·实验教学·

纳米复合膜高效去除有机污染物的实验设计

黄艳萍[1]，杨　博[2]，刘百仓[3]，赵伟锋[2*]

（1. 四川大学 化学工程学院，成都 610065；2. 四川大学 高分子科学与工程学院，成都 610065；
3. 四川大学 建筑与环境学院，成都 610065）

摘要：为解决水体污染日趋严重的问题，结合光催化降解有机物的研究前沿，设计了基于吸附与光催化协同效应的“纳米复合膜高效去除有机污染物”交叉性综合实验。该实验合成了带有羧酸根的聚合物 p(MMA-AA)，将其和聚醚砜(PES)及二氧化钛(TiO_2)进行复合制成平板膜。实验结果表明，在没有光照的环境中，仅靠膜的吸附作用对污染物的清除效率较低。在光照作用下，羧酸根不断静电吸附罗丹明 B，同时被 TiO_2 通过光催化降解，实现了污染物的快速清除。

关　键　词：光催化；水污染；污染物去除；交叉性综合实验；高分子

中图分类号：G642.0　　**文献标志码：**A　　DOI: 10.12179/1672-4550.20230436

Experimental Design of Efficient Removal of Organic Pollutants by Nanocomposite Membranes

HUANG Yanping[1], YANG Bo[2], LIU Baicang[3], ZHAO Weifeng[2*]

（1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China）

Abstract: To solve the increasing problem of water pollution, based on the cutting-edge research in the photocatalytic degradation of organic compounds, this paper designs a cross disciplinary comprehensive experiment on the efficient removal of organic pollutants by nanocomposite membranes based on the synergistic effect of adsorption and photocatalysis. Polymer p (MMA-AA) with carboxylate groups was experimentally synthesized and composite with PES and TiO_2 to form a flat membrane. In an environment without light, relying solely on the adsorption of membranes has a lower efficiency in removing pollutants. Under the action of light, carboxylate groups continuously adsorb Rhodamine B through electrostatic adsorption, and are simultaneously degraded by TiO_2 through photocatalysis, achieving rapid removal of pollutants.

Key words: photocatalysis; water pollution; pollutant removal; cross disciplinary comprehensive experiment; polymer materials

随着人类的物质生活不断得到改善，人们对良好生活环境的追求更加迫切，对生活饮用水、海产品、绿色蔬菜的安全标准要求越来越高。然而过去的二三十年间，伴随着工业的快速发展和城市化的加快，各种工业废水、废气和固体废弃物被直接或间接地排入自然环境，引发水体不同程度的污染，其中就包含极大影响人类健康的有机污染物[1−4]。有机污染物会导致水库、湖泊水体富营养化，造成藻类过量繁殖，有些藻类在代谢过程中会产生毒素，引发人体肝癌、肝炎等疾病；有些有机污染物进入水体后会长期存在，被生物吸收贮积于生物体脂肪组织中，并经食物链逐级放大，造成危害。近年来，有效去除废水中的各种污染物受到了越来越多的关注[5−6]。

迄今为止，科研工作者已经开发了多种水净化方法，包括膜过滤、吸附、化学氧化、混凝絮

收稿日期：2023−09−19；**修回日期：**2023−12−26

基金项目：2022—2023 年四川大学实验技术研究项目(SCU221057)；四川大学高等教育教学改革工程(第十期)研究项目(SCU10270)。

作者简介：黄艳萍(1991−)，女，博士，实验师，主要从事大型仪器管理工作。

*** 通信作者：**赵伟锋(1987−)，男，博士，教授，主要从事医用高分子材料方面的研究。E-mail: zhaoscukth@163.com

凝、光催化和生物降解等[7]。其中，光催化技术作为高级氧化工艺之一[8]，仅利用取之不尽的光能即可将有机污染物分解或破坏为小分子物质，具有无毒、经济可行性和环境可持续性的优点[9–10]。二氧化钛(TiO_2)凭借无毒、性质稳定、抗化学和光腐蚀、彻底矿化污染物、无二次污染等优点，成为最具潜力的半导体光催化材料[11–14]。聚醚砜(PES)膜具有耐热性好、易加工和稳定性好等特点，是一种常用的水污染处理材料[15–16]。

