

Ag/TiO₂/PVDF 复合纤维膜的制备及光催化性能研究

房 平¹, 宋朝阳¹, 李 岩², 任 鹏², 朱龙涛¹

(1. 西安工程大学城市规划与市政工程学院, 陕西西安 710048;

2. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西西安 710055)

[摘要] 采用静电纺丝结合溶胶法制备了一系列不同 Ag/TiO₂ 含量的 Ag/TiO₂/PVDF 复合纤维膜, 并利用傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、干湿重法、过滤测试法、微电脑抗张强度测定仪等对复合纤维膜的微观形貌、力学性能等进行表征和研究, 结果表明添加适当的 Ag/TiO₂ 时, 所制备的 Ag/TiO₂/PVDF 复合纤维膜纤维表面比较平滑, 具有较大的平均孔径和较高的孔隙率, 且抗拉强度和伸长率均有所提高, 但如过量添加 Ag/TiO₂, 则会导致膜性能受到影响。对 Ag/TiO₂/PVDF 复合纤维膜光催化降解溶液中亚甲基蓝(MB)的性能进行研究, 结果表明, 相较于 PVDF 原膜, Ag/TiO₂/PVDF 复合纤维膜对于 MB 的光催化降解性能有显著提升, 且其光催化降解过程符合准一级动力学模型。循环利用性能测试结果表明, Ag/TiO₂/PVDF 复合纤维膜重复利用性较好, 具有实际应用前景。

[关键词] 静电纺丝; 复合纤维膜; 聚偏氟乙烯(PVDF); 光催化; 重复利用

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0132-06

Preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membranes

FANG Ping¹, SONG Zhaoyang¹, LI Yan², REN Peng², ZHU Longtao¹

(1. School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710055, China)

Abstract: A series of Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membranes with different Ag/TiO₂ content were prepared by electrospinning and sol process. The micro-morphology and mechanical properties of the composite fiber membranes were characterized and studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), dry and wet weight method, filtration test method, and microcomputer tensile strength tester. The results showed that the surface of the prepared Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membrane fiber was relatively smooth, with larger average pore size and higher porosity. Furthermore, the tensile strength and elongation were improved when appropriate Ag/TiO₂ was added. However, if excessive Ag/TiO₂ was added, the membrane performance would be affected. The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in solution by Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membrane was studied. The results showed that the photocatalytic degradation of MB by Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membrane was significantly improved compared with that of the original PVDF membrane, and its photocatalytic degradation process conformed to the quasi-first-order kinetic model. The test results of recycling performance showed that Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membrane had good reusability, which made it had practical application prospects.

Key words: electrospinning; composite fiber membrane; polyvinylidene fluoride; photocatalytic; reusability

水是人类生存和发展的基础, 是无可替代的自然资源。随着我国经济的飞速发展, 越来越多饮用水源遭到污染。膜处理技术由于对环境影响小、能

耗低、处理效果优异等特点, 成为解决水资源危机的优选技术^[1-2]。在众多的成膜材料中, 聚偏氟乙烯(PVDF)机械强度高, 物理化学稳定性好, 被广泛应

[基金项目] 陕西省重点研发计划项目(2021-NY188)

用于水处理领域^[3-4]。但是PVDF膜的表面自由能较低且疏水性强,在实际水处理过程中会面临膜污染问题^[5-6]。因此开发亲水性好、抗污染性优的PVDF改性膜成为了水处理领域最受关注的课题之一^[7-9]。研究发现,在用于膜改性的众多材料中,具有光催化性能的材料与制膜体系结合后可改变膜的微观结构和化学性质,带来更好的抗污染效果和光催化性能^[10-13]。

二氧化钛(TiO₂)凭借无毒、性质稳定、价格低廉等优点,已成为最具潜力的半导体光催化材料。将TiO₂作为PVDF膜的改性材料用于水处理的研究受到了广泛的关注^[14-19]。将TiO₂作为光催化材料固定在载体PVDF膜上,在解决TiO₂作为粉体使用时因易团聚失活且回收困难问题的同时,TiO₂较强的活性也有助于提高PVDF膜的热学和力学性能,同时TiO₂含氧官能团能提高膜的亲水性,其优良的光催化能力也可以增强膜的抗污染性能和重复利用性能,使膜具有一定的自清洁能力^[14-15]。但是单纯地混入TiO₂纳米粒子会造成粒子团聚以及与PVDF之间相容差等问题,导致膜的水通量较小^[16]。研究发现可以在向PVDF中混入TiO₂纳米粒子的同时引入其他材料,发挥TiO₂与其他材料间的协同作用,达到更好的改性效果^[17-19],亦或可以对TiO₂进行改性,提高其在膜基质中的分散性。此外汤晓蕾等^[20-21]发现一些改性材料可以减小TiO₂的带隙,增强其对可见光的响应能力,同时抑制光生电子-空穴复合速率,提高TiO₂的光催化效率。

