

# MXene/PVDF 复合膜的共混制备 及抗污染机制研究

杨昊川<sup>1</sup>, 魏嘉琪<sup>1,2</sup>, 杨琳琳<sup>1</sup>, 张杰<sup>1,3,4</sup>, 成晨红<sup>1</sup>,  
张媛媛<sup>1</sup>, 蒋敏敏<sup>1</sup>, 韦巧艳<sup>1</sup>, 郑君健<sup>1\*</sup>

(1. 桂林电子科技大学 生命与环境科学学院, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学 环境科学与工程学院, 桂林 541006; 3. 惠州学院 化学与材料工程学院, 惠州 516007;  
4. 南方科技大学 环境科学与工程学院, 深圳 518055)

**摘要:** 常规聚偏二氟乙烯(PVDF)膜具有强疏水性、抗污染性能差的问题,是限制其在废水处理、海水淡化,以及饮用水净化等水处理环境工程领域应用的关键缺陷。本研究采用非溶剂致相分离转化法,将MXene与PVDF共混制备了MXene/PVDF复合膜,并系统研究了MXene添加量对膜抗污染性能的影响和机制。测试结果表明,与纯PVDF膜相比,复合膜的理化性能,包括孔径大小、孔隙率、接触角和Zeta电位,均得到了显著改善。当MXene添加量为1.5 g(质量分数为7.0%,单位膜面积投加量为11.54 g/m<sup>2</sup>)时,与纯PVDF膜相比,水通量从10.7 L/(m<sup>2</sup>·h)提高到45.3 L/(m<sup>2</sup>·h),通量恢复率从60.9%提高到80.8%。XDLVO理论分析表明,纯PVDF膜的能垒为0.58 KT,明显低于复合膜MD5(0.78 KT),说明复合膜对污染物具有更强的排斥倾向。长期实验结果表明,复合膜MD5在厌氧-好氧膜生物反应器中的运行周期可达35 d,约为纯PVDF膜(9 d)的3.9倍,说明其具有良好的实际应用潜力。

**关键词:** PVDF膜; MXene; 膜改性; 抗污染性能; XDLVO

**中图分类号:** X703; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0120-13

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.012

聚偏二氟乙烯(PVDF)膜作为一种有机聚合物滤膜,因其优良的化学稳定性和机械强度,被广泛应用于海水淡化<sup>[1]</sup>、油水分离<sup>[2]</sup>及废水处理<sup>[3]</sup>等领域。商用PVDF膜通常具有高疏水性,污染物易在其表面及内孔附着,导致膜渗透效率降低<sup>[4]</sup>。频繁的膜清洗不仅会增加用膜成本,还会破坏膜孔结构,缩短

膜的使用寿命。因此,提高膜的亲水性被认为是缓解膜污染的有效方法之一,主要途径包括物理共混<sup>[5]</sup>、表面接枝<sup>[6]</sup>和表面涂覆<sup>[7]</sup>。

无机纳米颗粒由于其强亲水性、高比表面积和良好的物理化学稳定性等优点,已成为增强PVDF膜材料抗污染性能的优选改性剂。传统的无机纳米

收稿日期: 2025-06-04; 修改稿收到日期: 2025-08-15

基金项目: 广西自然科学基金-青年科学基金项目(2023GXNSFBA026324); 广东省自然科学基金杰出青年项目(2022A1515110705)

第一作者简介: 杨昊川(1998-),男,四川广安人,硕士研究生,研究方向为膜法污水处理与资源化技术;魏嘉琪(1998-),女,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,研究方向为膜法污水处理与资源化技术。\* 通讯作者, E-mail: zhengjunjianglut@163.com

引用本文: 杨昊川,魏嘉琪,杨琳琳,等. MXene/PVDF 复合膜的共混制备及抗污染机制研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5):120-132.

Citation: Yang H C, Wei J Q, Yang L L, et al. Investigation of blending preparation and anti-fouling mechanisms of MXene/PVDF composite membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5):120-132.

颗粒包括金属氧化物纳米颗粒<sup>[8]</sup>(如二氧化钛、氧化铝)、碳基纳米颗粒<sup>[9]</sup>(如碳纳米管、氧化石墨烯)及硅基纳米颗粒<sup>[10]</sup>(如硅纳米粉、硅纳米管)等。大量研究表明,将适量的无机纳米颗粒涂覆/接枝于聚合物膜表面或共混入膜基体中,能够有效提高膜的亲水性,延长膜清洗周期<sup>[8-10]</sup>。然而,传统纳米填料与聚合物基体的界面相容性不足易导致颗粒团聚,加剧“渗透-选择权效应”的负面影响,制约其实际应用。

过渡金属碳氮化物(MXene,化学式以 $Ti_3C_2T_x$ 为主)是一种新型的无机纳米材料,因其独特的二维层状结构和丰富的表面官能团(-O、-OH、-F),兼具高比表面积(可达 $600\text{ m}^2/\text{g}$ )和超亲水性(接触角 $<30^\circ$ )的双重特性,近年来在膜材料亲水性改性领域备受关注<sup>[11-13]</sup>。相较于传统纳米颗粒,MXene的二维片层结构可在PVDF基体中形成多级孔道,其 $sp^2$ 杂化碳层与PVDF的 $-CF_2$ 极性基团通过氢键和静电相互作用,显著增强界面相容性<sup>[14]</sup>。这种强界面结合不仅可避免填料团聚导致的机械强度下降,还能突破混合基质膜常见的“渗透-选择权”困境<sup>[15]</sup>。此外,MXene可通过静电排斥效应抑制污染物吸附,为抗污染机制提供新维度<sup>[13,16]</sup>。

物理共混法因其工艺简捷且能保持膜孔结构完整,已成为制备MXene/PVDF复合膜的主流策略<sup>[17]</sup>。现有研究多聚焦于MXene定量投加或与其他改性剂[如二氧化钛、1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺]协同作用<sup>[18]</sup>,但关于其添加量对膜性能的非线性影响机制尚未明晰。在此背景下,探究PVDF膜中MXene的最佳添加量,厘清MXene添加量与复合膜理化特性之间的关联关系,阐明污染物与复合膜的相互作用原理,具有重要的现实意义。

本研究通过梯度实验设计,系统研究了不同MXene添加量下,MXene/PVDF复合膜的理化性能与抗污染机理。利用SEM、FTIR、XPS、接触角等表征方法测试复合膜的界面特征与纯水通量,通过死端过滤实验考察膜的通量恢复率与污染速率,借助XDLVO理论解析膜与污染物之间的相互作用能,并在长期连续流膜生物反应器中验证膜的抗污染性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

$Ti_3AlC_2$ (纯度 $\geq 99\%$ ),佛山市新烯科技有限公

司;二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),国药集团化学试剂有限公司;聚偏二氟乙烯(PVDF,纯度 $>90\%$ ),上海苏威有限公司;聚乙烯二醇(PEG, $M_w=400\text{ g/mol}$ ),国药集团化学试剂有限公司;牛血清白蛋白(BSA,分子量 $67\ 000$ )、盐酸缓冲液(Tris-HCl,99%),美国西格玛奥德里奇公司和阿拉丁试剂有限公司;乙醇( $C_2H_5OH$ ,HPLC级),西陇化工股份有限公司;甲酰胺( $CH_3NO$ ),国药集团化学试剂有限公司;二碘甲烷( $CH_2I_2$ ),默克试剂有限公司。

### 1.2 MXene的制备

将 $3\text{ g}$  LiF和 $90\text{ mL}$ 浓盐酸加入聚四氟乙烯刻蚀杯中,磁力搅拌混合均匀。少量多次加入 $3\text{ g}$   $Ti_3AlC_2$ 粉末至混合溶液中, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下持续搅拌 $48\text{ h}$ ,完成刻蚀。用50%盐酸对刻蚀后的材料进行酸洗,离心并移去上清液后,以去离子水重复清洗至pH值呈中性。最后,将离心得到的固体在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 $24\text{ h}$ ,获得原始MXene纳米颗粒( $Ti_3C_2$ )。随后将其与 $40\text{ mL}$  DMSO溶液混合, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌 $24\text{ h}$ ,经 $2\text{ h}$ 超声促进原始MXene剥离分层。将上述混合物在 $12\ 000\text{ r/min}$ 下离心 $10\text{ min}$ 以去除DMSO,随后用去离子水超声清洗并离心( $3\ 000\text{ r/min}$ , $10\text{ min}$ )分离出MXene沉淀。沉淀物在加入去离子水后,经 $5\text{ min}$ 的超声处理以确保均匀分散,以 $3\ 000\text{ r/min}$ 离心 $10\text{ min}$ 分离弃去上清液,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 $48\text{ h}$ 后,获得亲水性MXene。

