刘婷婷,白 建,张渝暄.表面复合光催化膜的制备及去除污染物性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3771-3782.
Liu T T, Bai J, Zhang Y X. The preparation of surface composite photocatalytic membrane and its performance of pollutant removal [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3771-3782.

表面复合光催化膜的制备及去除污染物性能

刘婷婷*,白 建,张渝暄 (西安工程大学环境与化学工程学院,纺织印染废水处理陕西省高等学校重点实验室,陕西 西安 710048)

摘要：针对粉末光催化剂回收困难和超滤膜污染问题,提出基于铸膜液凝胶特性在凝胶相薄膜表面固定光催化剂经浸没沉淀相转化过程制备高稳定性表面复合光催化膜的新型制膜策略,研究催化剂参与相转化过程对分离膜结构和性能影响.结果表明,随催化剂负载量增加,表面复合光催化膜小孔结构被催化剂占据形成完整的光催化功能层,增强了分离膜对紫外-可见光吸收能力,提高了亲水性和纯水通量.在催化剂负载量为 1.2mg/cm^2 最佳条件下获得的表面复合光催化膜纯水通量高达 628L/(m^2·h),对氟伐他汀和 TOC 去除率分别为 92.76%和 41.53%.与 PVDF 膜相比,其污染物去除性能和渗透性能明显增强且具有良好的稳定性.由于光催化功能层将吸附在膜面或膜孔内的污染物降解,表面复合光催化膜具备优异的抗污染性能.该策略在提高催化剂固定化程度的同时保证了催化剂对光源的高效利用并实现了膜结构与性能调控,为光催化和膜分离技术的优势结合提供参考.

关键词：光催化膜；凝胶特性；浸没沉淀相转化；高稳定性；抗污染
中图分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3771-12

The preparation of surface composite photocatalytic membrane and its performance of pollutant removal. LIU Ting-ting*, BAI Jian, ZHANG Yu-xuan (Key Laboratory of Textile Dyeing Wastewater Treatment Universities of Shaanxi Province, School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3771~3782

Abstract：An original strategy for immobilization of photocatalyst on the gelatinous membrane surface to fabricate the composite photocatalytic membrane through submerged precipitated phase inversion method based on the gel property of organic casting solution was proposed to solve the problem of membrane fouling and photocatalyst recovery. The effect of photocatalyst on the structure and performance of the composite photocatalytic membrane was studied systematically. With the increase of photocatalyst load, the micropore of the composite photocatalytic membrane was occupied by the photocatalyst to form a uniform and complete photocatalytic layer, which contributed to improve the optical property, hydrophilicity and water flux of the composite photocatalytic membrane. The water flux was 628L/(m^2·h), 92.76% and 41.53% of fluvastatin and TOC were removed by the composite photocatalytic membrane with $ZnIn_2S_4$ loading of 1.2mg/cm^2. Compared with PVDF membrane, the permeability and photocatalytic performance were enhanced and the stability of performance was demonstrated during the long-term operation. The outstanding antifouling performance of the composite photocatalytic membrane was confirmed due to the photocatalytic degradation of pollutant adsorbed on the membrane surface or pore. The stable immobilization of photocatalyst and efficient utilization of incident light were simultaneously achieved for the composite photocatalytic membrane. The structure and performance of the composite photocatalytic membrane were also regulated. A feasible way for beneficial combination of photocatalysis and membrane separation was provided.
Key words: photocatalytic membrane; gel property; submerged precipitated phase inversion; high stability; antifouling performance

膜分离技术因高效节能、系统运行稳定等优点在污水处理领域得到广泛应用[1].但是,膜分离过程中污染物在膜面和膜孔富集引起的膜污染问题会导致分离膜通量衰减、使用寿命减少、维护费用增加等问题,对膜分离技术的应用产生了明显的阻碍[2].

半导体光催化技术是节能、环境友好的高级氧化技术.在光源照射下,半导体催化剂被激发产生的活性自由基将污染物氧化分解[3].硫化铟锌($ZnIn_2S_4$)是一种重要的三元金属硫化物.其禁带宽度较窄,能够被波长达 600nm 的可见光激发,具有优异的可见光催化性能.可采用反应条件温和的水热法合成,并通过改变反应条件控制其形貌、晶型、比表面积等特征,有效避免制备条件复杂引起的诸多问题,在污

收稿日期：2024-12-19
基金项目：中国博士后科学基金项目(2023MD734204);陕西省教育厅自然科学专项研究计划项目(23JK0458);西安工程大学博士科研启动项目(310/107020512);陕西省重点产业创新链(群)项目(2022ZDLSF06-05)
* 责任作者, 讲师, ttliu@xpu.edu.cn

水处理领域应用广泛[4].

常见的光催化体系是悬浮型反应系统,纳米或微米级催化剂以粉末状态参与反应,有利于体系中物质间传质而获得良好的光催化效果.但是催化剂分离回收及循环利用问题对于发挥该技术的优势作用产生了负面影响[5].将光催化与膜分离技术耦合形成光催化膜是同步解决粉末催化剂分离回用及膜污染问题的有效方式[6].研究人员主要采用表面负载和本体共混方法制备光催化膜[7-8].采用表面沉积、浸渍涂覆、表面接枝等负载方法将催化剂固定在膜表面可以制备成负载型光催化膜.其优势在于催化层位于膜面,有利于催化剂高效利用光源进行光催化反应,阻碍膜面滤饼层形成而达到缓解膜污染的目的[9].本团队通过死端过滤方式将催化剂沉积在膜表面获得的动态光催化膜具有优异的光催化性能和抗污染性能[10].表面负载过程中催化剂主要通过物理方式吸附在膜面或与膜面形成氢键等键能较低的化学键相互结合,由于两者间相互作用较弱,过滤过程产生的剪切力很容易将光催化层破坏,造成催化剂流失而导致光催化性能下降.同时膜面催化层的形成会对膜通量产生负面影响[11].

通过本体共混方式将催化剂掺杂在膜本体结构中制备成共混型光催化膜是克服负载型光催化膜缺点的有效方式.研究发现,无机催化剂的加入会在分相过程中对分离膜的结构、亲水性、粗糙度、机械强度等特征产生影响从而改善分离膜的性能[12].但是,催化剂被包埋在膜结构中势必导致其对光源利用率下降[13].同时,无机材料与有机成分的不相容性会导致催化剂分散不均匀,而光照和反应过程中产生的活性自由基对膜结构的破坏是共混型光催化膜应用过程中难以避免的问题[14].不同种类有机膜在光催化过程中的稳定性存在明显差异[15].聚砜基复合材料分子链中的砜基在光照下容易断裂,聚砜和聚醚砜膜在光催化过程中稳定性最差[16].聚丙烯膜、聚丙烯腈膜和醋酸纤维膜中甲基化学键在光照下也不稳定,这类有机膜同样不适用于制备光催化膜[17].聚偏氟乙烯(PVDF)分子结构、性质较为稳定,对活性自由基有很好的耐受能力,受光照影响最小,因此在光催化膜研究领域受到广泛关注[18].

