

文章编号:1671-6833(2023)01-001-12

特约述评专栏:新型膜材料与膜过程

【主持人】张亚涛:郑州大学先进功能材料制造教育部工程研究中心副主任

【按语】膜分离技术已成为过程工业发展的共性关键技术,在促进中国国民经济发展、产业技术进步及增强国际竞争力等方面发挥着不可替代的作用。根据中国国民经济和社会发展“八五”计划至“十四五”规划,国家层面的膜产业政策经历了从“增强意识”到“积极推进发展”再到“加强设备技术应用全体系建设”的变化。在《中国制造 2025》行动纲领及中国工程院推进的“新材料强国 2035 战略研究”重大咨询项目中,高端分离膜材料更是被列为国家关键战略材料领域发展重点及主要方向。大力推进高性能膜分离材料、膜过程强化关键技术及装备的研制与应用将有力支撑中国石油化工等传统能源密集型产业结构调整,推动生态文明建设步伐,按期实现碳达峰、碳中和目标。在论文《埃洛石纳米管在膜分离领域的应用》中,作者系统回顾了基于天然矿物纳米材料埃洛石纳米管的膜分离应用基础研究,着重强调了埃洛石纳米管的改性方法、抗菌防污及分子传递机制,将在增进对埃洛石纳米管结构性质认识及研制新型埃洛石纳米管基复合膜等方面提供一定支持。在论文《共价有机框架液体分离膜的研究进展》中,作者讨论了 COFs 的孔径、稳定性、亲疏水性以及表面电荷对 COF 膜结构与性能的影响;重点介绍了先进 COF 膜的设计与制备策略及 COF 膜在多个领域的研究进展,指出了 COF 膜所面临的挑战、机遇和未来发展趋势。

埃洛石纳米管在膜分离领域的应用

张亚涛^{1,2}, 刘宗凯^{1,2}, 董冠英^{1,2}

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 先进功能材料制造教育部工程研究中心, 河南 郑州 450001)

摘要:埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)作为一种管状天然矿物材料,在众多领域均有潜在应用价值。结合国内外研究现状,从 HNTs 的结构特点、表面特性出发,简要介绍了 HNTs 现有的表面改性方法(物理改性和化学改性),详细阐述了 HNTs 独特的中空管状结构、大空腔、表面亲水性以及荷电性对膜的物化性质(机械性能、热稳定性、亲水性、Zeta 电位)和抗菌防污能力的影响,并对其作用机制进行了分析。同时还对杂化膜中 HNTs 的中空管状结构、亲水性等特性在气体分子、水分子等的溶解与扩散过程中所起到的重要作用进行了详细描述。此外,基于 HNTs 优良特性,重点关注了 HNTs 在膜分离领域的应用:抗菌、防污、油水分离、脱盐、染料分离、气体分离等。最后对 HNTs 基膜材料的未来可能的应用领域进行了展望,以期在增进对 HNTs 的认识及设计和制备新型 HNTs 基杂化膜等方面提供一定的帮助。

关键词:埃洛石纳米管;膜分离;气体分离;水处理;抗菌防污

中图分类号:O69;TQ028.8

文献标志码:A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2023.01.018

收稿日期:2022-09-17;修订日期:2022-10-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22108257,22178327);河南省杰出青年科学基金资助项目(222300420018);河南省青年科学基金资助项目(22100018)

作者简介:张亚涛(1980—),男,河南项城人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要从事膜分离技术及应用研究,E-mail:zhangyatao@zzu.edu.cn。

通信作者:董冠英(1991—),男,河南开封人,郑州大学助理研究员,博士,主要从事有机硅膜设计制备及其应用的研究,E-mail:dongguanying@zzu.edu.cn。

引用本文:张亚涛,刘宗凯,董冠英.埃洛石纳米管在膜分离领域的应用[J].郑州大学学报(工学版),2023,44(1):1-12.(ZHANG Y T, LIU Z K, DONG G Y. Application of halloysite nanotubes in membrane separation field[J]. Journal of Zhengzhou university (engineering science), 2023, 44(1): 1-12.)

膜分离作为一种高度集成的技术,具有无相变、能耗低、占地面积小和可连续运行等优点^[1-2]。基于此,近年来膜分离技术广泛应用于水处理及气体分离等领域,而其应用的关键在于膜材料的选取和研制。有机-无机杂化膜兼具了有机材料和无机材料的优势,对推动膜分离技术的进一步发展具有重要意义。研究表明,无机材料的引入可显著改善膜的表面及结构性质(亲疏水性、孔隙率、热稳定性等)^[3],赋予膜新的物化特性(抗菌、防污等)^[4],同时还可提高膜的分离性能^[5]。目前常用的无机材料有碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)^[6]、沸石^[7]、金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)^[8]、埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)^[9]等。

HNTs 作为一种天然矿物材料,具有独特的亚微米尺度的中空管状结构以及亲水性,其特殊的结构和性质可以提高杂化膜对复杂体系的分离效果。此外, HNTs 还具有长径比高、管腔体积大、无毒、生物相容性强、环境友好、分布广泛等优点^[10-11], 这为新型 HNTs 基杂化膜的开发及应用提供了广阔空间。图 1 统计了近 10 年 HNTs 在膜分离领域应用的文献量,其逐年递增的趋势进一步证明了 HNTs 在膜分离领域的发展潜力。为获得性能优良的 HNTs 基杂化膜,首先需要抑制 HNTs 的团聚,提高其分散性,而通过对 HNTs 改性可获得更加均一稳定的膜,充分发挥杂化膜中 HNTs 的独特优势。

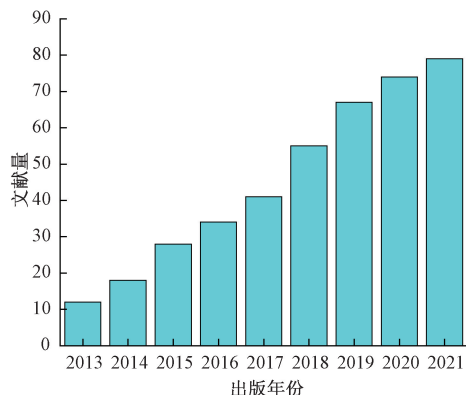


图 1 近 10 年 HNTs 在膜分离领域应用的文献量

Figure 1 Number of studies published per year on the use of HNTs for membranes separation over the past 10 years

本文主要对近 10 年基于 HNTs 的膜分离应用基础研究进行了系统总结。首先,介绍了 HNTs 独特的结构和表面性质,针对 HNTs 易团聚、分散不均等缺点,介绍了 HNTs 的物理和化学改性手段。其次,分析了 HNTs 的引入对膜机械性能、热稳定性、亲水性、粗糙度、水处理和气体分离性能以及抗菌防污能力等方面的影响。最后,总结了 HNTs 在膜领

域的应用,主要包括抗菌与防污、水处理、气体分离以及在其他方面的应用。

1 HNTs 的结构性质及改性方法

1826 年埃洛石首次被 Berthier 描述为高岭土类的双八面 1:1 型黏土矿物,并于 20 世纪 40 年代开始被广泛研究^[12]。埃洛石广泛分布于中国、美国、澳大利亚、俄罗斯、新西兰等国家和地区。由于结晶和地质的多样性,埃洛石颗粒具有不同的结构形态,包括管状、球形和板状结构^[13],其主要形态为管状,称之为埃洛石纳米管(HNTs)。HNTs 是天然铝硅酸盐黏土矿物,分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。近年来,关于 HNTs 的结构性质以及通过物理或化学改性来改善其本身存在的缺点(如团聚、分布不均等)或赋予其新的特性(如抗菌与防污等)的研究日益增多^[14-15]。

