

贻贝仿生矿化超亲水表面膜的制备 及其油-水分离性能

李思诺¹, 刘 静¹, 孙 凯^{1,2*}, 李胜海^{3*}

(1. 辽宁工程技术大学 机械工程学院, 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 创新实践学院, 阜新 123000; 3. 中国科学院 生态环境高分子材料重点实验室, 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 频繁的海洋原油泄漏、无序且随意的工业含油污水排放催生出高效油-水分离材料迫切需求. 融合膜分离技术和表面工程策略构建的超亲水膜实现了高效的油-水分离而引发广泛关注. 本文利用贻贝仿生矿化的策略, 结合贻贝启发快速沉积和层层自组装矿化两步法, 在各种膜表面成功制备了界面稳定且具有优异抗污染性能的超亲水/水下超疏油涂层. 由于其突出的超亲水和水下驱油能力, 涂层膜能够高效分离油-水混合物以及表面活性剂稳定的水包油乳液. 此外, 由于优异的界面稳定性, 超亲水表面膜实现了长效的油-水乳液分离. 这些优异的性能加上其简便的制造工艺, 使其成为油-水分离的理想材料.

关键词: 仿生矿化; 自清洁; 超亲水; 油-水分离

中图分类号: TQ028.8, TQ31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0065-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.008

近些年随着国内经济发展需要, 频繁的海洋石油开采与运输造成海洋石油泄漏事故频发、大量工业含油废水及含动植物油的生活废水的无序排放对环境、生态及人类健康产生不可估量的影响^[1-3]. 因此, 高效的油-水分离对人类健康、控制环境污染及经济发展具有重要意义. 基于高效、简便、环境友好的膜分离技术, 利用表界面工程策略构建的“过水截油”的超亲水/水下超疏油表面膜实现了高效的油-水分离而引发关注^[4-5]. 近年, 通过合理的设计方法对膜表界面的结构及润湿性能调控, 构建的水凝胶或者亲水聚合物涂敷超亲水表面膜用于高效油-水

分离^[6-7]. 此外, 具有丰富极性基团的 SiO_2 ^[8]、 TiO_2 ^[9]、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[10] 和 CaCO_3 ^[11] 等无机材料改性表面膜, 能够在膜表面构筑粗糙结构改善了膜表面的水和能力而实现了抗污染且高效油-水分离. 然而, 无机纳米粒子与基底膜之间较差的界面相容性导致较低的覆盖率限制其长效性. 因此, 构筑具有优异界面性能的无机材料表面超亲水膜是油-水分离的关键.

有机-无机复合表面涂敷的策略是调控膜表面结构和性能的有效途径^[12-13]. 基于此种策略提出的有机涂层矿化手段实现的有机-无机涂层表面, 能

收稿日期: 2024-05-16; 修改稿收到日期: 2024-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(U22B6012)

第一作者简介: 李思诺(2003-), 女, 辽宁葫芦岛人, 研究方向为膜法水处理. * 通讯作者, 孙 凯, E-mail: sk_2000@126.com; 李胜海, E-mail: lsh@ciac.ac.cn

引用本文: 李思诺, 刘 静, 孙 凯, 等. 贻贝仿生矿化超亲水表面膜的制备及其油-水分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 65-74.

Citation: Li S N, Liu J, Sun K, *et al.* Preparation of mussel-inspired biomineralization superhydrophilic surface membrane for oil/water separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 65-74.

够改善与膜的界面相容性而制备具有优异界面稳定性的超亲水矿物表面膜。聚丙烯酸^[14]、壳聚糖^[15]、改性壳聚糖^[16]、多巴胺^[17]等有机物质都能够膜表面通过矿化手段引入稳定的碳酸钙,并提高了膜与矿物质之间的相容性,在膜表面实现了长效超亲水/水下超疏油性而用于规模化油-水分离。目前,含油废水通常有两种存在形式:油-水混合物和油-水乳液^[18-19]。大孔的金属筛网常被用于油-水混合物分离,而聚合物微孔膜则被用于分离油-水乳液^[20-21]。然而,有机-无机复合表面较差的普适性以及复杂的制备过程严重阻碍了其在含油废水处理领域。因此,一种可以用于全部类型含油废水分离的膜材料制备的简单方法亟待开发。

本文利用普适通用的贻贝仿生表界面化学的方法在各种膜表面矿化生长碳酸钙无机纳米粒子,在膜表面构建界面稳定的有机-无机超亲水/水下超疏油性自清洁涂层。通过聚多巴胺(pDA)改性,在膜表面为 CaCO_3 生长提供活性位点,制备超亲水/水下超疏油 pDA- CaCO_3 涂层。 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为触发器,大大加快了多巴胺的聚合和沉积速率,为后续矿化提供高均匀性和稳定性的次级反应平台^[22]。矿化过程中,通过调节前驱体 Ca^{2+} 溶液浓度对 CaCO_3 的结构进行调控,展现出较高的灵活性。通过优化制备工艺参数,制备出了具有超亲水/水下超疏油性和优异抗油污性能的涂层。对涂层的形貌、化学成分、润湿性等性能进行了系统的表征。对膜自清洁性、油-水混合物分离以及水包油乳液分离性能进行了较深入的评价。

1 实验部分

1.1 实验材料

盐酸多巴胺(DA),五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),无水氯化钙(CaCl_2),过氧化氢(H_2O_2),碳酸钠(Na_2CO_3),二甲基硅油,油红,正己烷,石油醚,1,2-二氯甲烷,AR,购自国药集团化学试剂有限公司;柴油和大豆油来自市售;超纯水购自杭州娃哈哈集团有限公司。

1.2 聚多巴胺-碳酸钙(pDA- CaCO_3)有机无机涂层的制备

pDA改性涂层:将0.2 g 盐酸多巴胺(DA)、0.132 5 g五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和0.668 g 过氧化氢(H_2O_2)溶于 $\text{pH}=8.5$ Tris 缓冲液中,然后将基底浸入溶液在室温下静置50 min,取出后

用超纯水漂洗,重复以上过程3次,得到多巴胺改性膜。

碳酸钙矿化涂层:利用层层自组装法制备碳酸钙矿化涂层。首先将pDA改性膜浸泡在 CaCl_2 溶液(0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L)中30 s,取出后用超纯水漂洗30 s,再将膜浸泡到 Na_2CO_3 溶液(0.3 mol/L)中30 s,用超纯水漂洗30 s。重复以上过程10次。40℃真空干燥6 h。根据前驱体 CaCl_2 浓度由小到大,得到矿化膜分别命名为pDA- CaCO_3 -1、pDA- CaCO_3 -2和pDA- CaCO_3 -3。选取铜片、铜网、不锈钢网(SSM)、聚丙烯(PP)膜、聚偏氟乙烯(PVDF)膜、醋酸纤维(CA)膜、玻纤(GF)膜为基底材料。

