

## 基于二维石墨烯纳米材料优化高分子分离膜的研究进展

谢全灵<sup>1,✉</sup>, 邵文尧<sup>2</sup>, 马寒骏<sup>1,2</sup>, 刘晨然<sup>1,2</sup>, 洪专<sup>1,3</sup>

1 自然资源部第三海洋研究所, 厦门 361005

2 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

3 福建省海洋生物资源开发利用协同创新中心, 厦门 361005

高分子分离膜的渗透性与选择性之间存在此长彼消的 Trade-off 效应, 且其抗污染性能、化学稳定性能也亟待提升。有机-无机杂化膜综合了有机高分子材料和无机材料的优点。近年来, 纳米材料的快速发展对传统高分子膜材料具有重要的推动作用, 尤其是基于二维石墨烯纳米材料开发的新型复合分离膜成为备受关注的研究热点。

然而, 石墨烯化学稳定性高, 其表面呈惰性状态, 与其他介质的相互作用较弱, 且石墨烯片层之间存在较强的范德华力, 易聚集而难溶于水及膜溶剂, 严重阻碍了其在高分子分离膜材料中的应用。氧化石墨烯(GO)在石墨烯的表面和边缘引入了大量的含氧极性基团, 有助于摆脱片层间强大的  $\pi-\pi$  堆积相互作用力, 因此, GO 在水及膜溶剂中具有良好的分散性能; 同时, 大量的含氧基团也为设计与制备改性石墨烯提供了丰富的反应位点; 此外, GO 还具有可规模化制备、成本较低的优点, 使得 GO 在分离膜材料中的应用备受青睐。

针对聚偏氟乙烯、聚砜与聚醚砜等常用膜材料疏水性强、易污染的缺点, 将它们分别与 GO、改性 GO 或复合纳米材料等共混, 通过浸没沉淀相转化法制备混合基质膜, 可以有效改善混合基质膜的亲水性、膜孔结构、膜表面粗糙度、荷电性能等, 从而提升混合基质膜的渗透性能与抗污染性能, 甚至赋予其抗菌等新功能。在聚酰胺复合膜的超薄分离层或多孔支撑层中引入适量的 GO 或改性 GO, 通过增强超薄分离层的亲水性能、荷电性能以及优化超薄分离层的结构, 从而提升纳米复合膜的选择渗透性能、抗污染性能以及耐氯性能。此外, 利用 GO 的静电、氢键、范德华力、 $\pi-\pi$  等非共价键相互作用力, 或者利用 GO 活性位点与交联剂反应实现共价键连接, 可以通过层层组合法制备水平取向、高效堆叠的高通量 GO 层状膜。

本文归纳了基于物理共混、界面聚合、层层组法等常用制膜方法, 将二维石墨烯纳米材料填充、交联、吸附、沉积, 从而负载或包裹在膜基质中, 实现改善与优化高分子分离膜结构与性能的应用研究进展, 并对二维石墨烯纳米材料在膜工业应用中所面临的挑战和前景进行了展望。

关键词 石墨烯 氧化石墨烯 高分子膜 膜分离

中图分类号: O631; TB324; TQ316.6 文献标识码: A

## Research Progress in Optimizations of Polymer-matrix Membranes Using Two-dimensional Graphene-based Nanomaterials

XIE Quanling<sup>1,✉</sup>, SHAO Wenyao<sup>2</sup>, MA Hanjun<sup>1,2</sup>, LIU Chenran<sup>1,2</sup>, HONG Zhuan<sup>1,3</sup>

1 Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005

2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

3 Fujian Collaborative Innovation Center for Exploitation and Utilization of Marine Biological Resources, Xiamen 361005

To date, polymer membranes still encounter several challenges including the trade-off effect between permeability and selectivity, low resistance to fouling and chemical stability. Organic-inorganic hybrid membranes can make use of the advantages of organic materials and inorganic materials. In recent years, the rapid development of nanomaterials plays an important role in promoting the development of new composite membranes. Especially, the application of two-dimensional graphene nanomaterials has attracted more and more attentions.