1.1 埃洛石纳米管的结构性质

HNTs 属于高岭土类黏土矿物,具有两层 1:1 型结构,是一种天然无机硅铝酸盐。通常情况下其表现出两种不同的状态,即水合状态和无水状态。处于水合状态时,分子式 $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 中 n 取 2,得到的分子式即为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,此时纳米管层间间距为 10 Å,又称 HNTs-10 Å。在 100 °C 加热条件下^[10], HNTs 中的水将被去除且不可逆,此时 n 为 0,得到的无水 HNTs 的分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,此时纳米管层间间距为 7 Å,又称 HNTs-7 Å。脱水后的纳米管通常由 15 至 20 层管壁构成,内径从 15 nm 到 100 nm 不等,其长度为 500~1 000 nm^[16]。如图 2 所示,理想状态下的 HNTs 的内部由八面体 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 片组成,外表面则被硅氧烷($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)基团修饰。同时, HNTs 内表面带正电荷,外表面带负电荷(pH 在 2~8 的情况下)^[17]。这是由于 HNTs 的外表面大部分被 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团占据,还有少量的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团暴露在薄片的边缘或可能的缺陷上^[18]。因此,氧原子的强电负性使得外表面带负电。同时, HNTs 最外层表面具有的较低的羟基密度和带电性质,保证了其在非极性聚合物中具有良好的分散能力^[19]。此外, HNTs 的 N_2 吸脱附测试表明, HNTs 具有中等的 BET 比表面积,管腔空间占 10.7%~39%^[20]。高活性的内表面以及大的内腔空间有利于内腔的选择性修饰或客体分子的固定。尽管 HNTs 具有亲水性、大表面积、多孔微结构和表面带电荷等优点,但其表面能大,往往存在团聚的倾向^[21],分散性不佳。因此,利用 HNTs 进行膜分离等方面的研究通常需要进行 HNTs 预处理以

改善其分散性。

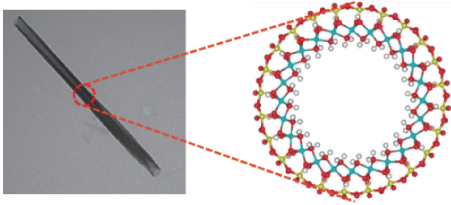


图 2 理想单壁 HNT 的横截面视图

(白色为 H、红色为 O、灰色为 Al、黄色为 Si)^[16]

Figure 2 Cross-sectional view of an ideal single-walled HNT (white atoms are H, red O, gray Al, yellow Si)^[16]

1.2 物理改性

由于操作方便、工艺简单,溶液处理是制备 HNTs 基聚合物复合材料最常用的策略^[22]。溶液处理是指通过搅拌或超声处理使 HNTs 均匀分散在合适的溶剂中,而后通过一些特殊的处理方法将其制成薄膜、纤维或凝胶。

某些情况下,例如当聚合物难以溶于溶剂时,则不能采用溶液处理的方法。此外,残留的溶剂通常会在净化过程中较难处理。在这种情况下,熔融处理(对聚合物加热使其处于熔融状态,而后添加 HNTs 制备复合材料)是另一种方法,特别适用于热塑性塑料和橡胶^[23]。另一方面,与溶液处理相比,熔

融处理更适用于标准的工业设施,这是目前工业制造中最有前景的生产 HNTs 基聚合物复合材料的方法。

1.3 化学改性

由于 HNTs 表面含有羟基,可在其表面引入目标基团,从而改变 HNTs 的结构以及性质,赋予 HNTs 新的特性。相比于物理改性,HNTs 的化学改性方法更加普遍且多样,可大体分为共价改性和非共价改性两种。

1.3.1 共价改性

首先是使用硅烷偶联剂对 HNTs 进行改性。硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的大型低分子量有机硅化合物^[10],Luo 等^[24]使用硅烷偶联剂 N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(KH-792)对 HNTs 进行改性,并将其用于废水中 Cr(VI)的去除。具体流程是通过将干燥的埃洛石浸入盐酸溶液中以活化其表面基团,而后将酸化的 HNTs 与 KH-792 进一步反应转化为多功能配体,如图 3 所示。由于 Cr(VI)与吸附剂之间存在静电相互作用,pH 在 3~5 的条件下得到的 m-HNTs 可有效去除污水中的 Cr(VI)。类似地,Zhu 等^[25]使用 KH-42 和 KH-108 制备了改性的 HNTs/Fe₃O₄,并将其应用于污水中 Cr(VI)和 Sb(V)的去除。

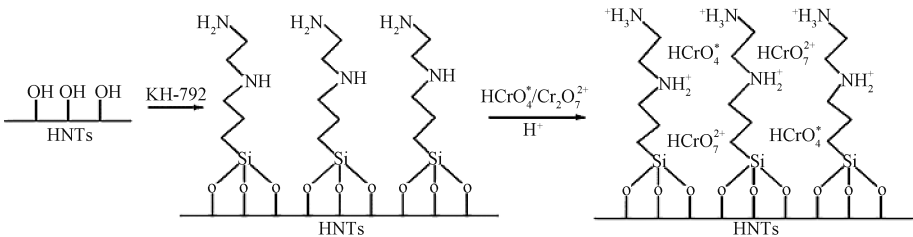


图 3 Cr(VI) 吸附在接枝 KH-792 的 HNTs 表面示意图^[24]

Figure 3 Schematic diagram of Cr(VI) adsorption on the surface of HNTs grafted with KH-792^[24]

由于超常价过渡金属能够与有机物中的羟基反应产生自由基(—C·或—O·)而引发聚合^[7],这启发研究者可利用超常价过渡金属对 HNTs 进行改性。Ma 等^[26]报道了超常价过渡金属(Ce(IV)和 Cu(III))介导的氧化还原体系用于 HNTs 表面接枝。如图 4(a)所示,在温和条件下,将常用的乙烯基单体接枝到 HNTs 上,构建的水凝胶具有良好的抗菌活性。另外,考虑到 HNTs 的内表面与纳米氧化铝具有相似性,而磷酸可与氧化铝反应生成磷酸铝、磷酸氢铝等产品并提高纳米氧化铝的稳定性^[27],González-Rivera 等^[28]使用浸渍法对埃洛石纳米管的空腔进行磷酸功能化,获得了两种具有不同磷酸化催化位点的埃洛石纳米反应器。借助 NMR、TGA 等表征手段证明了 HNTs 内壁的成功磷酸功能

化。另有研究表明磷酸化后的 HNTs 具有更好的机械性能^[29]。

由于多巴胺上的邻苯二酚可脱水与羟基进行结合,Feng 等^[30]使用多巴胺(DA)对 HNTs 进行了改性(图 4(b)),并对不同 pH 环境下制备的 PDA@HNTs 杂化纳米复合材料进行了系统研究。研究结果表明,无论碱性或酸性条件下,HNTs 上均覆盖有多巴胺涂层。对弱酸性条件下生成的 P-HNTs 和在弱碱性条件下产生的 Tris-HNTs 进行了形态学、表面电荷、表面润湿性表征,研究发现 HNTs 外表面的涂层厚度约为 5 nm,但内表面的涂层厚度较薄,内外表面涂层厚度的差异可能是由于较小尺寸内径(约 15 nm)的阻塞作用。此外,HNTs 上的 PDA 涂层的化学性质与游离聚多巴胺不同,HNTs 上的

PDA 涂层 $C=O$ 和仲/芳香胺官能团的含量较低,这可能是由于 HNTs 与 DA (或其衍生物) 之间的强结合力造成的。

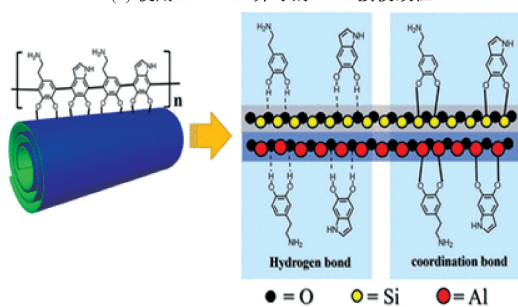
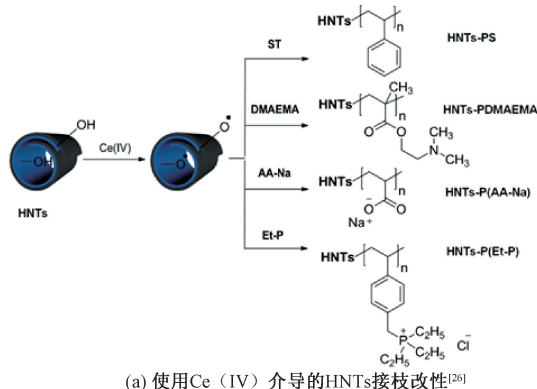