本研究以 $ZnIn_2S_4$ 和 PVDF 为对象制备表面复合光催化膜,对不同负载量表面复合光催化膜的形貌结构、晶体结构、光学性能和亲水性等结构特征进行分析;通过纯水通量测试、氟伐他汀去除、罗丹明B污染实验考察不同负载量表面复合光催化膜的渗透性能、光催化性能及抗污染性能;解析无机催化剂参与分相过程对有机膜结构与性能的影响,旨在为光催化与膜分离技术优势结合提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂

氟伐他汀钠(≥98%,$C_{24}H_{25}FNNaO_4$)、硝酸铟水合物(99.99%,$InN_3O_9{\cdot}xH_2O$)购置于阿拉丁试剂公司.罗丹明 B(AR,$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)、硝酸锌水合物(AR,$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$)、硫代乙酰胺(AR,C_2H_5NS)、无水氯化锂(AR,LiCl)、甲酸(HPLC,HCOOH)购置于科密欧试剂公司.聚偏氟乙烯(PVDF 6020)购置于美国苏威先进聚合物有限公司.聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30,$(C_6H_9NO)_n$)购置于天津化学试剂有限公司.N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,$CH_3CON(CH_3)_2$)购置于天津市福晨化学试剂公司.乙腈(HPLC,C_2H_3N)购置于美国 Fisher Scientific.上述化学试剂未进行纯化,实验中直接使用.

1.2 表面复合光催化膜制备

采用水热法制备 $ZnIn_2S_4$ 催化剂[19].将 $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$In(NO_3)_3{\cdot}xH_2O$ 和硫代乙酰胺按比例在去离子水中溶解后倒入聚四氟乙烯内衬反应釜,于80℃真空干燥箱中反应6h后自然冷却至室温.黄色产物用去离子水清洗 3 次后烘干研磨备用.

以浸没沉淀相转化法为基础制备表面复合光催化膜.将 17wt.% PVDF、0.5wt.% PVP 和 2wt.%氯化锂溶解在 80.5wt.% DMAc 中,60℃下匀速搅拌至完全溶解后于恒温静置 12h 脱除气泡.脱泡后的铸膜液倾倒在干净玻璃板顶端,用自制刮膜棒将其迅速平铺在玻璃板表面形成凝胶相薄膜.通过表面涂覆将不同量 $ZnIn_2S_4$ 催化剂负载在凝胶相薄膜表面,迅速将玻璃板水平浸没在 45℃恒温水浴中进行分相获得表面复合光催化膜.制备好的表面复合光催化膜在去离子水中浸泡去除残留有机溶剂,反复冲洗膜表面并浸泡在去离子水中备用.$ZnIn_2S_4$ 负载量为 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.7mg/cm^2 的表面复合光催化膜分别命名为 M1、M2、M3、M4、M5,未负载 $ZnIn_2S_4$ 的 PVDF 膜命名 M0 作为空白对照进行研究.

1.3　表面复合光催化膜表征

采用 Merlin Compact 场发射扫描电镜(卡尔蔡司,德国)对表面复合光催化膜的表面和断面微观结构进行观察.表征前对样品进行喷金处理,断面结构表征前将样品在液氮中萃断.采用 K-Alpha X 射线光电子能谱仪(热电,美国)对表面复合光催化膜的元素组成进行分析.采用 Ultiman ⅣX 射线衍射仪(理学,日本)对表面复合光催化膜的晶体结构进行表征,以 Cu Kα 为靶源,扫描范围 10°~80°,步长 0.02°,扫描速度 10°/min,电压和电流分别为 40kV 和 40mA.采用配备积分球的 U-4100 紫外-可见分光光度计(日立,日本)对表面复合光催化膜的光学性能进行表征,采集波长为 200~800nm.采用静态水滴法经 SL200B 接触角测定仪(科诺,美国)对表面复合光催化膜的接触角进行测定,每个样品选择 5 个区域,每个区域测定 4 次以消除实验误差,取平均值记为样品接触角.

1.4　表面复合光催化膜性能测试

1.4.1　纯水通量测试　在超滤杯底端固定一张表面复合光催化膜,超滤杯中充满去离子水并以氮气加压过滤去离子水.先在 0.15MPa 下预压 30min,然后将压力降低至 0.1MPa 继续过滤至通量稳定,该稳定通量记作纯水通量.通过与电脑连接的电子天平(赛多利斯,德国)实时记录滤液质量,根据公式(1)计算膜通量.

$$J_{\mathrm{W}}=\frac{V}{S\cdot t} \tag{1}$$

式中:J_{W} 表示纯水通量,L/(m^2·h);V 表示透过液体积,L;S 表示有效过滤面积,m^2;t 表示过滤时间,h.

1.4.2　光催化性能测试　表面复合光催化膜的光催化性能在如图 1 所示的光催化膜反应系统中测试.膜池的主体材料为有机玻璃,在中心镶嵌一块厚度 3mm 的圆形石英玻璃,有效光照面积为 63.59cm^2.将表面复合光催化膜固定在膜池底部后放置在 CEL-LAX500 光化学反应箱(中教金源,中国).光化学反应箱顶部装有 500W 长弧氙灯灯管及反光罩,经辐照计测定膜池中心处光强为 230W/m^2.

采用循环过滤模式(F1)对表面复合光催化膜的光催化性能进行测试.以 1L 初始浓度 10mg/L 的氟伐他汀溶液为原液,经高压隔膜泵将其输送至光催化膜池中.通过调节旁通阀门将系统压力控制在 0.1MPa,原液进入膜池后以死端方式过滤同时进行光催化反应.按相同时间间隔取滤液样品经 0.22 μm 滤膜过滤待测浓度.氟伐他汀去除率根据公式(2)进行计算.

$$R=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100\% \tag{2}$$

式中:R 为氟伐他汀去除率,%;C_t 和 C_0 分别为反应时间 t 及原液中氟伐他汀的浓度,mg/L.

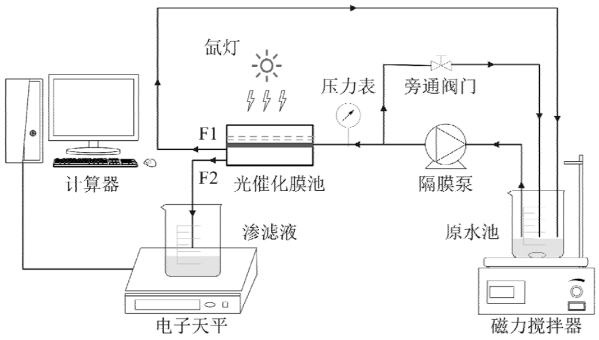


图 1　光催化膜反应系统

Fig.1　Schematic diagram of the photocatalytic membrane reaction system

1.4.3　抗污染性能测试　采用光催化膜反应系统以连续过滤方式(F2)对表面复合光催化膜的抗污染性能进行测试.以初始浓度 15mg/L 的罗丹明 B 溶液为原液,经高压隔膜泵保持压力为 0.1MPa 将其输送至膜池,经死端方式过滤同时进行光催化反应.利用与计算机相连的电子天平实时记录滤液质量并计算渗透通量.连续过滤实验结束后用 95%乙醇浸泡污染膜片 30min,然后用去离子水反复冲洗膜面并测定污染膜清洗后的纯水通量.根据公式(3)计算表面复合光催化膜的污染恢复率.

$$\mathrm{FRR}=\frac{J_{\mathrm{C}}}{J_{\mathrm{W}}}\times 100\% \tag{3}$$

式中:FRR 为污染恢复率,%;J_{W} 和 J_{C} 分别为新膜纯水通量和污染膜清洗后的纯水通量,L/(m^2·h).

1.5　原位捕获实验

原位捕获实验与光催化性能测试实验过程相同.选取氮氧自由基哌啶醇、草酸铵、异丙醇分别作为超氧自由基(·O_2^-)、空穴(h^+)、羟基自由基(·OH)捕获剂加入到原水中进行原位捕获实验.添加氮氧自由基哌啶醇和草酸铵浓度为 1mmol/L,异丙醇浓度为 1mL/L.