However, graphene has high chemical stability, inert surface, weak interaction with other media, and strong van der Waals force between graphene nanosheets, which is easy to aggregate and difficult to disperse in water and solvents, seriously hindering its application in polymer membrane materials. Graphene oxide (GO) introduces a large number of oxygen-containing polar groups on its surface or edge, which alleviates the strong interaction between nanosheets. Therefore, GO demonstrates good dispersibility in water and polar solvents. A large number of oxygen-containing groups also provide rich reaction sites for preparing modified graphene. In addition, GO has the advantages of large-scale production and low cost, making GO widely used in polymer membrane materials.

Popular polymer membrane materials such as polyvinylidene fluoride, polysulfone and polyethersulfone were individually blended with GO, modified GO, or composite nanomaterials to prepare mixed matrix membranes via immersion precipitation phase inversion. Because the hydrophilicity, pore structure and surface roughness were improved effectively, the mixed matrix membranes showed the enhanced permeability and anti-fouling property, and even presented new functions such as antibacterial. An appropriate amount of GO or modified GO was introduced into the ultrathin active layer or porous sublayer of polyamide thin-film composite membranes. The permeaselectivity, antifouling and chlorine resistance of the nanocomposite membranes were improved due to the enhanced hydrophilicity and charge property of active layer and the optimal structure of active layer. In addition, high-flux GO laminated membranes can be fabricated by layer-by-layer assembly using non-covalent bond interactions such as electrostatic, hydrogen bonding, van der Waals force, or covalent bonding between GO active sites and crosslinking agent.

This review offers the research progress with respect to the application of two-dimensional graphene nanomaterials to improve the structure and properties of polymer membranes based on the methods of physical blending, interfacial polymerization and layer-by-layer assembly. In addition, the challenges and prospects of industrial applications of two-dimensional graphene-based nanomaterials in polymer membranes are prospected.

Key words graphene, graphene oxide, polymer-matrix membrane, membrane separation

基金项目: 厦门市产学研协同创新及科技合作项目(3502Z20172008); 海洋三所基本科研业务费专项资金(2016036); 厦门海洋高技术产业基地创新创业共享服务平台项目(16PFW008SF15); 海洋中试技术研发与检测公共服务平台建设(Bhsfs009); 厦门大学校长基金(20720170027)

This work was financially supported by Xiamen Science and Technology Committee (3502Z20172008), the Scientific Research Foundation of Third Institute of Oceanography, SOA (2016036), Xiamen Southern Oceanographic Center (16PFW008SF15), Construction of Public Service Platform for Research and Test of Marine Pilot Technology (Bhsfs009), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (20720170027).

✉ qlxie@tio.org.cn

2958

DOI: 10.11896/cldb.18070027

## 0 引言

近几十年来,高分子膜材料的快速发展已使膜分离技术具有良好的经济性,但是其渗透选择性能、抗污染性能以及化学稳定性能等仍有待进一步提升。研究人员一方面努力改善高分子膜的亲水性能和抗污染性能,通过增大膜通量、延缓膜通量衰减,实现延长膜使用寿命、降低运行成本;另一方面,设法解决高分子膜的选择性与渗透性之间存在的 Trade-off 效应,即膜的渗透性越高,其选择性越低。目前,解决高分子膜 Trade-off 效应的方法主要集中在膜材料的研究开发上,包括开发新型高分子材料、对膜材料进行化学改性以及制备有机-无机杂化膜。有机-无机杂化膜综合了有机高分子材料和无机材料的优点,尤其是纳米材料的快速发展对于传统高分子膜材料具有重要的推动作用,引入纳米材料有望突破高分子膜的 Trade-off 效应<sup>[1-9]</sup>,从而开发低能耗、环境友好的高性能膜材料,大大节约新膜研发所需的时间与成本。

