

功能材料

仿鱼鳞 PDA 纳米片复合滤膜的制备及油水分离性能

林姣盼¹, 高军凯¹, 彭慧婷¹, 施 骞¹, 韩 志^{2*}, 陈 妍^{1*}

(1. 浙江海洋大学 船舶与海运学院, 浙江 舟山 316022; 2. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212000)

摘要: 以聚多巴胺 (PDA) 为原料、Mg(OH)₂ 为模板剂, 采用液相沉积法原位包覆 Mg(OH)₂ 纳米片制备了 PDA 纳米片, 再以疏水棉布为基底, PDA 纳米片为覆盖层制备了 PDA 纳米片复合滤膜 (简称复合滤膜)。通过 SEM、TEM、BET、FTIR、XPS、XRD 和接触角测量仪对复合滤膜进行了结构表征, 同时测定了复合滤膜对油水混合物和乳化油的分离性能、循环使用性能和抗污染性能。结果表明, PDA 纳米片的引入显著地增加了复合滤膜的表面粗糙度, 在自重作用下复合滤膜对油水混合物和乳化油 (均以环己烷为油相) 的渗透通量分别为 2866.24 和 1015.13 L/(m²·h), 分离效率达 99.5%, 且复合滤膜在重复使用 10 次后, 其对乳化油的渗透通量为 798.11 L/(m²·h), 分离效率达 98.1%。此外, PDA 纳米片还具有普适性, 能覆盖在不同基底上进行乳化油分离, 具有良好的应用前景。

关键词: 原位包覆; 多功能; 聚多巴胺纳米片; 自重分离; 功能材料

中图分类号: X703; TQ051.893 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2630-11

Preparation and oil-water separation performance of fish scale-like PDA nanosheet composite filter membrane

LIN Jiaopan¹, GAO Junkai¹, PENG Huiting¹, SHI Qian¹, HAN Zhi^{2*}, CHEN Yan^{1*}

(1. School of Naval Architecture and Maritime, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212000, Jiangsu, China)

Abstract: Polydopamine (PDA) nanosheets were prepared from *in-situ* liquid phase deposition of PDA onto Mg(OH)₂ nanosheets. PDA nanosheets composite filter membrane (referred to as composite filter membrane) was then synthesized *via* coating the PDA nanosheets onto hydrophobic cotton cloth, characterized by SEM, TEM, BET, FTIR, XPS, XRD and contact angle tester, and evaluated on its separation performance for oil-water mixture and emulsified oil, recycling performance as well as anti-pollution performance. The results showed that the introduction of PDA nanosheets significantly increased the surface roughness of the composite filter membrane. The permeation fluxes of the composite filter membrane for oil-water mixture and emulsified oil driving by self-gravity (both with cyclohexane as oil phase) were 2866.24 and 1015.13 L/(m²·h), respectively, with separation efficiency of 99.5%. The permeation flux of the composite filter membrane, which was recycled 10 times, for emulsified oil was 798.11 L/(m²·h) and the separation efficiency was 98.1%. In addition, PDA nanosheets also exhibited universality and could coat onto different substrates for emulsified oil separation, showing good application prospects.

Key words: *in-situ* coating; multifunction; PDA nanosheets; self-weight separation; functional materials

石油化工、纺织品加工、金属冶炼、机械加工等行业生产中均会排放大量的含油废水^[1], 同时染

料广泛存在于纺织、化妆品等行业排放的废水中, 这些废水的排放不仅影响海水质量, 还对生态环境

收稿日期: 2023-02-28; 定用日期: 2023-05-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230150

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51606168); 教指委高等学校能源动力类教学研究与实践项目 (NDJZW2021Z-45); 江苏大学高级人才科研启动基金项目 (21JDG048); 江苏大学高等教育教改研究课题 (2021JGZZ011)

作者简介: 林姣盼 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 280233958@qq.com。联系人: 韩 志 (1983—), 男, 教授, E-mail: hanzhi9999@163.com; 陈 妍 (1981—), 女, 副教授, E-mail: chenyan@zjhou.edu.cn。

造成破坏。如何从成分复杂的废水中获取净水的方法引起了研究者的广泛关注^[2]。传统乳化油分离方法, 包括气浮、离心、絮凝、超声分离等技术^[3], 存在限制多、操作繁琐、适用范围窄等缺陷。膜分离技术分离效率高、易控制^[4], 被认为是一种有发展前景的分离方法。然而, 很多只是单一地关注油水分离而未考虑到染料去除和抗污性能等^[5], 用于处理含油废水的膜依然存在一系列缺陷, 如循环使用性能差、膜污染严重等。人们通过聚合物修饰不同基底的方法来防止膜污染, 但渗透通量和防污效果仍然不理想, 同时对材料结构上的改进仍然是研究者所关注的热点。

近年来, 聚合物纳米片复合滤膜的提出引起了人们的关注^[6]。具有超薄厚度的无机纳米片可通过控制层间距来调整传输通道, 表现出极好的渗透性能, 但由此产生的沿纳米片层间的超长渗透路径严重阻碍了它们实现更高通量的潜力, 因此, 存在通量较低的现象^[7-9]。在此基础上, 探索如何提高纳米片复合滤膜的通量和抗污性能具有挑战性。鱼鳞片状结构的紧密排布不仅对鱼起到防污和清洁作用, 而且对鱼身起着重要的保护作用, 可以在鱼运动中减少摩擦, 使它具有更快的速度。受鱼鳞片状层次结构的启发^[10], HE 等^[11]通过在铜网表面制备纳米片结构, 构建超亲水和水下超疏油表面, 实现高效油水分离。WANG 等^[12]通过在水溶液中将单宁酸和 3-氨基三乙氧基硅烷共沉积, 一步法实现将商业膜从疏水到超亲水的改性, 制备分离效率优异的超亲水膜。然而, 这些方法在实际生活中仍存在制备工艺复杂、应用范围小等缺陷。在此基础上, 本文采用一步水热法合成了具有防污性能以及染料去除功能的新型多功能纳米片复合滤膜, 复合滤膜表面致密的结构和高水合能力是破乳的关键, 纵横交错的层次结构可以使蒸馏水在多方向进行渗透, 大大提高了复合滤膜的渗透通量, 实现了复杂废水的高效分离和循环净化。

本研究选择 $Mg(OH)_2$ 纳米片作为模板剂, 相比于其他碱性纳米片, 将 $Mg(OH)_2$ 纳米片引入到聚合物中, 不仅可以用来防止聚合物内部孔隙塌陷, 且经盐酸溶液浸泡酸洗后会产生更加膨胀的内部孔隙, 能提高复合滤膜的渗透通量^[13-16], 同时 $Mg(OH)_2$ 具有弱碱性, 能促进多巴胺在碱性条件下自聚合成聚多巴胺 (PDA)。受鱼鳞启发在材料表面构建微纳米级粗糙结构, 经过原位包覆纳米片使聚合物纳米片多方向渗透^[17], 增强材料表面润湿性和高水合能力^[18-20]; 此外, 改性过程中使用的原材料环境友好、价格低廉、可降解、制备工艺简单。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

疏水棉布, 市售; MgO 、盐酸多巴胺、盐酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、环己烷、亚甲基蓝、苏丹红, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、四氯乙烯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; CCl_4 , AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 牛血清白蛋白 (BSA, 色谱纯度 $\geq 96\%$), 北京索莱宝科技有限公司; 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 膜, 海宁市德滤新材料科技有限公司; 聚醚砜 (PES) 超滤膜、尼龙膜, 上海兴亚净化材料厂; 机油、葵花籽油、真空泵油、润滑油均购自当地市场。所有化学品均未经进一步纯化直接使用, 实验用水为自制蒸馏水。

Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Tecnai G2F20 型透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo VG 公司; X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科分析仪器公司; Quattro S 型扫描电子显微镜, 美国赛默飞世尔科技公司; JY-82 型接触角测量仪, 中国承德鼎盛试验机检测设备有限公司; JC-OIL-8 型超声油分析仪, 青岛巨创仪器有限公司; CX41-DP27 生物显微镜, 上海光密仪器有限公司; 3365 万能试验机, 美国 Instron 公司; ASAP 2460 全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET), 美国麦克仪器公司。

