

高含量 β 晶型的压电 PVDF 杂化膜的制备及抗污染性能研究

刘庆宇, 胡冰豪, 崔振宇*

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 压电膜在使用过程中可通过压电效应提高膜表面的电荷密度, 从而增强静电排斥作用, 形成有效能垒, 降低污染物在膜表面的吸附。因此, 利用压电效应为提高膜的抗污染性能提供了新思路。本研究通过调控淬冷浴温度及氯化钠添加量, 制备具有不同 β 晶型含量的聚偏氟乙烯微滤膜, 确定使 β 晶型含量最高的制膜工艺参数。在此基础上, 向铸膜液中掺杂碳纳米管, 制备出具有压电响应的 CNTs@PVDF 杂化膜。通过表征膜的形貌和表面性质, 测试膜在循环压力过程中压电输出性能, 探究恒定压力与脉冲压力对膜表面电荷密度和抗污染性能的影响。结果表明, 与纯 PVDF 膜相比, CNTs@PVDF 杂化膜的亲水性、Zeta 电位和压电性能均得到显著改善。此外, CNTs@PVDF 杂化膜在脉冲压力模式下, 与恒定压力模式相比, 对酵母的截留率由 43.1% 提升至 84.6%。CNTs@PVDF 杂化膜表现出的正压电效应显著增强了其抗污染性能, 使通量恢复率由 57.6% 提升至 84.3%。基于膜表面电荷密度变化以及抗污染性能的结果, 提出“压电强化电荷密度”增强膜的抗污染机制, 并为利用正压电效应提高抗污染性能的研究提供借鉴。

关键词: 聚偏氟乙烯; β 晶型; 压电; 抗污染

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0031-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.004

近年来, 膜分离技术以其高效分离、节能低碳与环境友好等优势, 已成为推动工业绿色转型与可持续发展的关键共性技术。聚偏氟乙烯(PVDF)因其优异的化学稳定性和力学性能, 被广泛应用于分离膜的制备。但是, PVDF 固有的疏水性易在运行过程中发生严重的膜污染, 从而制约其大规模、长周期及经济性应用^[1]。在现有抗污染策略中, 亲水改性因操作简便且效果明显而被广泛采用, 主要包括共混、表面涂覆及化学接枝等方法。例如, Song 等^[2]

采用化学接枝法将 TiO_2 接枝到 PVDF 中空纤维膜表面, 发现改性膜具有超亲水性, 膜的抗污染性能得到显著提升, 对抗乳化油的通量恢复率(FRR)从 76.4% 提高到 96.68%。然而, 接枝很容易堵塞孔道而导致通量大幅下降。Wang 等^[3]采用荷电亲水聚电解质对 PVDF 膜进行表面涂覆, 制备出水下疏油复合膜, 其表面负电荷对带负电油乳液表现出良好的抗污染性, 但涂层主要依靠物理作用力结合, 长期运行中易发生脱落。相较于存在局限性的表面涂

收稿日期: 2025-11-21; 修改稿收到日期: 2026-01-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22478302)

第一作者简介: 刘庆宇(2000-), 男, 天津人, 硕士研究生, 主要从事膜材料制备及应用研究。* 通讯作者, E-mail: cuizheyhh@163.com

引用本文: 刘庆宇, 胡冰豪, 崔振宇. 高含量 β 晶型的压电 PVDF 杂化膜的制备及抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 31-41.

Citation: Liu Q Y, Hu B H, Cui Z Y. A high β -phase PVDF hybrid membrane with enhanced piezoelectricity for antifouling[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 31-41.

覆与化学接枝法,共混法不仅工艺操作简单,还能通过将功能组分直接嵌入膜基质实现本体改性,从而显著提升其抗污染性能。Gholami 等^[4]将碳纳米管(CNT)与 PVDF 共混,提升了膜表面亲水性与电荷密度,使 FRR 达 93%。综上所述,传统改性方法主要通过静态增强表面亲水性与电荷密度来协同抑制污染物吸附。在此背景下,基于压电效应的动态表面电荷调控,为抗污染研究提供了新思路。压电膜在脉冲压力作用下可激发正压电效应,实时提升表面电荷密度,通过增强静电排斥作用实现主动抗污,从而有望突破传统静态改性的瓶颈。

PVDF 作为一种具有压电特性的聚合物材料,其压电性能主要源于极性 β 晶型。该晶型因分子链呈全反式构象而具有高偶极矩,是产生压电响应的关键^[5]。因而,提高 PVDF 中 β 晶型含量是优化其压电性能的核心途径。目前,非溶剂致相分离法和静电纺丝法在诱导 β 晶型形成方面研究较多。例如,Zhang 等^[6]通过在凝固浴中添加无机盐,促进了 PVDF 分子链向全反式构象转变,从而提高了 β 晶型含量,并证实以 β 晶型为主的 PVDF 膜具有更优的抗污染性能。Iyer 等^[7]通过静电纺丝制备 PVDF-TrFE/CNT 复合膜,发现适量 CNT 可显著提升 β 晶型含量。然而,采用热致相分离法(TIPS 法)制备高 β 晶型含量 PVDF 膜的研究仍相对缺乏。尽管高 β 晶型含量是实现高压电响应的基础,但在实际外压作用下,仅膜表层的压电电荷能有效输出,深层电荷因 PVDF 的绝缘特性难以迁移至表面,限制了整体电荷利用效率。为此,构建三维导电网络是解决该问题的有效策略。例如,Yan 等^[8]利用氧化铈锡纳米纤维与 CNT 形成导电网络,显著提升了膜的压电输出性能;当 CNT 质量分数为 14% 时性能最佳,过量添加则会因电流泄漏导致性能下降。然而,目前结合 TIPS 法制备高 β 晶型含量的 PVDF 压电膜,并系统研究其压电效应对抗污染行为的影响,尚未得到深入探索。

因此,本研究采用 TIPS 法,通过调控淬冷浴温度与氯化钠添加量,制备具有不同 β 晶型含量的 PVDF 微滤膜,并确定最优工艺参数以最大化 β 晶型含量。在此基础上,向铸膜液中掺杂 CNT,制备具有压电响应的 CNTs@PVDF 杂化膜。首先系统表征了膜的晶型结构、微观形貌、表面电势及亲水性,并测定了其在脉冲压力下的压电输出性能。随后,以酵母悬浮液为模型污染物,对比了恒定与脉冲