基于以上,本研究采用静电纺丝结合溶胶法制备Ag/TiO₂/PVDF复合纤维膜,对复合纤维膜进行相关性能表征和分析,并通过光催化降解亚甲基蓝(MB)溶液的效果来评价其光催化降解性能,以期开发一种用于印染废水处理的新型光催化膜提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料:聚偏氟乙烯(PVDF),FR904;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯;钛酸丁酯,分析纯;丙酮,分析纯;硝酸银溶液,0.1 mol/L;纯水由实验室自制。

实验仪器:SHY-100型水浴恒温摇床、V-1200可见光分光光度计、Hitachi-s-470型场发射扫描电镜、HK-202A型微电脑抗张强度测定仪、DZF-620

型恒温鼓风干燥箱、自组装静电纺丝机。

1.2 实验方法

1.2.1 Ag掺杂TiO₂溶胶的制备

采用溶胶凝胶法制备Ag掺杂TiO₂溶胶。将15 mL钛酸丁酯加入到30 mL的无水乙醇中,于35℃下搅拌30 min,得到溶液A;向10 mL去离子水中依次加入40 mL乙醇、适量冰醋酸、适量硝酸银溶液 $[n(\text{TiO}_2):n(\text{Ag}^+)=60:1]$,剧烈搅拌30 min,得到溶液B;将B溶液缓慢加入到A溶液中,在35℃恒温条件下搅拌4 h得到Ag掺杂的TiO₂溶胶。

1.2.2 纺丝液的制备

分别取适量干燥后的PVDF粉末投入质量比为3:2的DMF和丙酮的混合液中,在80℃水浴条件下机械搅拌8 h溶解成PVDF质量分数为10%的均相溶液。将1.2.1节制备的Ag掺杂的TiO₂溶胶加入到所配制的均相溶液中,磁力搅拌4 h,得到Ag/TiO₂与PVDF质量比分别为1:100、2:100、3:100、4:100、5:100的纺丝液。

1.2.3 静电纺丝过程

将上述制备的纺丝液加入到10 mL的注射器内,将注射器固定在微量注射泵上,注射泵的针头与高压电源的正极相连,负极连接接收滚筒。控制电纺电压为10 kV,接受滚筒到针头的距离为15 cm,纺丝液流速为1.0 mL/h进行电纺膜的制备。电纺完成后将制备出的Ag/TiO₂/PVDF电纺膜放入盛有去离子水的烧杯中,40℃水浴加热3 h后取出,得到一系列纳米纤维膜,膜中Ag/TiO₂与PVDF质量比分别为1:100、2:100、3:100、4:100、5:100,编号从A1到A5。按照上述方法在不添加Ag/TiO₂条件下制备纯PVDF膜,记作M0。

1.2.4 膜材料的表征

采用场发射扫描电镜(SEM)观察膜的微观结构;采用Spotlight 400傅里叶红外光谱仪对膜的结构进行表征;利用干湿重法、过滤测试法分别测定膜的孔隙率与平均孔径;采用微电脑抗张强度测定仪(HK-202A)测定膜的抗拉强度与伸长率。

1.2.5 光催化性能测试

剪取大小为4 cm×4 cm的Ag/TiO₂/PVDF复合纤维膜放入100 mL质量浓度为10 mg/L的MB溶液中,在氙气灯的照射下,每隔15 min用可见光分光光度计测试溶液的吸光度,计算MB浓度以表征复合纤维膜的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 场发射扫描电镜(SEM)分析

对不同 Ag/TiO_2 含量的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜进行 SEM 表征, 结果见图 1; 利用 Image Pro Plus 软件统计得到膜纤维直径, 结果见图 2。

