

侯俊,徐晓,杨佳霖,等.金属多酚改性光催化膜原位去除水中四环素[J].中国环境科学,2025,45(3):1260-1271.

Hou J, Xu X, Yang J L, et al. In situ removal of tetracycline from water by metal polyphenol-modified photocatalytic membrane [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1260-1271.

金属多酚改性光催化膜原位去除水中四环素

侯俊,徐晓,杨佳霖,赵骁,杨梓俊* (河海大学环境学院,江苏南京 210098)

摘要: 通过层层自组装的方法,以聚偏二氟乙烯(PVDF)膜为基底,制备了金属多酚改性TiO₂光催化膜((TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF),并搭建了一套原位光催化膜过滤系统以降解水中四环素.采用SEM、EDS、XRD、FTIR和接触角测量仪对光催化膜的结构进行了表征,表征结果均证明了(TA-Fe³⁺)/TiO₂的成功涂覆,且膜表面亲水性增强;选取四环素作为抗生素代表进行降解性能研究,在低剂量(50mg/L)过一硫酸盐(PMS),跨膜压5kPa,可见光光照强度250mW/cm²,运行过程1h中,四环素降解率始终保持80%,四环素平均去除速率7.34g/h,水通量较原始PVDF膜仅下降6%,适用于中性和弱酸性条件,基本不受水体中常见离子和天然有机物的影响;最后,通过活性物种捕获试验和EPR探究了(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF膜降解四环素的机理,发现光催化与PMS氧化协同产生的¹O₂、h⁺、O₂⁻和SO₄⁻为主要活性物种,并通过自由基和非自由基途径降解四环素.

关键词: 金属多酚; 催化膜; 原位光催化; PMS; 高效瞬时降解

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)03-1260-12

In situ removal of tetracycline from water by metal polyphenol-modified photocatalytic membrane. HOU Jun, XU Xiao¹, YANG Jia-lin, ZHAO Xiao, YANG Zi-jun* (College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1260~1271

Abstract: A metal polyphenol-modified TiO₂ photocatalytic membrane ((TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF) was prepared by a layer-by-layer self-assembly method using polyvinylidene difluoride (PVDF) membranes as the substrate, and an in situ photocatalytic membrane filtration system was constructed to degrade tetracycline in water. The structures of the photocatalytic membranes were characterized by SEM, EDS, XRD, FTIR and contact angle meter, and all the characterization results proved the successful coating of ((TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF) and the enhanced hydrophilicity of the membrane surfaces; and tetracycline as a representative of the antibiotics was selected for the study of the degradation performance, which was achieved at a low dosage (50mg/L) of peroxydisulfate (PMS), a transmembrane pressure of 5 kPa, and an in situ photocatalytic membrane filtration system to degrade tetracycline in water. 250 mW/cm² visible light intensity, the tetracycline degradation rate was always maintained at 80% during 1h operation, the average removal rate of tetracycline was 7.34g/h, and the water flux only decreased by 6% compared with that of the original PVDF membranes, which is suitable for neutral and weakly acidic conditions, and basically unaffected by common ions in the water column and natural organic matter; finally, the mechanism of tetracycline degradation by (TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF membranes was investigated by active species capture assay and EPR, and it was found that photocatalysis synergistically with PMS oxidation produced ¹O₂, h⁺, O₂⁻ and SO₄⁻ as the main active species, and degraded tetracycline by both the free radical and non-free radical pathways.

Key words: metal polyphenols; catalytic membrane; in situ photocatalysis; permonosulfate; efficient instantaneous degradation

药品与个人护理产品(PPCPs)等难降解有机污染物在环境中已被广泛检出^[1-3],如四环素(TC)等抗生素类有机污染物^[4],其残留物高活性、亲水且稳定,对生态安全构成威胁^[5-8],目前已被列入我国《重点管控新污染物清单》(2023版).

针对四环素等有机污染物去除的问题,催化膜技术显示出其作为废水处理前沿技术的巨大潜力^[9-11].通过在膜材料中锚定催化剂,这项技术不仅能够实现膜的自清洁^[12],还能高效回收催化剂^[13-14];但是目前催化膜在制备和操作过程中仍存在一些

问题和挑战.首先,自清洁膜和光催化膜的催化与过滤过程往往是分离的.例如,胡江霖^[15]制备的MCU-C₃N₄/PVDF光催化膜在污染-清洗-光照后,保持了较高的通量恢复率,显示出良好的抗污染性能及稳定性能,郑茹^[16]制备的TG/CNT复合膜通过先光照后加压过滤的方式,实现了四环素的有效去除.这些

收稿日期: 2024-08-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U23A2058);中央高校优秀青年团队培育项目(B230201058);江苏省重点研发计划项目(BE2022834)

* 责任作者, 助理研究员, hhuyzj079@163.com

操作模式存在局限性,无法实现对抗生素类有机污染物的瞬时高效去除.其次,PMS 催化膜大多采用循环过滤模式,如 Zhang 等^[17]制备的 PAN/LCZ 膜,在过氧单硫酸盐(PMS)的辅助下,通过循环过滤实现了四环素的去除.但这种模式同样存在局限,且 PMS 的投加浓度较高时,可能会产生有毒副产物^[18-19],这限制了其在实际应用中的安全性和效率.此外,催化膜对污染物溶液的高效去除往往会伴随着膜水通量的过多损失,这不仅影响了处理效率,也可能增加运行成本.

植物多酚作为一种丰富的自然资源,其涂层技术因简便性、多功能性和环保特性而受到广泛关注^[20].金属多酚网络(MPNs)是由金属与多酚配位形成的一种超分子无机-有机杂化网络结构^[21],能够快速修饰基底并强化材料性能^[22-23].因其合成迅速、成本低、易功能化的优点而在膜分离领域被广泛研究^[24],并在印染废水的处理^[25]、盐类的

截留^[26]以及油水分离效率^[27]等方向取得了相当的进展,其中由 Fe^{3+} 和单宁酸(TA)配位形成的金属络合物更是典型^[24].因 TA- Fe^{3+} 中 TA 上大量的酚羟基结构,使得改性膜具有比较优异的亲水性和抗菌性^[22],而这两种性质都是膜改性希望获得的性能,这可以大大提高膜的抗污染性能以及寿命.基于课题组前期系统研究筛选出光响应性能卓越的二元金属多酚基抗菌材料^[28],通过层层自组合法制备了一种低成本、环保型的(TA- Fe^{3+})/ TiO_2 -PVDF 光催化超滤膜.同时,在植物多酚膜过滤系统中首次引入 PMS 作为氧化剂,建立了一套原位光催化膜过滤系统.该系统在低剂量 PMS 的存在下,能够高效去除四环素类抗生素.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用材料如表 1 所示.

