

技术总结

GO-ZnO共混改性PVDF膜的制备及抗污染性能

马志刚^{1,2}, 马聪^{1,2}, 王亮^{1,2}, 张宏伟^{1,2}

(1. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学
环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要: 将不同量的GO-ZnO加入PVDF铸膜液中,通过浸没沉淀法制备PVDF复合超滤膜。利用FTIR、接触角、SEM对表面化学组成、亲水性和膜微观结构形貌进行了分析与表征,考察了GO-ZnO对膜性能的影响。同时以牛血清白蛋白和腐殖酸作为污染物进行过滤试验,分析了该复合膜的分离性能和抗污染性能,考察了污染膜清洗后的通量恢复效果。结果表明,添加GO-ZnO后的复合膜具有不同于基膜的渗透性能。随着添加量的增加,膜通量先增加后降低,并且在添加量为0.5%时,膜通量和膜通量恢复率均达到最大,即膜分离和抗污染性能最佳。

关键词: 聚偏氟乙烯超滤膜; 氧化石墨烯; 氧化锌; 浸没沉淀法; 抗污染性

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0042-06

Preparation and Antifouling Properties of GO/ZnO-blended PVDF Membrane

MA Zhi-gang^{1,2}, MA Cong^{1,2}, WANG Liang^{1,2}, ZHANG Hong-wei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In this study, the polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes modified by adding different concentrations of GO-ZnO were prepared through the immerse precipitation method. The tests of FTIR, contact angle, and SEM were carried out to evaluate membranes surface chemical composition, hydrophilicity, micro-structure and surface morphology. Furthermore, the BSA and HA, as two typical pollutants, were filtrated to research the separation and antifouling properties of membranes and to explore the flux recovery of membranes after cleaning. The results indicated that the hybrid membranes with addition of the GO-ZnO showed a different structure of membrane permeate properties. With increasing concentration of GO-ZnO, membranes flux increased initially, and decreased subsequently. Meanwhile, with a GO-ZnO concentration of 0.5%, membranes flux and flux recovery rate reached the highest values, indicating that the separation and antifouling properties of membranes were optimal.

Key words: polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane; graphene oxide; ZnO; immerse precipitation method; antifouling

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51508383, 51308390); 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室开放课题
(15PTSYJC00230, 15PTSYJC00240)

通信作者: 马聪 E-mail: macong_0805@126.com

聚偏氟乙烯(PVDF)因具备热稳定性、耐化学性及耐氧化性而被用于超滤膜的制备^[1]。然而, PVDF是一种疏水性材料,在处理污水时易受到蛋白质类有机物污染,导致膜通量迅速衰减^[2,3]。因此,对PVDF膜进行亲水改性,以提高其抗污染性能成为众多科研工作者的研究热点。其中共混亲水无机纳米粒子是一种有效且简便的方法。常用的无机纳米粒子有TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、ZnO等^[4~6]。

氧化石墨烯(GO)作为一种新型碳纳米材料,因其表面分布大量的含氧官能团(羧基、羟基、环氧基)而被广泛应用于共混膜亲水改性。近年来,科研人员不仅仅局限于GO的直接共混改性,而且还尝试通过水热法将无机纳米颗粒与GO进行结合,如GO-SiO₂、GO-TiO₂等^[6,7]。因为这些无机纳米粒子的加入,可以向膜中提供更多的一OH等极性基团,从而更有效地改善膜的抗污染性能。Safarpour等人^[6]制备了PVDF/GO-TiO₂超滤膜,其亲水性比PVDF/GO膜有很大的提升,牛血清白蛋白(BSA)污染的通量恢复率比单独GO的通量恢复率增加了50%。ZnO是一种亲水性物质,将其加入膜中可以改善膜的渗透性能、亲水性和抗污染性能^[8]。然而,利用ZnO改性GO,并共混于PVDF进行亲水改性的研究还没有相关报道。

因此,笔者采用均匀沉淀法制备了GO-ZnO复合材料,并将其共混于PVDF铸膜液中,通过浸没沉淀法制备PVDF复合膜,考察不同含量的GO-ZnO对膜渗透性能及其亲水性和抗污染性能的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂

PVDF Solvay1010; N,N-二甲基甲酰胺(DMF);聚乙烯吡咯烷酮(PVP);石墨;BSA;腐殖酸(HA)。

1.2 GO-ZnO复合材料和PVDF复合膜的制备

氧化石墨烯通过改性Hummers法制备^[4],所用GO-ZnO复合材料采用均匀沉淀法制备^[9]。称取0.03%、0.5%和1.0%(基于PVDF质量)的GO、GO-ZnO复合材料加入78%的DMF中,超声处理后,加入20%已干燥的聚偏氟乙烯粉末。随后,在60℃下搅拌,待三者完全混合后,加入2%的PVP,继续搅拌12 h。静置脱泡24 h后,利用刮膜机刮制液膜,再将玻璃板浸入20℃去离子水中完成相交换过程。最后,将膜取出,置于去离子水中浸泡2 d以

去除残余溶剂。为方便起见PVDF膜、PVDF/0.3%GO膜、PVDF/0.5%GO膜、PVDF/1.0%GO膜、PVDF/0.3%GO-ZnO膜、PVDF/0.5%GO-ZnO膜、PVDF/1.0%GO-ZnO膜分别标记为M₀、M₁、M₂、M₃、MR₁、MR₂、MR₃。

1.3 复合膜材料和复合膜的表征

采用FTIR和XPS分析GO及GO-ZnO材料中所含官能团及化学组成。采用扫描电子显微镜表征膜表面形貌和断面结构。采用静态接触角测试仪测定膜表面接触角以表征膜表面亲水性。采用干湿重法测定膜孔隙率^[5]。

1.4 复合膜过滤试验

1.4.1 膜渗透性能表征

试验中,采用死端过滤装置,在0.1 MPa下测定膜通量。之后,用0.5 g/L的BSA溶液替换纯水,并在0.1 MPa下过滤20 min,在280 nm波长下测试过滤液和原液的吸光度用于计算截留率R,计算方法见式(1)。

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,c₀和c分别为BSA溶液原液浓度和过滤液浓度,g/L。

膜表面孔径r_m按式(2)计算^[10]。

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\mu l Q}{\epsilon \times A \times TMP}} \quad (2)$$

式中,μ为水的粘度,取8.9×10⁻⁴Pa·s;Q为单位时间内膜过滤水的体积,m³/s;TMP为跨膜压差,取10⁵Pa;ε为膜的孔隙率;A为膜的有效面积,取0.05 m²;l为膜的厚度,取0.2×10⁻³m。

1.4.2 膜抗污染性能表征

将膜分别过滤300 mL的BSA(0.5 g/L)以及HA(0.1 g/L)溶液并测定相应的稳定通量值后,将膜取出进行表面擦洗,再将膜放入过滤装置进行纯水通量的测定。之后通过考察膜通量恢复率(FRR)表征抗污染性能的强弱。另外,膜通量衰减主要是由于膜污染阻力及其不可逆阻力造成的,因此本试验通过计算这两种阻力^[11]来进一步考察膜污染行为。相关计算见式(3)~(6)。

$$FRR = \frac{J_c}{J_m} \times 100\% \quad (3)$$

式中,J_c为清洗后膜的纯水通量,L/(m²·h);J_m为未污染膜的纯水通量,L/(m²·h)。

膜过滤总阻力和不可逆阻力：

$$R_t = R_m + R_r + R_{ir} = \frac{\text{TMP}}{\mu \cdot J_p} \quad (4)$$

$$R_f = R_{ir} + R_r \quad (5)$$

$$R_c = R_m + R_{ir} = \frac{\text{TMP}}{\mu \cdot J_m} + R_{ir} = \frac{\text{TMP}}{\mu \cdot J_c} \quad (6)$$

式中, R_t 为膜总阻力, m^{-1} ; R_m 为膜固有阻力, m^{-1} ; R_r 为膜可逆阻力, m^{-1} ; R_{ir} 为膜不可逆阻力, m^{-1} ; TMP 为跨膜压差, Pa; μ 为水的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; J_p 为膜过滤料液通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; R_f 为膜污染阻力, m^{-1} ; R_c 为膜清洗后阻力, m^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 GO 和 GO-ZnO 的表征

图1为GO和GO-ZnO的红外光谱分析结果。

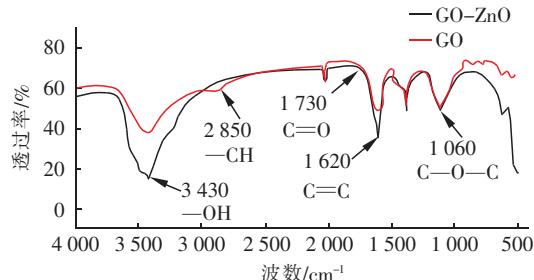


图1 GO 和 GO-ZnO 的红外光谱

Fig. 1 FTIR of GO and GO-ZnO

由图1可知,两种材料的谱图基本类似,如均在 1620 cm^{-1} 处出现石墨晶体的特征峰($\text{C}=\text{C}$ 键吸收峰);在 3430 cm^{-1} 处,均有明显的—OH 基团的特征峰等,这些含氧极性官能团的存在对提高膜的亲水性具有重要作用。

