



基于 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的 抗菌 PVDF 平板膜制备及其性能分析

汪文华^a, 雷彩虹^b, 余媛^b, 朱海霖^b

(浙江理工大学, a.材料科学与工程学院; b.纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018)

摘要: 为获得具有优异抗菌性能的聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)膜, 以锌离子(Zn^{2+})与钼离子(Mo^{6+})共掺杂二氧化钛(TiO_2)复合粒子为添加物, 通过非溶剂致相分离法制备改性 PVDF 平板膜; 采用 FESEM、XRD、平板计数等技术分析 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的形貌、物相结构和抗菌性, 探究复合粒子添加量对改性 PVDF 平板膜形貌、机械性能、纯水通量和抗菌性能的影响。结果表明: 制备的 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子尺寸为 100~350 nm, 保留了纯 TiO_2 粒子锐钛矿型的晶型结构, 且相较纯 TiO_2 粒子和 Zn^{2+} 掺杂 TiO_2 复合粒子抗菌性明显提升; 复合粒子的添加量会显著影响改性 PVDF 平板膜的各项性能, 当添加量为 2.0%(以质量分数计)时可制备得到性能优异的改性 PVDF 平板膜; 与不添加复合粒子制备得到的纯 PVDF 平板膜相比, 最优添加量下制备所得改性 PVDF 平板膜呈现出较多均匀的蜂窝状大孔, 孔隙率高达 80.4%, 机械强度提升了 28.9%, 水接触角由 97.4°降低到 53.5°, 纯水通量由 292.3 L/(m²·h)提高到 490.1 L/(m²·h)。此外, 当共培养时间为 15 h 时, 最优添加量下制备所得改性 PVDF 平板膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率可达 100%。该结果为抗菌性 PVDF 分离膜的制备提供了理论基础。

关键词: PVDF 平板膜; 抗菌; TiO_2 ; Zn^{2+} 与 Mo^{6+} ; 溶胶凝胶法; 共掺杂; 亲水性

中图分类号: TQ027.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)07-0524-09

Preparation of antibacterial PVDF flat membrane based on Zn^{2+} and Mo^{6+} co-doped TiO_2 composite particles and its property analysis

WANG Wenhua^a, LEI Caihong^b, YU Yuan^b, ZHU Hailin^b

(a. School of Materials Science & Engineering; b. College of Textile and Engineering

(International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to obtain polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane with excellent antibacterial properties, the modified PVDF flat membrane was prepared using non-solvent-induced phase separation method by taking Zn^{2+} and Mo^{6+} co-doped TiO_2 composite particles as the additive. The morphology, phase structure and antibacterial properties of Zn^{2+} and Mo^{6+} co-doped TiO_2 composite particles were analyzed by FESEM, XRD and plate counting technology to investigate the addition volume of composite particles on the morphology, mechanical properties, deionized water fluxes and antibacterial properties of the modified PVDF flat membrane. The results showed that the size of the prepared Zn^{2+} and Mo^{6+} co-doped TiO_2 composite particles ranged from 100 nm to 350 nm, and the anatase crystal structure of the pristine TiO_2 particles was remained. The antibacterial activity of the resultant composite particles was significantly improved compared with pure TiO_2 particles and Zn^{2+} doped TiO_2 particles. The addition volume of composite particles significantly affected various properties of the modified PVDF membrane.

收稿日期: 2022-01-06 网络出版日期: 2022-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21706238); 浙江省自然科学基金项目(GF19B060011)

作者简介: 汪文华(1997—), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事 PVDF 膜抗菌改性应用的研究。

通信作者: 朱海霖: zh hailin@163.com

When the addition volume of composite particles was 2.0% (mass fraction), the modified PVDF membrane with excellent performance could be prepared. Compared with pure PVDF flat membrane without adding composite particles, the modified PVDF flat membrane prepared at the optimal addition volume exhibited more uniform cellular macropores with a porosity of up to 80.4%. The mechanical strength increased by 28.9%, and water contact angle decreased from 97.4° to 53.5° . The pure water flux increased from $292.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ to $490.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. In addition, when the co-culture time was 15 h, the antibacterial rate of the modified PVDF membrane against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* reached 100% at the addition volume. The results provide theoretical basis for the preparation of antibacterial PVDF separation membrane.

Key words: PVDF flat membrane; antibacterial; TiO_2 ; Zn^{2+} and Mo^{6+} ; sol-gel method; co-dope; hydrophilia

0 引言

随着我国水资源的过度开发与污水问题的加剧,人们对水资源越来越重视^[1],解决水污染问题的水处理技术也越来越成熟。其中,膜技术^[2-3]、铁碳微电解处理技术^[4]、Fenton 及类 Fenton 氧化法^[5]、臭氧氧化法^[6]、磁分离技术^[7]、等离子体技术^[8]等已被广泛应用于净化水体中的有机物、微生物、染料和重金属离子。相比之下,膜技术具有操作简便、成本低、环境友好等优点,受到了研究者的密切关注^[9]。

聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 是一种广泛用于水处理的分离膜材料,具有良好的化学稳定性、耐热性,以及加工温度范围宽、易成膜等特性^[10]。在实际应用过程中 PVDF 膜会吸附水中的非极性颗粒和微生物等物质而产生显著的膜污染现象^[11],很大程度上降低了 PVDF 膜的分离性能,缩短了其使用寿命。为了改善因微生物而导致的膜污染问题,研究者们提出了制备抗菌性 PVDF 分离膜^[12],化学接枝^[13-14]、表面涂覆^[15]和共混添加剂^[16-17]等改性方法,成为制备抗菌性 PVDF 分离膜的常用手段,通过在铸膜液中添加具有抗菌功效的无机粒子是一种简单有效的改性策略。