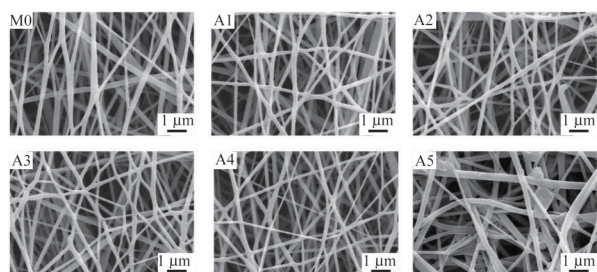


图 1 不同 Ag/TiO_2 含量的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜的 SEM

Fig. 1 SEM of $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ composite fiber membranes with different Ag/TiO_2 content

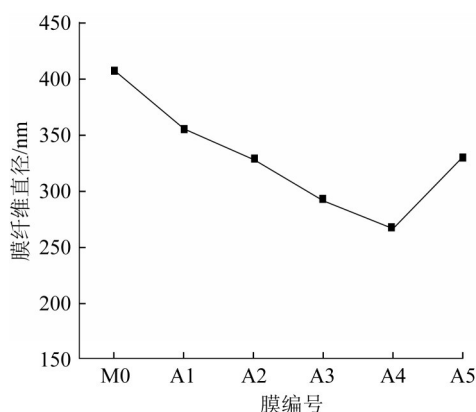


图 2 不同 Ag/TiO_2 含量的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜的纤维直径

Fig. 2 Fiber diameter of $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ composite fiber membranes with different Ag/TiO_2 content

由图 1 可以看出, 各 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜的纤维表面均比较平滑, 并没有出现 Ag/TiO_2 颗粒, 这是因为通过溶胶凝胶法制备出的 Ag/TiO_2 颗粒特别小, 可均匀地分散在聚合物溶液中。由图 2 可以得知, 随着膜中 Ag/TiO_2 与 PVDF 质量比由 1:100 增加至 4:100, 膜纤维直径逐渐减小, 这是因为溶胶态的 Ag/TiO_2 在成膜固化的过程中会有进一步的水解缩聚现象, 减小了膜纤维的直径; 之后继续增大 Ag/TiO_2 含量至 Ag/TiO_2 与 PVDF 质量比为 5:100, 膜纤维直径增加, 由其 SEM 图像可以看出 Ag/TiO_2 含量过高膜纤维出现了粗细不均甚至聚块、聚片的现象, 可知 Ag/TiO_2 含量过高会影响纺丝效果, 使膜纤维直径变大, 进而影响纺丝膜的性能。综上所述, 当 Ag/TiO_2 与 PVDF 质量比为 4:100 时, 电纺

纤维膜的成膜效果最好。

2.2 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

对不含 Ag/TiO_2 的膜 M0 和含有一定量 Ag/TiO_2 的膜 A4 进行红外光谱表征, 结果见图 3。

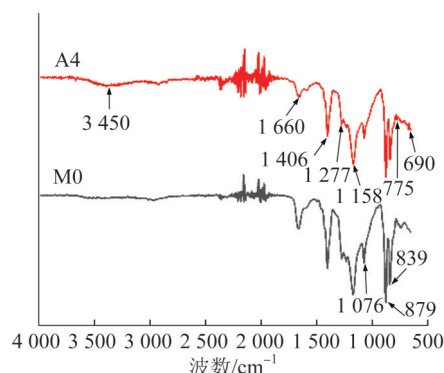


图 3 基膜 M0 和改性膜 A4 红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of base membrane M0 and modified membrane A4

由图 3 可知, M0 与 A4 均在 1660 cm^{-1} 处存在 $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰, 1406 cm^{-1} 处存在 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰, 且在 879 、 1076 、 1158 cm^{-1} 处存在 α 晶型 PVDF 的特征峰, 在 839 、 1277 cm^{-1} 处存在 β 晶型 PVDF 的特征峰。与膜 M0 相比, A4 膜在 775 、 690 cm^{-1} 附近出现了 TiO_2 的特征峰, 且在 1660 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 键特征吸收峰有所加强。

