http://pmse.scu.edu.cn

聚偏氟乙烯共混催化膜的制备及其染料吸附催化性能

黄莉洁[1]，陈豪杰[1]，吴剑宇[1]，张婉菊[1]，宁 鑫[1]，马 冯[2]，徐 诚[3]，黄莉兰[1]
(1. 山东理工大学 材料科学与工程学院，山东 淄博 255000；2. 水处理功能材料湖南省重点实验室，湖南 常德 415002；
3. 浙江歌瑞新材料有限公司，浙江 衢州 324000)

摘要：受扩散控制的影响，异相Fenton过程催化效率往往较低。近年来，将Fenton技术和膜技术结合以强化催化过程成为处理废水的研究热点。文中首先以4A沸石为载体，制备了具有核壳结构的铜催化剂(4A@Cu)，随后和化学稳定性好、力学性能优良的聚偏氟乙烯(PVDF)通过共混的方式制备了4A@Cu/PVDF催化膜，并将其用于刚果红(CR)、罗丹明B(RhB)的催化降解。结果显示，和RhB相比，4A@Cu对阴离子染料CR具有优异的吸附性能，且吸附作用大大促进了催化膜对CR的降解。此外，膜孔提供的对流能够强化传质，降低催化过程中染料扩散的传质阻力，促进膜内4A@Cu Fenton催化剂对CR染料的降解，拓宽Fenton反应pH。在错流循环模式下，当膜内4A@Cu/CR质量比为1/1、CR初始浓度为200 mg/L时，催化膜对CR的最大吸附量为2462.8 mg/$g_{4A\text{-}Fe@Cu}$。当膜内4A@Cu/CR质量比为5/1，H_2O_2浓度为2 mmol/L，pH=6的条件下，催化膜在5 h后对CR的去除率为99.8%，远优于静态催化过程。Fenton催化剂和膜技术相结合实现了CR的高效降解，为染料污染物的有效去除提供了一种潜在可行的方法。

关键词：催化膜；聚偏氟乙烯；Fenton催化；吸附；染料
中图分类号：O643.36 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)05-0121-10

印染废水的排放会对水生态系统和人类健康构成严重威胁[1]。Fenton氧化技术作为一项重要的高级氧化技术，已广泛应用于染料、农药、纺织、酚类等有机废水的处理[2]。异相Fenton技术因其pH适用范围广、催化剂可回收、无二次污染等优势越来越受到关注[3]。Zhao等[4]以g-C_3N_4量子点为载体负载FeOOH制备了高效的异相Fenton催化剂，对四环素的降解效率在2 min内可达89%，对硝基苯酚的降解效率在10 min内可达90%。笔者课题组前期选择内比表面积大、化学组成可调的4A沸石为载体[5]，制备了高效的孤立铁物种(4A-Fe)Fenton催化剂[6]，在pH=2、催化剂/苯酚质量比为1:2条件下，30 min内对苯酚的降解率高达99%。然而，异相催化过程传质是缓慢的扩散过程，传质阻力大，因此，异相催化反应效率往往没有均相催化反应效率高。此外，在实际应用中，粉末状催化剂不能随时从反应液中原位分离，这给异相Fenton催化剂的规模化应用带来了挑战[7]。

采用优良的多孔载体将异相Fenton催化剂固载或许能够解决上述难题[8]。聚合物多孔膜具有比表面积大、柔韧性强、成本低、制备方法简单等优点，是一种优良载体[9]。膜的孔道结构不仅能够提供流动反应，将静态、间歇性的反应变成动态、连续的反应，强化反应物和催化剂之间的传质，降低反应活化能使其更接近于反应本征值[10, 11]，使得催化性能大大提升，还能免除反应终点时催化剂的二次分离。Ren等[12]通过浸没沉淀相转化法制备了MIL-PVDF催化膜，在H_2O_2浓度为10 mmol/L，pH=5条件下，催化膜

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0068
收稿日期：2024-04-16
基金项目：水处理功能材料湖南省重点实验室开放基金(KFJJ2301)；山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2023TSGC0924)
通讯联系人：徐诚，主要从事PVDF高分子材料的研究，E-mail: yxfz@greenflon.cn；
黄莉兰，主要从事分离膜制备和膜过程研究，E-mail: huanglilan_sdut@163.com

动态降解亚甲基蓝的降解率可达到75.0%以上。Wang等[13]将$CuFe_2O_4$和聚偏氟乙烯（PVDF）共混，通过浸没沉淀相转化法制备了PVDF@$CuFe_2O_4$催化膜，在H_2O_2浓度为196 mmol/L、pH=5.6、静态催化条件下，其对亚甲基蓝的降解率可达90%。笔者课题组前期通过共混及原位生长的方式构建了聚醚砜催化膜和聚醚酰亚胺催化膜[14, 15]，实现了对苯酚及各类染料的快速、高效降解。然而，耦合具有单一催化功能的异相Fenton催化剂在水处理领域的应用是有限的，制备多功能如同时具有吸附和催化性能的Fenton催化剂和膜技术耦合在不同的污水处理场景展现出更高的应用潜力。

本文以4A沸石为载体，通过原位生长法制备具有核壳结构的4A@Cu Fenton催化剂。该催化剂在较宽pH范围内（pH=2~9）同时具有优异的染料吸附性能和催化性能。通过和物理化学性能优异的PVDF膜耦合制备PVDF/4A@Cu催化膜，进一步提升催化剂对染料的去除性能。此外，4A@Cu对染料优异的吸附作用不仅没有抑制催化活性，反而进一步促进了催化膜对染料的降解。催化模式的转变及强吸附作用协同实现了催化膜对染料的高效降解。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVDF：分析纯，德国巴斯夫公司，相对分子质量为4.5×10^5，使用前在真空烘箱中（80 ℃）干燥24 h；N, N-二甲基乙酰胺（DMAc）、聚乙二醇400（PEG-400）：分析纯，天津科密欧试剂有限公司；$CuCl_2$、刚果红（CR）、罗丹明B（RhB）：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；去离子水（H_2O）：实验室自制。