表 1 主要实验原料和试剂

Table 1 Main experimental raw materials and reagents

试剂名称	规格/参数	生产厂家
单宁酸(TA)	分析纯 AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	分析纯 AR	上海沃凯生物科技有限公司
纳米二氧化钛(TiO_2)	5~10nm,99.8%	阿拉丁生化科技股份有限公司
三羟甲基氨基甲烷(Tris)	BR>99.0%	国药集团化学试剂有限公司
四环素(TC)	USP 级,900ug/mg	上海源叶生物科技有限公司
盐酸(HCl)	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
过一硫酸盐(PMS)	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
PVDF 超滤膜	100kDa	厦门 MBR 环保水处理有限公司

1.2 实验仪器

实验所用仪器如表 2 所示

表 2 主要仪器型号及生产厂家

Table 2 Main instrument models and manufacturers

仪器名称	型号	生产厂家
蠕动泵驱动器	L100-1S-1	保定兰格恒流泵有限公司
电子天平	XY3000-2C	常州幸运电子设备有限公司
磁力搅拌器	S-8	杭州佑宁仪器有限公司
超声波清洗机器	KH5200E	昆山华创超声仪器有限公司
紫外可见分光光度计	G-9S	南京菲勒仪器有限公司
高效液相色谱	Essentia SIL-16	日本岛津-Kratos 公司
接触角/表面张力测量仪	SDC-350KS	昆山晟鼎
X 射线光电子能谱(XPS)	K-Alpha	美国 ThermoScientific
傅里叶红外光谱(FTIR)	Nicolet iS20	美国 ThermoScientific
扫描电子显微镜(SEM)	Sigma 300	德国 ZEISS

1.3 改性光催化膜的制备

基于课题组前期筛选优化的抗菌材料^[28]的参

数,配置溶液 A 与单宁酸缓冲溶液:将 TA 溶解在 Tris-HCl 缓冲溶液中,制备 4g/L 的单宁酸缓冲 (TA-Tris)溶液;将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于纯水中,制备 2g/L 的 FeCl_3 溶液.向 100mL 的 FeCl_3 溶液中加入一定量的 TiO_2 并搅拌均匀,制成 4g/L 的 TiO_2 和 2g/L 的 FeCl_3 的混合溶液 A.

使用层层自组装的方法制备光催化膜以改善涂层的均一性.将预先湿润的 PVDF 膜片(4cm×4cm) 固定在两个聚甲基丙烯酸甲酯框架之间,以确保溶液仅与活性层接触.裸露在外的膜表面活性层与 8mL 单宁酸缓冲溶液接触 5min 后,倒掉膜表面多余溶液,使用去离子水充分清洗后,再与 8mL A 溶液接触 30min,倒掉膜表面多余溶液后使用去离子水清洗 3~5 次,得到 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ 络合物涂覆改性 PVDF 超滤膜,即 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜.

1.4 实验方法

过滤测试和降解测试使用的装置如图 1 所示.300W 氙灯(其中氙灯加装 420nm 滤波片,过滤波长 <420nm 的光)与死端过滤装置耦合形成原位光催化膜反应器(PMR)系统,利用蠕动泵提供压力,通过压力计监测跨膜压.计算机连接的天平实时统计出水质量,以精确测定膜通量.

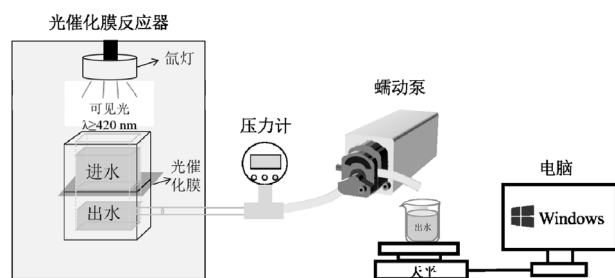


图 1 原位光催化过滤系统装置

Fig.1 Device diagram of in situ photocatalytic filtration system

由蠕动泵提供压力驱动进料液,控制跨膜压为 5kPa.实验过程中,在预设的时间间隔内收集渗透液 TC 溶液样品(渗透液不返回进液侧),使用 0.22 μm 的滤膜过滤后,进行液相测试.所有的样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下储存,直到测量,使用以下公式计算 TC 的去除率以及平均去除速率.

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

式中: R 为污染物去除率; C_0 和 C_t 为初始和 t 时刻渗透液的溶液浓度,mg/L.

$$\bar{V} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (2)$$

式中: \bar{V} 为污染物平均去除速率,mg/h; Δm 为膜运行单位时间污染物质量的变化量 mg; Δt 为膜运行时间,h.

通过计算机实时记录的渗透液质量,使用以下公式计算膜的平均通量:

$$J = \frac{Q}{A \cdot T} \quad (3)$$

式中: J 为膜的膜通量,L/(m \cdot h); Q 为渗滤液的体积,L; A 为使用膜的面积,m 2 ; T 为操作时间,h.

1.5 分析方法

通过紫外-可见分光光度计初步检测溶液中 TC 的浓度,然后通过高效液相色谱(HPLC)系统和紫外-可见检测器(SPD-16)在 357nm 的波长下准确测定.甲醇-水的混合物(10:90,V/V,水中含 0.1%甲酸)用作流动相,流速为 1.0mL/min.

2 结果与讨论

2.1 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜的表征

2.1.1 SEM 分析 通过扫描隧道显微镜(SEM)对 PVDF 基膜以及 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜表面和截面进行表征,并通过与 SEM 联用的 EDS 能谱仪定性分析 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜表面较大范围内的 C、O、Fe、Ti 元素分布.PVDF 膜和改性膜的表面如图 2 所示,图 2(a)和(c)均可观察到 PVDF 超滤膜表面密集且大小不一的孔隙结构.图 2(b)和(d)可观察到 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜的孔径较 PVDF 基膜稀疏,且出现了棒状颗粒,这表明了 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ 在 PVDF 膜上的成功涂覆,棒状颗粒可能是 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ 粒子的聚集.EDS 能谱表征结果如图 3 所示.由能谱数据表明,改性膜上广泛分布着 C、O、Fe 和 Ti 元素,原始 PVDF 基膜只由 C 和 F 元素组成,O、Fe 和 Ti 元素均来自 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ 涂层,这也证明了 PVDF 膜的表面改性成功.横截面形貌如图 4 所示,原始 PVDF 膜的厚度在 110 μm 左右, $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ 涂层的厚度 660nm~1 μm .

2.1.2 XPS 分析 由 XPS 全谱扫描图图 5 表明, PVDF 基膜与 $(\text{TA}-\text{Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜表面均有 C1s、O1s、F1s 的特征峰.这是因为 XPS 测试

中,X 射线具有一定的穿透能力,可以穿透涂覆层到 PVDF 基膜表面.此外,改性膜中 F1s 特征峰的强度下降,以及结果中出现的 Fe2p 峰和 Ti2p 峰,这都证明了改性膜表面(TA-Fe³⁺)/TiO₂ 涂覆层的存在.

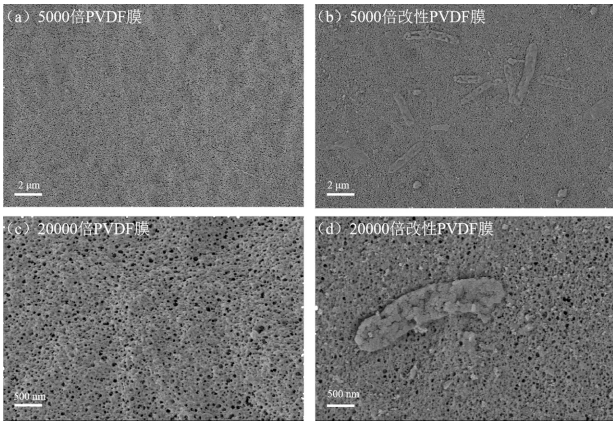


图 2 膜表面形貌
Fig.2 Surface morphology of membrane

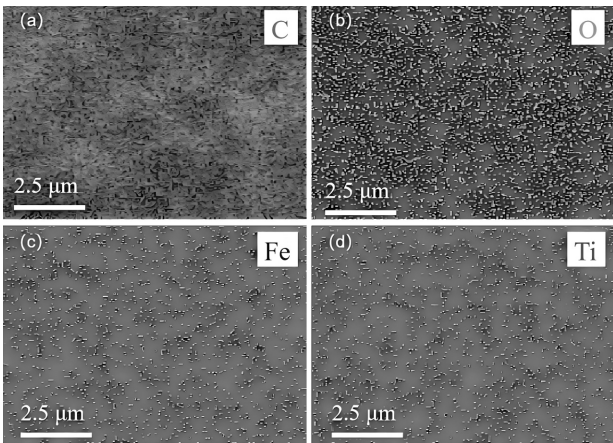


图 3 (TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF 光催化膜膜表面的 EDS 能谱
Fig.3 EDS energy spectra of (TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF photocatalytic membrane film surface