图 4 HNTs 上接枝改性示意图

Figure 4 Schematic diagram of graft modification of HNTs

除上述共价改性方法外,还有可利用 HNTs 上的羟基进行酯交换反应实现表面改性的方法^[31],以及通过开环复位聚合 (ROMP) 反应将降冰片烯基单体聚合到 HNTs 上的改性方法^[10]和通过脱水缩合反应将芳基硼酸共价附着在 HNTs 内表面上的方法^[32]。

1.3.2 非共价改性

除上述共价改性方法外,还可利用其内外表面的荷电性对 HNTs 进行选择修饰。例如,可将带负电荷的分子 (如阴离子表面活性剂、带负电的蛋白质等) 附着在 HNTs 上。Lisuzzo 等^[33]使用癸基硫酸钠 ($NaDeS$) 和十二烷基硫酸钠 ($NaDS$) 对 HNTs 空腔进行功能化改性,并将改性的 HNTs 作为胶束系统用于催化应用。研究表明,改性的 HNTs 可利用其疏水的空腔与有机底物形成氢键,从而产生约束作用,因而 HNTs 可作为 2-苄基丙二酸 ($BzMA$) 氧化的纳米反应器。另一方面, $Ce(IV)$ 可被 HNTs 通过静电作用吸引,进而参与催化反应。此外,还可通过离心对 HNTs 进行收集并重复使用 (图 5)。

除了 HNTs 的荷电特性,HNTs 的多层空心管状结构同样备受关注,这种特殊的结构使其可作为装

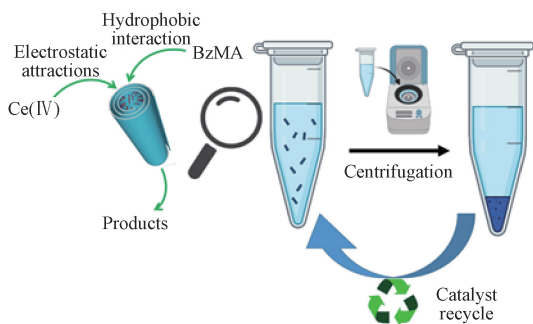
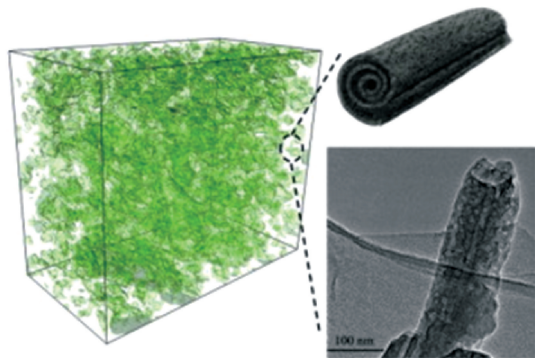


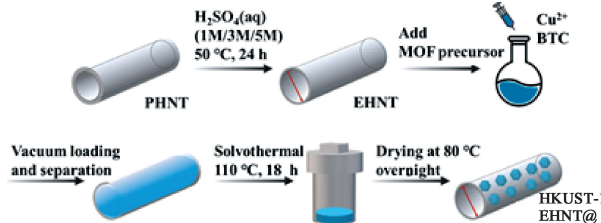
图 5 表面活性剂/HNTs 复合材料中胶束催化并回收利用的示意图^[33]

Figure 5 Schematic diagram of the micellar catalysis occurring in the surfactants/HNTs composites and recycling^[33]

载各种药物和颗粒的纳米级容器,但往往受到管腔容积较小的限制。通过选择性改性或刻蚀处理 HNTs 表面可进一步调控 HNTs 的负载能力。例如,Ge 等^[34]以碱刻蚀的 HNTs 为无机填充剂制备了 6FDA-二烯聚酰亚胺基混合基质膜 (图 6(a))。实验证明,碱刻蚀后的 HNTs 表面具有明显缺陷孔,管壁更粗糙,材料表面积更高, CO_2 吸附能力更强。另外,HNTs 表面刻蚀可显著改善 HNTs 的分散性及其与聚合物的界面相容性。Park 等^[35]通过对 HNTs 进行表面刻蚀显著提高了 HNTs 对 HKUST-1 的负载能力,进而增强了 HKUST-1@HNT 的气体吸附能力,具体制备流程见图 6(b)。



(a) 碱刻蚀后的 HNTs 混合基质膜及 TEM 图^[34]



(b) HKUST-1@EHNT 纳米复合材料的制备工艺示意图^[35]

图 6 刻蚀后 HNTs 及其改性

Figure 6 Schematic diagram of HNTs and their modification after etching

综上所述,埃洛石纳米管的改性方法多样 (见图 7),主要是利用 HNTs 类氧化铝的内表面和羟基存在的外表面,通过化学反应进行接枝改性,或利用

HNTs 的荷电性,通过静电相互作用改性,或利用刻蚀扩大 HNTs 空腔体积,提高其负载能力。改性后的 HNTs 可获得新的特性或者更加优异的性能。因此,开发新的改性方法,有望进一步拓展 HNTs 的应用空间。

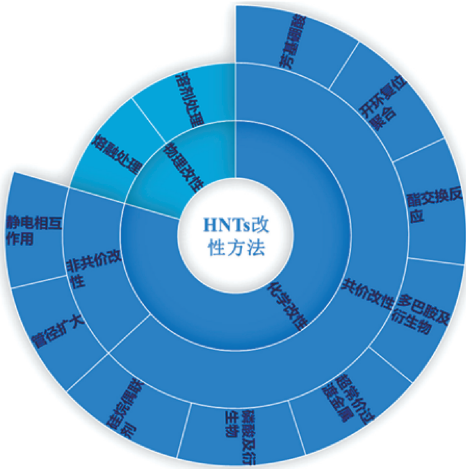


图 7 应用于 HNTs 改性的物理和化学方法概述
Figure 7 Overview of physical and chemical methods applied to the modification of HNTs

2 引入 HNTs 对膜性能的影响机制

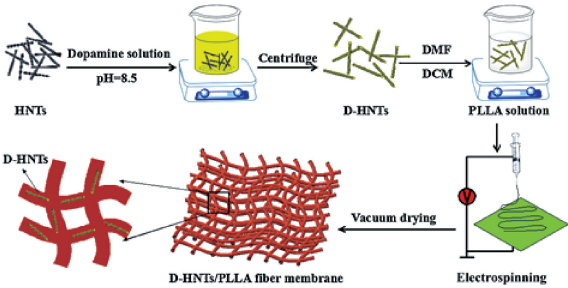
有机-无机杂化膜是一种结合了无机填料与有机聚合物的膜材料,无机填料的引入通常会对原始聚合物膜性能产生影响。因此,阐明 HNTs 基杂化膜的结构与性能的构效关系具有重要的指导意义和科学价值。