图 4 所示为改性膜 A4 的 EDS 谱图。

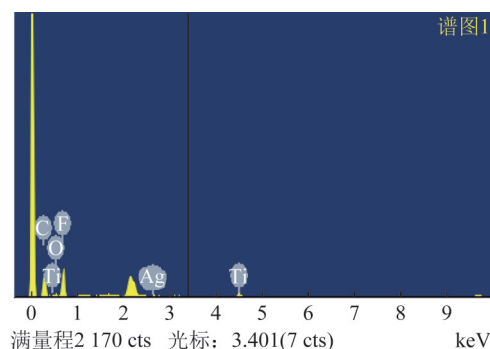


图 4 改性膜 A4 的 EDS 全谱

Fig. 4 EDS full spectrum of modified membrane A4

如图 4 所示, 复合纤维膜 A4 中有 Ag 的存在。此外, 从图 3 上可以看到, 在 3450 cm^{-1} 附近出现较宽的 $-\text{OH}$ 伸缩特征峰, 说明 Ag/TiO_2 的加入增加了 PVDF 膜的亲水性。

2.3 膜孔隙率和平均孔径分析

对各组膜孔隙率及平均孔径进行分析, 结果见图 5。

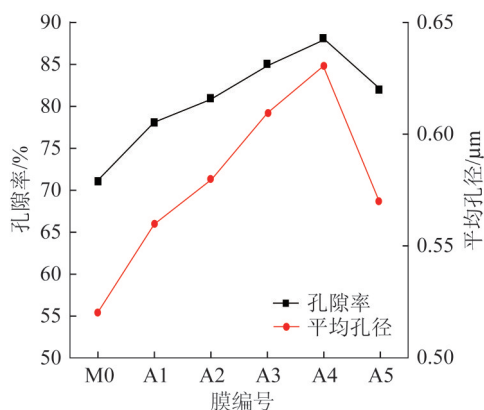


图5 膜孔隙率及平均孔径

Fig. 5 The porosity and average pore size of the membranes

由图5可知,Ag/TiO₂/PVDF电纺膜的膜孔径和孔隙率均优于原PVDF电纺膜,随着膜中Ag/TiO₂含量的提高,膜的平均孔径和孔隙率均呈现先升后降的趋势,Ag/TiO₂与PVDF质量比为4:100的膜拥有较大的平均孔径(0.63 μm)和更高的孔隙率(88.65%),继续增大Ag/TiO₂含量至Ag/TiO₂与PVDF质量比为5:100,平均孔径和孔隙率略微下降。以上现象原因归结为:(1)在纺丝液中加入Ag掺杂TiO₂溶胶后,Ag/TiO₂分散穿插在聚合物溶液中,降低了聚合物的含量,使其聚集态结构发生了变化。在电纺的过程中,Ag/TiO₂溶胶无机相与PVDF有机相之间产生了过渡的相界面,在纺丝液电纺固化时,有机相和无机相之间产生了孔隙,增加了膜的孔隙率;(2)溶胶态的Ag/TiO₂水解缩聚减小了膜纤维的直径,使膜的孔隙率和孔径均增大,因此Ag/TiO₂在其中还起到了制孔剂的作用;(3)过多的Ag/TiO₂溶胶会造成纺丝液浓度过大,影响成膜效果,发生膜纤维分布沉积不均的情况,导致膜孔隙率降低。

2.4 膜力学性能分析

对各组膜的抗拉强度和伸长率进行测定,结果见表1。

表1 膜的抗拉强度及伸长率

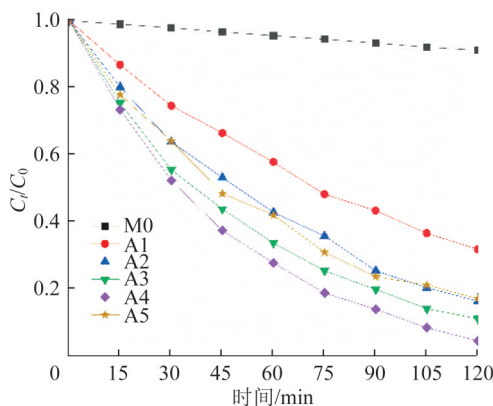
膜编号	M0	A1	A2	A3	A4	A5
抗拉强度/MPa	4.72	7.36	8.05	8.83	6.77	3.94
伸长率/%	67.40	78.67	84.16	89.25	75.33	61.55

由表1可知,随着膜中Ag/TiO₂与PVDF质量比由1:100增加至3:100,电纺膜的抗拉强度和伸长率均有提高。这是因为加入Ag/TiO₂后,膜纤维的直径有所减小,即增加了复合纤维的比表面积,纤维之间

