

## 羟基氧化铁复合膜的制备及光芬顿辅助自清洁性能

于筱萱<sup>1</sup>, 张伟<sup>1</sup>, 胡柏松<sup>1</sup>, 张旭<sup>1</sup>, 邓会宁<sup>1,2</sup>

(1.河北工业大学 化工学院, 天津 300130; 2.海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心, 天津 300130)

**摘要:**通过扫描电镜表征可知,文中成功制备了具有海胆形结构的FeOOH-SiO<sub>2</sub>复合微球和梭形的FeOOH微粒。以聚醚砜(PES)超滤膜为基膜、表面共沉积聚多巴胺(PDA)和聚乙烯亚胺(PEI)作为分离活性层,并利用其黏合作用将制备的粒子固定在膜表面,获得了一种新型复合膜。研究了复合膜的印染废水分离处理性能,并对比了不同形貌的粒子对复合膜的抗污染和自清洁能力。研究发现,复合膜具有高水通量的同时,对甲基蓝(MB)和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的截留率分别达到95%和3%左右,因此对染料/盐具有较好的分离性能。引入粒子作为光催化层,赋予了复合膜良好的抗污染能力和光芬顿自清洁性能。更重要的是,与梭形FeOOH粒子复合膜相比,海胆形FeOOH-SiO<sub>2</sub>微球复合膜由于FeOOH-SiO<sub>2</sub>微球本身独特的三维结构,以及与膜的活性分离层之间微小的接触面积,保持了复合膜在清洁过程中更好的分离稳定性,经过4个周期的光芬顿自清洁过程,通量恢复率一直稳定在98%左右。

**关键词:**抗污染;聚多巴胺;三维结构;光芬顿自清洁;稳定性

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

目前,由于气候变化、人口增长、城市化、环境污染等因素,水资源短缺和水环境污染已经成为威胁人类社会可持续发展的世界性问题之一<sup>[1]</sup>。特别是纺织印染工业,其排放的污水中通常含有有机污染物、重金属和难降解染料,会对水环境造成不可逆转的破坏,加剧了本已紧张的水资源供应。纳滤膜作为水处理领域的一项强大技术,已被广泛应用。然而,一般的膜分离技术只是对污染物进行浓缩,并不会降解污染物。随着膜过滤过程的不断运行,会伴随膜污染问题的加剧,造成膜表面微观结构的改变,并严重影响膜的分离性能<sup>[2-4]</sup>。

迄今为止,对于水体中顽固污染物的降解,高级氧化法(AOPs)中的光催化是最有效的途径之一。若将光催化和膜分离过程相结合,可实现净化水的同时利用光催化作用实现污染物的降解,减轻膜污染问题<sup>[5]</sup>。在过去的10年中,75%与光催化有关的复合膜都使用了二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)作为催化剂<sup>[6,7]</sup>。TiO<sub>2</sub>光催化作用的波长是400 nm以下的紫外线(UV),这对太阳光的整体利用是非常有限的。半

导体材料FeOOH在光芬顿催化氧化过程可以产生大量羟基自由基,能高效地降解水中的有机污染物,且其最大激发波长一般在560 nm左右,对自然光有很高的利用率<sup>[8,9]</sup>。 $\beta$ -FeOOH作为FeOOH中较为稳定的晶体类型,除了具有优异的多相光芬顿催化活性之外,还具有表面化学、形貌和结构可调,合成工艺条件温和,成本较低等应用优势<sup>[9,10]</sup>。

近年来,三维(3D)结构光催化材料由于具有更高的表面积和活性位点,表现出更强的光催化活性和稳定性,引起了越来越多研究者的关注。Rabani等<sup>[11]</sup>制备了具有介孔性质的 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>三维花状结构的光催化剂,在可见光照射下可以产生更多的活性位点,显著提高了光降解性能,并且其稳定性达到85%以上。Kang等<sup>[12]</sup>制备出具有三维结构的 $\alpha$ -FeOOH微纳米球形颗粒,与针铁矿纳米棒相比,除了对有机污染物具有更高的光催化活性外,还具有更好的可重复使用性能。因此,在具有光催化效应的复合膜领域中,探究光催化材料结构对复合膜性能的影响也具有重要应用价值。

本文制备了一种由 $\beta$ -FeOOH纳米棒拼接和SiO<sub>2</sub>填充空隙处共同组装而成的具有3D结构的海胆形FeOOH-SiO<sub>2</sub>复合微球。将其与制备的梭形的 $\beta$ -FeOOH微粒分别负载在以聚多巴胺(PDA)和聚乙烯亚胺(PEI)共沉积层作为黏附中间层的聚醚砜(PES)超滤膜上,构造了具有自清洁性能的2种不同构型的FeOOH复合膜用于印染废水的处理。研究了2种复合膜的基本特性和分离性能,并在可见光条件下,分析比较了不同构型的FeOOH粒子在复合膜的光芬顿催化抗污染和自清洁过程中的差异。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

