

# CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒改性 PVDF 复合膜的研究

季红军<sup>1</sup>, 童裕佳<sup>2</sup>, 丁文龙<sup>2</sup>, 史丽建<sup>2</sup>, 李卫星<sup>1,2\*</sup>

(1.南京工大膜应用技术研究所有限公司, 江苏 南京 210009;

2.南京工业大学化工学院材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**摘要:**以六水合硝酸铈、正丁醇钛为原料,通过水热合成技术制备了 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,将制备的纳米颗粒添加到聚偏氟乙烯(PVDF)中制备 PVDF 复合膜。利用 X-射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、冷场扫描电子显微镜(SEM)对 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的形貌、结构及组成进行表征;利用红外光谱(FT-IR)、原子力显微镜(AFM)以及自制错流过滤系统对纯 PVDF 膜及 PVDF 复合膜的形貌、结构及性能进行表征。结果表明,CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒呈现出多孔、聚集体结构及结晶状;相对于纯 PVDF 膜,PVDF 复合膜的纯水通量、BSA 截留率及通量恢复率均有不同程度的提升,尤其是 PVDF-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(PVDF-CT)复合膜的亲水性和抗污染性有显著提升。当 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米复合颗粒的质量分数为 9%时,PVDF-CT 复合膜对 BSA 的截留率达到 94.1%,通量恢复率达到 95%。

**关键词:**PVDF 复合膜;CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒;水热反应;抗污染性;水处理

**中图分类号:**TQ028.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)12-0114-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.022

## Research on modification of PVDF composite membrane by CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Ji Hong-jun<sup>1</sup>, Tong Yu-jia<sup>2</sup>, Ding Wen-long<sup>2</sup>, Shi Li-jian<sup>2</sup>, Li Wei-xing<sup>1,2\*</sup>

(1.Nanjing Membrane Application Institute Co., Ltd., Nanjing 210009, China; 2.State Key Laboratory of

Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles, CeO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub> nanoparticles are prepared through hydrothermal synthesis technology with Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and titanium n-butanol (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) as raw materials. Those as-synthesized nanoparticles are applied to modify polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes to prepare PVDF composite membranes. By means of X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM), Cold field scanning electron microscope (SEM), Atomic Force Microscope (AFM) and self-made cross filtration system, the morphology, structure, composition and properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles and PVDF composite membranes are investigated. Results display that the as-synthesized CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles show mesoporous, aggregated and crystal structures. In contrast with pure PVDF membrane, the flux, BSA rejection rate and flux recovery rate of PVDF composite membranes all have an increase to a content degree. Especially, the hydrophilicity and anti-fouling properties of PVDF-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (PVDF-CT) composite membranes have a dramatic increase. The BSA rejection rate and flux recovery rate of PVDF-CT composite membranes achieve 94.1% and 95%, respectively when the addition of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles is 9 wt.%.

**Key words:** PVDF composite membrane; CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles; hydrothermal reaction; anti-fouling property; wastewater treatment

当前,水资源短缺和水污染已经成为影响人类生存和发展的重要问题<sup>[1-2]</sup>。相比于传统技术,膜技术具有更低的运行成本、较小的占地面积、没有化学物质添加等诸多优点。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种广泛应用的膜材料,具有热稳定性、优异的化学抗腐蚀性和良好的成膜能力。但是,高疏水性的 PVDF 膜易污染,导致污染物沉积在膜丝表面或者堵塞膜孔,进而导致通量衰减,影响膜在工业领域的

应用。

减少膜污染的方式是改变膜表面的亲水性、电位、粗糙度等性质<sup>[3-6]</sup>,许多研究者尝试采用纳米颗粒复合聚合物改变膜表面性质<sup>[7-9]</sup>,TiO<sub>2</sub> 是一种具有优异物理、化学性能及抗污染性的材料,已被作为改性剂添加到膜材料中<sup>[10-12]</sup>。然而,由于纳米颗粒通常具有高极性,颗粒间的聚集导致颗粒和 PVDF 之间的作用力很弱,从而使颗粒和 PVDF 间的相容

收稿日期:2021-12-17;修回日期:2022-09-30

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0400402);天津合成生物技术创新能力提升项目(TSBICIP-KJGG-003);江苏省教育厅青蓝计划及南京市江北新区新型研发机构青年研究员项目

作者简介:季红军(1983-),男,博士,工程师,研究方向为膜材料改性及在污水中的应用研究,hongjun-ji@163.com;李卫星(1978-),男,博士,教授,研究方向为膜材料及膜应用研究,通讯联系人,wxli@njtech.edu.cn。

性较弱,此外,聚合物中颗粒的不均匀分布也会导致复合膜的结构和性质差异很大。因此,提高纳米颗粒和 PVDF 的相容性<sup>[13-15]</sup>,进而增强膜的性能非常必要。