2.1 表面与结构

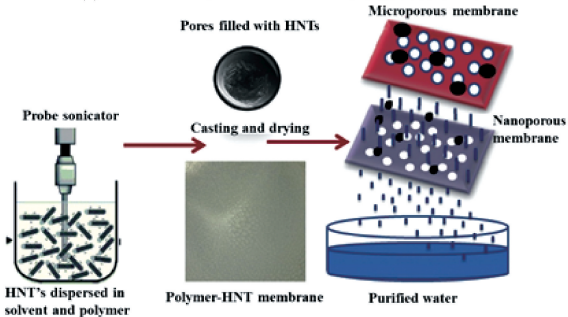
在大多数情况下,使用埃洛石纳米管可显著改善膜的机械性能和热稳定性^[3,36]。Liao 等^[37]首先采用基于多巴胺氧化自聚合的方法制备了多巴胺包裹的埃洛石纳米管(D-HNTs),然后通过静电纺丝法以聚左旋乳酸(PLLA)为基质制备了 HNTs/PLLA 和 D-HNTs/PLLA 纤维膜(图 8(a))。在填料含量适中的情况下,HNTs/PLLA 和 D-HNTs/PLLA 纤维膜均表现出优于纯 PLLA 膜的拉伸强度和模量。由于 PDOPA 涂层的存在,D-HNT 在基质中的分散更均匀、界面相容性更好。Buruga 等^[3]采用溶液浇铸的方法制备了聚苯乙烯-埃洛石纳米管(PS-HNT)膜并应用于水处理(图 8(b))。通过对 PS-HNT 膜的结构、形貌及热力学性能进行研究,发现 PS-HNT 具有更加优异的热稳定性和机械性能以及良好的水渗透通量。此外,HNTs 上羟基的存在可进一步强化 PS-HNT 膜的亲水性。

大体来看,在膜中引入 HNTs 对膜的表面和结

构有 4 个方面的影响:①HNTs 与聚合物之间的相互作用以及 HNTs 的存在使得压力分布更加均匀,有利于提高膜的机械性能(包括抗拉强度和断裂伸长率);②HNTs 中存在的空心腔空间会截留并容纳分解产物,并充当传热的屏障,增强膜的热稳定性^[38];③HNTs 表面大量羟基可改善膜的亲水性;④HNTs 在膜内随机分布以及团聚,会使得膜的粗糙度增加,同时 HNTs 表面带有的负电荷将影响膜的 Zeta 电位^[39]。



(a) HNTs/PLLA和D-HNTs/PLLA纤维膜制备示意图^[37]



(b) PS-HNT膜制备示意图^[3]

图 8 HNTs 杂化膜制备示意图
Figure 8 Schematic diagram of the preparation of HNTs hybrid membrane

2.2 抗菌与防污能力

膜的防污性能决定了膜的寿命和膜分离性能的稳定性。特别是在废水处理的情况下,膜在运行一段时间后会发生污染物在膜表面的吸附和聚集现象。亲水性膜材料表面可形成水合层,为防止污垢附着提供了物理和能量屏障^[13]。在膜中引入 HNTs,借助其亲水特性以及带负电荷的外表面可提高膜的抗污染性。Kamal 等^[40]通过掺入不同量的 HNTs 制备了聚砜(PSF)超滤膜,与原始的 PSF 膜相比,疏水性污染物的粘附力显着降低。在过滤牛血清白蛋白(BSA)和脱脂牛奶(SM)溶液时,掺入质量分数 0.2% 和 0.5% HNTs 的 PSF 膜显示出优异的排斥和通量恢复能力,同时膜抗结垢和抗压实性能增强。Wan 等^[41]将埃洛石纳米管-铁水合物(HNT-HFO)掺入到聚醚砜膜(PES)中有效改善了膜表面的亲水性。膜污染主要是由污染物和膜之间的疏水相互作用引起的,膜亲水性的提高可使膜防污性能

得以提升(图 9(a))。

此外,通过对 HNTs 进行改性,赋予其抗菌活性,将改性后的 HNTs 掺入膜中后可显著提升膜的抗菌能力。Chen 等^[42]首先利用硅烷偶联剂对 HNTs 进行化学修饰并络合铜离子,随后将改性的 HNTs 掺入膜中。结果表明,杂化膜对革兰氏阴性菌(大肠杆菌等)和革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌等)表现出良好的抗菌性能。这主要是因为膜表面上加载的铜离子可被吸收到细菌细胞表面破坏细胞膜并固化蛋白质结构。Guo 等^[43]以 HNTs 为载体,通过真空负压抽吸和注射等方式将醋酸银分解产生的纳米 Ag 加载到 HNTs 的孔隙中。制备的 HNTs@Ag 被引入 PLLA 基质中,用于持续释放 Ag^+ 。结果表明,HNTs 管壁对外部水溶液的屏蔽作用有利于延缓内部 Ag^+ 的向外扩散(图 9(b)),HNTs@Ag 在 28 d 内显示出 Ag^+ 的持续释放,PLLA-HNTs@Ag 膜显示出持久的抗菌性能。除此之外,Zhao 等^[44]发现在膜中掺入溶菌酶修饰改性的 HNTs 对革兰氏阴性菌具有良好的抗菌活性。此外,掺杂有 N-卤胺接枝 HNTs 的 PES 超滤膜,由于 N-卤胺上的氯离子直接转移到细胞中,可有效地破坏或抑制细胞代谢过程,导致生物体死亡^[45]。

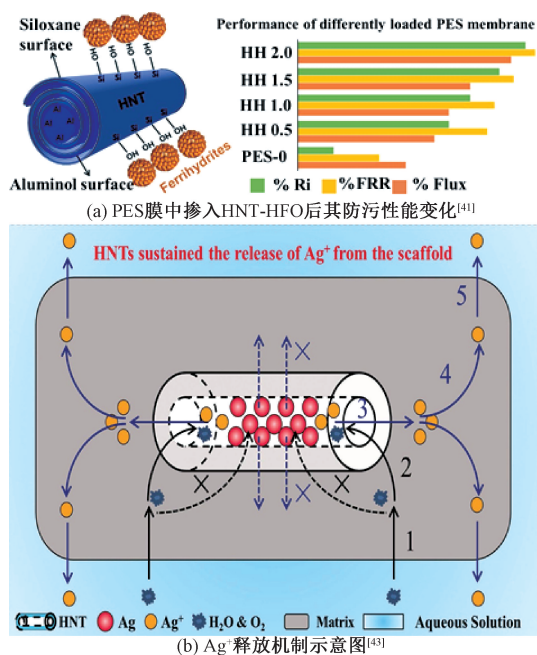


图 9 HNTs 对膜防污性能影响及抗菌原理示意图

Figure 9 Schematic diagram of the effect of HNTs on the antifouling properties of membranes and the principle of antibacterial

2.3 分离性能

HNTs 由于其特殊的多层中空管状结构,可为分子提供传输通道;并且其表面羟基可有效提高膜

的亲水性,促进水分子的快速透过;此外,HNTs 内外表面的荷电性为离子的捕获提供了更大的可能性。因此,将适量的 HNTs 掺入膜内后会对膜的通量和分离能力起到提升作用。He 等^[46]合成了多金属氧酸盐改性的埃洛石纳米管(POM@MHNTs),并通过界面聚合将其掺杂到聚酰胺(PA)基质中,制备了有机溶剂纳滤(OSN)薄膜。POM@MHNTs 的管状结构可提供额外的溶剂运输通道,且可与间苯二胺(MPD)产生静电相互作用,破坏界面聚合速率的稳定性,有利于形成脊谷形态膜表面,进而增加了膜与溶剂间的接触面积。同时,POM@MHNTs 可被界面聚合产生的聚酰胺链上的酰胺基团静电吸引,这有利于提高 POM@MHNTs 与聚酰胺膜的相容性(图 10(a))。Wang 等^[47]使用聚多巴胺对 HNTs 进行简单的表面改性,成功制备了一种新型 PVDF/GO@PDA@HNTs 复合膜并用于油水分离。将膜浸入水溶液后,水分子首先会结合 HNTs 表面的氧原子,并被捕获到微纳结构中以形成水化层,从而防止油与膜表面接触。因此,PVDF/GO@PDA@HNTs 在水下表现出超疏油性,水将在重力条件下渗透到膜中,而油则留在膜表面(图 10(b))。

Wang 等^[48]结合聚苯胺改性后的 HNTs(PANI-d-HNTs)与磺化聚(醚醚酮)(SPEEK)制备了用于 CO_2/N_2 分离的高性能混合基质膜(MMMs)。PANI-d-HNTs 具有的多层中空管状结构可为 CO_2 传输提供高速通道,且其中密集排列的仲胺基团与 CO_2 的相互作用可促进 CO_2 跨膜传输。此外,SPEEK 中存在的磺酸基团可吸附水分子,促进 CO_2 的溶解和传输。相比之下, N_2 在聚合物基质和水中的溶解度较低,表现出低的 N_2 传输速度(图 10(c))。因此,SPEEK/PANI-d-HNTs MMMs 具有较高的 CO_2/N_2 分离选择性。