2004年,英国 Manchester 大学的 Geim 等发现,由碳原子以  $sp^2$  杂化连接形成的单原子层二维蜂窝状晶格结构的原子晶体——石墨烯的理论厚度仅为 0.35 nm,该材料是目前所发现的最薄的二维材料。石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环,其化学稳定性高,表面呈惰性状态,与其他介质的相互作用较弱,而且石墨烯片与片之间存在较强的范德华力,易聚集而难溶于水及常见的有机溶剂,石墨烯的难溶性严重阻碍了石墨烯研究的不断深入。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)在石墨烯的表面和边缘引入了大量 -OH、C-O-C、-COOH、C=O 等含氧基团(如图 1 所示<sup>[10]</sup>),使得片层与片层之间摆脱了强大的  $\pi-\pi$  堆积相互作用力。因此,GO 在水以及 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等极性溶剂中具有良好的分散性能<sup>[11]</sup>,而且 GO 还具有可规模化制备、成本较低的优点,使得 GO 在分离膜材料中的应用备受青睐。此外,含氧基团也为 GO 提供了化学改性活性位点,使得 GO 也成为制备改性石墨烯的重要原材料。

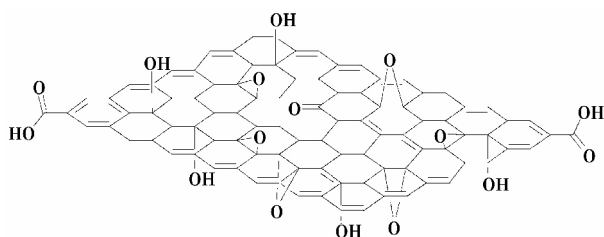


图 1 GO 的结构示意图<sup>[10]</sup>

Fig.1 Schematic model of GO structure<sup>[10]</sup>

科研人员利用紫外线诱导氧化腐蚀、电子束辐射、氢离子束钻孔等手段直接在片状石墨烯上打孔,通过设计石墨烯上纳米孔的尺寸、形状和功能性官能团来控制纳米孔石墨烯薄膜的选择渗透性,从而制备高通透性的选择性纳米孔石墨烯薄膜,该薄膜的渗透性比传统高分子膜高几个数量级。但是,由于打孔技术不成熟,大面积高质量石墨烯薄膜难于规模化制备等一系列关键问题,制约了纳米孔石墨烯薄膜在过

滤和分离领域的大规模应用<sup>[12]</sup>。因此,本文重点归纳基于浸没沉淀相转化、界面聚合、层层组装等常规制膜方法,将二维石墨烯纳米材料引入高分子膜基质,实现优化高分子膜结构与性能的研究进展。

## 1 基于浸没沉淀相转化法制备的混合基质膜

热致相分离法(热法)和浸没沉淀相转化法是当前不对称高分子膜的常用制备方法。与热法相比,浸没沉淀相转化法工艺简单、过程灵活可控、能耗低,在工业上应用更加广泛。聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluorid, PVDF)、聚砜(Poly-sulfone, PSU)与聚醚砜(Polyethersulfone, PES)是常见的膜材料,具有优良的成膜性能、化学稳定性、热稳定性以及力学性能,被广泛用于制备微滤、超滤膜。然而,它们固有的疏水化学结构导致其疏水性强,较易受到水中有机物、微生物以及蛋白质的污染,影响膜的分离性能,缩短膜的使用寿命,导致运行成本增加。研究发现,在 PVDF、PSU 与 PES 膜基质中引入二维石墨烯纳米材料,可以有效地改善膜的亲水性、膜孔结构、孔密度、荷电性能等,从而提升膜的渗透性、抗污染性以及强度等性能。根据添加纳米材料的不同,可以将二维石墨烯纳米材料与高分子共混制备的混合基质膜分成三大类:(1) GO/高分子混合基质膜;(2) 改性 GO/高分子混合基质膜;(3) 复合纳米材料/高分子混合基质膜。