聚醚砜(PES)超滤膜:UE050,截留分子量 $5 \times 10^4$ ,美国Sepro公司;多巴胺(DA)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、聚乙烯亚胺(PEI)、正硅酸乙酯(TEOS, 40%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>)、尿素(Urea):天津市科密欧化学试剂有限公司;无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、甲基蓝(MB, 相对分子质量799.8)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%):天津市风船化学试剂科技有限公司;无水乙醇(EtOH)、浓盐酸(HCl)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):天津市登封化学试剂厂;苯乙烯(St):98%,天津市科锐思精细化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP):上海笛柏生物科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):天津恒山化工有限公司。

### 1.2 2种FeOOH粒子的制备

FeOOH-SiO<sub>2</sub>微球的合成采用笔者前期报道的方法<sup>[13]</sup>,制备流程如图1所示。首先将乳液聚合法得到的聚苯乙烯(PS)微球加入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中将其磺化。之后,在磺化后的磺酸基聚苯乙烯(PS-SO<sub>3</sub>H)微球表面长上FeOOH,得到羟基氧化铁聚苯乙烯(PS-FeOOH)。将PS-FeOOH微球加入EtOH和TEOS的混合溶液中进行反应,得到PS-FeOOH-SiO<sub>2</sub>复合材料。最后用DMF对PS微球进行刻蚀,最终得到3D海胆状FeOOH-SiO<sub>2</sub>微球。

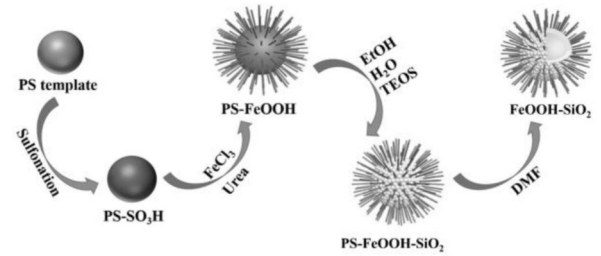


Fig.1 Schematic illustration of the preparation of urchin-shaped FeOOH-SiO<sub>2</sub> microspheres

使用强制水解法制备梭形FeOOH微粒。取100 mL 2 mol/L的FeCl<sub>3</sub>和0.07 mol/L的尿素于烧杯中,在80 °C恒温水浴锅中加热反应30 min后,冷却至室温。将所得产物离心分离、洗涤、干燥后备用。

### 1.3 复合膜的制备

将PES超滤膜在去离子水中浸泡清洗备用;配制50 mmol/L的Tris缓冲溶液,调节pH为8.5,按照 $m(\text{DA}):m(\text{PEI})=1:1$ 的质量比,制得2 g/L的PDA-PEI溶液,溶液现用现配。然后分别称取一定质量的以上2种粒子加入去离子水中,并超声分散。将处理后的超滤膜固定于Fig.2所示的装置中进行单面改性,首先加入PDA-PEI溶液,25 °C恒温振荡4 h,以增强粒子与膜之间的相互作用。然后将粒子分散液倒入,静置沉淀12 h后,分别得到海胆形FeOOH-SiO<sub>2</sub>微球复合膜(M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>)和梭形FeOOH微粒复合膜(M-FeOOH)。

### 1.4 测试与表征

1.4.1 形貌表征:采用扫描电子显微镜(SEM, PEG 450型,美国FEI公司)表征样品表面及断面形貌,加速电压为20 kV。

1.4.2 XRD分析:采用X射线衍射仪(XRD, D8 Discover型,德国布鲁克AXS有限公司)以0.02°(2 $\theta$ )的步长测试样品的晶型结构。电压和电流值分别为40 kV和40 mA。

1.4.3 FT-IR分析:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70型,德国BRUKER公司)对样品表面的化学结构组成进行定性分析。测试范围为

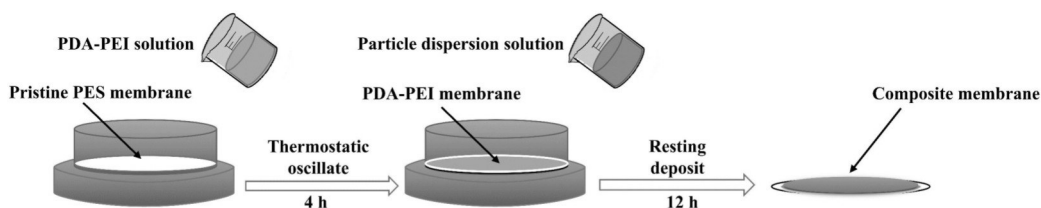


Fig.2 Schematic diagram of the fabrication process of composite membranes

400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为0.4  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.4.4 Zeta 电位测试:**采用固体表面 Zeta 电位分析仪(SurPASS 型, Anton Paar 公司)测试膜表面的带电性能。

