

聚醚砜基膜热稳定性对复合纳滤膜性能的影响

项 军^{1,2}, 刘天宇^{1,2}, 谢宗丽³, 唐 娜^{1,2}, 程鹏高^{1,2}, 华欣欣^{1,2}

- (1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457;
2. 天津科技大学 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457;
3. 澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO), VIC 3169)

摘要: 研究聚醚砜超滤基膜的热稳定性对界面聚合法制备复合纳滤膜性能的影响. 加入 TiO_2 纳米粒子可显著改善超滤膜的热稳定性, 并随着基膜中 TiO_2 的增加, 超滤基膜的热稳定性也随之增加. 基膜 TiO_2 含量增至 8% 时, 纳滤膜的水通量从 $27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 逐渐增加到 $38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对 NaCl 的截留率从 48% 增加到 58%, 而对 MgSO_4 的截留率保持不变. 研究表明, 提高微滤基膜的热稳定性有助于提高复合纳滤膜的水通量和截留率.

关键词: 超滤基膜; 薄层复合膜; TiO_2 纳米粒子; 热稳定性

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2020)02-0060-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.02.009

聚酰胺(PA)纳滤复合膜是目前应用最广并且商业化最成功的复合膜材料, 主要以纳滤和反渗透膜为代表^[1]. 在制备这些复合膜的过程中, 可以分别就支撑层和复合层的结构、渗透率、截留率和物化稳定性进行优化. 界面聚合(IP)是在多孔超滤膜基质上合成具有致密活性表层的聚酰胺薄层复合膜的主要技术^[2-3]. 采用 IP 技术的主要优点是可以独立控制选择层和多孔超滤基膜的性能, 从而优化复合膜性能^[4].

为了获得高的通量和截留率, 对复合纳滤膜最上面的选择层进行了改进. 影响 IP 技术的参数主要有单体类型、单体浓度、表面活性剂、反应时间、温度、pH、交联剂结构或膜孔诱导剂等, 滤膜的制备工艺和后处理对纳滤膜性能(渗透性和选择性)也有很

大的影响^[4-8]. Li 等^[6]和 Chen 等^[7]发现, 使用合适的单体类型可以克服膜在渗透性和选择性之间的权衡效应. Duan 等^[8]研究了表面活性剂对聚酰胺复合膜性能的影响, 发现表面活性剂六甲基磷酰胺(HMPA)的加入有助于间苯二胺(MPD)从水相扩散到有机相, 从而形成较厚的反应区, 同时提高了反应速率, 使膜的性能得到改善.

在纳滤膜的制备过程中, 干燥过程会减小基膜的孔径或使某些孔结构坍塌, 从而降低通量^[9]. 在制备纳滤复合膜的过程中, 超滤基膜将经历两次干燥过程: 一次是将膜从水溶液中取出后, 在室温或烘箱中挥发多余的溶液; 另一次是将膜浸入有机相进行界面聚合后, 在烘箱中固化几分钟, 以提高膜的质量, 改善聚合物的交联性能. 在干燥过程中, 由于聚

收稿日期: 2019-08-27; 修改稿收到日期: 2019-09-20

基金项目: 天津市自然科学基金(18JCZDJC37200); 天津科技大学校青年创新基金(2014CXLG11); 天津市海洋资源与化学重点实验室项目(201404); 教育部创新团队发展计划项目(IRT-17R81)

第一作者简介: 项 军(1980-), 男, 湖北荆州人, 博士, 讲师, 研究方向为膜科学与化工分离技术, E-mail: jxiang@tust.edu.cn

引用本文: 项 军, 刘天宇, 谢宗丽, 等. 聚醚砜基膜热稳定性对复合纳滤膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(2): 60-66.

Citation: Xiang J, Liu T Y, Xie Z L, *et al.* Effect of thermal stability of polyethersulfone supporting ultrafiltration membrane on properties of composite nanofiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2020, 40(2): 60-66.

醚砜(PES)对温度敏感,水分的损失会使 PES 基膜的孔径减小,从而降低了纳滤膜的水通量^[9]. 然而关于基膜的热稳定性对复合纳滤膜性能影响的研究还很缺乏. 无机材料具有优异的热稳定性和机械强度,研究表明,在高分子材料中加入无机纳米粒子,可以大大提高高分子复合材料的热稳定性和机械强度^[10-11].

