

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.11.011

PVDF/BTO 压电超滤膜制备及其抗污染机理

张淏泉, 程彦郡, 仇淑宁, 张宏伟, 张 阳
(天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘 要: 针对聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜污染问题,以钛酸钡(BTO)纳米压电颗粒作为添加剂,通过共混改性制备了PVDF/BTO压电超滤膜,并分析了BTO对膜材料压电输出、晶体含量、表面特性、孔径结构以及过滤、抗污染性能的影响。结果表明,BTO含量为0.1%的PVDF超滤膜在0.15 MPa下具有-3.99 V的压电输出,其极性晶型含量增加至90.19%,膜表面负电位提升至-53 mV,接触角降至43°,减少了大孔的形成,对于牛血清白蛋白(BSA)的截留率提升至77.4%,纯水通量略微下降至453.5 L/(m²·h)。此外,BSA污染实验表明,PVDF/BTO膜材料的压电效应能够对压力驱动膜过程实现响应,从而增强对污染物的静电排斥作用,减缓膜污染,即在一定过滤压力范围内(0.05~0.15 MPa),其污染阻力并未随过滤压力的增加而升高。相比于未改性膜,其不可逆污染阻力降低了20.17%(0.15 MPa),表现出优异的抗污染性能。

关键词: 超滤膜; 聚偏氟乙烯; 钛酸钡; 压电效应; 抗污染性能

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)11-0073-08

Preparation of PVDF/BTO Piezoelectric Ultrafiltration Membrane and Its Antifouling Mechanism

ZHANG Hao-quan, CHENG Yan-jun, QIU Shu-ning, ZHANG Hong-wei,
ZHANG Yang

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

Abstract: This paper prepared polyvinylidene fluoride/barium titanate (PVDF/BTO) ultrafiltration membrane by incorporating BTO nano-piezoelectric particles as additive, and analyzed the impact of BTO on the piezoelectric output, crystal content, surface characteristics, pore size structure, filtration efficiency and antifouling performance of the membrane, so as to address the fouling issue of PVDF ultrafiltration membranes. The PVDF ultrafiltration membrane loaded with 0.1% BTO exhibited a piezoelectric output of -3.99 V at 0.15 MPa, accompanied by an increase in polar crystal content to 90.19%, an increase in membrane surface charge to -53 mV and a decrease in contact angle to 43°, thereby reducing the formation of macropores. As a result, the rejection rate for bovine serum albumin (BSA) increased to 77.4%, while the pure water flux experienced a slight decrease to 453.5 L/(m²·h). Furthermore, the BSA fouling experiment demonstrated that the piezoelectric effect of PVDF/BTO membrane material could effectively respond to the pressure-driven membrane process, thereby enhancing electrostatic repulsion of pollutants and mitigating membrane fouling. Specifically, its fouling resistance did not increase with

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52170008)

通信作者: 张阳 E-mail: yangzhang@tiangong.edu.cn

higher filtration pressure within a certain transmembrane pressure range (0.05–0.15 MPa). Its irreversible fouling resistance was reduced by 20.17% (0.15 MPa) in comparison with the unmodified membrane, demonstrating outstanding antifouling performance.

Key words: ultrafiltration membrane; PVDF; BTO; piezoelectric effect; antifouling performance

膜污染限制了聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜在饮用水处理过程中的应用^[1]。电驱动膜污染控制策略可以通过静电排斥^[2]、滤饼层结构调控^[3]、电化学氧化^[4]等作用有效缓解膜污染,但外加电源的高能耗限制了该技术的发展^[5]。压电现象为突破其发展瓶颈提供了思路,非中心对称的晶体在受力形变时会产生极化电荷,被称为正压电效应^[6]。因此将正压电效应引入膜分离,可以将过滤过程的机械能转换为电势能,从而摆脱对外加电源的依赖。但是常规相分离制膜工艺限制了PVDF膜材料的压电特性表达。一方面,PVDF具有多种晶型结构(α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ),其中只有 β 晶相具备良好的压电性^[7]。受限于 β 晶相的热力学稳定性,非溶剂致相分离法制备的PVDF膜中 β 晶相含量较少^[8]。另一方面,基于压电性能的各向异性特征,高压极化后需要进行处理使 β -PVDF晶体结构高度取向,从而致使PVDF膜表现出压电活性^[7]。因此,在传统相分离制膜工艺中赋予PVDF超滤膜压电特性仍然是一大挑战。以无机压电材料作为共混改性添加剂是使PVDF超滤膜具备压电特性的可行措施^[9]。常用的无机压电材料中,钛酸钡(BTO)具有电学性能稳定、机电耦合良好、环境安全性高等优点^[10]。有研究表明,BTO纳米颗粒与PVDF聚合物混合后作为3D打印的墨水,可制备压电功能材料^[11]。因此提出假设,以BTO纳米颗粒作为添加剂对PVDF超滤膜进行共混改性可以使其具备压电活性,并利用正压电效应实现原位膜污染控制。