单纯的 TiO<sub>2</sub> 具有化学和物理稳定性,掺杂其他元素的二氧化钛纳米颗粒对 PVDF 膜性能的改性具有重要作用<sup>[16-17]</sup>,如 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒改性的 PVDF 膜相对于纯 PVDF 膜分离性能增强了 5.7%。Hamzah 等<sup>[18]</sup>采用 SiO<sub>2</sub> 沉积 TiO<sub>2</sub>,所制备的 PVDF/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 膜通量达到 11 kg/(m<sup>2</sup>·h),100 g/L 没食子酸溶液中的去除率达到 99%。CeO<sub>2</sub> 是一种 N-型半导体材料,Ce 元素的掺杂可以防止 TiO<sub>2</sub> 烧结过程中的团聚和孔的坍塌,从而获得热稳定好的 TiO<sub>2</sub> 复合颗粒,掺杂 Ce 的 TiO<sub>2</sub> 有助于改善纳米颗粒的表面结构<sup>[19-21]</sup>。

笔者通过制备 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒改性 PVDF 复合膜,考察了该复合膜的亲水性、抗污染性、截留率,以期获得高通量、高抗污染性 PVDF 复合膜。

## 1 试剂与仪器

97%的正丁醇钛酸酯(TNBT)、99%的六水合硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、99.8% N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),上海 Sigma-Aldrich 有限公司生产;质量分数大于 65%的硝酸(HNO<sub>3</sub>)、97%氢氧化钠(NaOH)、90%的十二烷基苯磺酸(DBSA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;PVDF(Solef105, M<sub>w</sub> 5 700 000~600 000),上海索尔维特种聚合物有限公司生产;牛血清蛋白(FW:6,7000),上海惠兴生化试剂有限公司生产。

电动光散射仪,ZS90 型,英国 Malvern 生产;冷场扫描电子显微镜(SEM),S4800 型,日本 Hitachi 生产;透射电子显微镜(TEM)JEM 2100F,日本 JEOL 生产;X-射线衍射仪(XRD),MiniFlex600 型,日本 RIGAKU 生产;原子力显微镜(AFM),XE-100 型,日本 PARK 生产;接触角测量仪,德国 Dataphysic 生产。

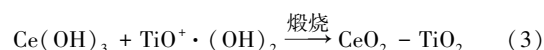
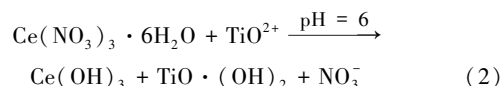
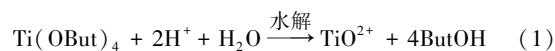
## 2 实验方法

### 2.1 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒(CNPs)的合成

通过水热技术合成 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。向 20 mL 硝酸中缓慢加入 2 g TNBT、2 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,搅拌反应 1 h 后,采用 NaOH 溶液调节溶液 pH 至 6,获得的混浊溶液被转移到水热反应釜中,于 120℃下反应 24 h。产生的沉淀物经过离心分离、乙醇多次洗涤后,放入乙醇中分散 12 h,于

100℃下干燥,转移至马弗炉中,于 500℃煅烧 6 h,经自然冷却、研磨后保存。

反应方程式如下:



### 2.2 PVDF-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(PVDF-CT)复合膜的制备

CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒乳液的合成:将 10 g DBSA 加入到 DMAc 中制得溶液 A,在连续搅拌下,CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒加入到溶液 A 中,配置不同质量分数(0%、1%、5%、9%和 13%)的溶液,转移至 25℃水浴中,超声 1 h,最终制得稳定的浅黄色 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒乳液。

PVDF-CT 复合膜的制备:通过非溶剂致相分离法制备 PVDF-CT 复合膜,采用的溶剂为 DMAc,以去离子水为凝固浴。根据表 1,将一定量的干 PVDF 粉末称重,加入到三口烧瓶中,用一定量的 DMAc 溶液溶解,水浴温度为 60℃,搅拌器转速为 200 r/min,搅拌时间为 5 h,制备溶液 B。将上述制备的浅黄色 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒乳液逐滴加入到溶液 B 中,连续搅拌 7 h,制得的混合液在 60℃下脱除气泡 12 h,制得铸膜液。在一块干净平整的玻璃片上进行铸膜,铸膜机的铸膜高度设置为 150 μm,速度为 3 cm/s,铸膜完成后,形成的膜暴露在空气中 30 s,玻璃片放入去离子水凝固浴中,3 min 后,膜从玻璃片上完全脱落,去离子水每 4 h 更换 1 次,一共 3 次,确保溶剂相被非溶剂相完全替换。