二氧化钛(TiO_2)粒子是一种化学性能稳定、安全无毒、使用寿命长的无机粒子^[18],常被当作添加剂来制备抗菌性分离膜。 TiO_2 作为一种 n 型的宽禁带半导体,对可见光的利用率很低,只有被紫外线激发时才能显现出良好的抗菌性,在一定程度上限制了其在抗菌性分离膜制备中的应用^[19]。众多研究^[20-21]表明:掺杂金属离子可有效提升 TiO_2 对可见光的利用率,是促使 TiO_2 在可见光激发下发挥良好抗菌性的常用方法。Chen 等^[22]将 Ag 和 TiO_2 掺杂得到了复合粒子,并将其用于制备 PVDF 抗菌性分离膜,发现所得分离膜在可见光下对大肠杆菌

具有优异的抗菌性,这也表明掺杂金属离子可提升可见光下 TiO_2 粒子的抗菌性。随着研究的推进,研究者们发现,通过在 TiO_2 粒子中掺杂两种及以上金属离子更有望提升 TiO_2 粒子在可见光下的抗菌性。时代等^[23]合成了 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 共掺杂 TiO_2 的复合粒子,通过可见光下的抗菌实验发现, Zn^{2+} 和 Co^{2+} 共掺杂 TiO_2 的复合粒子比 Zn^{2+} 掺杂 TiO_2 复合粒子和 Co^{2+} 掺杂 TiO_2 复合粒子表现出更加优异的抗菌性,这为多种金属离子共掺杂 TiO_2 制备可见光下抗菌性能优异的复合粒子提供了参考。

本文采用溶胶凝胶法,将本身具有轻微抗菌效果的锌离子(Zn^{2+})与钼离子(Mo^{6+})共掺杂于 TiO_2 粒子中制备复合粒子,然后将复合粒子作为添加剂加入铸膜液中,经相分离法制备改性 PVDF 平板膜。采用 FESEM、XRD 等表征方法和活细胞计数法考察复合粒子的形貌、晶型及可见光下的抗菌性,探究复合粒子添加量对改性 PVDF 平板膜形貌、机械性能、纯水通量和抗菌性能的影响规律。本文结果可对抗菌性 PVDF 分离膜的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:钛酸异丙酯(分析纯,97%),盐酸(分析纯,36%),硝酸锌(分析纯,99%),钼酸铵(分析纯,99%),异丙醇(分析纯,99%),聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,99%) 和 N,N-二甲基甲酰胺(分析纯,99%),均购自上海麦克林生化科技有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF,相对分子质量为 600000),购自东莞市展阳高分子材料有限公司;金黄色葡萄球菌(CMCC(B) 26003)、大肠杆菌(ATCC 44102)、营养琼脂(BS1002)、蛋白胨(BS1072)和酵母浸出粉(BS1072),均购自杭州百思生物技术有限公司。

仪器:自动压力蒸汽灭菌器(厦门致微仪器有限

公司);恒温振荡器(上海精宏实验设备有限公司);管式炉(合肥科晶材料技术有限公司);实验室涂布机(厦门茂森自动化设备有限公司);鼓风干燥箱(上海精其仪器有限公司);视频接触角测定仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司);电热恒温培养箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Zn²⁺与Mo⁶⁺共掺杂TiO₂复合粒子的制备

以钛酸异丙酯为钛源,硝酸锌为锌源,钼酸铵为钼源,采用溶胶-凝胶法制备 Zn²⁺与 Mo⁶⁺共掺杂 TiO₂ 复合粒子。首先移取 20 mL 异丙醇放入烧杯中,再加入总质量为 0.645 g 硝酸锌和钼酸铵(摩尔比为 1:2),搅拌均匀后加入适量的盐酸调节溶液 pH 值至 3,记作溶液 A;量取 20 mL 的异丙醇和 5 mL 的钛酸异丙酯,搅拌均匀后配置成溶液 B。将溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中,连续搅拌,待溶液逐渐变成胶体后,将其静置于 25 ℃ 下陈化 5 h;然后将凝胶放置于 110 ℃ 的电热鼓风干燥箱中干燥,直至完全烘干。将干燥后的产物用研钵碾碎,放入马弗

炉中煅烧 2 h,即可得到 Zn²⁺与 Mo⁶⁺共掺杂 TiO₂ 复合粒子。

1.2.2 PVDF 平板膜的制备

PVDF 平板膜的制备过程如图 1 所示。先将质量分数为 2.5% 的聚乙烯吡咯烷酮和质量分数为 83.5% 的 N,N-二甲基甲酰胺混合,待聚乙烯吡咯烷酮完全溶解后分别添加质量分数为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5% 的 Zn²⁺与 Mo⁶⁺共掺杂 TiO₂ 复合粒子来配置铸膜液,依次记作 Ma、Mb、Mc、Md、Me 和 Mf;将铸膜液超声震荡 2 h 后加入质量分数为 14.0% 的 PVDF,并于 50 ℃ 水浴下搅拌 12 h。设定好刮膜机的刮刀高度和涂刮速率,然后将铸膜液用玻璃棒流平至放置有玻璃板的工作台上,开动刮膜机刮刀,可在玻璃板上得到白色 PVDF 薄膜;将薄膜从玻璃板上揭下,浸入 25 ℃ 的去离子水中浸泡,24 h 后剪取一部分 PVDF 膜置于 40 ℃ 的真空烘箱中干燥,另一部分的膜保存在去离子水中以备后用。由铸膜液分别制备得到的 PVDF 膜依次命名为 M0、M1、M2、M3、M4 和 M5。