笔者基于非溶剂致相分离法,通过物理共混制备了PVDF/BTO超滤膜。首先分析了BTO含量对超滤膜压电性能的影响,在此基础上对其晶型组成、结晶度进行了表征以分析其压电性能的来源。其次测试了膜样品的表面物化特性和过滤性能,并且分析了超滤膜改性前后的抗污染性能变化,旨在验证通过正压电效应提升分离膜抗污染性能的可行性,为创新膜污染控制策略提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

制膜材料所需试剂:聚偏氟乙烯(PVDF),N-甲基吡咯烷酮(NMP),Pluronic F127(F127,P2443),钛酸钡(BTO,粒径范围为100~200 nm)。

1.2 膜制备

将NMP与BTO混合并使用超声波使BTO均匀分散于NMP中。将PVDF、F127与已均匀的BTO/NMP溶液按比例混合配制铸膜液,其中PVDF:BTO:F127:NMP(质量比)分别为20:0:3:77、19.975:0.025:3:77、19.95:0.05:3:77、19.925:0.075:3:77、19.9:0.1:3:77和19.875:0.125:3:77,对应的膜分别记作MB-0、MB-0.025、MB-0.05、MB-0.075、MB-0.1、MB-0.125。在氮气保护下加热至35℃活化3 h,然后在65℃、转速为700 r/min的条件下搅拌5 h,使其完全溶解,并在25℃下静置脱泡4 h,得到均匀无泡的铸膜液;将铸膜液均匀倾倒在玻璃平板之上,用湿膜制备器制成厚度为250 μm 的湿膜。然后将其浸没于纯水凝固浴中,待其固化完成后取出,得到PVDF超滤膜,将所得PVDF超滤膜置于去离子水中浸泡24 h待用。

1.3 共混膜压电活性测试

使用循环敲击实验测试膜样品的压电活性,使用线性发动机系统控制膜样品受到的压强为0.15 MPa。在干燥的膜样品两侧分别粘接铜片并连接于静电计上测定开路电压。膜样品尺寸为2 cm×2 cm。

1.4 共混膜与BTO的晶体结构与物化特性表征

采用扫描电子显微镜(SEM)分析了BTO纳米颗粒的粒径分布;采用X射线衍射仪分析了共混膜与BTO的晶体结构;采用差示扫描量热仪(DSC)分析了共混膜的结晶度(X_c);采用接触角测量仪分析了共混膜的亲水性;采用固体表面Zeta电位仪与纳米粒度电位仪分别测量了共混膜与BTO纳米颗粒的Zeta电位;采用干湿重法分析了共混膜的孔隙率;采用傅里叶变换红外光谱仪(ATR模式)分析了

共混膜的晶型含量与偶极取向,其中 β -PVDF的相对含量 $F(\beta)$ 按式(1)计算。

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_{α} 、 A_{β} 分别为红外光谱中763、840 cm^{-1} 处吸收峰的峰值; K_{α} 、 K_{β} 为吸光系数,分别取 6.1×10^4 、 $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。

1.5 共混膜分离传质与抗污染性能测试

采用平板超滤膜错流过滤系统测试了共混膜的分离传质与抗污染性能。其中,渗透液通过管路流入放置于电子天平的烧杯内进行称质量并实时记录,错流流速通过流量计进行控制。测试前先使用去离子水在0.1 MPa下对膜样品预压30 min,然后在0.07 MPa下计算膜样品稳定的初始通量(J_0),见式(2)。

$$J_0 = \frac{V}{A \times t} \quad (2)$$

式中: J_0 为膜样品稳定的初始通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;A为有效膜面积,取 0.00105 m^2 ;V为渗透液体积,L;t为过滤时间,h。

使用20 mg/L牛血清白蛋白(BSA)溶液(离子强度为20 mmol/L NaCl、2 mmol/L NaHCO_3 和1 mmol/L CaCl_2)测试膜样品对BSA的截留率(R)和抗污染性能,其中截留率在渗透液达到10 mL时测定。通过截留分子量(MWCO)进一步测试共混膜分离性能。在跨膜压差(TMP)为0.07 MPa下使用聚乙二醇(PEG)/聚环氧乙烷(PEO)溶液(1 g/L,分子质量分别为10、20、35、100、200、300、400和600 ku),选取PEG/PEO溶液截留率为95%时对应的分子质量为共混膜的MWCO。其中BSA和PEG/PEO的截留率按式(3)计算。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中:R为截留率,%; C_p 、 C_f 分别为渗透液和进料液中BSA或PEG/PEO溶液的浓度,mg/L。