为更好地吸附有机物，本实验合成了带有羧酸根的聚甲基丙烯酸甲酯—丙烯酸的负电荷聚合物，随后以聚醚砜为基材，将聚合物、聚醚砜和二氧化钛共混旋涂，制得具有静电吸附能力和光催化作用的平板膜，考察了不同实验参数对成膜的影响，对膜的物化性能做了表征，评估了其对污染物罗丹明 B 的光催化去除能力。此外，本实验尝试对不同学院的学生一起开课，让不同专业的同学一起参与实验，从自身专业出发提出不同的见解。本实验时长为 50 个学时，其中纳米复合膜的制备 20 个学时，测试表征 8 个学时，复合膜去除有机物性能评价 20 个学时，讨论总结 2 个学时。

1　实验教学目标

1) 知识方面

学习自由基聚合合成高分子聚合物的方法；了解场发射扫描电镜和红外光谱仪等仪器的工作原理；了解 TiO_2 光催化降解的原理；了解当下水污染的现状。

2) 能力方面

培养学生文献收集和整合能力；掌握旋涂法和液液相分离制备膜的方法；学会使用电镜、红外等仪器对材料进行表征分析；掌握 Origin 软件进行数据处理和分析。

3) 素养方面

通过模拟治理水污染的情景，让学生通过实验将绿色化学的知识运用于实际生活中。

2　实验原理

当入射光能量超过 TiO_2 的价带与导带之间的差时，电子会向导带跃迁，产生电子与空穴。空穴能直接氧化有机物，也可与 OH^-或 H_2O 反应生成羟基自由基(·OH)，(·OH)可充分降解有机物；电子则会吸附接触到的 O_2，反应生成超氧自由基活性基团($\cdot O_2^-$)，($\cdot O_2^-$)既可以直接攻击并降解有机物，也能继续反应产生(·OH)，最后由(·OH)降解部分有机物，如图 1 所示。

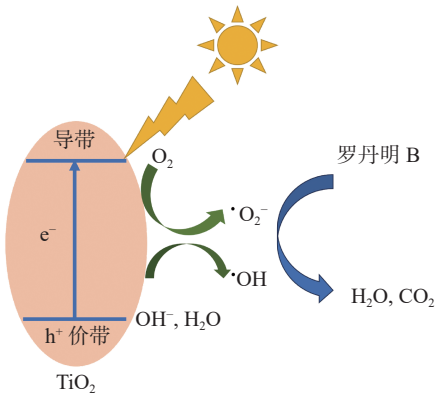


图 1　纳米复合膜降解罗丹明 B 机理示意图

3　实验方法

3.1　试剂和原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA，99.5%(GC)，含 30×10^{-6} DMBP 稳定剂)，丙烯酸(分析纯，AR，>99%(GC)，含 180×10^{-6}~200×10^{-6} MEHQ 阻聚剂)，N,N−二甲基乙酰胺(DMAC，无水级，99.8%)，偶氮二异丁腈(AIBN，99%，重结晶)，N−甲基吡咯烷酮(NMP，无水级，99.5%)，聚醚砜(PES，巴斯夫，德国)，罗丹明 B(分析纯)，纳米二氧化钛(TiO_2，99.8%，60 nm，锐钛)。

3.2　样品制备

采用自由基聚合法合成甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸(p(MMA-AA))共聚物，具体方法如下。将 28 g DMAC，5.02 g MMA 和 6.98 g AA (n_{MMA} : n_{AA} = 1:1) 依次放入三颈烧瓶中。搅拌形成均相溶液后，将混合物在氮气气氛中鼓泡 15 min。然后，将 0.06 g AIBN(单体总质量的千分之五)添加到上述混合物中，并在 70 ℃ 下加热 18 h，在氮气气氛中搅拌速度为 400 r/min。最后，经过乙醚洗涤、去离子水透析和真空烘箱干燥的顺序处理，得到 p(MMA-AA)共聚物产品。