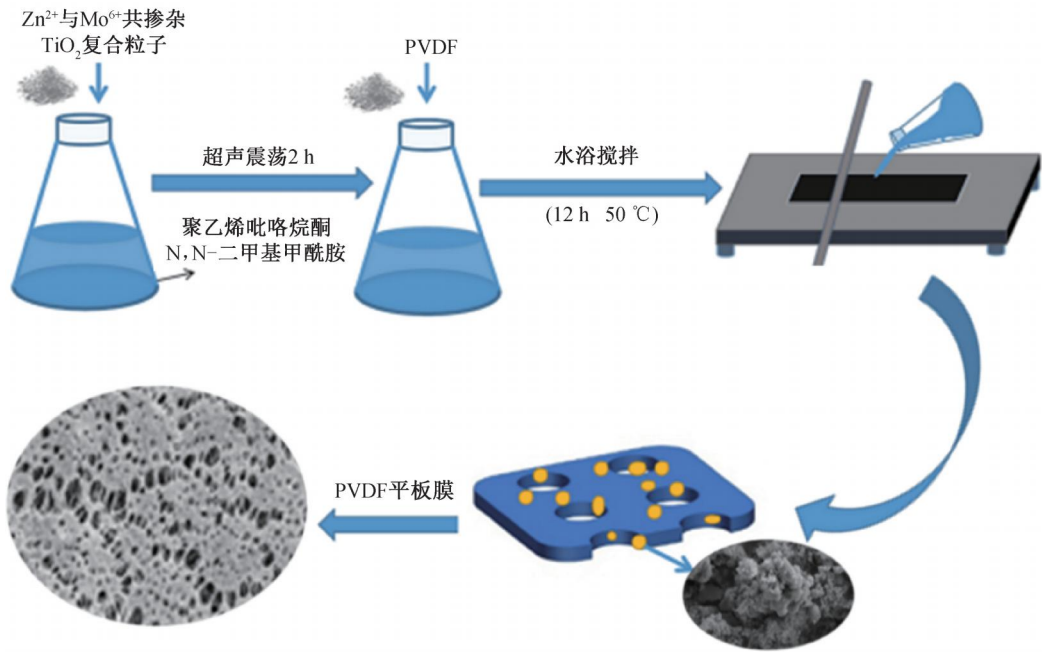


图1 PVDF 平板膜的制备示意图

1.3 测试与表征

1.3.1 TiO₂ 粒子和 PVDF 平板膜的形貌测试

采用扫描电子显微镜(FESEM)分别观测纯 TiO₂ 粒子、Zn²⁺与 Mo⁶⁺共掺杂 TiO₂ 复合粒子和 PVDF 平板膜的形貌;测试时,工作电压为3.00 kV。

1.3.2 TiO₂ 粒子的物相结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)测试纯 TiO₂ 粒子及 Zn²⁺与 Mo⁶⁺共掺杂 TiO₂ 复合粒子的物相结构,测

试时利用 Cu K α 系列辐射($\lambda=0.154$ nm)确定样品的晶体结构。

1.3.3 PVDF 平板膜的孔隙率测试

采用干湿重法测定膜孔隙率,计算公式^[24]如式(1):

$$P_r/\% = \frac{W_w - W_d}{Sd\rho} \times 100 \tag{1}$$

其中: P_r 为膜的孔隙率,%; W_w 为膜的湿重,g; W_d 为膜的干重,g; S 为膜面积, cm^2 ; d 为膜的厚度,

cm; ρ 为水的密度, g/cm³。

1.3.4 PVDF 平板膜的接触角和纯水通量测试

采用视频接触角测量仪测量 25 ℃ 下 PVDF 平板膜的水接触角,采用错流过滤装置测试 PVDF 平板膜的水通量。

1.3.5 PVDF 平板膜的机械性能测试

采用万能材料试验机测定 PVDF 平板膜的拉伸断裂强度,测试时拉伸速度为 20 mm/min。

1.3.6 TiO₂ 粒子和 PVDF 平板膜的抗菌性能测试

选取革兰氏阴性大肠杆菌(*E.coli*)和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)作为实验菌种,用接种环在斜面培养基上轻轻取若干菌落(10⁶ CFU/mL),加入到无菌液体培养基中,随后置于恒温培养箱中培养 18 h,待用。

采用抑菌环法分别评价纯 TiO₂ 粒子、Zn²⁺ 掺杂 TiO₂ 复合粒子、Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子和 PVDF 平板膜的抗菌性能。

采用振荡烧瓶法对 PVDF 平板膜的抗菌性进行定量测试。依照《纺织品 抗菌性能的评价第 3 部分:震荡法》(GB/T 20944. 3—2008)计算抑菌率。抑菌率计算公式如式(2):

$$A/\% = \frac{N_{sc} - N_s}{N_{sc}} \times 100 \tag{2}$$

其中:A 为抑菌率,%; N_{sc} 为对照样菌落数,个; N_s 为加入抗菌材料的菌落数,个。

2 结果与分析

2.1 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的性能分析

2.1.1 微观形貌和物相分析

纯 TiO₂ 粒子和 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的 FESEM 图像如图 2 所示。从图 2(a)—(b)中可以看出,共掺杂 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 前后 TiO₂ 粒子的形貌并没有发生明显变化,两种粒子的尺寸范围均为 100~350 nm。图 2(c)为纯 TiO₂ 粒子和 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的 XRD 谱图。从图 2(c)中可以看出,纯 TiO₂ 粒子在 2 θ 为 25.3°、37.8°、48.1°、53.9°、55.1°、62.7°、68.8°、70.3°、75.0°处出现了 9 个特征峰,对应典型的锐钛矿型结构。对比纯 TiO₂ 粒子和 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的 XRD 谱图,可以明显看出复合粒子仍旧保留了锐钛矿型结构 TiO₂ 的特征峰,证明掺杂并没有改变 TiO₂ 粒子的晶型;此外,复合粒子的 XRD 谱图中还出现了不同强度的新特征峰,其中(220)、(311)和(440)为 Zn²⁺ 掺杂进入 TiO₂ 中形成复合氧化物的晶面,(011)、(200)、(022)和(22-2)为 Mo 氧化物晶面,也从侧面证明了复合粒子中存在 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺。