1.2 PDA 纳米片复合滤膜的制备

图 1 为 PDA 纳米片复合滤膜的制备流程示意图。



图 1 PDA 纳米片复合滤膜制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of PDA nanosheet composite filter membrane

棉布预处理: 将疏水棉布裁剪成数块 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的正方形, 将其放入培养皿中, 加入 20 mL 无水乙醇超声分散 1 min, 之后用 20 mL 蒸馏水超声分散 1 min, 室温下自然晾干后, 得到预处理棉布。

Mg(OH)₂ 纳米片的制备: 将 0.5 g MgO 加入到装有 200 mL 蒸馏水的烧杯中, 并置于 94 °C 的水浴锅中, 磁力搅拌 2 h 形成均匀的混合物, 降至室温, 自然冷却沉淀、抽滤, 得到白色沉淀物(无需干燥), 室温下备用。

PDA 纳米片的制备: 在 500 mL 烧杯中加入蒸馏水 300 mL、磷酸二氢钠 0.0864 g、磷酸氢二钠 2.028 g, 配成 300 mL 磷酸盐缓冲液(PBS 溶液)。首先, 将 0.25 g 盐酸多巴胺(DA)加到装有 100 mL PBS 溶液的烧杯中, 由于 DA 在碱性条件下易形成聚多巴胺(PDA), 将 DA 在 PBS 溶液中搅拌至分散均匀形成 PDA/PBS 溶液, 放置 5 min, 备用; 以 Mg(OH)₂ 纳米片为模板, 将经抽滤后得到的白色沉淀物 Mg(OH)₂ 纳米片加到装有 100 mL PBS 溶液的烧杯中, 搅拌均匀形成 Mg(OH)₂/PBS 溶液; 在 700~800 r/min 搅拌下, 将 PDA/PBS 溶液倒入 Mg(OH)₂/PBS 溶液中, 待搅拌均匀后, 将转速调至 360 r/min, 在黑暗环境下搅拌 2 d [通过液相沉积法使 PDA 沉积到 Mg(OH)₂ 纳米片表面, 形成包裹着 Mg(OH)₂ 纳米片的 PDA 覆盖层]; 最后, 将反应液在 10000 r/min 下离心处理 10 min, 除去悬浮液, 向 100 mL 烧杯中加入 90 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液对沉淀物进行搅拌酸洗 1 h, 之后用离心机在 10000 r/min 下离心处理 10 min, 除去悬浮液, 以上步骤重复 3 次 [以彻底洗去 Mg(OH)₂ 纳米片模板], 并用蒸馏水离心清洗产物数次直至悬浮液清澈, 倒掉悬浮液, 将附在管壁上的产物同离心管放置备用(无需干燥), 得到具有片状结构的 PDA 纳米片。

PDA 纳米片复合滤膜的制备: 以疏水棉布作为基底, PDA 纳米片为覆盖层制备 PDA 纳米片复合滤膜。首先, 在烧杯中加入蒸馏水 100 mL、磷酸二氢钠 0.0288 g、磷酸氢二钠 0.676 g 制成 100 mL PBS 溶液。然后, 将得到的 PDA 纳米片在搅拌下加入到 PBS 溶液中, 将 1 块预处理棉布完全浸泡在溶液中, 黑暗环境下搅拌 2 d 后, 取出棉布用蒸馏水清洗数次, 即得 PDA 纳米片复合滤膜(简称复合滤膜)。

其他基底预处理: 将尼龙膜、疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜分别放入培养皿中, 加入 20 mL 无水乙醇超声分散 1 min, 之后用 20 mL 蒸馏水超声分散 1 min, 室温下自然晾干后, 得到预处理基底。

不同基底 PDA 纳米片复合滤膜制备: 通过真空抽滤装置(由过滤杯、铝合金夹、砂芯过滤器、集液瓶和滑片式旋转真空泵组成)制备 PDA 纳米片复合滤膜, 在工作压力为 0.09 MPa 下, 将基底(尼龙膜、疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜)依次放到砂芯过滤器(滤芯尺寸为直径 50 mm)上, 将少量蒸馏水倒入黏附 PDA 纳米片的离心管内后倾斜摇晃, 将滤液倒入过滤杯中, 打开

真空泵, 待蒸馏水抽滤完后, 关闭真空泵, 由于 PDA 纳米片在溶液中充分搅拌至均匀状态, 在抽滤作用下 PDA 纳米片能均匀覆盖在基底上, 用镊子取下滤膜放入装有 20 mL 蒸馏水的培养皿中 1 min (为使 PDA 纳米片完全黏附在基底上, 不脱落)最后用镊子将滤膜取出, 即得到不同基底 PDA 纳米片复合滤膜。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

通过各种技术系统地表征 Mg(OH)₂ 纳米片、PDA 纳米片、PDA 纳米片复合滤膜、原始棉布(无需干燥)。表征前, 将复合滤膜在 -59.4 °C 冷冻干燥箱内进行 24 h 冷冻干燥。

通过傅里叶变换红外光谱仪表征原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜上的特征官能团; 采用 XPS 测试原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜的表面化学组成; 利用 XRD 测试原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜表面元素组成; 通过 SEM 观察 Mg(OH)₂ 纳米片、PDA 纳米片和 PDA 纳米片复合滤膜的形貌; 通过 TEM 观察 Mg(OH)₂ 纳米片和 PDA 纳米片的形貌; 采用 BET 测试计算纳米片比表面积; 采用接触角测量仪在室温下测量复合滤膜与水 and 油的接触角; 所有滤液用 CCl₄ 萃取, 用超声油分析仪测定油浓度; 通过生物显微镜观测乳化油分离前后乳液状态。

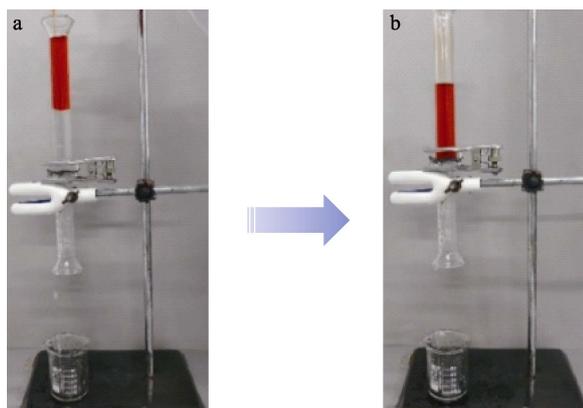
1.3.2 性能测试

油水分离性能测试: 在自重作用下, 用自重分离装置对复合滤膜进行油水混合物和水包油乳液(简称乳化油)分离实验, 实验分离装置由一个常规玻璃过滤套组成(图 2)。在工作压力为 0.09 MPa 下, 通过真空抽滤装置(由过滤杯、铝合金夹、砂芯过滤器、集液瓶和滑片式旋转真空泵组成)对其他基底(尼龙膜、疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜)制备成的滤膜进行油水混合物和乳化油分离实验。油水混合物的配制: 将 25 g 油(环己烷、葵花籽油、润滑油、真空泵油, 下同)和 25 g 水按质量比 1:1 混合, 其中油相用苏丹红染色。乳化油的配制: 将 0.3 g 油和 0.03 g 表面活性剂 CTAB 加入到 150 mL 蒸馏水中, 以 2000 r/min 搅拌 2 h 后得到不同类型的乳化油, 并计算了乳化油在 1 min 内的体积渗透通量。通过公式(1)和(2)计算乳液分离膜的通量。

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$R / \% = \left(1 - \frac{m_1}{m_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

式中: J 为水通量, L/(m²·h); V 为过滤后乳液的体积, L; A 为有效分离面积, m²; Δt 为分离时间, h; R 为分离效率, %; m_0 、 m_1 分别为油水分离前、后油的质量, g。



a—分离前; b—分离后

图 2 PDA 纳米片复合滤膜油水混合物分离装置照片
Fig. 2 Photos of oil-water mixture separation device with PDA nanosheet composite membrane