1.2 4A@Cu催化剂的制备

4A@Cu催化剂的制备过程及原理如Fig.1所示。首先配制Cu^{2+}浓度为2000 mg/L的1000 mL溶液，再用稀H_2SO_4溶液调节pH=1.6。然后将20 g 4A沸石加入上述Cu^{2+}溶液中，超声5~10 min分散均匀。磁力搅拌使其充分混合，反应5 h后离心、洗涤并冷冻干燥。即得到4A沸石表面负载铜氧化物纳米片的具有核壳结构的4A@Cu催化剂。

1.3 PVDF/4A@Cu催化膜的制备

采用非溶剂相转化法制备PVDF/4A@Cu催化膜。首先，在三口烧瓶中加入15%的PVDF、10%的PEG-400及溶剂DMAc，在70 ℃左右进行搅拌直至溶液均一透明，待溶液冷却到常温，向其中分别加入质量分数5%，10%和15%的4A@Cu催化剂，快速搅拌5 h直至催化剂在溶液中分散均匀。真空脱泡后，将溶液倒在干净的玻璃板上，用厚度为250 μm的刮刀刮膜，将成型的液膜放入25 ℃去离子水凝固浴中，当溶液在凝固浴中固化且从玻璃板上脱落之后得到初生态PVDF/4A@Cu-x催化膜。在去离子水中浸泡一定的时间，除去其中残留的溶剂之后备用。

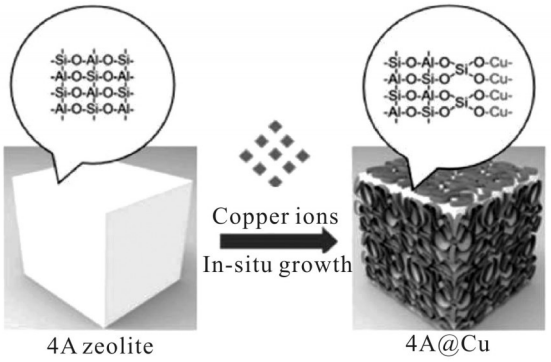


Fig. 1 Schematic diagram of preparation of 4A@Cu catalyst

1.4 测试与表征

采用日本Hitachi-S-4800型场发射扫描电镜（FE-SEM）对所制备的催化剂、膜表面和断面进行形貌观察。采用日本日立H7650透射电镜对所制备的催化剂形貌进行表征。采用Bruker AXS TENSOR37型红外光谱仪（FT-IR）和美国ThemnoFisher公司X射线光电子能谱（XPS）对催化剂的组成进行表征。采用德国BRUKER D8-discover X射线衍射（XRD）对催化剂的晶体结构进行表征。采用通用小型膜测试拉伸仪（CMT-4104，北京路达路业试验仪器有限公司），以50 mm/min的拉伸速率拉伸膜，获得膜的应力-应变曲线。采用德国耐驰公司热重分析仪（STA449F5）对膜样品的耐热性能进行分析（氮气氛围、10 ℃/min）。

1.5 PVDF/4A@Cu催化膜对刚果红的吸附性能

1.5.1 静态吸附：配置100 mL浓度为200 mg/L的CR或者RhB溶液置于锥形瓶中，然后向溶液中加入0.1 g 4A@Cu催化剂或者17.34 cm^2大小的PVDF/4A@Cu催化膜，之后将锥形瓶放到摇床中振荡吸附，振荡转速为120 r/min。在不同时间间隔取溶液，

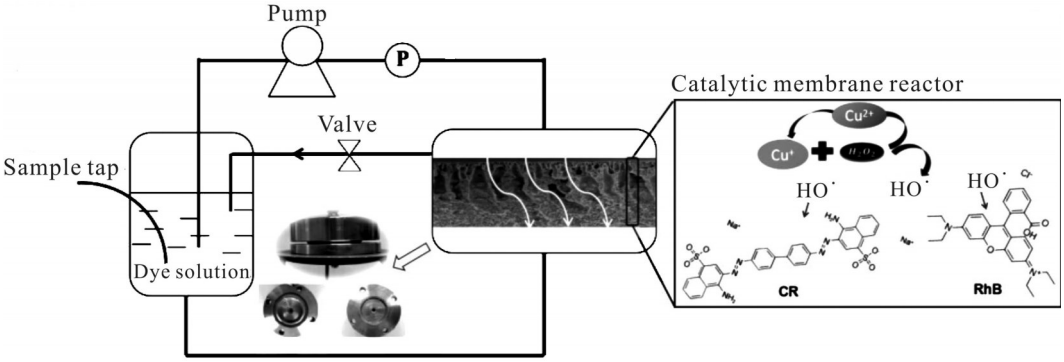


Fig. 2 Experimental apparatus of dynamic hydrolysis of dye by PVDF/4A@Cu membrane

