

· 研究论文 ·

## Janus型有机-无机薄层复合膜的制备及其高盐含油废水膜蒸馏性能

王大伟<sup>1,2</sup> 李凯<sup>1,2</sup> 申婷<sup>1,2</sup> 于潇<sup>1,2</sup> 杜昊臻<sup>1,2</sup> 杨皓程<sup>1,2\*</sup> 徐志康<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江省先进有机材料与应用技术重点实验室 杭州 310058)

(<sup>2</sup>浙江大学功能高分子国际研究中心 海宁 314400)

**摘要** 膜蒸馏技术是废水脱盐的有效手段之一,但在面对高盐含油时传统疏水微孔膜面临膜润湿和污染的风险.本研究报道了一种用于膜蒸馏的Janus型有机-无机薄层复合膜的制备策略.该膜由有机-无机复合亲水致密薄层和疏水多孔支撑层构成,其中支撑层为聚丙烯微滤膜,亲水薄层通过多巴胺和聚乙烯亚胺的气-液界面反应形成,并进一步诱导其表面二氧化硅矿化.亲水薄层具有优异的亲水性和水下疏油性,水下油接触角达 $(163.10 \pm 2.10)^\circ$ ,油黏附力仅为 $4.3 \mu\text{N}$ .复合薄层的存在不仅不会降低其通量,且其在处理高盐含油乳液废水时能有效抵抗油污染与乳化剂浸润.在 $40^\circ\text{C}$ 温差下,其通量可达 $(27.59 \pm 3.05) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,NaCl截留率99.9%以上,连续稳定运行7 h以上.这一研究为面向复杂废水体系的膜蒸馏用膜的设计提供了新思路.

**关键词** 聚多巴胺; 聚乙烯亚胺; 膜蒸馏; 有机-无机复合膜; Janus膜

**引用:** 王大伟,李凯,申婷,于潇,杜昊臻,杨皓程,徐志康. Janus型有机-无机薄层复合膜的制备及其高盐含油废水膜蒸馏性能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25322.

**Citation:** Wang, D. W.; Li, K.; Shen, T.; Yu, X.; Du, H. Z.; Yang, H. C.; Xu, Z. K. Janus-type organic-inorganic thin-layer composite membranes for hypersaline oily wastewater desalination by membrane distillation. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25322.

水资源短缺是当今世界人类面临的最大挑战之一,影响着全球约1/3的人口.膜蒸馏(MD)因其可利用低品位的热源从高盐卤水和污水中获得洁净淡水而受到人们的关注<sup>[1-4]</sup>.传统的膜蒸馏过程是以疏水多孔膜分隔料液与渗透液,利用膜两侧的温度差(即蒸汽压差),促进料液在与膜接触的界面处发生气化,水蒸气透过膜孔并在另一侧冷凝.然而,膜蒸馏在处理高盐含油废水时,由于疏水膜本身固有的疏水性,废水中的油等非极性组分易黏附于膜表面引发膜污染,从而导致通量下降;同时,乳化废水中存在的表面活性剂会

逐步吸附-浸润膜孔直至击穿,导致疏水膜的隔绝作用失效,截盐率大幅降低<sup>[5,6]</sup>.这两个问题严重限制了膜蒸馏在高盐含油废水处理中的实际应用.

为克服膜润湿和膜污染问题,上层亲水,下层疏水的Janus膜被开发出来<sup>[7,8]</sup>.亲水层表面具有水下疏油特性,能够在水中形成表面水合层,可以有效抵抗污水中油性成分在膜表面的黏附.尽管多孔亲水层的引入能够有效提升表面抗油黏附能力,但依旧无法阻止表面活性剂的吸附乃至浸润过程.为此,研究者们进一步提出在疏水膜

高分子优秀青年学者专题; 2025-12-22收稿, 2026-02-09录用,  
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52522305, 22578389).

\* 通信联系人, E-mail: yanghch@zju.edu.cn; xuzk@zju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25322; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7562

网络出版.

表面构建致密亲水薄层, 通过截留表面活性剂来阻止孔道浸润<sup>[9-11]</sup>. 这种将膜蒸馏与纳滤相结合的方式为复杂组分高盐废水的处理提供了新的思

路, “致密亲水层+疏水多孔基膜”的薄层复合分离膜结构也成为近年来本领域的主要研究方向(图1).

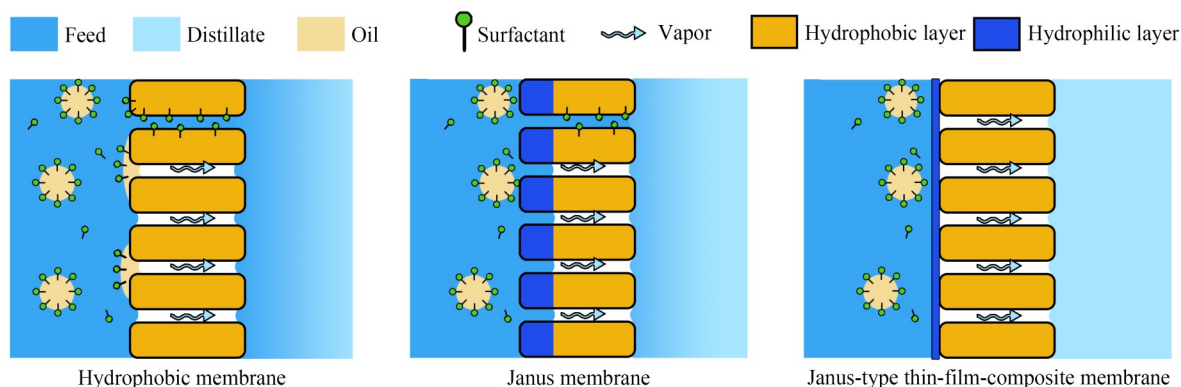


Fig. 1 Comparison of hydrophobic membrane, Janus membrane and Janus-type thin-film-composite membrane in membrane distillation of hypersaline oily wastewater.