除上述应用外,掺杂有 HNTs 的膜已扩展到染料分离、脱盐等领域,且相较于无 HNTs 掺杂的空白膜的分离性能而言通常有明显的提高。

3 基于 HNTs 的复合材料在膜分离领域的应用

3.1 抗菌与防污

由于 HNTs 有亲水性和负电性的表面,掺入 HNTs 后的膜表现出极强的防污性能。此外,经过金属离子、溶菌酶或者其他改性后的 HNTs 掺入膜中之后表现出优异的抗菌活性。Duan 等^[45]首先使用硅烷偶联剂(CPS)对 HNTs 进行修饰,使 HNTs 表面的氯基团在下一步反应中容易与 N-卤胺的前体

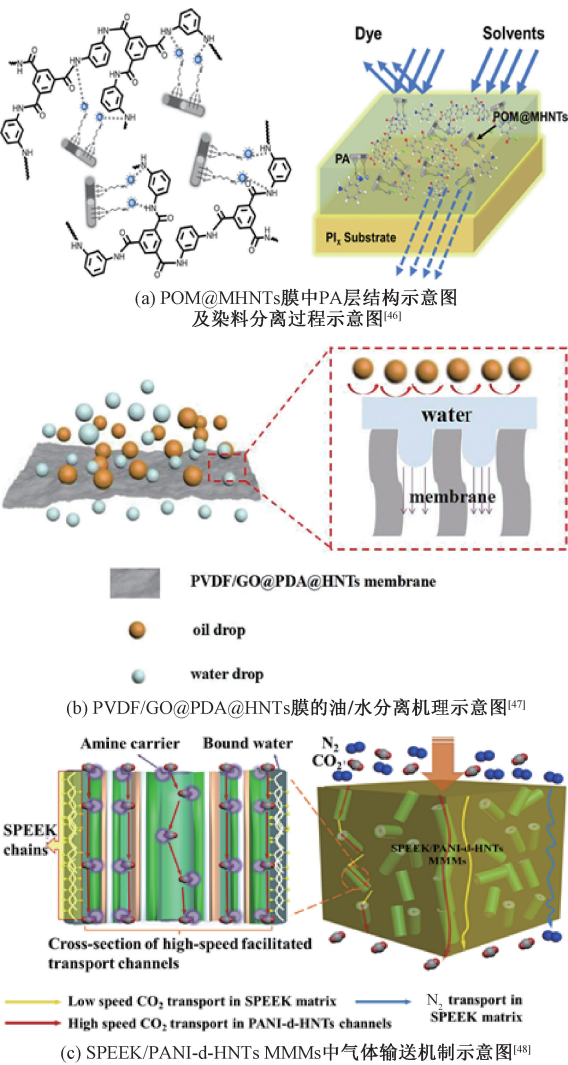


图 10 HNTs 杂化膜分离过程示意图

Figure 10 Schematic diagram of the separation process of HNTs hybrid membrane

5,5-二甲基乙内酰脲 (DMH) 结合。随后,通过氯化处理将 DMH 中的乙内酰脲基团转化为 N-卤胺结构,得到 N-卤胺修饰的 HNTs。最后将改性后的 HNTs 掺入 PES 基质中,通过相转化法制备超滤膜。通过抑菌测试,平板上的菌落数明显减少(图 11(a)),对大肠杆菌的抑菌率高达 81.5%。此外,Duan 等^[49] 还通过反向原子转移自由基聚合制备了 Cu NPs@HNTs 用于水体抗菌,从抑菌试验(图 11(b))可以看出,平板上的菌落数明显减少,改性 HNTs 膜具有优秀的大肠杆菌抗菌活性,抑菌率可达到 94.2%。

Wan 等^[41] 将埃洛石纳米管-铁水合物 (HNT-HFO) 掺入到 PES 膜中,使膜制备的杂化膜具有良好的防污性能。经过 BSA 溶液过滤,再用去离子水洗涤,并再次测量清洁膜的水通量,根据通量恢复率 (FRR)、总通量下降比 (R_t)、可逆通量下降比 (R_{ir})

和不可逆通量下降比 (R_{ir}) 等多个参数评估膜可再生性能。结果表明,杂化膜的水通量恢复率始终比原始膜高 50%,且随着纳米复合材料负载量的增加,膜的 FRR 同时增加,证明了纳米复合材料的添加可提高膜的防污能力。与原始的 PES 膜相比,改性 HNTs 膜中的 FRR 最高可达 (99 ± 0.27) %。

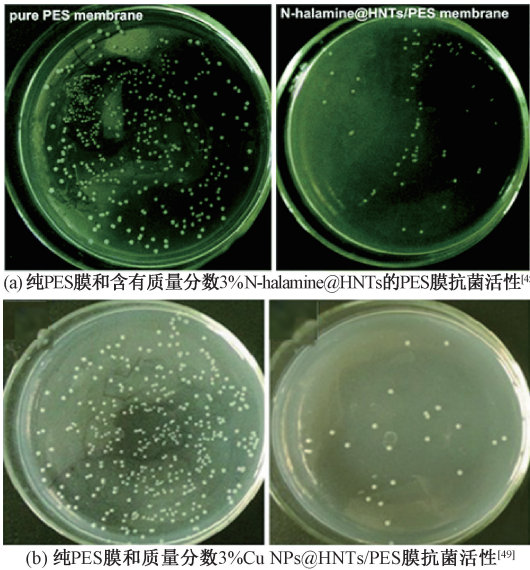


图 11 HNTs 杂化膜与原始膜抗菌活性对比

Figure 11 Comparison of antibacterial activity

between HNTs hybrid membrane and pristine membrane

3.2 水处理

HNTs 掺杂的膜在油水分离、染料分离、脱盐等方面具有广泛应用。Zhu 等^[50] 报道了利用聚对苯乙烯磺酸钠 (PSS) 修饰的埃洛石纳米管来扩大多孔还原氧化石墨烯 (PRGO) 的层间间距。通过溶剂蒸发方法将两种无机材料固定在聚丙烯腈 (PAN) 膜表面,溶剂蒸发过程形成的夹层结构可为水和盐提供额外的传输途径,从而提高复合膜的透水性。纯水渗透率、盐和活性黑 5 截留测试结果(图 12(a))表明,复合膜对盐和染料表现出更高的分离效果,纯水通量可高达 $8.8\times10^{-5} \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (图 12 中为 $8.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)。

Ma 等^[51] 通过真空过滤的方式在氧化石墨烯 (GO) 中插入了 (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷修饰的埃洛石纳米管 (A-HNTs),成功制备了一种新型的 GO 膜。A-HNTs 通过静电相互作用和化学键改变了 GO 纳米片之间的连接。同时,A-HNTs 可充当间隔物扩大复合膜的层间距离,这为水和盐提供了传输途径。对亚甲基蓝 (MB) 溶液的分离性能测试表明(图 12(b)),在保持较高截留率的同时,改性膜的通量明显大于空白膜 (M-0) 的通量。M-2 (GO/A-HNTs, 5/4, 体积比) 对 4 种不同分子量染料的分离

性能测试结果表明,染料溶液的通量低于去离子水,这是由于染料分子的尺寸较大,亚甲基蓝(MB),结晶紫(CV)和刚果红(CR)染料可被有效截留。A-HNTs/GO膜的甲基橙(MO)截留率为92.98%,MB为92.86%,CV为93.21%,CR为96.32%。虽然MO的分子尺寸略小于MB,但由于静电相互作用的影响,最终表现出相似的截留率。Amid等^[52]使用十二烷基硫酸钠(SDS)改性的HNTs和GO分别与聚碳酸酯(PC)混合制备了可用于分离橄榄油的杂化膜。使用空白PC膜和实验设计中性能最佳的杂化膜(即PC-MHNT0.75和PC-GO MMM)在3种不同进料质量分数(即 100×10^{-6} 、 150×10^{-6} 和 200×10^{-6})下进行了橄榄油的超滤实验。结果显示,在所有测试中,橄榄油的截留率均为100%,表明制备的杂化膜在从水溶液中去除橄榄油方面具有可观的分离性能。在进料质量分数为 100×10^{-6} 时,达到100%截留的时间最短,约为165 min。