表 1 M0-M7 膜各组分的质量分数

膜	PVDF	DMAc	DBSA	CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (物理混合)
M0	20.0	70.0	10.0	—	—	—	—
M1	20.0	69.8	10.0	0.2	—	—	—
M2	20.0	69.0	10.0	1.0	—	—	—
M3	20.0	68.2	10.0	1.8	—	—	—
M4	20.0	67.4	10.0	2.6	—	—	—
M5	20.0	69.0	10.0	—	1.0	—	—
M6	20.0	69.0	10.0	—	—	1.0	—
M7	20.0	69.0	10.0	—	—	—	1.0

### 2.3 样品的表征

以离子水为分散剂,利用电动光散射仪检测(Malvern ZS90,UK)纳米颗粒的粒径分布和 Zeta 电位;利用冷场扫描电子显微镜(SEM,S4800,Hitachi,Japan)分析颗粒和膜的表面形貌;利用透射电子显

显微镜 (TEM, JEM 2100F, JEOL, Japan, 加速电压为 200 kV, 分辨率为 0.19 nm) 分析材料的结构; 利用 X-射线衍射仪 (XRD, MiniFlex600, RIGAKU, Japan) 对样品的组成结构进行分析, 单色  $\text{CuK}\alpha$  特征散射, 波长为 0.154 nm, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA,  $2\theta$  角范围为  $5\sim 80^\circ$ 。

在  $25^\circ\text{C}$  条件下, 利用原子力显微镜 (AFM, XE-100, PARK, Korea) 观察膜的表面形貌并分析膜的表面粗糙度; 利用冷场扫描电子显微镜 (SEM, S4800, Hitachi, Japan) 分析膜的表面和断面形貌; 利用接触角测量仪 (MAIST Vision Inspection & Measurement Co. Ltd, China) 测定水和膜表面的接触角, 用来表征膜表面的亲水性能。

## 2.4 通量测试

在  $25^\circ\text{C}$  条件下, 通过自制的错流过滤系统测试纯的 PVDF 和 PVDF-CT 复合膜的能量, 有效过滤膜面积为  $2.83\text{ cm}^2$ 。测试前, 每个膜样品都将在水中浸泡 30 min, 采用 0.1 MPa 的压力预压 15 min, 确保得到稳定的纯水通量  $J$ , 去离子水在一定压力下被注入到过滤装置中, 经过滤一段时间后, 采用电子天平称取透过膜的纯水质量, 纯水通量  $J$  计算式为:

$$J = V / (A\Delta t) \quad (4)$$

式中:  $J$  为纯水在单位面积和单位时间内的流量,  $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ;  $V$  为纯水体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为有效过滤面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta t$  为过滤时间,  $\text{h}$ 。

## 2.5 抗污染性能测试

膜的抗污染性能测试采用类似纯水通量的测试方法, 以 BSA 为污染物。将 1.0 g BSA 加入到 pH 为 7.4 的 1.0 L 磷酸盐缓冲液中, 配置成 1.0 g/L 的 BSA 溶液, 其中, 磷酸盐缓冲液由  $\text{NaCl}$  (0.137 mol)、 $\text{KCl}$  (0.003 mol)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0.010 mol)、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.002 mol) 和去离子水 (1 L) 组成。将 BSA 溶液作为进水原水, 渗透压差为 0.1 MPa, 1 h 后原水和产水分别进行计量, 采用紫外分光光度计 (UV, Lambda950, USA) 测量波长为 280 nm 处的吸光值, 计算 BSA 的浓度。采用去离子水浸泡和清洗膜, BSA 的截留率计算式为:

$$R\% = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $C_p$  为进水中 BSA 的质量浓度,  $\text{g/L}$ ;  $C_f$  为产水中 BSA 的质量浓度,  $\text{g/L}$ 。

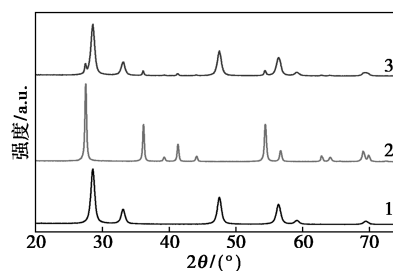
## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米颗粒表征

#### 3.1.1 XRD 分析

经过水热反应制备的  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

纳米颗粒的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒均出现特征衍射峰。  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒中包含了  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰, 且峰强度较大, 表明 3 种纳米颗粒经水热后均有良好的晶化,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的  $2\theta$  为  $28.6^\circ$ , 介于  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  特征角之间, 表明  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  之间发生了良好的相互作用。