压力下的抗污染性能差异,以验证压电效应的实际贡献。据此,提出了“压电强化电荷密度”增强膜的抗污染机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(Solvay 6020,分子量 M_w 为 670~700 kDa),美国苏威化学公司;碳酸丙烯酯(PC)与羧基官能化 CNT,上海麦克林生化科技有限公司;NaCl,天津市风船化学试剂科技有限公司提供;去离子水,实验室自制。

1.2 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的制备

以 PVDF 为原料,PC 为稀释剂,将两者置于三口烧瓶中,在 140 °C 下加热并持续搅拌,直至形成均匀的铸膜液。随后,将铸膜液静置以脱除气泡。脱泡完成后,将铸膜液倾倒在预先加热至 140 °C 的刮膜板上,用刮刀刮制成厚度为 280 μm 的平板膜。最后,将附着有铸膜液的刮膜板整体浸入不同条件的淬冷浴中,制得 PVDF-X 膜(其中 X 为 0、1、2 和 3)。铸膜液组成及淬冷参数见表 1,实验流程示于图 1。

CNTs@PVDF 杂化膜的制备:首先,将 CNT 加入装有 PC 的三口烧瓶中,超声分散 2 h,使其均匀分散。随后,将 PVDF 加入上述含 CNT 分散液的三口烧瓶中,在 140 °C 下持续搅拌,形成均匀的铸膜液。铸膜液经静置脱泡后,在刮膜板上刮制成厚度为 280 μm 的平板膜。接着,将带液膜的刮膜板浸入淬冷浴中(10 °C,NaCl 质量浓度为 350 g/L)。所制膜均在去离子水中浸泡 6 h 后使用。

1.3 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的表征

采用热场发射扫描电子显微镜(SEM, Gemini SEM 500)表征膜上表面和断面的微观结构;采用 X 射线能谱仪(EDS)对膜上表面进行元素面扫分析;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 DISCOVER)对膜晶型进行表征,测试角度范围 10° ~ 40°;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50)对制备的膜表面进行吸光度表征,测试的光谱分辨率为 1 cm^{-1} ,范围为 600~1 500 cm^{-1} ;采用固体表面 Zeta 电位仪(SURPASS-3)表征膜表面荷电性质;采用毛细流孔径分析仪(Porolux 1000),测定通过气-液置换过程的平均膜孔径和孔径分布;采用全自动接触角测量仪(DSA30S),使用悬滴法测定膜上表面的亲水性;采用 QCM-D 和频率为 4.95

MHz 的商用镀金石英晶体传感器测试膜表面水化层厚度;采用四探针电阻仪(FE30)测定膜的电导率。首先在膜片的 5 个不同位置测量电阻率(ρ),计

算其平均值,进而根据电导率(σ)与电阻率的倒数关系($\sigma=1/\rho$)求得材料的电导率^[9]。待测样品在测试前均需充分烘干,以避免残留水分影响测试。

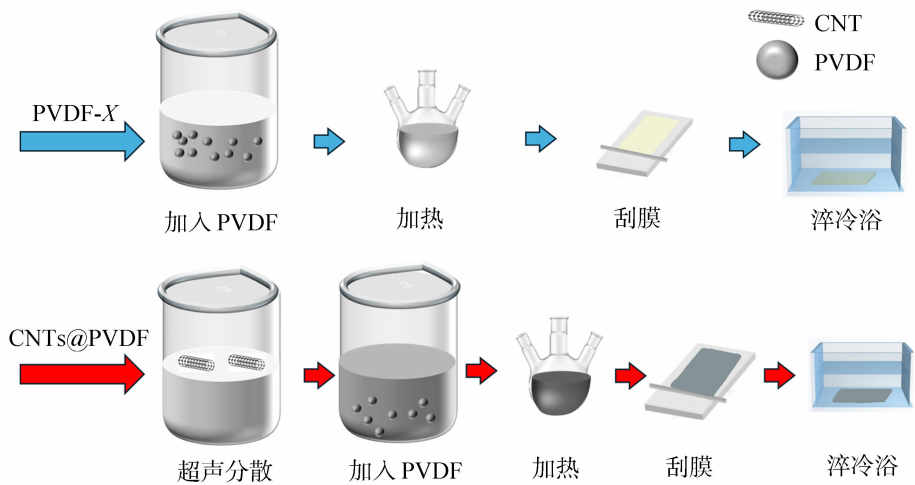


图 1 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的制备过程

Fig. 1 Preparation of PVDF-X and CNTs@PVDF hybrid membranes

表 1 铸膜液与淬冷浴工艺参数

Table 1 Process parameters of the casting solution and the coagulation bath

膜名称	$w(\text{PVDF})/\%$	$w(\text{PC})/\%$	$w(\text{CNT})/\%$	淬冷浴条件
PVDF-0	24	76	0	50 ℃
PVDF-1	24	76	0	50 ℃ , $c(\text{NaCl})=350 \text{ g/L}$
PVDF-2	24	76	0	30 ℃ , $c(\text{NaCl})=350 \text{ g/L}$
PVDF-3	24	76	0	10 ℃ , $c(\text{NaCl})=350 \text{ g/L}$
PVDF-4	24	76	0.25	10 ℃ , $c(\text{NaCl})=350 \text{ g/L}$

β 晶型的相对含量 $[F(\beta),\%]$ 采用式(1)进行计算:

$$F(\beta)=\frac{I_{840}}{\frac{K_{840}}{K_{763}}I_{763}+I_{840}}\times 100\% \tag{1}$$

式中: I_{763} 和 I_{840} 分别为 763 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处的吸光度值, K_{763} 和 K_{840} 分别为 6.1×10^4 和 $7.7\times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 处的吸收系数。在 763 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处的 IR 吸收峰分别是 α 和 β 晶型的特征峰。

1.4 膜的压电性能测试及污染物分布情况表征

膜的压电性能通过实验室自行搭建的压电测试系统进行测定。样品尺寸为 $10 \text{ cm}\times 10 \text{ cm}$,测试前在膜两侧覆盖铜箔作为电极,并用 PET 胶带封装固定后连接至示波器数据采集系统。测试条件设定为:冲击力 5 N ,频率 0.01 Hz ,加载有效面积 6 cm^2 ,直接采集并记录开路电压(V_{oc})信号。

膜表面污染物分布通过共聚焦显微镜(TCS

SP8)进行观察。采用荧光染料罗丹明 B 对吸附在膜表面的酵母进行染色:将膜样品置于载玻片上,滴加质量浓度为 $5\times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ 的罗丹明 B 染色液覆盖污染区域,于暗处静置 15 min ,随后用去离子水冲洗干净,再进行显微观察。