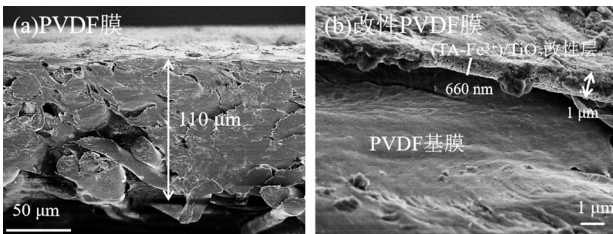


图 4 膜的截面形貌
Fig.4 Cross-sectional morphology of the membrane

2.1.3 FTIR 分析 由于 FTIR 的穿透深度通常在 1~5μm,远大于改性层厚度,因此在原始 PVDF 膜和

(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF 光催化膜的 FTIR 光谱中都可以观察到与 PVDF 官能团结构相关的峰.835cm⁻¹ 处的峰归因于 C-F 键的拉伸振动,876 和 1170cm⁻¹ 处的峰分别对应于 PVDF 的 C—C 键和 C—C—C 键的不对称拉伸,1280cm⁻¹ 处的峰对应于 C—F 键,1400cm⁻¹ 的峰与 CH₂ 的振动相关^[29].此外,单宁酸具有没食子酸结构中的酚羟基伸缩振动,这会导致在 3600~3100cm⁻¹ 范围内产生特征吸收峰,因改性 PVDF 膜在 3400cm⁻¹ 处出现了 O—H 的吸收峰;在 800~600cm⁻¹ 处的吸收峰,归因于单宁酸中苯环上 H 被取代导致的 C—H 面的振动吸收峰^[30].上述结果直接证明了改性膜表面上单宁酸分子的存在,也从侧面证明了(TA-Fe³⁺)/TiO₂ 的涂覆功.

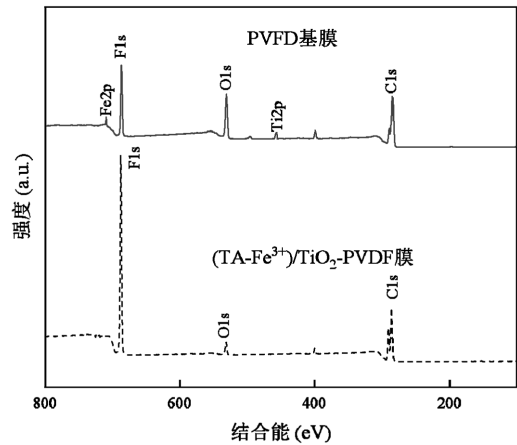


图 5 PVDF 基膜和(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF 光催化膜 XPS 全谱扫描
Fig.5 XPS full-spectrum scans of PVDF-based and (TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF photocatalytic membranes

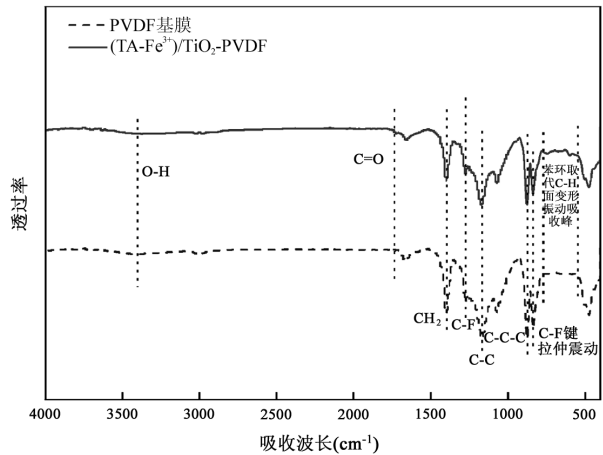


图 6 PVDF 基膜和(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF 光催化膜傅里叶红外光谱
Fig.6 FTIR of PVDF-based and (TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF photocatalytic membranes

2.1.4 接触角与超纯水通量分析 使用座滴法,随机选取膜样品的两个位置进行测试,水滴大小为 $10\mu\text{L}$,使用 Young-Laplace 方程拟合计算接触角的大小,并使用纯水溶液测量了膜的纯水通量.如图 7 所示,相对于 PVDF 基膜水通量 $268\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,改性膜的水通量下降了 6%,为 $252.66\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;但改性膜的接触角从原来的 75.3° 下降到了 60.7° ,亲水性得到了明显的提高,这是因为单宁酸的多羟基结构可以显著增强被涂覆材料的亲水性^[31].总体而言,虽然涂覆改性对渗透有阻碍作用,但亲水性膜表面通过拖拽作用促进水的渗透,可以部分抵消水渗透性的下降^[32],因此改性膜的通量下降程度不高.

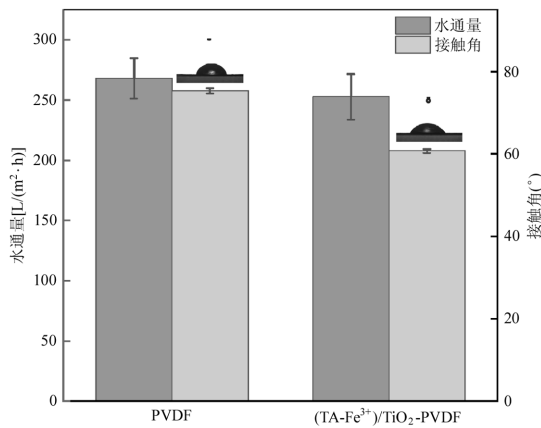


图 7 PVDF 基膜和 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜的水接触角和水通量

Fig.7 Water contact angle and water flux of PVDF-based and $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF photocatalytic membranes

2.2 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化膜降解四环素的性能分析

2.2.1 不同体系对四环素的去除 该实验通过纵向对比研究了 PVDF 超滤体系、PVDF/PMS 催化体系、PVDF/PMS 光催化体系、 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 超滤体系、 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 光催化体系和 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF/PMS 光催化系统对四环素的去除效率,其结果见图 8.纯 PVDF 膜对于四环素并无明显的去除作用;当引入 PMS 后,四环素的去除率大约能达到 30%左右;然而,在此基础之上增加可见光照射,并未显著改善四环素的去除效率.相比之下, $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 膜在缺乏 PMS 的情况下也能观察到 5%的四环素降解,但去除效率会随着时间的延长而减弱.在此膜的基础上施加光照,可以观

察到初期四环素的去除率大约为 10%,但同样地,随着处理时间的延长,去除率也会下降.然而,当同时添加 PMS 并进行可见光照射时, $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 膜在 10~60min 对四环素的去除率稳定维持在 80%,这表明该复合体系相较于其他单一处理方法具有显著的优势.出现上述情况的原因,与预想的一致. PVDF 超滤膜对小分子四环素几乎没有分离截留作用;而加入 PMS 后,PMS 自身对四环素产生了降解,但效果有限;加入可见光后,由于可见光无法直接激活 PMS^[33],并没有提高四环素的降解率. $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF 膜本身对四环素有一定的截留作用,这可能仅仅是改性膜对四环素的吸附作用^[34];可见光照射后,膜上 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ 催化剂被激发,对四环素产生了一定的降解,但在持续的膜过滤中,四环素降解率逐渐下降并趋于稳定;当向体系中添加少量的 PMS 时,PMS 的氧化作用与光催化过程之间出现了显著的协同效应,从而大幅度提升了四环素的去除效率.值得注意的是,在处理四环素溶液的过程中,整个体系对膜的通量影响不大,即便是在 $(\text{TA-Fe}^{3+})/\text{TiO}_2$ -PVDF/PMS 光催化体系中,膜的通量也只减少了大约 11%.