重复使用性能: 将 PDA 纳米片复合滤膜放置于自重分离装置中, 分离预先配制好的乳化油, 每隔 5 min 测量 1 次渗透通量, 循环使用 10 次。PDA 纳米片复合滤膜油水混合物分离循环性能操作方法与乳化油分离相同。

耐盐性能测试: 将 PDA 纳米片复合滤膜浸泡在浓度为 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中, 室温下放置 8、16、24 和 48 h。然后用蒸馏水清洗 PDA 纳米片复合滤膜, 通过测定乳化油和油水混合物分离的渗透通量和分离效率来评价其耐盐性。

机械性能测试: 通过万能试验机对 PDA 纳米片复合滤膜和原始棉布进行拉伸性能测试。

抗污性能测试: 首先, 将 PDA 纳米片复合滤膜

在自重作用下用蒸馏水过滤 30 min, 以获得稳定的水通量 (J_{w1}); 然后, 以牛血清白蛋白 (BSA) 溶液 (质量浓度为 50 mg/L, pH=7.5) 为料液, 在重力作用下过滤 2 h, 记录复合滤膜对 BSA 溶液的过滤通量 (J_p); 最后, 用复合滤膜在自重作用下过滤蒸馏水, 记录过滤通量 (J_{w2})。通过公式 (3)~(6) 计算通量恢复率 (FRR)、通量下降率 (DRt)、可逆通量下降率 (DRr) 和不可逆通量下降率 (DRir)^[21-22]。

$$FRR / \% = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3)$$

$$DRt / \% = \frac{(J_{w1} - J_p)}{J_{w1}} \times 100 \quad (4)$$

$$DRr / \% = \frac{(J_{w2} - J_p)}{J_{w1}} \times 100 \quad (5)$$

$$DRir / \% = \frac{(J_{w1} - J_{w2})}{J_{w1}} \times 100 \quad (6)$$

式中: J_{w1} 为 PDA 纳米片复合滤膜的初始纯水通量, L/(m²·h); J_p 为 PDA 纳米片复合滤膜对 BSA 溶液的过滤通量, L/(m²·h); J_{w2} 为 PDA 纳米片复合滤膜对 BSA 溶液的过滤后纯水通量, L/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

2.1.1 SEM 分析

Mg(OH)₂ 纳米片、PDA 纳米片和复合滤膜的 SEM 图如图 3 所示。

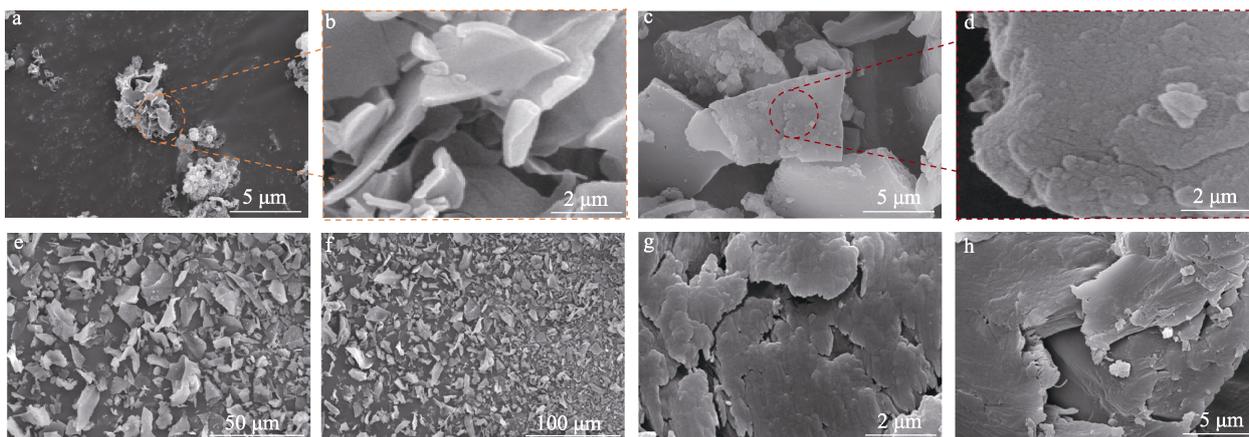


图 3 Mg(OH)₂ 纳米片 (a, b)、PDA 纳米片 (c~f) 和复合滤膜 (g, h) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Mg(OH)₂ nanosheets (a, b), PDA nanosheets (c~f) and composite filter membrane (g, h)

如图 3a、b 所示, Mg(OH)₂ 纳米片之间纵横交错, 相互连接, 形成簇状结构。由图 3c、d 可见, PDA 纳米片的形貌与 Mg(OH)₂ 纳米片相比没有太大变化, 具有亲水性的 PDA 以 Mg(OH)₂ 纳米片为模板, 在其表面上堆叠生长, PDA 纳米片片层更厚,

尺寸更大, 它们之间的空隙变得更加致密, 形成了相对粗糙的表面, 从而提高了 PDA 纳米片的表面粗糙度, 该形貌更有利于乳化油的分离, 表面粗糙度是实现破乳的关键。经盐酸溶液酸洗掉模板 Mg(OH)₂ 纳米片后, PDA 纳米片会产生更加膨胀的内部孔隙,

从而大大提高了材料的渗透通量。相比于 $Mg(OH)_2$ 纳米片, PDA 纳米片得到随机分布、交错结构的连通孔, 它们之间形成了更大的膨胀孔隙, 同时扩大了 PDA 纳米片间的空隙。此外, 经 BET 测试后得到 PDA 纳米片的比表面积为 $120.1524 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于 PDA 的强黏附性和亲水性, 可达到提高纳米片表面润湿的效果。由图 3e、f 还发现, PDA 纳米片具有不同的尺寸, 直径从几十纳米到几百纳米不等^[23]。由图 3g 可看到, 复合滤膜中 PDA 纳米片呈类鱼鳞状的层次结构覆盖在基底上, 纳米片之间的裂隙较为明显。此外, 由图 3h 可见纳米片之间呈相互交错排列。

2.1.2 TEM 分析

$Mg(OH)_2$ 纳米片和 PDA 纳米片的 TEM 如图 4 所示。

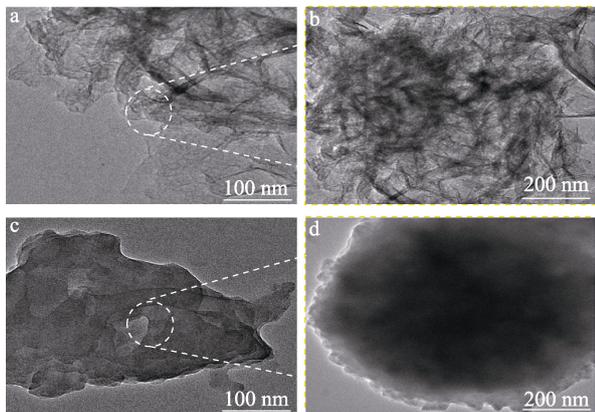


图 4 $Mg(OH)_2$ 纳米片 (a、b) 和 PDA 纳米片 (c、d) TEM 图
Fig. 4 TEM images of $Mg(OH)_2$ nanosheets (a, b) and PDA nanosheets (c, d)

如图 4a、b 所示, $Mg(OH)_2$ 纳米片堆积明显, 获得交错结构和相互连接的孔隙, 孔隙较大。从图 4c、d 可以看出, PDA 纳米片显示出了较厚的形貌, 出现了一些团聚孔, 同时形成了相对粗糙的表面。PDA 纳米片比 $Mg(OH)_2$ 纳米片更厚, 孔隙更少, 这种结构更有利于破乳, 这与 SEM 图 (图 3) 结构一致。

2.2 结构表征

2.2.1 FTIR 分析

原始棉布、 $Mg(OH)_2$ 、盐酸多巴胺和 PDA 纳米片复合滤膜的 FTIR 谱图如图 5 所示。

如图 5 所示, 在 $3100\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 附近的宽吸收带归因于酚羟基 $O-H$ 的伸缩振动, 2906 cm^{-1} 处为脂肪族 $-CH_3$ 的对称吸收峰; 1629 和 1435 cm^{-1} 处分别为 $-OH$ 的特征峰和 $C-O$ 键的伸缩振动峰; 1060 cm^{-1} 处为脂肪酸酯中 $C-O-C$ 键的对称拉伸吸收峰。此外, 最终样品未发现任何与 $Mg(OH)_2$ 相