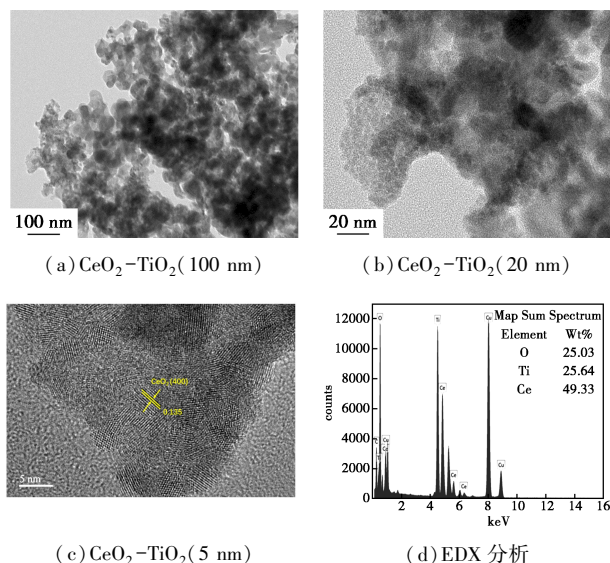


1— $\text{CeO}_2$ ; 2— $\text{TiO}_2$ ; 3— $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

图 1  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的 XRD 图

#### 3.1.2 微观结构和元素分析

$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的 TEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒呈现出部分“团聚”现象, 颗粒形成了聚集体结构, 聚集体尺寸约为 50 nm; 从图 2(b) 中可以看出, 颗粒聚集体存在“蠕虫状”孔结构, 这是由于在水热过程中,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  和  $\text{TiO}\cdot(\text{OH})_2$  发生化学反应, 脱去部分水分子形成多孔结构; 从图 2(c) 可以看出, 通过测量, 晶格线间距 0.135 nm 为  $\text{CeO}_2$  的  $[4\ 0\ 0]$  晶面, 晶格线间距 0.133 nm 为  $\text{TiO}_2$  的  $[2\ 2\ 0]$  晶面, 表明  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  复合形成了良好的结晶结构; 从图 2(d)



(c)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (5 nm)

(d) EDX 分析

图 2  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的 TEM 图及 EDX 分析

中可以看出,  $\text{Ti}/\text{Ce}$  摩尔比约为 1.5, 与原料中  $\text{Ti}/\text{Ce}$  摩尔比 1.4 基本一致。结果表明,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  经过水热反应形成了结晶性良好的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒。

### 3.1.3 粒径分析

在去离子水中 1% 的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  及  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的粒径分布曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒粒径分布广, 平均粒径为 396 nm;  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒粒径分布窄, 平均粒径为 341 nm;  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒的平均粒径为 427 nm, 由此可见,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒平均粒径介于  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  之间, 且粒径分布较  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  广。

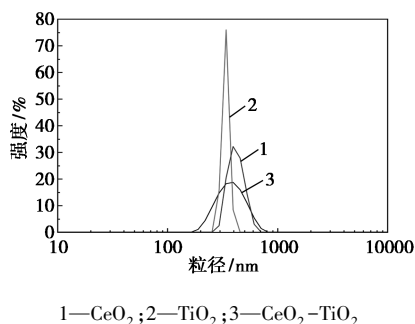


图 3  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的粒径分布曲线

### 3.1.4 表面电位分析

$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的表面 Zeta 电位如表 2 所示。由表 2 可见, 单纯  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒的表面 Zeta 电位为  $-19.3 \text{ mV}$ , 单纯  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的表面 Zeta 电位为  $26.3 \text{ mV}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的表面 Zeta 电位为  $0.88 \text{ mV}$ , 表明  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  发生了相互作用, 降低了表面电位, 影响到与其他分子的相互作用。 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的低表面 Zeta 电位表明该复合颗粒具有良好的稳定性能, 与 PVDF 具有更好的相容性。

表 2  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的表面 Zeta 电位 ( $n \geq 3$ )

纳米颗粒	Zeta 电位/mV
$\text{CeO}_2$	$-19.3 \pm 0.4$
$\text{TiO}_2$	$26.3 \pm 0.6$
$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	$0.88 \pm 0.2$

## 3.2 PVDF 复合膜表征

### 3.2.1 FT-IR 分析

纯 PVDF 膜和 PVDF-CT 复合膜的 FT-IR 分析结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, PVDF 包含半结晶相和无定形相,  $762 \text{ cm}^{-1}$  和  $1170 \text{ cm}^{-1}$  处的吸

收峰归属于  $\alpha$  和  $\beta$  结晶相的振动,  $875 \text{ cm}^{-1}$  和  $838 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于非晶相,  $1401 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于  $-\text{CF}_2$  的振动。与纯 PVDF 膜相比, PVDF-CT 复合膜在  $3300 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  处出现了一  $-\text{OH}$  振动峰, 表明  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  和 PVDF 之间存在相互作用,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒已成功复合了 PVDF 形成 PVDF-CT 复合膜。