### 1.3 MXene/PVDF膜的制备

按照表1的试剂添加量,通过非溶剂致相分离转化法制备了纯PVDF膜和MXene/PVDF复合膜,其中MD1为纯PVDF膜,MD2~MD6为不同MXene添加量的MXene/PVDF复合膜,膜总面积均为 $0.13\text{ m}^2$ 。将PVDF颗粒、DMSO、DMAc和PEG混合并超声 $20\text{ min}$ , $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 $3\text{ d}$ ,制备均匀的聚合物溶液。第4天,将MXene、DMSO和DMAc混合形成悬浮液,随后对悬浮液进行 $20\text{ min}$ 超声处理, $20\text{ min}$ 后再与聚合物溶液混合,继续在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 $3\text{ d}$ ,以制得铸膜液。使用刮膜机,在 $250\text{ }\mu\text{m}$ 间隙的刮刀条件下,将铸膜液均匀涂布于玻璃板或多孔聚酰胺无纺布上。将玻璃板缓慢浸入去离子水中,使膜自然脱落。最后,取出膜并充分干燥,获得多孔结构的MXene/PVDF复合膜。

表 1 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的实验试剂与材料

Table 1 Experimental reagents and materials for pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes

膜名称	膜类型	MXene/g	PVDF/g	DMSO/mL	DMAc/mL	PEG/mL
MD1	纯 PVDF 膜	0	20	100	60	20
MD2	复合膜	0.1	20	100	60	20
MD3	复合膜	0.5	20	100	60	20
MD4	复合膜	1.0	20	100	60	20
MD5	复合膜	1.5	20	100	60	20
MD6	复合膜	2.0	20	100	60	20

1.4 MXene 和膜的表征

MXene 纳米颗粒与 MXene/PVDF 复合膜的外观形貌通过扫描电子显微镜(SEM, 捷克 TESCAN, MIRA LMS 型)进行分析,元素组成和官能团类型分别通过 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific, K-Alpha 型)和傅里叶变换红外光谱(FTIR, 美国 Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700 型)进行测定,亲水性通过接触角测量仪(中国晟鼎, SDC-100S 型)测定。采用透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL, JEM-2100Plus 型)对 MXene 纳米颗粒在纳米尺度上的精细结构进行表征。MXene 的晶体结构特性通过 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku, Smart Lab 9 kW 型),以 Cu-K $\alpha$  辐射进行测定分析。MXene 纳米颗粒的粒径分布及 Zeta 电位,通过纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern Panalytical, Zetasizer Nano ZS90 型)进行测量;而 MXene/PVDF 复合膜的 Zeta 电位通过固体表面 Zeta 电位测试仪(奥地利 Anton Paar, SurPASS 3 型)进行测定。

MXene/PVDF 复合膜的孔隙率采用干湿膜重量法计算,如式(1)所示:

$$\epsilon = \frac{m_1 - m_2}{A \times l \times \rho_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_1$  和  $m_2$  分别为湿膜和干膜的质量, g;  $\rho_w$  为水的密度, 1 g/cm<sup>3</sup>;  $A$  为膜的有效面积, cm<sup>2</sup>;  $l$  为膜的厚度, cm, 由千分尺在膜表面不同区域测量五次得到。

MXene/PVDF 复合膜的平均孔径根据 Guerout-Elford-Ferry 方程计算,如式(2)所示:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\eta/Q_t}{\epsilon \times A \times p}} \quad (2)$$

式中, $r_m$  为膜平均孔径, nm;  $\eta$  是水的黏度,  $8.9 \times 10^4$  Pa·s;  $Q_t$  为纯水渗透量, m<sup>3</sup>/s;  $p$  为施加压力, 0.1 MPa;  $\epsilon$  为膜的孔隙率, %;  $l$  是膜的厚度, cm。

MXene/PVDF 复合膜的孔密度通过式(3)计算

获得:

$$\rho_p = \frac{n}{A} \quad (3)$$

式中: $\rho_p$  为孔密度, 个/ $\mu\text{m}^2$ ;  $A$  为膜的有效面积, cm<sup>2</sup>;  $n$  为孔数量, 个, 由 Image J 软件对 SEM 图像统计测定。

1.5 膜抗污染性能评价

1.5.1 死端过滤实验

将膜裁剪为半径 9 cm 的圆形,置于 MSC-300 超滤杯装置中,以 BSA 作为模型污染物,测定 PVDF 膜改性前后的抗污染性能。首先使用去离子水为进料液,在 0.1 MPa 压力下对膜预压 0.5 h,记录此阶段每隔 10 min 初始膜的纯水通量( $J_{w1}$ ),并保持测试环境恒定于 25 °C;然后以 BSA 溶液为进料液,在相同条件下测试膜的 BSA 溶液通量( $J_p$ );最后,使用去离子水清洗受污染的膜,测试清洗后膜的纯水通量( $J_{w2}$ )。上述过程重复三次。

$J_{w1}$ 、 $J_p$  和  $J_{w2}$  均按式(4)计算。BSA 截留率( $R$ )通过式(5)计算:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (4)$$

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (5)$$

式中: $J$  为液体通量, L/(m<sup>2</sup>·h);  $V$  为滤液体积, L;  $t$  为过滤时间, h;  $A$  为滤膜的有效面积, 0.004 m<sup>2</sup>;  $R$  为 BSA 截留率, %;  $C_f$  和  $C_p$  分别对应过滤前后 BSA 溶液质量浓度, g/L, 通过紫外-可见分光光度计于 280 nm 波长下测定。

利用式(6)~式(9)分别计算复合膜的通量恢复率(FRR)、总污染率( $R_t$ )、可逆污染率( $R_r$ )和不可逆污染率( $R_{ir}$ ),以评估膜的抗污染性能:

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

$$R_r = \frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \times 100\% \quad (7)$$

$$R_{ir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (8)$$

$$R_t = \frac{J_{w1} - J_p}{J_{w1}} \times 100\% \quad (9)$$

### 1.5.2 XDLVO 理论分析

XDLVO 理论包括范德华力(LW)、路易斯酸碱电子作用力(AB)和静电作用力(EL)三种基本相互作用力,主要用于描述微粒间的非共价相互作用。通过相互作用能的分析,可预测 PVDF 膜表面与其他颗粒间的相互作用特性,进一步解析 PVDF 膜表面在胶体系统中的行为。本研究以 BSA 为模型污染物,借助 XDLVO 理论分析结果,由微观机理层面阐述不同 MXene 投加量对 PVDF 膜抗污染性能的影响。理论分析所需参数( $\gamma$ 、 $G$  和  $U$ )通过以下公式进行计算。

#### 1) 表面张力( $\gamma$ ):

$$(1 + \cos\theta)\gamma_1^{\text{TOT}} = 2(\sqrt{\gamma_m^{\text{LW}}\gamma_1^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_m^+ \gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_m^-}) \quad (10)$$

$$\gamma_m^{\text{AB}} = 2\sqrt{\gamma_m^+ \gamma_m^-} \quad (11)$$

$$\gamma_m^{\text{TOT}} = \gamma_m^{\text{LW}} + \gamma_m^{\text{AB}} \quad (12)$$

式中: $\gamma^{\text{TOT}}$  为总表面张力,  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ;  $\theta$  为膜接触角,  $^\circ$ ; 上标 AB 为路易斯酸碱电子作用力; 上标 LW 为范德华力; 下标 m 为膜表面; l 对应探针液体;  $\gamma$  为表面张力。

三种探针液体分别为纯水、二碘甲烷和甲酰胺,接触角测试探针液体的表面张力参数如表 2 所示。将表 2 和膜接触角的数值代入式(10)后求出  $\gamma_m^{\text{LW}}$ 、 $\gamma_m^+$  和  $\gamma_m^-$ , 再将求出的分量代入式(11)和式(12)中求出  $\gamma_m^{\text{TOT}}$ 、 $\gamma_m^{\text{AB}}$ 。