由于疏水基膜表面能低, 大部分极性溶剂难以均匀铺展, 在疏水多孔基膜表面构建亲水薄层变得尤为困难. 目前, 科学家们已探索出一些制备 Janus 薄层复合膜的潜在方案. Feng 等<sup>[12]</sup>通过在 PVDF 基膜表面喷涂聚乙烯醇(PVA)与交联剂的水溶液, 并通过热交联获得了致密的 PVA 薄层, 该膜表现出良好的抗润湿和抗污染性能, 在长期 MD 运行情况下性能保持稳定. Yang 等<sup>[13]</sup>则在聚四氟乙烯基膜上原位形成一层复合水凝胶层, 制备出 Janus 结构的复合膜. Xie 等<sup>[14]</sup>通过预先在基膜表面沉积多巴胺改善基膜的亲水性后, 利用界面聚合构筑出薄层复合膜. 如何在大孔疏水基膜表面构建具有强抗油性的亲水层的同时减少亲水薄层的厚度, 降低亲水层的对蒸汽传输的阻力仍是本领域亟待解决的关键问题.

本研究报道了一种结合聚多巴胺/聚乙烯亚胺气-液界面辅助成膜与二氧化硅矿化改性的 Janus 型有机-无机复合薄层复合膜的制备方法. 多巴胺和聚乙烯亚胺可在气-液界面处聚集并发生交联反应在基底膜表面形成致密的超薄亲水层. 二氧化硅矿化改性则进一步赋予了亲水薄层优异的抗油性能和对表面活性剂分子的截留能力(图2). 制备的 Janus 结构的有机-无机薄层复合膜在直接接触膜蒸馏实验中表现出优异的抗润湿和抗污染性能. 同时, 该工作为致密化的亲水薄层复合膜的构建提供了一条新的设计思路, 为膜蒸馏中膜污染和润湿问题的解决提供了新的举措.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚丙烯(PP)微滤膜是购自 3M 公司产品(ACCUREL PP); 盐酸多巴胺(DA)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris,  $\geq 99.8\%$ )购自 Sigma-Aldrich. 聚乙烯亚胺(PEI,  $M_w=600$  Da,  $\geq 99\%$ ); 十二烷基磺酸钠(SDS, AR)、无水磷酸二氢钠(AR)、无水磷酸氢二钠(AR)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 正硅酸甲酯(TMOS, 98%)购自安耐吉化学; 矿物油购于上海麦克林科技有限公司, 其他化学药品购自国药集团. 去离子水通过纯水系统(GOKU, 中国锐思捷)制取.

### 1.2 PDA/PEI 薄层复合膜的制备

在前期工作中, 我们报道了利用聚多巴胺(PDA)与 PEI 界面反应制备薄层复合膜的方法<sup>[15]</sup>. 本研究采用该方法在 PP 微滤膜基底上构建 PDA/PEI 亲水薄层. 如图 2 所示, 将 DA (2 g/L) 和 PEI (2 g/L) 溶解于 Tris 缓冲液(50 mmol/L, pH=8.5)中. 将丙酮清洗并干燥的 PP 膜小心地漂浮在 DA/PEI 溶液表面, 保持溶液温度在 85 °C 下反应 10 min 制得 PDA/PEI 薄层复合膜.

### 1.3 Janus 型有机-无机薄层复合膜的制备

为构建亲水抗油性更强的表面, 利用仿生矿化法在 PDA/PEI 薄层表面构建 SiO<sub>2</sub> 纳米涂层<sup>[16]</sup>. 为制备矿化溶液, 将 0.15 mL TMOS 加入到 10 mL 的 HCl 溶液(1 mmol/L)中, 在搅拌下反应 15 min, 然后与等体积的磷酸盐缓冲液(pH=6.0, 2 mol/L)

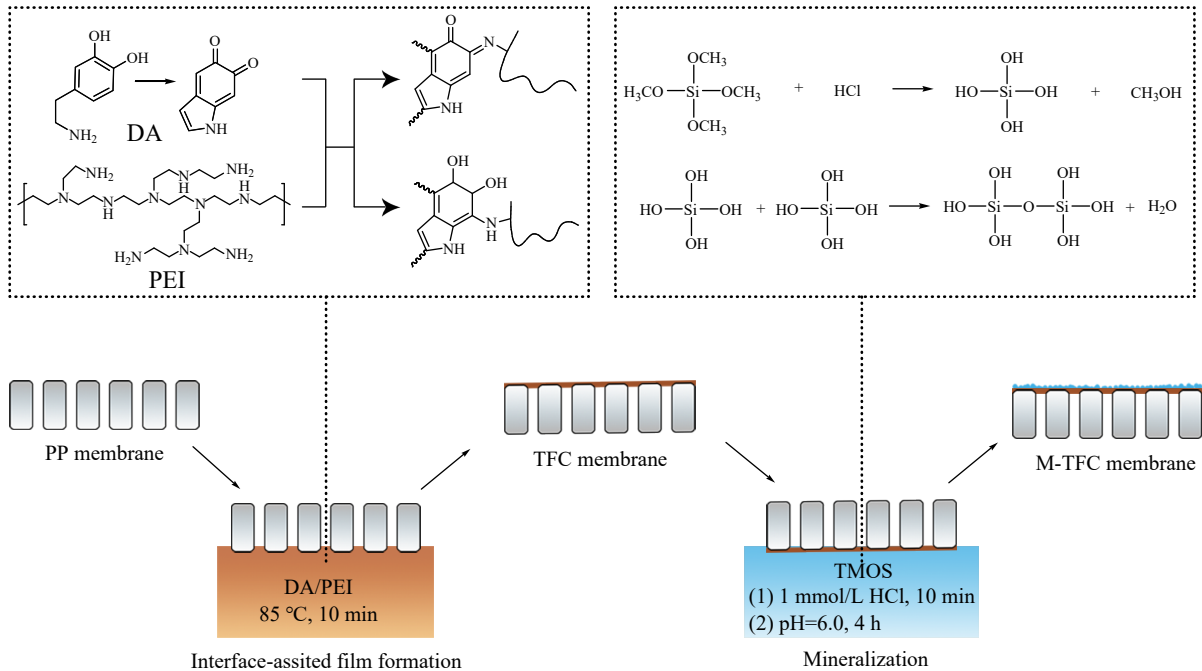


Fig. 2 Fabrication process of Janus-type thin-film-composite membranes.