在对现有文献进行深入分析比较后(如表 3),自清洁膜技术由于过滤与催化功能的分离,其降解能力局限于膜表面截留的污染物,无法降解直径小于膜孔径的污染物,更无法实时去除有机污染物.光催化膜领域,大部分采用先光催化后加压过滤的方式进行.郑茹^[16]制备的 10-TG/CNT 膜虽然实现了 86.3%的四环素去除率,但其平均去除速率仅为 $0.086\text{mg}/\text{h}$,且由于真空抽滤导致孔隙度降低,使得该膜的水通量较原膜下降了 14%.目前,大多数 PMS 催化膜在操作过程中采用循环过滤的方法,即过滤后的溶液重新进入进料侧进行再次过滤.Zhang 等^[35]、Han 等^[36]、Ye 等^[37]以及韩宇航^[38]通过不同方法制备了催化膜,并利用 PMS 活化循环过滤降解四环素溶液.尽管这些研究最终实现了较高的四环素去除率,但将结果转化为平均去除速率时,最高值仅为 $4.41\text{mg}/\text{h}$,最低值仅为 $1.73\text{mg}/\text{h}$,均低于本研究的 $7.34\text{mg}/\text{h}$.Gong 等^[39]制备的催化膜在连续过滤 30min 后,其平均四环素去除率也仅为 $5.26\text{mg}/\text{h}$.此外,韩宇航^[38]和 Gong 等^[39]制备的催化膜在四环素去除速率上虽有所优势,但相较于未改性膜,水通量损失较大,分别下降了 66%和 49%,这

一数据显著高于本研究的 6%。

综上所述,(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF 催化膜在 PMS 与可见光的共同作用下,成功实现了对四环素类新型有机污染物的高效瞬时降解,其平均去除速率显

著优于其他催化膜.(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF/PMS 光催化系统不仅高效去除了四环素污染物,而且有效避免了水通量的显著下降,确保了处理过程的持续性和高效性。

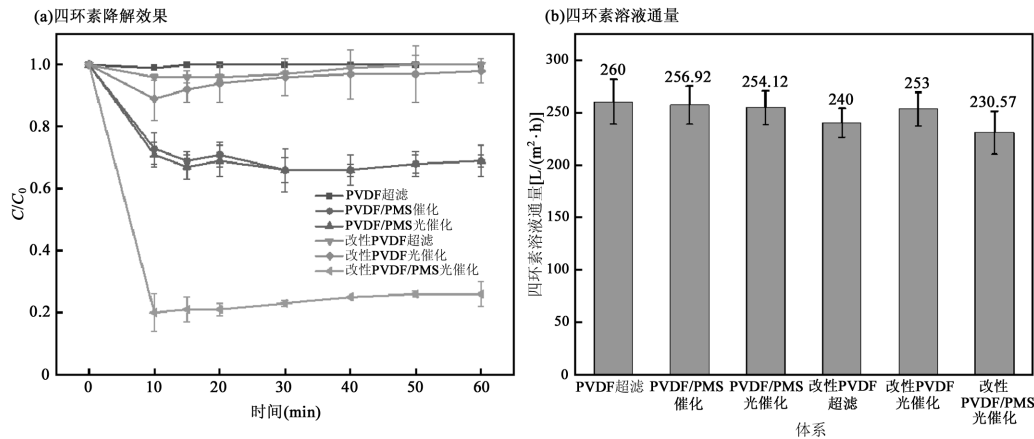


图 8 不同体系对四环素降解性能的对比

Fig.8 Comparison of TC degradation properties of different systems

四环素浓度:20mg/L,PMS 浓度:50mg/L,光照强度:250mW/cm²,pH=4.11

表 3 文献中不同体系对四环素的降解对比

Table 3 Comparison of the degradation of TC by different systems in other literature

催化膜	合成方法	光源/PMS 浓度(mg/L)	水通量(较未改性膜)	过滤方式	平均去除速率(mg/h)
10-TG/CNT 膜 ^[16]	真空抽滤法	LED 光源/0	下降 14%	光照 60min+加压过滤	0.086
LCC55/SiO ₂ 膜 ^[35]	原位浸渍-煅烧法	无光源/300	/	循环过滤 30min	3.96
PVDF/Co@N-C 膜 ^[36]	相转化法	无光源/459	/	循环过滤 60min	1.73
CoFe-NMTs-800/PVDF 膜 ^[37]	相转化法	无光源/300	/	循环过滤 70min	2.54
PVDF/MCNC 膜 ^[38]	相转化法	无光源/306.34	下降 66%	循环过滤 60min	4.41
SNC/PVDF 膜 ^[39]	真空抽滤法	无光源/306.34	下降 49%	连续过滤 30min	5.26
(TA-Fe ³⁺)/TiO ₂ -PVDF 膜(本研究)	原位自组装	氙灯可见光/50	下降 6%	连续过滤 60min	7.34

2.2.2 PMS 浓度对四环素降解性能的影响 研究结果如图 9 所示.随着四环素溶液中的 PMS 浓度从 0mg/L 增加到 600mg/L,(TA-Fe³⁺)/TiO₂ 光催化膜溶液的膜通量逐渐降低,从 253L/(m²·h)下降至 210L/(m²·h),较无 PMS 时下降约 17%,这可能是因为随着催化和过滤的同时进行,四环素大分子被催化降解为其他小分子后吸附在膜孔道内,造成膜通道的阻塞,从而降低了膜的通量;与之相对的,四环素的去除率随着溶液中 PMS 浓度的增加逐渐升高,其中当 PMS 浓度为 50mg/L,四环素的去除率在 1h 内可以稳定保持在 80%以上,并且在 PMS 浓度 300mg/L 的情况下去除率在 1h 内接近 100%.众所周知,PMS 含量的增加会导致更多活性氧的产生,活性氧攻击有机污染物,从而提高有机污染物的去除率.但也有报道

称,过多的 PMS 会导致自由基消耗并抑制催化效率^[40].然而,实验中进一步增加 PMS 剂量到 600mg/L,这并没有抑制四环素的降解.这表明在这种情况下,四环素的降解动力学有可能更多地受动态流速控制,而不是由氧化反应控制^[41].

基于 PMS 被活化后产生硫酸根自由基(SO₄^{·-})的高级氧化技术是一种很有前途的废水处理和污染地下水原位修复技术,然而在改善水质的过程中,PMS 作为外来物质,其在氧化过程有毒副产物的形成已经成为人们日益关注的问题^[18],研究表明卤化物可以被 SO₄^{·-}氧化,产生活性卤素物种,如游离卤素和卤素自由基,这些卤素物种可以与天然有机物(NOM)反应产生卤代副产物,即卤仿和卤乙酸^[19];此外,图 9(a)结果显示 PMS 的增加会降低系