表 2 探针液体的表面张力参数

Table 2 Surface tension parameters of the probe liquids

探针液体	$\gamma^{\text{LW}}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\gamma^{\text{AB}}$	$\gamma^{\text{TOT}}$
水	21.8	25.5	25.5	51.0	72.8
甲酰胺	39.0	2.3	39.6	19.0	58.0
二碘甲烷	50.8	0	0	0	50.8

#### 2) 吉布斯自由能( $G$ ):

$$G_{h_0}^{\text{LW}} = 2(\sqrt{\gamma_w^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_m^{\text{LW}}})(\sqrt{\gamma_l^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_w^{\text{LW}}}) \quad (13)$$

$$G_{h_0}^{\text{AB}} = 2\sqrt{\gamma_w^+}(\sqrt{\gamma_m^-} + \sqrt{\gamma_l^-} - \sqrt{\gamma_w^-}) + \sqrt{\gamma_w^-}(\sqrt{\gamma_m^+} + \sqrt{\gamma_l^+} - \sqrt{\gamma_w^+}) - \sqrt{\gamma_m^+ \gamma_l^-} - \sqrt{\gamma_m^- \gamma_l^+} \quad (14)$$

$$G_{h_0}^{\text{EL}} = \frac{\kappa \epsilon_r \epsilon_0}{2} (\xi_l^2 + \xi_m^2) \times$$

$$\left[ 1 - \coth(\kappa h_0) + \frac{2\xi_l \xi_m}{\xi_l^2 + \xi_m^2} \text{csch}(\kappa h_0) \right] \quad (15)$$

$$G_{h_0}^{\text{TOT}} = G_{h_0}^{\text{LW}} + G_{h_0}^{\text{AB}} + G_{h_0}^{\text{EL}} \quad (16)$$

式中: $\gamma^{\text{LW}}$ 、 $\gamma^+$  和  $\gamma^-$  分别为范德华力、电子受体和电子给体的表面张力分量;  $h_0$  表示两相互作用物质的最小分离距离, 0.158 nm; EL 为静电作用力;  $\epsilon_r$  是水的相对介电常数, 78.4;  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ; 下标 w 和 f 分别代表水和污染物;  $\kappa$  是溶液德拜长度的倒数, 常温下取  $0.104 \text{ nm}^{-1}$ ,  $\xi$  表示 Zeta 电位。

#### 3) 相互作用能( $U$ ):

$$U^{\text{LW}} = 2\pi G_{h_0}^{\text{LW}} \frac{h_0^2 a}{h} \quad (17)$$

$$U^{\text{AB}} = 2\pi a \lambda G_{h_0}^{\text{AB}} \exp\left(\frac{h_0 - h}{\lambda}\right) \quad (18)$$

$$U^{\text{EL}} = \pi \epsilon_r \epsilon_0 a \left\{ 2\xi_l \xi_m \ln \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} + (\xi_l^2 + \xi_m^2) \ln[1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (19)$$

$$U^{\text{TOT}} = U^{\text{LW}} + U^{\text{AB}} + U^{\text{EL}} \quad (20)$$

式中: $a$  为 BSA 的表观水力学半径, 322.9 nm;  $h$  为两相互作用物质的分离距离, nm;  $\lambda$  为极性作用力在水溶液中的特征衰减长度, 0.6 nm。将膜的表面张力参数代入式(17)~式(19)分别计算范德华力、路易斯酸碱电子作用力、双电层力的相互作用能分量, 随后以式(20)计算总相互作用能  $U^{\text{TOT}}$ 。

$U^{\text{TOT}}$  的极大值为能垒, 表示斥力作用下污染物向膜表面迁移必须克服的能量障碍。其正、负分别对应膜与污染物间斥力和吸引力, 反应污垢形成的难易程度。

$\kappa$  由式(21)计算:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}} \quad (21)$$

式中: $e$  为电子电荷;  $n_i$  和  $z_i$  分别对应  $i$  离子的浓度和价态, 本研究采用 0.001 mol/L 的氯化钾(KCl)电解质;  $k$  为玻尔兹曼常数,  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $T$  为温度, K。

### 1.6 A/O-MBR 原位抗污染实验

为探究实际运行中膜的抗污染性能, 本研究将纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜置于厌氧-好氧膜生物反应器(A/O-MBR)系统, 于模拟生活污水中运行 35 d。好氧区与缺氧区的水力停留时间(HRT)比例调整为 2:1, HRT 设置 8 h, 运行通量为  $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 污泥龄设为 30 d, 混合液悬浮固体质量浓度为 6 g/L。好氧区设置 6 片有效膜片

(MD1~MD6), 每片膜各自对应独立继电器以控制蠕动泵, 抽停比为 10 min : 2 min。原位抗污染实验以跨流过滤模式进行, 膜表面污染情况于运行终点进行 SEM 拍摄观测。

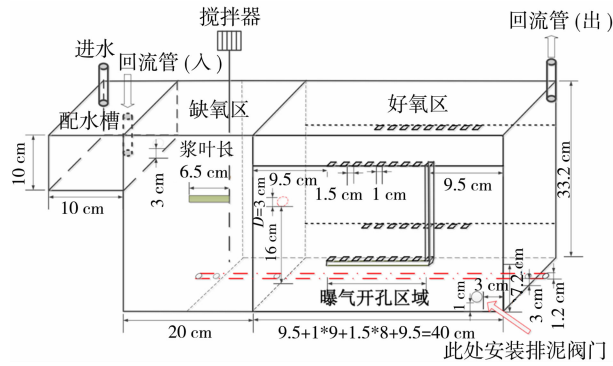


图 1 A/O-MBR 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the A/O-MBR system

## 2 结果与讨论

### 2.1 MXene 的表征分析

扫描电镜结果[图 2(a)]显示, MXene 呈现典型的二维层状结构特征。结合透射电镜[图 2(b)]和粒径分布结果[图 2(c)]来看, MXene 不仅具有良好的分散性, 且整体粒径较小(最高含量的粒径集中于 300 nm), 这有利于提高其比表面积, 从而充分暴露其表面亲水性官能团。从图 2(d)可以看出, MXene 的 XRD 谱图中出现了代表 MXene 层间堆叠间距的(002)特征峰和层内晶格间距的(004)特征峰<sup>[19]</sup>, 进一步证明了制备出的纳米颗粒具有 MXene 的典型结构。由 FTIR 光谱[图 2(e)]可见, 在  $1\ 348\ \text{cm}^{-1}$  和  $542\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 C—F 和 Ti—O 键的特征峰, 表明了 MXene 的典型化学键存在<sup>[20]</sup>; 而在  $3\ 436\ \text{cm}^{-1}$