BSA浓度通过紫外分光光度计测量,PEG/PEO浓度通过总有机碳分析仪测量。膜污染实验分别在0.05、0.07、0.1、0.15和0.2 MPa的TMP下进行,错流流速为1 m/s。在获得200 mL渗透液时记录膜样品的稳态通量(J_p),之后在错流流动池中用去离子水进行物理清洗(TMP=0 MPa)5 min,其错流流速调整为2 m/s。然后再次测量物理清洗后的膜通

量(J_c)。通过式(4)~(6)分别计算总污染阻力(R_t)、不可逆污染阻力(R_i)和可逆污染阻力(R_r)。

$$R_t = \frac{J_0 - J_p}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_i = \frac{J_0 - J_c}{J_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_r = \frac{J_c - J_p}{J_0} \times 100\% \quad (6)$$

2 结果与分析

2.1 BTO对PVDF膜压电性能的影响

正压电效应即膜在机械刺激下产生电压输出的现象。图1为BTO含量对PVDF/BTO膜压电性能的影响。可知,相比于膜MB-0,含有BTO的共混膜在间隔5 s的循环机械刺激下均表现出稳定的电压输出,这表明PVDF/BTO共混膜具备了压电活性。当BTO含量从0增加至0.1%时,PVDF膜的电压输出从0 V变为-3.99 V左右;继续增加至0.125%时,其绝对电压输出不再上升。考虑到膜响应机械刺激过程中结晶区域是影响应力传导、电荷输出的关键因素,因此需要进一步分析BTO对其结晶结构的影响,进而阐明其压电特性变化的内在机理。

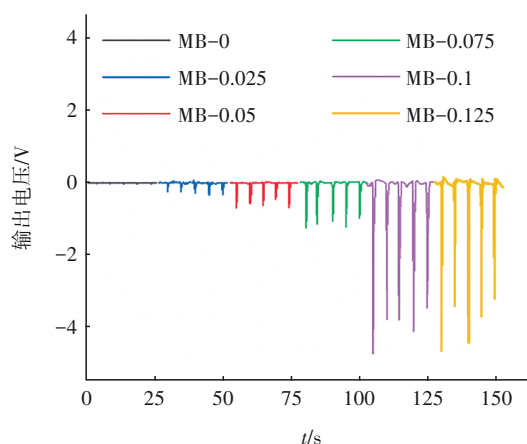


图1 BTO含量对PVDF/BTO膜压电性能的影响

Fig.1 Effect of BTO content on piezoelectric performance for PVDF/BTO membranes

2.2 BTO对PVDF膜晶体学结构的影响

图2为BTO纳米颗粒的形貌以及PVDF/BTO共混膜与BTO的晶体结构。图2(a)中,短划线、实线和点线分别代表了 α -PVDF中(020)晶面(18.4°)和(110)晶面(20.1°)、 β -PVDF中(110/200)晶面(20.8°)以及BTO中110晶面(31.5°)的特征峰^[11-12]。首先,相比于膜MB-0,其余膜在 31.5° 处

均出现明显的衍射峰,这表明共混改性使BTO成功加入到PVDF膜中。其次,膜MB-0的XRD谱线在 18.4° 和 20.1° 处两个明显的衍射峰表明其晶型结构以 α -PVDF为主。相比之下,膜MB-0.1和MB-0.125中属于 α -PVDF的特征峰完全消失,出现了位于 β -PVDF的特征峰,表明加入BTO后改变了PVDF膜的结晶结构。从图2(b)可知,BTO纳米颗粒在 45° 处的两个分裂峰分别代表(002)和(200)晶面,表明其为四方相结构,具有压电性能^[13]。从图2(c)、(d)可知,BTO的平均粒径为146.5 nm。