的接触面积更大;此外在电纺过程中逐渐成形的Ag/TiO₂纳米粒子与PVDF分子链相互缠结形成网状结构,在纤维膜受到外力的情况下该网状结构能够更好地吸收能量和传递形变,从而提高膜的力学性能。但是当Ag/TiO₂与PVDF质量比继续增大,又会破坏纤维基体结构的均一性和连续性,从而使膜的力学性能有所降低。综上所述,当Ag/TiO₂与PVDF质量比为1:300时,膜的力学性能最佳,其抗拉强度为8.83 MPa,是纯PVDF膜的1.9倍,伸长率为89.25%,是纯PVDF膜的1.3倍。

2.5 改性膜光催化性能分析

为了减小由于复合纤维膜自身吸附作用对光催化降解实验造成的影响,首先将各待测膜样品放在新配制的10 mg/L的MB溶液中进行黑暗处理5 h,待各待测膜达到吸附-脱附平衡后取出在氙气灯下进行光催化降解实验。Ag/TiO₂/PVDF纳米纤维膜降解亚甲基蓝的结果见图6。

图6 Ag/TiO₂/PVDF复合纤维膜对MB的光催化降解曲线Fig. 6 Photocatalytic degradation curves of MB by Ag/TiO₂/PVDF composite fiber membranes

从图6可以看出,未添加Ag/TiO₂的PVDF原膜存在下,MB分子在光照条件下可被慢速降解,导致M0的光催化降解曲线随反应时间延长有所下降。当加入Ag/TiO₂后,纤维膜对MB的光催化降解速率显著提高,主要是因为:(1)光照条件下,在TiO₂价带和导带中形成的光生空穴和光生电子与有机染料MB发生了氧化还原反应;(2)掺杂的Ag能够拓宽TiO₂的光响应范围,提高了膜对光的利用率,同时Ag能够捕获TiO₂导带中的光生电子,降低了光生电子-空穴复合速率,提高了二氧化钛的光催化活性,从而提高了膜的光催化降解能力。随着Ag/TiO₂添加量继续提高,降解曲线变得越来越陡,即膜对MB

的降解速率逐渐加快,这是因为随着 Ag/TiO_2 含量的增加,纤维膜上负载了更多的 Ag/TiO_2 ,使膜光催化效率提高,此外随着 Ag/TiO_2 含量的增加,膜纤维的直径变小,有更多光照进入膜中,进而光催化效率也就越高,至膜中 Ag/TiO_2 与 PVDF 质量比为 4:100 时,体系对 MB 的降解速率达到最大。此后, Ag/TiO_2 添加量继续增加,体系对 MB 的降解速率下降,这是因为过高的 Ag/TiO_2 含量会造成纺丝液黏度过大,膜纤维沉积不均匀,纤维直径分布大小不一,甚至出现片状液滴,从而影响膜的光催化性能。

为了更好地评价不同 Ag/TiO_2 添加量的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 纳米纤维膜的光催化性能,利用准一级动力学方程 $\ln(C_t/C_0)=-kt$ 对不同膜光催化降解 MB 的数据进行拟合,拟合结果见图 7 及表 2。

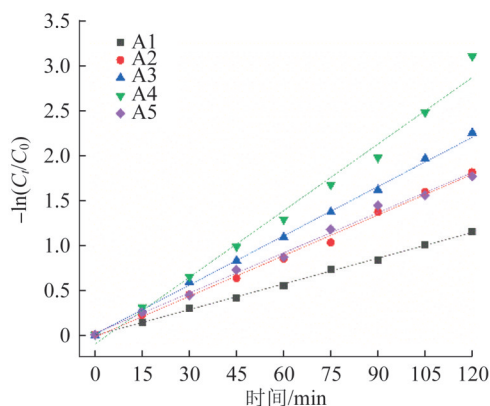


图7 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜光催化降解 MB 的准一级动力学拟合曲线

Fig. 7 Quasi-first-order kinetic fitting curves of photocatalytic degradation of MB by $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ composite fiber membrane

表2 准一级动力学表观速率常数和线性回归系数

Tab 2 Apparent rate constants and linear regression coefficients of quasi-first-order kinetics

膜编号	A1	A2	A3	A4	A5
k/min^{-1}	0.009 6	0.015 1	0.018 3	0.024 7	0.014 9
R^2	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99