**1.4.5 接触角测试:**采用全自动接触角测量仪(DSA100 型, 德国 KrAss 公司)测量膜表面的静态水接触角。

**1.4.6 膜的光芬顿催化活性测试:**选择 MB 为模拟污染物, 在酸性环境( $\text{pH}=3$ )下进行光芬顿催化降解。将 100 mL 10 mg/L 的 MB 溶液和 3 mL 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液倒入装有膜的表面皿中, 液面盖过膜表面。先避光静置 30 min 完成暗吸附, 使膜表面的 FeOOH 光催化剂达到吸附-脱附平衡。随后打开可见光灯进行光芬顿催化降解, 每隔 30 min 进行取样, 通过紫外可见分光光度计(TU1810 型, 北京普析通用仪器有限公司)在波长 600 nm 处测试样品的吸光度, 利用式(1)计算降解率

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

式中:  $\eta$ ——MB 溶液的降解率;  $A_t$  和  $A_0$ ——分别为光催化降解反应在  $t$  时刻和初始时刻的 MB 溶液吸光度。

**1.4.7 膜的分离性能测试:**采用压力搅拌膜池(HP4750 型, 美国 Sterlitech 公司)在室温对膜的纯水通量和截留率进行测试。制备好的膜先在 0.5 MPa 压力预压 1 h, 然后在 0.2 MPa 的压力下测试其水通量。纯水通量由式(2)计算得出

$$J = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad (2)$$

式中:  $J$ ——纯水通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (LMH);  $\Delta V$ ——透过水的体积, L;  $A$ ——膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta t$ ——运行时间, h。

分别将 1 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液和 10 mg/L 的

MB 溶液作为进料溶液, 测试膜的截留率。用电导率仪(DDS307 型, 上海仪电科学股份有限公司)测定盐溶液的浓度, 用紫外可见分光光度计测试 MB 溶液的浓度。通过式(3)计算截留率

$$R = (1 - C_p/C_f) \quad (3)$$

式中:  $R$ ——膜的截留率;  $C_p$  和  $C_f$ ——分别为透过侧和原料侧浓度, mol/L。

**1.4.8 膜的抗污染及自清洁性能测试:**将截留过滤 MB 后被污染的膜从压力搅拌膜池中取出, 进行膜清洁过程。光芬顿自清洁与光芬顿催化活性实验操作相似。将被污染后的膜放入 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中, 光照 1 h, 进行光芬顿反应。与此同时, 另外设置对照组, 将膜进行单纯的水清洁。即在无光的条件下, 将 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  换成去离子水, 方法相同。膜清洁完成之后, 再次放入搅拌膜池中测试水通量, 并截留过滤 MB, 至此为膜污染-清洁-再污染的过程。然后再次进行膜清洁, 重复以上步骤, 共循环 4 次。

进行循环实验并且采用通量恢复率(FRR)作为主要评价膜抗污染性能的指标, 可由式(4)计算得出

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \quad (4)$$

式中:  $J_{w2}$  和  $J_{w1}$ ——分别为膜清洁后的通量和初始通量, LMH。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒子的表征和分析

**2.1.1 粒子形貌:**如 Fig.3 所示, 制备的 FeOOH-SiO<sub>2</sub> 微球呈海胆状高表面微观结构, 平均直径约为 500 nm。微球由 FeOOH 纳米棒拼接而成, 拼接间隙由 SiO<sub>2</sub> 填充。利用水解法制备的 FeOOH 微粒呈梭形, 直径约为 30~40 nm、长度约为 220 nm。

**2.1.2 XRD 表征:**利用 XRD 对 2 种粒子的晶型进行

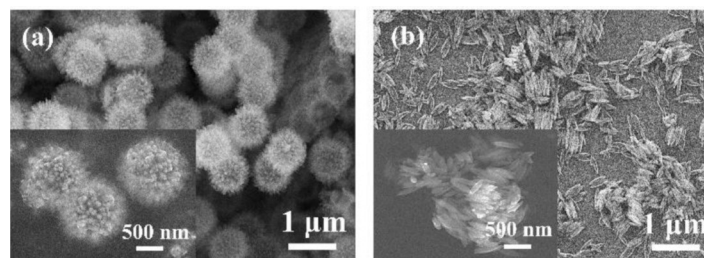


Fig.3 SEM images of (a) FeOOH-SiO<sub>2</sub> and (b) FeOOH particles

了表征,结果如 Fig.4 所示。通过与 $\beta$ -FeOOH 的 JCPDS 标准数据卡 75-1594 比较,2 种粒子在  $11.8^\circ$ ,  $16.8^\circ$ ,  $26.7^\circ$  及  $35.1^\circ$  等处均出现了 $\beta$ -FeOOH 的衍射峰,证明 2 种粒子均具有结晶性良好的四方相 $\beta$ -FeOOH 结构。