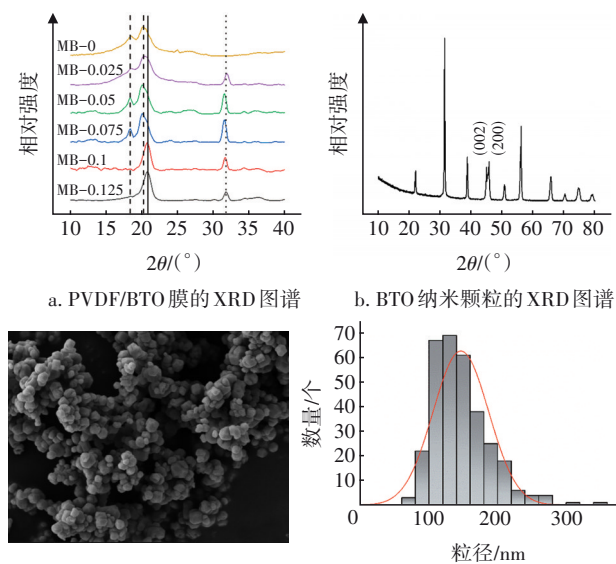


图2 BTO纳米颗粒的形貌以及PVDF/BTO共混膜与BTO的晶体结构

Fig.2 Morphology of BTO and crystal structure of PVDF/BTO membranes and BTO

使用FTIR进一步分析了PVDF/BTO共混膜的晶型组成,结果如图3所示。由图3(a)可以看出,膜MB-0、MB-0.025、MB-0.05、MB-0.075的红外曲线中均存在代表 α 晶型和 β 晶型的特征峰(763 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} ,其分别代表 α 和 β 晶型的特征峰^[12]),而膜MB-0.1、MB-0.125中代表 α 晶型的特征峰消失。计算了膜样品中 β 晶型的相对含量以进一步分析PVDF/BTO共混膜的晶型组成。从图3(b)可知,随着BTO含量从0增加到0.1%,PVDF膜中 β 晶型的相对含量从55.64%上升至90.19%,表明BTO的加入促进了 β 晶型的形成。该现象可归因于BTO晶格中钽离子携带的正电荷对PVDF分子链段中负偶极子的吸引作用^[11]。而当BTO含量为0.125%时,

PVDF膜中 β -PVDF相对含量不再大幅上升。纳米颗粒的团聚现象会减少电荷与偶极之间的作用位点^[14],无法进一步影响PVDF膜晶型结构。此外,红外光谱中吸收峰强度主要受分子偶极矩影响,偶极矩变化越大,吸收峰越强。当PVDF晶体分子链段产生有序取向时,其固有偶极矩会增大,从而改变C—H键和C—F键的吸收峰强度。图3(a)中, β -PVDF分子链段的C—H键(840 cm^{-1})和C—F键(510 cm^{-1})的吸收峰强度之比均在1.8左右,说明PVDF分子链段偶极取向没有明显变化^[15]。因此BTO对PVDF分离膜晶体结构的主要影响在于晶型含量。

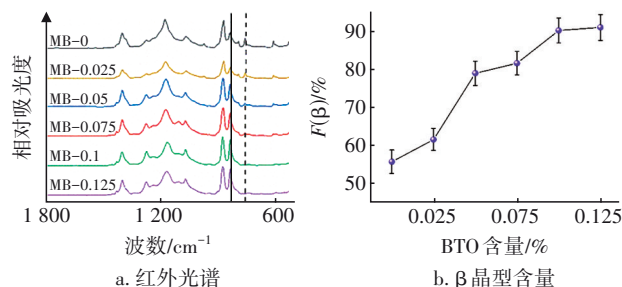


图3 BTO含量对PVDF/BTO膜中 β 晶型含量的影响

Fig.3 Effect of BTO content on $F(\beta)$ of PVDF/BTO membranes

图4为BTO含量对PVDF/BTO膜结晶度的影响。可知,随着BTO含量的增加,PVDF膜的结晶度从52.22%下降至46.19%,表明纳米颗粒的添加有损分离膜的结晶度。这是因为当纳米颗粒作为成核位点时,会导致PVDF膜中晶体尺寸下降,从而降低结晶度^[16]。

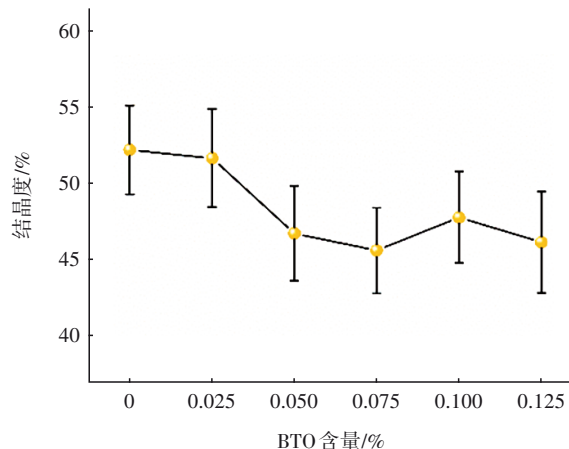


图4 BTO含量对PVDF/BTO膜结晶度的影响

Fig.4 Effect of BTO content on crystallinity of PVDF/BTO membranes

BTO 的加入成功激发了共混膜压电活性并增强了 β 晶相含量(见图 5)。由于 PVDF 自身压电特性还需要高度取向的微晶结构,根据上述分析可以推测, PVDF/BTO 共混膜的压电性能主要来自于 BTO。此外, BTO 含量为 0.125% 的 PVDF 膜的压电输出无法继续提高。一方面可以归因于无机纳米颗粒在有机膜中的团聚现象, 即当继续增加 BTO 含量至 0.15%、0.175% 以及 0.2% 时, 制得的膜通量分别达到了 1 271、1 310 以及 1 094 L/(m²·h) (过滤压力为 0.07 MPa), 其对应的 BSA 截留率也分别下降至 21%、18% 和 13% 左右。无机纳米颗粒在有机膜材料中的团聚会导致复合材料界面形成缺陷^[13]。故此推断, 随着 BTO 含量增加, 膜中的 BTO 纳米颗粒发生团聚现象, 使得膜材料形成缺陷, 导致了截留率的大幅下降。而 BTO 在膜基质中的团聚现象会导致更加随机的晶粒取向^[17], 削弱了部分 BTO 纳米颗粒的压电输出。另一方面, 机电耦合过程需要 PVDF 膜将外部机械应力传导至 BTO, 而 PVDF 膜刚性结晶区域对机械应力的传导能力大于柔性非晶区域。因此结晶度的降低可能是 PVDF 膜压电输出无法继续随 BTO 含量增加而提升的又一原因。