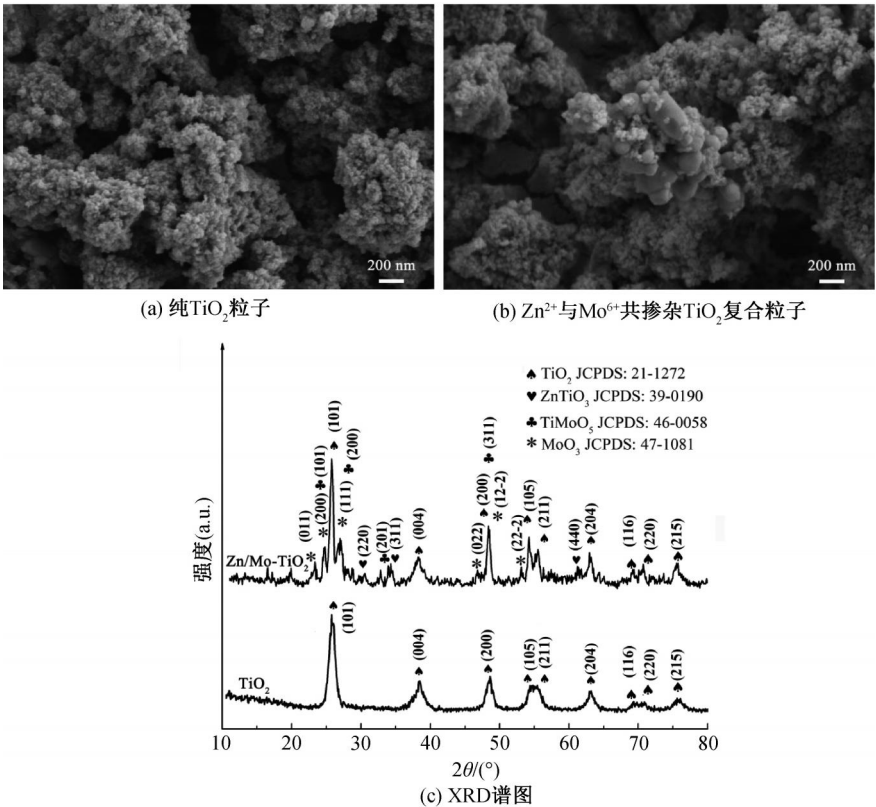


图 2 纯 TiO₂ 粒子、Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的 FESEM 图像及 XRD 图谱

2.1.2 抗菌性能

选择金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)和大肠杆菌(*E.coli*)为实验菌种,以抑菌环法分别评价在可见光下纯 TiO₂ 粒子、Zn²⁺ 掺杂 TiO₂ 复合粒子以及 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的抗菌性能,结果如图 3 所示。从图 3(a)和图 3(d)中可以看出,纯 TiO₂ 粒子对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抑菌环宽趋于 0,周围细菌正常繁殖,表明其没有明显的抗菌效果。从图 3(b)和图 3(e)中可以看出,Zn²⁺ 掺杂 TiO₂ 复合粒子周围出现宽度不同的抑菌环,表明其

对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有一定的抗菌效果。与图 3(b)和图 3(e)相比,从图 3(c)和图 3(f)中则可以明显看出 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子周围均出现了更宽的抑菌环,证明其对两种菌种的抗菌效果最佳。根据已有研究,由于 Mo⁶⁺ 与 Ti⁴⁺ 离子半径相接近,其可以提升 TiO₂ 在可见光区域内的催化性,进而改善 TiO₂ 粒子在可见光下的抗菌性^[25]。根据以上结果,本文将选择抗菌效果最佳的 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子作为添加剂,制备抗菌性 PVDF 平板膜。

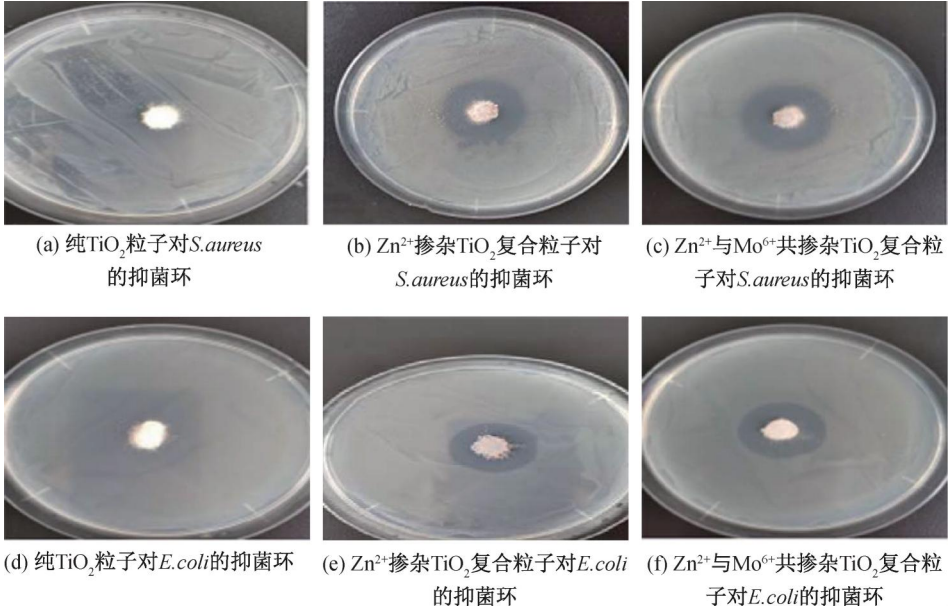


图 3 纯 TiO₂ 粒子、Zn²⁺ 掺杂 TiO₂ 复合粒子以及 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌环