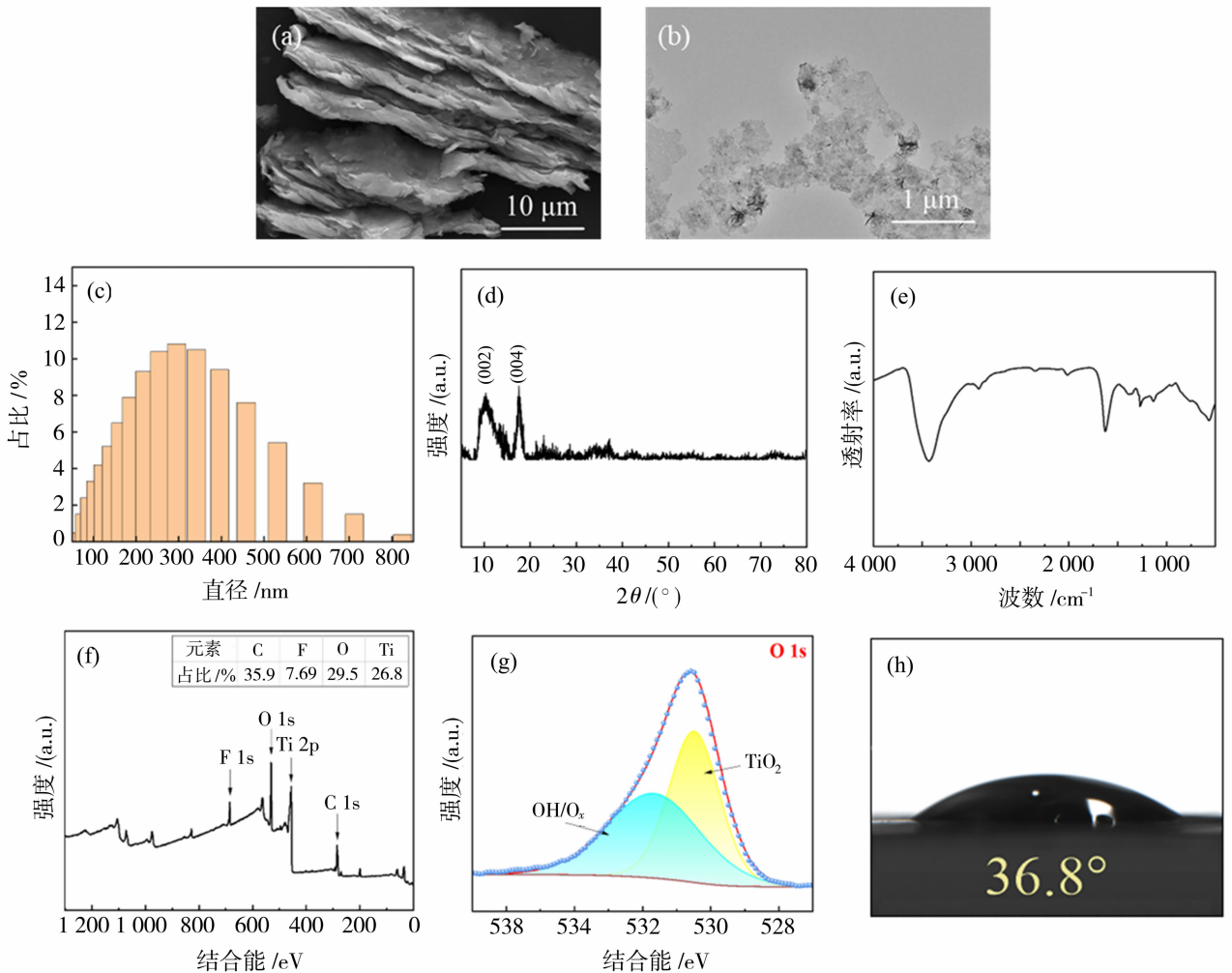


图 2 MXene 的 SEM(a); TEM(b); 粒径分布(c); XRD(d); FTIR(e); XPS(f); XPS O 1s 精细谱图(g); 接触角(h)

Fig. 2 SEM (a); TEM (b); particle size distribution (c); XRD (d); FTIR (e); XPS (f); high-resolution XPS O 1s spectrum (g); contact angle of MXene (h)

(-OH)和  $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$  (-COOH)处的强峰证实了 MXene 表面存在亲水性基团,这与图 2(f)中高氧含量的元素占比结果相符。图 2(g)中的 XPS O 1s 谱图显示, MXene 的终端含氧官能团主要为 -OH 和  $\text{O}_x$ ,与文献报道结果一致<sup>[21]</sup>。图 2(h)展示的小接触角直接证明了制备的 MXene 具有良好的亲水性。

### 2.2 PVDF 膜的表征分析

PVDF 膜的形貌分析见图 3 和表 3。从表面形貌观察可知,与纯 PVDF 膜(MD1)相比, MXene/PVDF 复合膜(MD2~MD6)的孔洞尺寸和数量显

著增加。尤其是 MD5,拥有最优的孔隙率(44.2%)和较大的平均孔径(56.0 nm)。这种变化是因为铸膜液中少量的亲水性 MXene 纳米颗粒加快了溶剂与非溶剂之间的交换速度<sup>[14]</sup>,促进了大孔洞形成,提高了孔隙率。然而,进一步提高 MXene 含量可能造成 MXene 颗粒之间的堆叠<sup>[20]</sup>,导致其在膜内部分离不均或团聚,从而堵塞膜孔。对比 MD5 和 MD6 的孔密度可知,添加过量 MXene 时,其数值从  $99\ \text{个}/\mu\text{m}^2$  显著下降至  $86\ \text{个}/\mu\text{m}^2$ ,这与孔隙率的变化趋势相吻合。

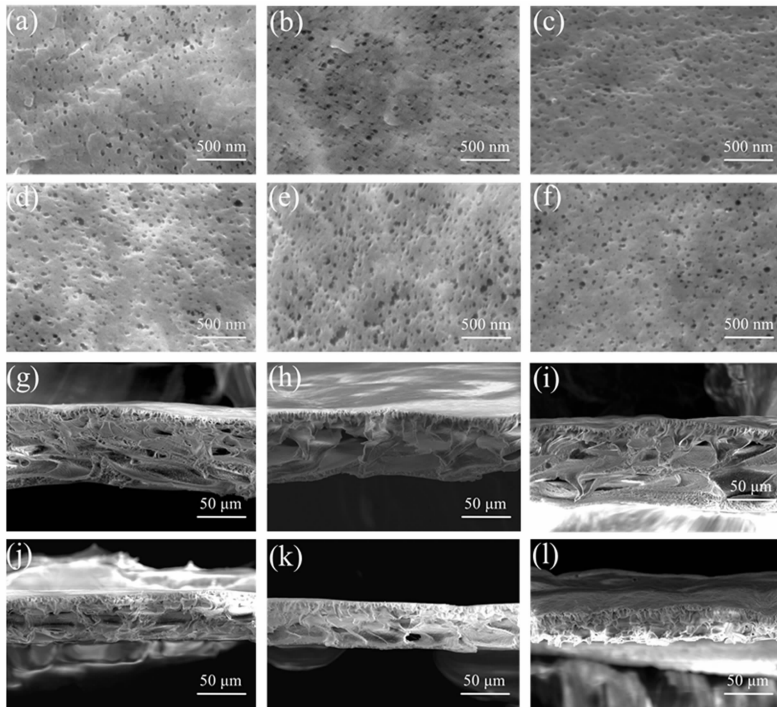


图 3 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的 SEM 图像:MD1~MD6 的表面形貌[(a)~(f)]; MD1~MD6 的断面形貌[(g)~(l)]

Fig. 3 SEM of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes: surface morphology of MD1~MD6 [(a)~(f)]; cross-sectional morphology of MD1~MD6 [(g)~(l)]

表 3 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的孔隙率、孔密度、平均孔径和膜厚度

Table 3 Porosity, pore density, average pore size and membrane thickness of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes

名称	孔隙率/%	孔密度/(个· $\mu\text{m}^{-2}$ )	平均孔径/nm	膜厚度/ $\mu\text{m}$
MD1	$24.2 \pm 0.3$	40	34.3	116.5
MD2	$30.0 \pm 0.6$	72	35.1	88.2
MD3	$36.2 \pm 0.5$	90	58.0	76.6
MD4	$37.3 \pm 0.1$	75	79.6	63.1
MD5	$44.2 \pm 0.9$	99	56.0	57.8
MD6	$32.2 \pm 0.5$	86	57.6	42.2

从断面形貌观察可知,与纯 PVDF 膜(MD1)相比, MXene/PVDF 复合膜(MD2~MD6)具有更多

的指状孔结构和更薄的膜厚度。从 MD2 至 MD6,随着 MXene 添加量的增加,膜中的指状孔结构增

多,膜厚度从 88.2  $\mu\text{m}$  减小至 42.2  $\mu\text{m}$ 。这归因于亲水性高、比表面积大的 MXene 纳米片加速了相分离过程,从而增加了指状孔结构,减小了膜厚度。其中,MD5 具有较多的指状孔结构和较薄的膜厚度 (57.8  $\mu\text{m}$ ),这种结构特征通常会使得膜渗透阻力下降,有利于水通量的提升<sup>[16]</sup>。

膜的亲水性分析结果如图 4 所示。FTIR 光谱 [图 4(a)]表明,MD5 在 3 440  $\text{cm}^{-1}$  处的一OH 振动吸收峰增强,说明膜表面羟基增多<sup>[22]</sup>。羟基含量的提升会使得复合膜的亲水性提高,正如接触角测试 [图 4(b)]所示,改性后接触角显著下降,MD5 最低,为 58.6°,比纯 PVDF 膜 (MD1) 降低了 36.0%。Zeta 电位结果 [图 4(c)]表明,所有膜在 pH=7 时均呈负电荷。随着 MXene 含量的增加,膜的电负性增强,这与羟基官能团数量的增加有关。

MXene/PVDF 复合膜 (MD2~MD6) 的水通量和污染物截留率也得到了改善。纯 PVDF 膜水通量仅为 10.7  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,而 MD2~MD6 分别达到