1.3 涂层的表征及性能测试

1.3.1 表面微观形貌和化学组成

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM7500F)和能谱仪(Oxford)对涂层的表面形貌和元素组成进行表征。采用X射线衍射仪(XRD-6100)和X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)分析膜的成分组成。采用润湿角测量仪(JC2000D3)测试涂层改性膜的润湿性,测量空气中水接触角(WCA)、水下油接触角(UOCA)。采用总有机碳分析仪(TOC)测定进料溶液和渗透液中的油含量。

1.3.2 油-水分离性能

油-水混合物分离:在进行油-水分离过程之前,将改性网膜(铜网,325目,约45 μm)用去离子水预浸湿。制备好的膜放置于2个玻璃容器之间。将油-水混合物($V_{\text{油}}/V_{\text{水}}=40/60$)倒入装置中进行分离。膜的水通量 $J[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 和分离效率($R, \%$)根据以下公式(1)和(2)进行计算。

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

$$R = (1 - C_1/C_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: V 为渗透水的体积,L; Δt 为测试时间,h; A 为膜分离的有效分离面积, m^2 ; C_1 和 C_0 分别为渗透水和油-水混合物中的油质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

水包油乳液分离:将油(正己烷、石油醚、柴油、大豆油)和水(去离子水)以1:99(V/V)的比例混合,加入0.1 g/L的Tween 20稳定乳液,经超声波处理6 h后得到稳定的水包油乳液。在进行乳液分离过程之前,将改性PP膜(孔径:0.45 μm)用去离子水预浸湿。用真空分离装置测试膜的分离性能,压力为0.07 MPa,膜的有效过滤面积为7.07 cm^2 ,每

次过滤 10 mL 水包油乳液. 膜的水通量 J [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$] 根据公式(3)进行计算. 分离效率($R, \%$)根据公式(4)进行计算.

$$J = \Delta V / (A \times \Delta t \times \Delta p) \tag{3}$$

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \tag{4}$$

式中: ΔV 为渗透水的体积, L ; Δt 为测试时间, h ; A 为膜分离的有效分离面积, m^2 ; Δp 为施加的分离压力, MPa ; C_p 和 C_f 分别为渗透水和水包油乳液中的油质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$.

2 结果与讨论

2.1 pDA-CaCO₃ 有机-无机涂层的制备

通过贻贝仿生表界面化学和层层自组矿化两步法在网膜上构建具有微纳米层次结构 pDA-CaCO₃ 有机-无机涂层. 如图 1 所示, 首先制备 pDA 中间层, 然后进行层层自组装矿化. 在仿生矿化过程中, pDA 作为生物模拟阳离子矿化诱导剂, 为膜材料的进一步功能化提供次级反应平台. pDA 的化学结构包含丰富的邻苯二酚、羟基和亚胺等官能团, 促进无机物在聚合物链之间的密闭空间内原位成核和生

长, 有利于 CaCO₃ 粒子在分子水平上均匀分散在膜表面^[23]. 而且, 高黏性的 pDA 聚阳离子中间层提高了网膜与矿物颗粒的相容性. 在自组装矿化过程中, 通过改变前驱体溶液中 Ca²⁺ 离子的浓度灵活调控矿化层的微观形貌.

2.2 微观形貌和化学成分分析

亲水性化学成分和微纳米层次粗糙度对构建超亲水表面至关重要. 通过扫描电镜 SEM 研究膜表面形态变化, 如图 2 所示. 可以看出, 原始铜片表面相对光滑[图 2(a)]. 贻贝仿生沉积后, pDA@铜网表面出现轻微沟壑起伏, 从高倍扫描图像中可以观察到纳米粒子均匀分散在膜表面[图 2(b)]. 这可能是由于 CuSO₄/H₂O₂ 触发多巴胺的快速聚合和均匀成核, 使 pDA 纳米颗粒在铜网表面高均匀性快速沉积. 经过层层自组装矿化后, 铜网表面明显变得粗糙, 表面由许多立方体结构和球状的微纳米颗粒组成. 随着 Ca²⁺ 离子浓度的增加, 立方体结构颗粒逐渐减少, 球状颗粒逐渐增加[图 2(c)~2(e)]. 因此通过改变 Ca²⁺ 离子浓度能灵活的调控涂层的微纳米复合结构.

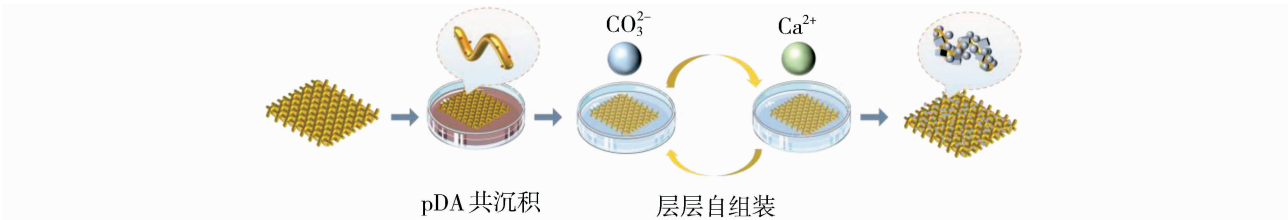


图 1 pDA-CaCO₃ 有机-无机涂层的制备过程示意图
Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process of pDA-CaCO₃ organic-inorganic coatings