图2为GO表面碳元素和GO-ZnO表面锌元素的化学存在状态。可以看出,GO的碳主要有5种存在形式。而负载ZnO后,材料中出现Zn(2p)结合能区的能峰(1022.2 eV 处的能峰和 1045.1 eV 处的能峰)^[12]。杂化Zn的这些峰位置表明氧化锌已成功负载于氧化石墨烯上。

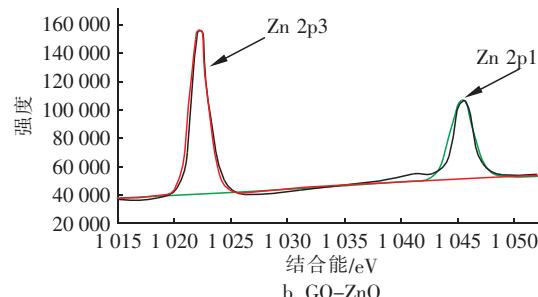
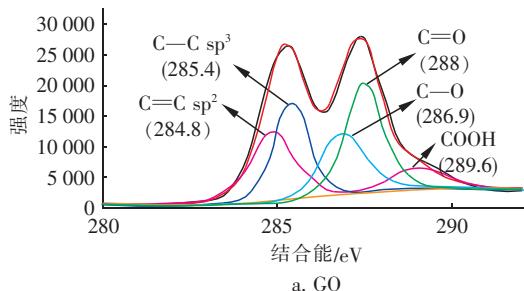


图2 GO 和 GO-ZnO 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS of GO and GO-ZnO

2.2 GO 和 GO-ZnO 对PVDF膜表面成分的影响

图3为不同浓度GO和GO-ZnO改性复合膜的表面FTIR图谱。

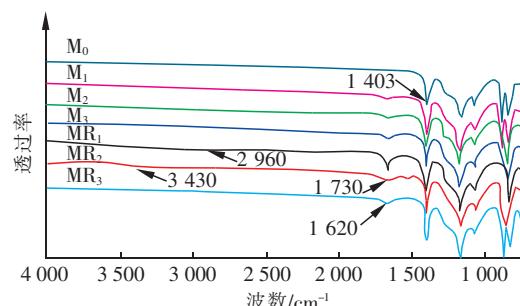


图3 复合膜表面的FTIR图谱

Fig. 3 FTIR of composite membrane surface

由图3可知, 1403 cm^{-1} 和 2960 cm^{-1} 分别为 PVDF 中 C—F 伸缩振动峰和 C—H 的伸缩/变形振动峰。PVDF/GO 和 PVDF/GO-ZnO 复合膜均在 1620 cm^{-1} 处出现新峰,该峰为 GO 中 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰,表明复合膜中存在 GO^[4]。相对于 PVDF/GO 复合膜,MR₂ 复合膜在 3430 cm^{-1} 处的伸缩振动峰明显增强,这是因为 GO 表面负载的 ZnO 表面含有大量的—OH,与 GO 复合后增强了膜表面—OH 含量,这有利于提高膜的亲水性^[8]。

2.3 GO 和 GO-ZnO 对PVDF膜结构和形貌的影响

图4为未改性膜和改性膜的SEM照片。可以看出,所有膜都呈现皮层和指状孔支撑层构成的非对称结构。PVDF基膜的孔道结构较杂乱无序,表面孔径为 22.0 nm 。添加 GO 或 GO-ZnO 后,膜致密层变薄,孔道结构变宽,指状孔结构更加明显。并且这一变化趋势对于 MR 膜而言更加突出。

与 M₂ 膜相比,MR₂ 膜表面孔径增大至 27.2 nm ,孔隙率提高了约 7% (见表1)。由于 GO-ZnO 比 GO 更加亲水,因而在成膜过程中可以加速溶剂