在复合纳滤膜的表面致密层中添加纳米粒子后可让膜具备一些新的性能,例如:抗菌、机械强度、增加膜的水通量、热稳定性和改变膜的表面形态等. 对 TiO₂ 纳米粒子与基膜结合后性能的考核很少有相关介绍. 本文将 TiO₂ 纳米粒子加入到超滤基膜中,以提高超滤基膜的热稳定性,从而提高纳滤膜的通量和截留率. 考察纳米粒子对基膜的机械性能、膜表面断面形貌结构、热稳定性和膜性能的影响,研究复合纳滤膜的过滤特性. 重点研究了纳米 TiO₂ 负载量对基膜热稳定性和复合纳滤膜性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

PES(E6200),广州巴斯夫(中国)有限公司;哌嗪(PIP,99%)、四丁基溴化铵(TBAB,98%)、三氯化三苯磺酸(TMC,98%)、十二烷基硫酸钠(SDS,99%)、正己烷(99%)和磷酸钠(96%),美国 Sigma-Aldrich 公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),中国金山精卫化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K-30,分析纯)、聚乙二醇 PEG400($M_w=400$,分析纯)、NaCl 和 MgSO₄,中国中药业化学试剂有限公司;TiO₂(P25,Rutile),南京先锋纳米科技有限公司;去离子水(18 MΩ/cm,25℃),实验室自制.

1.2 复合纳滤膜的制备

采用 PES 微孔膜作为聚酰胺复合膜的基膜. 铸膜液组成为(质量分数):18% PES、4% PVP K-30、4% PEG400. 并将不同质量分数的 TiO₂ 纳米粒子(0、0.5%、1.5%、3%、5%和 8%)加入到该溶液中搅拌 12 h. 图 1 为基膜的连续生产工艺路线. 铸膜液通过刮刀浇铸到无纺布(厚度 100~110 μm)上,浸入去离子水中立即进行相转化. 膜厚度控制在约 250 μm.

采用传统 IP 方法制备聚酰胺薄层复合膜^[12-13]. 使用两个 8 mm 深的聚四氟乙烯圆形杯进

行制备,其外径分别为 140 和 100 mm. 水相组成为(质量分数)PIP 1.6%,pH 11~12(0.35%磷酸钠),SDS 0.12%,TBAB 0.2 mol/L;有机相组成 TMC 0.35%(质量体积比),溶剂正己烷;水相浸润时间 45 s;界面聚合反应时间 20 s,热处理温度 50℃,热处理时间 2 min. 为改善膜的通量,所有的膜经过油相在进入烘箱之前均用正己烷清洗 5 s,以去掉膜面未反应的 TMC 和交联度较低的聚哌嗪酰胺.

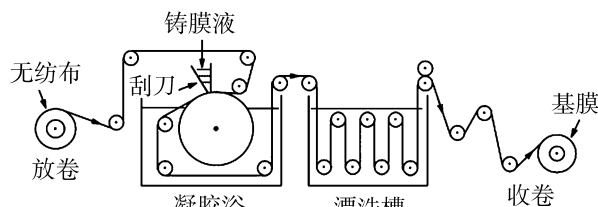


图 1 基膜连续生产工艺路线图

Fig. 1 Continuous production process roadmap of support membrane

1.3 膜结构和性能表征

使用 SEM(JEOL JSM-6301F)对 TFC 膜样品的表面和断面形貌进行了表征. 使用 Brookfield DV-C 数显黏度仪,在 25℃下测量铸膜溶液的黏度. TGA 采用 Perkin Elmer 热重分析仪,空气作为燃烧介质,5℃/min.

膜通量和截留率的测试采用错流过滤装置(CF042, Sterlitech Co.). 在 25℃和 0.35 MPa 条件下分别用去离子水、500 mg/L NaCl 和 2 000 mg/L MgSO₄ 作进料溶液,测定水通量和截留率. 采用数字电导率仪(SESSION+EC5 便携式电导率仪, HACH 公司)对进料和渗透液的电导率进行了检测. 水通量 $[J, L/(m^2 \cdot h)]$ 的计算方法如式(1):

$$J = \frac{W_p}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中, A 为实际接触的膜面积, m^2 ; t 为过程时间, h ; W_p 为透过膜的渗透溶液的体积, L .