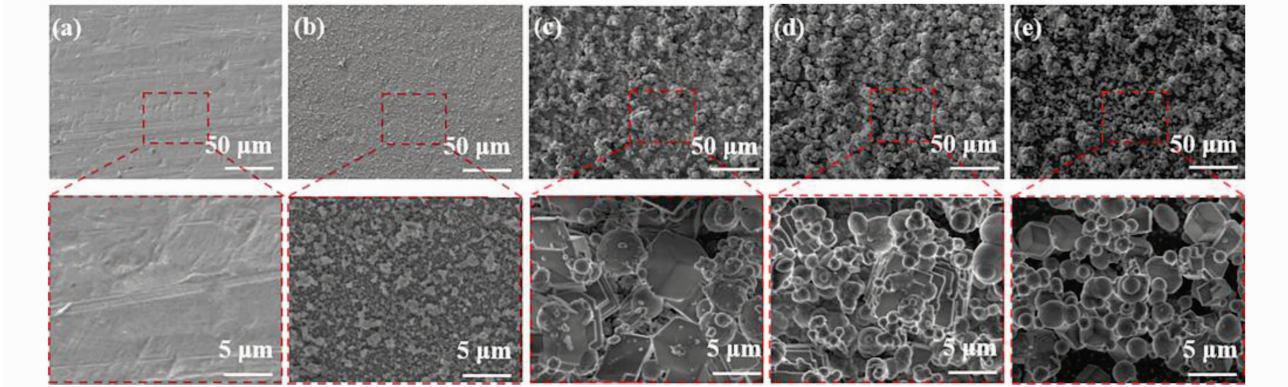


图 2 (a) 铜片、(b) pDA@铜片、(c) pDA-CaCO₃-1@铜片、(d) pDA-CaCO₃-2@铜片和
(e) pDA-CaCO₃-3@铜片的微观形貌图
Fig. 2 SEM of (a) copper sheet, (b) pDA@copper sheet, (c) pDA-CaCO₃-1@copper sheet,
(d) pDA-CaCO₃-2@copper sheet and (e) pDA-CaCO₃-3@copper sheet

如图 3 所示,不同 Ca^{2+} 浓度下制备的改性涂层的 XRD 谱图均显示出明显的强方解石和球霏石峰,方解石晶体主要表现为(104)、(110)和(113) (Ref. Code: 01-072-1937),球霏石晶体主要表现在(110)、(112)和(114) (Ref. Code: 00-024-0030)^[24-25]. 这表明 CaCO_3 在铜片表面的成功矿化. pDA 是一种无定形聚合物,在 XRD 中不显示独特的晶体学特征.

采用 XPS 进一步检测膜表面的化学成分,如图 4 所示. 以 pDA- CaCO_3 -2@铜片为例,检测到 Ca、O 和 C 元素的信号[图 4(a)]. 在 Ca 2p 谱中 345.5 eV 和 351.2 eV 处的峰分别对应 Ca 2p_{1/2} 和 Ca 2p_{3/2} [图 4(b)]^[26]. O 1s 谱中 533.28 eV 处的峰为 C=O, 531.68 eV 处的峰是晶格氧的特征峰[图 4(d)]. 这些结果进一步表明了 CaCO_3 的成功矿化. 此外,

C 1s 谱中 289.3 eV 和 285.4 eV 归属于 C-N 和 C-OH[图 4(c)],其中 C-N 键主要由席夫碱反应形成,表明 pDA 的成功沉积^[27].

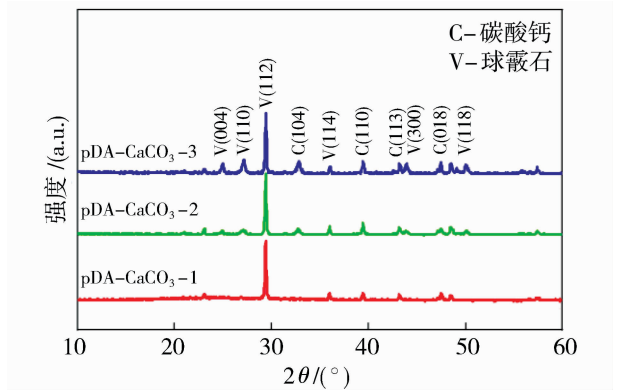


图 3 pDA- CaCO_3 @铜片的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectrum of pDA- CaCO_3 @copper sheet

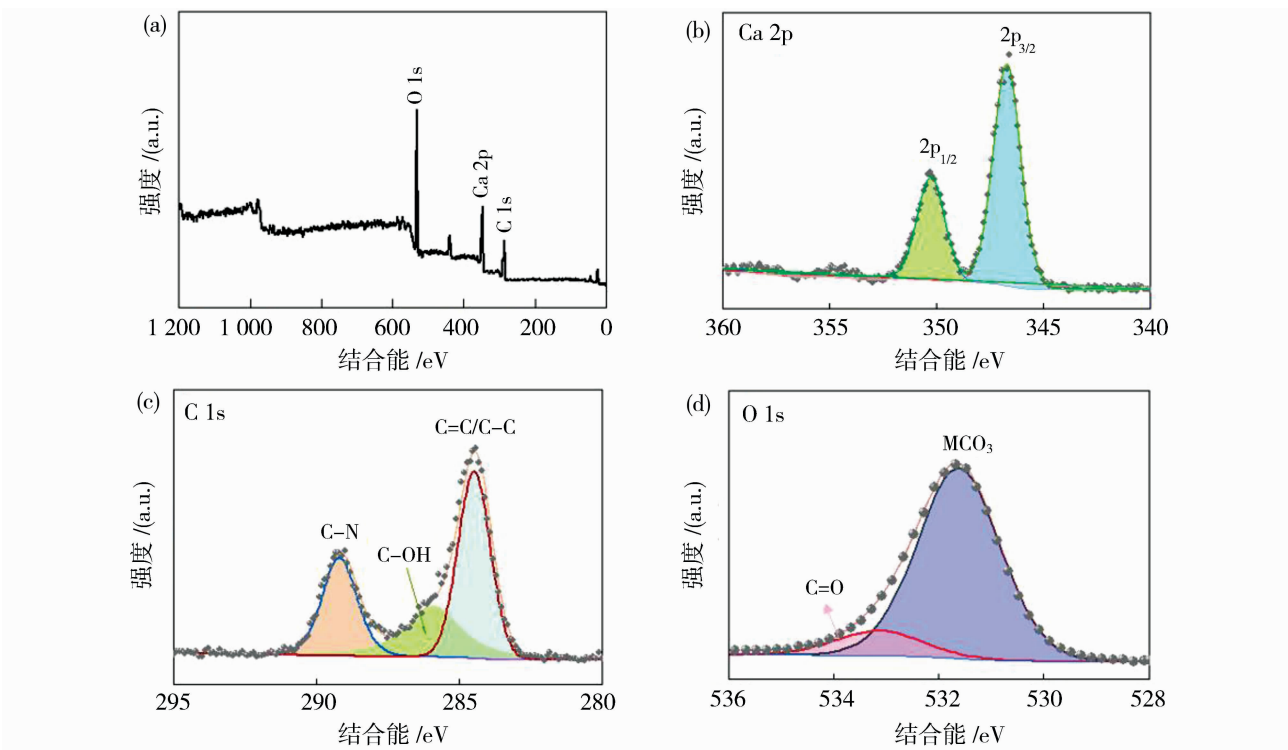


图 4 pDA- CaCO_3 -2@铜片的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectrum of pDA- CaCO_3 -2@copper sheet