-非溶剂的交换速率,更有利于大孔的形成^[10]。同时ZnO对PVDF晶核的形成也起到了积极作用,从而有利于膜大孔结构的产生^[5]。

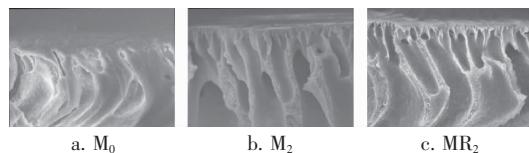


图4 复合膜的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of composite membranes

表1 所制PVDF膜的基本参数

Tab. 1 Parameters of prepared PVDF membranes

项目	膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	截留率/%	孔隙率/%	平均孔径/nm	接触角/(°)
M ₀	45 ± 5.5	96 ± 1.1	62 ± 1.2	22.0	72 ± 1.0
M ₁	57 ± 5.0	98 ± 1.0	74 ± 1.5	22.1	66 ± 1.5
M ₂	74 ± 8.5	98 ± 1.0	75 ± 1.4	25.0	64 ± 1.6
M ₃	60 ± 7.0	97 ± 1.3	72 ± 1.6	23.3	65 ± 1.0
MR ₁	85 ± 6.0	96 ± 1.2	76 ± 1.3	26.4	65 ± 1.0
MR ₂	100 ± 10	95 ± 1.5	80 ± 1.4	27.2	60 ± 1.2
MR ₃	75 ± 7.0	94 ± 1.6	75 ± 1.6	25.0	64 ± 1.5

2.4 GO和GO-ZnO对PVDF膜亲水性的影响

以静态接触角表征膜的亲水性。从表1可以看出,未改性PVDF膜的接触角为72°±1.0°。而添加GO或GO-ZnO的复合膜的接触角均随着添加量的增加先减小后增大,其中MR₂膜的接触角最小。这是由于GO材料中含有的大量含氧官能团增加了膜表面能,进而使得复合膜表面的接触角减小^[10]。同时ZnO自身吸附水分子具有O—H官能团,易与水分子以氢键形式结合,从而也促使膜材料的亲水性增强^[5,8]。

2.5 GO和GO-ZnO对PVDF膜渗透性能的影响

相比于未改性PVDF膜,添加GO或GO-ZnO的膜纯水通量有了明显提高(见表1)。并且随着添加量的增加,膜通量呈现先增大后减小的趋势,其中MR₂的膜通量最高。这是由于加入GO-ZnO以后,提高了相交换速率,促使膜大孔结构的形成和孔隙率的增加,从而改善了膜的渗透性能^[13]。同时,这也是造成PVDF/GO-ZnO复合膜截留率轻微下降的原因。另外,膜通量得以改善的原因也可能是由于GO-ZnO较GO更亲水,更易于吸附水分子,从而降低了膜的渗透阻力^[5]。但是当GO-ZnO添加量从0.5%增加至1.0%时,导致了铸膜液粘度由2 073.1 mPa·s增加到2 153.0 mPa·s,在成膜过