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 含量对铸膜液黏度的影响

铸膜液的黏度对超滤膜的相转化过程有显著影响,因为在凝胶过程中,溶剂与非溶剂的交换速度与铸膜液的黏度有很大关系,而膜的微观结构决定了膜的性能. 图 2 是铸膜液黏度随 TiO₂ 含量的变化曲线. 从图中可以看出,铸膜液的黏度随 TiO₂ 含量

的增加而增加. 主要是因为, TiO_2 纳米颗粒具有高比表面积和高表面能, 随着铸膜液中 TiO_2 固含量的增加, 其表面暴露的羟基与聚合物链之间的吸附作用增强^[14-15].

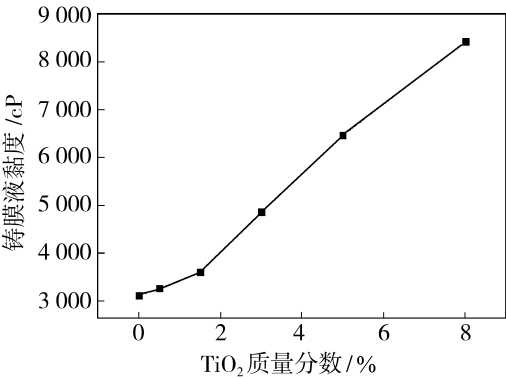


图 2 TiO_2 含量对铸膜液黏度的影响
Fig. 2 Viscosity of the casting solutions versus the TiO_2 concentration

2.2 TiO_2 含量对基膜形态和性能的影响

图 3 是不同含量 TiO_2 对基膜形态的影响. 从图中可以看出, 随着 TiO_2 含量增加, 膜面越来越粗糙, 膜表面和断面的 TiO_2 纳米粒子增多. 一般情况下, 随着铸膜液的黏度增大, 溶剂与非溶剂的交换速度随之降低, 膜的海绵层随之变厚. 然而从图中可以看出, 膜的海绵层厚度并没有完全依据这个规律变化, 在 TiO_2 质量分数 $\leq 1.5\%$ 的时候, 基膜的海绵层逐渐变厚, 但是随着 TiO_2 的含量继续增加, 海绵层厚度并没有增加, 反而有所减少. 可能是因为, 在 TiO_2 含量较低的情况下, TiO_2 主要与 PES 中的一 SO_3 络合, 被聚合物缠绕, 使得黏度增加, 减缓了溶剂与非溶剂的交换速度; 当 TiO_2 含量较高时, 溶剂 DMAc 中的 N 元素和 Ti 元素络合, 在使得铸膜液黏度迅速上升的同时, 络合了 TiO_2 的溶剂 DMAc 与水的交换速度也加快, 因此, 使得海绵层的厚度有所减小.