2.2 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的添加量对 PVDF 平板膜性能的影响

2.2.1 表面形貌和孔隙率

不同 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子添加量下制备所得 PVDF 平板膜 M0、M1、M2、M3、M4、M5 的表面形貌和孔隙率大小情况分别如图 4 和图 5 所示。从图 4 和图 5 可知,制备所得 PVDF 膜表面都比较平整,存在明显的孔洞。当 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的添加量为 0 时,表面的孔洞较小,孔隙率仅为 67.0%(见图 4(a))。如图 4 所示,随着复合粒子添加量的增大,PVDF 膜表面的孔明显变大,且孔隙率逐渐增大;当复合粒子的质量分数为 2.0%时,即样品 M4,其表面形成了最为均匀的蜂窝状大孔,孔隙率高达 80.4%(见图 5)。继续增大复合粒子的添加量,即质量分数为 2.5%时,M5 表面的孔隙率却变小,且表面出现明显的裂纹,这主要是因为出现粒子团聚现象,使原本致密的皮

层变得松散。综上所述,当 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的质量分数为 2.0%时,可以得到孔洞相对均匀,孔隙率最高的 PVDF 平板膜。

图 6 展示了 M4 中 Ti、Zn 与 Mo 的 EDS 谱图和 Mapping 图,从图中可以看出:M4 中确有 Ti、Zn 与 Mo 三种元素,且 Ti、Zn 与 Mo 在膜内分布均匀,这意味着 PVDF 膜内的各个区域都具有良好的抗菌性。

2.2.2 机械性能

不同 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子添加量下制备所得 PVDF 平板膜 M0、M1、M2、M3、M4、M5 的机械性能如图 7 所示。由图 7 可知,随着复合粒子添加量的增大,PVDF 膜的断裂强度呈现先增大后减小的趋势。当 Zn²⁺ 与 Mo⁶⁺ 共掺杂 TiO₂ 复合粒子的添加量为 2.0%时,制备所得 PVDF 膜的断裂强度最高,达到 1.3 MPa,与未添加复合粒子的 PVDF 膜 M0 相比增长了 28.9%。由于复合粒

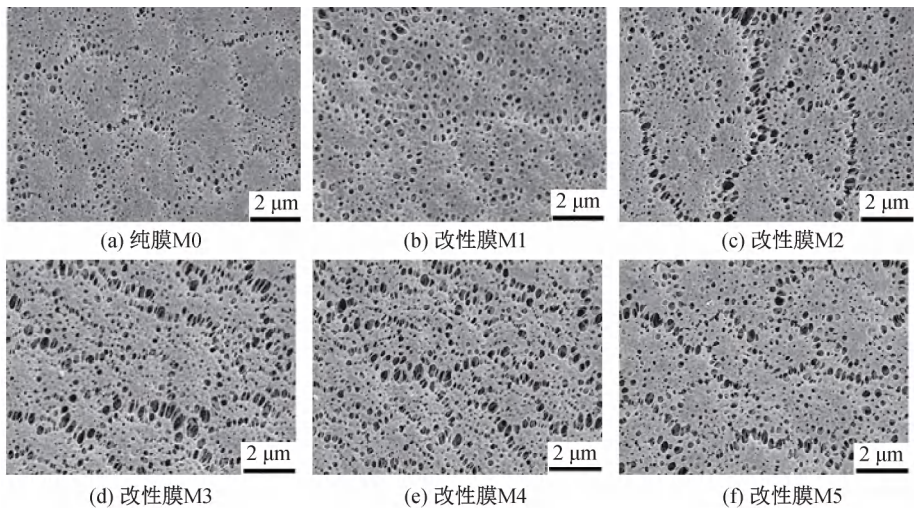


图 4 不同复合粒子添加量下制备所得 PVDF 平板膜的 FESEM 图像

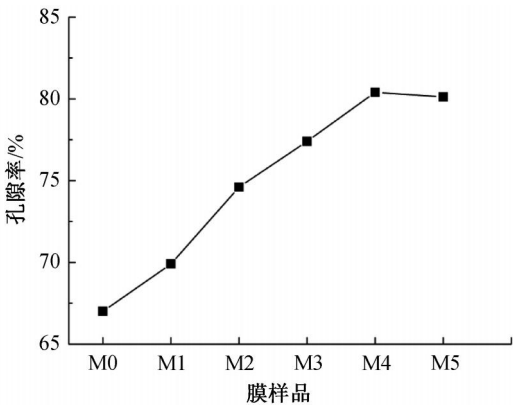


图 5 不同复合粒子添加量下制备所得 PVDF 平板膜的孔隙率

子可作为交联点相互连接 PVDF 聚合物链, M4 中聚合物链之间相互交织的密度最大, 因而其断裂强度也最高。当复合粒子质量分数为 2.5% 时, 因其表面存在图 4(f) 中所示的裂缝, 致使机械强度反而有所降低。由此, 当 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的质量分数为 2.0% 时, 可以得到机械性能最佳的 PVDF 平板膜。