1.5 膜的渗透性能和抗污染性能测试

平板膜的渗透性能在实验室自制的错流过滤装置中进行测试。测试前,膜首先在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.15 MPa 条件下预压 15 min ,随后在 0.1 MPa 恒定压力下进行正式测量,每个样品重复测试 3 次,结果取平均值。膜的纯水渗透率(P_{WP})由式(2)计算得出:

$$P_{WP}=\frac{V}{A\cdot t\cdot p} \tag{2}$$

式中: P_{WP} 代表纯水渗透率, $\text{L}/(\text{m}^2\cdot \text{h}\cdot \text{MPa})$; V 是渗透纯水的体积, L ; A 是膜的有效面积, m^2 ; t 是测试时间, h ; p 是施加压力, MPa 。

膜的分离性能与通量恢复率(FRR, $\%$)采用质

量浓度为 0.1 g/L 的酵母悬浮液进行评价,分别在恒定压力与脉冲压力条件下进行。截留率($R, \%$)通过式(3)计算:

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_p 是进料液质量浓度, g/L; C_f 是渗透液质量浓度, g/L。通过紫外分光光度计(UV-1800, 岛津)测量进料溶液与渗透液的吸光度,即可计算出酵母的浓度。

在室温下,通过实验室自制的错流过滤装置测试膜在 0.1 g/L 的酵母悬浮液中污染后的 FRR。整个测试包含 3 次去离子水过滤和 2 次酵母悬浮液过滤阶段,压力均为 0.1 MPa,时间均为 30 min,每 10 min 记录一次数据。每次过滤完酵母悬浮液后,使用 0.1 MPa 的恒定压力反向冲洗膜表面 30 min,膜的 FRR 根据公式(4)计算得出:

$$FRR = J / J_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中: J_0 为膜的初始通量, $L / (m^2 \cdot h)$; J 为膜每次经过冲洗 30 min 后的通量, $L / (m^2 \cdot h)$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同淬冷浴条件对膜 β 晶型的影响

PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的晶型结构如图 2(a)所示,所有膜在 20.7° 处均出现了 β 晶型(110)晶面的衍射峰,同时在 18.4° 处也出现了 α 晶型(020)晶面的特征峰,表明所有膜均为 α 与 β 晶型的混合晶型^[10]。当淬冷浴温度为 50°C 且未添加 NaCl 时(PVDF-0), α 晶型衍射峰强度最高。随着淬冷浴中 NaCl 的加入以及温度的降低(PVDF-1 > PVDF-2 > PVDF-3), α 晶型衍射峰强度减弱,而 β 晶型衍射峰强度增强、峰形更加尖锐,证明 β 晶型

的结晶度提高。所有膜的 β 晶型相对含量分别为 39.8%、75.3%、77.6%、86.6% 和 87.7% [图 2(c)]。这一变化可归因于淬冷浴温度的降低和水溶性盐的添加,两者均可诱导 PVDF 分子链由 TGTG (α 晶型)向全反式构象 TTTT (β 晶型)转变。此外, CNTs@PVDF 杂化膜在引入 CNT 后, 20.7° 处的 β 晶型衍射峰更为尖锐,表明 CNT 有助于提高 β 晶型含量。其原因在于 PVDF 链上 CH_2 基团的带正电氢原子与 CNT 表面富电子 π 键体系之间的强静电吸引作用,该作用促进了 PVDF 分子链有序排列成全反式构象^[11]。

通过 FTIR 光谱对 PVDF-X 与 CNTs@PVDF 杂化膜的晶型进行表征,如图 2(b)所示。可以看出, PVDF-0 膜在 763 cm^{-1} 处出现 α 晶型的特征吸收峰;而 PVDF-1 膜在该处的峰强显著减弱。这是由于淬冷浴中 NaCl 解离出的 Na^+ 与 PVDF 分子链上的偶极子 ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) 之间存在“离子-偶极”相互作用,该作用诱导偶极单元沿界面法线方向有序排列,进而促进其形成全反式构象。随着淬冷浴温度降低,归属于 β 晶型的 1275 cm^{-1} 特征峰强度逐渐增强。从热力学角度讲, α 晶型吉布斯自由能要比 β 晶型低。与 40°C 相比,淬冷浴温度在 10°C 时,分子链更倾向于形成能量更低的 α 晶型结构。并且淬冷浴温度越低,意味着过冷度更大,此时更有利于 β 晶型的成核。从动力学角度讲,在 TIPS 过程中,当淬冷浴温度在 10°C 时, PVDF 发生固-液(S-L)相分离的速率加快,分子链来不及排列成处于稳态的 α 晶型结构,只能被迫形成处于亚稳态的 β 晶型结构。综上所述,淬冷浴的温度、组成及 CNT 的引入均会对 PVDF 膜晶型结构产生影响。

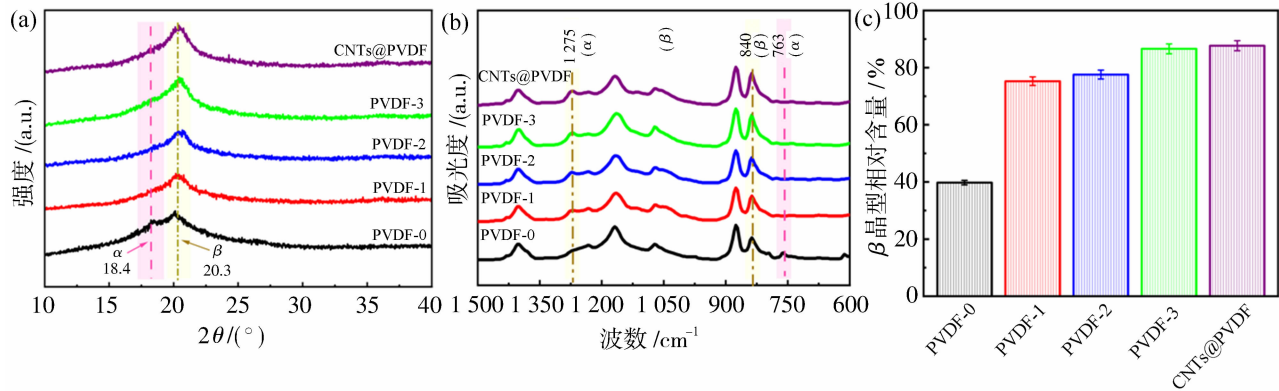


图 2 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的 XRD 图谱(a);FTIR 光谱(b); β 晶型相对含量(c)