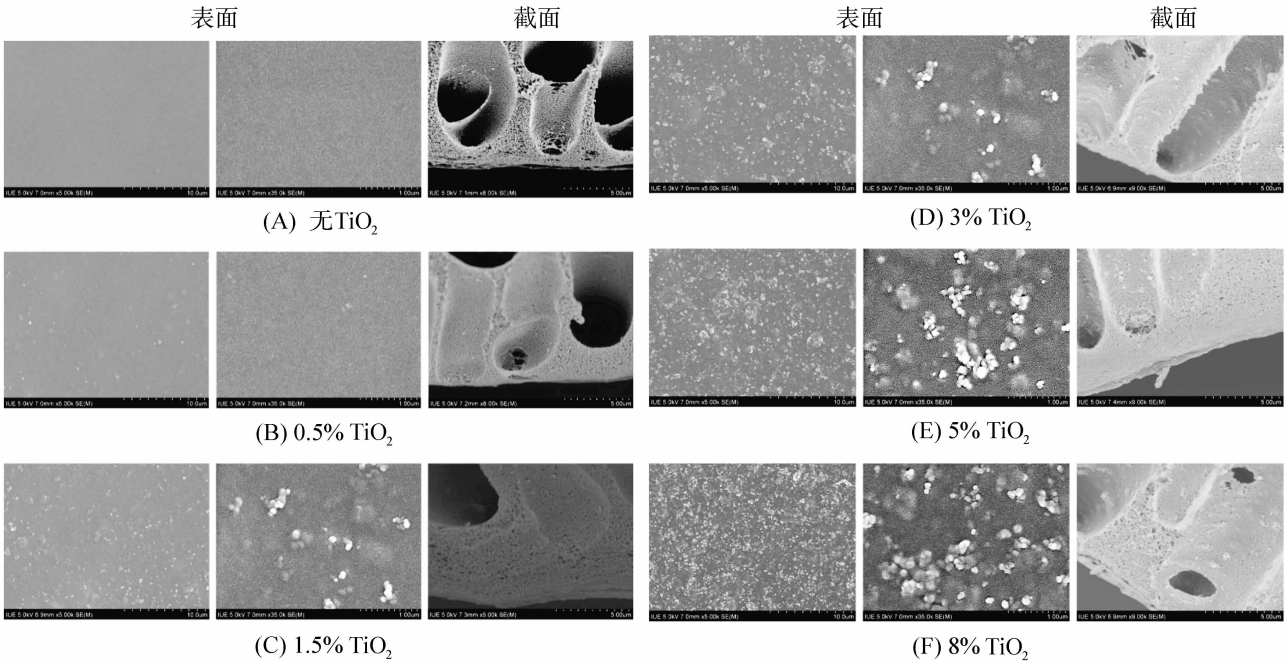


图 3 TiO_2 纳米粒子含量对基膜形态的影响
Fig. 3 SEM images of the surface and cross-section of support membrane with different TiO_2 loading

2.3 TiO_2 含量对基膜亲水性和性能的影响

图 4 为基膜纯水通量随铸膜液中 TiO_2 含量的变化曲线. 从图中可以看出, 膜的通量随着 TiO_2 含量的增加而上升, 当 TiO_2 质量分数达到 3% 时, 膜的纯水通量达到 $456.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 然后随着 TiO_2 含量进一步升高, 纯水通量下降. 主要原因是, TiO_2

的引入使得膜的亲水性大大增加, 因此整体上看, 膜的通量有所上升. 另外从图 3 可以看出, TiO_2 的添加使得膜的界面形态有所改变, 增加了膜的海绵层厚度. 尽管质量分数 5% 与 8% TiO_2 膜的横截面海绵层厚度有所减小, 但是可以看出, 在海绵层的上面, 还有一层致密层, 厚度约 $500 \sim 600 \text{ nm}$, 致密层

的厚度在 TiO_2 质量分数大于 3% 后逐渐增加,所以造成纯水通量略有下降. 另外一个可能的原因是,随着 TiO_2 含量的进一步增加, TiO_2 纳米颗粒的团聚对膜孔的阻塞作用愈加明显.

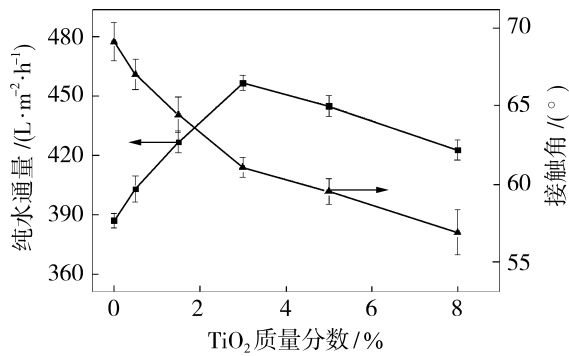


图4 TiO_2 纳米粒子对基膜性能和接触角的影响

Fig. 4 Effects of different concentrations of TiO_2 nanoparticles on the properties and contact angles of support membranes

同时图 4 也反映了 TiO_2 含量对基膜接触角的影响. 随着 TiO_2 含量的增加,初期膜的接触角几乎呈线性减小,主要是因为大量 TiO_2 镶嵌在超滤膜表面,单位面积膜面的 TiO_2 含量增加,膜的亲水性增强. 但是亲水性增加的速度明显减缓,后期随着 TiO_2 含量的增加,膜面的粗糙度增加,因此膜的接触角下降程度减缓. 详细的膜面形态见图 3,可见团聚现象越来越明显.