程中导致延时分相,膜易形成致密结构,造成膜通量下降^[14]。

2.6 GO和GO-ZnO对PVDF膜抗污染性能的影响

图5为膜的阻力分布。

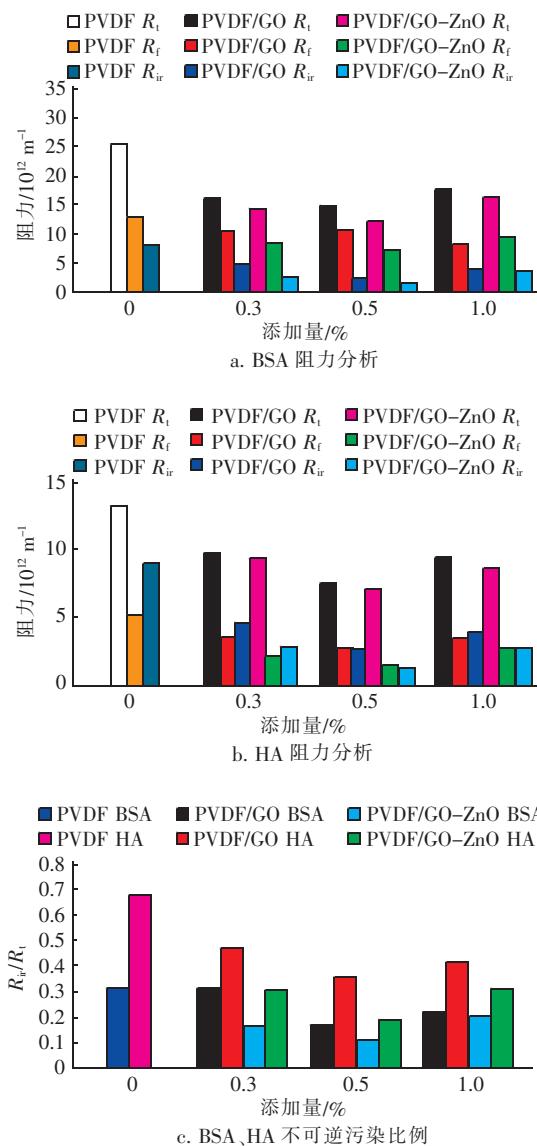


图5 膜的抗污染特性

Fig. 5 Antifouling properties of membranes

由图5(a)、(b)可知,对于BSA、HA污染,PVDF/GO-ZnO改性膜的R_f和R_{ir}均小于未改性PVDF膜和PVDF/GO复合膜。对于BSA污染,当GO-ZnO添加量为0.5%时,R_f和R_{ir}最小,分别为 7.29×10^{12} 、 $1.31 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 。同时,HA污染也表现出了相同的趋势。以上表明,PVDF/GO-ZnO复合膜经亲水改性后极大地降低了膜过滤阻力,尤其是在减小膜不可逆阻力方面发挥了重要作用。

图5(c)表征了改性膜对不同污染物的抗污染能力。可知, M_0 、 M_2 、 MR_2 膜经 BSA 污染后的 R_{ir}/R_t 值分别为 0.31、0.16、0.11, 而经 HA 污染后的 R_{ir}/R_t 值分别为 0.68、0.36、0.19。相比较而言, 经过 GO-ZnO 改性后, 膜不可逆阻力所占比例明显降低, 并且 BSA 污染的 R_{ir}/R_t 值要小于 HA 污染的。表明在这两种污染中, PVDF/GO-ZnO 复合膜可以更有效地降低 BSA 污染造成的不可逆污染, 这可能是由于 BSA、HA 的疏水性程度不同造成的^[15]。

图6为经 BSA 和 HA 污染后的膜通量恢复率。

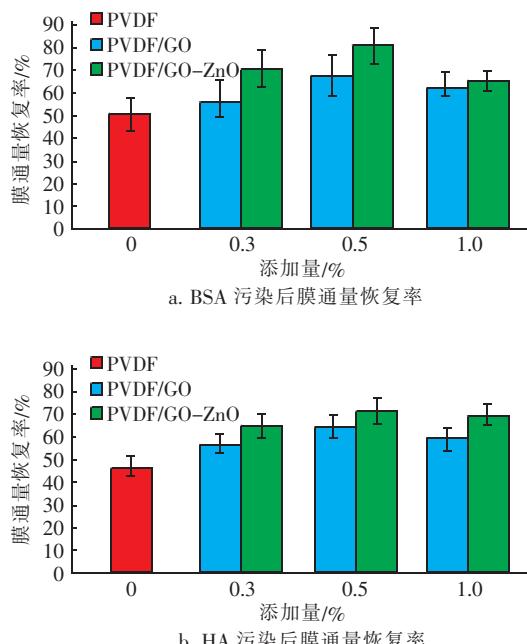


图6 膜通量恢复率

Fig. 6 Flux recovery rate of membranes

从图6可以看出, 添加 GO-ZnO 后, 膜的 BSA、HA 膜通量恢复率最高分别达到(80 ± 8.0)% 和(73 ± 6.0)% , 抗污染性能得到很大的改善。因为在膜分离的过程中, 亲水性高的膜表面更易吸附水分子, 在膜表面形成水化层阻止了膜表面与污染物质的接触, 从而提高膜的抗污染性能^[10]。同时, 因 BSA、HA 溶液显负电, GO 表面的 COOH 官能团解离形成 COO^- 可以增强膜表面的电负性, 从而增加了膜表面和污染物质的静电斥力^[16]。另外, 由于负载 ZnO, PVDF/GO-ZnO 复合膜的自清洗机制也可能是抗污染性能提高的一个重要原因^[17]。

3 结论

① 添加 GO 或 GO-ZnO 后, 膜的孔道结构发生了显著变化, 指状孔变大, 表面孔径和孔隙率增

大。

② 通过膜改性, 膜通量有了极大的提升, 由基膜的 45 L/(m² · h) 提高到 MR_2 膜的 100 L/(m² · h), 表明添加 GO-ZnO 后膜的渗透性能得到明显改善。