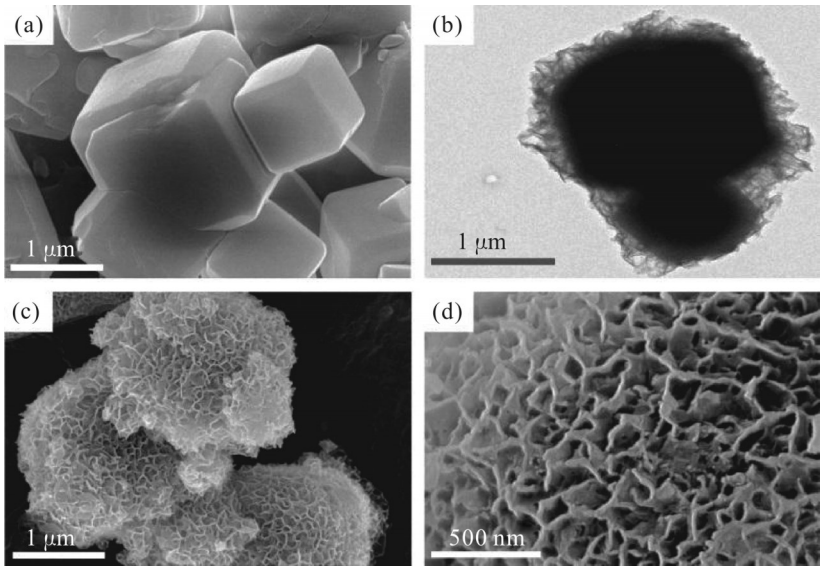


Fig. 3 SEM images of (a) 4A zeolite and (c, d) 4A@Cu; (b) TEM image of 4A@Cu

采用紫外可见分光光度计在497 nm处测定CR或者RhB的吸光度值,根据标准曲线方程,计算催化剂或者膜对染料的静态吸附量。作为对比,按照同样的方法做了PVDF膜对CR的静态吸附实验。

1.5.2 *动态吸附*:采用实验室自制的平板膜池在错流循环模式下进行催化膜对染料的动态吸附实验(Fig.2)。染料溶液浓度为200 mg/L,体积为100 mL。膜的有效面积为17.34 cm^2。在不同时间间隔取溶液,采用紫外可见分光光度计在497 nm处测定刚果红的吸光度值,根据标准曲线方程,计算膜在动态条件对刚果红的吸附量。

1.6 PVDF/4A@Cu催化膜对刚果红的催化性能

1.6.1 *静态催化*:静态催化过程和静态吸附过程及其条件一致。不同之处在于,CR溶液pH为5~9,RhB溶液pH为2~9,在染料溶液中加入催化剂或者催化膜之后加入2 mmol/L H_2O_2启动催化反应。

1.6.2 *动态催化*:催化膜对刚果红的动态催化装置及过程、条件和动态吸附一致。不同之处在于,染料溶液pH为6,加入2 mmol/L H_2O_2后打开蠕动泵开始错流循环催化反应。

2 结果与讨论

2.1 4A@Cu催化剂的表征

4A@Cu催化剂的结构形貌如Fig.3所示。从SEM结果可以看出,和表面光滑、具有立方体结构的4A沸石相比,4A@Cu催化剂虽然保持着立方状结构,但是表面有无数二维纳米片在4A沸石表面堆叠交互,形成了一层三位组装体。通过TEM可以进一步看出,三维组装体仅存在于沸石表面,且可以明显的看出4A@Cu催化剂的核壳结构。其由4A沸石

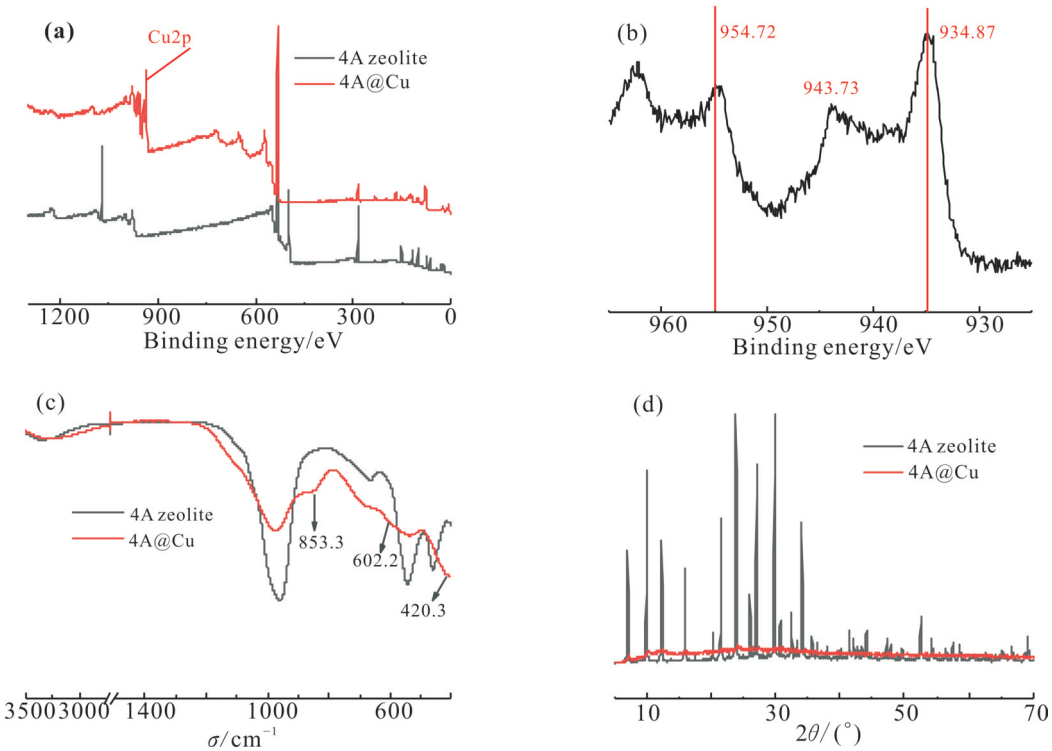


Fig. 4 XPS (a)wide scan and (b) Cu2p core-level spectra of 4A@Cu, (c) FT-IR spectra and (d) XRD patterns of catalyst