随后，将 0.75 g p(MMA-AA)共聚物(1.5wt%)、7.5 g TiO_2(15 wt%)与 8 g PES(16 wt%)溶解、分散于 NMP 中制成成膜液，将成膜液滴在玻璃板上，在不同转速下旋涂，持续 10 s，使成膜液在玻璃

板上展开。将负载有成膜液的玻璃板置于凝固浴中，等待膜从玻璃板上分离，将其夹入去离子水中充分浸泡，最终得到残留溶剂完全渗出的纳米复合膜，如图 2 所示。将膜分别置于纯水、乙醇/水和空气中制备纳米复合膜，用扫描电镜观察膜的断面结构，以考察不同凝固浴对成膜效果的影响。通过测量不同转速下形成的膜的厚度，考察转速对成膜的影响。

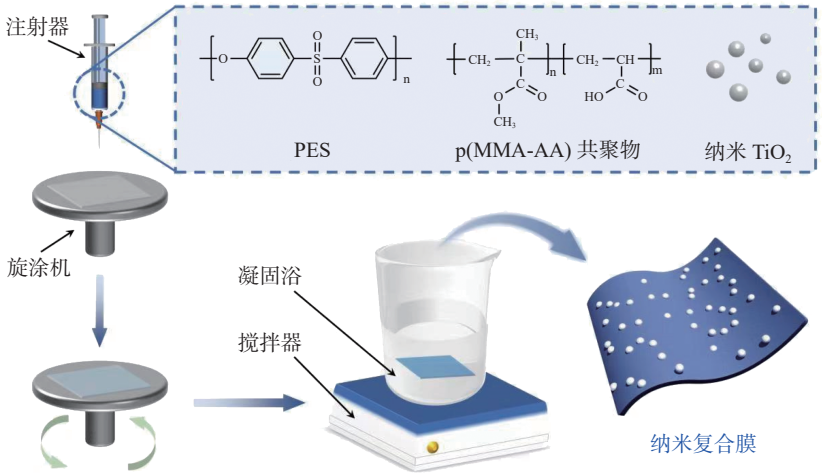


图 2　纳米复合膜制备过程

3.3　测试表征

将所制备的膜置于液氮中冷冻脆断，将脆断后的膜断面进行喷金处理，采用 JSM-7610F 场发射扫描电镜(FE-SEM，日本电子)观察膜的断面和表面微观结构，加速电压为 5 kV，工作距离为 8 mm。

采用红外光谱仪的透射模式对所制备的膜进行红外光谱检测，检测范围为 400~3 500 cm^{-1}。

3.4　复合膜的有机污染物去除性能

复合膜动态吸附有机污染物示意图如图 3 所示，以罗丹明 B 为有机污染物模型。罗丹明 B 的浓度为 10 mg/L，使用量为 30 mL。为了模拟实际应用环境，将纳米复合膜固定在 H 型过滤池中间，有机污染物(图 3 右)加压后通过复合膜，到达另一个过滤池(图 3 左)中，分别在黑暗和可见光照射条件下进行吸附或光催化降解实验。随着反应的进行，观察膜的颜色和通过膜过滤后的滤液颜色变化，并用紫外分光光度法测量通过膜前后的溶液中有机污染物浓度。

将完成光降解的纳米复合膜再次浸入 10 mg/L 罗丹明 B 溶液中，在光照的条件下进行吸附，3 h 后测量剩余罗丹明 B 的浓度，并计算清除率，一共循环 5 次。