2.3 润湿性

有机-无机矿化表面能够赋予材料超浸润性能. 首先考察了 Ca^{2+} 浓度对有机-无机涂层润湿性能的影响. 如图 5(a)所示,原始铜网的初始水接触角(WCA)为 119° ,具有较好的疏水性. 与其他改性膜相比,pDA- CaCO_3 -2@铜片的 WCA 在 0.2 s 内迅速下降为 0° ,表现出优异的超亲水性. 高表面能

和粗糙的微纳米层次结构赋予了 pDA- CaCO_3 -2 涂层超强的水合能力. 同时,强大的水合能力使涂层能够与水分子紧密结合,迅速形成水屏障有效防止油污. 以油醚、正己烷、柴油、大豆油和石油为模型油,进一步考察了 pDA- CaCO_3 -2 涂层的水下疏油性. 如图 5(b)所示,涂层的水下油接触角(UOCA)均大于 150° ,即使是高黏性的石油,表明 pDA- CaCO_3 -2

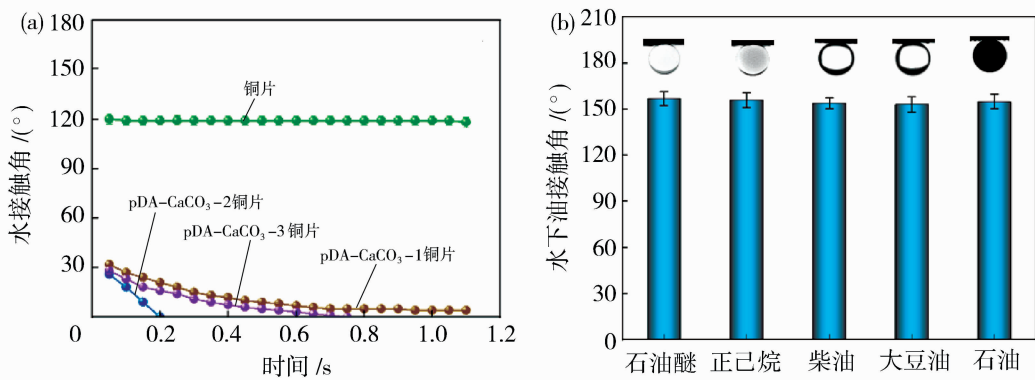


图 5 (a) 原始铜片和 pDA-CaCO₃@铜片的动态接触角;(b) pDA-CaCO₃-2@铜片对不同油的水下油接触角

Fig. 5 (a) Dynamic contact angle of pristine copper sheet and pDA-CaCO₃@copper sheet;
(b) under water oil contact angels of pDA-CaCO₃-2@ copper sheet for different oils

涂层具有出色的水下超疏油性. 因此,接下来的研究中选择 pDA-CaCO₃-2 涂层改性各种膜材料表面.

2.4 普适性

由于贻贝仿生多巴胺沉积的独特黏附机制,这种简单的两步法表现出与基材无关的特性,可以在金属、无机和高分子等材料表面构建 pDA-CaCO₃ 涂层,即使是难以改性的高疏水性 PP 膜和 PVDF 膜,而不考虑它们的固有特性、尺寸和形态. 如图 6 所示,对于不同基底的改性膜,在 1.5 s 内 WCA 下降为 0°,水下油接触角均在 151°以上,表现出出色的超亲水/水下超疏油性能. 因此,这种涂层为超亲水/水下超疏油材料的设计和应用提供新的前景.

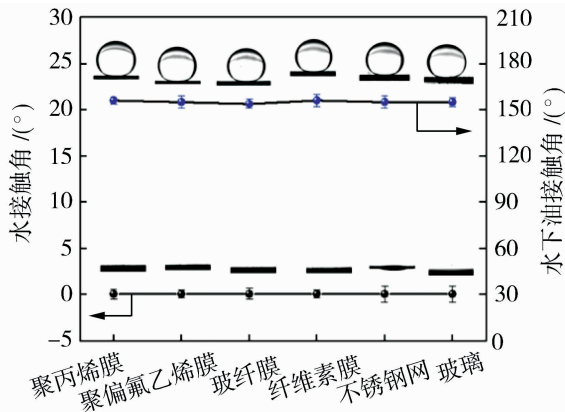


图 6 在不同基底上的 pDA-CaCO₃ 涂层的 WCA 和 UOCA

Fig. 6 WCA and UOCA of pDA-CaCO₃ coated on different substrates

2.5 自清洁性

进一步研究了 pDA-CaCO₃ 有机-无机涂层改性膜的自清洁性能. 如图 7(a)所示,将油滴(1,2-二氯甲烷)与改性膜接触,油滴受到压迫而产生变形.

当离开涂层表面时,油滴未出现拉伸变形且在涂层表面上没有任何小液滴的残留. 表明经过涂层修饰改性后的铜网具有较低的黏附力. 除了水下抗油黏附性外, pDA-CaCO₃ 涂层还可以直接防止各种油在干燥状态下的污染,将二甲基硅油滴在干燥的涂层表面,然后浸入水中. 二甲基硅油(被油红染色)在涂层表面迅速收缩成油滴,从表面脱离. 相比之下,原始铜网由于缺乏自清洁能力,浸入水中后油滴几乎没有移动[图 7(b)]. 因此, pDA-CaCO₃ 有机-无机涂层的引入促进了膜与水在各种环境中的相互作用,导致在油滴两端形成水-固界面取代油-固界面.

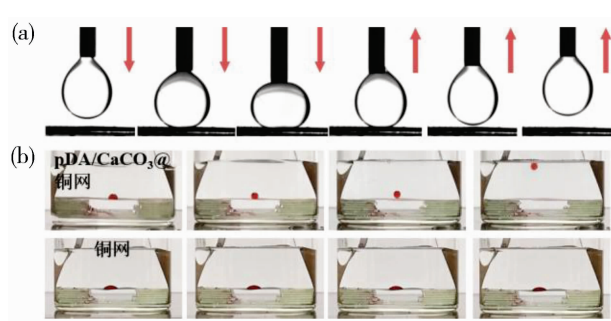


图 7 (a) pDA-CaCO₃ 的水下油动态黏附图片;

(b) pDA-CaCO₃@铜网和原始铜网的动态脱油图片

Fig. 7 (a) Dynamic oil adhesion pictures of underwater oil of pDA-CaCO₃; (b) dynamic de-oiling images of pDA-CaCO₃@copper mesh and pristine copper mesh