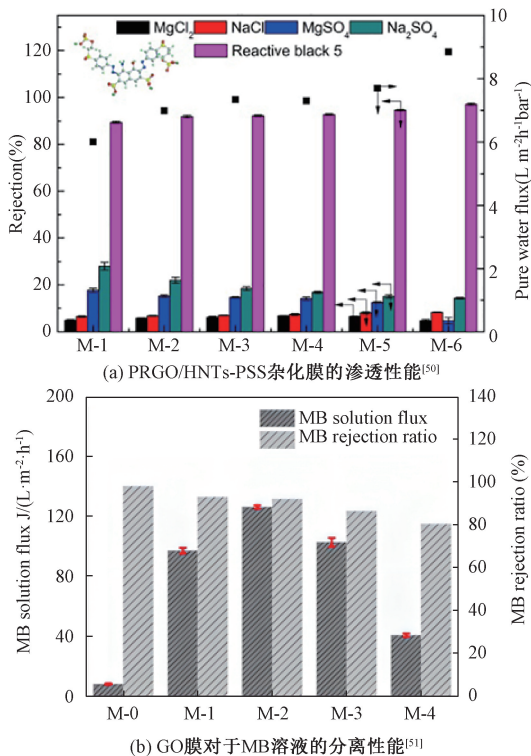


图 12 HNTs 杂化膜的脱盐和染料分离性能

Figure 12 Desalination and dye separation performance of HNTs hybrid membranes

3.3 气体分离

HNTs 掺杂的膜在气体分离方面同样具有广泛应用。Li 等^[53]将 PSS 改性后的 HNTs 沉积在 PAN 膜上,充当二维 MOF (ZIF-L) 的成核位点,并引导 MOF 垂直生长。通过对不同 ZIF-L 沉积时间的膜进行气体分离测试,如图 13(a) 所示,ZIF-L 沉积 4 h 后,在不同操作压力下, CO_2/N_2 选择性由 1.8 增加

到 5.0,最高 CO_2 渗透率在 5×10^5 Pa (图 13 中为 5 bar) 时约为 90 GPU。在 ZIF-L 沉积 8 h 后,垂直排列的 ZIF-L 分子筛能力更强,如图 13(b) 所示。在所有测试压力条件下, CO_2 渗透率和 CO_2/N_2 选择性至少比 ZIF-L 沉积 4 h 的膜高两倍。这项工作发现并强调了 MOF 材料可控沉积的重要性。当与随机取向的 ZIF-L 薄膜相比时,由垂直排列的二维 MOF 纳米片组成的取向层可同时产生更高的气体渗透性以及选择性。Afshoun 等^[54]为改善 Pebax/PEI 薄膜复合膜的 CO_2/CH_4 气体分离性能,将 HNTs 以质量分数 0.5%、1%、2% 的不同负载量添加到 Pebax 层中制备 Pebax-HNT/PEI 膜,如图 13(c) 所示。纯气体渗透和吸附测试表明,在 Pebax 层中添加质量分数 2% 的 HNTs 后, CO_2/CH_4 选择性和 CO_2 渗透率均有所提升。当 HNTs 负载量增加到质量分数 5%, CO_2/CH_4 选择性从 32 降低到 18,而 CO_2 渗透率从 3.25 GPU 增加到 4.2 GPU。混气测试结果表明,随着 CO_2 体积分数从 20% 增加到 80%,Pebax/PEI 复合膜的 CO_2/CH_4 选择性增加 19%,而 Pebax-HNT/PEI 膜中 CO_2/CH_4 选择性降低 40%。Chehrazai 等^[55]将原始材料和 3 种不同表面改性的埃洛石纳米管(即使用三甲氧基辛基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷和聚苯乙烯磺酸用作 HNTs 改性的 SHNT、ASHNT 和 SFHNT)嵌入薄膜的聚酰胺顶层中用于 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离。在 10^6 Pa 的进料气体压力下对 TFN 膜进行的纯气体渗透测试表明,膜中添加质量浓度 0.05% 的磺化 HNTs 时, CO_2 渗透率和 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 选择性分别增加了 145%、130% 和 108%。

3.4 其他应用

除上述 HNTs 在抗菌防污、油水分离、染料分离、气体分离等方面的应用外,HNTs 掺杂的膜在生物医药、电池、日常防护等方面同样极具潜力。Bulbul 等^[56]采用电纺丝法制备了聚己内酯(PCL)/聚环氧乙烷(PEO)与纯 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)或 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)修饰的 HNTs 共混的静电纺丝纤维膜,用于姜黄素(Cur)输送。纤维膜的负载能力和封装效率测试结果表明,硅烷改性的 HNTs(HNT-APTES 和 HNT-GPTMS)表现出更高的 Cur 负载能力,而 APTES 改性的 HNTs 显示出最大的封装效率。此外,体外 Cur 释放和对 MCF-7 乳腺癌细胞的体外细胞毒性研究表明,PCL/PEO-Cur/HNT-APTES 膜具有较慢的释放曲线和对 MCF-7 细胞系最高的毒性。Gong 等^[57]通过静电纺丝技术将含有 HNTs 的聚乙

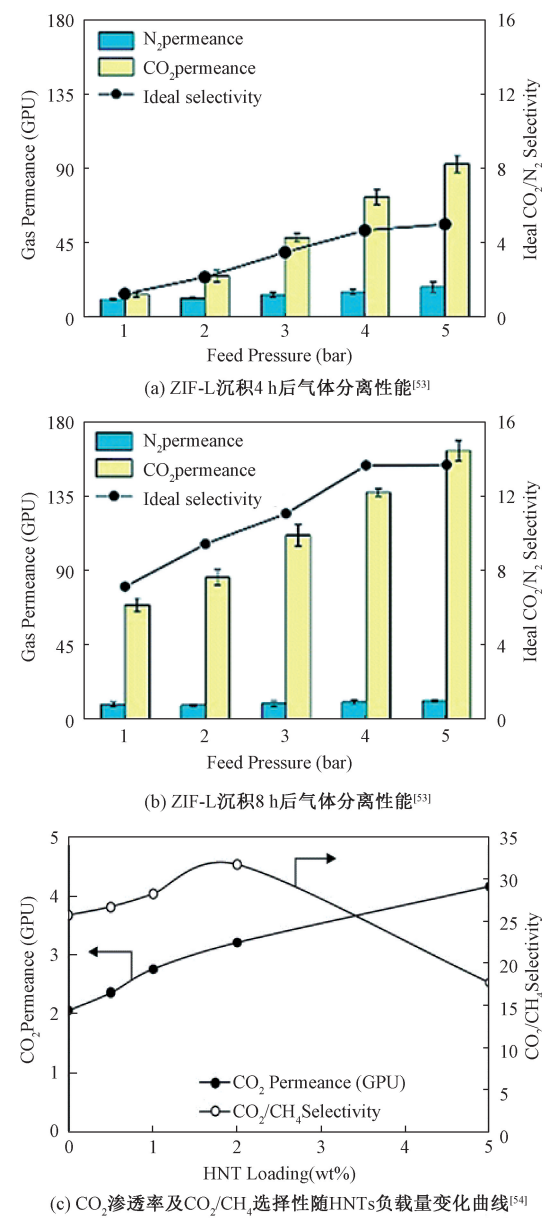


图 13 HNTs 杂化膜气体分离性能
Figure 13 Gas separation performance of HNTs hybrid membranes