图 3　复合膜动态吸附有机污染物示意图

4　结果分析与讨论

4.1　不同转速对成膜的影响

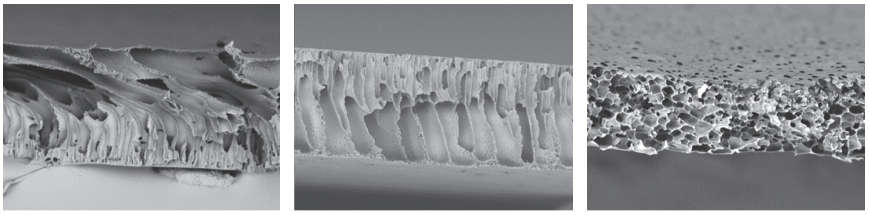
在不同转速下，旋涂液所受离心力不同，导致形成不同厚度的旋涂膜，不同转速下的膜厚度如表 1 所示。一般来说，旋涂膜的厚度与旋转速度的平方根的倒数成正比。在 800、1 000 和 1 200 r/min 转速下，分别形成了 79.5、60.2、45.8 μm 厚度的膜。太厚的液膜影响在凝固浴中相转化的速度，而太薄的液膜影响成膜的力学性能等。综合考虑后选择 1 000 r/min 转速为后续实验条件。

表 1　不同转速下纳米复合膜的厚度

参数	数值		
转速/($r \cdot min^{-1}$)	800	1 000	1 200
膜厚度/μm	79.5	60.2	45.8

4.2　不同凝固浴对成膜的影响

当负载有成膜液的玻璃板置于凝固浴中，溶剂和非溶剂在接触面发生交换，使得成膜液的近表面处于热力学亚稳态。溶剂和非溶剂交换过程中的浓度扰动导致贫、富聚合物相成核，随着溶剂和非溶剂的进一步交换，富聚合物相固化，贫聚合物相形成表面孔隙，最后形成平板膜。如图 4 所示，PES/p(MMA-AA)/TiO_2 在纯水中形成的膜断面一端呈无规则的空腔状，另一端则是致密层；在乙醇/水的混合凝固浴中，膜断面呈较为规则的指通道结构；而在空气中，膜的形成较为缓慢，且膜的断面呈蜂窝状，膜的表面具有过多的孔洞，这种结构在污染物的单向处理过程中会造成污染物的流失。由此可见，乙醇/水混合凝固浴下形成的膜具有较好的通量和截留。因此，本实验选择乙醇/水作为成膜的凝固浴。



(a) 纯水　　(b) 乙醇水溶液　　(c) 空气

图 4　不同凝固浴下形成膜的断面结构图

4.3　膜的化学性能

PES、PES/p(MMA-AA)和 PES/p(MMA-AA)/TiO_2 的红外图谱如图 5 所示。PES 的特征峰是 1 100 cm^{-1} 的 C−O−C 键的伸缩振动峰、1 238 cm^{-1} 的 S=O 伸缩和 834cm^{-1} 的 α-卡宾氧伸缩振动峰。在 PES/p(MMA-AA)中，1 732 cm^{-1} 处为 p(MMA-AA)带来的羧基，在 PES/p(MMA-A)/TiO_2 中，3 400 cm^{-1} 和 1 610 cm^{-1} 处出现的特征峰归属于水的伸缩振动峰[17]，而 834 cm^{-1} 的 α-卡宾氧伸缩振动峰强度的降低，则是由 TiO_2 在表面的沉积和覆盖导致的。