2.4 TiO_2 含量对铸膜液热力学性能的影响

将铸膜液分别逐滴加入纯水凝胶浴中,2 h 后取出,超声 5 min,然后用纯水清洗,收集得到的不同 TiO_2 含量的聚合物凝胶,在 50 °C 真空烘箱中烘干 24 h,并做热重分析(空气氛围,每分钟上升 10 °C).

图 5 为铸膜液凝胶小球的 TGA 曲线及其随 TiO_2 含量的变化. 从图中可以看出,添加 TiO_2 的铸膜液凝胶小球的热分解曲线明显上升,说明使用该铸膜液所制基膜的热分解温度随着 TiO_2 的添加有所提高. 低 TiO_2 含量的基膜热分解温度改善不大,尤其是 0.5% 的 TiO_2 ,在 420 °C 处热分解情况几乎和纯 PES 一致;当 TiO_2 质量分数在 1.5% 以上时,TGA 曲线与纯 PES 膜的曲线分离,热稳定性改善;当 TiO_2 质量分数达到 3% 以上,热分解曲线几乎一致,可能是 TiO_2 表面的羟基与 PES 基膜中的砜基形成稳定的氢键改善了基膜的热稳定性和机械性能.

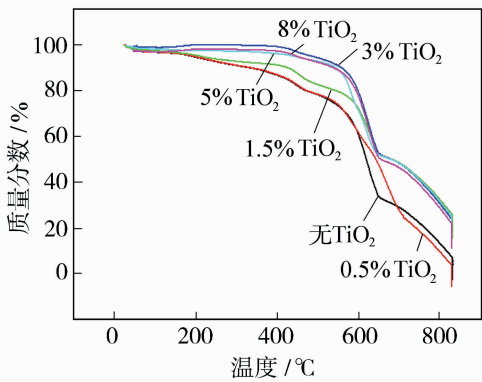


图5 不同 TiO_2 含量凝胶小球的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curve of gel beads with different TiO_2 concentration

2.5 基膜热稳定对复合纳滤膜性能的影响

如前所述,复合膜的制备过程中,基膜需经过两次干燥过程:一次是从水相中浸润出来去除膜面多余的水相过程,这个过程中基膜首先经过柔性滚筒去除膜面的液膜,然后通过自然沥干、风刀或者烘箱干燥等手段去除剩余的可见水分;另一次是膜经过油相后有一段时间的热复合过程. 这两个过程基膜都会因为失水造成膜孔径下降,从而增加复合纳滤膜的过滤阻力,因此,如果在复合膜的制备过程中提高基膜的热稳定性能,必定能在不改变复合致密层截留率的前提下提高复合纳滤膜的通量.

本实验重点模拟基膜从水相中取出后干燥的过程,用滚筒去除膜面多余的水相后,采用氮气风刀去掉表面多余水分. 图 6 为干燥时间对不同 TiO_2 纳米粒子含量的铸膜液所刮制 PES 基膜纯水通量的影响,横坐标是在常温下膜表面强制氮气对流干燥时间,纵坐标是纯水通量. 从图中可以很明显看出,随着干燥时间的延长,低 TiO_2 含量(质量分数 $\leq 1.5\%$) PES 基膜的通量均迅速下降,拐点在 45 s 以内;随着 TiO_2 含量增加,基膜的通量衰减有所改善,当 TiO_2 的质量分数达到 3% 以上后,基膜的通量衰减速度减缓,拐点出现在 60 s 附近,而此时 TiO_2 质量分数为 0.5% 和 1.5% 的膜通量减小到不足初始通量的 50%. 当干燥时间达到 90 s 的时候, TiO_2 质量分数 1.5% 以下的基膜纯水通量几乎达到最低点,小于 50 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而 TiO_2 质量分数 3%、5% 和 8% 的基膜通量在此处仍然维持较理想的状态,通量分别为初始通量的 28.9%、49.8% 和 69.6%.