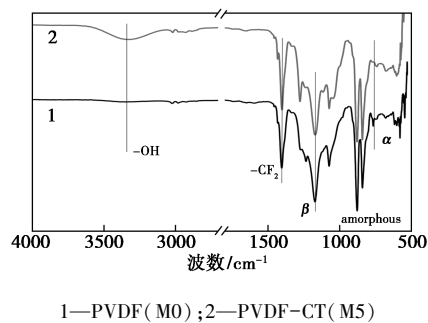
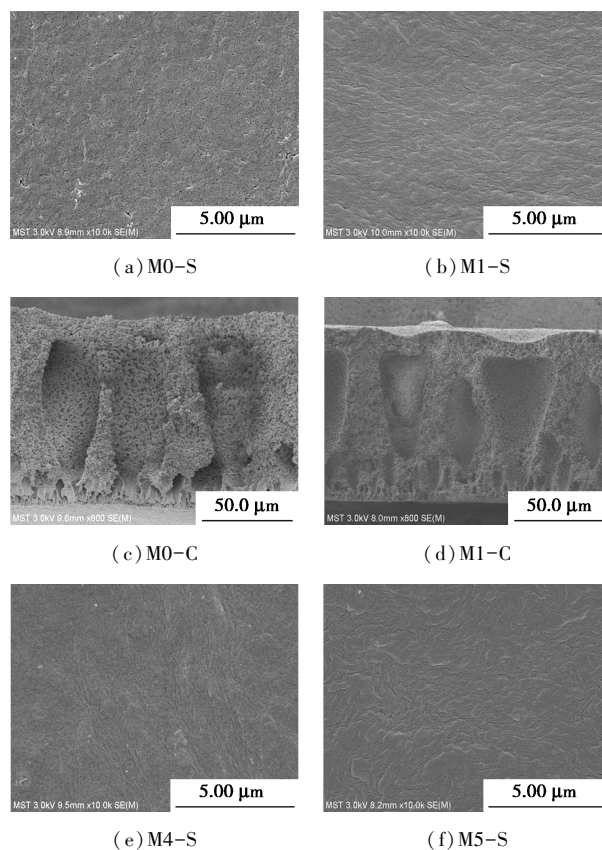


图 4 PVDF 膜和 PVDF-CT 复合膜的 FT-IR 分析

### 3.2.2 SEM 分析

纯 PVDF 膜 M0 和 PVDF-CT 复合膜 (M1-M4) 的扫描电镜表面和断面图如图 5 所示。其中, M0、M1、M2、M3 和 M4 样品的颜色由白色逐渐变为黄色, 随着  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒质量分数的增加, PVDF-CT 复合膜的外观黄色逐渐加深。



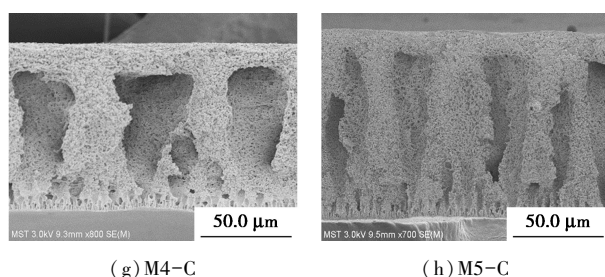


图 5 纯 PVDF 膜 M0 和 PVDF-CT 复合膜的表面图(S)和断面图(C)

由图 5 可见, PVDF 膜 M0 表面比较粗造, 连续性较差; PVDF-CT 复合膜(M1-S 和 M4-S)表面外观比较均一, 没有明显的颗粒聚集现象, 表明  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒均匀分布于 PVDF-CT 复合膜中; 添加  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒的 M5-S 表面同样较为平滑, 存在少量“褶皱”, 这是由于  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒的不均匀分散造成的。PVDF 膜 M0-C、PVDF-CT 复合膜(M1-C 和 M4-C)及 PVDF- $\text{CeO}_2$ (M5-C)均存在大量多孔结构, M0-C 孔径大小不一, M4-C 较 M1-C 孔径中等且均匀度较好, M5-C 孔径较小且不均匀, 表明经 DBSA 修饰的  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒对 PVDF 膜的表面及内部结构有改变。PVDF-CT 膜(M1 和 M4)中,  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒与 PVDF 的相容性优于单纯  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒改性 PVDF 膜 M5, 随着  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒用量的增加, 剖面孔道相对变小, 这是由于  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒与 DBSA 形成均一的改性剂均匀分散在 PVDF 中造成的。