似的特征峰, 证明酸洗可有效消除模板剂干扰。值得注意的是, 1500 cm^{-1} 附近归属于 PDA 的 $C=N$ 键的吸收峰强度略微增大, 说明 PDA 已成功附着于基底表面^[24], 生成了一层亲水聚合物薄层, 增强了材料的亲水性能。

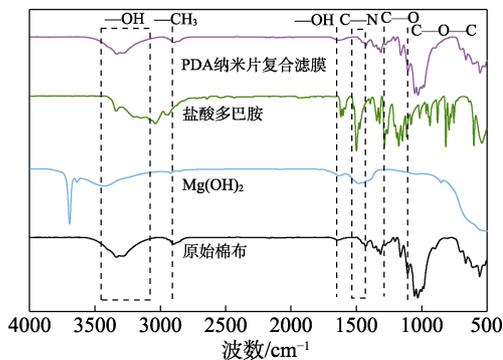


图 5 原始棉布、 $Mg(OH)_2$ 、盐酸多巴胺和 PDA 纳米片复合滤膜的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of raw cotton cloth, $Mg(OH)_2$, dopamine hydrochloride and PDA nanosheet composite filter membrane

2.2.2 XRD 分析

原始棉布、 $Mg(OH)_2$ 、盐酸多巴胺和 PDA 纳米片复合滤膜的 XRD 谱图如图 6 所示。

如图 6 所示, 原始棉布在 $2\theta=14.81^\circ$ 、 16.39° 、 22.67° 和 34.49° 处存在明显的特征峰。原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜的 XRD 特征峰基本相同, 说明 PDA 的包覆对原始棉布的晶相影响很小。在 $2\theta=34.47^\circ$ 处特征峰存在轻微的偏移, 这可能是盐酸多巴胺通过离子交换反应取代了原始棉布中的阳离子所致^[25]。在 $2\theta=38.08^\circ$ 处特征峰为 $Mg(OH)_2$ 的主要衍射峰, 而 PDA 纳米片复合滤膜在此处无特征峰, 说明酸洗后彻底除去了 $Mg(OH)_2$ 模板剂, 说明酸洗过程可有效消除模板剂的干扰, 同时保留 PDA 纳米片形态。

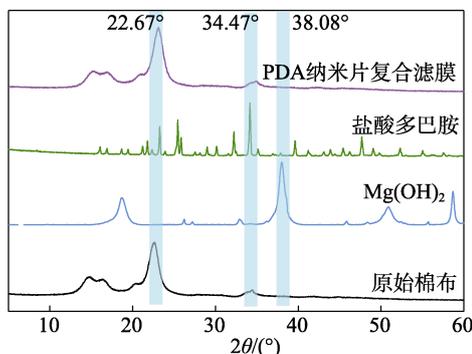


图 6 原始棉布、 $Mg(OH)_2$ 、盐酸多巴胺和 PDA 纳米片复合滤膜的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of raw cotton cloth, $Mg(OH)_2$, dopamine hydrochloride and PDA nanosheet composite filter membrane

2.2.3 XPS 分析

原始棉布、Mg(OH)₂、盐酸多巴胺和 PDA 纳米片复合滤膜的 XPS 谱图如图 7 所示。

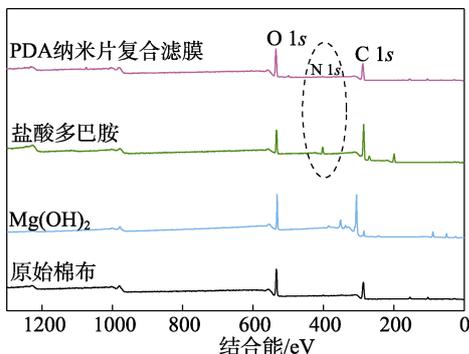


图 7 原始棉布、Mg(OH)₂、盐酸多巴胺和 PDA 纳米片复合滤膜的 XPS 谱图
Fig. 7 XPS spectra of raw cotton cloth, Mg(OH)₂, dopamine hydrochloride and PDA nanosheet composite filter membrane

如图 7 所示, 复合滤膜的 XPS 谱图中出现碳、氧、氮原子的特征峰, 新出现的氮原子特征峰说明多巴胺已成功附着于材料表面。此外, 与原始棉布相比, 其碳原子特征峰强度得到提升, 表明原始棉布中的金属离子与多巴胺发生了离子交换反应^[26], 这也佐证了 XRD 表征结果。

PDA 纳米片复合滤膜表面的碳、氧特征峰如图 8 所示。

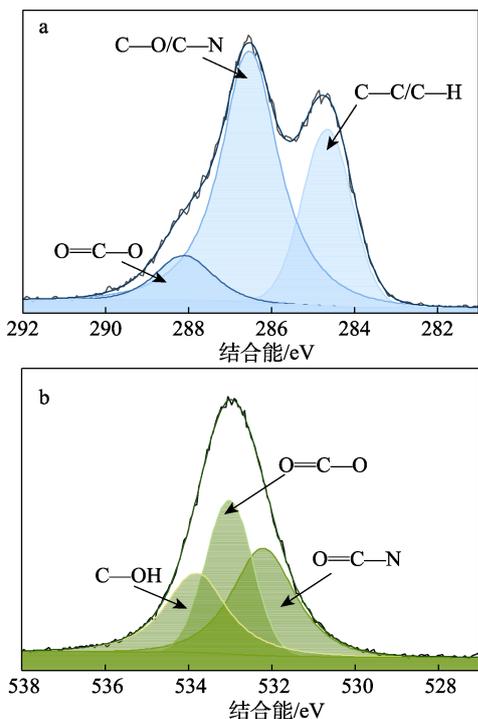


图 8 PDA 纳米片复合滤膜的 C 1s (a)、O 1s (b) 核心级 XPS 谱图
Fig. 8 C 1s (a) and O 1s (b) core-level XPS spectra of PDA nanosheet composite filter membrane

如图 8 所示, C 1s 核心级扫描谱分解为 3 个峰, 在结合能 288.15、286.55 和 284.65 eV 处分别对应 O=C—O 键、C—O/C—N 键和 C—C/C—H 键; O 1s 核心级扫描谱分解为 3 个峰, 在结合能 533.85、532.91 和 532.23 eV 处分别对应 C—OH 键、O=C—O 键和 O=C—N 键^[27], 由此证明 PDA 纳米片已成功附着于基底表面。

2.3 表面润湿性

图 9a~c 分别为原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜的水接触角 (WCA) 和水下油接触角 (UOCA)。

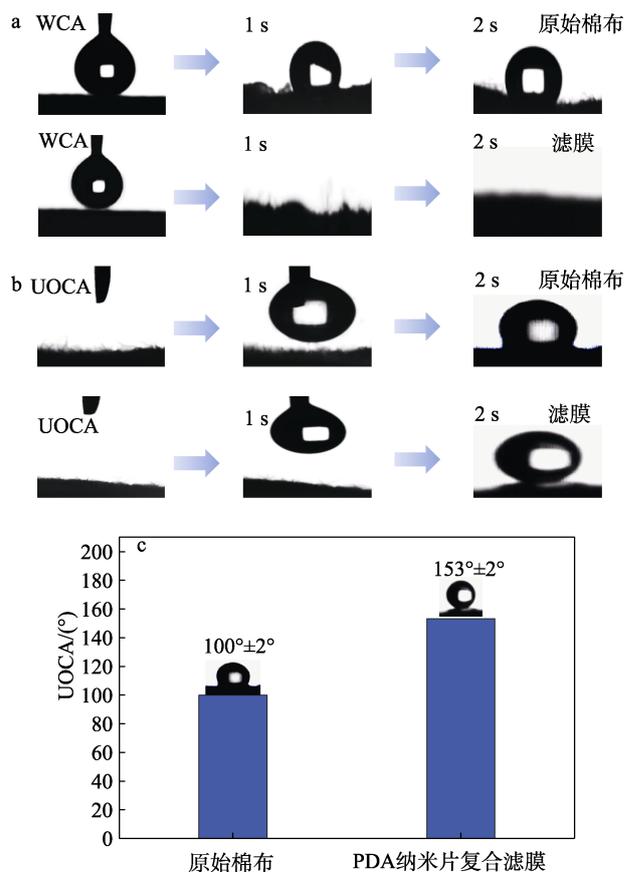


图 9 原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜的 WCA (a)、原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜的 UOCA (b、c)
Fig. 9 WCA of raw cotton cloth and PDA nanosheet composite filter membrane (a), UOCA of raw cotton cloth and PDA nanosheet composite filter membrane (b, c)