2.6 油-水混合物分离性能

油-水分离在石油开采、海洋工业和城市污水处理中起着至关重要的作用^[1,5,13]. pDA-CaCO₃@铜网具有超亲水/水下超疏油性和显著的抗油污性能,可对油-水混合物进行高效分离. pDA-CaCO₃

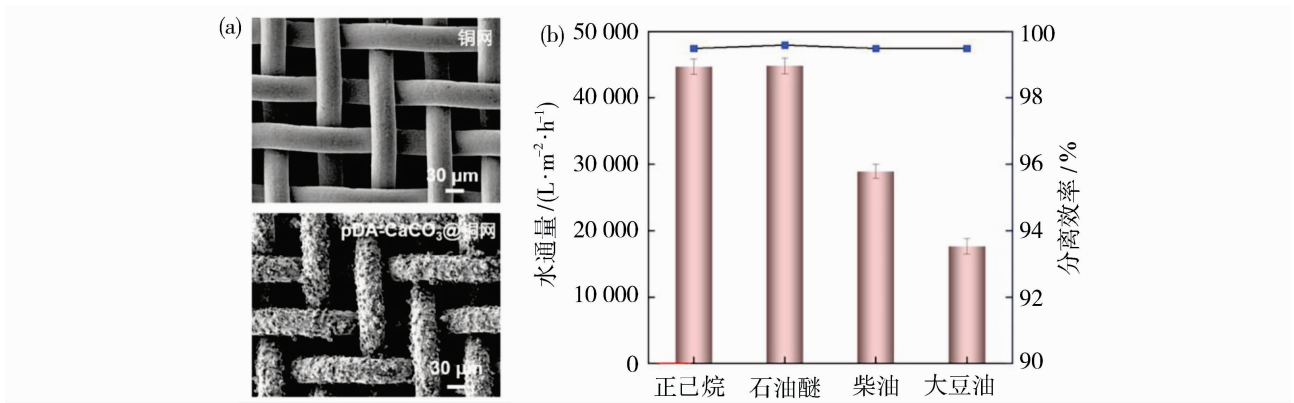


图 8 (a) 原始铜网和 pDA-CaCO₃@铜网的微观形貌图;(b) 不同油-水混合物的分离性能

Fig. 8 (a) SEM of pristine copper mesh and pDA-CaCO₃@copper mesh;

(b) Separation performance of different oil-water mixtures

涂层紧密包裹在单根铜丝表面,铜网孔径几乎不变[图 8(a)]. 预湿后在铜网表面上形成连续的水屏障,当油-水混合物与预湿的 pDA-CaCO₃@铜网接触时,毛细管力允许水自发通过膜,同时捕获和分离油滴. 如图 8(b)所示,在重力作用下, pDA-CaCO₃@铜网能够有效分离正己烷-水、石油醚-水、柴油-水和大豆油-水混合物. 水通量分别为 44 750、44 863、28 925、17 684 L/(m²·h),滤液的含油量低于 12 μg/L,满足国际含油废水排放标准(油浓度 <15 μg/L).

2.7 乳液分离性能

表面活性剂稳定乳液对人类健康和整个生态系统造成更为严重影响^[1,7]. pDA-CaCO₃@PP 膜对油和水表现出相反润湿性而且具有小的孔径尺寸,可用于过滤实际应用中表面活性剂稳定的水包油乳液. 对于水包油乳液的分离,分离之前先用水进行预润湿. 由于膜具有的超亲水性,因此跨膜压差是负值,水会迅速在表面扩散并充满微纳米结构的空隙

以形成水层,为水的渗透提供通道(图 9). 水润湿后的膜具有水下超疏油性,能够阻止油的通过,将膜表面的微小油滴聚集成大油滴,形成滤饼^[5,28]. 同时,根据“筛分效应”^[29-30],大的油滴不能通过小孔径膜被截留在膜的表面,而乳液中的水能够迅速地渗透过膜. 在二者的协同作用下,实现水包油乳液的分离. 改性后的 PP 纤维完全被 pDA-CaCO₃ 涂层包裹,没有发生堵孔现象[图 10(a)]. 在 0.07 MPa 下, pDA-CaCO₃@PP 膜能够有效分离含有正己烷、石油醚、柴油和大豆油的表面活性剂稳定的乳液. 水通量分别为 6 500、6 760、4 370 和 2 940 L/(m²·h·MPa),分离效率均高于 99.4%,滤液的含油量低于 6 μg/L[图 10(b)]. 通过比较渗透前后的油-水乳液显微照片和光学显微照片[图 10(c)],进一步表明了 pDA-CaCO₃@PP 膜具有优异的分离性能. 与之前发表的超亲水/水下超疏油多孔膜相比^[12-13,20,31-33],制备的 pDA-CaCO₃@PP 膜具有更好的油-水分离性能[图 10(d)].