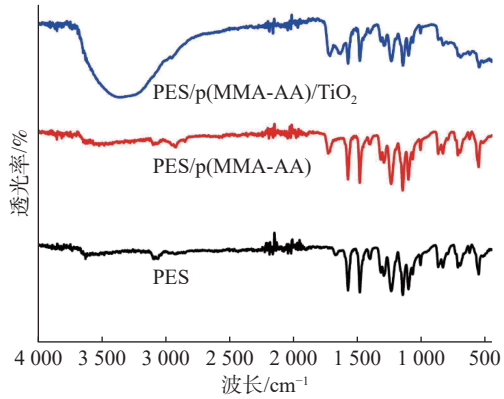


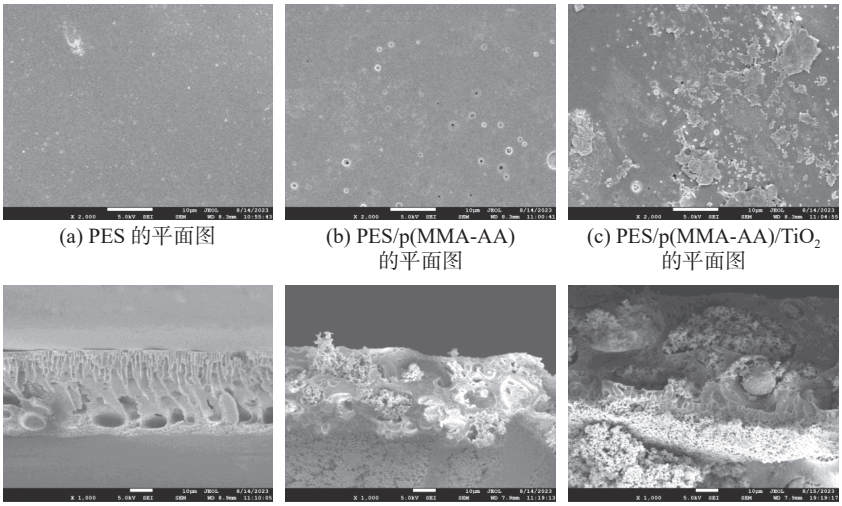
图 5　PES、PES/p(MMA-AA)和 PES/p(MMA-AA)/TiO_2 的红外光谱图

4.4　膜的微观形貌

利用场发射扫描电镜对 PES、PES/p(MMA-AA)和 PES/p(MMA-AA)/TiO_2 的断面和表面进行观察，如图 6 所示。由图 6 可见，PES 的膜表面致密平整，断面呈指通道结构，PES/p(MMA-AA)膜的平面小孔洞较 PES 的更多，但整体致密，断面中 PES 和 p(MMA-AA)呈现出完全不同的形貌状态。可以发现，PES/p(MMA-AA)/TiO_2 膜的 TiO_2 颗粒在相分离的作用下大部分沉积在膜表面。

4.5　膜的污染物去除性能

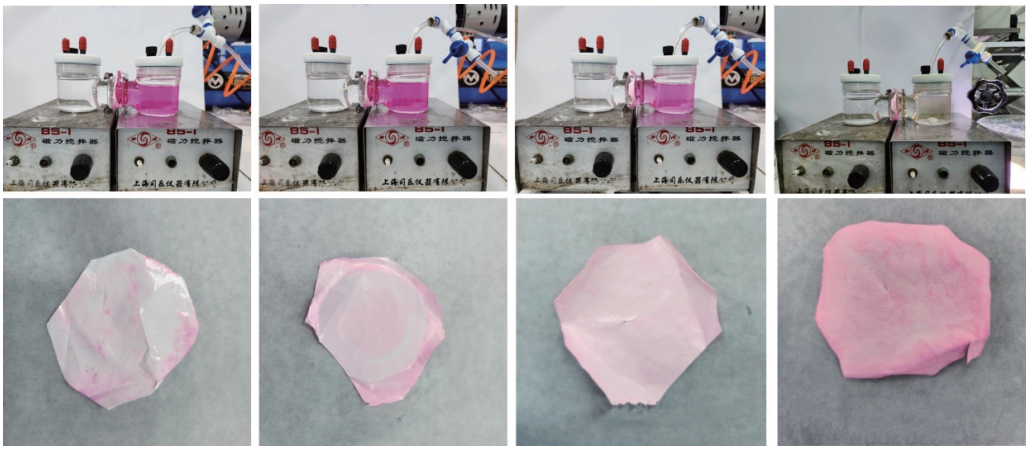
如图 7 和图 8 所示，PES 对罗丹明 B 的清除率很低，处理前后膜的颜色有略微变红。PES/p(MMA-AA)清除的污染物比 PES 多，但效果不明显。聚合物 p(MMA-AA)有羧酸根，可通过静电吸附对水中的罗丹明 B 进行吸附，从而达到污染去除的作用，然而受限于 p(MMA-AA)的含量不高，且平板膜致密导致暴露出来的羧酸根有限。此外，溶液中罗丹明 B 的量远超羧酸根的含量，羧酸根的吸附已达到饱和，仅靠羧酸根的吸附作用并不能将罗丹明 B 进行明显的清除，使得 PES/p(MMA-AA)对罗丹明 B 的吸附并没有得到显著提升。TiO_2 的加入提高了膜对罗丹明 B 的去除率，说明 TiO_2 具有一定的吸附性，然而在没有光照的环境中，污染物的去除率依旧较低。在对 PES/p(MMA-AA)/TiO_2 进行光照后，罗丹明 B 的溶液从玫红色变成了几乎澄清透明的颜色，清除率达到了 96.19%，膜的颜色也较深。在持续的光照下，TiO_2 的分解使得膜的颜色可恢复到白色的状态下，实现膜的重复利用。