由图 9a 可知, 原始棉布的 WCA 约为 93°, 静置后水滴仍保持初始形状, 表明原始棉布本身具有疏水性。经过 PDA 纳米片覆盖后得到的 PDA 纳米片复合滤膜具有极好的亲水性能, 静置后水接触角为 0°, 水滴完全渗透过复合滤膜, 这是因为 PDA 纳米片和原始棉布之间形成了亲水覆盖层; 此外, 从 PDA 纳米片复合滤膜的 SEM 和 TEM 结果可知, 复合滤膜的表面粗糙度增大, 其表面润湿性得到了提高。由图 9b、c 可以看出, 原始棉布的 UOCA 为

100°±2°，这是由于原始棉布本身疏水，亲水性低，而 PDA 纳米片复合滤膜表面油滴呈球形，其 UOCA 为 153°±2°，制备的 PDA 纳米片复合滤膜表现出空气中超亲水，水下超疏油，这表明引入亲水性 PDA 纳米片提高了复合滤膜表面的亲水性，促使其表面形成致密的水合层，从而有效地防止油滴黏附在复合滤膜表面。与原始棉布相比，PDA 纳米片复合滤膜的亲水性和水下疏油性得到了明显的提升。

2.4 油水分离性能

2.4.1 油水混合物分离

按 1.3.2 节，在自重作用下进行油水混合物分离实验，PDA 纳米片复合滤膜对油水混合物分离的照片如图 2 所示。PDA 纳米片覆盖到不同基底（尼龙膜、疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜）上对不同油水混合物的渗透通量和分离效率的结果如图 10 所示。如图 2 所示，油相被截留在复合滤膜表面，水相快速地通过复合滤膜，原因在于亲水层 PDA 纳米片的覆盖增加了复合滤膜表面的粗糙度和水合能力，复合滤膜与油水混合物接触的瞬间形成水合层，从而能有效分离油水混合物。如图 10a 所示，PDA 纳米片复合滤膜对不同油水混合物渗透通量和分离效率不同，复合滤膜对环己烷/水的渗透通量最高，其膜通量为 2866.24 L/(m²·h)，分离效率为 99.5%。

如图 10b~d 所示，不同基底对不同油水混合物的渗透通量和分离效率不同，由于尼龙膜本身亲水，相比于疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜，以尼龙膜为基底的滤膜对油水混合物的渗透通量较高，尼龙膜对环己烷/水的渗透通量为 1546.50 L/(m²·h)，PES 膜和 PVDF 膜对环己烷/水的渗透通量分别是 1359.24 和 1038.30 L/(m²·h)，3 种不同基底对油水混合物的分离效率均在 98% 以上。可以看到，PDA 纳米片可覆盖在不同基底上，使膜表面具有亲水性能，提高了膜表面对水的亲合力，同时致密的纳米片增加了膜表面的粗糙程度，使滤膜能够进行油水混合物分离。比较不同基底合成的滤膜对不同油水混合物的分离情况，PDA 纳米片复合滤膜对油水混合物的渗透通量最高。因为油黏度、颗粒粒径以及表面基因和相对分子质量差距很大，导致相同膜材料对于不同油水混合物渗透通量和分离效率有所差别，使用性能产生较大差别。相比其他基底，棉布表面光滑度欠缺，因此棉布表面与 PDA 纳米片嵌合度高，本质还是由于表面亲水性和粗糙度的提高，使得表面覆盖接枝过程加速进行，在膜内部形成了连通性良好的孔结构，使得过滤性能大幅度提升。与原始棉布相比，PDA 纳米片复合滤膜的渗透通量得到了提高，证明经过 PDA 纳米片亲水改性后，PDA 纳米片复合滤膜油水混合物分离性能大幅度提高。因此，PDA

纳米片复合滤膜能高效分离油水混合物。

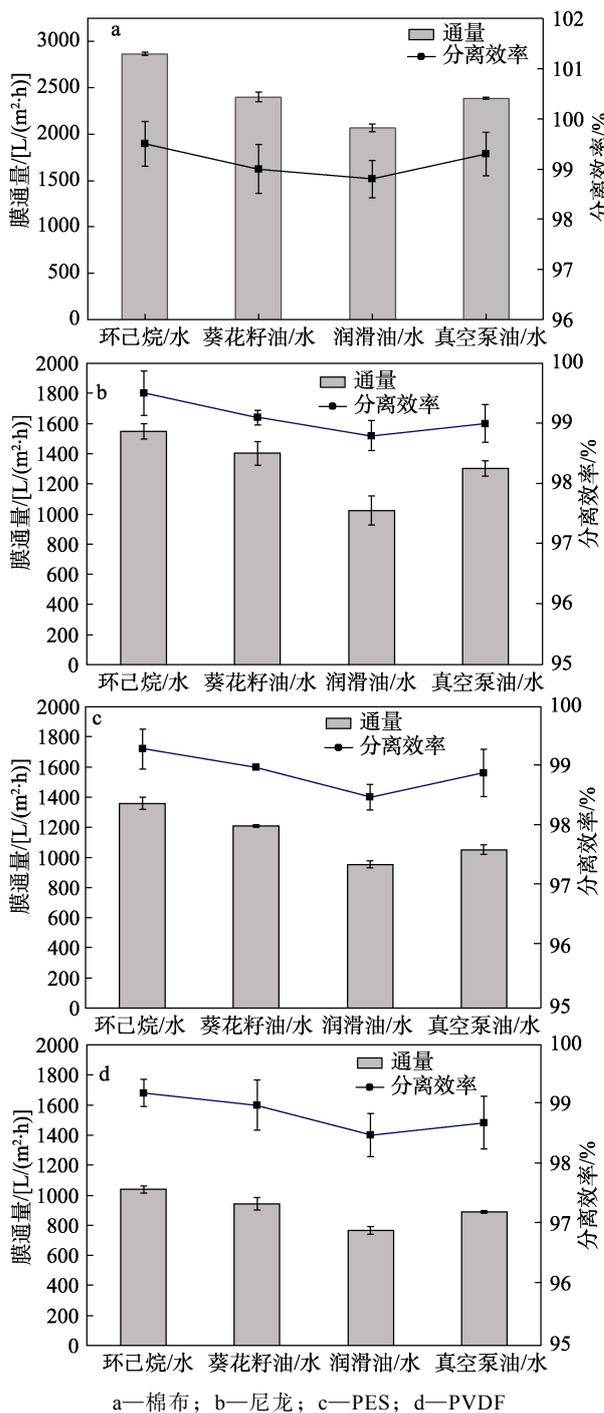


图 10 不同基底 PDA 纳米片复合滤膜分离不同类型的油水混合物的通量和分离效率

Fig. 10 Flux and separation efficiency of PDA nanosheet composite membrane with different substrates for separating different types of oil-water mixtures

2.4.2 乳化油分离

采用生物显微镜观察乳液分离前后的微观图像，如图 11a~c 所示。可以看到，分离前乳化油中含有大量的油滴（图 11a），而经过 PDA 纳米片复合滤膜过滤后（图 11b）的滤液中未发现油滴（图 11c），证明 PDA 纳米片复合滤膜能有效分离乳化油。这是