混合. 随后将制备好的PDA/PEI薄层复合膜漂浮在溶液表面, 亲水薄层朝向溶液, 在室温下反应4 h, 制得Janus型有机-无机薄层复合膜. 为了方便指代对应样品, 在后续研究中, 将PP微滤膜、PDA/PEI薄层复合膜及有机-无机薄层复合膜分别命名为PP membrane、TFC membrane和M-TFC membrane.

#### 1.4 膜结构和表面性质表征

采用场发射扫描电镜(FESEM, SU8600, 日本日立)观察PP及复合膜表面形貌和横截面结构. 在观察前对膜进行金颗粒溅射, 溅射时间为90 s. 采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet iS10, 美国 Thermo Fisher)测定PP膜、PDA/PEI薄层复合膜和有机-无机薄层复合膜的表面化学结构. 采用X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国 Thermo Fisher)研究膜表面的化学元素组成. 采用DropMeter A-200接触角测量仪(中国 MAIST Vision Inspection & Measurement公司)测量膜的水接触角和水下油接触角. 每个样品平行测量5次, 取平均值作为样品的水接触角数值. 通过动态接触角测量仪和张力计(DCAT 11, 德国 DataPhysics公司)测定制备膜的水下油黏附力. 实验过程中, 油滴体积为4  $\mu\text{L}$ , 测试时油滴缓慢接近亲水表面, 与表面接触后再缓慢脱离. 油滴的

运动速度为0.01 mm/s, 压缩距离为0.2 mm. 采用示差扫描量热仪(DSC, 美国TA Q2000)测量了在不同膜表面的水的蒸发焓. 采用拉曼光谱仪(日本 Horiba LabRAM HR Evolution)研究了在不同膜表面的水的拉曼光谱.

#### 1.5 膜蒸馏性能评价

采用直接接触式膜蒸馏(DCMD)设备评价PP膜和制备的薄层复合膜的膜蒸馏性能, DCMD设备如图3所示. 在DCMD测试中进料液温度和馏出液温度分别通过加热器和低温循环泵维持恒定温度. 在所有实验中进料液和馏出液的流速为0.6 L/min.

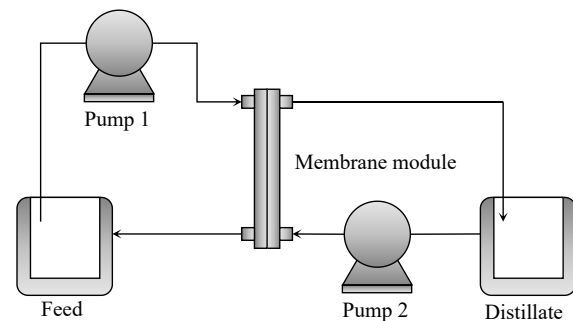


Fig. 3 Illustration of the DCMD device.

在评估分离膜在不同温度下的膜蒸馏性能时, 分别使用35 g/L氯化钠溶液和去离子水作为原料液和冷凝液. 水通量 $J$  ( $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) 根据公式(1)

进行计算:

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

式中,  $\Delta W$ 为产水量(kg),  $A$ 为膜有效过滤面积( $\text{m}^2$ ),  $\Delta t$ 为测试时间(h),  $\rho$ 为水的密度.

截留率( $R$ , %)根据公式(2)进行计算:

$$R = \left(1 - \frac{c_f m_1 - c_0 m_0}{c_f (m_1 - m_0)}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $c_f$  (g/L)为进料液的盐质量浓度,  $c_0$ 和 $c_1$  (g/L)分别是蒸馏液流的初始和最终盐质量浓度,  $m_0$ 和 $m_1$  (kg)分别是蒸馏液流的初始和最终重量.

使用含水包油乳液的盐水作为进料液, 测定不同分离膜的长期运行稳定性. 高盐含油乳液是通过高速搅拌机以2000 r/min的搅拌速率分散矿物油(1 g/L)、SDS (0.03 g/L)和NaCl (35 g/L)于水中制备而成. 原料液和蒸馏液温度分别维持在60和20 °C. 系统稳定5 min后, 每隔10 min记录一次产水量数据, 并检测电导率的变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄层复合膜的形貌特征

DA与PEI可以反应形成类表面活性剂结构的化合物, 其中DA氧化自聚形成的PDA相对疏水, PEI相对亲水, 在自由能驱动下自发迁移至气-液界面并继续反应交联形成致密的超薄亲水层. 较高的反应温度一方面可以加快反应的进

行, 使常温下需要几小时完成的反应在几分钟内完成, 另一方面会降低氧气在溶液中的溶解度, 从而抑制本体溶液中DA的氧化自聚, 使得反应主要发生于界面处<sup>[5]</sup>. 在后续的仿生矿化过程中, TMOS在酸性环境下水解形成原硅酸, 其可通过静电作用富集在PEI分子旁, 并诱导其缩聚, 最终形成 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒<sup>[6]</sup>.