统中膜组件的膜通量,从而增加水处理的时间和经济成本。

在对比现有文献(如表 3 所示)后发现,大部分使

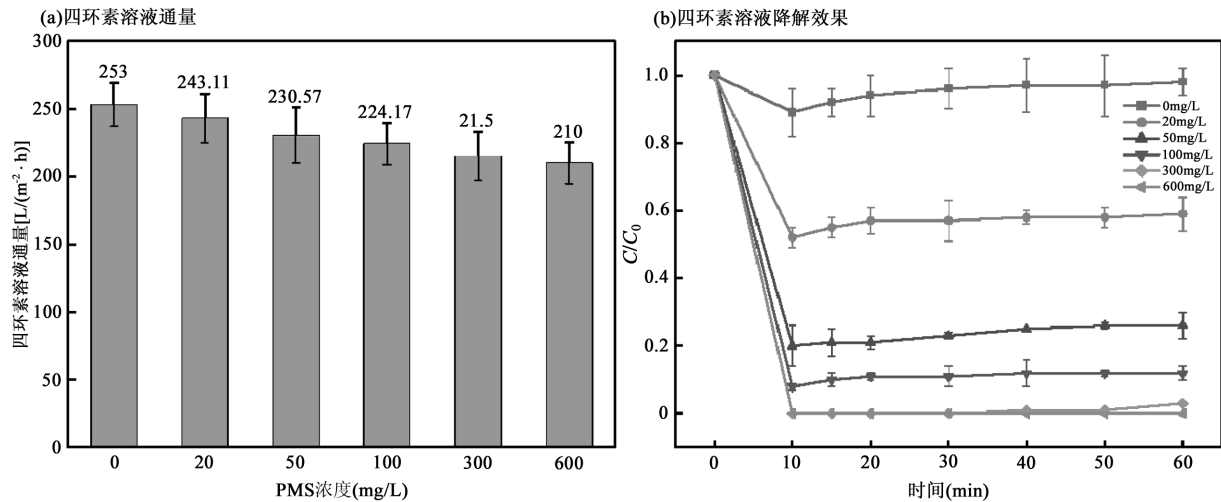


图9 不同 PMS 浓度对光催化膜降解四环素的影响

Fig.9 Effect of different PMS concentrations on the photocatalytic membrane degradation of TC

四环素浓度:20mg/L,光照强度:250mW/cm²,pH=4.11

鉴于此,本研究提出的(TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF/PMS 光催化体系,实现了在低剂量 PMS 投加条件下的高效四环素降解,同时仅伴随轻微的水通量损失.此体系不仅有效降低了化学药剂的消耗,还减少了运行成本及潜在的环境风险.

2.2.3 光照强度四环素降解性能的影响 近年来的研究表明,TA-Fe 络合物对半导体材料具有“敏化”作用,可以扩大半导体的光吸收范围^[28],其中,TA 能够作为“桥梁”吸收可见光并与半导体之间形成电荷转移.因此,用 TA-Fe 修饰 TiO₂,可以赋予其独特的光催化性质^[42].实验中,使用 420nm 滤波片将氙灯模拟太阳光中的<420nm 部分光线过滤,如图 10 所示,光催化膜对可见光有较好的响应.

实验继续考察了光照强度对光催化膜降解四环素性能的影响,根据氙灯功率,选择了低、中、高三种光照强度进行实验,研究结果如图 10 所示.在可见光照射下,(TA-Fe³⁺)/TiO₂ 光催化膜通量明显提升约 20%.造成此情况的原因可能是,可见光照射后,附着在膜表面的光催化剂在 PMS 协同下产生活性物种,降解并且矿化了可能会堵塞膜孔径的大分子污染物,从而使得膜通量增加.这也侧面说明了光催化在体系中可能起到增强四环素分子降解效果的作用.

用 PMS 氧化的催化膜研究中,PMS 的投加量为数百 mg 级别,且无论是采用循环过滤还是连续过滤的方式,但其平均去除速率远远低于本研究.

随着光照强度(以光功率计)的增加,膜通量并没有进一步变化,较为稳定,可见光照强度对膜通量的影响并不大.对于四环素浓度的去除率,从图中可以很明显看出不同光照强度下的光催化膜,对四环素的去除率都呈现了在前 10min 左右去除效果最好、10~20min 去除率逐渐下降并在 20min 后趋向平稳的趋势.这可能是随着系统的运行,膜表面受到一定的污染,催化剂无法更有效地接收光子;此外,光催化膜上光催化剂的含量有限,即使光照强度进一步增加,可能也不会有更多的光催化响应.

在光催化技术领域,目前面临的主要挑战之一是光能利用效率低下和较高的能耗.因此,在利用光催化系统降解四环素的过程中,必须考虑光照强度和光的波长,以防止能量过剩而造成浪费.实验数据表明,在低光功率的可见光条件下,该光催化膜展现出卓越的性能,不仅具有高膜通量,而且对四环素的去除效果显著,因此具有经济高效的优势.

2.2.4 水体 pH 值对四环素降解性能的影响 实验考察不同 pH 值水体对光催化膜降解四环素性能影响.研究结果如图 11 所示.结果表明,水体的 pH 值对 (TA-Fe³⁺)/TiO₂-PVDF 光催化膜的工作有着较为显

著的影响.随着水体 pH 值的升高,碱性提升,光催化膜的膜通量呈明显的下降趋势,在 pH=10 时膜通量最低,损失达到了 35%;从四环素的降解率来看,pH 值的过低和过高都会对四环素的降解产生影响.出现这种情况的原因是因为膜在酸性条件下,表面 (TA-Fe³⁺)/TiO₂ 改性涂层被解构,即 TA-Fe³⁺在不同 pH 值时,会形成不同的络合物,pH 值越小络合物的配位数越小^[36].此时的膜与未改性的原膜性能相似,膜通量高但是对四环素几乎没有去除效果.而在碱

性条件下,OH⁻浓度升高,TA-Fe³⁺中的 Fe³⁺可能与 OH⁻反应生成氢氧化铁沉淀,从而破坏原有的 TA-Fe³⁺改性涂层,形成的沉淀物质堵塞孔径降低膜通量的同时,也抑制了光催化系统中活性基团的形成;此外,碱性条件下,OH⁻也会与活性基团发生反应,与四环素产生竞争,这都会降低对四环素的去除率.由实验结果可知,该系统在中性以及弱酸性环境中,水通量和四环素去除率较好,能够使光催化膜在工作过程中保持最佳性能.

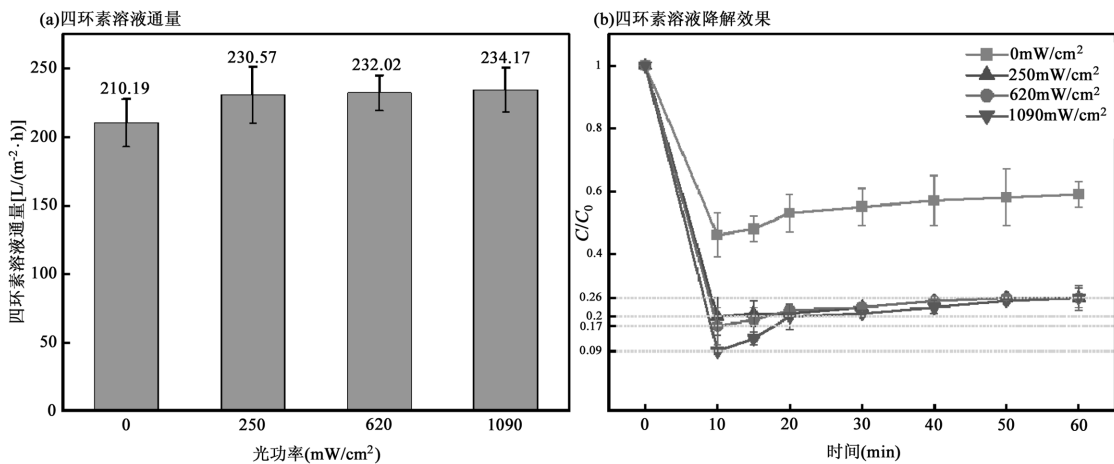


图 10 不同光照强度对光催化膜降解四环素的影响

Fig.10 Effect of different light intensity on the photocatalytic membranes degradation of TC