### 1.1 GO/高分子混合基质膜

#### 1.1.1 GO/PVDF 混合基质膜

Wang 等<sup>[13]</sup>在铸膜液中添加 0.2%(质量分数,下同) GO 时,GO/PVDF 混合基质超滤膜的结构和性能有显著改善,其水通量提高了 96.4%,抗张强度提升了 123%,而接触角从 79.2°降低到 60.7°。Chang 等<sup>[14]</sup>研究了 GO 与聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)的协同效应对 GO/PVDF 混合基质超滤膜性能的影响。研究发现,GO 与 PVP 的耦合作用提升了混合基质超滤膜的亲水性能和抗污染性能,当 GO、PVP 质量分数分别为 0.5%与 0.25%时,由于 GO 与 PVP 之间的氢键相互作用力达到饱和状态,GO/PVDF 混合基质超滤膜表现出最佳的膜分离性能。Xia 等<sup>[15]</sup>考察了 GO 浓度对 GO/PVDF 混合基质超滤膜去除天然有机物的影响,结果表明添加 0.5% GO 的混合基质超滤膜表现出最佳的膜分离性能及抗污染性能。Zhao 等<sup>[16]</sup>也研究了 GO 浓度对 GO/PVDF 混合基质超滤膜结构与性能的影响,当 GO 添加量为 PVDF 的 2%时,GO/PVDF 混合基质超滤膜的水通量和膜通量分别增加了 79%和 99%。Zhao 等<sup>[17]</sup>还开展了基于田口方法的 GO/PVDF 混合基质微滤膜制备条件优化研究,得出正交试验优化的最佳制备条件为:PVDF 质量分数为 12%、溶剂类型为 DMAc、GO 质量分数为 3%和 PVP 质量分数为 5%。

#### 1.1.2 GO/PSU 混合基质膜

Ganesh 等<sup>[18]</sup>研究发现,当铸膜液中添加  $2\ 000 \times 10^{-6}$  GO 时,GO/PSU 混合基质纳滤膜对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率达到 72%,且  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率随盐溶液 pH 值的升高而增大。这是因为当 pH 升高时,GO 表面的羧基和酚羟基不断电离使得膜表面的电负性增大,从而对  $\text{SO}_4^{2-}$  的排斥作用增强,最终提高了



SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的截留效果。Lee等<sup>[19]</sup>将GO与PSU共混制备了用于膜生物反应器(Membrane bioreactor, MBR)的超滤膜,发现改变GO浓度可以调控MBR超滤膜的膜孔径与多孔层孔结构。当GO添加量约为PSU的1%时,GO/PSU超滤膜由于亲水性能和静电排斥特性增强,其抗污染能力增强,化学清洗周期可以延长5倍。Kumar等<sup>[20]</sup>将GO与PSU、季铵化聚砜(QP-SU)共混制备了荷正电混合基质超滤膜。研究表明,GO/PSU/QPSU混合基质膜的水通量、抗污染性能与季铵化基团及GO含量有关,而蛋白透过性能与溶液pH值和GO含量密切相关,不可逆蛋白吸附污染程度随着GO含量增大而减小。

### 1.1.3 GO/聚砜(PES)混合基质膜

Zinadini等<sup>[21]</sup>研究GO浓度对GO/PES混合基质纳滤膜微观结构及膜分离性能的影响时发现,添加0.5%GO的混合基质纳滤膜具有最佳的膜孔径、膜孔隙率、水通量与抗污染性能。Jin等<sup>[22]</sup>考察了GO浓度对GO/PES混合基质超滤膜性能的影响,结果发现,GO/PES混合基质超滤膜的亲水性、水通量和抗污染性能随着GO浓度的增大而增大。

## 1.2 改性GO/高分子混合基质膜

GO常被描述为在水溶液中易分散的亲水纳米材料,事实上,从化学结构可以发现,GO是由疏水的中心平面和亲水的边缘组成,因此具有两性性质,相关研究也证实了这一点<sup>[23-25]</sup>。GO结构中含氧基团为后续的化学改性提供了丰富的活性位点。研究表明,通过对GO进行亲水改性,可以减弱GO纳米片层之间因范德华力引起的材料聚集,增强改性GO在极性有机溶剂或水介质中的分散性能,还可以改善改性GO与高分子膜基质之间的界面作用,提升改性GO与高分子膜基质的分散性及相容性。