19.6、26.4、36.1、45.3 和 38.2  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,其中 MD5 膜的水通量最高。MD2~MD6 水通量的升高可能归因于复合膜亲水性和孔隙率的上升,以及膜厚度的下降。而 MD6 相对于 MD5 水通量的下降,可能是膜亲水性和孔隙率的降低所导致的。

同时 MD2~MD5 对 BSA 的截留率显著高于 MD1 (86.3%),特别是 MD5,其截留率高达 95.7%。尽管复合膜的平均孔径从 MD1 的 34.3 nm 增至 MD5 的 56.0 nm,理论上可能降低对大分子污染物的截留能力,但实验结果表明截留率并未下降。这一现象可能归因于以下两方面的影响<sup>[18]</sup>:首先, MXene 改性显著增强了膜表面的负 Zeta 电位 (MD1 为 -32.4 mV, MD5 为 -47.8 mV),通过静电排斥作用有效阻止了带负电的 BSA 分子 (Zeta 电位约 -10.3 mV) 靠近膜表面;其次, MXene 丰富的表面官能团 (如 -OH) 显著提升了膜表面的亲水性 (MD1 的接触角为 91.5°, MD5 的接触角为 58.6°),减少了疏水性污染物在膜表面的非特异性吸附。

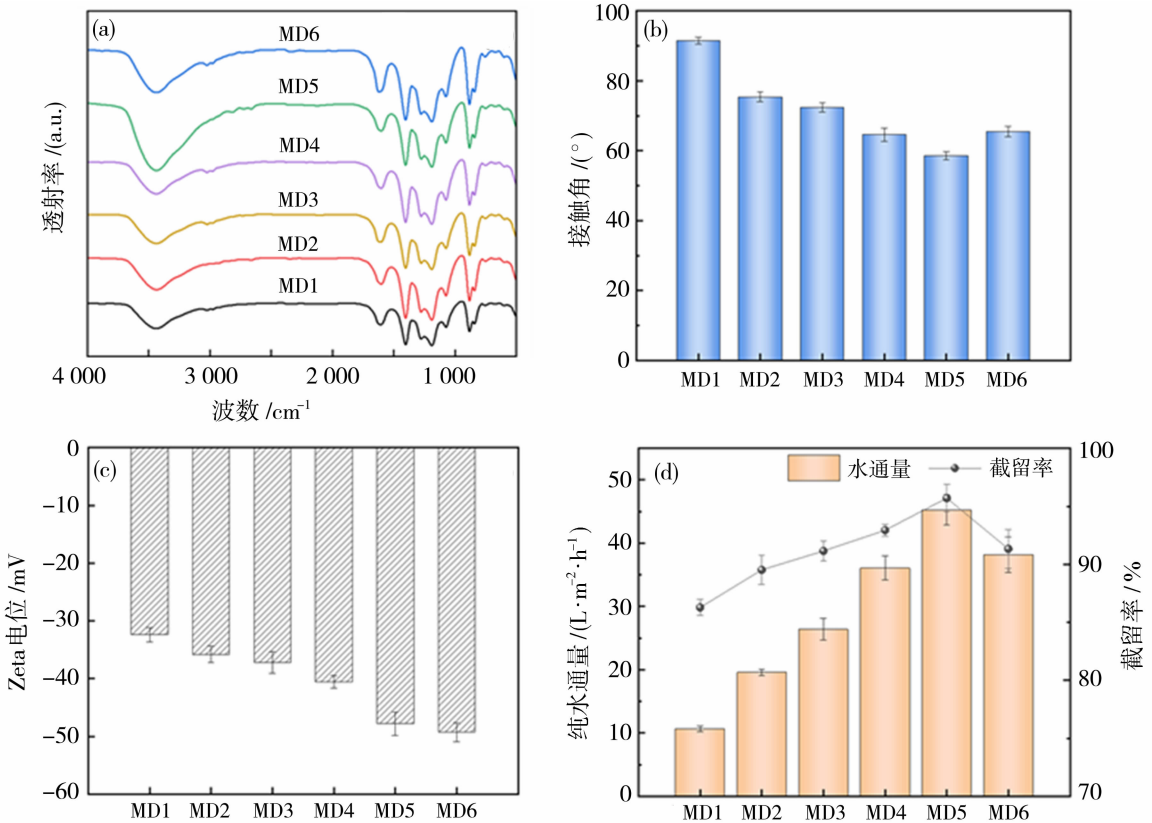


图 4 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的表面特性与性能: FTIR(a); 接触角(b); Zeta 电位(c); 水通量和截留率(d)  
 Fig. 4 Surface properties and performance of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes: FTIR (a); contact angle (b); Zeta potential (c); water flux and rejection rate (d)

### 2.3 死端过滤实验

为了评估膜的抗污染性能,将 BSA 作为模拟污染物,对膜进行了循环测试。结果如图 5 所示,纯 PVDF 膜 (MD1) 的水通量恢复率 (FRR) 最低 (60.9%),总污染率最高 (53.2%),其中不可逆污染率为 39.1%,可逆污染率为 14.1%。较高的不可逆污染率说明膜表面容易被 BSA 吸附并形成难以去除的污染层,阻碍水分子的有效通过,导致通量的显著下降<sup>[23]</sup>。

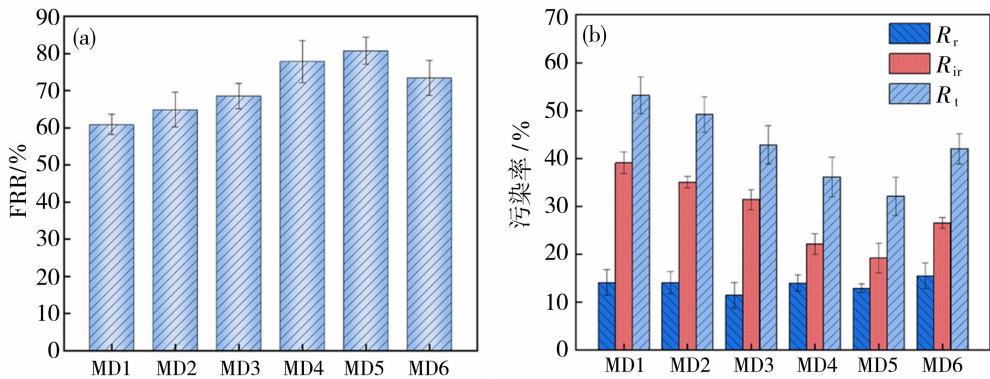


图 5 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的抗污染分析:通量恢复率(FRR)(a);可逆污染率( $R_r$ )、不可逆污染率( $R_{ir}$ )和总污染率( $R_t$ )(b)

Fig. 5 Fouling resistance analysis of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes: flux recovery rate (FRR) (a); reversible fouling rate ( $R_r$ ), irreversible fouling rate ( $R_{ir}$ ) and total fouling rate ( $R_t$ ) (b)

### 2.4 XDLVO 理论分析

为探明膜与污染物之间的相互作用原理,采用 XDLVO 模型计算了纯 PVDF 膜 (MD1) 和 MXene/PVDF 复合膜 (MD2~MD6) 的表面张力 ( $\gamma$ ) 和吉布斯自由能 ( $G$ ),以及与污染物的相互作用能 ( $U$ )。

表 4 数据显示, MXene 的引入显著改变了 PVDF 膜的表面特性。复合膜的  $\gamma^{LW}$  整体提升, MD5 达 39.473 mJ/m<sup>2</sup>,较 MD1 (25.948 mJ/m<sup>2</sup>) 增长 52.1%,表明填料增强了膜表面的非极性作用。

表 4 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的表面张力

Table 4 Surface tension of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membrane

名称	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^{TOT}$
MD1	25.948	2.155	1.800	3.939	29.887
MD2	33.131	0.341	9.726	3.641	36.772
MD3	33.931	0.102	13.541	2.345	36.276
MD4	34.005	0.021	22.681	1.386	35.391
MD5	39.473	0.123	23.068	3.366	42.839
MD6	33.185	0.003	23.245	0.514	33.699

表 5 吉布斯自由能数据揭示了污染物 (BSA) 在膜表面的吸附倾向。MD1 的  $G^{TOT}$  为 -39.302 mJ/m<sup>2</sup>,

MXene/PVDF 复合膜 (MD2~MD6) 的 FRR 和抗污染性能均有所提高。特别是 MD5,其 FRR 高达 80.8%,总污染率( $R_t$ )和不可逆污染率( $R_{ir}$ )分别降至 32.1%和 19.2%。MD5 在 FRR 方面的提升主要归因于不可逆污染率的降低。不可逆污染率的降低意味着较少的污染物永久性地附着在膜表面或孔隙内,可有效减少膜通量的损失、避免频繁膜清洗对膜结构的持久损害,从而提高膜的长期稳定性<sup>[24]</sup>。