四环素浓度:20mg/L,PMS 浓度:50mg/L, pH=4.11

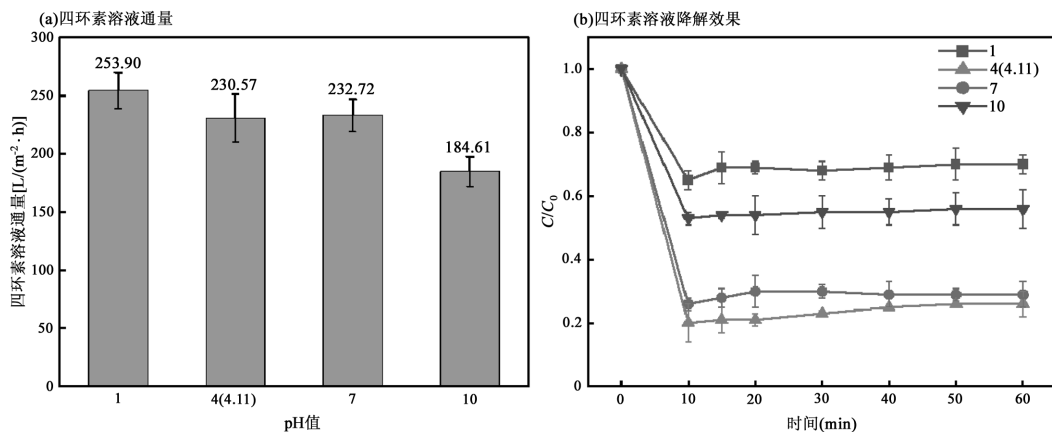


图 11 不同 pH 值对光催化膜降解四环素的影响

Fig.11 Effect of different pH on the photocatalytic membrane degradation of TC

四环素浓度:20mg/L,PMS 浓度:50mg/L,光照强度:250mW/cm²

2.2.5 水体中共存离子和天然有机物对光催化膜降解四环素性能的影响 如图 12 所示,Cl⁻和 HCO₃⁻作为离子,直径远小于超滤膜孔径;腐殖酸作为天然有机物的代表,其大小在 0.3~100kDa,也小于 PVDF 超

滤膜的孔径,因此理论上这些共存物质可以顺利的通过 PVDF 膜.如图 12(a)所示,添加共存物质之后的溶液与对照组的水通量无显著差异,这也从侧面说明了,(TA-Fe³⁺)/TiO₂ 的改性不会对 PVDF 膜的孔径造

成很大的影响.同时,由图 12(b)~(d)可知,水体中存在的这些物质对(TA-Fe³⁺)/TiO₂ 光催化超滤膜去除四环素有一定的影响,但影响基本都在 5%以内,且离子和腐殖酸的浓度增加,并不会导致四环素去除率的进一步下降.这可能是,虽然离子和腐殖酸也会跟四环

素竞争与活性物种发生反应^[43],从而影响四环素的去除率,但是在系统运行过程中,反应可能更多的受动态流速控制,因此其影响有限,这与前文也是一致的.从这一点上说,该系统在高浓度共存离子和天然有机物的干扰下,仍具有很强的稳定性.

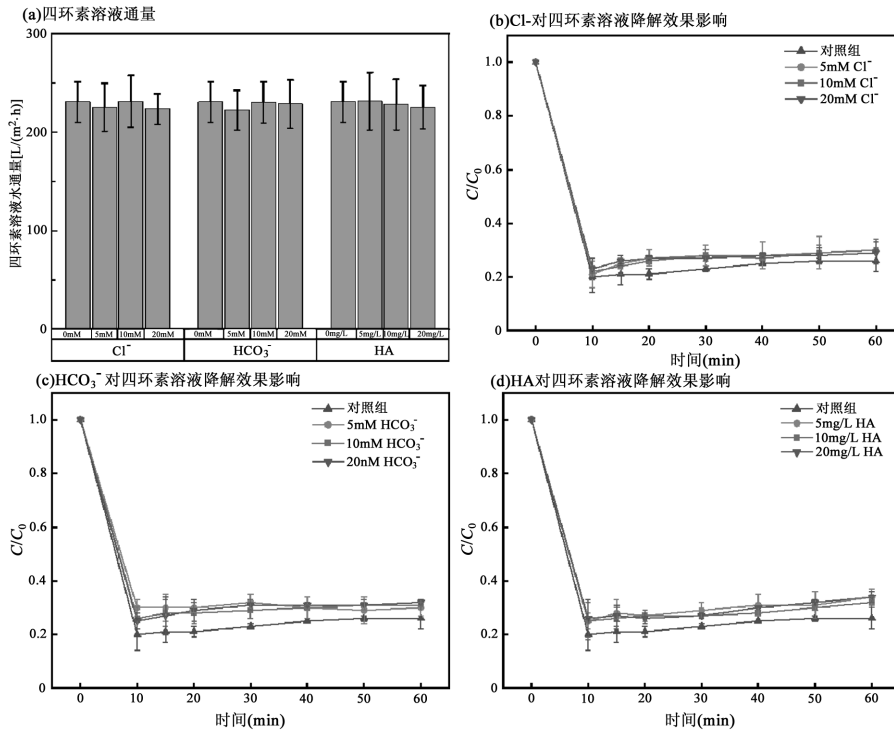


图 12 水体中常见离子和天然有机物对光催化膜降解四环素的影响

Fig.12 Effects of common ions and natural organic matter in water on the degradation of TC by photocatalytic membranes

四环素浓度:20mg/L,PMS 浓度:50mg/L,光照强度:250mW/cm²,pH=4.11

2.3 改性光催化膜降解四环素的机理分析

为了探究原位光催化过滤系统中四环素降解的活性物种,进行了活性物种捕获实验,结果如图 13 所示.通过添加不同的淬灭捕获剂,可以根据不同的四环素降解抑制效率来确定活性物种的种类.由于叔丁醇对·OH 的反应活性($K=(3.8-7.6)\times 10^8\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)高于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($K=(4.0-9.1)\times 10^5\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$),因此叔丁醇可以用于淬灭·OH;而甲醇与·OH ($K=9.7\times 10^8\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($K=(1.6-7.1)\times 10^7\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)的反应速率都较快^[44],所以甲醇可以淬灭·OH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;抗坏血酸、糠醇和 EDTA-2Na 分别用于淬灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和空穴 (h^+).此外,由于体系中存在 Fe 元素,因此需要考虑到非自由基中活性铁物种在四环素降解中的作用.活性铁物种可以与亚砷类物质发生氧转移生成相应的砷类物质,因此亚甲基苯亚砷通常用作活性铁物

种的淬灭剂.

如图 13 所示,在添加甲醇、叔丁醇、糠醇、亚甲基苯亚砷、抗坏血酸和 EDTA-2Na 后,四环素的降解别被抑制了 60.14%、13.22%、92.15%、27.16%、74.42%和 78.46%.添加叔丁醇和亚甲基苯亚砷后,四环素的降解抑制作用都不显著,轻微的抑制可能是因为淬灭剂直接与 PMS 发生的反应,因此·OH 和活性铁物种在反应中不是主要活性物种.而甲醇的加入对四环素的降解产生了显著抑制作用,这表明反应体系中生成了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且起到重要作用.在反应体系中添加抗坏血酸、糠醇和 EDTA-2Na 后,可以观察到四环素的降解均受到了明显的抑制,说明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和空穴 (h^+)是重要的活性物种.从图 13 活性物种捕获实验的抑制率可以推测,本研究原位光催化过滤系统中四环素降解主要存在的活性物种及其贡献

顺序为 $^1\text{O}_2 > \text{h}^+ > \text{O}_2^- > \text{SO}_4^{\cdot-}$.