利用FESEM对膜的下表面与截面形貌进行观察, 结果如图4所示. 原始PP微滤膜呈现出百纳米左右的膜孔及高孔隙率结构. 界面反应后PP膜表面形成一层致密的薄膜, 薄膜表面可观察到颗粒, 这些结构源于溶液中自聚的PDA/PEI颗粒在表面的堆积(图4(c)). 薄层的厚度既不能太小以至于无法形成连续无缺陷的薄膜, 又不宜太厚导致传质阻力较大. 在前期研究中, 我们发现10 min反应时间下可以得到薄且致密的薄膜, 因此本研究选取这一条件制备PDA/PEI薄层. 从截面的SEM图像可以观察到, PDA/PEI薄层仅存在于多孔膜表面, 其厚度约为66 nm, 进一步矿化后, 由于PDA/PEI复合的薄层表面本身具有粗糙的颗粒结构,  $\text{SiO}_2$ 的形成并未表现出明显的结构变化. 更高分辨率下可以观察到颗粒结构有所增加(图4(e)). 根据Cassie-Baxter模型, 纳米结构有利于提升膜表面的疏油性. 此外, 通过截面SEM图像可知, 矿化过程没有明显增加薄层厚度, 表明 $\text{SiO}_2$ 颗粒尺寸较小.

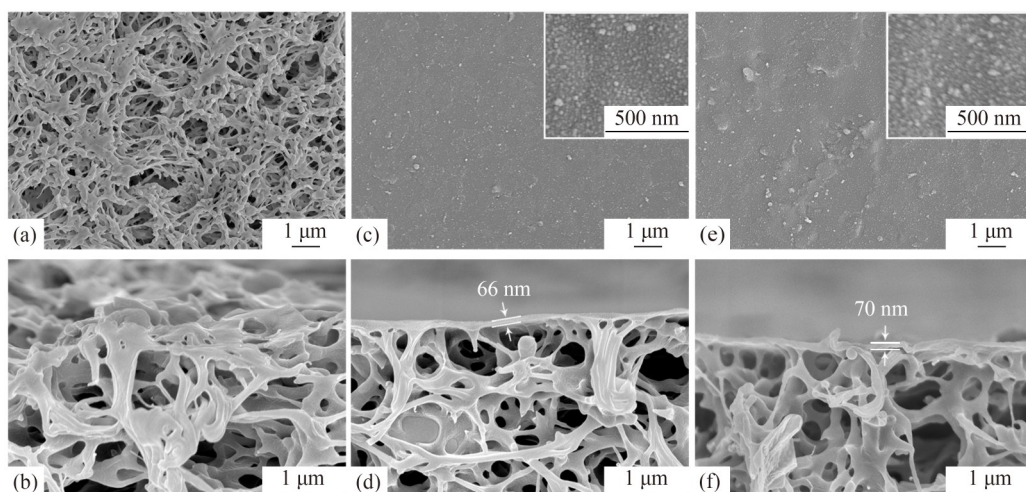


Fig. 4 SEM images of surface and cross-section (a, b) PP, (c, d) TFC, and (e, f) M-TFC membranes. Insets are membrane surfaces at a larger magnification.

### 2.2 膜的表面化学性质

由于SEM图像中矿化前后膜表面形貌差异

并不显著, 为了进一步验证 $\text{SiO}_2$ 的形成, 对膜表面性质进行表征. 采用XPS表征了PP膜、TFC

膜和M-TFC膜的表面元素组成情况. 如图5(a)所示, PP膜仅存在C1s特征峰, PDA/PEI薄层复合膜XPS光谱中出现了N1s和O1s的特征峰, 其来源于表面沉积的PDA/PEI薄膜. 矿化改性后的M-TFC膜XPS光谱中出现了Si2p的特征峰, 且N1s峰和C1s峰的强度明显减弱, O1s峰强度明显增大, 这说明PDA/PE薄层表面形成了SiO<sub>2</sub>纳米涂层. 通过ATR-FTIR进一步验证了膜薄层表面的化学结构, 结果如图5(b)所示. 相较于原始的PP膜, TFC膜的红外光谱中, 在1656 cm<sup>-1</sup>左右出现了新的吸收峰, 其对应于C=N键的伸缩振动吸收峰. M-TFC膜的红外吸收光谱中, 在1080 cm<sup>-1</sup>处出现对应于Si-O键伸缩振动的吸收峰, 表明了薄层复合膜中SiO<sub>2</sub>的形成.

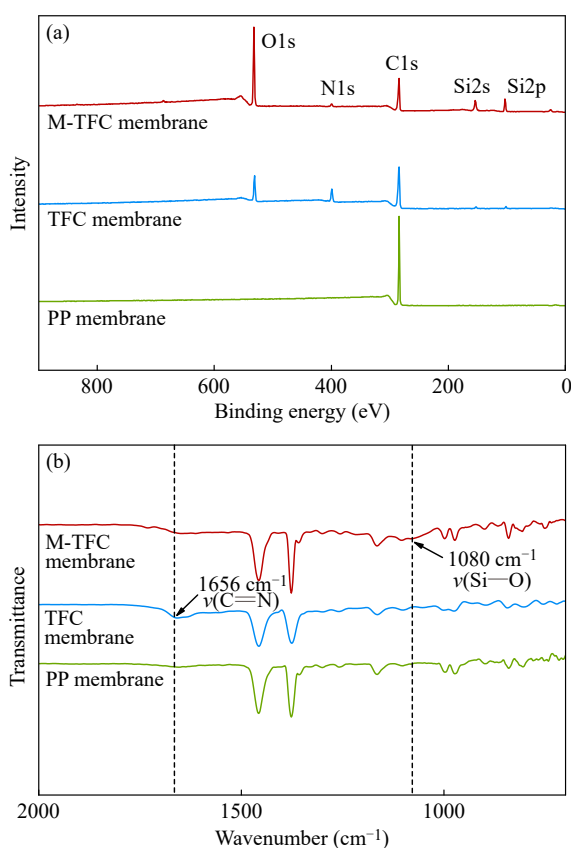


Fig. 5 (a) XPS and (b) FTIR spectra of PP membrane, TFC membrane and M-TFC membrane.