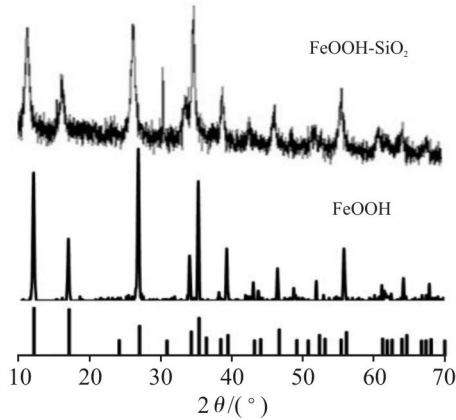


Fig.4 XRD patterns of the particles

**2.1.3 红外光谱图:**如 Fig.5 所示,在  $3368 \sim 3453 \text{ cm}^{-1}$  处由 O—H 伸缩振动引起的宽峰是 $\beta$ -FeOOH 表面的 O—H 的峰。此外,在  $862 \text{ cm}^{-1}$ ,  $682 \text{ cm}^{-1}$  和  $479 \text{ cm}^{-1}$  处同样出现了 $\beta$ -FeOOH 的特征吸收峰。同时,由于 FeOOH-SiO<sub>2</sub> 微球中含有 SiO<sub>2</sub>,  $3164 \text{ cm}^{-1}$  和  $1635 \text{ cm}^{-1}$  处的峰与 Si—OH 中的 O—H 拉伸键有关。在  $1094$

$\text{cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动引起的,还有  $1407 \text{ cm}^{-1}$  处 Si—O 不对称伸缩振动引起的吸收峰。上述结果表明,2 种粒子都已经成功制备,且其中的 FeOOH 晶型均为 $\beta$ -FeOOH。

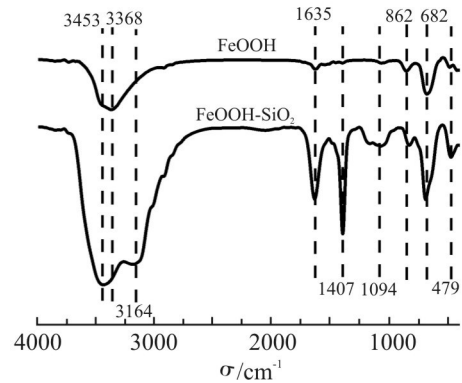


Fig.5 FT-IR spectra of the particles

## 2.2 复合膜的表征和分析

**2.2.1 复合膜的表面及断面 SEM 表征:** Fig.6 (a) 为 PDA-PEI 膜的表面 SEM 图。由 Fig.6 (b) 和 Fig.6 (c) 可知,2 种粒子均成功地负载到膜表面。梭形的 FeOOH 微粒成簇地平铺在膜表面,与膜表面有良好接触。而海胆形的 FeOOH-SiO<sub>2</sub> 微球则分散在膜表面,与膜之间只是单纯的点接触 (Fig.6 (d))。因此,与梭形的 FeOOH 微粒相比,FeOOH-SiO<sub>2</sub> 微球由于其

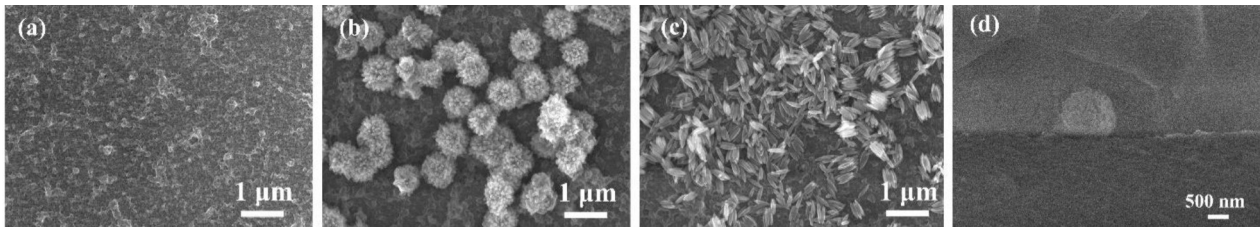


Fig.6 SEM images of the surface and cross-section of composite membranes

(a): surface of the PDA-PEI membrane; (b): surface of the M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>; (c): surface of the M-FeOOH; (d): cross section of M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>.