2.2.3 亲水性能

膜的亲水性能是影响分离膜渗透性能和抗污染性能的主要指标, 通常, 水接触角越小, 即亲水性越强, 分离膜的渗透性能和抗污染性能越好^[26]。不同

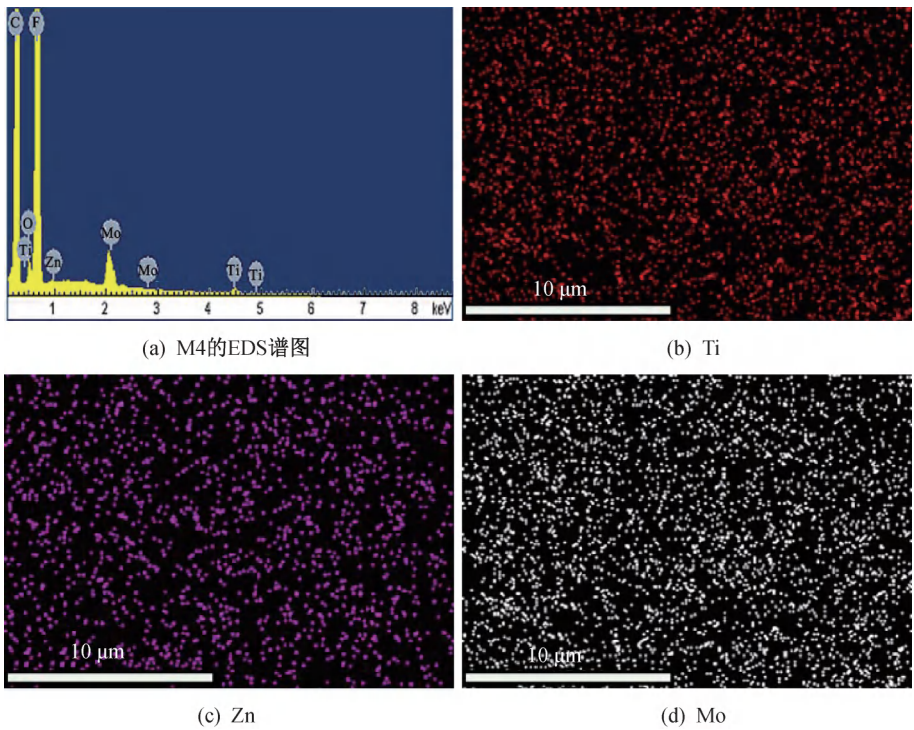


图 6 M4 的 EDS 谱图及 Ti、Zn 与 Mo 的 Mapping 图

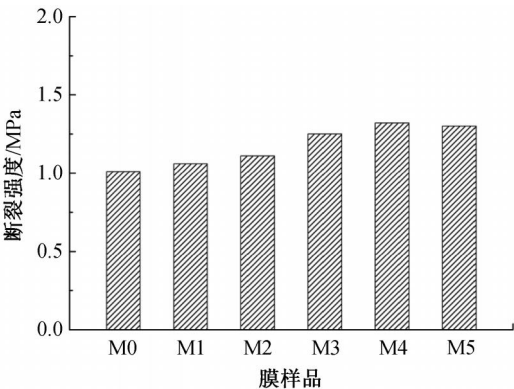


图7 不同复合粒子添加量下制备所得PVDF平板膜的断裂强度

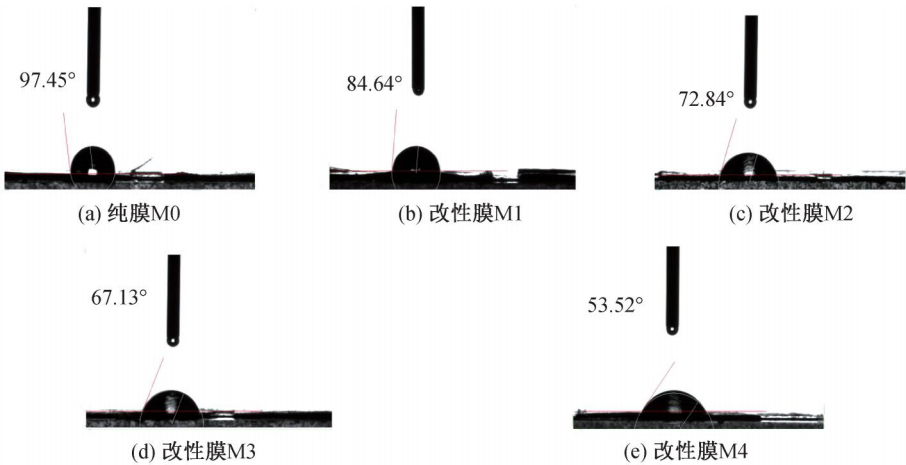


图8 不同复合粒子添加量下制备所得PVDF平板膜的水接触角

下制备所得PVDF平板膜M0、M1、M2、M3、M4的纯水通量如图9所示。图9表明,随着复合粒子添加量的增大,制备所得PVDF平板膜的纯水通量不断增大。当 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的添加量为2.0%时,制备的M4水通量高达 $490.1\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,远超过未添加复合粒子的M0($292.3\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)。实质上,出现这种结果很容易解释。由上述图4和图5已知,M4具有最高的孔隙率和最好的亲水性,其纯水通量自然也为最高。纯水通量的提升有助于提高分离膜的过滤效率,并可延长膜的使用寿命。

2.2.5 抗菌性能

根据GB/T 20944.3—2008可知,当纤维或者织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率大于等于70%时可以评价纤维或织物具有抗菌效果。设定共培养时间为12 h,不同 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子添加量下制备所得PVDF平板膜M0、M1、M2、M3、M4的抑菌率如图10所示。从图10中可以看出,M0对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率为零,表明其不具备抗菌效果;随着复合粒子添加量的增大,制备所得PVDF膜对两种菌种的

Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子添加量下制备所得PVDF平板膜M0、M1、M2、M3、M4的水接触角情况如图8所示。图8显示:未添加复合粒子的M0接触角为 97.45° ,表现出较强的疏水性;随着复合粒子添加量的增加,制备所得PVDF膜的水接触角不断减小,其中M4的水接触角为 53.52° ,表明其亲水性最强。 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子含有大量的亲水性羟基基团,随着其添加量的增大,制备所得PVDF膜的亲水性自然最强。