Fig. 2 XRD patterns (a), FTIR spectra (b), and relative content (c) of β -phase in PVDF-X and CNTs@PVDF hybrid membranes

2.2 PVDF-X膜与CNTs@PVDF杂化膜的表面性质

如图3(a)所示,PVDF-X与CNTs@PVDF杂化膜表面Zeta电位随pH升高而明显降低。在任一给定pH条件下,随着膜中β晶型含量的递增(PVDF-0<PVDF-1<PVDF-2<PVDF-3<CNTs@PVDF),膜表面负电荷密度相应提高,导致Zeta电位负值增大(在pH=7时,所有膜的Zeta电位依次为-17.65、-21.32、-23.41、-28.68、-31.41 mV)。这主要归因于β晶型的全反式构象使C-F偶极子具有更高的电子云密度,从而提高了膜表面负电荷密度。此外,CNTs@PVDF杂化膜的表面负电荷密度始终最高,这源于两个因素:其一,CNT表面的一COOH基团在水中发生部分解离,直接贡献了负电荷;其二,CNTs@PVDF杂化膜的电导率(5.05×10^{-7} S/m)高于PVDF-3的电导率($10^{-12}\sim10^{-13}$ S/m),CNT形成的导电网络促进了膜内电子向表面的迁移,从而进一步提高了表面电荷密度^[12]。

PVDF-X与CNTs@PVDF杂化膜表面润湿性结果如图3(b)所示。随着β晶型含量的递增,膜表面水接触角逐渐降低。经过80 s后,PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3和CNTs@PVDF膜

的水接触角依次为93.1°、86.4°、84.8°、78.9°和75.3°,其中PVDF-3膜较PVDF-0膜降低了约14.2°。这归因于β晶型的极性,其含量增加可提高膜表面能,从而减小固-液界面张力,使接触角降低。并且更大的孔径意味着膜更容易被浸润。图3(c)为膜的孔径分布。PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3和CNTs@PVDF膜的平均孔径依次为52.7、361.7、324.4、235.6和302.7 nm。可以看出,PVDF-1、PVDF-2和PVDF-3膜表面平均孔径依次减小,但其水接触角却同步降低,这可间接证明β晶型含量在改善膜亲水性中可起到较为明显的作用。此外,PVDF-3与CNTs@PVDF杂化膜具有相近的β晶型含量,但CNTs@PVDF杂化膜亲水性更优,这得益于羧基化CNT的引入提供了额外的亲水基团。与PVDF-0膜相比,PVDF-1膜的平均孔径显著增大了309 nm,这归因于淬冷浴中NaCl的加入使相分离动力学发生变化^[13]。随着淬冷浴温度的降低(PVDF-1至PVDF-3),膜的平均孔径呈现减小趋势。此外,CNTs@PVDF杂化膜的孔径较PVDF-3膜增大了67.1 nm。这是由于CNT的引入提高了铸膜液体体系的黏度,进而减缓了TIPS过程中的传热与相分离速率,最终导致CNTs@PVDF杂化膜形成了比PVDF-3膜更大的孔径^[14]。

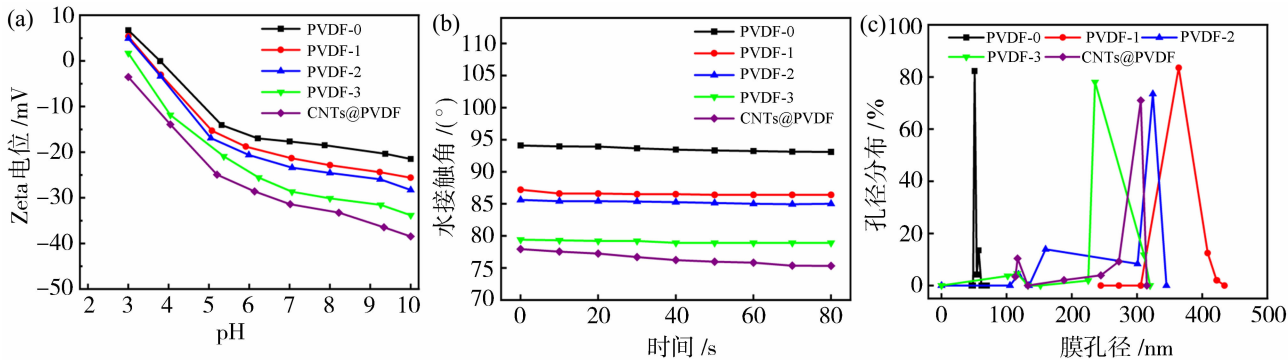


图3 PVDF-X膜与CNTs@PVDF杂化膜的Zeta电位(a);水接触角(b);孔径分布(c)
Fig. 3 Zeta potential (a), water contact angle (b), and pore size distribution (c) of PVDF-X and CNTs@PVDF hybrid membranes

2.3 PVDF-X膜与CNTs@PVDF杂化膜的微观结构

分别对PVDF-X与CNTs@PVDF杂化膜表面和截面进行SEM和EDS表征,如图4所示。由图4(a)可以看出,所有膜均由球状颗粒堆叠构成,且表面覆有一层致密皮层,该结构是发生S-L相分离的典型特征。此外,在相同淬冷浴温度下(50℃),

PVDF-0膜表面无明显孔结构;而淬冷浴中加入NaCl后的PVDF-1膜表面开孔数量较多且孔径较大。这是由于淬冷浴中加入NaCl后,TIPS过程的热传递阻碍增加,降低了体系的冷却速率,更慢的冷却意味着相分离过程的时间更长,从而使得表面开孔^[15]。此外,随着淬冷浴温度的降低(PVDF-1>PVDF-2>PVDF-3),膜表面孔逐渐变小。原因是

淬冷浴温度降低使得淬冷速率加快,从而导致膜表面孔变小。

EDS[图 4(b)]结果表明,在 PVDF-3 和 CNTs@PVDF 杂化膜表面存在 3 种元素(碳、氧、氟),各元素分散较为均匀。其中氧元素来自羧基化的 CNT。表 2 显示,PVDF-3 膜表面 C 与 O 元素占比分别为 55.21%和 1.97%,CNTs@PVDF 杂化膜 C 与 O 元素占比分别为 62.32%和 3.56%,表明 CNTs@PVDF 杂化膜较 PVDF-3 膜氧元素含量显著提升。综上所述,证明 CNT 掺杂成功并且分散

较均匀。

表 2 PVDF-3 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜
表面化学成分

Table 2 The surface chemical composition of PVDF-3 and CNTs@PVDF hybrid membranes