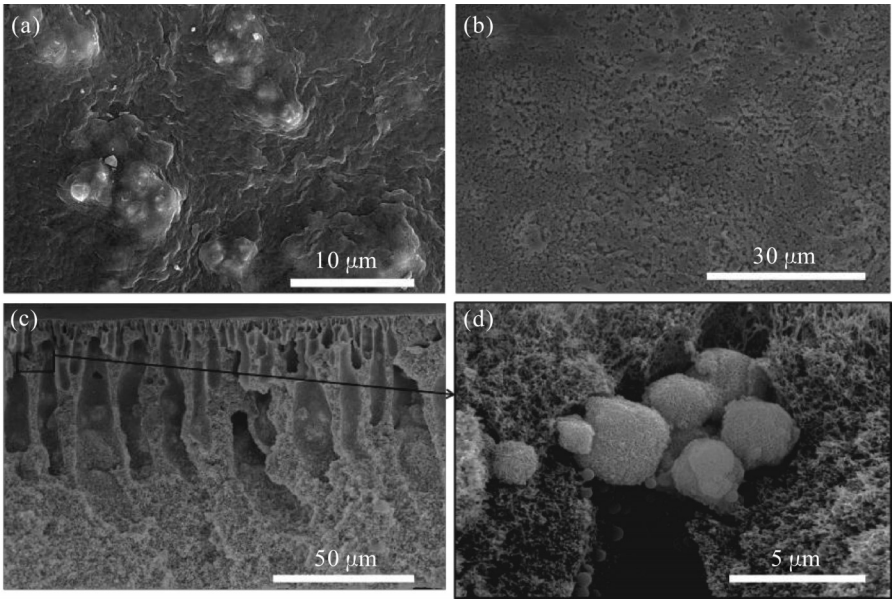


Fig. 5 SEM images of (a) top surface, (b) bottom and (c, d) cross-section of the PVDF/4A@Cu-10 catalytic membrane

（核）和铜氧化物纳米片三维组装体（壳）结合而成。开放的网络结构能够提供更多的催化位点，有利于后续对污染物的催化降解。

4A@Cu 催化剂的组成及晶体结构如 Fig.4 所示。从XPS结果可以看出，在934.87 eV处的Cu2p3/2峰有1个宽的卫星振荡肩峰（943.73 eV），二者结合能之差约为8.86 eV(Fig.4(a, b))，这排除了一价铜离子存在的可能性，证明沸石表面的铜纳米片主要组成为二价铜[16]。从红外图可以看出，465 cm^{-1}和555 cm^{-1}处的沸石LTA框架结构独有的振动带消失[17]，说明负载纳米片过程中破坏了沸石的D4R结构。另外，950~1250 cm^{-1}处的峰在负载铜纳米片后大幅减

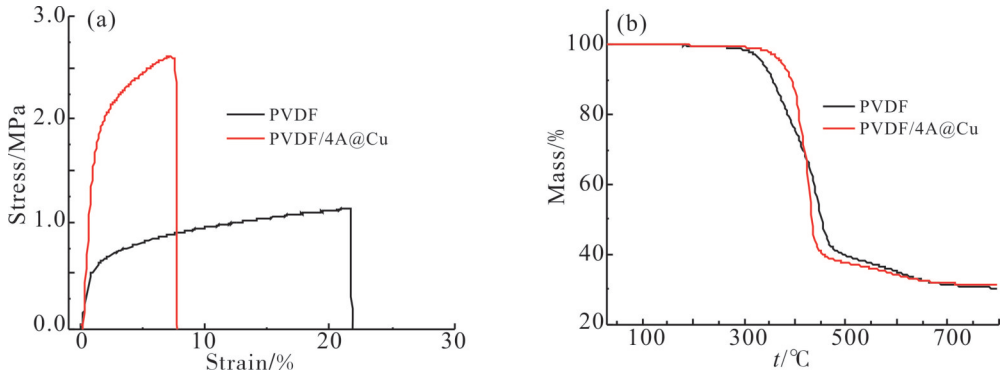


Fig. 6 (a) Mechanical properties and (b) thermogravimetric analysis of the PVDF/4A@Cu-10 catalytic membrane

弱，并没有完全消失，说明4A沸石中的初级结构单元[TO_4]四面体结构并没有被完全破坏[18]。在420.3 cm^{-1}，602.2 cm^{-1}和853.3 cm^{-1}处出现了3个新峰，这说明4A@Cu表面的三维组装体纳米片主要成分为氢氧化铜[19]。从XRD图谱中发现，4A沸石原有的外部结构在生长氢氧化铜纳米片过程中被破坏，最后得到的催化剂呈无定形结构，这与红外表征结果一致。

2.2　PVDF/4A@Cu催化膜的表征

共混不同含量催化剂的PVDF/4A@Cu催化膜的形貌相似，以PVDF/4A@Cu-10为例来说明催化膜的形貌结构。如Fig.5所示，膜的正面可以明显观察到共混4A@Cu催化剂后形成的凸起结构。膜的断面可以看出，共混膜由大量的海绵孔结构和部分指状孔结构组成，这种结构有利于膜耐压稳定性的提升。另外，可以看出，4A@Cu催化剂在膜中仍然保持本身原有的结构形貌，说明在共混制膜过程中催化剂的结构未遭到破坏。

PVDF/4A@Cu催化膜的力学性能及热性能如Fig.6所示。可以看出，共混催化剂之后，膜的拉伸强度由1.1 MPa提升至2.6 MPa，这主要归因于催化剂较好的分散和聚合物膜之间的相互作用。另外，从膜的热重曲线可以看出，230 ℃前2种膜的质量无明显变化。PVDF纯膜的起始失重温度在240 ℃左右，而催化膜的起始失重温度达到了310 ℃左右，说明共混催化剂之后，膜的热稳定性提高。