1.6　分析方法

氟伐他汀的浓度通过高效液相色谱仪(岛津,日本)进行测定.使用的色谱柱为 HPLC Betasil C18 分析柱(2.1mm×150mm,5μm,热电,美国),采用 50%A 相(0.1%甲酸溶液)和 50%B 相(乙腈)作为流动相,流速设置为 0.2ml/min,进样量设置为 10μL,柱温设置为 40℃,检测波长为 234nm.

氟伐他汀降解产物通过高效液相色谱−飞行时间质谱仪(岛津,日本)进行测定.液相条件同上.质谱检测模式为负离子模式,一级质谱质荷比采集范围 100~500,离子累积时间 10ms.二级质谱质荷比采集范围 100~500,前体离子质荷比采集范围 100~450,离子累积时间 10ms.

样品的总有机碳通过 TOC−L CPN 总有机碳分析仪(岛津,日本)进行分析.测定原液及不同反应时间滤液的 TOC 浓度,根据公式(4)计算反应体系 TOC 的去除率并以此评价反应过程中体系的矿化度.

$$\eta = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \quad (4)$$

式中:η 为反应体系 TOC 去除率,%;TOC_t 和 TOC_0 分别为反应时间 t 及反应体系初始 TOC 浓度,mg/L.

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

从图 2 中可以看出,PVDF 超滤膜的断面结构为典型的非对称复合多孔结构,由上层致密的小孔皮层和下层疏松的指状孔构成,中部还分散有水滴状中孔结构.该结构的形成是由于凝胶态铸膜液在水浴中发生瞬时相分离造成的.当铸膜液进入水浴后,表面的铸膜液首先与水接触并 迅速固化形成致密表层,而中部和底部的铸膜液因固化速度不同形成不同孔径的孔隙[20].当凝胶相薄膜表面负载 $ZnIn_2S_4$ 参与分相过程后,表面复合光催化膜断面上部皮层结构发生了明显的变化,小孔结构被催化剂所占据形成 $ZnIn_2S_4$ 功能层.负载量为 1.2mg/cm^2 的 M4 膜断面上层的小孔结构已经完全消失,形成了完整的 $ZnIn_2S_4$ 功能层.但是,当催化剂负载量增加到 1.7mg/cm^2 时,M5 膜的指状孔受催化剂挤压导致孔径明显减小,部分膜孔被堵塞,表面复合光催化膜的膜孔结构发生了严重形变.Wang 等[21]关于无机纳米颗粒改性超滤膜的研究发现,超滤膜的孔径会对水分子传质产生显著的影响.因此,M5 膜下层指状孔结构的变化可能影响水分子在膜孔中的传质从而对膜通量产生不利影响.

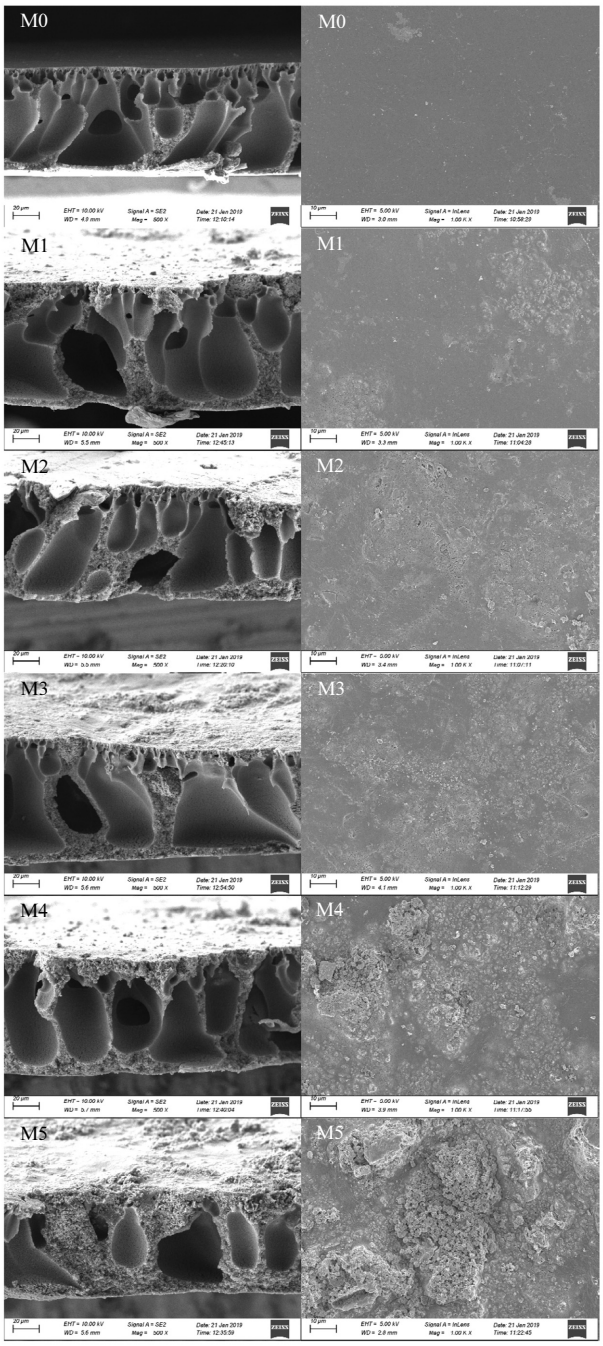


图 2 表面复合光催化膜断面结构(左)和表面结构(右)SEM 图

Fig.2 SEM images of cross−section (left) and surface (righ) of the composite photocatalytic membranes

从表面 SEM 图可以看出,PVDF 超滤膜表面相对平滑,具有致密皮层.随着负载量增加,表面复合光催化膜面逐渐形成 $ZnIn_2S_4$ 功能层,且 $ZnIn_2S_4$ 能够在相分离过程中被表面皮层所包覆而牢固的附着于膜面.但是,当催化剂负载量增加到 1.7mg/cm^2

时,M5 膜表面过量的 $ZnIn_2S_4$ 发生团聚导致其难以被表面皮层完全包覆而呈现开放性特点,很有可能在运行过程中导致催化剂的损失并影响分离膜的渗透性能,因此并不利于膜性能的提升.

从断面和表面结构来看,负载量为 1.2mg/cm^2 的 M4 膜形成了完整、均匀的 $ZnIn_2S_4$ 功能层且指状孔结构没有发生明显的形变,在保留了 PVDF 超滤膜自身结构特点的同时具备了进行光催化反应的基本结构特征.

2.2　元素组成分析

图 3(a)全扫图谱所示,PVDF 超滤膜在 288.39, 402.89, 535.01, 691.08eV 结合能处出现了 4 个明显的特征峰,分别归属于 C1s、N1s、O1s 和 F1s[22].$ZnIn_2S_4$ 的 XPS 全扫图谱中的特征峰分别归属于 Zn2p、In3d 和 S2p.随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加,表面复合光催化膜全扫图谱中表征 PVDF 超滤膜的特征峰没有发生明显的变化,归属于 $ZnIn_2S_4$ 的 Zn2p、In3d 和 S2p 的特征峰出现且响应逐渐增强.结果表明,表面复合光催化膜由 C、F、N、Zn、In、S 等元素构成,通过在凝胶相 PVDF 超滤膜表面涂覆 $ZnIn_2S_4$ 能够形成 $ZnIn_2S_4$ 光催化功能层.