2.2.4 纯水通量

不同 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子添加量

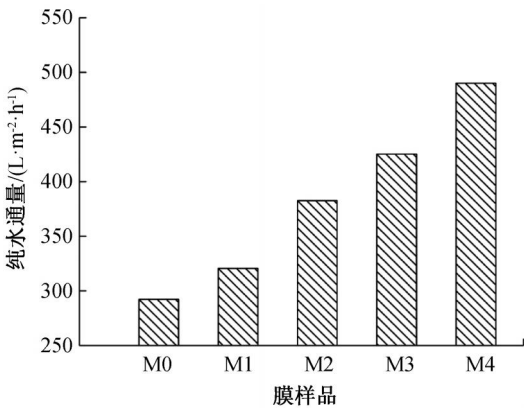


图9 不同复合粒子添加量下制备所得PVDF平板膜的纯水通量

抑菌率均不断增大,其中M4(复合粒子质量分数为2.0%)对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到100%,对大肠杆菌的抑菌率也达到80.7%,具有最好的抗菌效果。由于 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子本身具有优异的抗菌性,故其添加量越多,制备所得PVDF膜的抗菌效果也更佳。

利用抑菌环法评价未添加复合粒子的M0和质量分数为2.0%复合粒子的M4的抗菌效果,结果

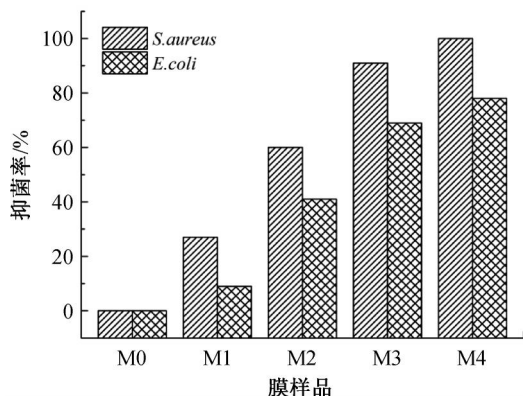


图 10 不同复合粒子添加量下制备所得 PVDF 平板膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率

如图 11 所示。从图 11 中可以看出, M0 周围无抑菌环出现, M4 周围则出现明显的抑菌环, 且其对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌环面积更大, 说明 M4 尤其对 *S. aureus* 抗菌效果显著, 与图 10 中的结果相一致; 平板膜对 *S. aureus* 表现出更好的抑制效果是由于从复合粒子中释放出 Ti^{2+} 、 Zn^{2+} 是改性膜材料表现出杀菌作用的主要原因之一, 释放的粒子则是通过在细菌细胞内积累, 破坏细胞内成分, 包括氨基酸代谢和酶系统, 而两种细菌具有不同的细胞膜结构则会造抗菌效果的不同^[27]。

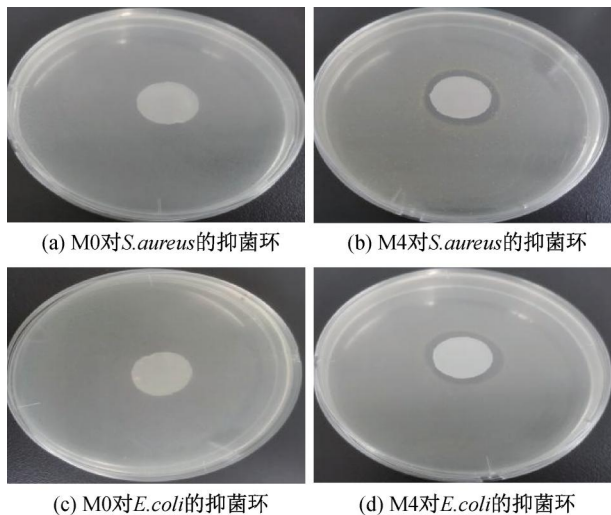


图 11 M0 和 M4 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌环

2.3 共培养时间对 PVDF 膜抗菌性能的影响

当 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的质量分数为 2.0% 时, 制备的 M4 可对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌呈现出优异的抗菌性能。本文进一步考察共培养时间(0~24 h)对 M4 抗菌性的影响, 不同共培养时间下 M4 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 抑菌率变化情况见图 12。从图 12 中可以看出, 随着共培养时间的延长, M4 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率都逐渐增大; 当共培养时间为 12 h 时, M4 对

S. aureus 的抑菌效果达到 100%, 当共培养时间为 15 h 时, 其对 *E. coli* 的抑菌效果也会达到 100%。综上所述, 当共培养时间为 15 h 时, 质量分数 2.0% 复合粒子制备所得 PVDF 膜具有最佳的抗菌效果。

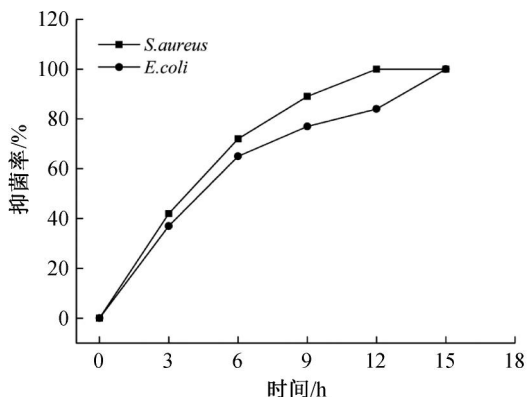


图 12 不同共培养时间下 M4 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率

3 结 论

本文以溶胶凝胶法制备的 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子为铸膜液中的添加剂, 经非溶剂致相分离法制备抗菌性 PVDF 平板膜, 探究复合粒子的形貌、物相结构和抗菌性, 考察复合粒子添加量对 PVDF 平板膜各项性能的影响, 分析不同共培养时间下 PVDF 膜的抗菌效果, 所得主要结论如下:

a) 与纯 TiO_2 粒子相比, 制备所得 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的形貌未发生明显变化, 尺寸仍为 100~350 nm, 仍呈现锐钛矿型晶型结构。

b) Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的添加量会显著影响改性 PVDF 平板膜的各项性能, 当质量分数为 2.0% 时可制备得到表面呈现出较多均匀的蜂窝状大孔、孔隙率最高、机械强度最大、亲水性最优、水通量最大、抗菌性能最好的 PVDF 平板膜; 与未添加复合粒子制备得到的纯 PVDF 平板膜相比, 此时的 PVDF 平板膜孔隙率高达 80.4%, 机械强度提升了 28.9%, 水接触角由 97.4°降低到 53.5°, 纯水通量由 292.3 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$) 提高到 490.1 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 共培养时间 12 h 下其对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 100%, 对大肠杆菌的抑菌率达到 80.7%。

c) 当共培养时间为 15 h 时, 质量分数为 2.0% Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子制备所得 PVDF 膜具有最佳的抗菌效果, 其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均达到 100%。

参考文献:

[1] 余周, 胡志伟, 吴佳, 等. 我国水污染现状、危害及处理措

- 施研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(6): 61.
- [2] Madhura L, Kanchi S, Sabela M I, et al. Membrane technology for water purification [J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(2): 343-365.
- [3] Obotey Ezugbe E, Rathilal S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review [J]. Membranes, 2020, 10(5): 89-117.
- [4] Deng S H, Li D S, Yang X, et al. Iron[Fe(0)]-rich substrate based on iron-carbon micro-electrolysis for phosphorus adsorption in aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2017, 168(2): 1486-1493.
- [5] Pala A, Erden G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1/2/3): 141-148.
- [6] Tehrani-Bagha A R, Mahmoodi N M, Menger F M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation[J]. Desalination, 2010, 260(1/2/3): 34-38.
- [7] Linley S, Leshuk T, Gu F X. Magnetically separable water treatment technologies and their role in future advanced water treatment: a patent review[J]. Clean-Soil, Air, Water, 2013, 41(12): 1152-1156.
- [8] Jiang B, Zheng J T, Qiu S, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236(9): 348-368.
- [9] Tan X Y, Tan S P, Teo W K, et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 271(1/2): 59-68.
- [10] 张轩, 宋小三, 王三反, 等. PVDF 膜的应用与污染改性分析[J]. 水处理技术, 2021, 47(8): 8-13.
- [11] Goh P S, Lau W J, Othman M H D, et al. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies[J]. Desalination, 2018, 425(10): 130-155.
- [12] 杨敬葵, 靳进波, 张凯舟, 等. 抗污染 PVDF 膜研究进展[J]. 塑料, 2021, 50(2): 104-107, 130.
- [13] 胡峰, 陈锋涛, 俞三传. PVDF 膜表面两性离子化改性及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(6): 774-780.
- [14] Li C C, Chen X Y, Luo J, et al. PVDF grafted Gallic acid to enhance the hydrophilicity and antibacterial properties of PVDF composite membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118127.
- [15] Ko K, Yu Y, Kim M J, et al. Improvement in fouling resistance of silver-graphene oxide coated polyvinylidene fluoride membrane prepared by pressurized filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 194(11): 161-169.
- [16] Kakihana Y, Cheng L, Fang L F, et al. Preparation of positively charged PVDF membranes with improved antibacterial activity by blending modification: Effect of change in membrane surface material properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 533(8): 133-139.
- [17] 周晓吉, 黄晶, 张迪, 等. 两性离子聚合物共混改性聚偏氟乙烯膜性能研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 80-85.
- [18] RAJIB M D, 胡能, 张家新, 等. 纳米二氧化钛的制备及其光催化性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(3): 322-327.
- [19] Moongraksathum B, Shang J Y, Chen Y W. Photocatalytic antibacterial effectiveness of Cu-doped TiO_2 thin film prepared via the peroxo sol-gel method[J]. Catalysts, 2018, 8(9): 352-362.
- [20] Wang Y Z, Wu Y S, Xue X X, et al. Microstructure and antibacterial activity of ions(Ce, Y, or B)-doped Zn- TiO_2 : a comparative study[J]. Materials Technology, 2017, 32(5): 310-320.
- [21] Li X F, Zhou C, Du R H, et al. Evolution of polyvinylidene fluoride (PVDF) hierarchical morphology during slow gelation process and its superhydrophobicity [J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(12): 5430-5435.
- [22] Chen Q, Yu Z X, Pan Y, et al. Enhancing the photocatalytic and antibacterial property of polyvinylidene fluoride membrane by blending Ag- TiO_2 nanocomposites [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(4): 3865-3874.
- [23] 时代, 杨合, 薛向欣. Zn, Co 单掺杂及 Co-Zn 共掺杂 TiO_2 纳米材料协同抗菌效应的研究[J]. 功能材料, 2019, 50(10): 10133-10139.
- [24] Zhang Y Q, Lv X. Effect of porous $\text{Y}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$ coated TiO_2 solid superacid nanoparticles on polyvinylidene fluoride membranes properties [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520(7): 54-65.
- [25] Fisher L, Ostovapour S, Kelly P, et al. Molybdenum doped titanium dioxide photocatalytic coatings for use as hygienic surfaces: the effect of soiling on antimicrobial activity[J]. Biofouling, 2014, 30(8): 911-919.
- [26] Hu N G, Xiao T H, Cai X H, et al. Preparation and characterization of hydrophilically modified PVDF membranes by a novel nonsolvent thermally induced phase separation method[J]. Membranes, 2016, 6(4): 47-63.
- [27] Li L L, Wang H L, Jin C Y, et al. Antibacterial activity and cytotoxicity of l-phenylalanine-oxidized starch-coordinated zinc(II) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123(11): 133-139.