### 3.2.3 AFM 分析

M0-M4 样品膜的 AFM 分析结果如表 3 所示。由表 3 可见, M0~M4 的厚度差异较小, 均为 0.1 μm 左右; M0 的平均孔径为 13.8 nm, M1~M4 的平均孔径均低于 M0, 且偏差范围减小, 孔分布均匀度增加, M3 达到了最低值 8.68 nm; M0 的表面粗糙度  $R_q$  为 267 nm, M1~M4 均呈现出下降趋势, M2 达到了最低值 59.8 nm, M3 为 69.8 nm, 表明经  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒改性的 PVDF-CT 复合膜的孔径变小, 孔分布更为均匀, 表面粗糙度显著降低。

表 3 M0~M4 膜的 AFM 分析 ( $n \geq 3$ )

PVDF 膜	厚度/ $\mu\text{m}$	孔径/nm	粗糙度 $R_q$ /nm
M0	0.116±2.73	13.80±3.88	267.023
M1	0.093±4.97	12.57±1.89	142.850
M2	0.099±3.72	10.65±2.32	59.823
M3	0.116±4.31	8.68±1.76	69.872
M4	0.094±3.19	10.33±1.95	73.574

### 3.2.4 接触角测试

PVDF 和 PVDF 复合膜的接触角测试结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出, 纯 PVDF 膜的接触角为  $93.8^\circ$ , 表明纯 PVDF 具有很强的疏水性; 当添加不同质量分数的  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒后, 接触角均出现了不同程度的下降, 表明水热法制备的  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒、助剂 DBSA 与 PVDF 相容性良好, 三者发生了很好的作用, 这是由于具有亲水性能的无机  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒与 PVDF 作用后,  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  中的—O 能很好地结合水分子, 显著降低水在 PVDF 膜表面的接触角, 从而提升 PVDF-CT 复合膜的亲水性能。其中, M1~M3 的接触角均低于其他样品, M4 样品的接触角明显上升, 表明  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  的添加量存在优选范围, 过多的  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  添加对于 PVDF 的亲水性提升没有帮助。同时, 单一的  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  或两者物理混合纳米颗粒添加到 PVDF 中制得的 M5~M7 膜的接触角也有所下降, 且 M7 样品下降幅度最大, 表明  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  的物理协同作用能降低水在纯 PVDF 膜中的接触角, 但是下降幅度低于 M2, 表明经水热得到的  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒对于 PVDF 膜的亲水性能提升效果优于物理混合样品, 其中, M2 样品的接触角最低为  $55.7^\circ$ , 此时  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的质量分数为 5%。

表 4 M0~M7 膜的接触角

PVDF 膜	接触角/ $^\circ$	PVDF 膜	接触角/ $^\circ$
M0	93.8±4.12	M4	85.5±2.45
M1	64.0±1.93	M5	83.0±3.48
M2	55.7±1.71	M6	87.2±6.50
M3	65.3±3.36	M7	73.0±8.66

### 3.3 膜通量测试

纯 PVDF 膜和 PVDF 复合膜(M0-M7)的纯水通量如表 5 所示。由表 5 中可以看出, 纯 PVDF 膜 M0 的通量为  $232 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 经过纳米颗粒改性的 PVDF 复合膜(M1~M7)的纯水通量均有不同程度的增加, M2 的纯水通量高于 M5~M7, 表明  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒对于 PVDF 膜亲水性能的改善效果显著优于单纯  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  及物理混合的  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ ; M1~M4 的纯水通量先上升后下降, 表明  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的添加量有优选范围, 这和接触角的测试数据相吻合, 其中, 样品 M2 的纯水通量达到  $575 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 为 M0 纯水通量的 247%。

表 5 M0~M7 膜的纯水通量

PVDF 膜	纯水通量/ [ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ]	PVDF 膜	纯水通量/ [ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ]
M0	232±13	M4	394±10
M1	500±11	M5	474±5
M2	575±8	M6	320±4
M3	474±16	M7	534±4

### 3.4 PVDF 膜的抗污染性

纯 PVDF 膜 (M0) 和 PVDF 复合膜 (M1~M7) 的过水通量曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出, M0 的稳定通量为  $34.63 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 而加入 M1~M4 后, 过水通量均有不同程度的提升, M1~M3 上升幅度较大, M4 样品微有上升, 表明  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒的添加能改善 PVDF-CT 膜的通量, 其中 M2 的稳定通量为  $86.74 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 为 M0 的稳定通量 250%, 与上述纯水通量 M2/M0 比例 247% 相吻合。从图 6(b) 中可以看出, M0 的截留率为 87.7%, M1~M4 的截留率均高于 M0, 达到 90% 以上, M2 为 91.3%, M3 的截留率为 94.1%; M0 的通量恢复率为 78%, M1~M4 的通量恢复率均在 85% 以上, M2 和 M3 均超过 90%, M3 的通量恢复率达到 95%。