(a) PES 的平面图　(b) PES/p(MMA-AA)的平面图　(c) PES/p(MMA-AA)/TiO_2的平面图

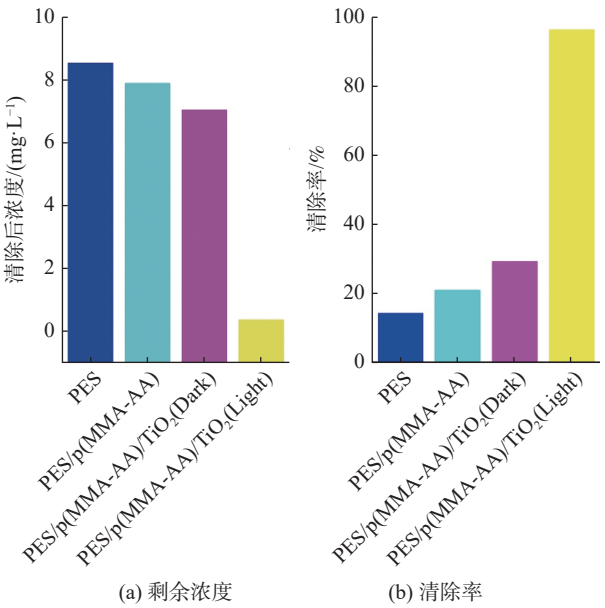
(d) PES 的断面形貌图　(e) PES/p(MMA-AA)的断面形貌图　(f) PES/p(MMA-AA)/TiO_2的断面形貌图

图 6　不同膜的平面和断面形貌图



(a) PES　(b) PES/p(MMA-AA)　(c) PES/p(MMA-AA)/TiO_2(无光照)　(d) PES/p(MMA-AA)/TiO_2(有光照)

图 7　不同膜对罗丹明 B 的去除性能对比图



(a) 剩余浓度　(b) 清除率

图 8　不同膜对罗丹明 B 作用后的参数影响

罗丹明 B 降解过程如图 9 所示。首先，(·OH)进攻罗丹明 B 的氧杂蒽分子团和萘醌环，生成(II)、(III)、(IV)、(V)等物质。接着，这些化合物进一步与(·OH)反应，发生开环反应，生成更小的脂肪链物质(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)等。最后，上述有机物进一步被(·OH)氧化为 CO_2 和 H_2O 以及无机盐[18]。在羧根不断加强吸附和 TiO_2 的光催化分解作用下，污染物实现了快速清除。实验结果表明 PES/p(MMA-AA)/TiO_2 对罗丹明的清除是膜本身和羧酸根的吸附作用和 TiO_2 光催化分解协同作用的结果。