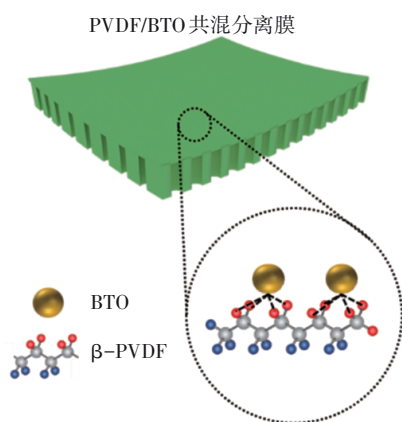


图 5 PVDF/BTO 膜晶型结构示意图

Fig.5 Schematic diagram of crystal structure for PVDF/BTO membranes

2.3 BTO 对 PVDF 膜物化特性和孔隙结构的影响

图 6 为 BTO 含量对 PVDF/BTO 膜表面亲水性、孔隙率和截留分子质量的影响。由图 6(a)可知, 随着 BTO 含量的增加, PVDF 膜表面在 1 s 时的动态水接触角从 73° 下降到 43°, 表明膜表面亲水性有所提升。一方面可以归因于 BTO 自身的亲水性; 另一方面, 极性 β -PVDF 晶相中的供电子官能团与极性水

分子之间的相互作用也会增强 PVDF 膜的亲水性^[8], 因此 BTO 作用下增加的 β 晶相也是膜亲水性上升的原因之一。此外还发现, 随着 BTO 含量的增加, PVDF 膜孔隙率从 78% 下降至 73% 左右, 截留分子质量也由 233 ku 下降至 170 ku 左右。该现象可归因于铸膜液黏度提升导致的缓慢相分离过程: 黏度的增加阻碍了溶剂和非溶剂之间的扩散, 通常会抑制大孔隙的形成^[18]。

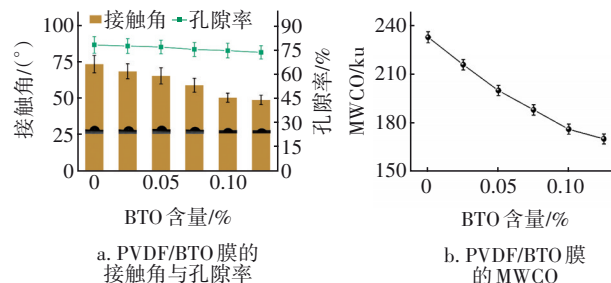


图 6 BTO 含量对 PVDF/BTO 膜表面亲水性、孔隙率和截留分子质量的影响

Fig.6 Effect of BTO content on surface hydrophilicity, porosity and MWCO for PVDF/BTO membranes

图 7 为 BTO 与 PVDF/BTO 膜表面的 Zeta 电位 (溶液 pH 为 7 \pm 0.2)。Zeta 电位代表膜表面电荷密度, 其大小通常受表面官能团解离的影响。当 BTO 含量增加至 0.1% 时, PVDF 膜表面负电位有所增强 (-53 mV)。根据图 3(a)可知, 并没有检测到 BTO 共混导致 PVDF 膜中官能团的解离。此外, BTO 纳米颗粒 Zeta 电位为 5.91 mV (水溶液, pH=7), 如图 7(b)所示, 而共混膜表面 Zeta 电位是负值。考虑到在 Zeta 电位测试过程中, 通道中流动的溶液会对两侧的膜样品产生压力, 因此 PVDF/BTO 共混膜的机电响应特性导致其膜表面负电荷密度上升, 可能是其表面负电位增加的主要原因。