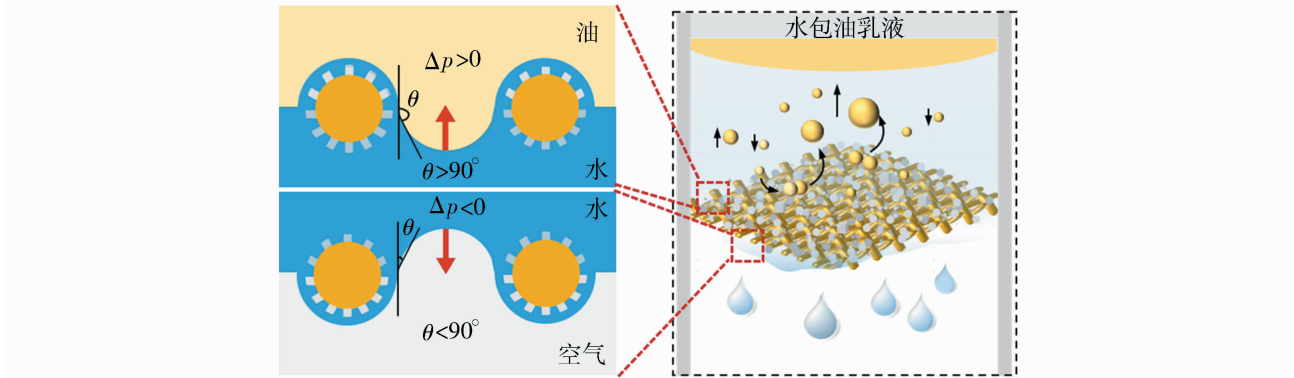


图 9 水包油乳液分离机理示意图

Fig. 9 Schematic illustration of oil-in-water emulsion separation mechanism

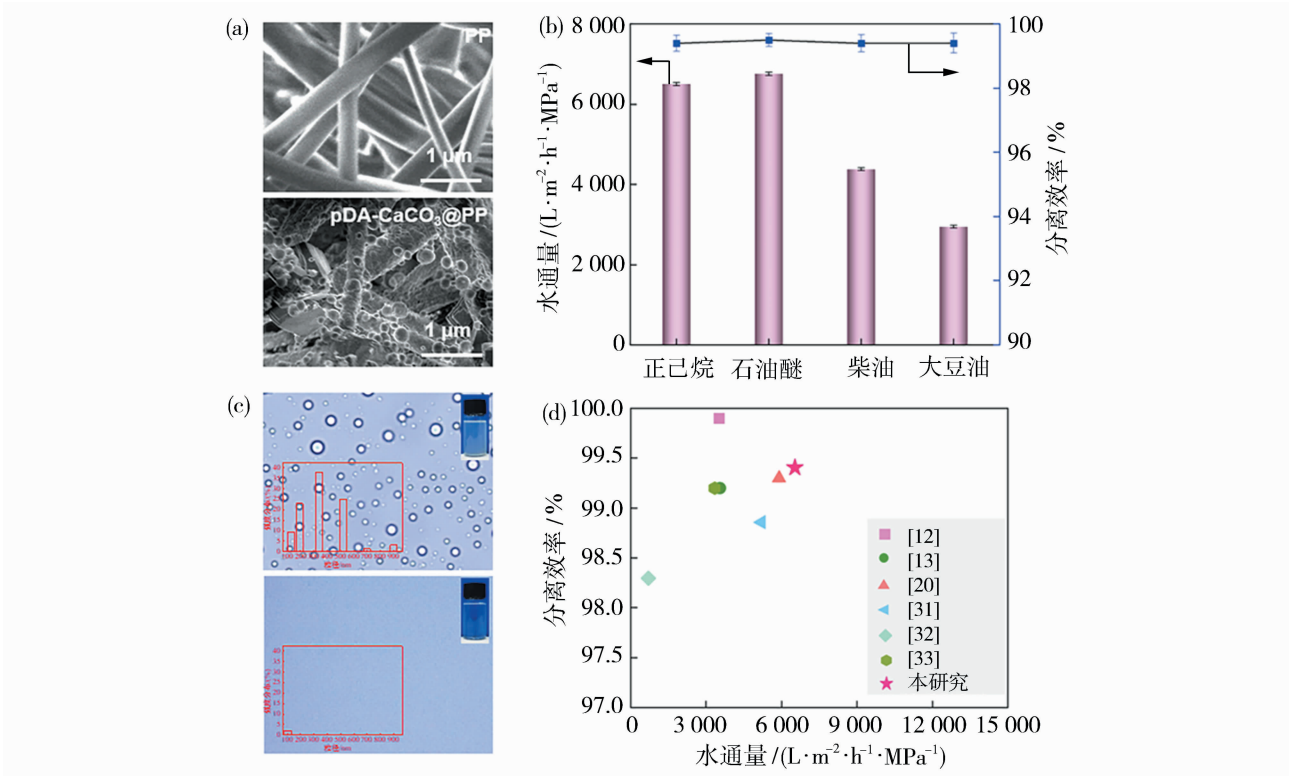


图 10 (a) 原始 PP 和 pDA-CaCO₃@PP 的微观形貌图;(b) 表面活性剂稳定的水包油乳液的分离通量和效率;(c) 进料和滤液的照片和光学图像;(d) pDA-CaCO₃@PP 膜与报道的其他的超亲水/水下超疏油多孔膜的乳液分离性能比较

Fig. 10 (a) SEM of pristine PP and pDA-CaCO₃@PP, (b) the separation flux and efficiency of surfactant-stabilized oil-in-water emulsions, (c) photographs and optical images of the feed and filtrate and (d) separation performance comparison of the pDA-CaCO₃@PP membrane in this work with other reported superhydrophilic/underwater superoleophobic porous membranes

基于坚固的界面稳定性和超亲水/水下超疏油性,pDA-CaCO₃@PP 膜可以实现长效的水包油乳液分离. 为了评估 pDA-CaCO₃@PP 膜的长效稳定性,使用一个横流装置(Sterlitech, CF016D)监测了乳液分离过程中 3 个循环周期的水通量. 水包正己烷乳液表现出较高的初始通量 1 288 L/(m²·h·MPa),循环过程中水通量没有明显下降(图 11). 这些结果表明 pDA-CaCO₃ 涂层形成了对油滴稳定的隔油层,从而使 pDA-CaCO₃ 涂层膜实现抗污染的长效分离.

2.8 涂层膜的稳定性

在油-水分离的实际应用中,分离材料通常需要在复杂环境中使用,因此,进一步考察了 pDA-CaCO₃ 涂层膜的机械和化学稳定性. 通过砂纸磨损试验模拟膜在实际应用中的物理磨损,评价涂层膜的力学稳定性. 经过 100 次砂纸磨损后,涂层膜仍表现出水下超疏油性和较高的分离效率和分离通量[图 12(a), 12(b)]. 此外,在碱性和高盐环境下

pDA-CaCO₃ 涂层膜的水下油滴接触角仍大于 150°,表现出稳定的水下超疏油性[图 12(c)]. 对于分离含碱和不同浓度 NaCl 的油-水混合体系,分离效率均大于 99.2 %[图 12(d)]. 上述结果表明,所制备的 pDA-CaCO₃ 涂层膜具有良好的机械和化学稳定性.

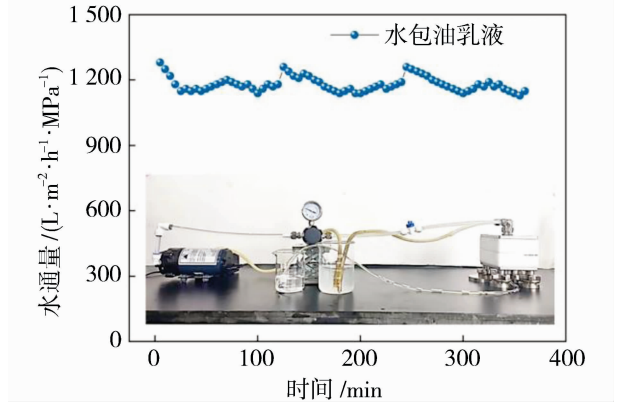


图 11 正己烷/水乳液 3 个分离周期通量动态变化

Fig. 11 Dynamic changes in flux during 3 separation cycles of the *n*-hexane-in-water emulsions