将 PES/p(MMA-AA)/TiO_2 复合膜进行 5 次循环吸附，对罗丹明 B 的清除率如图 10 所示，复合膜的吸附量随着吸附的次数增加略有下降，但是

变化不大，这可能是由于 TiO_2 的略微脱落导致的。5 次循环后，对罗丹明 B 的吸附能力仍然能保持在 90% 以上，说明合成的复合材料有较强的稳定性。

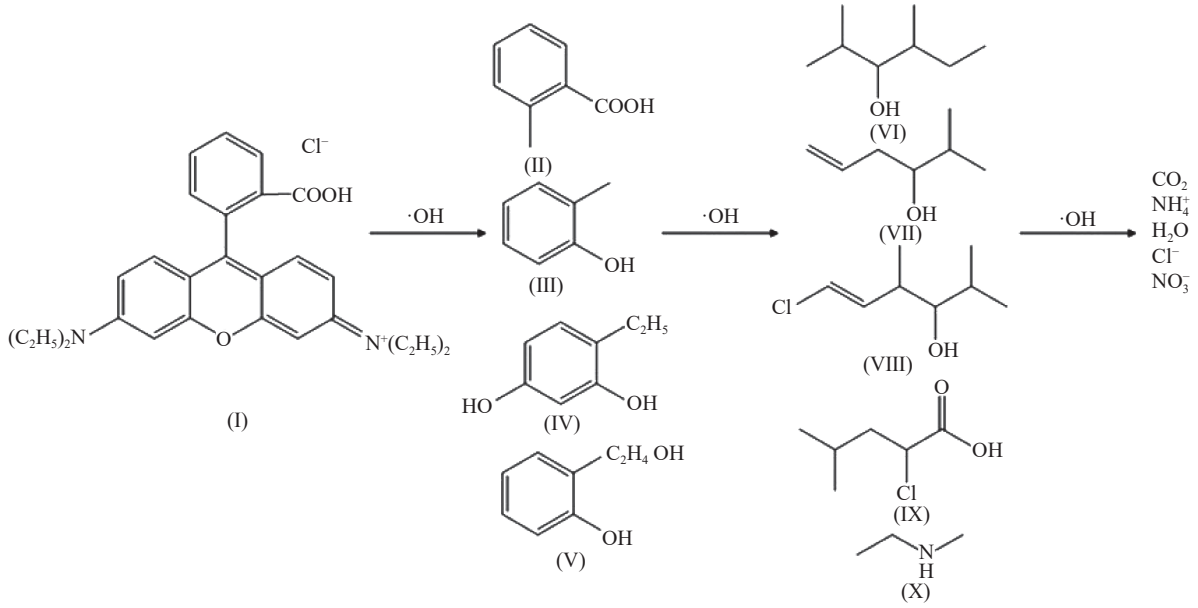


图 9　罗丹明 B 降解过程

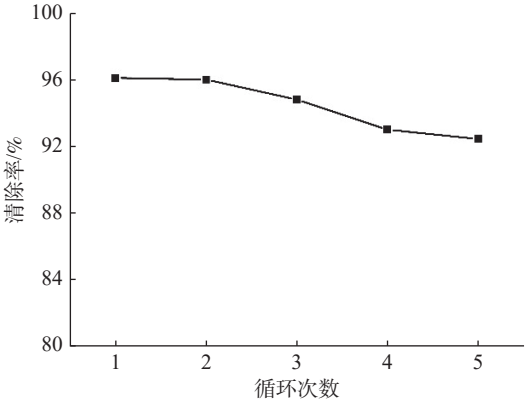


图 10　PES/p(MMA-AA)/TiO_2 对罗丹明 B 的重复利用性能

5　实验教学效果

本实验合成了带有羧酸根的聚合物 p(MMA-AA)，将其与 PES 和 TiO_2 进行复合制成平板膜，制备方法简单。没有光照的环境中，仅靠膜的吸附作用对污染物的清除效率较低。在光照作用下，羧酸根不断静电吸附罗丹明 B，同时被 TiO_2 通过光催化降解，实现了污染物的快速清除。该实验以提高学生创新意识和创新能力为目标，以学科发展前沿为依托，注重学习效果，融合了高分子合成、材料制备与表征、环境污染处理、工艺学等多学科知识，实现了多学科交叉的实验教学。该实验操作简单，现象明显，易于完成，因此每个学生都可以参与到前沿研究中，增强了学生参与科学研究的自信心，提高了学生综合分析问题的能力。实践证明，此类综合交叉性的实验受到学生的喜爱，通过解决实际问题，不仅可提高学生的科研素养，巩固学生的专业知识，还可以培养学生爱护环境、保护环境的意识，并参与到环境污染物的治理当中。