2.3　4A@Cu对染料的吸附性能

4A@Cu催化剂对阴离子染料CR和阳离子染料RhB的静态吸附性能如Fig.7所示。可以看出，4A@Cu催化剂对CR的吸附效率和吸附容量远高于对RhB的，最大吸附量达到了829.7 mg/g，对RhB的吸附容量仅有10.3 mg/g左右。因此，后续催化膜吸附试验中基本可以排除催化剂对RhB的吸附贡献，以及后续催化实验中RhB在催化剂中的吸附对催化剂性能的影响。4A@Cu表面电位测试发现其表面带正电，为15~20 mV左右。因此，静电作用是4A@Cu催化剂吸附CR的主要原因。此外，纳米片三维组装体形成的中孔结构暴露了更多的吸附位点，对刚果红染料在三维组装体上的吸附是极为有利的。

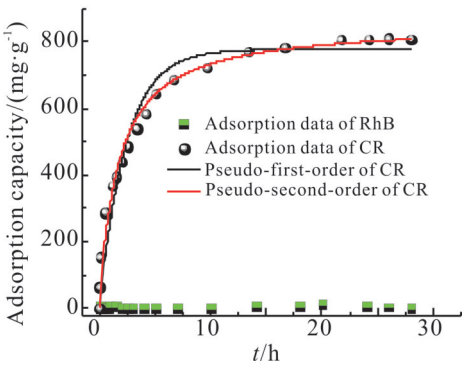


Fig. 7 RhB and CR adsorption capacity of 4A@Cu

对CR吸附过程进行动力学拟合分析，结果显示，准二级动力学拟合系数（R^2=0.9727）高于准一级动力学拟合系数（R^2=0.9489），说明准二级动力学模型能够更准确地描述4A@Cu催化剂对CR的吸附过程，证明该吸附过程主要受化学吸附机理的控制，吸附过程主要涉及吸附剂与吸附质之间的电子相互作用。

2.4　PVDF/4A@Cu催化膜对染料的吸附性能

2.4.1　静态吸附性能：为了排除基膜PVDF对CR的吸附贡献，先考察了PVDF基膜对CR的吸附性能，结果如Fig.8(a)所示。可以看出，PVDF基膜对CR的

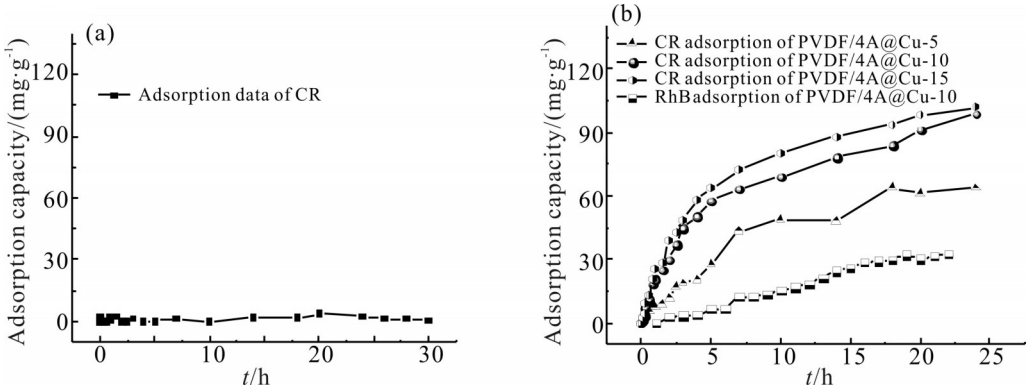


Fig. 8 (a) CR adsorption capacity of PVDF membrane; (b) CR and RhB adsorption of PVDF/4A@Cu membranes

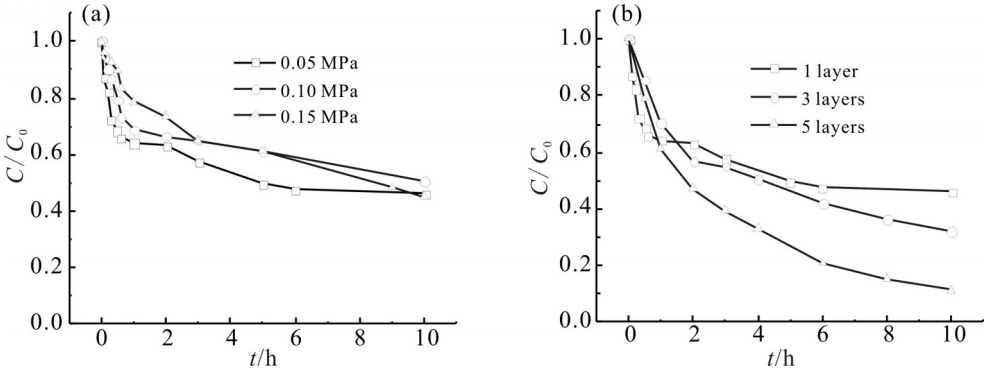


Fig. 9 CR adsorption capacity of PVDF/4A@Cu membrane in dynamic mode with different (a) transmembrane pressure and (b) membrane layers

Tab. 1 Comparison of CR adsorption between 4A@Cu and PVDF/4A@Cu membrane

Sample	Mode	*m*(4A@Cu)/*m*(CR)	Adsorption capacity /(mg·$g_{4A@Cu}^{-1}$)
4A@Cu	Static	5:1	829.7
PVDF/4A@Cu	Static	1:1	986.0
PVDF/4A@Cu	Dynamic	1:1	2462.8