独特的 3D 构型,大大降低了与膜之间的接触面积。

**2.2.2 Zeta 电位:**如 Fig.7 所示,PDA-PEI 改性后膜的 Zeta 电位与 PES 基膜相比向正向迁移,这主要是由于 PEI 上的大量氨基具有较高密度的正电荷。在  $\text{pH} > 6$  的范围内, M-FeOOH 和 M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 的膜表面 Zeta 电位均较 PES 基膜有明显下降,这主要是与 FeOOH 表面带负电有关。同时, M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 因为含有带正电荷的 SiO<sub>2</sub> 被中和了一部分负电荷,所以比 M-FeOOH 的负电性略低一些。

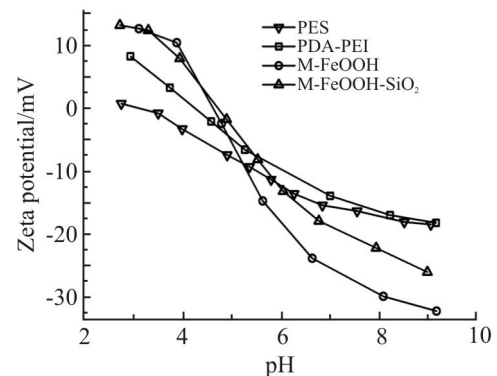


Fig.7 Zeta potential curves of different membranes

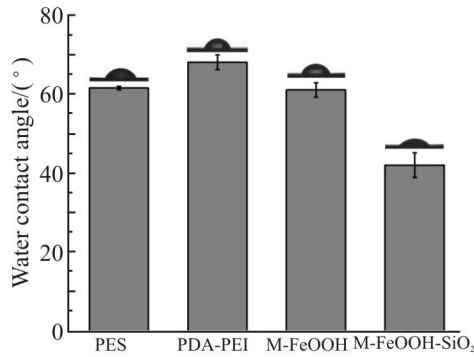


Fig. 8 Water contact angles of different membranes

**2.2.3 亲水性分析:**膜的水接触角 (Fig. 8) 表征了膜的亲水特性。PES 基膜的水接触角为  $61.4^\circ$ ，PDA-PEI 膜的水接触角增加到  $67.9^\circ$ ，其原因主要与 PDA-

PEI 在膜表面的共沉积改性有关。DA 聚合会产生大量的芳环结构<sup>[14]</sup>，接触角增大，膜的亲水性减弱。同时 DA 与 PEI 之间发生 Schiff base 反应<sup>[15]</sup>，生成物的羟基和氨基等亲水性基团减少，膜的亲水性略有下降。但是，加入 2 种粒子后，复合膜的水接触角均减小。原因是 FeOOH 所带的大量羟基增大了膜表面的亲水性。与 M-FeOOH 相比，M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 的亲水性更好。这是因为 FeOOH-SiO<sub>2</sub> 微球独特的构型，暴露出更多的亲水基团，从而使得 M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 的水接触角最低 ( $41.9^\circ$ )。

### 2.3 复合膜的光芬顿催化反应活性

Fig. 9 (a) 所示为可见光下，pH=3，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在时，复合膜对 MB 的降解效果。在 180 min 的测试时间

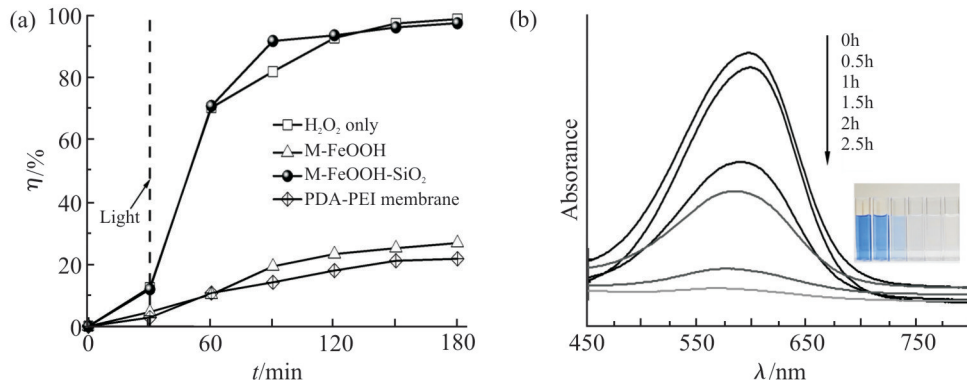


Fig. 9 (a) Degradation curves of MB under visible light; (b) UV-vis adsorption spectra of MB degradation by M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> at different time

内，没有复合膜时与存在 PDA-PEI 膜时，MB 的降解率均低于 30%。而相同实验条件下，2 种 FeOOH 粒子复合膜在光照 90 min 时 (即 Fig. 9 (a) 中 120 min 处) 对 MB 达到了 93% 左右的降解效率，表现出优异的光芬顿催化活性。M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 在光照 30 ~ 60 min 内的降解速度稍慢，这主要是由于 FeOOH-SiO<sub>2</sub> 微球中 SiO<sub>2</sub> 的存在增加了膜的吸附能力，使得复合膜对 MB 的降解略有延迟，但随后便能以很快的降解速率赶超 M-FeOOH，体现了具有高表面积、多活性位点的 3D 海胆状 FeOOH-SiO<sub>2</sub> 催化剂的优势。

M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 降解 MB 的紫外-可见吸附光谱变化如 Fig. 9 (b) 所示，时间与 Fig. 9 (a) 中一一对应。MB 溶液在 600 nm 处为芳香杂环体系吸收峰，2 h 时 600 nm 处的芳香环吸收峰几乎消失，表明 MB 分子的共轭色团结构被破坏，完全降解为有机/无机小分子或离子产物。