### 2.3 膜的表面润湿性和水下疏油性

膜表面浸润性对其抗污染性能至关重要. 图6(a)展示了3种分离膜的水接触角和水下油接触角. PP本身的非极性结构导致其具有疏水性, 其表面水接触角为(131.28±2.36)°. PDA/PEI的共沉积赋予PP膜表面亲水性, 其表面水接触角下降

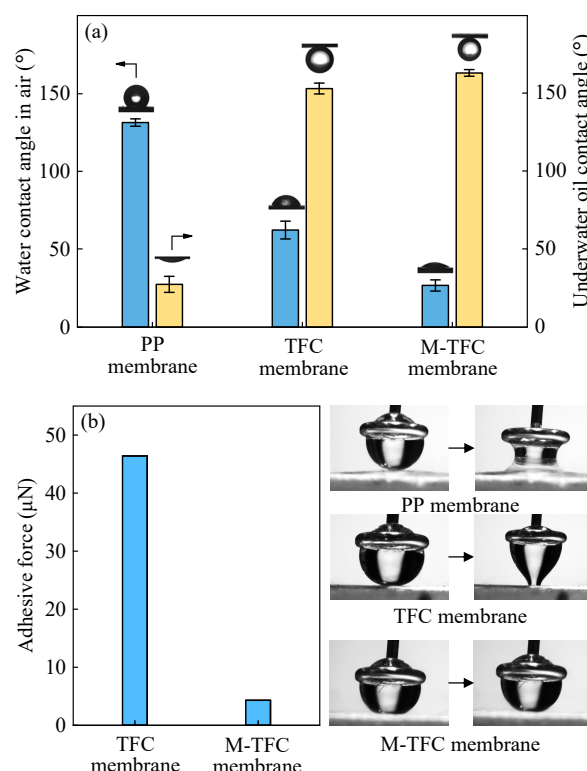


Fig. 6 (a) Water and underwater oil contact angles on different membranes; (b) Adhesion force of oil on different membrane surface under water.

为(62.08±5.69)°. 需要指出的是, 多孔膜改性后因其多孔结构导致液体渗透, 接触角通常较低, 但薄层复合膜中, 由于表面为相对平整致密的薄膜, 因此其接触角更接近材料的本征接触角. 矿化改性后, 膜表面亲水性显著提升, 其水接触角下降为(26.77±3.59)°. M-TFC膜表面的水接触角下降主要得益于溶胶-凝胶过程制备的SiO<sub>2</sub>改性表面具有的丰富的羟基, 同时, 根据Wenzel模型, 其表面纳米粗糙结构对其较低水接触角亦有贡献.

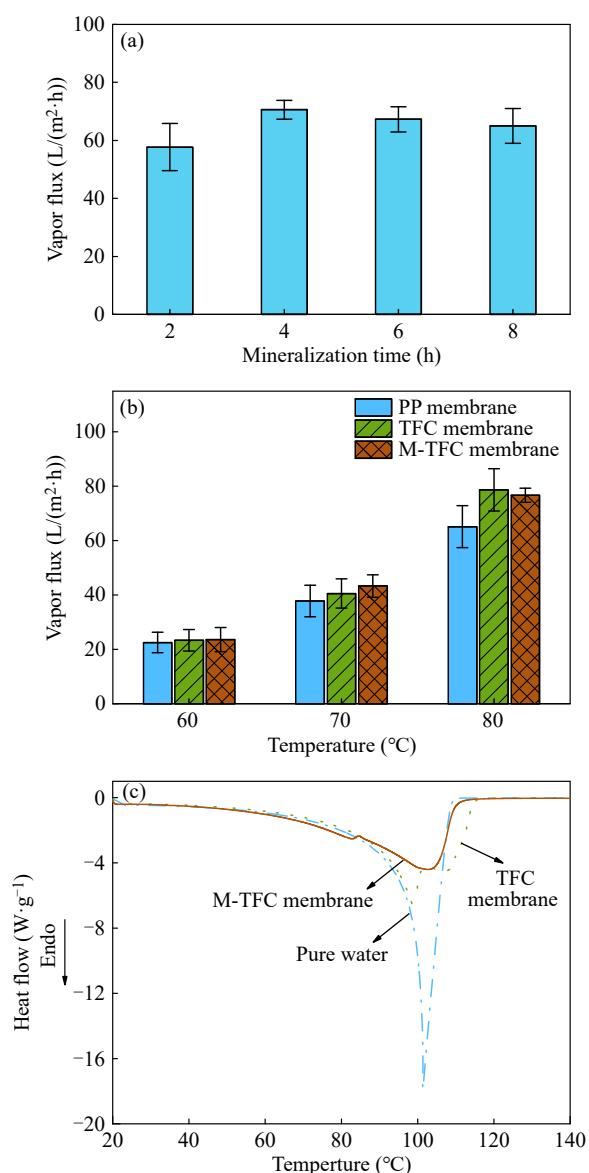
另一方面, 进一步测定了3种膜在水下的油接触角. 疏水的PP膜在水下对矿物油展现出亲和性, 其水下油接触角为(27.44±5.17)°. 相较之下, TFC膜和M-TFC膜则在水下对矿物油表现出显著的疏油性, 其水下油接触角分别为(153.23±3.47)°和(163.10±2.11)°.

在实际分离过程中, 油在膜表面的黏附力更能体现出分离过程中分离膜对油污染的抵抗能力. 因此, 分别测量了TFC膜和M-TFC膜的矿物油黏附力. PP膜由于与油滴亲和性较强, 在测试过程中测得的力为油滴断裂而非油滴与表面的作

用力.如图6(b)所示, TFC膜表面的油黏附力为46.4  $\mu\text{N}$ , 而矿化后的M-TFC膜的油黏附力显著下降, 其仅为4.3  $\mu\text{N}$ . 这表明了矿化改性可以有效提高薄层膜表面的水下疏油性, 赋予膜优异的抗油污染性能. 值得一提的是,  $\text{SiO}_2$ 等无机矿物的水下抗油性来源于其表面较强的水合层.