Xu等<sup>[26]</sup>先用3-氨基丙基三乙氧基硅烷与GO通过化学反应生成功能化GO(f-GO),然后考察GO、f-GO浓度对GO/PVDF与f-GO/PVDF混合基质超滤膜结构与性能的影响。与PVDF膜、GO/PVDF混合基质膜相比,f-GO/PVDF混合基质膜表现出更加优异的亲水性、水通量、BSA通量及截留率。当f-GO添加量为1%时,f-GO/PVDF混合基质膜的水通量最大,高达401.39 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,对BSA的截留率为55%,远大于PVDF膜(40%)。f-GO依靠表面形成的长链掺入到PVDF膜基质中,增强了f-GO与膜基质之间的相互作用,因此,f-GO/PVDF比GO/PVDF混合基质膜的拉伸强度及断裂伸长率分别提高了69.01%和48.38%。Ayyaru等<sup>[27]</sup>分别将磺化氧化石墨烯(SGO)与GO添加到PVDF基质中,相对于PVDF膜,SGO/PVDF和GO/PVDF混合基质膜的水通量分别提升了146.6%和53.3%,这是由于SGO的磺酸基(-SO<sub>3</sub>H)与水形成的氢键作用比GO的-COOH/-OH与水形成的氢键作用更强。当SGO添加含量为0.8%时,SGO/PVDF膜的水通量恢复率(88.7%)也高于GO/PVDF(75%),这主要是因为引入SGO后增强了氢键作用以及对污染蛋白质的静电排斥作用。

Zhao等<sup>[28]</sup>利用4-乙酰基苯基异氰酸酯与GO反应生成异氰酸酯化氧化石墨烯(iGO),再将iGO与PSU混合制备了iGO/PSU混合基质超滤膜。研究发现,iGO/PSU混合基质超滤膜的亲水性、荷负电性、平滑度、抗污染性能都显著增强。Wu等<sup>[29]</sup>通过原硅酸四乙酯的原位水解方法制备得到SiO<sub>2</sub>-

GO,再将SiO<sub>2</sub>-GO与PSU共混制备SiO<sub>2</sub>-GO/PSU混合基质超滤膜。当SiO<sub>2</sub>-GO添加量为0.3%时,SiO<sub>2</sub>-GO/PSU混合基质膜的水通量几乎是PSU膜的两倍,且水通量、蛋白截留率及抗污染性能都优于SiO<sub>2</sub>/PSU和GO/PSU混合基质膜。这主要有两方面的原因:(1)SiO<sub>2</sub>-GO亲水性增强;(2)SiO<sub>2</sub>-GO独特的三明治结构可以抑制SiO<sub>2</sub>-GO在膜基质中的团聚,改善了SiO<sub>2</sub>-GO与PSU膜基质之间的分散性及相容性。

Yu等<sup>[30]</sup>用超支化聚乙烯亚胺(HPEI)与GO反应合成得到HPEI-GO,再将HPEI-GO与PES共混制备HPEI-GO/PES超滤膜。HPEI-GO/PES混合基质膜的水通量随着HPEI-GO浓度的增大而减小,但是其抗蛋白污染能力随着HPEI-GO浓度的增大而增大。另外,当HPEI-GO添加量为3%时,HPEI-GO/PES混合基质膜对大肠杆菌的抑菌效果显著增强。Ghaemi等<sup>[31]</sup>利用聚苯胺(PANI)对GO进行功能化修饰,将制得的PANI@GO纳米颗粒嵌入PES膜基质中。PANI@GO的加入使得水通量、孔径以及亲水性减小,但是对Pb<sup>2+</sup>的去除率明显增加。当PANI@GO添加量为0.25%时,膜对Pb<sup>2+</sup>的去除率高达98%。值得一提的是,该去除过程将膜分离和吸附过程结合起来,吸附过程符合一级动力学模型,在连续的吸附-脱附过程后,该复合膜对Pb<sup>2+</sup>仍有较好的去除效果。笔者课题组以磺化石墨烯(SG)与GO作为纳米改性剂,分别制备了SG/PES与GO/PES混合基质纳滤膜。研究发现,纳米改性剂添加量为0.1%时,SG/PES与GO/PES混合基质纳滤膜在强碱环境中均表现出良好的稳定性,由于SG亲水性强于GO,且PES-SG铸膜液粘度小于PES-GO,使得SG更容易在膜表面富集,故SG/PES混合基质纳滤膜表现出更加优异的分性能<sup>[32]</sup>。