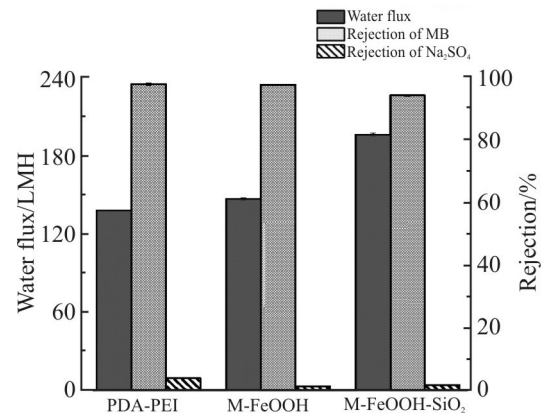


Fig. 10 Separation performance of composite membranes

### 2.4 复合膜的分离性能

制得的 PDA-PEI 膜，M-FeOOH 和 M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> 的截留率和纯水通量如 Fig. 10 所示。3 种膜对 MB 的截留率均达 95% 以上，对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留率均

低于5%，性能优于Wu等<sup>[6]</sup>制备的TiO<sub>2</sub>改性的共混膜的分离效果。上述优越的染料/盐分离性能主要归因于PDA-PEI活性层的分离效果。与PDA-PEI膜相比，2种粒子改性后的复合膜，水通量均有所增加，且M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>的水通量明显高于M-FeOOH。一方面是因为FeOOH-SiO<sub>2</sub>本身具有更好的亲水性；另一方面，FeOOH-SiO<sub>2</sub>上垂直于球面的针状凸起易进入膜表面的PDA-PEI分离活性层，其中SiO<sub>2</sub>本身具有丰富的孔道结构，还含有大量的硅羟基，为水通量的提高提供更优越的构型。

## 2.5 复合膜的抗污染和自清洁性能

复合膜对染料分子的高截留率及染料大分子的低扩散活性导致其在膜表面沉积，产生严重的浓差极化并形成膜污染层，引起膜处理能力的显著下降(Fig.11)。膜清洁对膜的通量恢复非常重要。分别对连续运行360 min后的3种复合膜进行60 min的光芬顿清洁。与PDA-PEI膜相比，经过光芬顿自清洁后，M-FeOOH和M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>的水通量得到

明显恢复，说明2种复合膜对膜表面的MB有很好的光芬顿自清洁能力。值得注意的是，M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>经过光芬顿自清洁过程后，水通量与原始水通量相似，而M-FeOOH的水通量高于膜的初始水通量，这说明自清洁过程中PDA-PEI活性分离层发生了损坏。

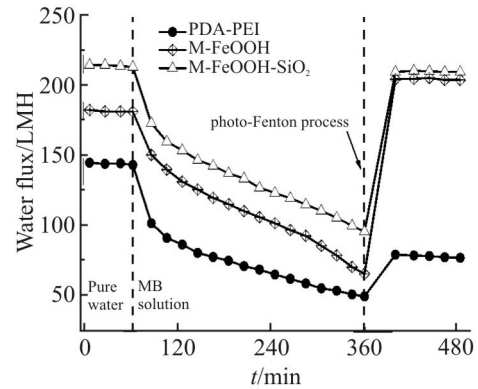


Fig.11 Time-dependent flux variation of composite membranes  
对M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>和M-FeOOH复合膜进行循

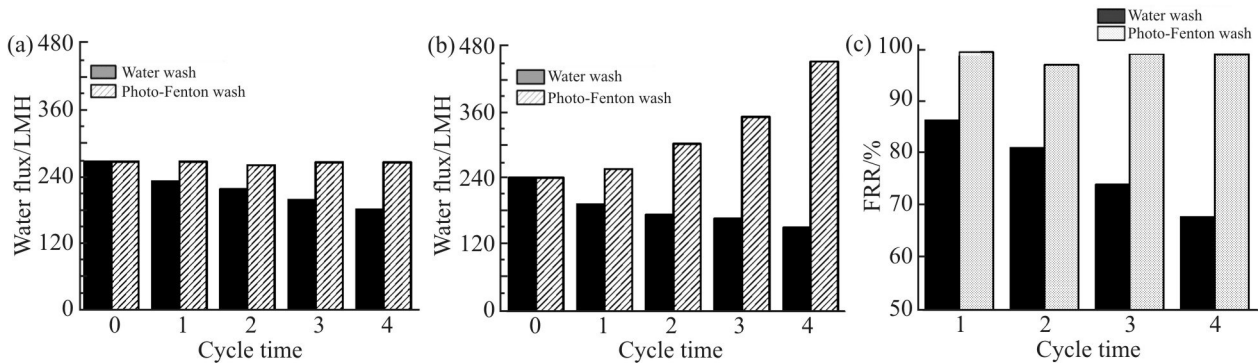


Fig.12 Cycle test under different cleaning methods: water flux of (a) M-FeOOH-SiO<sub>2</sub> and (b) M-FeOOH; (c) flux recovery ratios of M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>