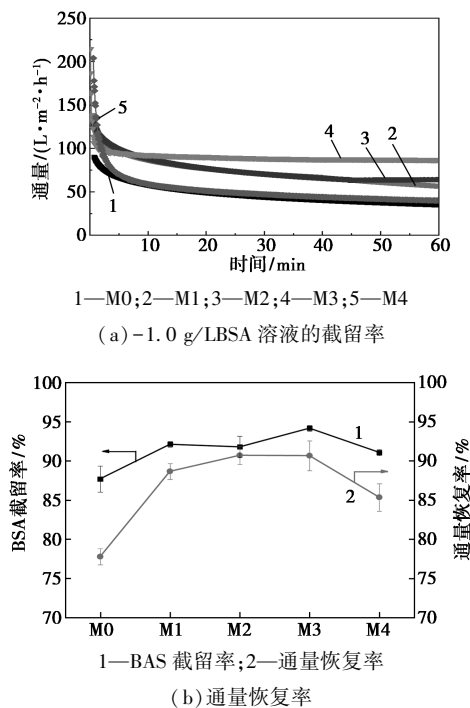


图 6 PVDF 膜和 PVDF 复合膜 (M0~M7) 的过水通量曲线

结果表明, 经  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒改性的 PVDF-CT 复合膜对 BSA 的截留率和通量恢复率均

有显著提高, 当质量分数为 9% 时, M3 复合膜对 BSA 的截留率达到 94.1%, 通量恢复率达到 95%。

## 4 结论

将化学水热合成的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒添加到 PVDF 中, 通过非溶剂致相分离法制备了 PVDF 复合膜, 并对其形貌、结构、接触角、纯水通量、抗污染性等进行了研究, 具体结果如下:

(1)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒中的  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  发生了化学反应, 形成了具有“蠕虫状”多孔结构的颗粒聚集体, 平均尺寸为 396 nm,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒具有良好的结晶结构。

(2)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒与 PVDF 发生了化学作用, 形成了 PVDF-CT 复合膜, PVDF-CT 复合膜的亲水性和抗污染性相比纯 PVDF 膜有显著提升。

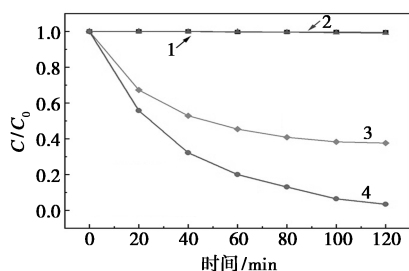
(3) 当  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒质量分数为 5% 时, PVDF-CT 复合膜 M2 的接触角为  $55.7^\circ$ , 显著小于纯 PVDF 膜 M0 的  $93.8^\circ$ ; M2 的纯水通量为 M0 的 247%, 1.0 g/L BSA 溶液的过水通量比值达到 250%。

(4) 当  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  纳米颗粒质量分数为 9% 时, PVDF-CT 复合膜 M3 对 BSA 的截留率达到 94.1%, 通量恢复率达到 95%。

## 参考文献

- [1] Alsbaiee A, Smith B J, Xiao L, *et al.* Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous beta-cyclodextrin polymer[J]. *Nature*, 2016, 529: 190-194.
- [2] Eliasson J. The rising pressure of global water shortages[J]. *Nature*, 2015, 517: 6.
- [3] Zhao X, Zhang R, Liu Y, *et al.* Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 145-171.
- [4] Samree K, Srithai P, Kotchaplai P, *et al.* Enhancing the antibacterial properties of PVDF membrane by hydrophilic surface modification using titanium dioxide and silver nanoparticles[J]. *Membranes*, 2020, 10: 289.
- [5] 杜林, 秦秋毫, 何健, 等. 磺化 TA/CS 复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(9): 123-128.
- [6] Liu F, Hashim N A, Liu Y T, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375: 1-27.
- [7] Li X, Sotto A, Li J, *et al.* Progress and perspectives for synthesis of sustainable antifouling composite membranes containing in situ generated nanoparticles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 502-528.