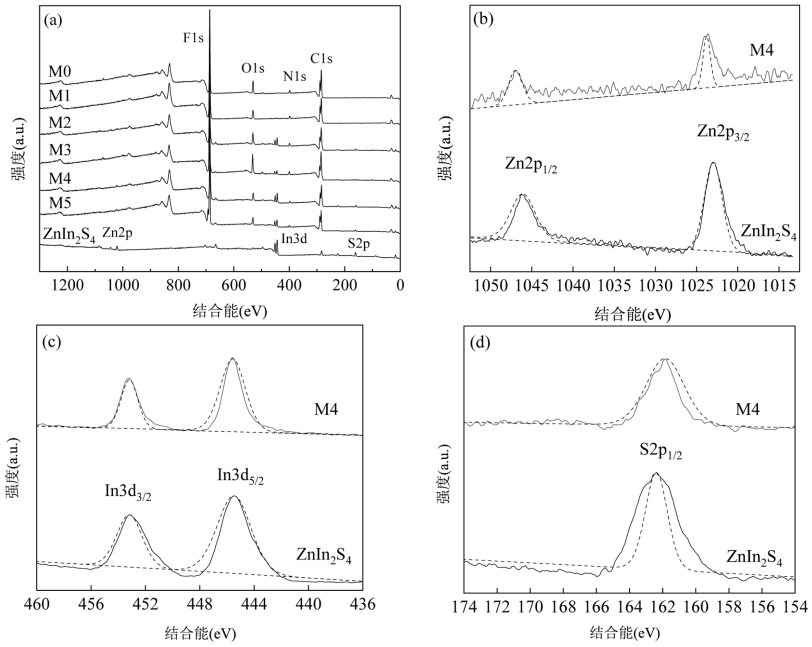


图 3　表面复合光催化膜 XPS 图谱

Fig.3　XPS spectras of the composite photocatalytic membranes

(a)表面复合光催化膜全扫图谱; (b)M4 膜 Zn 元素高分辨图谱; (c)M4 膜 In 元素高分辨图谱; (d)M4 膜 S 元素高分辨图谱

如图 3(b)~(d)高分辨图谱所示,M4 膜位于 162.38, 445.48, 453.18, 1022.98, 1046.07eV 结合能处的特征峰与粉末态 $ZnIn_2S_4$ 的 $S2p_{1/2}$、$In3d_{5/2}$、$In3d_{3/2}$、$Zn2p_{3/2}$ 和 $Zn2p_{1/2}$ 特征峰完全一致[23].结果表明,负载于表面复合光催化膜上的 $ZnIn_2S_4$ 中各元素同样以 Zn^{2+}、In^{3+}和 S^{2-}存在.将 $ZnIn_2S_4$ 涂敷在凝胶相薄膜表面并在水浴中分相的制备过程不仅能够将 $ZnIn_2S_4$ 成功负载于膜面,且不会改变 $ZnIn_2S_4$ 的化学组成及性质.通过该方法能够成功获得具有 $ZnIn_2S_4$ 功能层的表面复合光催化膜.

2.3　晶体结构分析

如图 4 所示,PVDF 存在 α、β、γ 和 δ 4 种相型,其中 α 相是最常见也是最稳定的相态,而 β 相由于具有良好的压电性能和热电性能在实际运用过程中起重要作用. PVDF 超滤膜分别在 36.8°和 40.0°存在明显的 α 相衍射峰,而位于 20.44°的衍射峰则表明其存在 β 相,结果与 PVDF 的标准卡片(PDF#42−1650)一致[24].$ZnIn_2S_4$XRD 图谱中的衍射峰分别归属于(006)晶面、(102)晶面、(105)晶面、(110)晶面和(202)晶面,结果与六方晶型 $ZnIn_2S_4$ 的标准卡片(PDF#72−0773)一致.

表面复合光催化膜的 XRD 图谱中同时出现了

α-PVDF、β-PVDF 及六方晶型 $ZnIn_2S_4$ 的特征衍射峰,且随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加,归属于 $ZnIn_2S_4$ 的特征衍射峰响应不断增强,而归属于 α-PVDF 和 β-PVDF 的特征衍射峰响应逐渐降低.结果表明,表面复合光催化膜表面形成了 $ZnIn_2S_4$ 功能层.

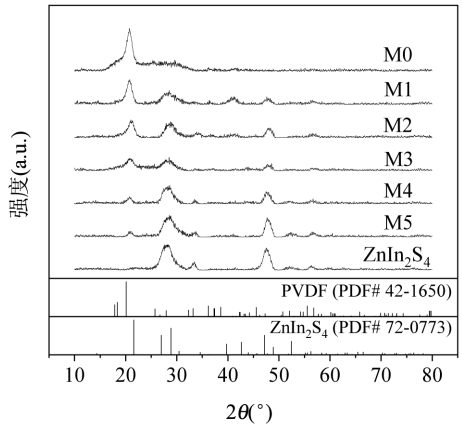


图 4 表面复合光催化膜 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the composite photocatalytic membranes

2.4 光学性能分析

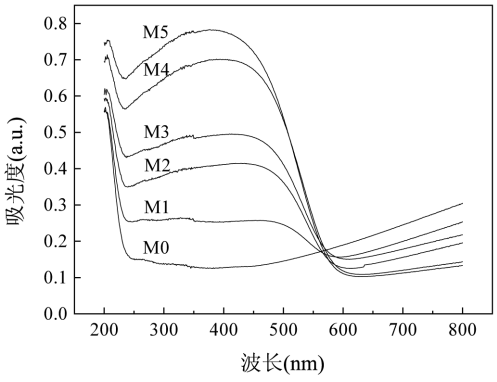


图 5 表面复合光催化膜紫外-可见漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectras of the composite photocatalytic membranes

如图 5 所示,PVDF 超滤膜在紫外-可见光区域基本没有响应,表明 PVDF 超滤膜不具备光学性能.表面复合光催化膜对紫外-可见光的响应随着负载量增加不断上升,表明 $ZnIn_2S_4$ 的负载有效增强了表面复合光催化膜对光的响应能力.其中,M4 膜和 M5 膜对紫外-可见光具有良好的吸收能力,对波长为 200~500nm 的光具有较强的吸收,在 500nm 处具有陡峭的吸收边,在波长为 500~800nm 的范围内对光吸收性能随波长增加而逐渐减弱,与 $ZnIn_2S_4$ 的紫外-可见漫反射图谱基本一致.结果表明,表面复合光催化膜对紫外和可见光具有良好的吸收性能,具备进行光催化反应的基本条件,为污染物的降解提供保证.

上述表征结果证实,表面复合光催化膜在保留了 PVDF 超滤膜化学性质的同时形成了完整的光催化功能层,具备光催化反应的基本结构与光学性能.因此,在凝胶相超滤膜表面涂覆光催化剂后在水浴中分相形成表面复合光催化膜是行之有效的.

2.5 亲水性与纯水通量分析

分离膜的亲水性是决定超滤膜通量和抗污染性能的重要因素,可以通过接触角进行评价. 从图 6 可以看出,表面复合光催化膜的接触角均小于PVDF 超滤膜的接触角,且随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加不断降低.PVDF 超滤膜的接触角为 76.94°,当负载量增加到 1.2mg/cm^2 时,M4 膜的接触角减小到 67.28°,但是负载量继续增加,M5 膜的接触角基本保持不变.实验结果表明,负载 $ZnIn_2S_4$ 能够在一定范围内提高分离膜表面亲水性.作为光催化剂,$ZnIn_2S_4$ 具有较大比表面积和良好的亲水性,在相转化过程中,位于膜-水界面的亲水性无机催化剂能有效降低界面能从而提高分离膜表面亲水性[25].但是,分离膜表面越粗糙其接触角越大,水滴对膜面的浸润性越差[1].从表面 SEM 图中可以看出,负载 $ZnIn_2S_4$ 后表面复合光催化膜表面的粗糙度随催化剂负载量增加而增大,对膜面亲水性的提升产生了负面影响而导致 M5 膜接触角不再发生明显的改变.