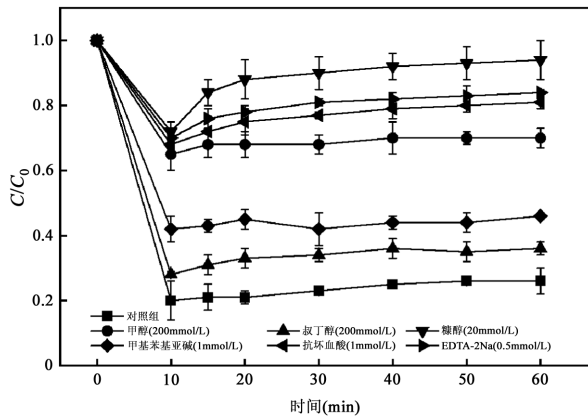


图 13 活性物种捕获实验
Fig.13 Reactive species capture experiment

电子顺磁共振(EPR)实验进一步证实了上述活性物质在原位光催化过滤系统中的存在,如图 14.一个 1:1:1 模式的三重信号特征代表了 TEMPO-h^+ ,表明了 h^+ 在降解过程产生.同样的, $\text{TEMP-}^1\text{O}_2$ 也在 EPR 谱中观察到信号,呈现出 1:1:1 的三重信号,表明了 $^1\text{O}_2$ 的存在.此外,EPR 中 DMPO 被用作捕获剂用于识别体系中 O_2^- 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,图中 1:1:1:1 的四重特征信号表明 DMPO-O_2^- ,1:2:2:1 的四重信号特征代表 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$.上述结果与活性物种捕获试验的结果一致,说明在四环素降解过程中存在 $^1\text{O}_2$ 、 h^+ 、 O_2^- 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

依据上述活性物种的出现,提出如下推测(如图 14):PMS 在可见光下并不会被激活,但是在光催化剂(TA-Fe^{3+})/ TiO_2 表面光电子的转移过程中被激活产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; TiO_2 催化剂在 TA-Fe 的存在下,被敏化从而产生可见光活性,同时 PMS 的存在抑制了光生电子和空穴的复合,使光催化的活性进一步增强;光催化活性的增强也进一步降低 PMS 的消耗量.在光催化和 PMS 氧化的协同下,体系中产生了非自由基 $^1\text{O}_2$ 、自由基 O_2^- 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和光生载流子 h^+ 等活性物种,根据以上的解释,推测(TA-Fe^{3+})/ TiO_2 -PVDF/PMS 光催化体系产生活性物种的反应式(1-6).在这些活性物种的共同攻击下,四环素得到了高效降解.

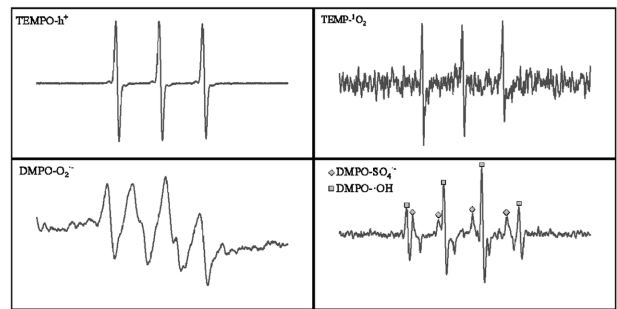
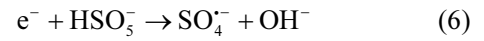
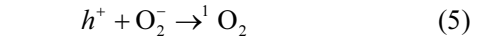
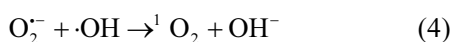
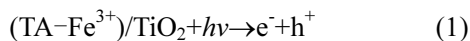


图 14 (TA-Fe^{3+})/ TiO_2 +PMS 体系在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下的 EPR 光谱

Fig.14 EPR spectra of (TA-Fe^{3+})/ TiO_2 +PMS system under visible light ($\lambda > 420\text{nm}$) irradiation

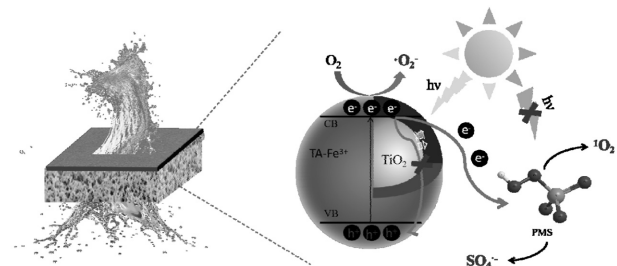


图 15 光催化膜降解四环素的机理

Fig.15 Mechanism of TC degradation by photocatalytic membrane

3 结论

3.1 成功制备了(TA-Fe^{3+})/ TiO_2 -PVDF 光催化膜,该膜以 PVDF 为基底,通过层层自组装技术,实现了(TA-Fe^{3+})/ TiO_2 -PVDF 光催化剂的均匀涂层,涂层厚度控制在 $660\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$.这种改性显著增强了膜的亲水性,并且与 PVDF 基膜相比,水通量仅下降了 6%.

3.2 光催化膜对四环素的降解性能优异.在 50mg/L 的 PMS 和 250mW/cm^2 的可见光条件下,四环素的瞬时去除率保持在 80%,平均去除速率达到 7.34mg/h .该膜适用于弱酸性和中性环境,且四环素的降解效率不受水中常见离子和天然有机物的干扰.

3.3 光催化和 PMS 氧化通过自由基和非自由基路径协同降解四环素,主要的活性物种及其贡献顺序为 $^1\text{O}_2 > \text{h}^+ > \text{O}_2^- > \text{SO}_4^{\cdot-}$.

参考文献:

[1] Rout P R, Zhang T C, Bhunia P, et al. Treatment technologies for

- emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,753:141990.
- [2] Sadutto D, Andreu V, Ilo T, et al. Pharmaceuticals and personal care products in a Mediterranean coastal wetland: Impact of anthropogenic and spatial factors and environmental risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2021,271:116353.
- [3] He R, Wu X, Mu H, et al. Priority control sequence of 34 typical pollutants in effluents of Chinese wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2023,243:120338.
- [4] Zhou Y, Gao Y, Jiang J, et al. Transformation of tetracycline antibiotics during water treatment with unactivated peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,379:122378.
- [5] Li R, Wei Z, Li P, et al. Novel visible-light activated photocatalytic ultrafiltration membrane for simultaneous separation and degradation of emerging contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 478:135634.
- [6] Yang J, Xiang J, Xie Y, et al. Removal behavior and key drivers of antibiotic resistance genes in two full-scale leachate treatment plants [J]. *Water Research*, 2022,226:119239.
- [7] Yang B, Zhao J, Xiong Y, et al. Vacancies engineering in ultrathin porous $g-C_3N_4$ tubes for enhanced photocatalytic PMS activation for imidacloprid degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,498: 155117.
- [8] Zhong Y, Shih K, Diao Z, et al. Peroxymonosulfate activation through LED-induced $ZnFe_2O_4$ for levofloxacin degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,417:129225.
- [9] 刘 寅,许岐斌,宋子恒,等.CP/PVDF 膜电活化 PS 降解新污染物及缓解膜污染 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(11):5757-5764.
- Liu Y, Xu Q B, Song Z H, et al. Degradation emerging contaminants and mitigation membrane fouling by electrochemical activation of persulfate [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(11):5757-5764.
- [10] 魏 永,郭子寅,袁学锋,等.Bi-SnO₂ 电催化膜的制备及对饮用水中卡马西平的强化去除 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(5):2543-2553.
- Wei Y, Guo Z Y, Yuan X F, et al. Fabrication of Bi-SnO₂ electro-catalytic membrane for enhanced removal of carbamazepine in drinking water. *China Environmental Science*, 2024,44(5):2543-2553.
- [11] 侯冰倩,陈新语,耿 茹,等.香兰素改性超滤膜的制备及抗生物污染性能 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(7):3545-3553.
- Hou B Q, Chen X Y, Geng R, et al. Preparation and anti-biofouling performance of vanillin-modified ultrafiltration membrane [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(7):3545-3553.
- [12] Du J, Li N, Tian Y, et al. Preparation of PVDF membrane blended with graphene oxide-zinc sulfide (GO-ZnS) nanocomposite for improving the anti-fouling property [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020,400:112694.
- [13] Xie J, Liao Z, Zhang M, et al. Sequential ultrafiltration-catalysis membrane for excellent removal of multiple pollutants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(4):2652-2661.
- [14] Li N, Lu X, He M, et al. Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,414:125478.
- [15] 胡江霖.改性 $g-C_3N_4$ 光催化膜对有机污染物的去除性能及膜自清洁能力研究 [D]. 长沙:湖南大学, 2022.
- Hu J L. Removal performance of modified $g-C_3N_4$ photocatalytic membrane for organic pollutants and its self-cleaning ability [D]. Changsha: Hunan University, 2022.
- [16] 郑 茹.TiO₂ 基光催化剂协同的高级氧化技术对水中有机污染物降解性能研究 [D]. 上海:上海师范大学, 2022.
- Zheng R. Study on the degradation performance of organic pollutants in water by TiO₂-based photocatalyst synergistic advanced oxidation technology [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2022.
- [17] Zhang L, Kong W, Lan X, et al. Hydrolysis-induced polyacrylonitrile membranes with high catalytic activity and self-cleaning properties for antibiotic degradation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024,706: 122958.
- [18] Yang P, Ji Y, Lu J. Transformation of ammonium to nitrophenolic byproducts by sulfate radical oxidation [J]. *Water Research*, 2021, 202:117432.
- [19] Wang J, Song M, Chen B, et al. Effects of pH and H₂O₂ on ammonia, nitrite, and nitrate transformations during UV254nm irradiation: Implications to nitrogen removal and analysis [J]. *Chemosphere*, 2017,184:1003-1011.
- [20] Yan W, Shi M, Dong C, et al. Applications of tannic acid in membrane technologies: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020,284:102267.
- [21] Slavin Y N, Asnis J, Häfeli U O, et al. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2017,15(1):65.
- [22] 黄浩洋.单宁酸-铁(III)修饰介孔二氧化硅纳米粒子用于肿瘤化学/光热协同治疗 [D]. 成都:成都医学院, 2024.
- Huang H Y. Tannine-iron (III) modified mesoporous silica nanoparticles for tumor chemotherapy/photothermal therapy [D]. Chengdu: Chengdu Medical College, 2024.
- [23] 罗雄飞.基于植物多酚-金属络合作用的功能材料制备与性能研究 [D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2022.
- Luo X F. Preparation and performance regulation of functional composite materials based on plant polyphenol-metal coordination [D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2022.
- [24] Ejima H, Richardson J J, Liang K, et al. One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering [J]. *Science*, 2013,341(6142):154-157.
- [25] 肖益蓉.基于金属-多酚络合物复合纳滤膜的构筑及其在水处理中的应用 [D]. 金华:浙江师范大学, 2021.
- Xiao Y R. Fabrication of composite nanofiltration membranes based on metal-polyphenol complex and its application in water treatment [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2021.
- [26] 闫佳莹.多酚-金属络合物改性膜的制备及除锰性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2021.
- Yan J Y. Preparation of polyphenol-metal complex modified membrane and its manganese removal performance [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [27] Kim H J, Kim D G, Yoon H, et al. Polyphenol/FeIII complex coated membranes having multifunctional properties prepared by a one-step fast assembly [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015,2(14): 1500298.
- [28] 侯 俊,范 玥,杨梓俊,等.金属多酚基纳米材料的抗菌性能 [J]. 中

- 国环境科学: 1-14. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240619.011>.
- Hou J, Fan Y, Yang Z J et al. Antibacterial properties of metal polyphenol-based nanomaterials [J]. *China Environmental Science*: 1-14. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240619.011>.
- [29] Liu C, Song D, Zhang W, et al. Constructing zwitterionic polymer brush layer to enhance gravity-driven membrane performance by governing biofilm formation [J]. *Water Research*, 2020,168:115181.
- [30] 张 琪,陈淑怡,张 晨,等.TA 对基于 DA/PEI 的 PVDF 复合疏松纳滤膜的结构与性能影响的研究 [J]. *现代化工*, 2024,44(7):116-123. Zhang Q, Chen S Y, Zhang C, et al. Study on the effect of TA on the structure and properties of DA/PEI-based PVDF composite loose nanofiltration membranes [J]. *Modern Chemical Industry*, 2024,44(7): 116-123.
- [31] 张慧莹,吕晓龙,任 凯,等.基于单宁酸的中空纤维纳滤膜抗污染改性 [J]. *膜科学与技术*, 2024,44(4):58-64. Zhang H Y, Lv X L, Ren K et al. Anti-fouling modification of hollow fiber nanofiltration membrane based on tannic acid [J] *Membrane Science and Technology*, 2024,44(4):58-64.
- [32] Zhu X, Liang H, Tang X, et al. Supramolecular-based regenerable coating layer of a thin-film composite nanofiltration membrane for simultaneously enhanced desalination and antifouling properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019,11:21137-21149.
- [33] Tang Q, An X, Lan H, et al. Polyoxometalates/TiO₂ photocatalysts with engineered facets for enhanced degradation of bisphenol A through persulfate activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,268:118394.
- [34] Jiang W L, Haider M R, Han J L, et al. Carbon nanotubes intercalated RGO electro-Fenton membrane for coenhanced permeability, rejection and catalytic oxidation of organic micropollutants [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021,623:119069.
- [35] Zhang L. Synergistically improving permeability and catalytic efficiency of catalytic membrane for gravity-driven antibiotic degradation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023,426,139158.
- [36] Han Y, Jiang B, Zhang C, et al. Co@N-C nanocatalysts anchored in confined membrane pores for instantaneous pollutants degradation and antifouling via peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022,47:102639.
- [37] Ye J, Li C, Wang L, et al. Synergistic multiple active species for catalytic self-cleaning membrane degradation of persistent pollutants by activating peroxymonosulfate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021,587:202-213.
- [38] 韩宇航.ZIF-67 衍生物改性聚偏氟乙烯催化分离膜处理有机废水的研究 [D]. 天津:天津大学, 2022. Han Y H. Study on organic wastewater treatment of modified polyvinylidene fluoride catalytic separation membranes with derivatives of ZIF-67 [D]. Tianjin: Tianjin University, 2022.
- [39] Gong X, Xie J, Pan X, et al. S, N co-doped carbon material functionalized catalytic membrane for efficient peroxymonosulfate activation and continuous refractory pollutants flow-treatment [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023,282:119353.
- [40] Ye J, Dai J, Li C, et al. Lawn-like Co₃O₄@N-doped carbon-based catalytic self-cleaning membrane with peroxymonosulfate activation: A highly efficient singlet oxygen dominated process for sulfamethoxazole degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,421:127805.
- [41] Li J, Yi H, Xiao Y, et al. Freestanding catalytic membranes assembled from blade-shaped Prussian blue analog sheets for flow-through degradation of antibiotic pollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023,336:122922.
- [42] 郝凌婉.新型金属有机骨架复合膜的制备及其抗菌性能的研究 [D]. 长春:吉林大学, 2022. Hao W Y. Preparation and antibacterial application of novel metal-organic frameworks composite films [D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [43] Cheng H, Wen Y, Huang C, et al. Application of Mo₂C for enhancement of co-catalytic performance of Fe³⁺/PS based fenton-like reaction in degrading tetracycline hydrochloride [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023:145508.
- [44] Lv Y, Liu Y, Wei J, et al. Bisphenol S degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on BiOI/B₄C photocatalysts with Z-scheme heterojunction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,417:129188.

作者简介: 侯 俊(1979-),男,湖北荆门人,教授,博士,主要从事水环境保护与生态修复、环境功能材料等方面研发.发表论文 200 余篇. 20050036@hhu.edu.cn.