随着热处理时间的增加,分离层的交联度增加,结构变得致密,但当热处理时间过长时,分离层将会

过度收缩从而破坏分离层的结构,膜孔坍塌破坏聚酰胺层的孔隙率,从而影响复合纳滤膜的性能^[16]. 如图 6 所示,当干燥时间继续增加,基膜通量出现类似低 TiO_2 含量的规律,到 150 s 的时候, TiO_2 质量分数 $\leq 3\%$ 的基膜通量下降至近乎极限值,而 TiO_2 质量分数 5% 和 8% 的膜通量 $> 30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,说明铸膜液中添加 TiO_2 对干燥过程中维持基膜的通量有较好的效果.

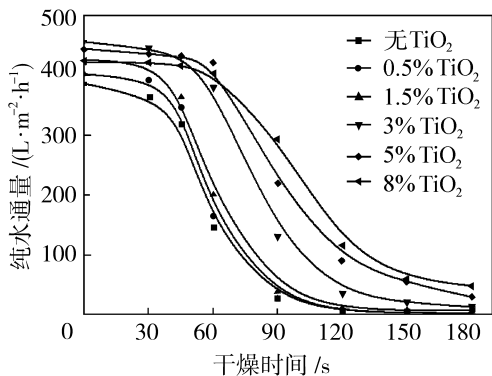


图 6 干燥时间对不同 TiO_2 负载量基膜纯水通量的影响

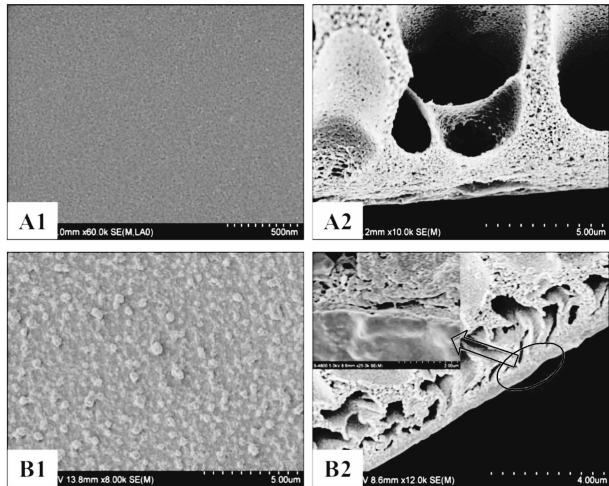
Fig. 6 Effect of drying time on pure water flux of support membranes by different TiO_2 concentration

2.6 TiO_2 含量变化对复合纳滤膜性能的影响

图 7 为原始膜与含有 5% TiO_2 的基膜制备出来的复合纳滤膜的表面和断面形貌. 从图中可以看出,表面为典型的聚哌嗪酰胺形态;从断面图可以看出,复合致密层和基膜结合得很紧密,并且在复合致密层中有部分 TiO_2 纳米粒子,可能是由于添加了

表面

断面



A:原始膜;B:添加 5% TiO_2

图 7 复合纳滤膜的典型形貌图

Fig. 7 Typical morphology of polyamide NF membrane

TiO_2 纳米粒子后基膜的表面接触角减小,使得基膜与复合致密层的粘合力增加,并且由于基膜表面存在大量的 TiO_2 纳米粒子,在复合致密层制备的过程中,部分纳米粒子被镶嵌于其中.

研究了以不同 TiO_2 负载量的 PES 超滤膜为基膜的聚酰胺纳滤膜的纯水通量和脱盐率,结果如图 8 所示. 随着基膜中 TiO_2 含量的增加,膜的通量从 $27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 逐渐增加到 8% TiO_2 复合膜的 $38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; NaCl 的截留率从原本的 48% 增加到 58%,而 MgSO_4 的截留率保持不变. 这是因为,加入 TiO_2 提高了基膜的热稳定性,从而有助于保持基膜的孔结构和孔径,提高了纳滤膜的水通量,因而具有更好的脱盐率.