亲水性相关参数中,  $\gamma^-$  增幅尤为显著: MD1 仅 1.800 mJ/m<sup>2</sup>,而 MD5 提升至 23.068 mJ/m<sup>2</sup> (增长 1182%),证实 MXene 表面富集的一OH 等亲水基团有效增强了膜的水合能力。相反,  $\gamma^+$  随 MXene 添加量增加而下降,从 MD1 的 2.155 mJ/m<sup>2</sup> 下降到 MD6 的 0.003 mJ/m<sup>2</sup>,说明疏水作用减弱。  $\gamma^{TOT}$  以 MD5 最高 (42.839 mJ/m<sup>2</sup>),说明适量 MXene (1.5 g) 可优化膜表面能分布,这与其最佳抗污染性能形成呼应。

m<sup>2</sup>,表明 BSA 吸附为自发过程。MXene 改性后,  $G^{AB}$  绝对值大幅减小,从 MD1 的 -36.609 mJ/m<sup>2</sup>

上升至 MD5 的  $-1.494 \text{ mJ/m}^2$ ，这可能归因于亲水基团削弱了疏水作用驱动的污染吸附。 $G^{\text{EL}}$  从 MD1 的  $-1.323 \text{ mJ/m}^2$  降至 MD5 的  $-3.752 \text{ mJ/m}^2$ ，反映复合膜更高的电负性[图 4(c)]增强了静电排斥。关键的是，MD5 的  $G^{\text{TOT}}$  ( $-10.449 \text{ mJ/m}^2$ ) 较 MD1 升高 73.4%，说明污染物自发吸附趋势显著抑制。

表 5 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的吉布斯自由能

Table 5 Gibbs free energy of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membrane  $\text{mJ/m}^2$

名称	$G^{\text{AB}}$	$G^{\text{EL}}$	$G^{\text{LW}}$	$G^{\text{TOT}}$
MD1	-36.609	-1.323	-1.370	-39.302
MD2	-18.515	-1.713	-3.505	-23.733
MD3	-12.804	-1.888	-3.728	-18.419
MD4	-1.858	-2.348	-3.748	-7.954
MD5	-1.494	-3.752	-5.204	-10.449
MD6	-1.245	-3.487	-3.520	-8.252

图 6 结果显示，使用 MXene 改性前后 PVDF 膜的  $U^{\text{LW}}$  曲线没有出现明显的变化，这是由于  $U^{\text{LW}}$  能量变化主要取决于膜和 BSA 的固有分子量，而二

者在膜改性过程中均保持稳定。MXene/PVDF 复合膜(MD2~MD6)的  $U^{\text{AB}}$  曲线，整体比纯 PVDF 膜(MD1)偏高，这归因于改性后 PVDF 膜亲水性的提升。在膜和 BSA 间距为  $0 \sim 1 \text{ nm}$  时，MXene/PVDF 复合膜(MD2~MD6)的  $U^{\text{EL}}$  的局部曲线，显著低于纯 PVDF 膜(MD1)。这归因于 MXene/PVDF 复合膜较低的电负性，增强了斯特恩层电荷密度，使得由扩散层离子产生的连续且强烈的静电排斥力，会因为斯特恩层的异电荷离子而有所衰减<sup>[25]</sup>。

$U^{\text{TOT}}$  极大值所代表的能垒，能直接反映膜表面对污染物的排斥强度<sup>[26]</sup>。MXene/PVDF 复合膜(MD2~MD6)的能垒依次分别为  $0.66 \text{ KT}$ 、 $0.69 \text{ KT}$ 、 $0.76 \text{ KT}$ 、 $0.78 \text{ KT}$ 、 $0.77 \text{ KT}$ ，均高于纯 PVDF 膜(MD1)的  $0.58 \text{ KT}$ ，这归因于 MXene 赋予了 PVDF 膜表面更高的亲水性和电负性，从而有效排斥带负电的有机污染物。其中，MD5 的能垒最高，表明污染物到达其表面需要的能量最多，抗污染性能最佳。相比之下，MD6 的能垒略有下降，与其亲水性有所降低相关。

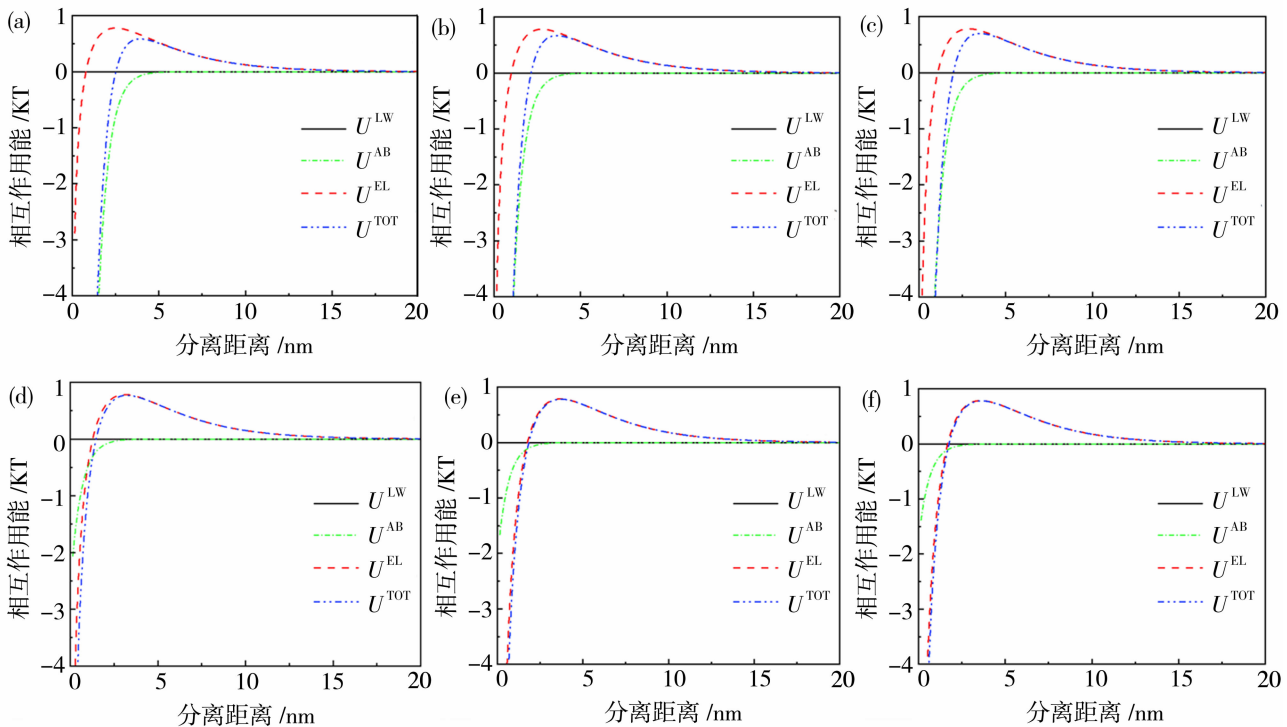


图 6 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜与 BSA 的相互作用能：  
MD1 (a); MD2 (b); MD3 (c); MD4 (d); MD5 (e); MD6 (f)

Fig. 6 Interaction energy of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes with BSA:  
MD1 (a); MD2 (b); MD3 (c); MD4 (d); MD5 (e); MD6 (f)

### 2.5 A/O-MBR 原位抗污染实验

将膜置于 A/O-MBR 中运行 35 d,以评估其实际应用中的抗污染性能。如图 7 所示,纯 PVDF 膜 (MD1) 在第 9 天、第 18 天、第 25 天和第 32 天到达清洗临界值,需进行物理-化学清洗,且随着运行时间的增加,清洗间隔逐渐缩短。这归因于 PVDF 膜表面和膜孔内部不可逆污染物的累积。根据跨膜压差 (TMP) 和时间的关系计算膜平均污染速率发现,纯 PVDF 膜 (MD1) 的平均污染速率为 3.54 kPa/d,而复合膜的平均污染速率显著降低 (MD2~MD6 分别为 2.41 kPa/d、2.30 kPa/d、2.14 kPa/d、0.75 kPa/d 和 1.98 kPa/d)。其中,MD5 具有最慢的污染速率 (0.75 kPa/d) 和最长的清洗间隔周期 (35 d),这归因于其表面优异的亲水性和电负性,减弱了膜对污染物的吸附倾向。

