘雷良,王育玲,陈建广. 静电纺纳米/亚微米纤维膜对染料的过滤性能研究[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(2): 100–105.
- LIU L G, WANG Y L, CHEN J G. Filtration properties of electrospun nano-diameter/submicro-diameter fibrous membrane for dyes [J]. Membrane Science and Technology, 2017, 37(2): 100–105.
- [4] ZHENG J F, LI M, YU K, et al. Sulfonated multiwall carbon nanotubes assisted thin-film nanocomposite membrane with enhanced water flux and anti-fouling property [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 524: 344–353.
- [5] ZHAO X Z, LIU C K. One-step fabricated bionic PVDF ultrafiltration membranes exhibiting innovative antifouling ability to the cake fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 515: 29–35.
- [6] POWELL L C, HILAL N, WRIGHT C J. Atomic force microscopy study of the biofouling and mechanical properties of virgin and industrially fouled reverse osmosis membranes [J]. Desalination, 2017, 404: 313–321.
- [7] TANSEL B, DIZGE N, TANSEL I N. Analysis of high resolution flux data to characterize fouling profiles of membranes with different MWCO under different filtration modes [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173: 200–208.
- [8] GAO F, SHENG Y X, CAO H B, et al. The synergistic effect of organic foulants and their fouling behavior on the nanofiltration separation to multivalent ions [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(59): 29044–29057.
- [9] SIBAG M L, LEE S M, KIM H J, et al. Retention of silica nanoparticles in a lab-scale membrane bioreactor: implications for process performance and membrane fouling [J]. Water, 2016, 8(7): 277–1–277–14.
- [10] 史坤明,郭建伟,王佳. Pt/C 催化剂氧还原反应的交流阻抗动态研究[J]. 电化学, 2016, 22(5): 542–548.
- SHI K M, GUO J W, WANG J. The study of dynamical electrochemical impedance spectroscopy for oxygen reduction reaction on Pt/C catalyst [J]. Journal of Electrochemistry, 2016, 22(5): 542–548.
- [11] UPADHYAY V, BATTOCCHI D. Localized electrochemical characterization of organic coatings: a brief review [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 99: 365–377.
- [12] 施锦杰,孙伟. 用电化学阻抗谱与 X 射线 CT 研究混凝土中钢筋的腐蚀行为[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1694–1700.
- SHI J J, SUN W. Application of electrochemical impedance spectroscopy and X-ray computed tomography to study rebar corrosion in concrete [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(10): 1694–1700.
- [13] HUSAIN A, KUPWADE-PATIL K, AL-AIBANI A F, et al. In situ electrochemical impedance characterization of cement paste with volcanic ash to examine early stage of hydration [J]. Construction and Building Materials, 2017, 133: 107–117.
- [14] 黄建华,刘怀周. ITO/BZO 复合薄膜制备及在非晶硅薄膜太阳能电池的应用[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(2): 515–519.
- HUANG J H, LIU H Z. Fabrication of ITO/BZO composite thin film and application to amorphous silicon thin film solar cells [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(2): 515–519.
- [15] 闫二锦,钱建华. 聚砜平板超滤膜的制备及亲水性改性[J]. 现代纺织技术, 2016, 24(1): 27–31.
- YALN E J, QIAN J H. Preparation and hydrophilicity modification of polysulfone plate ultrafiltration membrane [J]. Advanced Textile Technology, 2016, 24(1): 27–31.
- [16] 陈喆,王帅,张永静,等. 反渗透膜的微结构分析[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(8): 32–36.
- CHEN Z, WANG S, ZHANG Y J, et al. Microstructure in reverse osmosis membranes [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(8): 32–36.
- [17] PRABAKARAN K, MOHANTY S, NAYAK S K. Improved electrochemical and photovoltaic performance of dye sensitized solar cell based on PEO/PVDF-JFP/silane modified TiO<sub>2</sub> electrolytes and MWCNT/Nafion (R) counter electrode [J]. RSC Advances, 2015, 5(51): 40491–40504.
- [18] MARCHETTI P, JIMENEZ SOLOMON M F, SEKELY G, et al. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 10735–10806.