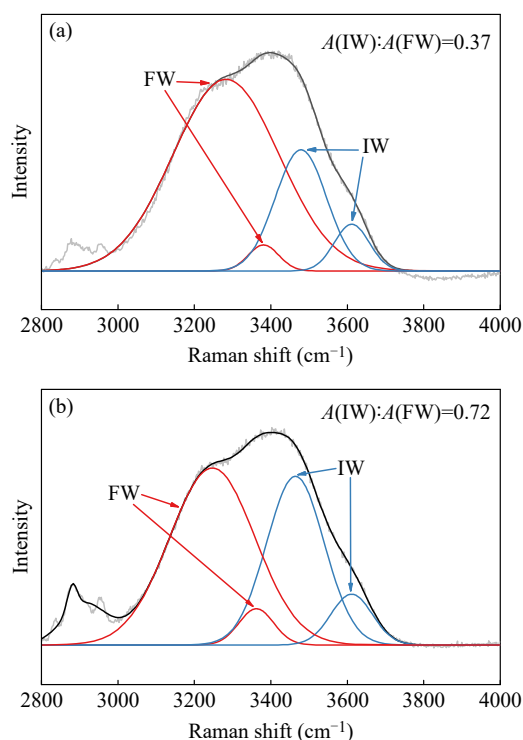
## 2.4 膜蒸馏性能

进一步评估了复合膜的膜蒸馏性能, 测试了不同硅化时间的M-TFC膜在80  $^{\circ}\text{C}$ 下的渗透通量. 如图7(a)所示, 矿化时间为4 h的M-TFC膜具有最佳的渗透通量, 因此在后续实验中我们均



**Fig. 7** (a) Vapor fluxes of M-TFC membranes under different mineralization time; (b) Vapor fluxes of different membranes at varying temperatures; (c) DSC thermograms of pure water, water on PDA/PEI film and water on  $\text{SiO}_2$  coated film.

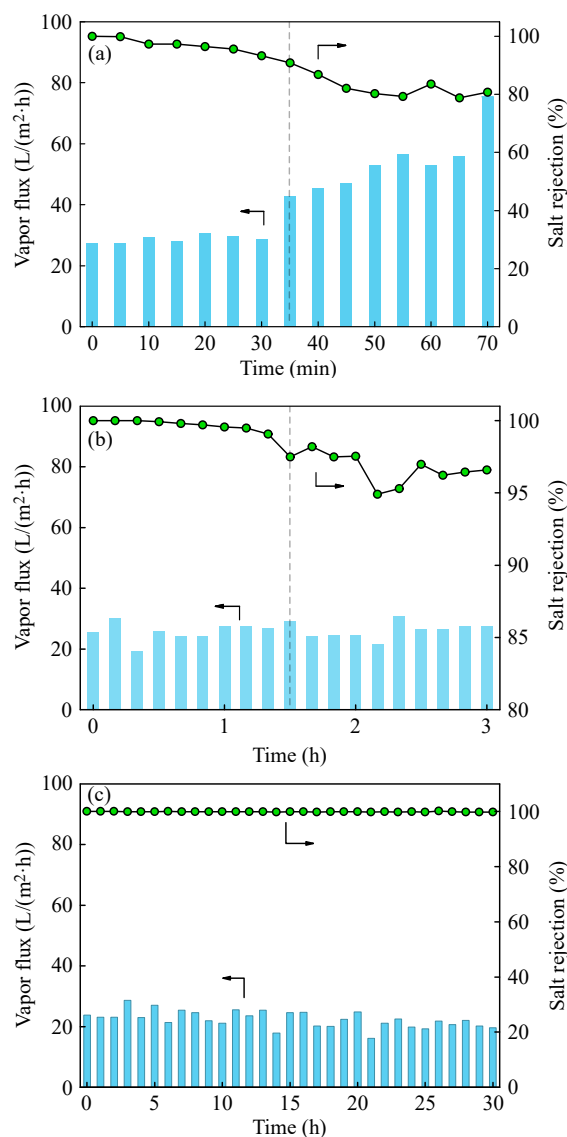
选择4 h作为矿化改性时间. 如前所述, 膜蒸馏的驱动力来源于膜两侧的温度差, 因此, 进料温度对于膜蒸馏通量有着显著的影响. 我们分别研究了不同进料温度下的膜蒸馏通量, 以评估薄层复合对膜传质阻力的影响. 如图7(b)所示, 当原料液的温度从60  $^{\circ}\text{C}$ 逐步提高至80  $^{\circ}\text{C}$ 时, 3种膜的通量都会随着进料液温度的提高而提高. 这是因为在膜蒸馏过程中, 膜两侧料液间的温差提供了传质的驱动力. 当原料液温度提高, 膜两侧的温差增大, 驱动力增大, 传质速率增加, 膜的整体通量得到提升. 此外, 当温度升高, 3种膜之间的通量差异发生变化. 在温差为40  $^{\circ}\text{C}$ 时, 3种膜的通量相近. 当温差进一步提高至50  $^{\circ}\text{C}$ 时, 3种膜的通量呈现出一定的差异: M-TFC膜通量为(43.3 $\pm$ 4.1) L/(m<sup>2</sup>·h), TFC膜通量为(40.6 $\pm$ 5.3) L/(m<sup>2</sup>·h), PP膜通量为(37.8 $\pm$ 5.8) L/(m<sup>2</sup>·h), 三者的通量依次降低. 随着温差进一步提高至60  $^{\circ}\text{C}$ 后, PP膜通量明显低于TFC膜和M-TFC膜, 仅为(65.8 $\pm$ 4.1) L/(m<sup>2</sup>·h). TFC膜和M-TFC膜的通量则分别为(78.7 $\pm$ 7.8)和(76.7 $\pm$ 2.6) L/(m<sup>2</sup>·h). 上述结果表明, 薄层的复合不仅不会导致膜蒸馏通量的降低, 在一定条件下反而有助于提升通量. 这一反直觉的现象可能来源于亲水薄层能够有效降低界面水的蒸发焓. 通过DSC测试表明, 纯水的蒸发焓为2462 J/g, PDA/PEI表面水的蒸发焓降低至1949 J/g, 硅化后表面水蒸发焓为1621 J/g (图7(c)). 不同膜表面水蒸发焓的降低来源于在不同界面处水分子的氢键网络的改变. 我们分析了M-TFC膜羟基(O-H)伸缩振动区域的拉曼光谱, 以展示在有机-无机界面处水分子的氢键差异 (图8(b)). 3247和3362  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应于自由水(FW)的面内和面外振动, 相应的, 3464和3611  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应于中间水(IW)的对称和不对称伸缩振动. 界面水和自由水的峰面积之比为0.72:1.00, 表明在有机-无机界面处大量的水分子以氢键减弱的中间水的状态存在. 由于蒸发焓主要由断裂氢键所需的能量决定, 因此高含量的键能较低的IW的存在降低了界面处水的整体的蒸发焓. 在80  $^{\circ}\text{C}$ 下, M-TFC膜通量略低于TFC膜, 这可能是由于该温差下蒸汽通量较大, 硅化过程导致的膜孔堵塞成为了限速步. 结果表明亲水薄层的复合可能有助于通量提升, 这为膜蒸馏用膜的设计提供了新的思路.