由相关系数 R^2 可以看出几种膜对 MB 溶液的降解过程均满足一级反应动力学规律。由不同膜的 k 值可以看出膜降解 MB 的速率从高到低排序为 $\text{A4} > \text{A3} > \text{A2} > \text{A5} > \text{A1}$, 即起初随着膜中 Ag/TiO_2 含量的提高, 电纺膜的光催化性能也越来越好, 至 Ag/TiO_2 与 PVDF 质量比为 4:100 时, 因电纺膜的成膜效果最好, 膜具有最小的纤维直径, 因此会有更多光照进入膜中, 致使电纺膜的光催化性能达到最优, 之后当膜中

Ag/TiO_2 含量进一步提升时, 因膜纤维沉积不均匀, 纤维直径分布大小不一, 因此膜的光催化效率降低。

复合纤维膜的循环利用性能是影响其实用性的重要因素之一。对 A4 复合纤维膜进行循环利用性能测试, 结果见图 8。

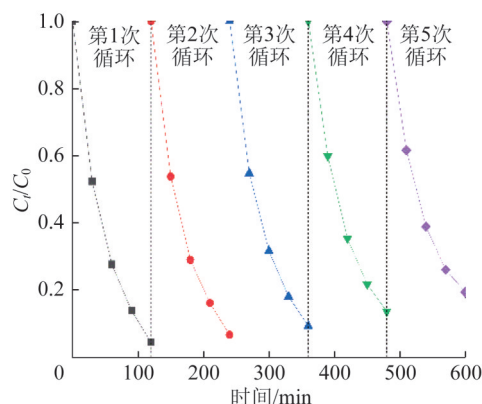


图8 膜 A4 的循环使用光催化降解曲线

Fig. 8 Cyclic photocatalytic degradation curves for membrane A4

由图 8 可知, 随循环测试次数增加, 复合纤维膜 A4 的光催化降解能力有些许下降。首次测试效果最好, 对 MB 溶液的光催化降解率达到了 95.51%, 在进行到第 5 次循环时, 对 MB 溶液光催化降解仍能达到 80.56%, 证明该复合纤维膜有较好的稳定性和实用性。

3 结论

(1) 由静电纺丝结合溶胶法制备得到 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜。研究表明, 膜表面比较光滑, 在膜纤维表面没有纳米颗粒聚集的现象, 说明 Ag/TiO_2 能够很好地分散在膜基质中, 并且溶胶态的 Ag/TiO_2 因水解缩聚减小了膜纤维的直径, 使得膜具有更高的孔隙率和平均孔径, 提高了纤维膜的综合性能。

(2) 适量 Ag/TiO_2 的添加可以增强复合纤维膜的力学性能, 实验条件下, 当 Ag/TiO_2 与 PVDF 的质量比为 3:100 时, 膜的力学性能最好, 抗拉强度为 8.83 MPa, 伸长率为 89.25%, 相对于纯 PVDF 膜分别提高了 0.9 倍和 0.3 倍。

(3) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜在可见光下具有良好的光催化降解能力, 且在一定范围内随着 Ag/TiO_2 含量增加复合纤维膜的光催化降解能力也逐渐增强。 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 复合纤维膜对亚甲基蓝的光催化降解过程符合一级反应动力学规律, 且循环测试结果表明复合纤维膜具有较好的稳定性和实用性。