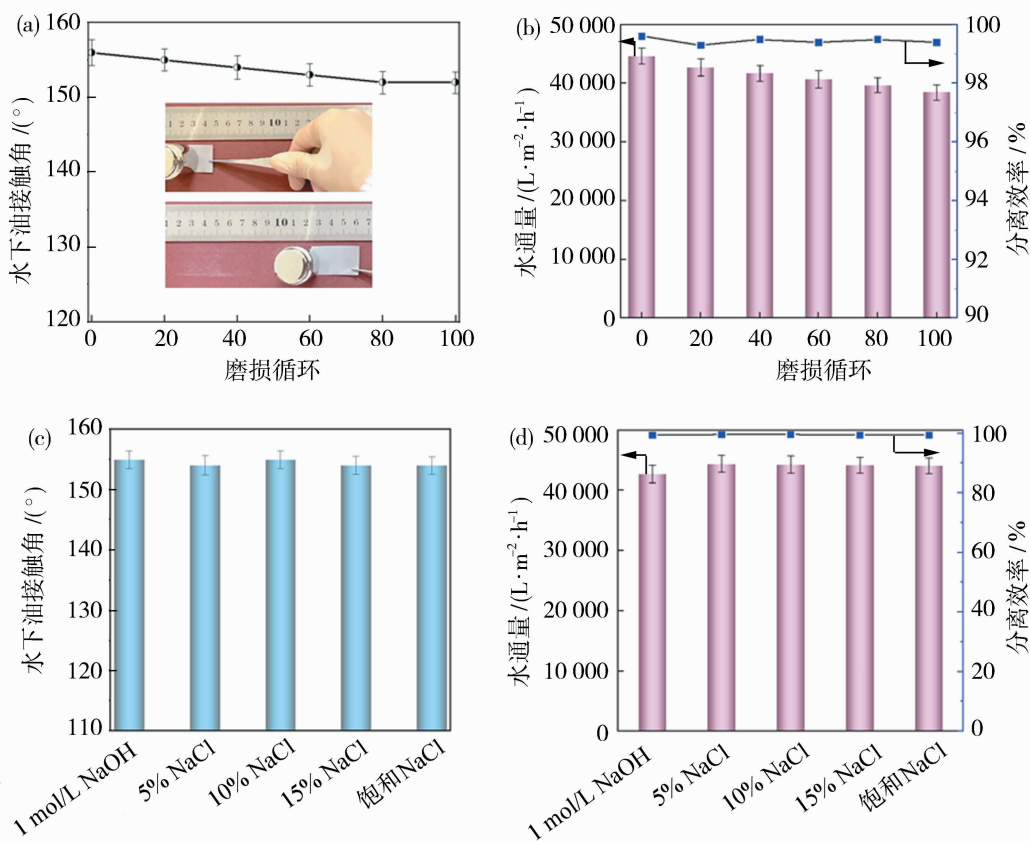


图 12 不同磨损循环后 pDA-CaCO₃ 涂层的(a) UOCAs 和(b) 油-水分离性能;碱性和高盐环境下 pDA-CaCO₃ 涂层的(c) UOCAs 和(d) 油-水分离性能

Fig. 12 (a) UOCAs and (b) oil-water separation properties of the pDA-CaCO₃ coating after different wear cycles; (c) UOCAs and (d) oil-water separation properties of the pDA-CaCO₃ coating in alkaline and high salt environments

3 结论

利用贻贝仿生快速沉积和层层自组装矿化两步法成功制备出超亲水/水下超疏油 pDA-CaCO₃ 有机-无机涂层. 由于聚多巴胺独特的黏附特性, pDA-CaCO₃ 涂层能在多基底表面形成粗糙的层次微纳米结构和引入大量的亲水基团, 赋予各种膜表面超亲水/水下超疏油性, WCA 为 0°, UOCA 可高达 156°. 同时, pDA-CaCO₃ 涂层超低的油黏附和突出的抗油污染性能, 避免了传统分离材料容易污染和难以回收的问题. 以 pDA-CaCO₃ 为改性基础的多孔膜材料可用于油-水混合物和表面活性剂稳定的水包油乳液的有效分离, 并具有较高的分离通量和效率. 此外, 由于优异的界面稳定性, 超亲水表面膜具有长期稳定的油-水分离效率. 在实际含油废水处理中具有巨大的实际应用潜力.

参考文献:

- [1] 王祖纲, 董 华. 美国墨西哥湾溢油事故应急响应, 治理措施及其启示[J]. 国际石油经济, 2010, 18(6): 1-4.
- [2] Gong J, Xiang B, Sun Y, *et al.* Janus smart materials with asymmetrical wettability for on-demand oil/water separation: a comprehensive review[J]. J Mater Chem A, 2023, 11: 25093-25114.
- [3] 王 津. 海湾溢油事故损失计量研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [4] Wang Z C, Guan M, Yang X, *et al.* Molecular and nanostructure designed superhydrophilic material with unprecedented antioil-fouling property for diverse oil/water separation[J]. Sci China Tech Sci, 2022, 65(6): 1273-1282.
- [5] Yang J, Yu T, Wang Z, *et al.* Substrate-independent multifunctional nanostructured coating for diverse wastewater treatment[J]. J Membr Sci, 2022, 654: 120562.
- [6] 梁 娜, 张耀中, 王 涛, 等. 特殊浸润性膜的油水分