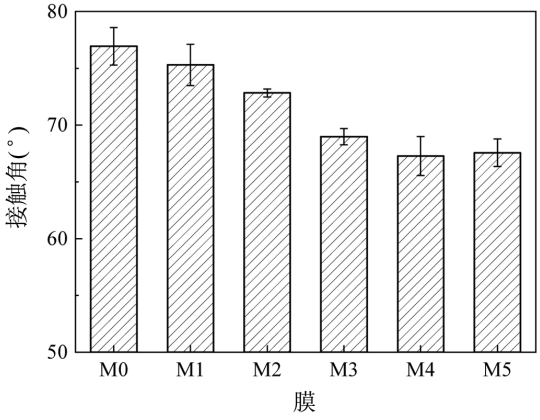


图 6 表面复合光催化膜接触角

Fig.6 Water contact angle of the composite photocatalytic membranes

如图 7 所示,所有表面复合光催化膜的纯水通量明显高于 PVDF 超滤膜的纯水通量,且随 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加呈现先上升后下降的趋势.其中,PVDF 超滤膜的纯水通量仅 251.5L/(m^2·h),而负载量为 1.2mg/cm^2 的 M4 膜纯水通量高达 628L/(m^2·h),负载 $ZnIn_2S_4$ 能够显著提升分离膜的纯水通量.

膜面亲水性和膜孔结构是影响分离膜通量的主要因素[26].由微观结构表征结果可知,表面复合光催化膜具有复合多孔结构.过滤时,复合多孔结构上层的小孔结构起分离作用,而下层大孔结构决定渗透性能.随着负载量增加,上层的小孔结构被占据形成亲水性 $ZnIn_2S_4$ 功能层,有利于水分子的传质,因此纯水通量不断上升[27].当负载量增加到一定程度时(1.7mg/cm^2),过量的 $ZnIn_2S_4$ 进入指状孔结构中将膜孔堵塞,并对指状孔造成挤压导致其孔径减小、断面结构发生明显形变,进而对表面复合光催化膜的渗透性能产生负面影响.与此同时,膜面光催化功能层的形成导致膜厚度增加,对水分子的传递产生不利影响.因此,与 M4 膜相比,M5 膜的纯水通量有所降低.

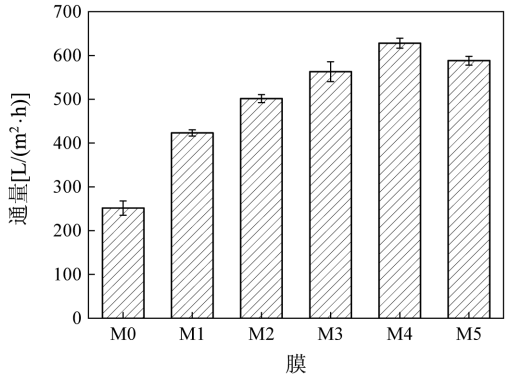


图 7　表面复合光催化膜纯水通量

Fig.7　Water flux of the composite photocatalytic membranes

亲水性及纯水通量分析结果表明,将 $ZnIn_2S_4$ 负载于凝胶相 PVDF 膜表面参与分相能够明显改善分离膜的亲水性并提高其纯水通量,该结果对于增强分离膜的去除性能及抗污染性能具有优势作用.

2.6　光催化性能分析

2.6.1　氟伐他汀去除效果　如图 8(a)所示,黑暗条件下表面复合光催化膜去除氟伐他汀的能力十分有限.PVDF 超滤膜对氟伐他汀去除率仅 5.69%,负载量为 1.2mg/cm^2 的 M4 膜对氟伐他汀的去除率最高为 29.47%.该过程通过物理筛分实现,由于 PVDF 超滤膜的孔径较大,因此对相对分子质量较低的氟伐他汀去除效果较差.分离膜筛分能力有限,导致氟伐他汀去除率仅在反应开始的 20min 内有明显上升,后续不再随过滤过程进行发生明显变化.对于表面复合光催化膜而言,光催化功能层的形成能够增强分离膜的筛分作用,从而提高分离膜对氟伐他汀的去除效果.但是,过量的 $ZnIn_2S_4$ 团聚导致膜面结构和形貌发生明显的变化,因此 M5 膜去除氟伐他汀的性能下降.

如图 8(b)所示,光照条件下各体系中氟伐他汀的去除率明显高于黑暗条件下氟伐他汀的去除率,并且随着反应时间增加去除率上升.PVDF 超滤膜对氟伐他汀的去除率为 58.24%.表面复合光催化膜对氟伐他汀的去除效果随负载量增加而上升,M4 膜体系中氟伐他汀的去除率高达 92.76%.

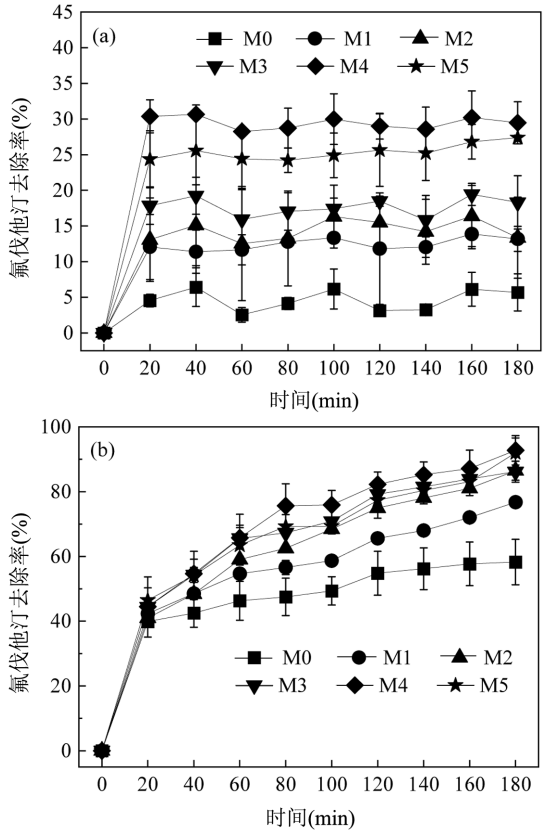


图 8　表面复合光催化膜对氟伐他汀去除效果

Fig.8　Removal of fluvastatin by the composite photocatalytic membranes

(a)黑暗; (b)光照

如图 9 所示,在 PVDF 超滤膜体系中添加不同活

性自由基捕获剂后,氟伐他汀去除率基本不变.PVDF 超滤膜在光照下去除氟伐他汀过程中不产生具有强氧化性的活性自由基,氟伐他汀的降解是其吸收光子能量引起的直接光解[28].对于 M4 膜体系,加入氮氧自由基哌啶醇和异丙醇后氟伐他汀去除率明显下降,分别为 61.54%和 72.92%,而加入草酸铵后去除率基本不变.结果表明,$\cdot O_2^-$和·OH 在表面复合光催化膜去除伐他汀过程中发挥关键作用.