当纯 PVDF 膜 (MD1) 的跨膜压差达到清洗临界点 (30~35 kPa) 时,将所有膜从 A/O-MBR 中取出,对其污染表面进行观测。如图 8 所示,所有膜表面均覆盖有滤饼层,通常主要包含生物质 (如微生物、胞外聚合物和溶解性微生物产物) 和无机颗粒 (如钙、镁、铁的化合物等)<sup>[27]</sup>。与纯 PVDF 膜 (MD1) 相比,复合膜 (MD2~MD6) 表面附着的污染

物明显减少,表明 MXene 纳米颗粒的添加有效提升了复合膜的抗污染性能。特别是 MD5,其 SEM 图像显示,表面的生物质纤维网状结构和无机颗粒含量显著少于 MD1,污染程度最低,抗污染效果最佳。这与死端过滤实验和 XDLVO 理论分析结果一致。

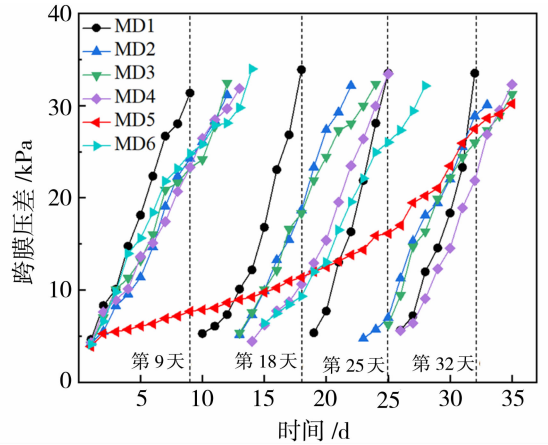


图 7 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的跨膜压差随运行时间的变化

Fig. 7 Transmembrane pressure difference of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes as a function of operating time

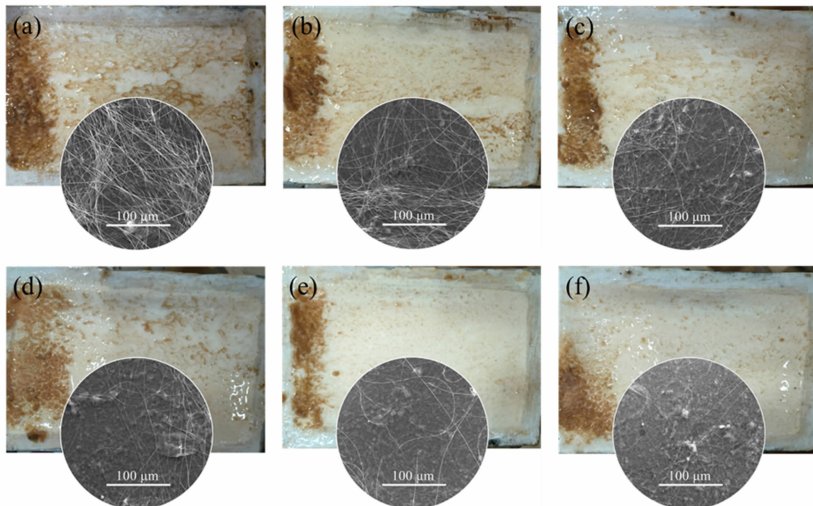


图 8 纯 PVDF 膜和 MXene/PVDF 复合膜的污染膜照片和扫描电镜图: MD1 (a); MD2 (b); MD3 (c); MD4 (d); MD5 (e); MD6 (f)

Fig. 8 Fouled membrane photographs and SEM images of pure PVDF membrane and MXene/PVDF composite membranes: MD1 (a); MD2 (b); MD3 (c); MD4 (d); MD5 (e); MD6 (f)

为了评估 MXene/PVDF 复合膜在 MBR 中长期运行时, MXene 在膜内部的稳定性,对初始状态及运行 35 d 后的 MD5 进行了 FTIR 和 XPS 分析

(图 9)。FTIR 结果显示,运行后膜表面 Ti—O (542  $\text{cm}^{-1}$ )、C—F (1 348  $\text{cm}^{-1}$ ) 等 MXene 特征官能团的吸收峰位置与强度未发生显著变化。XPS 测试表

明, TiO<sub>2</sub> 峰(530 eV)无明显改变, OH/O<sub>x</sub>(531 eV)峰略微上升, 氧元素含量仅从 12.4% 增至 13.6%。这些数据表明, MXene 在 35 d 运行期间未发生剧烈结构退化(如层状崩塌或完全分解), 这可能归因于 PVDF 基质的封装保护抑制了 MXene 的过度水

解, 同时温和的表面氧化与微量纳米片溢出形成动态平衡, 从而维持了宏观结构稳定性。尽管与文献中 MXene 在水环境中的快速氧化不符<sup>[28]</sup>, 但这种封装和平衡机制有效缓冲了氧化应力, 避免了剧烈降解。

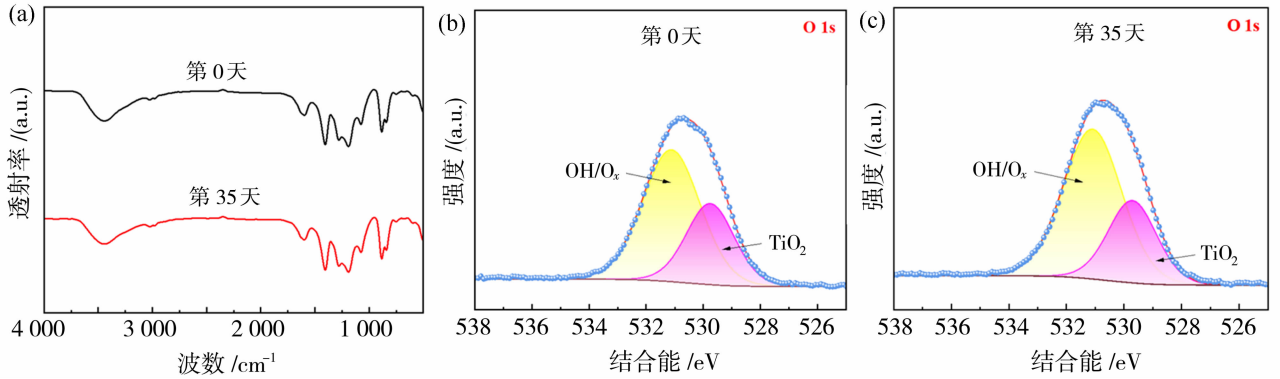


图 9 MD5 在 A/O-MBR 中运行前后的 FTIR 和 XPS 图: FTIR(a); 运行前的 XPS(b); 运行后的 XPS(c)

Fig. 9 FTIR and XPS spectra of MD5 before and after operation in the A/O-MBR process: FTIR (a); XPS before operation (b); XPS after operation (c)

### 3 结论

采用 MXene 对 PVDF 膜进行共混改性, 制备了 MXene/PVDF 复合膜, 系统地研究了不同 MXene 添加量对 PVDF 膜抗污染性能的影响, 并阐释了复合膜的抗污染机理。具体结论如下:

1) MXene 的加入不仅显著改善了 PVDF 膜的理化性能(孔隙率、接触角、纯水通量等), 还提高了膜的通量恢复率, 降低了不可逆污染率, 增强了膜的抗污染性能。

2) 当 MXene 的投加量为 1.5 g(质量分数为 7.0%, 单位膜面积投加量为 11.54 g/m<sup>2</sup>) 时, 复合膜表现出最佳的抗污染性能。

3) 通过 XDLVO 理论分析, 发现 MXene/PVDF 复合膜相对于纯 PVDF 膜具有更高的能垒, 表明复合膜对污染物具有更强的排斥倾向。

4) 在长期运行测试中, MXene/PVDF 复合膜比纯 PVDF 膜表现出更长的清洗周期, 显著优于纯 PVDF 膜。

#### 参考文献:

[1] Zhang T, Guo X, Solomon B, *et al.* A hydrophobic-hydrophilic MXene/PVDF composite hollow fiber membrane with enhanced antifouling properties for seawater desalination[J]. *J Membr Sci*, 2022, 644:

120146.  
 [2] Huh Y, Yu S, Huh J, *et al.* Sustainable superhydrophobic PVDF-grafted cellulose membrane for oil/water separation [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2022, 4: 8441-8449.  
 [3] Hudaib B, Abu-Zurayk R, Waleed H, *et al.* Fabrication of a novel (PVDF/MWCNT/polypyrrole) antifouling high flux ultrafiltration membrane for crude oil wastewater treatment [J]. *Membranes*, 2022, 12: 751.  
 [4] Yu H, Gu L, Wu S F, *et al.* Hydrothermal carbon nanospheres assisted-fabrication of PVDF ultrafiltration membranes with improved hydrophilicity and antifouling performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116889.  
 [5] Gu J, Xu S D, Lu X L, *et al.* Study on the membrane formation mechanism of PVDF/PVDF-CTFE blends [J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2023, 142: 104655.  
 [6] 程继锋, 蒋团辉, 詹晓梅, 等. 超亲水聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备及性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41: 358-364.  
 [7] Zhang G, Bai R, Shen S, *et al.* Hydrophilic and photocrosslinkable diblock copolymers employed for robust antifouling membrane coatings [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 464: 429-439.  
 [8] Zhao X, Lan Y, Yang K, *et al.* Antifouling modification of PVDF membranes via in situ mixed-

- charge copolymerization and TiO<sub>2</sub> mineralization[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 525: 146564.
- [9] Ma C, Hu J, Sun W J, *et al.* Graphene oxide-polyethylene glycol incorporated PVDF nanocomposite ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity, permeability, and antifouling performance [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126649.
- [10] Fahrina A, Yusuf M, Muchtar S, *et al.* Development of anti-microbial polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane using bio-based ginger extract-silica nanoparticles (GE-SiNPs) for bovine serum albumin (BSA) filtration[J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2021, 125: 323-331.
- [11] Abood T, Shabeeb K, Alzubaydi A, *et al.* Novel MXene/PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes for optimized eriochrome black T (azo dye) removal [J]. *Desalin Water Treat*, 2024, 318: 100311.
- [12] Lyu S, Chang H, Zhang L, *et al.* High specific surface area MXene/SWCNT/cellulose nanofiber aerogel film as an electrode for flexible supercapacitors [J]. *Compos Part B-Eng*, 2023, 264: 110888.
- [13] Mu X, Chen L, Qu N, *et al.* MXene/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> modified PVDF composite membranes for efficient interfacial evaporation and photodegradation [J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(3): 112869.
- [14] Fitzpatrick J, Bera S, Inman A, *et al.* Record efficiency of  $\beta$ -phase PVDF-MXene composites in thin-film dielectric capacitors[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(12): 2419088.
- [15] Wang F, Han S, Zhang Y, *et al.* Constructing rapid water vapor transport channels within mixed matrix membranes based on two-dimensional mesoporous nanosheets[J]. *Commun Chem*, 2022, 5(1): 65.
- [16] Liu B, Zhang X, Li B, *et al.* Interfacial dielectric enhancement in MXene/PVDF nanocomposites via hydrogen bond-induced dipole modulation[J]. *Appl Surf Sci*, 2025, 695: 162837.
- [17] Subasi Y, Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes — a review; part II [J]. *Membr Technol*, 2017, 2017(11): 5-11.
- [18] Chen S R, Wang T, Zhuo X Y, *et al.* PVDF mixed matrix membranes by incorporation of ionic liquid and MXene for enhancing permeation and antifouling performance[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 108027.
- [19] Razmjou A, Mansouri J, Chen V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 2011, 378(1/2): 73-84.
- [20] Guo Z J, Lu W B, Zhang Y, *et al.* MXene fillers and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(8): 12054-12060.
- [21] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(5): 16018.
- [22] Ostovar A, Tarkhani M, Mousavi S A, *et al.* Surface modification of GO/PVDF composite membrane by MXene/protonated *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets hybrids with improved dye separation and antifouling properties[J]. *Polym Eng Sci*, 2024, 64(2): 565-576.
- [23] Zhao X Z, Liu C K. Irreversible fouling control of PVDF ultrafiltration membrane with "fouled surface" for mimetic sewage treatment[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(96): 94184-94192.
- [24] Gao F, Wang J, Zhang H W, *et al.* Effects of sodium hypochlorite on structural/surface characteristics, filtration performance and fouling behaviors of PVDF membranes[J]. *J Membr Sci*, 2016, 519: 22-31.
- [25] Levin Y K. Characteristics of an electrical double layer of bulk nanobubbles in water[J]. *Colloid J*, 2023, 85(3): 418-422.
- [26] Wu H H, Shen F, Wang J F, *et al.* Membrane fouling in vacuum membrane distillation for ionic liquid recycling: Interaction energy analysis with the XDLVO approach[J]. *J Membr Sci*, 2018, 550: 436-447.
- [27] Guo J R, Zhang Y, Chen F H, *et al.* A Membrane with strong resistance to organic and biological fouling using graphene oxide and D-tyrosine as modifiers[J]. *Membranes*, 2022, 12: 486.
- [28] Soomro R, Zhang P, Fan B, *et al.* Progression in the oxidation stability of MXenes[J]. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15(7): 306-323.

## Investigation of blending preparation and anti-fouling mechanisms of MXene/PVDF composite membranes

YANG Haochuan<sup>1</sup>, WEI Jiaqi<sup>1,2</sup>, YANG Linlin<sup>1</sup>,  
ZHANG Jie<sup>1,3,4</sup>, CHENG Chenhong<sup>1</sup>, ZHANG Yuanyuan<sup>1</sup>,  
JIANG Minmin<sup>1</sup>, WEI Qiaoyan<sup>1</sup>, ZHENG Junjian<sup>1</sup>

(1. College of Life and Environmental Sciences, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 3. School of Chemistry and Materials Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, South University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Conventional polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes exhibit strong hydrophobicity and poor anti-fouling performance, which are critical limitations for their applications in water filtration fields including wastewater treatment, seawater desalination and drinking water purification. In this study, MXene/PVDF composite membranes using a NIPS (non-solvent induced phase separation) method by blending MXene with PVDF were prepared, and the impact of different MXene loadings on the membrane's anti-fouling properties was systematically investigated. The results demonstrated significant improvements in the physicochemical properties of the composite membranes compared to pristine PVDF membranes, including pore size, porosity, contact angle and Zeta potential. When the MXene loading was 1.5 g (mass fraction of 7.0%, dosage per unit membrane area was 11.54 g/m<sup>2</sup>), in comparison to the pristine PVDF membrane, water flux increased from 10.7 L/(m<sup>2</sup> · h) to 45.3 L/(m<sup>2</sup> · h) for the composite membrane, while the flux recovery rate improved markedly from 60.9% to 80.8%. XDLVO theory analysis indicated that the energy barrier for the pristine PVDF membrane was 0.58 KT, significantly lower than that of the composite membrane MD5 (0.78 KT), suggesting a stronger repulsion tendency towards pollutants in the composite membrane. Long-term experimental results showed that the operational cycle of the composite membrane MD5 in an anaerobic-aerobic membrane bioreactor could reach up to 35 d, approximately 3.9 times longer than that of the pristine PVDF membrane (9 d). These findings indicate the excellent practical application potential of the MXene/PVDF composite membranes.

**Key words:** PVDF membrane; MXene; membrane modification; anti-fouling performance; XDLVO

(上接第 119 页)

of photothermal materials in solar water evaporation system, in this paper, carbon-based CNTs and their composites were used as photothermal conversion materials to achieve efficient and stable solar evaporation performance through structural regulation of the water evaporation system. The porous water-evaporated CNT@C membranes with carbon nanotubes as skeleton were prepared by phase conversion method, and its application in solar water evaporation was studied. The hierarchical pore structure of CNT@C membrane provides a guarantee for water transport. The good light absorption performance of the carbon nanotubes in CNT@C membrane ensures that a wide range of sunlight can be absorbed. In an isolated water evaporation system using CNT@C-1 membrane as photothermal material, the evaporation rate of water was 2.35 kg/(m<sup>2</sup> · h) under one sunlight irradiation. In the test of real seawater, the evaporation rate of CNT@C-1 membrane was 2.31 kg/(m<sup>2</sup> · h).

**Key words:** phase conversion; water evaporation; carbon membrane; carbon nanotube