## 1.3 复合纳米材料/高分子混合基质膜

将两种不同维度的纳米材料混合后,可以提高它们各自的分散性,同时可以融合这两种材料的优良特性,达到强化材料固有特性或者赋予其新特性的目的。

Zhang等<sup>[33]</sup>利用一维氧化碳纳米管(OMWCNT)、二维GO和PVDF制备混合基质超滤膜,研究了GO和OMWCNT的不同混合比例对混合基质超滤膜抗污染性能的协同作用。纯PVDF超滤膜的接触角为78°,当GO与OMWCNT的质量比为1:9时,混合基质超滤膜的接触角减小为52.5°;当GO与OMWCNT的质量比为5:5时,GO与OMWCNT协同作用最优,混合基质超滤膜的水通量增加了251.73%,膜通量恢复率达到98.28%。Safarpour等<sup>[34]</sup>研究发现,rGO/TiO<sub>2</sub>纳米复合物可以减少纳米颗粒的团聚,当铸膜液中rGO/TiO<sub>2</sub>的添加量为0.05%时,rGO/TiO<sub>2</sub>-PVDF混合基质超滤膜的亲水性、水通量及膜通量恢复率均优于纯PVDF膜及TiO<sub>2</sub>-PVDF混合基质膜。Huang等<sup>[35]</sup>制备了亲水且具有磁性的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO(MGO)纳米复合物,在相转化法制备MGO/PVDF混合基质超滤膜的过程中,引入磁场作用使得MGO在膜表面富集并有序排列,从而有效增强了膜的亲水性、膜通量以及抗污染性能。

Ying等<sup>[36]</sup>利用溶胶-凝胶法制备ZnO、ZnO-GO纳米颗粒,然后利用浸没沉淀相转化法分别制备了ZnO/PSU、ZnO-GO/PSU混合基质膜。研究发现,引入GO能够改善ZnO-GO

纳米颗粒的分散性能,使得 ZnO-GO 添加量仅为 ZnO 的  $\frac{1}{5}$  时, ZnO-GO/PSU 混合基质膜表现出与 ZnO/PSU 混合基质膜相当的分性能。Xu 等<sup>[37]</sup> 采用氮掺杂氧化石墨烯(NRG)悬浮液与钛酸四丁酯为原料,通过溶胶-凝胶反应制备了 NRG/TiO<sub>2</sub>(NRGT) 纳米复合物,并将其与 PSU 共混制备混合基质超滤膜。由于在 NRGT 表面引入了亲水的含氧基团,能够增强膜的亲水性,增加膜的孔隙率,当添加 0.5%NRGT 时,制得的混合基质超滤膜具有最佳的抗污染效果,水通量恢复率从 65.3%增大到 92.9%,且不可逆污染降至 7.6%。