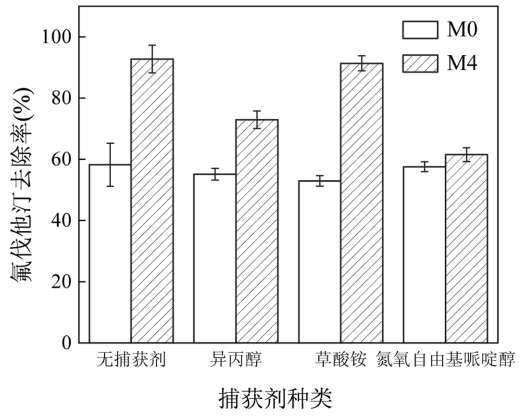


图 9 自由基捕获剂对氟伐他汀去除效果影响

Fig.9 Effect of scavengers on the removal of fluvastatin

在氙灯照射下,$ZnIn_2S_4$ 光催化功能层被入射光激发产生光生电子−空穴对.电子和空穴氧化还原体系中的 O_2、H_2O 等物质生成$\cdot O_2^-$和·OH 降解反应体系中的氟伐他汀.本团队在前期研究中通过原位捕获实验、EPR、探针分子实验对 $ZnIn_2S_4$ 光催化体系活性自由基定性、定量分析结果表明,以染料或药物等不同物质为目标污染物、$ZnIn_2S_4$ 以粉末态或光催化膜等不同状态参与反应时,均为$\cdot O_2^-$和·OH 协同氧化分解污染物,活性自由基种类基本未发生显著变化,结果与本研究一致[29].此外,极性较强的·OH 能够与水分子结合提高膜通量而加快反应溶液的循环速率,进一步强化去除效果.但是,当 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加到 1.7mg/cm^2 时,大量催化剂由膜面向膜孔中转移,降低催化剂对入射光的利用率而影响光催化效果.因此 M5 膜对氟伐他汀的去除效果与 M4 膜基本相同.

值得注意的是,60min 内氟伐他汀去除率差别不大,但随着反应时间增加差异逐渐明显.20min 内所有反应体系中氟伐他汀去除率快速增长且区别不明显,在短时间内氟伐他汀去除以膜的吸附、筛分作用为主,光解和光催化作用为辅,因此大量氟伐他汀在膜面和膜孔迅速积累.随着反应时间增加,PVDF 超滤膜依靠光解作用去除氟伐他汀,光解作用的降解能力较弱,去除率缓慢上升.表面复合光催化膜逐步依靠光催化作用分解积累在膜面和膜孔内的氟伐他汀,其吸附和筛分性能随之提升.此时,光催化反应发挥重要作用,与膜的吸附、筛分性能协同去除氟伐他汀.不同负载量的表面复合光催化膜光催化性能具有明显差异,因此随着反应时间延长,氟伐他汀去除率呈现出了较为显著的差异.

综上所述,与 PVDF 超滤膜相比,表面复合光催化膜对氟伐他汀的去除效果明显增强,具有良好的光催化性能.

2.6.2 TOC 去除效果 如图 10 所示,黑暗条件下 PVDF 超滤膜体系中 TOC 去除率仅 7.09%,M4 膜的去除率上升至 18.08%,但 M5 膜的去处率降至 13.14%.在氙灯照射下,各体系对 TOC 的去除效果明显增强.PVDF 超滤膜体系 TOC 去除率上升到 18.10%,而 M4 膜的 TOC 去除率达 41.53%,M5 膜去除率略优于 M4 膜.

结果表明,光照及催化剂的负载显著提高了分离膜对有机物的去除能力.黑暗条件下,PVDF 超滤膜和表面复合光催化膜依靠吸附和筛分作用去除 TOC,负载催化剂后吸附有机污染物的活性点位增多,同时表面密实的光催化功能层可有效提升表面复合光催化膜的筛分性能,因此相比于 PVDF 超滤膜而言 M4 膜对 TOC 去除率明显上升.而过量的光催化剂会导致表面复合光催化膜结构和形貌被破坏,造成吸附和筛分性能变差进而引起 M5 膜的 TOC 去除率降低.

在光照条件下,PVDF 超滤膜对反应体系中 TOC 的去除是通过氟伐他汀吸收光子能量发生自身光解实现的.由于光子能量有限,氟伐他汀只能被分解为大分子产物导致 TOC 去除率较低.在光照过程中光催化功能层产生的强氧化性活性自由基可以将氟伐他汀降解为小分子、易降解产物并最终矿化为 H_2O 和 CO_2,实现有机物的彻底去除从而显著提高 TOC 去除率.

值得注意的是,M5 膜对氟伐他汀去除率低于 M4 膜,这是因为该去除率仅针对氟伐他汀这一污染物进行评价.过量 $ZnIn_2S_4$ 团聚导致膜面结构和

形貌发生变化进而影响氟伐他汀与 M5 膜的相互作用导致去除效果变差.而 TOC 的去除则是针对体系中全部有机污染物进行评价,M5 膜可能对氟伐他汀去除效果变差,但是对小分子有机污染物具有优异的降解性能进而呈现出优于 M4 膜的 TOC 去除性能.

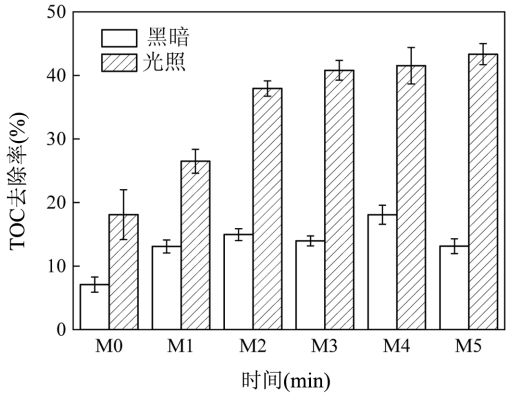


图 10　表面复合光催化膜反应体系 TOC 去除效果

Fig.10　Removal of TOC by the composite photocatalytic membranes

由上述分析结果可知,与 PVDF 超滤膜相比,表面复合光催化膜不仅具有优异的光催化性能,还能将反应体系中的有机物矿化,实现水体中有机污染物的无害化处理.

2.6.3　降解机理　采用高效液相色谱−飞行时间质谱仪在负离子模式下对 M4 膜降解氟伐他汀的中间产物进行分析并提出氟伐他汀降解路径,结果如图 11 所示.氟伐他汀在·O_2^-和·OH 的氧化作用下 C−N 键断裂生成产物 1.产物 1 中的 C−C 键继续被攻击断裂生成小分子链状产物 2、小分子环状产物 4 和产物 5.在·O_2^-和·OH 协同攻击下氟伐他汀中的 C−C 键也可以直接断裂生成小分子链状产物 2 和环状产物 3,环状产物同样可以进一步被分解为小分子产物 4、产物 5.相比于氟伐他汀复杂结构而言,产生的易降解的小分子链状产物和环状产物在活性自由基的氧化作用下更容易被分解.TOC 结果可以证实,上述产物最终被矿化为 CO_2 和 H_2O,实现有机污染物无害化处理目标.

2.6.4　稳定性分析　从图 12(a)可以看出,5 个循环实验周期 900min 反应结束后氟伐他汀去除率仍能达到 85.87%,与 180min 反应结束后的去除率相比仅下降了 6.89%.循环运行过程中 M4 膜始终对氟伐他汀具有较高的去除率,表现出了良好的光催化稳定性.如图 12(b)所示,循环运行过程中反应体系中 TOC 去除率有所下降,主要是由于氟伐他汀及其中间产物占据 $ZnIn_2S_4$ 的活性点位造成催化剂失活而对光催化效果产生影响.