因为, 原始棉布被亲水性 PDA 纳米片滤层覆盖后, 不仅提高了 PDA 纳米片复合滤膜的表面粗糙度, 而且提高了复合滤膜的亲水性, 使其具有超亲水性和水下超疏油性, 这是破乳的关键。由图 11d 可知, PDA 纳米片复合滤膜在自重作用下分离不同类型的乳化油, 膜通量在 $214.65\sim 1015.13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 之间, 分离效率 $>98\%$ 。图 11e~g 分别是 PDA 纳米片覆盖到不同基底(尼龙膜、疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜)上对不同乳化油的渗透通量和分离效率。可以看出, PDA 纳米片覆盖在不同基底上, 不仅提高了膜表面的亲水性能, 同时引入 PDA 纳米片大大提高了膜表面的粗糙程度, 使复合滤膜能分离乳化油, 其对乳化油的分离效率均在 98% 以上。比较不同基底制备的滤膜对不同乳化油的分离情况可以看到, 复合滤膜对乳化油的渗透通量最高, 达到 $1015.13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

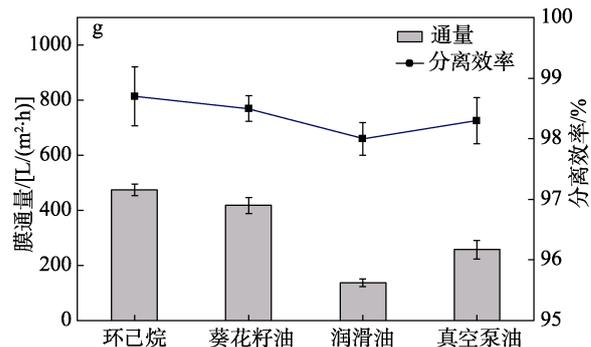
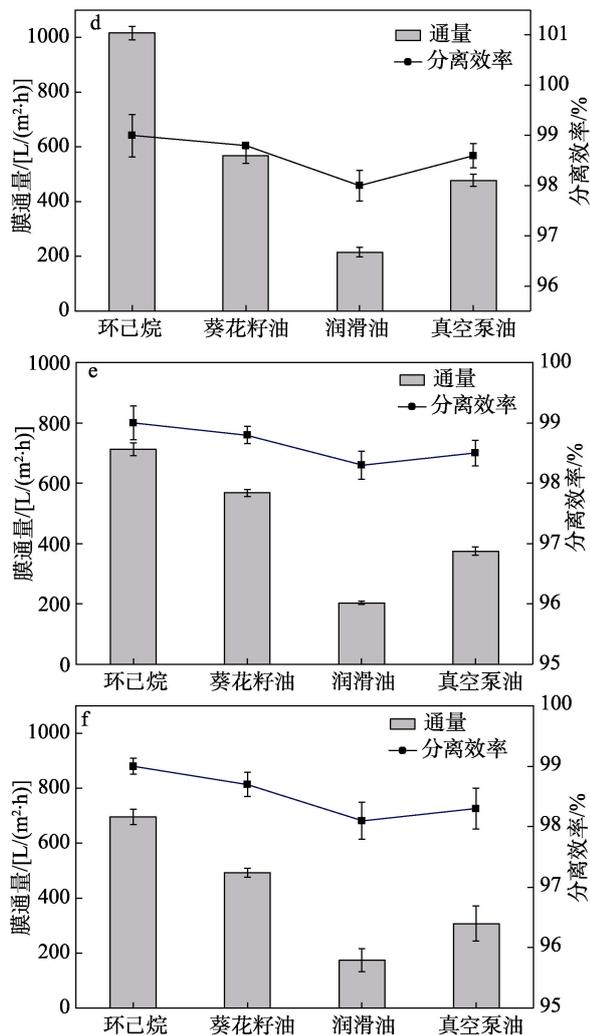
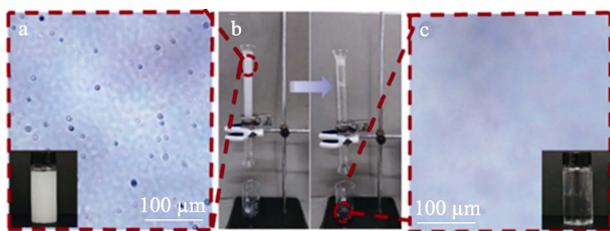


图 11 PDA 纳米片复合滤膜分离前 (a) 后 (c) 水包油乳化液的生物显微镜照片、PDA 纳米片复合滤膜水包油乳化液分离照片 (b)、不同基底制备的 PDA 纳米片复合滤膜分离不同类型的乳化油的通量和分离效率 (d—棉布; e—尼龙; f—PES; g—PVDF)

Fig. 11 Biological microscope images of oil-in-water emulsion before (a) and after (c) separation of PDA nanosheet composite membrane, photo of oil-in-water emulsion separation by PDA nanosheet composite membrane (b), flux and separation efficiency of PDA nanosheet composite membrane prepared on different substrates for separating different types of emulsified oil (d—cotton cloth; e—nylon; f—PES; g—PVDF)

2.5 稳定性和循环使用性

将 PDA 纳米片复合滤膜在不同 pH 中浸泡 24 h 和在 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 8、16、24 和 48 h 后, 乳化油分离和油水混合物分离 (以环己烷为油相) 的膜通量如图 12 所示。可以看出, PDA 纳米片复合滤膜在不同 pH 中浸泡 24 h 后对水包油型乳液的渗透通量能保持在 $597.13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上; PDA 纳米片复合滤膜在 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡不同时间后对水包油型乳液的渗透通量能保持在 $445.80\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上。表明 PDA 纳米片复合滤膜尽管在 1 mol/L NaCl 溶液中和不同 pH 中浸泡, 它对水包油型乳液仍具有显著的分性能, 证明 PDA 纳米片复合滤膜具有优异的稳定性^[28-29]。

PDA 纳米片复合滤膜对不同水包油 [包括环己烷 (a)、葵花籽油 (b)、真空泵油 (c)] 乳液的循环使用性能 (每次膜分离乳液后用蒸馏水冲洗后再用), 结果如图 13 所示。可以看出, 随着复合滤膜使用次数的增加, 复合滤膜的膜通量和分离效率均有所下降, 原因是油粒堵住了复合滤膜的部分孔道, 导致复合滤膜的渗透通量下降。重复使用 10 次后, PDA 纳米片复合滤膜对乳化油的渗透通量为 $798.11\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (环己烷油相), 分离效率达 98.1% , 与最初的分离效率和渗透通量相差不大, 表明 PDA 纳米片复合滤膜可用于含油废水的处理。

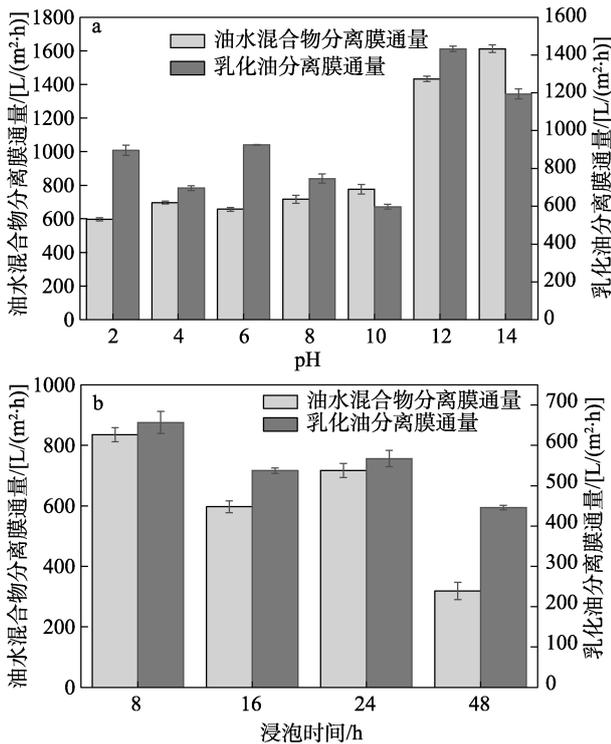


图 12 PDA 纳米片复合滤膜在不同 pH 中浸泡 24 h 后对油水混合物和乳化油的膜通量 (a)、PDA 纳米片复合滤膜在 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡不同时间对油水混合物和乳化油的膜通量 (b)
Fig. 12 Membrane flux of oil-water mixture and emulsified oil by PDA nanosheet composite membrane immersed in different pH for 24 h (a), and that of oil-water mixture and emulsified oil by PDA nanosheet composite membrane immersed in 1 mol/L NaCl solution for different time (b)