参考文献

- [1] OBOTEY EZUGBE E, RATHILAL S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review[J]. *Membranes*, 2020, 10(5): 89.
- [2] XU Ting, LI Yong, ZHU Yijia, et al. Assessing performance of pollutant removal from municipal wastewater by physical and chemical methods based on membranes[J]. *Huan Jing Ke Xue*, 2019, 40(3): 1353-1359.
- [3] 田野, 金韶华, 金宇涛, 等. 大通量PVDF超滤膜在饮用水净化中的应用研究[J]. *水处理技术*, 2022, 48(2): 129-133.
TIAN Ye, JIN Shaohua, JIN Yutao, et al. Application of high flux PVDF ultrafiltration membrane in drinking water purification[J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(2): 129-133.
- [4] OTITOJU T A, AHMAD A L, OOIB S. Polyvinylidene fluoride(PVDF) membrane for oil rejection from oily wastewater: A performance review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 14: 41-59.
- [5] 夏宇, 郭永福, 李焱, 等. 聚偏氟乙烯膜亲水改性研究进展[J]. *工业水处理*, 2016, 36(10): 1-5.
XIA Yu, GUO Yongfu, LI Yan, et al. Progress in the research on hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride membrane[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(10): 1-5.
- [6] TUMMONS E, HAN Qi, TANUDJAJA H J, et al. Membrane fouling by emulsified oil: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 116919.
- [7] ZHOU Qing, XU Si, ZHU Chenxuan, et al. Towards high-performance hybrid hydrophilic membranes: Chemical anchoring of hydroxyl-rich nanoparticles on PVDF membranes via a silane coupling agent[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(19): 11737-11748.
- [8] FAN Kai, SU Jiang, ZENG Zihang, et al. Anti-fouling and protein separation of PVDF-g-PMAA/MnO₂ filtration membrane with *in situ* grown MnO₂ nanorods[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131756.
- [9] 房平, 王琪, 张壮, 等. 离子液体/聚偏氟乙烯共混膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(12): 52-56.
FANG Ping, WANG Qi, ZHANG Zhuang, et al. Preparation and property of ILs/PVDF blend membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(12): 52-56.
- [10] CHEN Jiazhi, MENG Xiaorong, TIAN Yurui, et al. Fabrication of a superhydrophilic PVDF-g-PAA@FeOOH ultrafiltration membrane with visible light photo-Fenton self-cleaning performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118587.
- [11] BYRNE C, SUBRAMANIAN G, PILLAI S C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(3): 3531-3555.
- [12] CHEN Zhen, CHEN Guie, XIE Huanyin, et al. Photocatalytic anti-fouling properties of novel PVDF membranes improved by incorporation of SnO₂-GO nanocomposite for water treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118184.
- [13] MASHENTSEVA A A, BARSBAY M, AIMANOVA N A, et al. Application of silver-loaded composite track-etched membranes for photocatalytic decomposition of methylene blue under visible light[J]. *Membranes*, 2021, 11(1): 60.
- [14] DENG Wei, FAN Tianzhu, LI Ying. In situ biomineralization-constructed superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF-TiO₂ membranes for superior antifouling separation of oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 622: 119030.
- [15] 张瑛洁, 王春霞, 张丽, 等. TiO₂/Fe³⁺催化膜催化H₂O₂降解水中孔雀石绿[J]. *工业水处理*, 2014, 34(5): 50-53.
ZHANG Yingjie, WANG Chunxia, ZHANG Li, et al. Degradation of malachite green solution catalyzed by TiO₂/Fe³⁺ in the presence of H₂O₂[J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(5): 50-53.
- [16] ZHANG Jie, WANG Zhiwei, WANG Qiaoying, et al. Comparison of antifouling behaviours of modified PVDF membranes by TiO₂ sols with different nanoparticle size: Implications of casting solution stability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 378-386.
- [17] LUO Hongyu, YAN Ming, WU Yilin, et al. Facile synthesis of PVDF photocatalytic membrane based on NCQDs/BiOBr/TiO₂ heterojunction for effective removal of tetracycline[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 265: 114996.
- [18] SAKARKAR S, MUTHUKUMARAN S, JEGATHEESAN V. Tailoring the effects of titanium dioxide(TiO₂) and polyvinyl alcohol(PVA) in the separation and antifouling performance of thin-film composite polyvinylidene fluoride(PVDF) membrane[J]. *Membranes*, 2021, 11(4): 241.
- [19] ZENG Guangyong, HE Yi, YU Zongxue, et al. Preparation and characterization of a novel PVDF ultrafiltration membrane by blending with TiO₂-HNTs nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 624-632.
- [20] 汤晓蕾, 董延茂, 袁妍, 等. 染料敏化TiO₂光催化剂的研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 8-13.
TANG Xiaolei, DONG Yanmao, YUAN Yan, et al. Research development of dye-sensitized technology on TiO₂ photocatalyst[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(10): 8-13.
- [21] YANG Chunyan, WANG Peng, LI Jianing, et al. Photocatalytic PVDF ultrafiltration membrane blended with visible-light responsive Fe(II)-TiO₂ catalyst: Degradation kinetics, catalytic performance and reusability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129340.

[作者简介] 房平(1975—), 博士, 副教授。E-mail: 469493@qq.com。

通讯作者: 宋朝阳, 硕士。E-mail: 1178797215@qq.com。

[收稿日期] 2023-01-08(修改稿)