6　结束语

综合研究性实验把实践与理论结合起来，融合了高分子合成、材料制备与表征、环境污染处理、工艺学等多学科知识，实现了多学科交叉的实验教学。作为多交叉学科的教学实验，在实验开展中，让不同学院的学生参与到同一个实验中来，有利于思想的碰撞和激发。同学们不仅巩固了自身的专业知识，同时了解了其他专业学科的理论和技术，增加专业认可度以及爱护环境的意识。实验教学中还组织不同学院的学生和老师们进行了总结讨论，有以下两点需要进一步完善：

1) 实验中发现，罗丹明 B 作为同时含有正负电荷基团的物质，在静电吸附过程中由于静电吸附和静电排斥的作用，导致负电荷聚合物的静电吸附的效果不理想，如替换成只含有负电荷基团

的亚甲基蓝，实验效果将更加明显；

2）TiO_2 光催化过程可以增加一个还原反应，如还原六价铬，可以有效防止电子−空穴复位，促进反应的进行。

参 考 文 献

［1］ 安召, 孟淑娟, 张平. TiO_2 基光催化剂在降解水体污染物中的研究进展[J]. 云南化工, 2021, 48(11): 10−15.

［2］ 魏思翔. 水体重金属污染的危害与防治对策[J]. 化学工程与装备, 2022(2): 240−242.

［3］ 徐苗. 水环境监测技术及污染治理措施[J]. 资源节约与环保, 2023(7): 56−59.

［4］ 杨丹丽, 黎婷婷, 聂亚, 等. 生物质吸附材料在水污染治理中的研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(18): 187−188.

［5］ ALSBAIEE A, SMITH B J, XIAO L L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β-cyclodextrin polymer[J]. Nature, 2016, 529(7585): 190−194.

［6］ 谭琼, 单志华, 戴睿, 等. 电助淀粉絮凝蛋白质及在制革废水处理中的应用[J]. 皮革科学与工程, 2022, 32(5): 29−34.

［7］ QI X L, ZENG Q K, TONG X Q, et al. Polydopamine/montmorillonite-embedded pullulan hydrogels as efficient adsorbents for removing crystal violet[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123359.

［8］ SHARMA V K, FENG M B. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 372: 3−16.

［9］ CHEN Y, LU W Y, SHEN H B, et al. Solar-driven efficient degradation of emerging contaminants by g-C3N4-shielding polyester fiber/TiO_2 composites[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2019, 258: 117960.

［10］ 王建强, 黄菊梅, 马玉龙, 等. 改性二氧化钛光催化技术在水污染治理中的研究进展[J]. 现代盐化工, 2021, 48(6): 9−11.

［11］ FATIMA R, AFRIDI M N, KUMAR V, et al. Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO_2 against nitrophenols in aqueous systems[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231: 899−912.

［12］ KWON S, FAN M, COOPER A T, et al. Photocatalytic applications of micro- and Nano-TiO_2 in environmental engineering[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2008, 38(3): 197−226.

［13］ SHI Z X, LI Y M, DONG L M, et al. Deep remediation of oil spill based on the dispersion and photocatalytic degradation of biosurfactant-modified TiO_2[J]. Chemosphere, 2021, 281: 130744.

［14］ ZULFIQAR M, SUFIAN S, BAHADAR A, et al. Surface-fluorination of TiO_2 photocatalysts for remediation of water pollution: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 317: 128354.

［15］ 徐建新, 王松涛, 杨海军, 等. 我国聚醚砜超滤膜的研发进展综述[J]. 净水技术, 2016, 35(3): 22−30.

［16］ 张翔, 赵伟锋, 赵长生, 功能性聚醚砜膜的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(2): 114-125.

［17］ 帅树乙, 李婧, 张连辉, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛及其光催化性能[J]. 化学世界, 2022, 63(4): 216−221.

［18］ 肖松, 朱凯, 刘诗杰, 等. 多杂原子掺杂碳材料阴极催化降解罗丹明 B[J]. 化学工程与技术, 2018, 8(1): 27−36.

编辑　王燕