- 离研究进展[J]. 水处理技术, 2022, 48(1):13—17.
- [7] Xiang B, Gong J, Sun Y, *et al.* High permeability PEG/MXene@MOF membrane with stable interlayer spacing and efficient fouling resistance for continuous oily wastewater purification[J]. *J Membr Sci*, 2024, 691:122247.
- [8] Cui J, Zhou Z, Xie A, *et al.* Bio-inspired fabrication of superhydrophilic nanocomposite membrane based on surface modification of SiO₂ anchored by polydopamine towards effective oil-water emulsions separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 209:434—442.
- [9] Zhao X, Lan Y, Yang K, *et al.* Antifouling modification of PVDF membranes via in situ mixed-charge copolymerization and TiO₂ mineralization[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 525:146564.
- [10] Zhang M, Peltier R, Zhang M, *et al.* In situ reduction of silver nanoparticles on hybrid polydopamine-copper phosphate nanoflowers with enhanced antimicrobial activity[J]. *J Mater Chem B*, 2017, 5(27):5311—5317.
- [11] Li M, Chen Y, Mao L B, *et al.* Seeded mineralization leads to hierarchical CaCO₃ thin coatings on fibers for oil/water separation applications[J]. *Langmuir*, 2018, 34(9):2942—2951.
- [12] Tang F, Wang D, Zhou C, *et al.* Natural polyphenol chemistry inspired organic-inorganic composite coating decorated PVDF membrane for oil-in-water emulsions separation[J]. *Mater Res Bull*, 2020, 132:110995.
- [13] Xie H, Chen B, Lin H, *et al.* Efficient oil-water emulsion treatment via novel composite membranes fabricated by CaCO₃-based biomineralization and TA-Ti (IV) coating strategy[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 857:159183.
- [14] Chen P C, Wan L S, Xu Z K. Bio-inspired CaCO₃ coating for superhydrophilic hybrid membranes with high water permeability[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(42):22727—22733.
- [15] Wang J, Wang H. Multilayered chitosan/kaolin@calcium carbonate composite films with excellent chemical and thermal stabilities for oil/water filtration realized by a facile layer-by-layer assembly[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 289:120738.
- [16] Wang J, Wang H. Tolerant chitosan/carboxymethyl cellulose@calcium composite films on nylon fabric for high-flux water/oil separation[J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 294:119832.
- [17] Li Z, Peng B, Deng Z. Biomimetic synthesis of calcium carbonate films on bioinspired polydopamine matrices[J]. *J Coat Technol*, 2017, 14:1095—1105.
- [18] Tummons E, Han Q, Tanudjaja H J, *et al.* Membrane fouling by emulsified oil: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 248:116919.
- [19] Putatunda S, Bhattacharya S, Sen D, *et al.* A review on the application of different treatment processes for emulsified oily wastewater[J]. *Int J Environ SCI TE*, 2019, 16:2525—2536.
- [20] Shi H, He Y, Pan Y, *et al.* A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂ decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 506:60—70.
- [21] Yuan T, Meng J, Hao T, *et al.* A scalable method toward superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes for effective oil/water emulsion separation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(27):14896—14904.
- [22] Zhang C, Ou Y, Lei W X, *et al.* CuSO₄/H₂O₂-induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55:3054—3057.
- [23] Kim S, Park C B. Dopamine-induced mineralization of calcium carbonate vaterite microspheres [J]. *Langmuir*, 2010, 26(18):14730—14736.
- [24] Tunji Oloyede C, Olatayo Jekayinfa S, Olanrewaju Alade A, *et al.* Potential heterogeneous catalysts from three biogenic residues toward sustainable biodiesel production: Synthesis and characterization[J]. *Chem Select*, 2022, 7(48):e202203816.
- [25] Wang M, Wu S, Guo J, *et al.* Immobilization of cadmium by hydroxyapatite converted from microbial precipitated calcite[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366:684—693.
- [26] Feng B, Guo W, Peng J, *et al.* Separation of scheelite and calcite using calcium lignosulphonate as depressant [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 199:346—350.
- [27] Shi Y, Zhai N, Li X, *et al.* Constructing FeNi alloy/polydopamine-derived carbon composite for efficient microwave absorption[J]. *Synth Met*, 2022, 291:117202.
- [28] Yang J, Yu T, Jiang X, *et al.* Hydrated manganese hydrogen phosphate coated membrane with excellent anticrude oil-fouling property for separating crude oil from diverse wastewater [J]. *Surf Coat Technol*, 2023, 454:129215.
- [29] Zuo J, Liu Z, Zhou C, *et al.* A durable superwetting clusters-inlaid mesh with high efficiency and flux for emulsion separation[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 403:

123620.

- [30] Chu Z, Feng Y, Seeger S. Oil/water separation with selective superant wetting/superwetting surface materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(8):2328—2338.
- [31] Deng Y, Zhang G, Bai R, *et al.* Fabrication of super hydrophilic and underwater superoleophobic membranes via an in situ crosslinking blend strategy for highly efficient oil/water emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 569: 60—70.
- [32] Duong P H H, Chung T S, Wei S, *et al.* Highly permeable double-skinned forward osmosis membranes for anti-fouling in the emulsified oil-water separation process[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(8):4537—4545.
- [33] Peng Y, Guo F, Wen Q, *et al.* A novel polyacrylonitrile membrane with a high flux for emulsified oil/water separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 184:72—78.

Preparation of mussel-inspired biomineralization superhydrophilic surface membrane for oil-water separation

LI Sinuo¹, LIU Jing¹, SUN Kai^{1,2}, LI Shenghai³

(1. School of Mechanical Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

(2. College of Innovation and Practice, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

(3. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Frequent marine crude oil spills and disorderly discharge of industrial oily wastewater have given rise to an urgent demand for efficient oil-water separation materials. Superhydrophilic membranes constructed by integrating membrane separation technology and surface engineering strategies have attracted great attention for achieving efficient oil-water separation. Herein, a mussel inspired mineralization strategy combined with mussel-inspired rapid deposition and layer-by-layer self-assembled mineralization is used to successfully prepare interface-stable superhydrophilic/underwater superoleophobic coatings with excellent self-cleaning properties on various membrane surfaces. Thanks to its outstanding superhydrophilicity and underwater oil repellency, the coated membrane is capable of efficiently separating oil-water mixtures as well as surfactant-stabilized oil-in-water emulsions. In addition, due to the excellent interfacial stability, the superhydrophilic membrane achieves long-term oil-in-water emulsion separation, with the separation efficiency of the coated membrane remaining above 99.2% during 30 times of emulsion separation. These superior properties combined with its facile fabrication process make it an ideal material for oil-water separation.

Key words: bioinspired mineralization; self-cleaning; superhydrophilic; oil-water separation

《膜科学与技术》入选首版《化工领域高质量科技期刊分级目录》

为加快推进世界一流科技期刊建设,推动建设中外期刊同质等效的评价体系,在中国科协的统一部署下,中国化工学会以“同行评议、价值导向、等效使用”为原则,采取定量评价与定性评价相结合的方式,负责组织实施了化工领域高质量科技期刊分级目录认定及发布工作。经过期刊征集、指标构建、专家初评、审定终评、结果公示等环节,最终共有 93 种期刊进入首版分级目录,其中 T1 级期刊 19 种,T2 级期刊 36 种,T3 级期刊 38 种。

《膜科学与技术》期刊成功入选首版《化工领域高质量科技期刊分级目录》,被评定为 T2 期刊。此次入选,标志着期刊的学术水平和影响力进一步得到行业的认可!

衷心感谢各位专家、作者和读者的支持与帮助。我们将继续努力,丰富期刊内容,为大家提供更优质的服务,打造更高水平的交流平台!

《膜科学与技术》编辑部