吸附量最大为4.3 mg/g左右，可以说明后续PVDF/4A@Cu催化膜对CR的吸附主要来自于4A@Cu催化剂的强吸附作用。共混不同催化剂含量的PVDF/4A@Cu催化膜对CR和RhB染料的静态吸附性能如Fig.8(b)所示。可以看出，催化膜对CR的吸附量随着催化剂含量的增加而提高，共混10%（质量分数）催化剂的催化膜性能提升最多，且吸附容量为98.6 mg/g。进一步提高催化剂的含量，催化膜的CR吸附量增加不多，这主要是由于催化剂过多，在膜中团聚严重，有效的吸附位点增加量不多。选择PVDF/4A@Cu-10共混膜进行后续研究。此外，PVDF/4A@Cu-10催化膜对RhB的吸附量为32.4 mg/g左右，通过和Fig.7结果对比可知，这主要是PVDF基膜对RhB的非特异性吸附引起的。

2.4.2 *动态吸附性能*：在错流模式下，考察了PVDF/4A@Cu催化膜对CR的动态吸附性能，结果如Fig.9所示。随着压力的增大，PVDF/4A@Cu催化膜对CR的吸附变慢，主要是由于压力的增大使得CR溶液的流动加快，CR分子在催化膜孔中停留时间变短，和催化剂的接触时间变短，所以吸附变慢。之后，在0.05 MPa下，考察了膜层数对CR吸附量的影响，可以看出，随着膜层数的增加，催化膜对CR的吸附量增加，同样条件下，5张膜在10 h左右对CR的吸附率达到90%以上。对静态和动态模式下CR的吸

附数据进行对比,结果如Tab.1所示。可以看出,静态吸附量远低于动态吸附量,这说明动态条件下产生的压力驱动远比静态条件下浓度差引起的吸附驱动力更能使共混膜中4A-Cu和刚果红充分接触,也就是说外部驱动力促进了CR的传质。

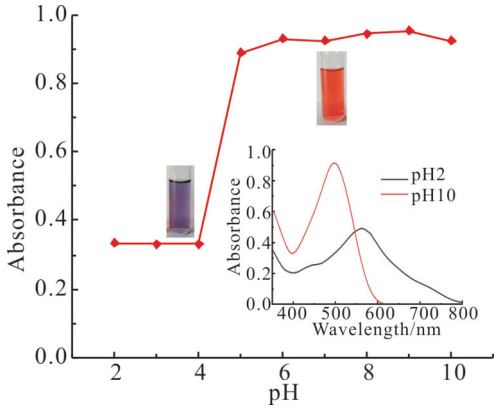


Fig. 10 Effect of pH value on absorbance of CR solution

2.5 4A@Cu对染料的催化性能

在考察pH值对4A-Fe@Cu对CR催化性能的影响之前,研究了CR溶液在不同pH下的稳定性,结果如Fig.10所示。当溶液pH值从10降至2时,溶液颜色由红色变为蓝紫色,CR在500 nm处的吸收峰消失,并在560 nm处出现新的宽吸收峰。这是因为CR中的氨基在酸性条件下发生质子化异变而转变成醌类结构。这增加了分子间的共轭度,导致最大吸收峰向长波方向移动,CR颜色变成蓝紫色[20]。因此,为了避免CR变色,将实验的pH范围设置为5~9。

不同pH下4A@Cu对CR和RhB染料的催化性能如Fig.11所示。可以看出,4A@Cu对CR和RhB染料均在低pH下有较好的催化性能,这符合Fenton催化反应的一般规律。在RhB相对分子质量较低时,pH=6时,相同条件下,4A@Cu在5 h内可以将

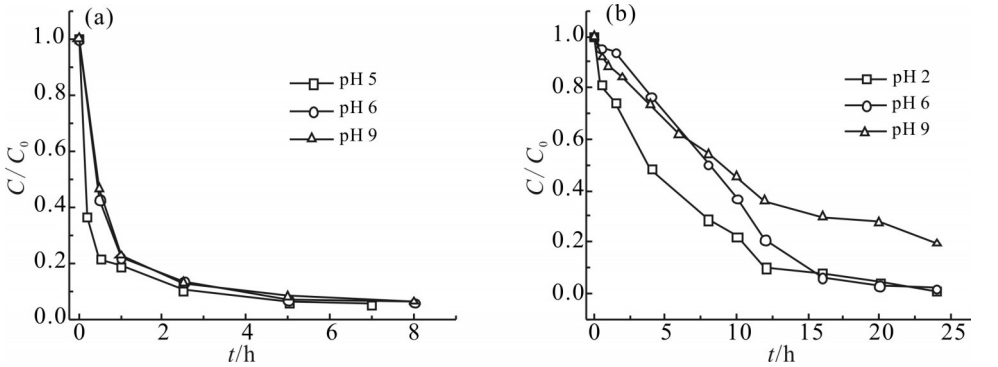


Fig. 11 Catalytic degradation of (a) CR and (b) RhB by 4A@Cu

CR降解完全,而对RhB的降解需要24 h左右。这初步说明了吸附对催化的促进作用。同时,4A@Cu催化剂和RhB之间的排斥作用对催化过程也有一定的影响。

为了考察吸附和催化过程的关系,进行了2组对照实验。一是用新鲜催化剂直接进行催化降解实验,二是先进行吸附实验,在吸附饱和后的催化剂刚果红溶液中加入H_2O_2进行CR降解实验。从Fig.12中可以看出,吸附饱和后的4A@Cu和新鲜的4A@Cu对CR的催化曲线的趋势和结果几乎相同。说明4A@Cu的吸附性能对其催化性能没有负面影响,也就是说,CR的吸附不会使4A@Cu上的催化位点被掩盖失活。结合前面的催化结果可以得知,吸附对催化影响是正面的,吸附过程会大大促进CR分子和催化剂的接触,从而促进其催化降解。