Vatanpour 等<sup>[38]</sup> 将合成的 rGO/Ag 与 PES 共混制备混合基质膜,研究 rGO/Ag-PES 混合基质膜的抗污染及抑菌性能。当 rGO/Ag 的添加量超过 0.05%时,rGO/Ag-PES 混合基质膜便表现出抑菌性能,还能有效减轻膜污染。Zhao 等<sup>[39]</sup> 合成了具有三明治结构的纳米银-埃洛石纳米管-还原氧化石墨烯纳米复合材料(AgNPs-HNTs-rGO),然后将 AgNPs-HNTs-rGO 与 PES 共混制备混合基质膜。研究发现:(1) HNTs 可以增大相邻 rGO 纳米片的层间距及阻止 AgNPs 的流失;(2) 与 PES 膜相比,AgNPs-HNTs-rGO/PES 混合基质膜的亲水性和抗污染性增强、水通量增大、膜表面更加平滑;(3) 平均尺寸约 10 nm 的 AgNPs 均匀分布在 rGO 纳米片上,使得 AgNPs-HNTs-rGO/PES 混合基质膜展示出优异的抗菌性能,长期抑菌实验发现混合基质膜在 6 个月后将大肠杆菌的抑制率仍维持在 90%以上。Gan 等<sup>[40]</sup> 将合成的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO 与 PES 共混制备混合基质超滤膜,其中纯 PES 膜的接触角、水通量和膜通量恢复率分别为 75.20°、101.1 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> 和 55.7%,而 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO/PES 混合基质膜的接触角、水通量和膜通量恢复率分别为 54.75°、347.9 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> 和 81.1%,且对大肠杆菌的抑菌率达到 89.8%。Ma 等<sup>[41]</sup> 研究发现,UiO-66 金属有机骨架化合物(MOFs)对 GO 的修饰能够有效减少 GO 纳米片之间的堆叠现象,当 UiO-66 的添加量为 0.3%时,制备得到的 UiO-66@GO/PES 混合基质超滤膜的水通量分别比 GO/PES、PES 膜

提升了 78%、351%,且对有机染料的截留率增大。Makhetha 等<sup>[42]</sup> 也利用三维 MOFs 材料 Cu( tpa) 对 GO 进行改性,再将 Cu( tpa) @ GO 纳米复合物与 PES 共混制备混合基质超滤膜,该膜的膜通量恢复率高达 98%,显示出极佳的抗污染效果。

## 2 基于界面聚合法制备纳米复合膜

与浸没沉淀相转化法制备不对称高分子膜相比,基于界面聚合法制备的复合膜(Thin-film composite, TFC) 可以独立调控超薄分离层和多孔支撑层的结构与性能,因此,复合膜在选择渗透性能方面更具优势<sup>[43]</sup>。目前,市场上最常见的复合膜以聚酰胺(Polyamide, PA) 膜为主。为进一步改善复合膜的选择渗透性<sup>[44-45]</sup>、抗污染<sup>[46]</sup> 和耐氯<sup>[47-48]</sup> 等性能,近期研究发现,采用以下途径在复合膜中引入适量二维石墨烯纳米材料制备纳米复合膜(Thin-film nanocomposite, TFN),能够有效改善复合膜的分性能<sup>[49]</sup>。

### 2.1 在超薄分离层中嵌入 GO 或改性 GO

在 PA 复合膜的超薄分离层中嵌入 GO 主要有以下几个优势<sup>[50]</sup>:(1) GO 结构中的含氧亲水基团使得 GO 容易分散在界面聚合反应体系(尤其是水相体系)中;(2) 提高复合膜表面亲水性,有助于改善膜通量与抗污染性能;(3) GO 通过化学键或氢键作用嵌入 PA 超薄分离层,从而阻止活性氯对酰胺键的进攻。此外,GO 纳米片具有巨大的比表面积,对其下方的 PA 层免受氯的攻击也提供了额外保护,进一步提高 PA 复合膜的耐氯性能。

基于界面聚合法在 PA 复合膜超薄分离层中嵌入 GO 有两种途径(如图 2 所示<sup>[50]</sup>):(I) 将 GO 分散于均苯三甲酰氯(Trimesoyl chloride, TMC) 有机相反应体系;(II) 将 GO 分散于间苯二胺(m-phenylenediamine, MPD) 水相反应体系。由于 GO 在水相体系中的分散性优于其在有机相体系(通常溶剂为正己烷)<sup>[51-54]</sup> 中的分散性,因此,大多数研究采用途径 II 在 PA 复合膜超薄分离层中嵌入 GO 纳米片。