烯醇制备成了一种可用于高温锂有机电池(LOB)的交联膜。由于 HNTs 的固有电负性及其在 PVA 基质中良好的分散性,带负电的有机中间体的迁移可通过电子排斥和交联网络来抑制,而带正电的 Li^+ 则被保持。使用 PVA/HNT 复合隔膜(EPH-10)和蒽醌(AQ)正极的电池在 25 ℃ 下表现出高初始放电容量和优异的循环性能。即使在高温 60、80 ℃ 下,其容量保持率仍能在多次循环下保持较高水平。Lv 等^[58]制备了埃洛石纳米管纳米流体(HNTfs),然后将其引入传统的电纺聚丙烯腈纤维膜中,所得的 PAN/HNTfs 纤维膜对直径为 0.3 μm 的小尺寸气溶胶去除率高达 99.5%。与纯 PAN 纳米纤维膜相比, PAN/HNTfs 纤维膜从疏水性转变为超亲水性。在

质量分数为 20% 的 HNTfs 负载下, PAN/HNTfs 纤维膜的热导率比纯 PAN 提高了 125.0%, 散热性能得到有效改善。HNTfs 优异的两亲性和导热性赋予 PAN/HNTfs 纤维膜优异的亲水性、透气性、透湿性和导热性,提高了防护织物的耐磨性。因此, PAN/HNTfs 纤维膜可作为高性能保护材料在可穿戴保护织物中广泛使用。

4 结论与展望

本文对 HNTs 的结构和性能进行了总结,并概述了 HNTs 的改性方法、HNTs 的引入对膜分离性能的影响以及其在膜领域的重要应用。

(1) HNTs 具有独特的中空管状结构、表面亲水性以及内外表面荷电的特性,还具有长径比高、分布广泛等优点。

(2) HNTs 改性方法可分为物理改性和化学改性两种,以化学改性手段为主。通过共价和非共价作用在 HNTs 表面固定某些化学基团,从而改变 HNTs 的结构以及性质,可赋予 HNTs 新的特性。

(3) 在膜内引入 HNTs 后,会对膜的表面和结构产生明显影响,如提高膜的机械性能、热稳定性、亲水性及抗菌防污和分离性能。

(4) HNTs 基杂化膜的优良特性使其在抗菌防污、油水分离、脱盐、染料分离、气体分离、生物医药、电池、日常防护等领域具有广泛应用。

总之, HNTs 具有独特的结构和多样的改性方法,是一种很有前途且成本低廉的可用来制备高性能有机/无机杂化膜的纳米填充材料。HNTs 在水处理、气体分离、电池等膜方面应用中取得的重要成果有望为工业或生活废水的回收和净化、碳捕集、新能源等提供材料和技术支撑。

参考文献:

[1] DATTA S J, MAYORAL A, MURTHY SRIVATSA BETTAHALLI N, et al. Rational design of mixed-matrix metal-organic framework membranes for molecular separations[J]. Science, 2022, 376(6597): 1080–1087.

[2] WANG F, ZHANG Z, SHAKIR I, et al. 2D polymer nanosheets for membrane separation[J]. Advanced science, 2022, 9(8): 2103814.

[3] BURUGA K, KALATHI J T, KIM K H, et al. Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification [J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018, 61: 169–180.

[4] ZHAO Q Q, HOU J W, SHEN J N, et al. Long-lasting antibacterial behavior of a novel mixed matrix water puri-

- fication membrane[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(36): 18696–18705.
- [5] RABIEE H, VATANPOUR V, FARAHANI M H D A, et al. Improvement in flux and antifouling properties of PVC ultrafiltration membranes by incorporation of zinc oxide (ZnO) nanoparticles [J]. *Separation and purification technology*, 2015, 156: 299–310.
- [6] WANG Z Y, WANG Z X, LIN S H, et al. Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination [J]. *Nature communications*, 2018, 9: 2004.
- [7] MASHHADIKHAN S, MOGHADASSI A, EBADI AMOOGHIN A, et al. Interlocking a synthesized polymer and bifunctional filler containing the same polymer's monomer for conformable hybrid membrane systems [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2020, 8(7): 3942–3955.
- [8] LIU Y, CHEN Z J, LIU G P, et al. Conformation-controlled molecular sieving effects for membrane-based propylene/propane separation [J]. *Advanced materials*, 2019, 31(14): 1807513.
- [9] LI Y, LI S H, XU L H, et al. Highly selective PDMS membranes embedded with ILs-decorated halloysite nanotubes for ethyl acetate pervaporation separation[J]. *Separation and purification technology*, 2022, 298: 121552.
- [10] CHENG C, SONG W H, ZHAO Q, et al. Halloysite nanotubes in polymer science: purification, characterization, modification and applications [J]. *Nanotechnology reviews*, 2020, 9: 323–344.
- [11] 张冰, 王秋茹, 姚纪蕾, 等. 壳聚糖/埃洛石纳米管复合多孔颗粒制备[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2014, 35(4): 52–55.
- ZHANG B, WANG Q R, YAO J L, et al. Preparation of chitosan/halloysite nanotube hybrid porous beads [J]. *Journal of Zhengzhou university (engineering science)*, 2014, 35(4): 52–55.
- [12] LIU M X, JIA Z X, JIA D M, et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite[J]. *Progress in polymer science*, 2014, 39(8): 1498–1525.
- [13] GRYLEWICZ A, MOZIA S. Polymeric mixed-matrix membranes modified with halloysite nanotubes for water and wastewater treatment: a review [J]. *Separation and purification technology*, 2021, 256: 117827.
- [14] PRISHCHENKO D A, ZENKOV E V, MAZURENKO V V, et al. Molecular dynamics of the halloysite nanotubes [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2018, 20(8): 5841–5849.
- [15] SANTOS A C, FERREIRA C, VEIGA F, et al. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: from drug encapsulation to bioscaffold[J]. *Advances in colloid and interface science*, 2018, 257: 58–70.
- [16] GUIMARÃES L, ENYASHIN A N, SEIFERT G, et al. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models [J]. *The journal of physical chemistry C*, 2010, 114(26): 11358–11363.
- [17] YAH W O, TAKAHARA A, LVOV Y M. Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle [J]. *Journal of the American chemical society*, 2012, 134(3): 1853–1859.
- [18] LIU M X, JIA Z X, JIA D M, et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite [J]. *Progress in polymer science*, 2014, 39(8): 1498–1525.
- [19] YU L, WANG H X, ZHANG Y T, et al. Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment [J]. *Environmental science: nano*, 2016, 3(1): 28–44.
- [20] PASBAKSH P, CHURCHMAN G J, KEELING J L. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers [J]. *Applied clay science*, 2013, 74: 47–57.
- [21] GHANBARI M, EMADZADEH D, LAU W J, et al. Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application [J]. *Desalination*, 2015, 371: 104–114.
- [22] LIU M, GUO B, DU M, et al. Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film [J]. *Applied physics A*, 2007, 88(2): 391–395.
- [23] YUAN P, TAN D Y, ANNABI-BERGAYA F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects [J]. *Applied clay science*, 2015, 112: 75–93.
- [24] LUO P, ZHANG J S, ZHANG B, et al. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, 50(17): 10246–10252.
- [25] ZHU K C, DUAN Y Y, WANG F, et al. Silane-modified halloysite/Fe₃O₄ nanocomposites: simultaneous removal of Cr(VI) and Sb(V) and positive effects of Cr(VI) on Sb(V) adsorption [J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 311: 236–246.
- [26] MA Y F, ZHAO Z H, TANG B Y, et al. Facile preparation of polymer-grafted halloysite nanotubes via a redox system: a novel approach to construct antibacterial hydrogel [J]. *Macromolecular research*, 2020, 28(10): 948–952.
- [27] ALIREZAEI S, MONIRVAGHEFI S M, SALEHI M, et al. Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless

- coatings[J]. *Wear*, 2007, 262(7/8): 978-985.
- [28] GONZÁLEZ-RIVERA J, SPEPI A, FERRARI C, et al. Structural, textural and thermal characterization of a confined nanoreactor with phosphorylated catalytic sites grafted onto a halloysite nanotube lumen[J]. *Applied clay science*, 2020, 196: 105752.
- [29] ZHANG B F, GUO H Z, YUAN P, et al. Novel acid-based geopolymer synthesized from nanosized tubular halloysite: the role of precalcination temperature and phosphoric acid concentration[J]. *Cement and concrete composites*, 2020, 110: 103601.
- [30] FENG J, FAN H, ZHA D A, et al. Characterizations of the formation of polydopamine-coated halloysite nanotubes in various pH environments[J]. *Langmuir*, 2016, 32(40): 10377-10386.
- [31] POIKELISPÄÄ M, DAS A, DIERKES W, et al. Synergistic effect of plasma-modified halloysite nanotubes and carbon black in natural rubber-butadiene rubber blend[J]. *Journal of applied polymer science*, 2013, 127(6): 4688-4696.
- [32] ZHANG H L, REN T F, JI Y J, et al. Selective modification of halloysite nanotubes with 1-pyrenylboronic acid: a novel fluorescence probe with highly selective and sensitive response to hyperoxide[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(42): 23805-23811.
- [33] LISUZZO L, CAVALLARO G, MILIOTO S, et al. Halloysite nanotubes as nanoreactors for heterogeneous micellar catalysis[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2022, 608: 424-434.
- [34] GE L, LIN R J, WANG L, et al. Surface-etched halloysite nanotubes in mixed matrix membranes for efficient gas separation[J]. *Separation and purification technology*, 2017, 173: 63-71.
- [35] PARK S, RYU J, CHO H Y, et al. Halloysite nanotubes loaded with HKUST-1 for CO₂ adsorption[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2022, 651: 129750.
- [36] MISHRA G, MUKHOPADHYAY M. Enhanced antifouling performance of halloysite nanotubes (HNTs) blended poly(vinyl chloride) (PVC/HNTs) ultrafiltration membranes; for water treatment[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2018, 63: 366-379.
- [37] LIAO L B, LV G C, CAI D X, et al. The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite[J]. *Applied clay science*, 2016, 119: 82-86.
- [38] DU M L, GUO B C, JIA D M. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)[J]. *European polymer journal*, 2006, 42(6): 1362-1369.
- [39] MOZIA S, GRYLEWICZ A, ZGRZEBNICKI M, et al. Investigations on the properties and performance of mixed-matrix polyethersulfone membranes modified with halloysite nanotubes[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 671.
- [40] KAMAL N, AHZI S, KOCHKODAN V. Polysulfone/halloysite composite membranes with low fouling properties and enhanced compaction resistance[J]. *Applied clay science*, 2020, 199: 105873.
- [41] WAN IKHSAN S N, YUSOF N, MAT NAWI N I, et al. Halloysite nanotube-ferrihydrite incorporated polyethersulfone mixed matrix membrane: effect of nanocomposite loading on the antifouling performance[J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 441.
- [42] CHEN Y F, ZHANG Y T, LIU J D, et al. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions[J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 210: 298-308.
- [43] GUO W, LIU W, XU L, et al. Halloysite nanotubes loaded with nano silver for the sustained-release of antibacterial polymer nanocomposite scaffolds[J]. *Journal of materials science & technology*, 2020, 46: 237-247.
- [44] ZHAO Q Q, LIU C C, LIU J D, et al. Development of a novel polyethersulfone ultrafiltration membrane with antibacterial activity and high flux containing halloysite nanotubes loaded with lysozyme[J]. *RSC advances*, 2015, 5: 38646-38653.
- [45] DUAN L L, HUANG W, ZHANG Y T. High-flux, antibacterial ultrafiltration membranes by facile blending with N-halamine grafted halloysite nanotubes[J]. *RSC advances*, 2015, 5(9): 6666-6674.
- [46] HE H R, XU P, WANG D M, et al. Polyoxometalate-modified halloysite nanotubes-based thin-film nanocomposite membrane for efficient organic solvent nanofiltration[J]. *Separation and purification technology*, 2022, 295: 121348.
- [47] WANG Q Q, CUI J Y, LIU S W, et al. Facile preparation of halloysite nanotube-modified polyvinylidene fluoride composite membranes for highly efficient oil/water emulsion separation[J]. *Journal of materials science*, 2019, 54(11): 8332-8345.
- [48] WANG Y H, ZHANG X R, LI J P, et al. Enhancing the CO₂ separation performance of SPEEK membranes by incorporation of polyaniline-decorated halloysite nanotubes[J]. *Journal of membrane science*, 2019, 573: 602-611.
- [49] DUAN L L, ZHAO Q Q, LIU J D, et al. Antibacterial behavior of halloysite nanotubes decorated with copper nanoparticles in a novel mixed matrix membrane for water

- purification[J]. *Environmental science: water research and technology*, 2015, 1(6): 874–881.
- [50] ZHU L P, WANG H X, BAI J, et al. A porous graphene composite membrane intercalated by halloysite nanotubes for efficient dye desalination[J]. *Desalination*, 2017, 420: 145–157.
- [51] MA J, HE Y, TANG X D, et al. Stable graphene oxide-halloysite composite membrane with enhanced permeability for efficient dye desalination[J]. *Separation and purification technology*, 2021, 266: 118067.
- [52] AMID M, NABIAN N M, DELAVAR M. Fabrication of polycarbonate ultrafiltration mixed matrix membranes including modified halloysite nanotubes and graphene oxide nanosheets for olive oil/water emulsion separation[J]. *Separation and purification technology*, 2020, 251: 117332.
- [53] LI H, HOU J W, BENNETT T D, et al. Templated growth of vertically aligned 2D metal-organic framework nanosheets[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(10): 5811–5818.
- [54] AFSHOUN H R, POURAFSHARI CHENAR M, MORADI M R, et al. Effects of halloysite nanotubes on the morphology and CO₂/CH₄ separation performance of Pebax/polyetherimide thin-film composite membranes[J]. *Journal of applied polymer science*, 2020, 137(28): 48860.
- [55] CHEHRAZI E, SHARIF A, KARIMI M. Rational design of halloysite surface chemistry for high performance nanotube-thin film nanocomposite gas separation membranes[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(33): 37527–37537.
- [56] BULBUL Y E, OKUR M, DEMIRTAS-KORKMAZ F, et al. Development of PCL/PEO electrospun fibrous membranes blended with silane-modified halloysite nanotube as a curcumin release system[J]. *Applied clay science*, 2020, 186: 105430.
- [57] GONG Z S, ZHENG S L, ZHANG J, et al. Cross-linked PVA/HNT composite separator enables stable lithium-organic batteries under elevated temperature[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(9): 11474–11482.
- [58] LV Y K, SUN X, YAN S, et al. Solvent-free halloysite nanotubes nanofluids based polyacrylonitrile fibrous membranes for protective and breathable textiles[J]. *Composites communications*, 2022, 33: 101211.

Application of Halloysite Nanotubes in Membrane Separation Field

ZHANG Yatao^{1,2}, LIU Zongkai^{1,2}, DONG Guanying^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Engineering Research Center of Advanced Functional Material Manufacturing of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Halloysite nanotubes (HNTs), a tubular natural mineral material, have potential applications in many fields. Based on the research status at home and abroad, the existing surface modification methods (physical modification and chemical modification) of HNTs were introduced based on the structural characteristics and surface properties of HNTs. The unique hollow tubular structure, large cavity, surface hydrophilicity and surface chargeability of HNTs were elaborated. These influence on physicochemical properties (mechanical properties, thermal stability, hydrophilicity, Zeta potential) and antibacterial and antifouling properties of membranes were discussed and the mechanism of action was analyzed. At the same time, the important roles of the hollow tubular structure and hydrophilicity of HNTs in the hybrid membranes in the solution and diffusion of gas molecules, water molecules, etc., were described in detail. In addition, based on the excellent properties of HNTs, this paper focused on the applications of HNTs in the field of membrane separation: antibacterial, antifouling, oil-water separation, desalination, dye separation, gas separation, etc. Finally, the possible future application fields of HNTs-based membrane materials were prospected, in order to provide some help in improving the understanding of HNTs and the design and preparation of new HNTs-based hybrid membranes.

Keywords: halloysite nanotubes; membrane separation; gas separation; water treatment; antibacterial and antifouling