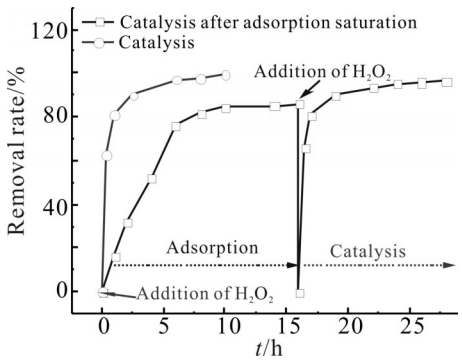


Fig. 12 Effect of adsorption process on catalytic performance

2.6 PVDF/4A@Cu催化膜对染料的催化性能

首先,考察了PVDF/4A@Cu催化膜对CR的静态催化性能,CR降解率在14 h之后仅为42.1%。随后,在错流循环模式下考察PVDF/4A@Cu催化膜对

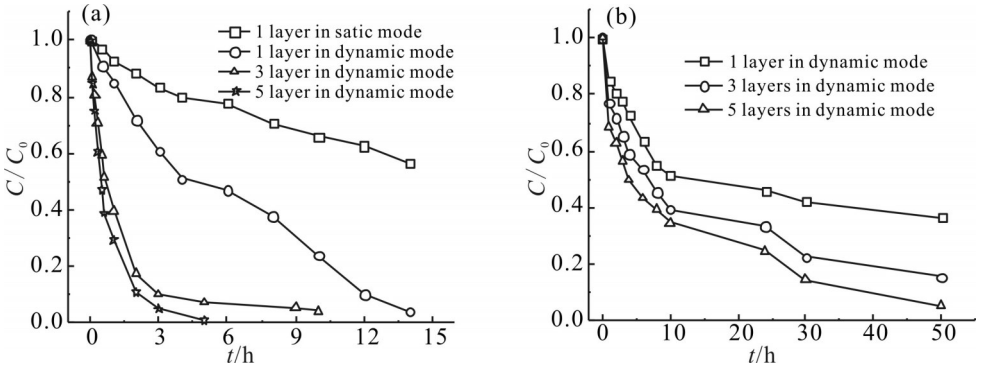


Fig. 13 Catalytic performance of (a) CR and (b) RhB by PVDF/4A@Cu membrane

Tab. 2 Comparison of CR adsorption between 4A@Cu and PVDF/4A@Cu membrane

Sample	Mode	*m*(4A@Cu)/*m*(CR)	pH	Time/h	Degradation rate/%
4A@Cu	Static	5:1	6	8	94.1
PVDF/4A@Cu-10	Static	1:1	6	14	42.1
PVDF/4A@Cu-10	Dynamic	1:1	6	14	98.2
PVDF/4A@Cu-10	Dynamic	5:1	6	5	99.4

CR和RhB染料的动态催化性能及膜层数对催化性能的影响，结果如Fig.13所示。可以看出，动态条件下膜对染料的降解大大提升，随着催化膜层数的增加，染料的降解效率进一步提升，这是因为催化层数的增加使得相同条件下反应物和催化剂的接触时间延长，有利于催化反应。与4A@Cu及PVDF/4A@Cu催化膜对CR的静态催化相比，PVDF/4A@Cu催化膜对CR的动态催化显示出了极大优势（Tab.2），进一步说明了动态过程能有效促进反应物的传质，增强催化过程。对于几乎没有吸附容量的RhB染料来说(Fig.13(b))，虽然随着膜层数的增加，染料的降解加快，但是相同条件下，和CR的催化降解相比，仍然是较慢的。RhB和CR结构中都有苯环，且前者相对分子质量比后者小，理论上更容易被降解。因此，通过2种染料的吸附和催化降解结果对比可知，同样在动态催化过程中，催化剂和染料之间的相互作用力起着重要的作用，吸附作用和排斥作用对催化结果影响较大。吸附作用可以使染料时刻在催化剂周围，形成催化微区，大大提升催化效率。

3 结论

以4A沸石为载体，通过原位生长法制备了具有核壳结构的4A@Cu Fenton催化剂，该催化剂对阴离子染料刚果红具有优异的吸附性能和催化性能，最大吸附量可达829.7 mg/g。在较宽pH范围内（2~9），对染料均有较好的催化性能，尤其对CR，4A@Cu对其的吸附性能可以促进降解过程，使得催化剂对阴离子染料CR的降解效率优于阳离子染料RhB。在此基础上，以PVDF为基膜材料，通过共混和相转化法制备了PVDF/4A@Cu催化膜，考察了其对染料的动态吸附和催化过程。结果显示，吸附或催化过程和膜技术的耦合使得二者可以在动态条件下进行，外加动力促进了吸附或催化过程的传质，大大提升了吸附或催化效率。综上所述，开发同时具有吸附及催化等多种功能的Fenton催化剂，在废水处理领域有广阔的前景。另外，不同技术的结合也是提升Fenton催化效率的有效手段，选择合适的技术进行耦合有利于技术从实验室研究到工业化的推进。

参考文献:

[1] Liu Z, Khan T A, Islam M A, *et al*. A review on the treatment of dyes in printing and dyeing wastewater by plant biomass carbon [J]. Bioresource Technology, 2022, 354: 127168.

[2] Firak D S, Orth E S, Peralta-Zamora P. Unraveling the sigmoidal profiles in Fenton catalysis: toward mechanistic elucidation[J]. Journal of Catalysis, 2018, 361: 214-221.