膜	元素占比/%		
	C	O	F
PVDF-3	55.21	1.97	42.82
CNTs@PVDF	62.32	3.56	34.12

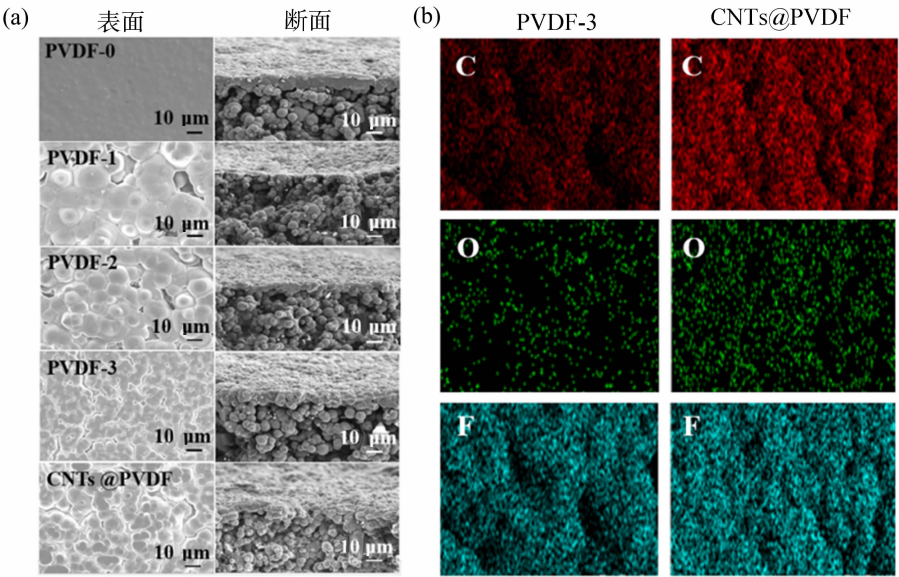


图 4 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的微观结构(a);PVDF-3 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的 EDS(b)
Fig. 4 Microstructure of PVDF-X membrane and CNTs@PVDF hybrid membrane (a);
EDS of PVDF-3 membrane and CNTs@PVDF hybrid membrane (b)

2.4 β 晶型对膜表面水化层的影响

PVDF-X 与 CNTs@PVDF 杂化膜表面水化层厚度如图 5 所示。可以看出,水化层厚度随着 β 晶型含量的增加而增加,PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3 和 CNTs@PVDF 膜的水化层厚度分别为 9.1、14.6、17.3、22.7 和 27.3 nm。相较于 α 晶型,β 晶型因分子链中 C—F 偶极矩的定向排列而产生更强的极性,使膜表现出更强的亲水性,有效促进界面处水分子的吸附与有序排列,从而形成更厚的水化层。CNTs@PVDF 杂化膜的水化层厚度最厚,除因 PVDF 中高含量的 β 晶型使膜表面水化层增厚以外,引入的 CNT 上羧基官能团可与水分子形成众多氢键,可大量吸附并牢固锚定水分子^[16]。

2.5 膜的渗透性能与压电响应特性分析

在恒定压力下,评估了不同膜的纯水渗透性能,

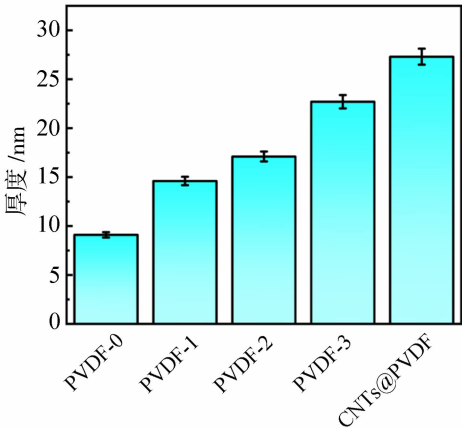


图 5 PVDF-X 与 CNTs@PVDF 杂化膜
表面的水化层厚度
Fig. 5 Hydration layer thickness on the surface of
PVDF-X and CNTs@PVDF hybrid membranes

结果如图 6(a)所示。PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3 和 CNTs@PVDF 膜的纯水渗透率依次为 339、4 968、3 434、1 911 和 2 197 L/(m² · h · MPa)。可以看出,所有膜的渗透率均明显偏低,这主要是由于体系发生 S-L 相分离,易形成传质阻力较大的致密皮层,从而限制了水的透过性。

PVDF-X 与 CNTs@PVDF 杂化膜的开路电压如图 6(b)所示。可以看出,所有膜在 5 N 的脉冲压力下负向开路电压依次升高,PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3 和 CNTs@PVDF 膜的开路电

压分别为 -0.16、-0.62、-1.04、-1.36 和 -4.48 V。这可归因于β晶型独特的全反式构象使得分子链具有较高偶极矩,而晶体排列方式使这些偶极矩可以定向叠加。因此,当 PVDF 膜中β晶型含量提高时,单位体积内有效偶极矩密度增加,从而使压电响应性得到增强^[17]。另外,由于 CNTs@PVDF 杂化膜掺杂了导电无机纳米材料,CNT 在膜内部形成导电网络,使膜深层因压电效应产生的电子可以转移到膜表面,故而压电信号要强于 PVDF-3 膜。

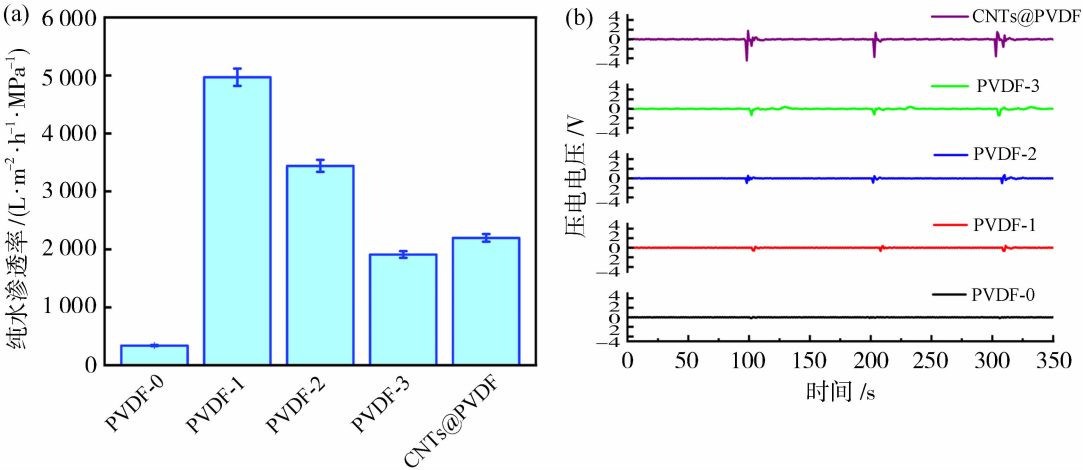


图 6 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的纯水渗透率(a)和压电性能(b)
Fig. 6 Pure water permeability (a) and piezoelectric properties (b) of PVDF-X membrane and CNTs@PVDF hybrid membrane