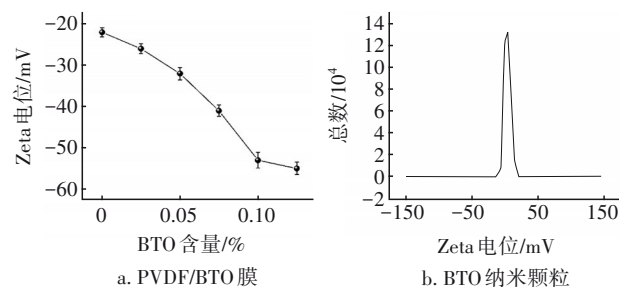


图 7 BTO 与 PVDF/BTO 膜表面的 Zeta 电位

Fig.7 Zeta potential for BTO and PVDF/BTO membranes

2.4 BTO 对 PVDF 膜分离性能的影响

图 8 为 BTO 含量对 PVDF/BTO 膜分离性能的影响

响。可知,随着BTO含量的增加,PVDF膜的BSA截留率由71.4%上升至77.9%,纯水通量由537.5 L/(m²·h)下降至445.4 L/(m²·h)。根据图6的结果可以发现,BTO的加入导致PVDF膜的大孔隙变小,缩小的膜孔在强化空间位阻截留作用的同时也会增加过滤阻力。因此,BTO截留率的上升与膜通量的轻微下降可以归因于BTO对PVDF膜孔径结构的影响。

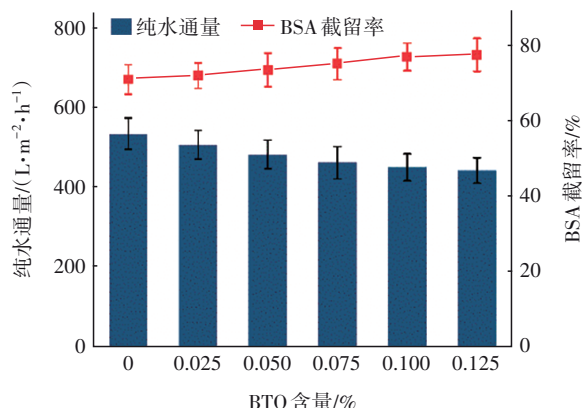


图8 BTO含量对PVDF/BTO膜分离性能的影响

Fig.8 Effect of BTO content on separation performance for PVDF/BTO membranes

综上,改性后共混膜的晶型结构、物化特性与孔隙结构均发生了变化。当BTO含量为0.1%时,其压电活性获得了相对较大的提升。因此选取膜MB-0与MB-0.1进行对比,研究压电特性对抗污染性能的影响。

2.5 PVDF/BTO共混膜抗污染性能分析

图9为膜MB-0和MB-0.1在0.07 MPa下的污染物过滤曲线。可知,膜MB-0和MB-0.1在污染后的稳态通量分别下降至初始通量的24.52%和32.96%;通过物理清洗后,膜MB-0和MB-0.1的通量分别恢复至44.52%和52.96%。由于膜MB-0和MB-0.1的MWCO分别为233和176 ku,均大于BSA的分子质量(68 ku),因此两种膜较低的稳态通量和通量恢复程度可能是小于膜孔尺寸的污染物形成膜孔堵塞导致的。同时对比膜MB-0和MB-0.1可以发现,PVDF/BTO共混超滤膜对于BSA表现出更低的污染倾向,并且其膜污染更易清洗。由于BSA在水溶液中带负电,因此压电响应导致膜表面负电位的提升可以通过静电排斥作用来减少污染物在膜孔内的附着,进而缓解膜孔堵塞现象^[19-20]。同时膜表面亲水性的提升有助于降低BSA与膜材料之

间的亲和力,也是压电PVDF/BTO共混超滤膜抗污染性能有所提升的原因之一。为了充分证明正压电效应对膜孔堵塞污染的抑制作用,本实验结合压电PVDF超滤膜的机电耦合特性,即压电材料对过滤过程中流体压力的动态响应,选择不同TMP再次进行了污染物过滤分析,并且研究了其膜污染阻力的变化。