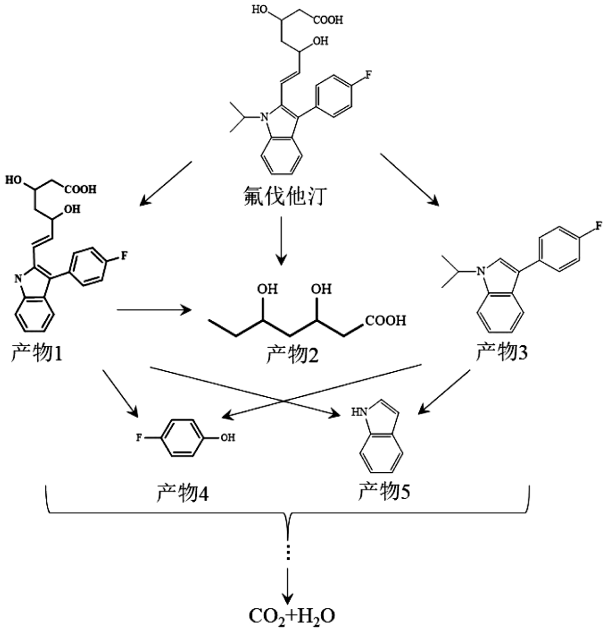


图 11　M4 膜降解氟伐他汀路径

Fig.11　Proposed degradation pathway of degradation of fluvastatin by M4

总体来说,表面复合光催化膜在长时间运行过程中表现出了良好的光催化稳定性.团队前期采用死端过滤方式制备动态光催化膜,在相同周期的稳定性实验中,动态光催化膜对氟伐他汀去除率下降了 8.14%,下降幅度明显高于表面复合光催化膜[10].主要原因是动态光催化膜体系中无机催化剂与有机分离膜膜面通过物理作用结合,相互作用力较弱导致循环运行过程中催化剂流失而对氟伐他汀的去除产生影响.本研究提出的新型制膜策略的优点是利用有机铸膜液的凝胶特性将无机催化剂牢固粘附在膜面,减少运行过程中催化剂流失的同时保证催化剂对光源的利用效果.同时,将催化剂负载于凝胶相薄膜表面并参与分相过程,在保证良好催化效果的同时经两相界面效应实现了分离膜结构与性能调控,获得了通量高、稳定性好、抗污染性能优异的光催化膜.该策略为光催化和膜分离技术的优势结合提供了参考.

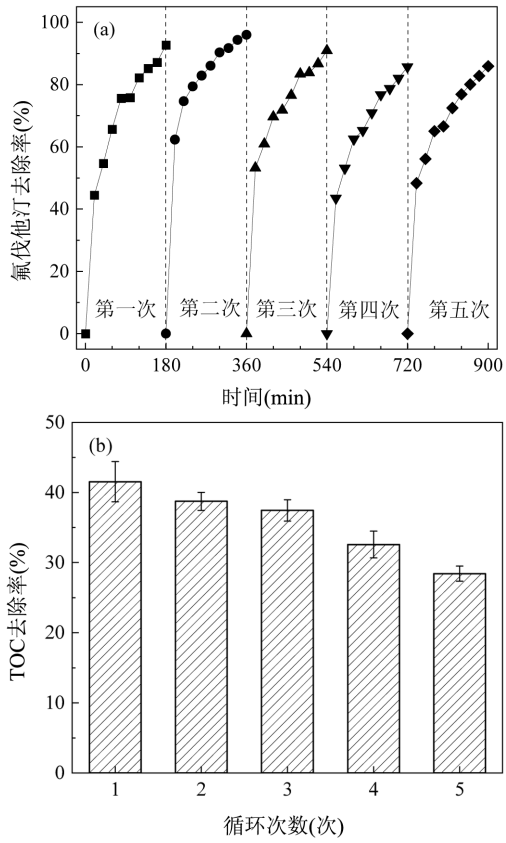


图 12 M4 表面复合光催化膜稳定性

Fig.12 The stability of the M4composite photocatalytic membrane

(a)氟伐他汀; (b)TOC

2.7 抗污染性能分析

如图 13 所示,在过滤初期膜通量迅速衰减,然后逐渐趋于稳定.相同过滤时间表面复合光催化膜的渗透通量随催化剂负载量增加而上升.PVDF 超滤膜运行稳定后的渗透通量为 85.02L/(m^2·h),表面复合光催化膜的稳定通量明显高于 PVDF 超滤膜稳定通量,其中 M4 膜稳定通量达 243.62L/(m^2·h).光照条件下,$ZnIn_2S_4$ 对 RhB 具有良好的光催化降解性能,光催化功能层产生的活性自由基能够将吸附在膜面及膜孔内的 RhB 降解为小分子产物甚至矿化为 H_2O 和 CO_2,促进其从膜孔中解析从而缓解膜污染,提高膜通量.光催化反应产生的·OH 有较强的极性,能够与水分子通过范德华力或氢键结合,有利于提高膜的渗透通量[30].

如图 14 所示,PVDF 超滤膜的通量恢复率为 55.73%.表面复合光催化膜的通量恢复率随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加先上升后下降,负载量为 1.2mg/cm^2 的 M4 膜的通量恢复率最高达 80.50%.与 PVDF 超滤膜相比,表面复合光催化膜的抗污染能力明显增强,且 M4 膜具有最佳的抗污染性能.综上所述,本研究所制备的表面复合光催化膜具有良好的抗污染性能和自净能力,为解决分离膜污染问题提供了新思路.

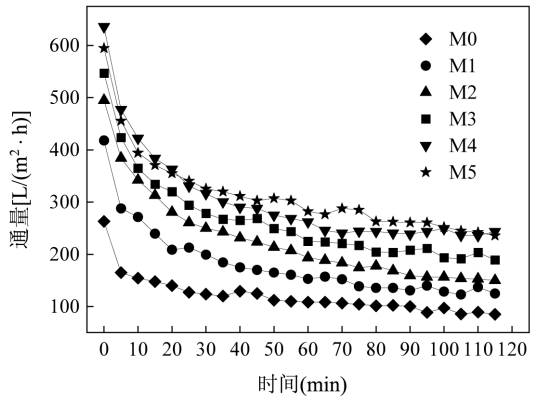


图 13 RhB 过滤过程中表面复合光催化膜的通量衰减曲线

Fig.13 The flux decline curves of the composite photocatalytic membranes during filtration of RhB

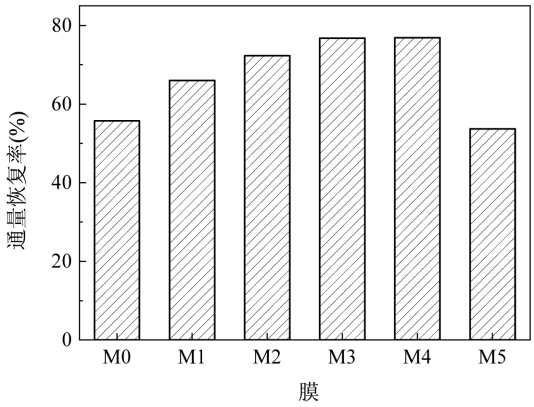


图 14 表面复合光催化膜通量恢复率

Fig.14 Flux recovery ratio of the composite photocatalytic membranes

3 结论

3.1 表面复合光催化膜具有复合多孔结构.随着催化剂负载量增加,上层小孔结构逐渐被 $ZnIn_2S_4$ 占据形成完整的光催化功能层,对紫外−可见光吸收能力明显增强.光催化功能层的形成有效改善了膜面亲水性,显著提高了表面光催化膜的纯水通量.元素组成、晶体结构和光学性能分析结果表明,所制备的表面复合光催化膜不仅保留了 PVDF 超滤膜的化学性质,同时具备了吸收光源能量进行光催化反应的光

学性能,为光催化反应的进行提供基本保证.