**Fig. 8** Raman spectra showing the fitting peaks representing IW and FW in the (a) TFC membrane and (b) M-TFC membrane.

进一步考察了在模拟高盐含油废水条件下, 3种膜材料的长期稳定性. 如图9(a)所示, 原始PP膜在短时间内就发生润湿, 性能迅速下降, 盐截留率从100%急剧降低至70 min的80%左右, 水通量快速增大, 从一开始的 $27.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加到 $75.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 这表明膜孔被快速击穿, 这是乳化剂在疏水膜表面吸附使其亲水化所致. 尽管TFC膜在一定程度上减缓了膜润湿的发生, 但在运行3 h后, 其盐截留率仍会缓慢降低至95%左右, 这表明仅PDA/PEI薄层复合依然会出现部分击穿现象(图9(b)). 相比之下, 有机-无机膜表现出优异的同时抗污染和抗润湿性能, 连续运行30 h, 其蒸汽通量基本稳定在 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上, 盐截留率 $>99.9\%$ (图9(c)), 展现出实际应用潜能.

M-TFC膜优异的抗润湿性能和抗污染性能源于其表面亲水性无机-有机复合薄层的存在. M-TFC膜层致密的薄层可以通过提高临界突破压力和孔径体积排斥效应的协同作用有效地抵挡SDS表面活性剂的侵入, 防止疏水性的PP基底膜被SDS浸润. 同时, 无机-有机复合层具有超亲水性, 可以在进料液侧形成稳定的水合层, 有



**Fig. 9** Vapor fluxes and NaCl rejection of (a) PP membrane, (b) TFC membrane and (c) M-TFC membrane when treating hypersaline oily wastewater.

效地阻止了油滴在膜表面的附着.

### 3 结论

通过气-液界面辅助成膜结合仿生矿化改性策略, 成功构筑了一种Janus型有机-无机薄层复合膜. 该复合膜在疏水基膜表面形成了一层百纳米尺寸的致密超薄亲水层, 赋予膜材料显著的超亲水性与水下超疏油特性, 其水接触角低至 $(26.77 \pm 3.59)^\circ$ , 水下油接触角高达 $(163.10 \pm 2.11)^\circ$ . 超薄致密层的引入在有效降低传质阻力的同时, 保证了膜蒸馏过程所需的蒸汽通量; 与此同时, 超亲水表面能够显著抑制油相造成的膜污染及表面活性剂诱导的膜润湿. 相较于原始疏水性PP

膜, 矿化改性的有机-无机薄层复合膜在抗润湿性与抗污染性方面均表现出明显优势, 并在长期运行条件下展现出优异的性能稳定性. 上述结果

为面向高盐含油废水膜分离法处理用膜的设计提供了新的思路, 有望推动膜蒸馏技术在复杂体系废水处理中的实际应用.

## REFERENCES

- 1 Drioli, E.; Ali, A.; Macedonio, F. Membrane distillation: recent developments and perspectives. *Desalination*, **2015**, 356, 56–84.
- 2 Deshmukh, A.; Boo, C.; Karanikola, V.; Lin, S. H.; Straub, A. P.; Tong, T. Z.; Warsinger, D. M.; Elimelech, M. Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges. *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(5), 1177–1196.
- 3 Farid, M. U.; Kharraz, J. A.; Sun, J. W.; Boey, M. W.; Riaz, M. A.; Wong, P. W.; Jia, M. Y.; Zhang, X. N.; Deka, B. J.; Khanzada, N. K.; Guo, J. X.; An, A. K. Advancements in nanoenabled membrane distillation for a sustainable water-energy-environment nexus. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(17), 2307950.
- 4 Elimelech, M.; Phillip, W. A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment. *Science*, **2011**, 333(6043), 712–717.
- 5 Horseman, T.; Yin, Y. M.; Christie, K. S.; Wang, Z. X.; Tong, T. Z.; Lin, S. H. Wetting, scaling, and fouling in membrane distillation: state-of-the-art insights on fundamental mechanisms and mitigation strategies. *ACS EST Eng.*, **2021**, 1(1), 117–140.
- 6 Tijing, L. D.; Woo, Y. C.; Choi, J. S.; Lee, S.; Kim, S. H.; Shon, H. K. Fouling and its control in membrane distillation: a review. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 475, 215–244.
- 7 Zuo, G. Z.; Wang, R. Novel membrane surface modification to enhance anti-oil fouling property for membrane distillation application. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 447, 26–35.
- 8 Huang, Y. X.; Wang, Z. X.; Jin, J.; Lin, S. H. Novel Janus membrane for membrane distillation with simultaneous fouling and wetting resistance. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(22), 13304–13310.
- 9 Chen, Y.; Lu, K. J.; Gai, W. X.; Chung, T. S. Nanofiltration-inspired Janus membranes with simultaneous wetting and fouling resistance for membrane distillation. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(11), 7654–7664.
- 10 Chen, Y.; Lu, K. J.; Japip, S.; Chung, T. S. Can composite Janus membranes with an ultrathin dense hydrophilic layer resist wetting in membrane distillation? *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(19), 12713–12722.
- 11 Gong, T. J.; Shi, D. T.; Zhu, Z. G.; Liu, B.; Shao, S. L. Polyamide thin-film composite Janus membranes avoiding direct contact between feed liquid and hydrophobic pores for excellent wetting resistance in membrane distillation. *ACS EST Water*, **2023**, 3(1), 176–184.
- 12 Feng, D. J.; Chen, Y.; Wang, Z. X.; Lin, S. H. Janus membrane with a dense hydrophilic surface layer for robust fouling and wetting resistance in membrane distillation: new insights into wetting resistance. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(20), 14156–14164.
- 13 Yang, X.; Zhang, N.; Zhang, J. J.; Liu, W. F.; Zhao, M. W.; Lin, S. H.; Wang, Z. N. Nanocomposite hydrogel engineered Janus membrane for membrane distillation with robust fouling, wetting, and scaling resistance. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(41), 15725–15735.
- 14 Xie, S. D.; Chen, Y.; Feng, D. J.; Wang, Z. X. Thin-film composite membrane with a hydrophobic substrate for robust membrane distillation. *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8(7), 2201426.
- 15 Yang, H. C.; Wu, M. B.; Hou, J. W.; Darling, S. B.; Xu, Z. K. Nanofilms directly formed on macro-porous substrates for molecular and ionic sieving. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(7), 2908–2913.
- 16 Yang, H. C.; Pi, J. K.; Liao, K. J.; Huang, H.; Wu, Q. Y.; Huang, X. J.; Xu, Z. K. Silica-decorated polypropylene microfiltration membranes with a mussel-inspired intermediate layer for oil-in-water emulsion separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(15), 12566–12572.