[3] Sun S, Hu Y, Xu M, *et al*. Photo- Fenton degradation of carbamazepine and ibuprofen by iron- based metal- organic framework under alkaline condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127698.

[4] Zhao P, Jin B, Zhang Q, *et al*. Graphitic- C_3N_4 quantum dots modified FeOOH for photo- Fenton degradation of organic pollutants[J]. Applied Surface Science, 2022, 586: 152792.

[5] Wen Q, Di J, Jiang L, *et al*. Zeolite-coated mesh film for efficient oil-water separation[J]. Chemical Science, 2013, 4: 591-595.

[6] Zhang L, Ye H, Zhao L, *et al*. Design of isolated iron species for Fenton reactions: lyophilization beats calcination treatment[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 16936-16939.

[7] Yao Y, Wang C, Na J, *et al*. Macroscopic MOF architectures: effective strategies for practical application in water treatment[J]. Small, 2021, 18: 2104387.

[8] Wang C, Sun R, Huang R. Highly dispersed iron-doped biochar derived from sawdust for Fenton-like degradation of toxic dyes [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 29: 126681.

[9] Ma W, Ren W, Bai X, *et al*. Facile fabrication of PVDF-CTFE microporous membranes with optimized surface and sublayer structure via non-solvent induced phase separation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 4: 102504.

[10] Qiu B, Fan S, Wang Y, *et al*. Catalytic membrane micro-reactor with nano ZIF-8 immobilized in membrane pores for enhanced Knoevenagel reaction of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125910.

[11] 王宇阳, 肖泽仪, 樊森清, 等. MnO_2@ZIF-8/PES 复合催化膜的制备及甲醛催化氧化研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 65-71.

Wang Y Y, Xiao Z Y, Fan S Q, *et al*. Preparation of composite MnO_2@ZIF-8/PES catalytic membranes and catalytic oxidation performance of formaldehyde[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(3): 65-71.

[12] Ren Y, Li T, Zhang W, *et al*. MIL-PVDF blend ultrafiltration membranes with ultrahigh MOF loading for simultaneous adsorption and catalytic oxidation of methylene blue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 312-321.

[13] Wang T, Wang Z, Wang P, *et al*. An integration of photo-Fenton and membrane process for water treatment by a PVDF@$CuFe_2O_4$ catalytic membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572: 419-427.

[14] Huang L, Wang S, Chen H, *et al*. Isolated ironpolyether sulfone catalytic membranes for rapid phenol removal[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e51508.

[15] Han J, Huang L, Wu J, *et al*. Robust preparation of catalytic PEI@FeOOH fiber membrane for efficient dye degradation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 57: 104638.

[16] Hong Z, Cao Y, Deng J. A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles[J]. Materials Letters, 2002, 52: 34-38.

[17] Huang Y N, Havenga E A. Why do zeolites with LTA structure undergo reversible amorphization under pressure[J]. Chemical Physics Letter, 2001, 345: 65-71.

[18] Mozgawa W, Król M, Barczyk K. FTIR studies of zeolites from different structural groups[J]. Chemik, 2011, 65: 667-674.

[19] Park S H, Kim H J. Unidirectionally aligned copper hydroxide crystalline nanorods from two- dimensional copper hydroxy nitrate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 14368-14369.

[20] Amran F, Zaini M A A. Sodium hydroxide-activated casuarina empty fruit: isotherm, kinetics and thermodynamics of methylene blue and Congo red adsorption[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101727.

Preparation of Polyvinylidene Fluoride Blended Catalytic Membrane and Its Dye Adsorption and Catalytic Performance

Lijie Huang[1], Haojie Chen[1], Jianyu Wu[1], Wanju Zhang[1], Xin Ning[1], Feng Ma[2], Cheng Xu[3], Lilan Huang[1]

(*1. School of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;*
2. Hunan Provincial Key Laboratory of Water Treatment Functional Materials, Changde 415002, China;
3. Zhejiang Greenflon New Material Co., LT., Quzhou 324000, China)

ABSTRACT: Due to the influence of diffusion control, the catalytic efficiency of heterogeneous Fenton process is often low. In recent years, the combination of Fenton technology and membrane technology to strengthen the catalytic process has become a research hotspot for effective wastewater treatment. In this study, a core-shell copper catalyst (4A@Cu) was prepared using 4A zeolite as support through in-situ growth method, and then the 4A@Cu/PVDF catalytic membrane was prepared by blending polyvinylidene fluoride (PVDF) with good chemical stability and excellent mechanical properties, and was used for the catalytic degradation of Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB). The results show that, compared with RhB, the excellent adsorption performance of 4A@Cu promotes the degradation of CR. In addition, the convection provided by the membrane pores can strengthen mass transfer, reduce the mass transfer resistance of pollutant diffusion during catalytic process, promote the degradation of CR by 4A@Cu Fenton catalyst in membrane, and broaden the pH of Fenton reaction. Under cross-flow circulation mode, when the mass ratio of 4A@Cu/CR in the membrane is 1/1 and the initial concentration of CR is 200 mg/L, the maximum adsorption capacity of CR by the catalytic membrane is 2462.8 mg/$g_{4A\text{-}Fe@Cu}$. When the mass ratio of 4A@Cu/CR in the membrane is 5/1, the concentration of H_2O_2 is 2 mmol/L, and pH is 6, the removal rate of CR by the catalytic membrane is 99.8% after 5 h, which is much better than that of the static catalytic process. The combination of Fenton catalyst and membrane technology realizes the efficient degradation of CR, which provides a potential feasible method for the effective removal of dye pollutants.

Keywords: catalytic membrane; polyvinylidene fluoride; Fenton catalysis; adsorption; dye