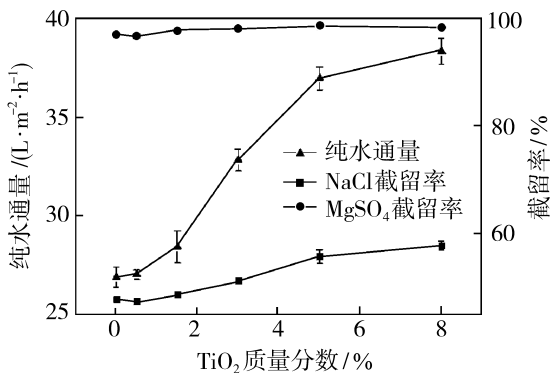


图 8 不同 TiO_2 含量对复合纳滤膜性能的影响

Fig. 8 Effect of different concentrations of TiO_2 on the properties of composite NF membranes

3 结论

通过在基膜中添加直径约为 25 nm 的 TiO_2 纳米粒子,改善了基膜的机械性能和热稳定性能,从而在利用改性后的基膜制备复合纳滤膜时,提高了复合纳滤膜的性能. 随着 TiO_2 纳米粒子含量的增加,基膜的膜通量逐渐增加,膜表面和断面有大量纳米粒子镶嵌其中,且膜面逐渐变得粗糙. 同时在 TiO_2 纳米粒子质量分数 $\leq 3\%$ 时,海绵层厚度逐渐增加,但是随着 TiO_2 含量继续增加, TiO_2 纳米粒子与溶剂 DMAc 络合,促进了溶剂与水的交换速度,基膜的海绵层变薄,但是基膜表面的致密层厚度有所增加,并且海绵层的孔尺寸随着 TiO_2 含量的增加而逐渐增加.

模拟研究了基膜浸润水相溶液后的干燥过程,发现当 TiO_2 含量增加时,基膜随干燥时间的延长通量衰减的程度逐渐减弱,在 TiO_2 质量分数 \leq

1.5%的时候,基膜的通量变化拐点在45 s处,而当 TiO_2 质量分数 $\geq 3\%$ 时,基膜通量变化的拐点延长,最终的稳定通量随着 TiO_2 含量的增加而上升。

在用改性后的基膜制备复合纳滤膜时,膜通量因为膜的亲水性提高而随着 TiO_2 含量的增加而上升,纳滤膜脱盐率并没有因为膜的通量上升而减小,相反因为盐的透过率不变,而水的通量上升,使得膜脱盐率略有上升。这些结果表明,提高支撑膜的热稳定性有助于提高纳滤膜的水通量,并使其具有更好的脱盐率。

参考文献:

- [1] Diawara C K. Nanofiltration process efficiency in water desalination[J]. *Sep Purif Rev*, 2008, 37: 303—325.
- [2] An Q F, Sun W D, Zhao Q. Study on a novel nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization with zwitterionic amine monomers[J]. *J Membr Sci*, 2013, 431: 171—179.
- [3] Cheng J, Shi W X, Zhang L H, *et al.* A novel polyether composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimethylchloride (TMC)[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 416: 152—159.
- [4] Lau W J, Ismail A F, Misdan N, *et al.* A recent progress in thin film composite membrane: A review[J]. *Desalination*, 2012, 287: 190—199.
- [5] Kang G D, Cao Y M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review[J]. *Water Res*, 2012, 46: 584—600.
- [6] Li L, Zhang S, Zhang X, *et al.* Polyamide thin film composite membranes prepared from isomeric biphenyl tetraacyl chloride and *m*-phenylenediamine[J]. *J Membr Sci*, 2008, 315: 20—27.
- [7] Chen G, Li S, Zhang X, *et al.* Novel thin-film composite membranes with improved water flux from sulfonated cardo poly(arylene ether sulfone) bearing pendant amino groups[J]. *J Membr Sci*, 2008, 310: 102—109.
- [8] Duan M, Wang Z, Xu J, *et al.* Influence of hexamethyl phosphoramidate on polyamide composite reverse osmosis membrane performance[J]. *Sep Purif Technol*, 2010, 75: 145—155.
- [9] Zou H, Jin Y, Yang J, *et al.* Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach[J]. *Sep Purif Technol*, 2010, 72: 256—262.
- [10] Ghosh A K, Jeong B H, Huang X, *et al.* Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties[J]. *J Membr Sci*, 2008, 311: 34—45.
- [11] Zhu S, Zhao S, Wang Z, *et al.* Improved performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by using polyethersulfone / polyaniline membrane as the substrate[J]. *J Membr Sci*, 2015, 493: 263—274.
- [12] Fan X, Dong Y, Su Y, *et al.* Improved performance of composite nanofiltration membranes by adding calcium chloride in aqueous phase during interfacial polymerization process[J]. *J Membr Sci*, 2014, 452: 90—96.
- [13] Li Y, Su Y, Dong Y, *et al.* Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers[J]. *Desalination*, 2014, 333: 59—65.
- [14] Yang Y, Zhang H, Wang P, *et al.* The influence of nano-sized TiO_2 fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane[J]. *J Membr Sci*, 2007, 288: 231—238.
- [15] Yang Y, Wang P, Zheng Q. Preparation and properties of polysulfone/ TiO_2 composite ultrafiltration membranes[J]. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2006, 44: 879—887.
- [16] Misdan N, Lau W J, Ismail A F. Seawater reverse osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane — Current development, challenges and future prospects[J]. *Desalination*, 2012, 287(1): 228—237.