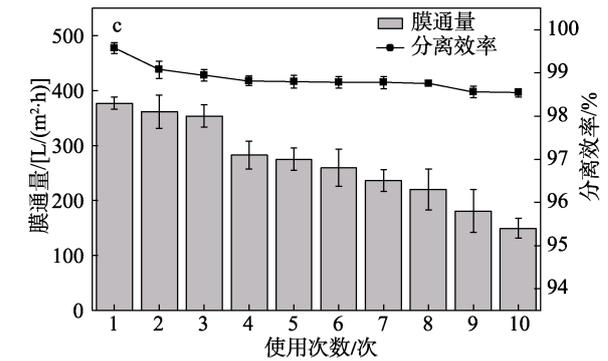
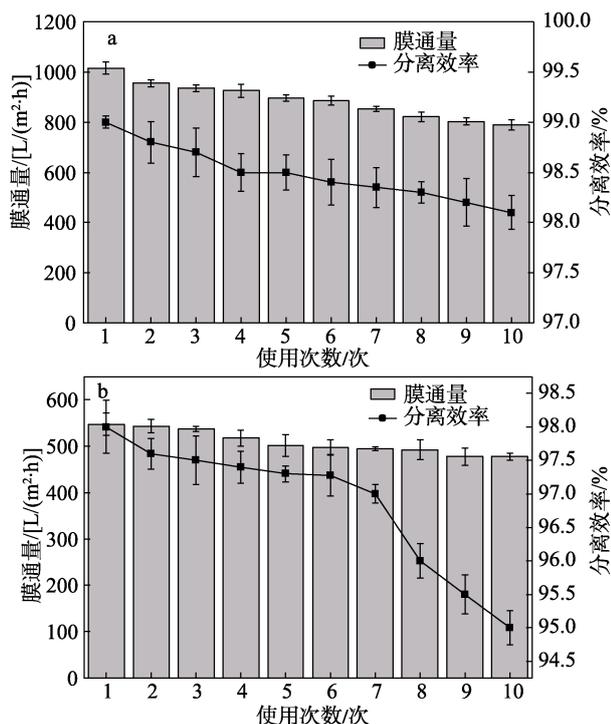


图 13 PDA 纳米片复合滤膜对不同水包油乳液循环使用性能
Fig. 13 Recycling performance of PDA nanosheet composite filter membrane for different oil-in-water emulsion

2.6 机械性能

油水分离膜的机械性能对于其实际应用具有重要作用。PDA 纳米片复合滤膜和原始棉布在应力-应变过程中的拉伸性能测试结果如图 14 所示。

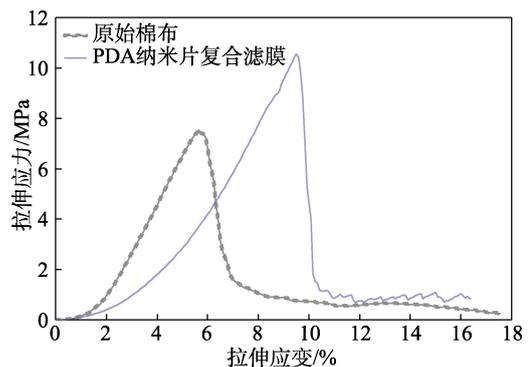


图 14 原始棉布和 PDA 纳米片复合滤膜的拉伸性能
Fig. 14 Tensile properties of raw cotton cloth and PDA nanosheet composite filter membrane

由图 14 可看到, 与原始棉布相比, PDA 纳米片大幅度提高了复合滤膜的力学性能, 证明了 PDA 纳米片完全覆盖在原始棉布表面且改善了其拉伸性能。更重要的是, 通过覆盖 PDA 纳米片层可有效地提高材料的力学性能^[30-31]。

2.7 抗污染性能

室温下, 首先用蒸馏水对膜进行自重过滤, 直至获得稳定的水通量, 30 min 后获得通量 J_{w1} 为 55 L/(m²·h)。随后, 将 BSA 溶液作为进料液, 继续过滤 2 h, 获得通量 J_p 为 50 L/(m²·h)。最后, 用蒸馏水继续进行过滤, 30 min 后通量 J_{w2} 为 45 L/(m²·h), 对应的 FRR 为 0.82、DRt 为 0.09、DRir 为 0.18。一般来说, FRR 越高, DRir 和 DRt 越低^[32], 表明膜具有较好的耐污染性。

如图 15a~c 所示, 经苏丹红染色后的油滴用注射器在水下将油喷到复合滤膜上, 油滴均未黏附到

膜表面, 而是滚动到水底, 经过喷射后的复合滤膜仍然保持原始膜表面。结果表明, PDA 纳米片复合滤膜具有一定的抗污染性能, 能够防止表面油滴污染^[33]。同时发现, 将 PDA 纳米片覆盖到其他基底上同样也有一定的抗污染性能。



图 15 PDA 纳米片复合滤膜抗污染性能测试过程照片
Fig. 15 Photos of anti-fouling performance test of PDA nanosheet composite filter membrane

2.8 有机染料过滤分离性能

图 16a~c 为 PDA 纳米片复合滤膜对有机染料的分离过程。亚甲基蓝 (MB) 溶液经过 PDA 纳米片复合滤膜过滤后, 溶液颜色发生明显变化, 表明大量的 MB 被 PDA 纳米片复合滤膜截留下来。图 16d 为室温下 MB 溶液经 PDA 纳米片复合滤膜过滤前后的紫外-可见吸收光谱。MB 溶液在 495 和 660 nm 波长处出现了特征峰, 可归因于阴离子染料与氨基之间的静电吸引作用以及螯合作用^[34]。此外, PDA 纳米片复合滤膜表面创造的纳米尺度膜孔结构也可以促进对有机染料的截留, 防止膜本身被污染。过滤实验只在重力作用下进行。

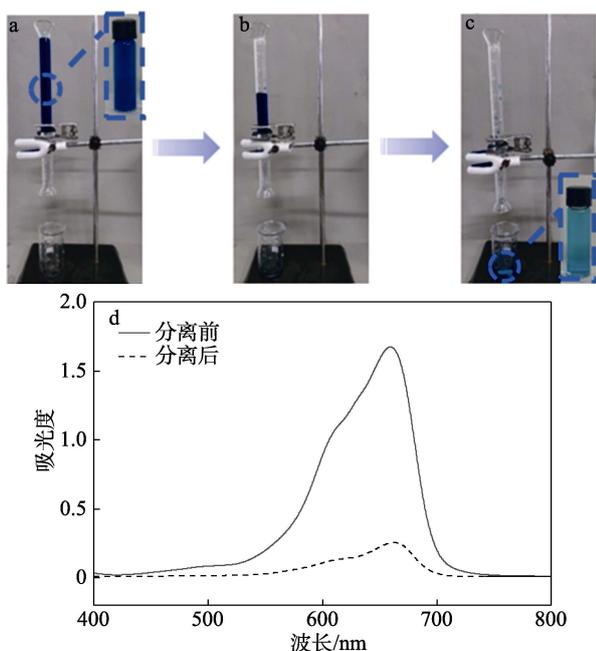


图 16 MB 溶液经复合滤膜过滤前后照片 (a~c) 和 UV-Vis 吸收光谱 (d)

Fig. 16 Photos of MB solution before and after composite membrane filtration (a~c), as well as UV-Vis adsorption spectra (d)