2.6 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的抗污染性能

对比了恒定压力与脉冲压力两种模式下 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的通量衰减行为及循环稳定性,如图 7(a)和 7(b)所示。与恒定压力模式[图 7(a)]相比,脉冲压力模式[图 7(b)]下膜的通量衰减速率显著减缓,稳定通量值更高;且随着膜中β晶型含量的增加,通量恢复的程度随之提高。值得注意的是,CNTs@PVDF 杂化膜在脉冲压力模式下展现出最优的抗污染性能,其通量衰减幅度在所有测试膜中最小。

恒压和脉冲两种运行模式下 PVDF-X 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的归一化通量如图 7(c)和图 7(d)所示。在恒定压力运行模式下,经过清洗后,PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3 和 CNTs@PVDF 膜的 FRR 依次为 36.9%、43.4%、41.1%、57.1%和 57.6%;在第二次被酵母悬浮液污染后,

FRR 分别为 15.8%、26.7%、29.4%、56.1%和 56.6%。在脉冲压力运行模式下,虽然第一次清洗后通量均有不同程度的衰减,FRR 分别为 38.9%、43.6%、43.9%、70.9%和 84.3%,但相较于恒定压力运行模式衰减程度要小(第二次被酵母悬浮液污染后,FRR 分别为 14.5%、25.8%、31.1%、56.8%和 75.7%)。

在脉冲压力模式下,与恒定压力模式相比,富含β晶型的 PVDF-3 膜的 FRR 提升了 13.8 个百分点,并且比脉冲压力模式下β晶型占比最少的 PVDF-0 膜的 FRR 提高了 32 个百分点。这是由于β晶型含量越高,正压电效应使表面负电荷密度就越大,膜表面静电排斥力也就越强。此外,相较于恒定压力模式,脉冲压力模式下的 CNTs@PVDF 杂化膜的 FRR 提升了 27.7 个百分点,展现出优异的抗污染性能。该性能的提升不仅源于 PVDF 中β晶型所产生的正压电效应,也得益于膜表面水化层

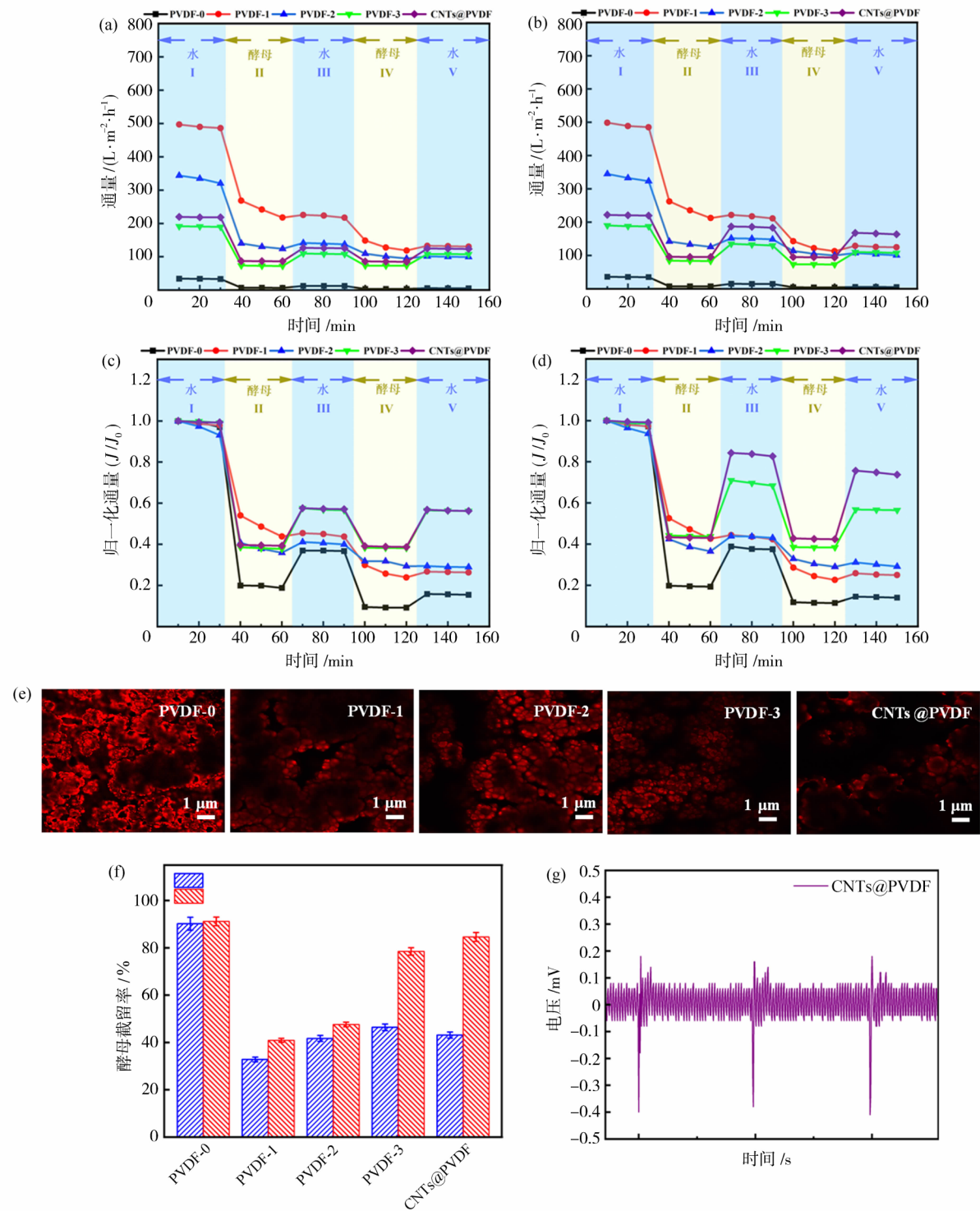


图 7 PVDF-*X* 膜与 CNTs@PVDF 杂化膜的抗污染分析: 恒定压力下的通量行为(a); 脉冲压力下的通量行为(b); 恒定压力下相对于初始值的归一化通量(c); 脉冲压力下相对于初始值归一化量(d); CLSM(e); 截留率(f); 实时监测膜表面电位(0.1 MPa、0.5 Hz)(g)