3.2　氟伐他汀循环过滤实验结果表明,负载量为1.2mg/cm^{2}的表面复合光催化膜对氟伐他汀和 TOC 的去除率达 92.76%和 41.53%并且在循环反应过程中基本保持稳定.RhB 连续过滤实验结果表明,与PVDF超滤膜相比,表面复合光催化膜运行过程中的通量明显提高,负载量为 1.2mg/cm^{2}的表面复合光催化膜通量恢复率达 80.50%,具有优异的抗污染性能.光催化功能层能够将吸附在膜面或膜孔内的 RhB 有效降解并将其从膜孔中解析从而缓解膜污染,提高膜通量.

3.3　表面复合光催化膜的最佳负载量为 1.2mg/cm^2.基于高分子铸膜液凝胶特性将催化剂负载于分离膜表面并参与分相过程实现了催化剂在分离膜表面的稳定负载过程.在提高催化剂固定化程度的基础上保证了催化剂对光源的高效利用.同时依靠无机催化剂和有机分离膜两相界面效应实现了膜结构与性能调控,获得了通量高、催化性能好、抗污染性能强的高效光催化膜.

参考文献：

[1] Zinadini S, Rostami S, Vatanpour V et al. Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite [J]. Journal of Membrane Science, 2017,529:133−141.

[2] Li X, Fang X F, Pang R Z, et al. Self−assembly of TiO_2nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2014,467:226−235.

[3] 李　雪,刘婷婷,陶喜洋等.O−C_3N_4/Ag_2O p−n异质结光催化剂增强可见光降解有机物 [J]. 西安工程大学学报, 2021,35(3):1−8.
L X, Liu T T, Tao X Y, et al. Enhanced degradation of organic compounds under visible light by O−C_3N_4/Ag_2O p−n heterojunction photocatalysts [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2021, 35(3):1−8.

[4] Gao B, Dong S N, Liu J D, et al. Identification of intermediates and transformation pathways derived from photo−catalytic degradation of five antibiotics on $ZnIn_2S_4$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304:826−840.

[5] Horovitz I, Avisar D, Baker M, et al. Carbamazepine degradation using a N−doped TiO_2coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,310: 98−107.

[6] 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.

[7] 高柯玄,杨　禹,柴怡然,等.可见光响应的 CBM/PVDF 自清洁催化膜制备及性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):103−112.
Gao K X, Yang Y, Chai Y R, et al. Preparation and properties of visible light responsive CBM/PVDF self−cleaning catalytic membrane [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):103−112.

[8] Molinari R, Lavorato C, Argurio P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review [J]. Catalysis Today, 2017,281:144−164.

[9] Rahimpour A, Madaeni S S, Taheri A H, et al. Coupling TiO_2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 313:158−169.

[10] Liu T T, Wang L, Liu X, et al. Dynamic photocatalytic membrane coated with $ZnIn_2S_4$for enhanced photocatalytic performance and antifouling property [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,397: 122379−122391.

[11] Bartelt−Hunt S, Snow D D, Damon−Powell T, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2011,123:94−103.

[12] Huertas R M, Fraga M C, Crespo J G, et al. Sol−gel membrane modification for enhanced photocatalytic activity [J]. Separation and Purification Technology, 2017,180:69−81.

[13] Ramasundaram S, Yoo H N, Song K G, et al. Titanium dioxide nanofibers integrated stainless steel filter for photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,258−259:124−132.

[14] Shan A Y, Ghazi T I M, Rashid S A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review [J]. Applied Catalysis A−general, 2010,389:1−8.

[15] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review [J]. Separation and Purification Technology, 2010,73(2):71−91.

[16] 王　欢,李　茹,王　娜,等.辉光放电空气等离子体改性聚砜膜的研究 [J]. 西安工程大学学报, 2015,29(1):32−36.
Wang H, Li R, Wang N, et al. Study of modified polysulfone membrane by glow discharge air plasma [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2015,29(1):32−36.

[17] 樊　琰,李　茹,李秋怡,等.NH_3 等离子体特性及表面改性 PAN 超滤膜 [J]. 西安工程大学学报, 2018,32(1):51−55.
Fan Y, Li R, Li Q Y, et al. NH_3plasma properties and surface modification PAN ultrafiltration membrane [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2018,32(1):51−55.

[18] Chin S S, Chiang K, Fane A G. The stability of polymeric membranes in a TiO_2 photocatalysis process [J]. Journal of Membrane Science, 2006,275(1):202−211.

[19] Liu T T, Wang L, Lu X, et al. Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by $ZnIn_2S_4$: adsorption, active species, and pathways [J]. RSC Advanced, 2017,7: 12292−12301.

[20] Hong J, He Y. Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano−ZnO particle for photo−catalysis self−cleaning [J]. Desalination, 2014,332:67−75.

[21] Wang Q, Yang C Y, Zhang G S, et al. Photocatalytic Fe-doped TiO_2/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation [J]. Chemiacal Engineering Journal, 2017,319:39-47.

[22] Lv X H, Wang X K, Guo L, et al. Preparation of PU modified PVDF antifouling membrane and its hydrophilic performance [J]. Journal of Membrane Science, 2016,520:933-940.

[23] Wan S P, Ou M, Zhong Q, et al. Construction of Z-scheme photocatalytic systems using $ZnIn_2S_4$, CoO_x-loaded Bi_2MoO_6 and reduced graphene oxide electron mediator and its efficient nonsacrificial water splitting under visible light [J]. Chemiacal Engineering Journal, 2017,325:690-699.

[24] Xing C Y, Zhao L P, You JC, et al. Impact of ionic liquid-modified multiwalled carbon nanotubes on the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116:8312-8320.

[25] Rabiee H, Farahani M, Vatanpour V. Preparation and characterization of emulsion poly(vinyl chloride) (EPVC)/TiO_2nanocomposite ultrafiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2014,472: 185-193.

[26] Chang X J, Wang Z X, Quan S, et al. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrodione (PVP) on poly(vinylylidenefluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance [J]. Applied Surface Science, 2014,316:537-548.

[27] Safarpour M, Khataee A, Vatanpour V, Effect of reduced graphene oxide/TiO_2nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2015,140:32-42.

[28] Liu T T, Wang L, Sun C X, et al. A comparison of the photolytic and photocatalytic degradation of fluvastatin [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,358:1296-1304.

[29] 刘婷婷.$ZnIn_2S_4$ 光催化降解芳环衍生物机理及其负载膜性能研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2019.
Liu T T. Mechanism of photocatalytic degradation of typical aromatic derivatives over $ZnIn_2S_4$and performance of its coating membrane [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.

[30] Nyamutswa L T, Zhu B, Collins S F, et al. Light conducting photocatalytic membrane for chemical-free fouling control in water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2020,604:118018-118031.

作者简介: 刘婷婷(1990-)女,山西太原人,讲师,博士,从事膜分离技术在水处理中的应用研究.发表论文 10 篇.ttliu@xpu.edu.cn.