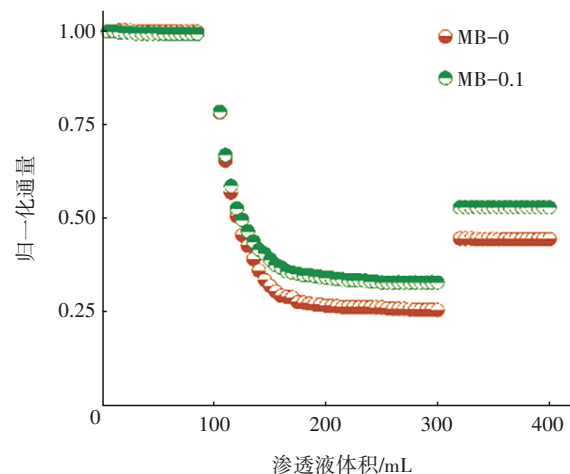


图9 膜MB-0和MB-0.1在0.07 MPa下的污染物过滤曲线

Fig.9 Fouling curves of membrane MB-0 and MB-0.1 at TMP of 0.07 MPa

图10为不同TMP下膜MB-0和MB-0.1在过滤过程中的总污染阻力、不可逆污染阻力和可逆污染阻力。由图10(a)可知,随着TMP的增加,膜MB-0的总污染阻力由72.35%上升至82.05%,其中不可逆污染阻力占比上升了18.72%,可逆污染阻力占比下降了9.02%;相比之下,TMP为0.05和0.2 MPa时,膜MB-0.1的总污染阻力分别为67.94%和68.34%,并且在TMP提升至0.15 MPa之前,其总污染阻力轻微下降至66.05%,其中不可逆污染阻力占比下降了6.84%,可逆污染阻力占比上升了4.95%,如图10(b)所示。此外,相比于膜MB-0,膜MB-0.1的不可逆污染阻力下降了20.17%(0.15 MPa)。对于膜MB-0,其污染阻力的上升可以归因于TMP的提升,在其他研究^[21]中也发现了同样的结果。TMP上升导致污染物在膜内部吸附、堵塞等现象进一步加剧,从而引发严重的不可逆污染。与之相比,膜MB-0.1的污染阻力在TMP上升过程中表现出相反的趋势,在TMP增加至0.15 MPa之前,膜MB-0.1的不可逆污染阻力有所下降,表明压电作用在一定程度上缓解了不可逆膜污染的形成。

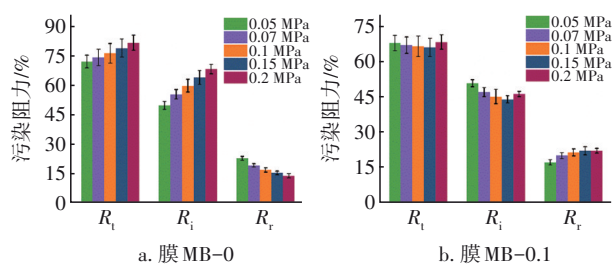


图 10 不同 TMP 下膜 MB-0 和 MB-0.1 在过滤过程中的总污染阻力、不可逆污染阻力和可逆污染阻力

Fig.10 Total fouling resistance, irreversible and reversible fouling resistance of membrane MB-0 and MB-0.1 during filtration with different TMP

一方面, BTO 的加入导致 PVDF 膜中极性晶型含量提升, 而 PVDF 膜材料的晶型结构与其表面能之间具有内在关联, 极性 β 晶型主导下膜表面的供电子体表面张力作用有所提升, Lewis 酸碱作用力有所增强^[8]。根据 XDLVO 理论可知^[22], PVDF/BTO 共混膜的表面能在极性晶型结构的影响下有所增加, 提升了其与双极性水分子之间的亲和度。因此膜表面会建立更加紧密的水合层并抑制污染黏附。另一方面, 基于压电材料的机电耦合原理可知^[23], 增加 TMP 能够强化分离过程中膜材料弹性形变, 形变程度的增强会使压电材料中正负电荷中心的分离程度增大, 并提升其表面极化负电荷的密度, 进而强化其与荷负电污染物之间的静电排斥^[19], 使污染物与膜表面之间的黏附能垒得到提升, 从而降低不可逆污染的产生, 减缓由压力增高导致的膜污染倾向。虽然压电作用可以通过 TMP 的增加提升膜表面电活性, 进而缓解膜污染, 但是高 TMP 导致膜面对流传质作用力增强, 同时也会加剧膜污染, 二者之间的制约关系有待进一步研究。

综上, 通过制备 PVDF/BTO 共混超滤膜, 证实了超滤过程中膜材料正压电特性能够提升其抗污染性能, 为创新电驱动膜污染控制技术可持续发展提供了新思路。但不可否认, 相关膜材料的压电性能主要来自无机添加剂, 而无机添加剂与有机聚合物之间的兼容性, 以及对聚合物结晶度的影响仍是实际应用过程中难以回避的问题。因此, 基于 PVDF 极性晶型的本征压电属性, 如何破解相分离过程中 PVDF 极性晶型的热力学依赖性与成孔动力学过程之间的矛盾关系, 从而获得具有本征压电特性的 PVDF 多孔膜, 是推动压电 PVDF 超滤膜在饮用水处理技术中工程化应用进而促进给水过程提质增效

的关键。

3 结论

通过 BTO 共混改性得到压电 PVDF 超滤膜, 其压电活性主要来源于 BTO 自身的压电性能。正压电响应特性导致其膜表面负电位增强。PVDF/BTO 共混超滤膜中极性 β 晶相含量达到 90%, 也是导致其表面亲水性上升的原因之一。受正压电效应影响, PVDF/BTO 共混超滤膜对于 BSA 的抗污染能力随 TMP 增加有所提升。

参考文献:

- [1] 李圭白, 梁恒, 白朗明, 等. 绿色工艺——第三代饮用水净化工艺的发展方向[J]. 给水排水, 2021, 47(9): 1-5.
- [2] LI Guibai, LIANG Heng, BAI Langming, *et al.* Green process: development direction of the third generation drinking water purification process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47 (9) : 1-5 (in Chinese).
- [3] XU L L, SHAHID S, PATTERSON D A, *et al.* Flexible electro-responsive in-situ polymer acid doped polyaniline membranes for permeation enhancement and membrane fouling removal [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 578: 263-272.
- [4] SUN J Q, HU C Z, ZHAO K, *et al.* Enhanced membrane fouling mitigation by modulating cake layer porosity and hydrophilicity in an electro-coagulation/oxidation membrane reactor (ECOMR) [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 550: 72-79.
- [5] LIU Q, QIU G L, ZHOU Z Z, *et al.* An effective design of electrically conducting thin-film composite (TFC) membranes for bio and organic fouling control in forward osmosis (FO) [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(19): 10596-10605.
- [6] RONEN A, WALKER S L, JASSBY D. Electroconductive and electroresponsive membranes for water treatment [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2016, 32(5): 533-550.
- [7] KACZMAREK H, KROLIKOWSKI B, KLIMIEC E, *et al.* Advances in the study of piezoelectric polymers [J]. Russian Chemical Reviews, 2019, 88 (7) : 749-774.
- [8] SHEPELIN N A, GLUSHENKOV A M, LUSSINI V C, *et al.* New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible

- fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1143–1176.
- [8] ZHANG Y, YE L, ZHANG B P, *et al.* Characteristics and performance of PVDF membrane prepared by using NaCl coagulation bath: relationship between membrane polymorphous structure and organic fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 22–32.
- [9] WU C M, CHOU M H. Sound absorption of electrospun polyvinylidene fluoride/graphene membranes [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 82: 35–45.
- [10] WEI H G, WANG H, XIA Y J, *et al.* An overview of lead-free piezoelectric materials and devices[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(46): 12446–12467.
- [11] ABDOLMALEKI H, AGARWALA S. PVDF–BaTiO₃ nanocomposite inkjet inks with enhanced beta-phase crystallinity for printed electronics[J]. *Polymers*, 2020, 12 (10): 2430.
- [12] XIE L F, WANG G L, JIANG C, *et al.* Properties and applications of flexible poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric materials [J]. *Crystals*, 2021, 11 (6): 644.
- [13] 周明,邓伟,王文琪,等. 钛酸钡粒度分布及含量对聚偏氟乙烯基复合材料性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(8): 24–30.
- ZHOU Ming, DENG Wei, WANG Wenqi, *et al.* Effect of size distribution and content of barium titanate on properties of polyvinylidene fluoride based composites [J]. *Insulating Materials*, 2021, 54 (8) : 24–30 (in Chinese).
- [14] 杨阳. 聚偏氟乙烯(PVDF)/无机粉体复合超滤膜的制备及性能研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2014.
- YANG Yang. Preparation and Analysis of Polyvinylidene Fluoride (PVDF)/Inorganic Composite Ultrafiltration Membranes [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2014(in Chinese).
- [15] SZEWCZYK P K, GRADYS A, KIM S K, *et al.* Enhanced piezoelectricity of electrospun polyvinylidene fluoride fibers for energy harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13575–13583.
- [16] LEE S G, HA J W, SOHN E H, *et al.* Enhancement of polar crystalline phase formation in transparent PVDF–CaF₂ composite films [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 339–345.
- [17] 马梦娟. BaTiO₃纳米材料对PVDF摩擦发电机电性能增强及机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- MA Mengjuan. Study on the Performance Enhancement and Mechanism of BaTiO₃ Nanometer Materials on PVDF Triboelectric Generator[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018 (in Chinese).
- [18] LOH C H, WANG R. Insight into the role of amphiphilic pluronic block copolymer as pore-forming additive in PVDF membrane formation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 446: 492–503.
- [19] XU L L, XU Y, LIU L, *et al.* Electrically responsive ultrafiltration polyaniline membrane to solve fouling under applied potential [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 442–452.
- [20] WANG K P, XU L L, LI K L, *et al.* Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570/571: 371–379.
- [21] XIE W Y, LI J, SUN F Y, *et al.* Strategy study of critical flux/threshold flux on alleviating protein fouling of PVDF–TiO₂ modified membrane [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (5) : 106148.
- [22] LY Q V, NGHIEM L D, CHO J, *et al.* Insights into the roles of recently developed coagulants as pretreatment to remove effluent organic matter for membrane fouling mitigation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 643–652.
- [23] COVACI C, GONTEAN A. Piezoelectric energy harvesting solutions: a review [J]. *Sensors*, 2020, 20 (12): 3512.

作者简介:张昊泉(1997–),男,山西大同人,硕士研究生,主要研究方向为水处理过程膜材料的开发与应用。

E-mail:zhang_haoquan@foxmail.com

收稿日期:2021-11-21

修回日期:2022-03-16

(编辑:任莹莹)