Effect of thermal stability of polyethersulfone supporting ultrafiltration membrane on properties of composite nanofiltration membrane

XIANG Jun^{1,2}, LIU Tianyu^{1,2}, XIE Zongli³, TANG Na^{1,2},
CHENG Penggao^{1,2}, HUA Xinxin^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Material, Tianjin University of Science & Technology,

- Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science & Technology, 300457, Tianjin, China;
3. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Clayton, VIC 3169, Australia)

Abstract: This study investigated the effects of the thermal stability of the supporting ultrafiltration membrane on the performance of the final thin-film-composite nanofiltration membrane fabricated via interfacial polycondensation process. In this study, the thermal stability of the ultrafiltration support membrane was greatly improved by incorporating TiO_2 nanoparticles. With the increasing of the TiO_2 loading in the support membrane, the thermal stability of the ultrafiltration support membrane increases. The water flux of the NF membrane increases gradually from $27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ for the membrane without TiO_2 loading to $38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ for the membrane with 8% TiO_2 loading. The rejection of the NaCl increases from 48% for the membrane without TiO_2 loading to 58% for the membrane with 8% TiO_2 loading and the rejection of MgSO_4 remains the same. These results indicate that the improvement of thermal stability of the support membrane helps enhance both the water flux and salt rejection of the final NF membrane.

Key words: supporting ultrafiltration; thin-film-composite nanofiltration membrane; TiO_2 nanoparticles; thermal stability

(上接第 59 页)

Preparation and properties of Bi-SnO₂/GO electrocatalytic membrane

LI Xueyan^{1,2}, DENG Yu¹, ZHAO Lei², DENG Cheng²,
HAO Limei², LIU Hongbin², ZHU Mengfu²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Institute of Medical Support Technology, Academy of Military Science of Chinese PLA, Tianjin 300161, China)

Abstract: Bi-SnO₂/GO electrocatalytic membrane based on polytetrafluoroethylene (PTFE) microporous membrane was prepared by electrochemical-hydrothermal method. The composition structure and electrochemical performance were characterized by a series of characterization methods such as SEM, TEM, EDS, XRD, LSV, EIS, CV and so on. The removal efficiency of Bi-SnO₂/GO membrane was also evaluated by treating *E. coli*. The results show that when the molar ratio of Bi to Sn is 1 : 15 and the electrodeposition voltage is 2 V, the oxygen evolution potential of the electrocatalytic membrane is 1.75 V. Bi-SnO₂ nanoparticles were uniformly distributed on the surface of Bi-SnO₂/GO electrocatalytic membrane. The particle size is about 10.4 nm, and the contents of Sn and Bi elements are 11.28% and 3.59%, respectively. Under the DC voltage of 2.5 V and the continuous operation time of 5 h, the removal rate of *E. coli* by Bi-SnO₂/GO membrane is 96.82%. This indicates that the Bi-SnO₂/GO electrocatalytic membrane has a good application prospect in the removal of microorganisms from water.

Key words: electrocatalytic membrane; bismuth doped tin dioxide; graphene oxide; *E. coli*