## Research Article

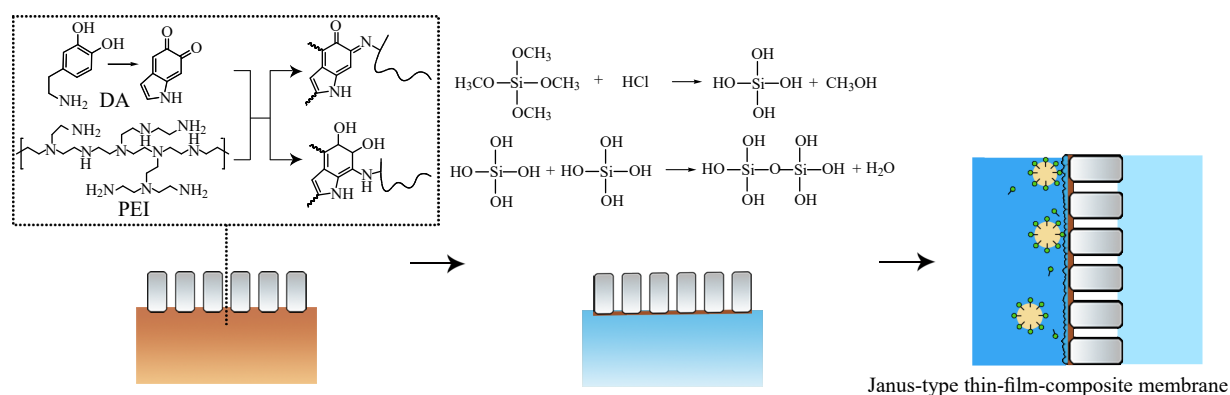
## Janus-type Organic-Inorganic Thin-layer Composite Membranes for Hypersaline Oily Wastewater Desalination by Membrane Distillation

Da-wei Wang<sup>1,2</sup>, Kai Li<sup>1,2</sup>, Ting Shen<sup>1,2</sup>, Xiao Yu<sup>1,2</sup>, Hao-zhen Du<sup>1,2</sup>, Hao-cheng Yang<sup>1,2\*</sup>, Zhi-kang Xu<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Zhejiang Key Laboratory of Advanced Organic Materials and Technologies, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

(<sup>2</sup>International Research Center for X Polymers, Zhejiang University, Haining 314400)

**Abstract** Membrane distillation (MD) is one of the effective technologies for wastewater desalination; however, conventional hydrophobic microporous membranes are prone to membrane wetting and fouling when treating hypersaline oily wastewater. Herein, we report a Janus organic-inorganic thin-film composite membrane designed for this application. The membrane consists of a hydrophilic dense organic-inorganic thin layer and a hydrophobic porous support of a polypropylene microfiltration membrane. The hydrophilic thin layer was formed *via* a gas-liquid interfacial reaction between dopamine and polyethyleneimine, followed by bio-inspired silicification. The resulting hydrophilic thin layer exhibited excellent hydrophilicity and underwater oleophobicity, with an underwater oil contact angle of  $(163.10 \pm 2.10)^\circ$  and an ultralow oil adhesion force of only  $4.3 \mu\text{N}$ . Surprisingly, the thin layer did not compromise the water flux of the membrane significantly. Moreover, in direct-contact membrane distillation (DCMD) experiments treating hypersaline oily wastewater containing sodium dodecyl sulfate surfactant and mineral oil, the Janus membrane effectively resisted oil-induced membrane wetting and fouling, maintaining stable flux of  $(27.59 \pm 3.05) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  and rejection of  $>99.9\%$  during continuous operation for 7 h with a temperature difference of  $40^\circ\text{C}$ . This work will inspire the future design of membrane distillation membranes for treating complex wastewater systems.



**Keywords** Polydopamine; Polyethyleneimine; Membrane distillation; Organic-inorganic composite membrane; Janus membrane

\* Corresponding authors: Hao-cheng Yang, E-mail: yanghch@zju.edu.cn

Zhi-kang Xu, E-mail: xuzk@zju.edu.cn