环多次清洁。每次循环为膜运行使用300 min后进行60 min膜清洁。通过对比2种膜清洁方式发现，仅用水清洁并不能完全将膜表面的污染物去除，随着循环次数的增加，2种复合膜的水通量均呈现明显下降的趋势。而利用光芬顿清洁，经过4个周期的光芬顿自清洁过程后，M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>水通量可以与初始水通量相持平，通量恢复率一直稳定在98%左右(Fig.12 (c))，与同条件4个周期后水清洁的通量恢复率68%相比，光芬顿过程自清洁效果优势突出。M-FeOOH的水通量随着循环次数的增加而逐渐增大(Fig.12 (b))，2种复合膜的光芬顿清洁性能的差异主要是由于FeOOH的形貌不同而导致的。

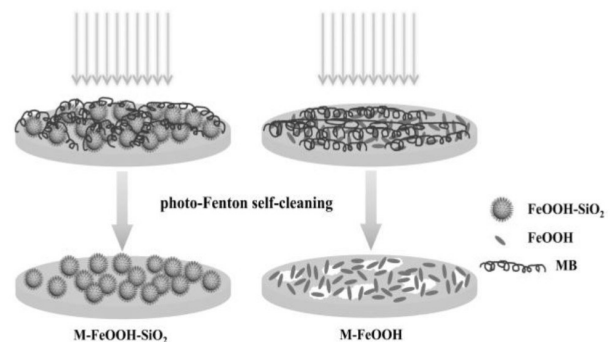


Fig.13 Schematic diagram of performance difference of composite membranes after photo-Fenton self-cleaning  
2种复合膜光照体系下的强氧化性的羟基自由基主要在FeOOH表面产生。由于光芬顿反应中产

生的羟基自由基的氧化分解作用没有选择性,除了分解膜表面的有机污染物,还可能对膜表面的PDA-PEI活性层产生氧化破坏<sup>[17, 18]</sup>。如图13所示,成簇的梭形FeOOH微粒整体平铺在膜上,与膜的接触面积更大,产生的·OH与膜的反应更强烈,对PDA-PEI聚合层的攻击更猛烈,使得具有选择性的PDA-PEI中间层的性能发生变化,从而导致水通量的持续增加。而FeOOH-SiO<sub>2</sub>微球上的FeOOH与膜活性分离层的接触面积明显小于平铺在膜表面的梭形FeOOH微粒(图6(d))。同时,由于球体本身对可见光具有一定的遮蔽作用,也减小了对膜活性表面氧化破坏的可能性。因而M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>在光芬顿自清洁方面比M-FeOOH更温和,有利于保持复合膜活性分离层的稳定性。

### 3 结论

本文针对盐/染料废水膜分离和膜污染问题,利用FeOOH的光芬顿催化效应,采用PDA-PEI共沉积法制备了2种具有不同构型的FeOOH粒子自清洁复合膜M-FeOOH和M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>。2种复合膜在去除盐/染料应用方面均具有较高的分离性能,并可有效降解膜表面积累的污染物。由于光芬顿效应是一种非选择性的氧化,在降解染料的同时还能造成膜活性分离层的氧化分解。经过4个周期光芬顿自清洁后,M-FeOOH膜表面PDA-PEI活性聚合层被攻陷,水通量持续上升,而M-FeOOH-SiO<sub>2</sub>水通量恢复率仍维持在98%左右。分析结果表明,光催化粒子构型对复合膜应用稳定性有重要影响,3D构型的海胆形FeOOH-SiO<sub>2</sub>光催化活性粒子在复合膜的自清洁应用过程中具有保持分离层稳定性的优势。

#### 参考文献:

[1] Zhang H Z, Xu Z L, Shen Q. High-performance nanofiltration membrane intercalated by FeOOH nanorods for water nanofiltration [J]. *Desalination*, 2021, 498: 114802.

[2] Wu X, Zhou C, Li K, *et al.* Probing the fouling process and mechanisms of submerged ceramic membrane ultrafiltration during algal harvesting under sub- and super-critical fluxes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 195: 199-207.

[3] Qing W, Li X, Shao S, *et al.* Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: a review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 583: 118-138.

[4] 孟晓荣, 陈嘉智, 宋锦峰, 等. 聚偏氟乙烯-g-聚乙二醇共混超滤膜的制备及抗蛋白质污染性能 [J]. *高分子材料科学*

与工程, 2019, 35(10): 1-8.

Meng X R, Chen J Z, Song J F, *et al.* Preparation of polyvinylidene fluoride graft polyethylene glycol blending UF membrane and protein anti-fouling [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(10): 1-8.