③ 通过分析膜表面接触角发现, 膜的平均接触角由基膜的 $72^\circ \pm 1.0^\circ$ 分别降低到 M_2 膜的 $64^\circ \pm 1.6^\circ$ 和 MR_2 膜的 $60^\circ \pm 1.2^\circ$, 表明 PVDF/GO-ZnO 膜在三者中拥有最佳的亲水性, 这在其抗污染性能的改善方面起到重要作用。

④ BSA、HA 过滤试验的结果表明, BSA 污染的超滤膜的 R_{ir}/R_t 值最小为 0.11, 而 HA 污染后膜的 R_{ir}/R_t 值最小为 0.19。相较而言, PVDF/GO-ZnO 复合膜能更有效地降低 BSA 污染后的不可逆污染, 从而更有利地处理蛋白质类有机物废水。并且 PVDF/GO-ZnO 膜与 PVDF/GO 膜较 PVDF 基膜的通量恢复率有了明显改善, BSA 污染后的 FRR 由基膜的 50% 提高到 GO 复合膜的 67% 和 GO-ZnO 复合膜的 80%, 相应地, HA 污染后的 FRR 由 47% 分别提高到 65% 和 73%。

参考文献:

- [1] Rabuni M F, Nik Sulaiman N M N, Aroua M K, et al. Effects of alkaline environments at mild conditions on the stability of PVDF membrane: An experimental study[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(45): 15874 – 15882.
- [2] Zhao X Z, He C J. Efficient preparation of super anti-fouling PVDF ultrafiltration membrane with one step fabricated zwitterionic surface[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(32): 17947 – 17953.
- [3] Li Q, Bi Q Y, Lin H H, et al. A novel ultrafiltration (UF) membrane with controllable selectivity for protein separation[J]. J Membr Sci, 2013, 427: 155 – 167.
- [4] Wang Z H, Yu H R, Xia J F, et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2012, 299: 50 – 54.
- [5] Zhang X, Wang Y, Liu Y F, et al. Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions[J]. Appl Surf Sci, 2014, 316: 333 – 340.
- [6] Safarpour M, Khataee A, Vatanpour V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced graphene oxide/titanium dioxide (TiO_2) nanocomposite with enhanced hydro-

- philicity and antifouling properties [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(34):13370–13382.
- [7] Li Z K, Lang W Z, Miao W. Preparation and properties of PVDF/SiO₂@GO nanohybrid membranes via thermally induced phase separation method [J]. J Membr Sci, 2016, 511:151–161.
- [8] Liang S, Xiao K, Mo Y H, et al. A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling [J]. J Membr Sci, 2012, 394/395:184–192.
- [9] 何光裕,侯景会,黄静,等. ZnO/氧化石墨烯复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. 高校化学工程学报,2013,27(4):663–668.
- [10] Xu Z W, Zhang J G, Shan M J, et al. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes [J]. J Membr Sci, 2014, 458:1–13.
- [11] Tian J Y, Ernst M, Cui F Y, et al. Effect of particle size and concentration on the synergistic UF membrane fouling by particles and NOM fractions [J]. J Membr Sci, 2013, 446:1–9.
- [12] Ding M, Yao N N, Wang C G, et al. ZnO@CdS core-shell heterostructures: fabrication, enhanced photocatalytic, and photoelectrochemical performance [J]. Nanoscale Res Lett, 2016. DOI:10.1186/s11671-016-1432-7.
- [13] Zhang J G, Xu Z W, Mai W, et al. Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials [J]. J Mater Chem A, 2013, 1(9):3101–3111.
- [14] Lee J, Chae H R, Won Y J, et al. Graphene oxide nano-platelets composite membrane with hydrophilic and anti-fouling properties for wastewater treatment [J]. J Membr Sci, 2013, 448:223–230.
- [15] 顾云兰,李惠,吴秀红,等. 酚类化合物在BSA和Aldrich-HA上吸附常数的QSAR研究[J]. 分子科学学报,2010,26(4):276–280.
- [16] 李旭辉,于水利,赵晴,等. NOM的亲疏水性及分子质量分布对超滤膜污染的影响[J]. 中国给水排水,2010,26(17):31–34,39.
- [17] Hong J M, He Y. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes [J]. Desalination, 2012, 302:71–79.



作者简介:马志刚(1991—),男,河北张家口人,硕士研究生,主要研究方向为膜法水处理。

E-mail: mazhigangyx@163.com

收稿日期:2017-07-12

**保护植被,涵养水源,
防治水土流失和水体污染**