Fig. 7 Anti-fouling analysis of PVDF-*X* membrane and CNTs @ PVDF hybrid membrane: flux behavior under constant pressure (a); flux behavior under pulsed pressure (b); normalized flux relative to the initial value under constant pressure (c); normalized flux relative to the initial value under pulsed pressure (d); CLSM (e); rejection rate (f); real-time monitoring of membrane surface potential (0.1 MPa, 0.5 Hz) (g)

的屏障作用以及 CNT 对压电效应的增强作用,协同提升了膜的污染抵抗能力。

使用共聚焦显微镜表征脉冲压力下酵母在膜表面的吸附行为,如图 7(e)所示。经过酵母悬浮液首次污染后,可以看到随着膜 β 晶型含量的增加,膜表面所吸附的污染物密度显著降低。其中,CNTs@PVDF 杂化膜表面污染物附着密度最低。这是由于正压电效应的作用,使得膜表面的负电荷密度提高,膜的静电斥力随之增强,从而使带同种电荷污染物的吸附难度增加。尽管 PVDF-3 与 CNTs@PVDF 杂化膜的 β 晶型含量相近,但抗污染表现依然有所区别。原因是 CNTs@PVDF 杂化膜表面形成了更厚的水化层,可有效减弱污染物与膜表面之间的疏水相互作用^[18]。另外,CNTs@PVDF 杂化膜由于 CNT 的引入,使得膜深层区域被激发的压电电荷可以转移到膜表面,使膜表面负电荷密度进一步提高,从而可以更好地抵抗同种电荷污染物的吸附污染。

如图 7(f)所示,PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3 和 CNTs@PVDF 膜在恒定压力下,对酵母的截留率依次为 90.2%、32.8%、41.7%、46.4% 和 43.1%;在脉冲压力下截留率依次为 91.2%、40.9%、47.6%、72.5% 和 84.6%。PVDF-0 膜在两种运行模式下对酵母的截留差别不明显,这是因为 PVDF-0 膜 β 晶型含量少, α 晶型占主导地位,压电性能不明显,之所以截留率高,是因为其表面最致密。然而,在脉冲压力模式下,CNTs@PVDF 杂化膜不仅展现出最高的截留效率,而且提升效果最为显著。

为了证明 CNTs@PVDF 杂化膜在脉冲压力下的正压电效应与抗污染性能之间的关系,在酵母污染过程中,施加 0.1 MPa 跨膜压差,膜表面电势变化如图 7(g)所示。CNTs@PVDF 杂化膜在脉冲压力下产生不对称的压电电压响应,其负向峰值约为 -0.42 V,正向峰值约为 0.18 V。该压电响应使膜表面电荷密度增强,从而更好地降低污染物吸附。产生正负响应不对称性的现象可归因于膜在受到压力时,会保留更多的残余应变,限制了其在下一次循环开始前恢复到原始状态的能力,使得电压恢复得不完全^[19]。

2.7 抗污染机理

以 β 晶型为主的 PVDF 膜在脉冲压力作用下

能够产生显著的压电响应,从而提高膜表面的电荷密度,并增强其对污染物的静电排斥作用。然而,PVDF 膜内部产生的压电诱导电荷,尤其是位于膜层中深部的部分,难以有效迁移至膜-液界面并直接参与抗污染过程。引入导电性 CNT 后,其在 PVDF 基体中形成了高效的电荷传输通道,显著降低了电荷迁移阻力,使得更多负电荷得以富集于膜表面;同时,CNT 的引入也进一步提升了膜的亲水性。基于此,笔者提出了一种“压电强化电荷密度”的抗污染机制,如图 8 所示。该机制通过压电效应增强静电排斥作用,有效抑制了带同种电荷的污染物在膜表面的吸附,揭示了压电响应与导电网络在提升膜抗污染性能中的协同增强效应。

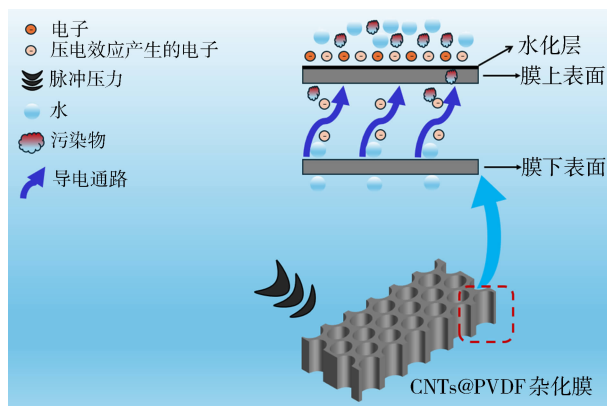


图 8 CNTs@PVDF 杂化膜的压电抗污染机制示意图

Fig. 8 Schematic illustration of the piezoelectric antifouling mechanism for CNTs@PVDF hybrid membrane

3 结论

本研究采用 TIPS 法,调控最佳淬冷浴温度为 10 °C、NaCl 添加量为 350 g/L,制备出一种具有高 β 晶型含量的 CNTs@PVDF 杂化膜。实验结果表明,CNTs@PVDF 杂化膜表现出较好的表面特性与压电性能:Zeta 电位为 -38.5 mV,水接触角为 75.4°,且在 5 N 压力下可产生 -4.48 V 的压电输出电压。此外,在脉冲压力下,CNTs@PVDF 杂化膜对酵母的截留率为 84.6%,高于恒压时的 43.1%,FRR 也由 57.6% 提升至 84.3%。同时,在过滤过程中,CNTs@PVDF 杂化膜在脉冲压力下,电压输出可达 -0.42 V,该压电响应有效提升了膜对污染物的截留能力与抗污染性能。最后,基于膜

表面电荷密度变化以及抗污染性能的结果,提出了“压电强化电荷密度”的抗污染机制。

参考文献:

- [1] Xu Q, Ji X, Tian J, *et al.* Inner surface hydrophilic modification of PVDF membrane with tea polyphenols/silica composite coating[J]. *Polymers*, 2021,13(23): 4186.
- [2] Song Y, Yan M, Xu Z, *et al.* Preparation of PVDF@TiO₂ hybrid membrane and the research of the “hydration layer & rigid layer obstruction-electrostatic coalescence” anti-oil fouling mechanism[J]. *J Membr Sci*, 2024,710:123159.
- [3] Wang Z, Jin J, Hou D, *et al.* Tailoring surface charge and wetting property for robust oil-fouling mitigation in membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2016,516:113-122.
- [4] Gholami S, Llacuna J L, Vatanpour V, *et al.* Impact of a new functionalization of multiwalled carbon nanotubes on antifouling and permeability of PVDF nanocomposite membranes for dye wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2022,294:133699.
- [5] Jiang L, Xie H, Hou Y, *et al.* Enhanced piezoelectricity of a PVDF-based nanocomposite utilizing high-yield dispersions of exfoliated few-layer MoS₂ [J]. *Ceram Int*, 2019,45(9):11347-11352.
- [6] Zhang Y, Ye L, Zhao W, *et al.* Antifouling mechanism of the additive-free β -PVDF membrane in water purification process: Relating the surface electron donor monopolarity to membrane-foulant interactions[J]. *J Membr Sci*, 2020,601:117873.
- [7] Iyer A, Tiwari S, Dubey D K, *et al.* Understanding the effect of CNTs on the piezoelectric properties of PVDF and PVDF-TrFE: Combined experimental and simulation study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2025,27(32):16899-16911.
- [8] Yan J, Wang L, Qin Y, *et al.* An efficient charge extraction strategy for high-performance piezoelectric nanogenerators via a 3D nanostructured conductive network[J]. *Nano Energy*, 2025,140:111037.
- [9] 王建宇,焦瑶瑶,崔振宇. 荷正电导电纳滤膜的构建及其分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2025,45(4):65-76.
- [10] Lin B, Chen G, He F, *et al.* Preparation of MWCNTs/PVDF composites with high-content β form crystalline of PVDF and enhanced dielectric constant by electrospinning-hot pressing method[J]. *Diamond Relat Mater*, 2023,131:109556.
- [11] Sharafkhani S, Kokabi M. High performance flexible actuator: PVDF nanofibers incorporated with axially aligned carbon nanotubes [J]. *Compos Part B-Eng*, 2021,222:109060.
- [12] Huang L, Bu X, Zhang P, *et al.* The triboelectric nanogenerator with dual functions of sensing and power generation based on electrospinning[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024,7(19):8767-8776.
- [13] Chen N, Zhao J, Shi L, *et al.* Thermally induced phase separation PVDF membrane fabricated by using NaCl coagulation bath: Relation of membrane surface morphology and permeation performance[J]. *J Membr Sci*, 2024,699:122666.
- [14] Guan K, Sasaki Y, Jia Y, *et al.* Interfacial polymerization of thin film selective membrane layers: Effect of polyketone substrates[J]. *J Membr Sci*, 2021,640:119801.
- [15] Zuo J, Li Z, Wei C, *et al.* Fine tuning the pore size and permeation performances of thermally induced phase separation (TIPS) -prepared PVDF membranes with saline water as quenching bath[J]. *J Membr Sci*, 2019,577:79-90.
- [16] Mohamat R, Abu Bakar S, Mohamed A, *et al.* Methylene blue rejection and antifouling properties of different carbonaceous additives-based polyvinylidene fluoride membrane[J]. *Mater Today Commun*, 2023, 35:105862.
- [17] Su Y P, Sim L N, Li X, *et al.* Anti-fouling piezoelectric PVDF membrane: Effect of morphology on dielectric and piezoelectric properties[J]. *J Membr Sci*, 2021,620:118818.
- [18] 汤申艺,武彪,崔振宇. 基于羟醛缩合反应构建电中性中空纤维疏松纳滤分离层及染料去除的研究[J]. *膜科学与技术*, 2024,44(2):125-133.
- [19] Hsiao Y, Chen Y, Liu C. Tailoring asymmetrical piezoelectric responses in PVDF-TrFE composites for advanced energy storage applications [J]. *Nano Trends*, 2025,9:100065.

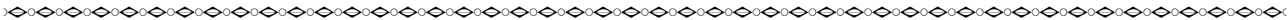
A high β -phase PVDF hybrid membrane with enhanced piezoelectricity for antifouling

LIU Qingyu, HU Binghao, CUI Zhenyu

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Piezoelectric membranes can enhance the surface charge density during operation through the piezoelectric effect, thereby strengthening electrostatic repulsion and forming an effective energy barrier to reduce pollutant adsorption on the membrane surface. Therefore, utilizing the piezoelectric effect offers a new strategy for improving membrane antifouling performance. In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF) microfiltration membranes with different β -phase contents were prepared by adjusting the quenching bath temperature and sodium chloride concentration, and the membrane preparation parameters corresponding to the highest β -phase content were determined. On this basis, carbon nanotubes were doped into the casting solution to fabricate piezoelectric-responsive CNTs@PVDF hybrid membranes. The morphology and surface properties of the membranes were characterized, along with their dynamic piezoelectric performance under cyclic pressure. The effects of constant pressure and pulsed pressure on the surface charge density and antifouling performance were investigated. The results showed that compared with pure PVDF membrane, the hydrophilicity, Zeta potential, and piezoelectric properties of the CNTs@PVDF hybrid membrane were significantly improved. Moreover, under pulsed pressure mode, the rejection rate of the CNTs@PVDF hybrid membrane for yeast increased from 43.1% to 84.6%, compared to that under constant pressure mode. The positive piezoelectric effect exhibited by the CNTs@PVDF hybrid membrane remarkably enhanced its antifouling performance, raising the flux recovery rate from 57.6% to 84.3%. Based on the changes in membrane surface charge density and the antifouling performance results, an antifouling mechanism of “piezoelectric-enhanced charge density” is proposed, which provides a reference for leveraging the positive piezoelectric effect to improve antifouling performance.

Key words: polyvinylidene fluoride; β -phase; piezoelectric; antifouling



(上接第 30 页)

methyl iodide to introduce quaternary ammonium groups. Finally, functional polymer featuring both a rigid aromatic backbone and ion-conducting sites was obtained. The ion conductivity of the prepared QPTIDP-50 membrane reached 101.98 mS/cm at 80 °C, with a swelling ratio of 20.17%, demonstrating good dimensional stability. In this study, ether-free anion exchange membranes with good stability and high ionic conductivity were prepared through molecular structure design. The structure-performance relationship of the membrane material under the regulation of rigid monomer content was clarified, providing an important reference for the design and development of high performance membrane materials for anion exchange membrane fuel cells.

Key words: anion exchange membrane; dimensional stability; ion conductivity; fuel cell