[5] Samanta A, Pal S K, Jana S. Synthesis of template-free iron oxyhydroxide nanorods for sunlight-driven photo-Fenton catalysis [J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 27905-27912.

[6] Kang W, Ju J, He H, *et al.* Photocatalytic degradation performance of TiO<sub>2</sub>/PTFE membrane catalyst to methylene blue [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45: 1440-1443.

[7] Hatat-Fraile M, Liang R, Arlos M J, *et al.* Concurrent photocatalytic and filtration processes using doped TiO<sub>2</sub> coated quartz fiber membranes in a photocatalytic membrane reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 531-540.

[8] Shi Y, Huang J, Zeng G, *et al.* Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light? [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 364-392.

[9] Akhrame M O, Fagbayigbo B O, Perea O, *et al.* Beta-FeOOH nanoparticles: a promising nano-based material for water treatment and remediation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, 23: 1-33.

[10] Jung J, Song K, Bae D R, *et al.*  $\beta$ -FeOOH nanorod bundles with highly enhanced round-trip efficiency and extremely low overpotential for lithium-air batteries [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 11845-11849.

[11] Rabani I, Bathula C, Zafar R, *et al.* Visible light-driven photocatalytic rapid degradation of organic contaminants engaging manganese dioxide-incorporated iron oxide three dimensional nanoflowers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2347-2357.

[12] Kang S, Wang G, Fang M, *et al.* Water bath synthesis and enhanced photocatalytic performances of urchin-like micro/nanostructured  $\alpha$ -FeOOH [J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30: 1629-1638.

[13] Yan P, Zhang X, Wang X, *et al.* Controllable preparation of monodisperse mesoporous silica from microspheres to microcapsules and catalytic loading of Au nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2020, 36: 5271-5279.

[14] 高钰冰, 伍丽萍, 盖景刚. 高耐溶剂性和稳定性的多巴胺复合纳滤膜的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(5): 164-170.

Gao Y B, Wu L P, Gai J G. Dopamine composite nanofiltration membrane with high solvent resistance and stability [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(5): 164-170.

- [15] 苏婉, 张文娟, 张宇峰. PDA 与 PEI 共沉积和分步沉积方法对纳滤膜性能的影响 [J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 14-21.
- Su W, Zhang W J, Zhang Y F. Effects of PDA and PEI co-deposition and step deposition on the properties of nanofiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(3): 14-21.
- [16] Wu Y, Zeng J, Huang X, *et al.* Styrene-maleic anhydride/polyethersulfone blending membranes modified by PEI functionalized TiO<sub>2</sub> to enhance separation and antifouling properties: Dye purification [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 106040.
- [17] Feng K, Hou L, Tang B, *et al.* A self-protected self-cleaning ultrafiltration membrane by using polydopamine as a free-radical scavenger [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 490: 120-128.
- [18] Yang H, Zhu B, Zhu L, *et al.* Efficient fenton-like catalysis boosting the antifouling performance of the heterostructured membranes fabricated via vapor-induced phase separation and in situ mineralization [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 43648-43660.

## Preparation of Hydroxyl Iron Oxide Composite Membrane with Photo-Fenton Assisted Self-Cleaning Performance

Xiaoxuan Yu<sup>1</sup>, Wei Zhang<sup>1</sup>, Baisong Hu<sup>1</sup>, Xu Zhang<sup>1</sup>, Huining Deng<sup>1,2</sup>

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2.Engineering Research Center of Seawater Utilization, Ministry of Education, Tianjin 300130, China)

**ABSTRACT:** As shown by SEM characterization, FeOOH-SiO<sub>2</sub> composite microspheres with sea urchin-shaped structure and shuttle-shaped FeOOH particles were prepared, respectively. A novel composite membrane was prepared by using polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane as base membrane, co-depositing polydopamine (PDA) and polyethyleneimine (PEI) as active separation layer, and using their adhesion to immobilize manufactured particles on the membrane surface. The separation and treatment performance of the composite membranes for dyeing wastewater were studied, and the anti-pollution and self-cleaning abilities of the composite membranes were compared for particles with different morphologies. Results indicate that the composite membrane has a high water flux, while the retention rates of methyl blue (MB) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reach about 95% and 3%, respectively, thus providing good separation performance for dyes/salt. In addition, the introduction of particles as photocatalytic layer endows the composite membranes stronger anti-pollution ability and photo-Fenton self-cleaning performance. More importantly, compared with the shuttle-shaped FeOOH particle composite membrane, the sea urchin-shaped FeOOH-SiO<sub>2</sub> microsphere composite membrane maintains the better separation stability during cleaning process due to its unique three-dimensional structure of FeOOH-SiO<sub>2</sub> microspheres themselves, and the microscopic contact area with the active separation layer of the membrane. After 4 cycles of the photo-Fenton self-cleaning process, the flux recovery rate has been stable at about 98%.

**Keywords:** anti-pollution; polydopamine; three-dimensional structure; photo-Fenton self-cleaning; stability