(下转第 127 页)



1—黑暗/FOGF;2—黑暗/FOGF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ;3—光照/FOGF;  
4—光照/FOGF/ $\text{H}_2\text{O}_2$

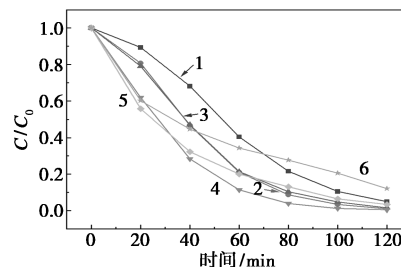
图5 不同条件下TC的降解率-时间曲线

### 2.3 pH对FOGF催化降解性能的影响

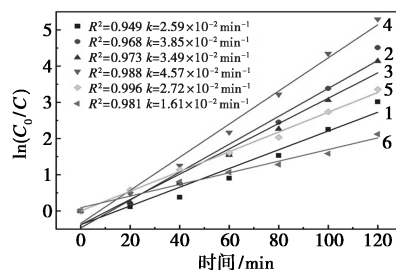
pH是Fenton反应的重要参数之一。传统Fenton反应以 $\text{Fe}^{2+}$ 为催化剂,要求pH为2~4的强酸性条件,pH过低, $\text{H}^+$ 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用增强,导致Fenton法的氧化能力降低<sup>[27-28]</sup>。由于 $\text{Fe}^{2+}$ 的稳定性与pH密切相关,当 $\text{pH}>4$ 时, $\text{Fe}^{2+}$ 将被快速氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,并发生水解形成沉淀,导致 $\text{Fe}^{2+}$ 的催化能力降低。因此,传统Fenton工艺在高或低pH下均难以有效降解有机污染物<sup>[29-30]</sup>。虽然受催化剂的组成和结构、有机污染物的种类和浓度等因素的影响,反应体系的pH有所差异,但是各种改进型Fenton反应降解有机污染物均要求较苛刻的酸性条件<sup>[31-32]</sup>。而FOGF催化降解四环素的反应却表现出宽泛的pH相容性。

pH对光芬顿降解四环素的影响如图6所示,初始TC质量浓度为20 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量为0.3 mL,FOGF质量为0.2 g。从图6中可以看出,pH为4~6时的降解率高达99.5%,pH=3和pH=7时的降解率均高于95%,说明在酸性和中性条件下,pH对FOGF催化光芬顿降解四环素无显著影响。在pH=8的弱碱性条件下,TC的降解率仍达到88%。为了进一步量化FOGF催化氧化TC降解率变化,采用准一级动力学模型拟合,该动力学模型可表示为 $\ln(C_0/C_t)=kt+y$ ,其中 $y$ 为常数, $t$ 为反应时间(min), $k$ 为表观速率常数, $C_0$ 和 $C_t$ 为 $t$ 为0和 $t$ 时的TC质量浓度。拟合数据如表1所示,所有相关系数 $R^2$ 均大于0.95,表明TC的降解反应遵循准一级动力学模型,且不受pH的影响。结果还表明,pH为6时,光催化活性最高;pH为8时,光催化活性最低。pH=8的弱碱性条件会加速过氧化氢的分解,导致形成的强氧化性的羟基自由基的数量减少<sup>[33]</sup>,表面 $\text{Fe}^{2+}$ 也易于被氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 及水解,降低催化剂的催化活性。所有pH条件下,溶液中均未出现颗粒或絮状沉淀物,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒牢固地附着

于玻璃纤维的表面,反应过程中也未发生 $\text{Fe}^{3+}$ 水解形成碱式铁氧化物沉淀,避免了传统Fenton反应的铁氧化物污泥的问题。中性和弱碱性条件下的高TC降解率可减少传统Fenton法的预酸化和后中和过程,简化TC光氧化降解工艺。



(a)降解率-时间曲线



(b)准一级动力学拟合曲线

1—pH=3;2—pH=4;3—pH=5;4—pH=6;5—pH=7;6—pH=8

图6 不同初始pH下TC的降解率-时间曲线和准一级动力学拟合曲线

表1 不同pH的TC降解的反应速率常数

pH	$k/(\text{min}^{-1})$	$R^2$
3	$2.59 \times 10^{-2}$	0.950
4	$3.85 \times 10^{-2}$	0.968
5	$3.49 \times 10^{-2}$	0.973
6	$4.57 \times 10^{-2}$	0.988
7	$2.72 \times 10^{-2}$	0.996
8	$1.61 \times 10^{-2}$	0.981

### 2.4 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量对FOGF催化降解性能的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$ 用量对FOGF催化降解TC的影响如图7所示,初始TC质量浓度为20 mg/L,pH=7,FOGF质量为0.2 g。由图7中可以看出,无 $\text{H}_2\text{O}_2$ 时,在光催化的作用下,四环素降解率为63.3%;当 $\text{H}_2\text{O}_2$ 从0.01 mL增大到1 mL,在光催化的作用下,溶液中生成的 $\cdot\text{OH}$ 不断增多,四环素降解率从72.2%增加到96.5%。表观速率常数 $k$ 也从 $9.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 增加到 $2.58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量在0.05~0.3 mL时,TC降解率和表观速率常数只有略微变化,这是因为在一定的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量下, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 之间的反