3 结论

受鱼鳞启发, 以疏水棉布为基底、PDA 为原料、 $Mg(OH)_2$ 为模板剂, 采用一步水热法制备了超亲水、水下超疏油的 PDA 纳米片复合滤膜, 提高了膜表面的润湿性和粗糙度, 不仅避免了复合滤膜在水处理过程中被油污染, 而且具有质量轻、易修饰等功能, 是一种具有抗污性能和染料去除功能的新型油水分离材料。相比于疏水棉布, PDA 纳米片复合滤膜在自重作用下可进行乳液分离, 节约了能源。复合滤膜的油水混合物渗透通量达到 $2866.24 L/(m^2 \cdot h)$, 乳化油渗透通量为 $1015.13 L/(m^2 \cdot h)$, 复合滤膜具有良好的循环使用性能, 重复使用 10 次后其对乳化油的渗透通量为 $798.11 L/(m^2 \cdot h)$ (均以环己烷为油相), 分离效率达 98.1%。此外, 制备的 PDA 纳米片具有基底普适性, 可以覆盖到不同基底 (尼龙膜、疏水 PES 膜和疏水 PVDF 膜) 上, 同时滤膜对乳化油和油水混合物分离效率均在 98% 以上, 对含油污水的处理等具有良好的实际应用价值。

参考文献:

- [1] XFA B, ZYAB C, RLA B, *et al.* Polydopamine intimate contacted two-dimensional/two-dimensional ultrathin nylon basement membrane supported RGO/PDA/MXene composite material for oil-water separation and dye removal[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116945.
- [2] LI L X, HU T, LI A, *et al.* Electrically conductive carbon aerogels with high salt-resistance for efficient solar-driven interfacial evaporation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(28): 32143-32153.
- [3] ZHANG L, LIN Y, WANG S, *et al.* Engineering of ultrafine polydopamine nanoparticles *in-situ* assembling on polyketone substrate for highly-efficient oil-water emulsions separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 613: 118501.
- [4] GAO J K, CAI M M, NIE Z G, *et al.* Superwetting PVDF membrane prepared by *in situ* extraction of metal ions for highly efficient oil/water mixture and emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119174.
- [5] CHEN Y, LIU H, XIA M S, *et al.* Green multifunctional PVA composite hydrogel-membrane for the efficient purification of emulsified oil wastewater containing Pb^{2+} ions[J]. Science of the Total Environment, 2023, 856: 159271.
- [6] LI L X, CHEN K, ZHANG J P. Superelastic clay/silicone composite sponges and their applications for oil/water separation and solar interfacial evaporation[J]. Langmuir, 2022, 38(5): 1853-1859.
- [7] WANG Z X, JI S Q, ZHANG J, *et al.* Dual functional membrane with multiple hierarchical structures (MHS) for simultaneous and high-efficiency removal of dye and nano-sized oil droplets in water under high flux[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 317-327.
- [8] LIANG Y J, YANG E, KIM M, *et al.* Lotus leaf-like SiO_2 nanofiber coating on polyvinylidene fluoride nanofiber membrane for water-in-oil emulsion separation and antifouling enhancement[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139710.
- [9] HE L, LEI W W, LIU D. One-step facile fabrication of mechanical strong porous boron nitride nanosheets-polymer electrospun nanofibrous membranes for repeatable emulsified oil/water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118446.
- [10] WANG F, ZHANG Z, SHAKIR I, *et al.* 2D polymer nanosheets for

- membrane separation[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(8): 2103814.
- [11] HE H, ZHANG T C, LI Z, *et al.* Superhydrophilic fish-scale-like Cu_2O_4 nanosheets wrapped copper mesh with underwater super oil-repellent properties for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127133.
- [12] WANG Z X, JI S Q, HE F, *et al.* One-step transformation of highly hydrophobic membranes into superhydrophilic and underwater superoleophobic ones for high-efficiency separation of oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3391-3396.
- [13] LING X L, TAO H, YAN F Y, *et al.* Strong, compressible, bendable and stretchable silicone sponges by solvent-controlled hydrolysis and polycondensation of silanes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 554-562.
- [14] ATINAFU D G, DONG W, WANG C, *et al.* Synthesis of porous carbon from cotton using an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ template for form-stabilized phase change materials with high encapsulation capacity, transition enthalpy and reliability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 8969-8977.
- [15] WANG J, ZHANG J W, PEI X Y, *et al.* Rapid dipping preparation of robust $\text{Zn}(\text{OH})_2$ @STA nanosheet coating on cotton fabric for multifunctional high efficient oil-water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 598: 124868.
- [16] ALWAN R A, ZHUMAN B, KUMAR M, *et al.* Mussel-inspired polydopamine functionalized with ionic liquid as a novel, eco-efficient adsorbent for the selective removal of anionic pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140498.
- [17] SUN F, LI T T, ZHANG X, *et al.* *In situ* growth polydopamine decorated polypropylene melt-blown membrane for highly efficient oil/water separation[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126873.
- [18] ZHANG H, SHEN Y, LI M, *et al.* Egg shell powders-coated membrane for surfactant-stabilized crude oil-in-water emulsions efficient separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10880-10887.
- [19] LIU Y, COPPENS M O. Cell membrane-inspired graphene nanomesh membrane for fast separation of oil-in-water emulsions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(31): 2200199.
- [20] LI W L, SHANG L, YOU D F, *et al.* Fabrication of Fe_3O_4 @Ti-PDA nanoparticles with enhanced photocatalytic activities for degradation of organic dye[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 172: 111047.
- [21] ANWAR Y, ALGHAMDI K M. Imparting antibacterial, antifungal and catalytic properties to cotton cloth surface *via* green route[J]. *Polymer Testing*, 2020, 81: 106258.
- [22] TENG L, YUE C, ZHANG G. Epoxied SiO_2 nanoparticles and polyethyleneimine (PEI) coated polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for improved oil water separation, anti-fouling, dye and heavy metal ions removal capabilities[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 416-429.
- [23] WANG J, JIA X, ATINAFU D G, *et al.* Synthesis of "graphene-like" mesoporous carbons for shape-stabilized phase change materials with high loading capacity and improved latent heat[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(46): 24321-24328.
- [24] CHEN R R (陈茹茹), SHI D J (施冬健), CHU H (储鸿). Preparation and antibacterial properties of sustained-release polydopamine eugenol microspheres[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 38(8): 1650-1659.
- [25] JIA L X (贾凌晓), ZHENG W R (郑文茹), ZHENG X Y (郑小颖), *et al.* Preparation and properties of bio-based epoxy/dopamine modified clay composite coatings[J]. *Paint Industry (涂料化工)*, 2022, 52(9): 24-30.
- [26] HUANG R (黄睿), LI X Q (李小全), BIAN F P (卞福萍), *et al.* Preparation and properties of functionalized nanocellulose composite PLA/PBAT films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1253-1263.
- [27] CHEN W W (陈微微), CHEN Y (陈妍), XIA M S (夏孟胜), *et al.* Preparation of superhydrophilic natural polyphenol modified membrane and its oil-water separation performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 829-837.
- [28] WANG J, CHEN Y, XU Q, *et al.* Highly efficient reusable superhydrophobic sponge prepared by a facile, simple and cost effective biomimetic bonding method for oil absorption[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 1-17.
- [29] ZHU Y, WANG J, ZHANG F, *et al.* Zwitterionic nanohydrogel grafted PVDF membranes with comprehensive antifouling property and superior cycle stability for oil-in-water emulsion separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(40): 1804121.
- [30] WANG J, MA X Y, SU L Y, *et al.* Eco-friendly perforated kelp membrane with high strength for efficient oil/water separation in a complex environment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120114.
- [31] XIA M S, GAO J K, CAI M M, *et al.* Plant stratum corneum inspired high-strength hydrogel coating modified palm skin by freezing and salting out strategy for efficient gravity-driven oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123280.
- [32] HUANG X J, CHEN Y B, FENG X S, *et al.* Incorporation of oleic acid-modified $\text{Ag}@\text{ZnO}$ core-shell nanoparticles into thin film composite membranes for enhanced antifouling and antibacterial properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602: 117956.
- [33] ZHANG G F, LI Y, GAO A, *et al.* Bio-inspired underwater superoleophobic PVDF membranes for highly-efficient simultaneous removal of insoluble emulsified oils and soluble anionic dyes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 576-587.
- [34] NGANG H P, OOI B S, AHMAD A L, *et al.* Preparation of PVDF- TiO_2 mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 359-367.