Lai 等<sup>[49]</sup> 考察哌嗪(Piperazine, PIP) 水溶液中 GO 浓度

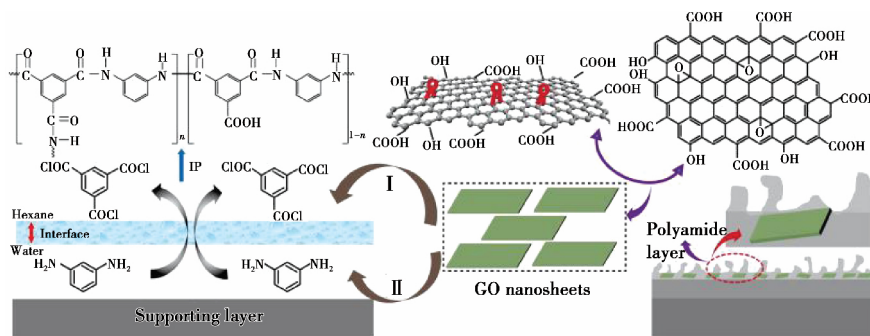


图 2 基于界面聚合法在 PA 超薄分离层中嵌入 GO 的示意图<sup>[50]</sup>

Fig.2 Schematic illustrations for the pathways of incorporating GO into PA skin layer<sup>[50]</sup>

对 TFN 纳滤(Nanofiltration, NF) 复合膜性能的影响。当 GO 质量分数为 0.3%时,TFN 复合膜的亲水性和荷负电性显著增强,与未添加 GO 的复合膜相比,TFN 复合膜的纯水通量提高了 50.9%,对 NaCl 的截留率提高了 88.5%。Wang 等<sup>[55]</sup> 有类似的发现,当 PIP 水溶液中 GO 浓度为  $300 \times 10^{-6}$  时,最佳 TFN NF 复合膜的水通量约为未添加 GO 的 TFN NF 复合膜的 1.4 倍,同时表现出更优异的抗污染性能。Bano 等<sup>[56]</sup> 和

Xia 等<sup>[57]</sup> 研究了 MPD 水溶液中 GO 浓度对 TFN NF 膜分离性能的影响,结果发现,当 MPD 水溶液中添加适量 GO 后,TFN NF 复合膜的纯水通量和抗污染性能都有显著提高。Xue 等<sup>[58]</sup> 在油相反应体系中添加十八胺(ODA) 接枝改性后的 GO-ODA,在水相反应体系中采用 PIP 与含氟二元胺单体(BHTM) 的混合物,利用 GO-ODA 以及 BHTM 含氟基团的双重保护作用,制得了具有出色耐氯性能的 TFN 纳滤膜。笔



者课题组在水相反应体系中添加适量的马来酸酐改性氧化石墨烯(MAH-GO)或GO,通过界面聚合法分别制备了TFN-MG与TFN-GO纳滤膜。研究发现,由于MAH-GO比GO具有更强的亲水性与更大的荷负电密度,使得TFN-MG纳滤膜比TFN-GO纳滤膜具有更加优异的选择渗透性能、抗污染性能与耐氯性能<sup>[59]</sup>。

Chae等<sup>[53]</sup>研究发现:(1)GO的浓度和尺寸是影响TFN-RO复合膜分离性能的重要因素;(2)当GO浓度为 $38 \times 10^{-6}$ 时,TFN-RO复合膜的水通量和抗污染性能分别提高了约80%和98%;(3)当GO添加浓度为 $76 \times 10^{-6}$ 时,TFN-RO复合膜在 $2\,000 \times 10^{-6}$  NaClO溶液中浸泡24 h后,对NaCl的截留率几乎保持不变,表现出优异的耐氯性能。Ali等<sup>[51]</sup>在MPD水溶液中添加 $100 \times 10^{-6}$ 的GO,TFN-RO复合膜的水通量提升了39%,且截留率和水通量在pH为2~12范围内基本稳定。He等<sup>[54]</sup>在MPD水溶液中加入适量GO,不仅有效降低了TFN-RO复合膜表面能、增强亲水性能、提高纯水通量,TFN-RO复合膜的抗菌活性也随着GO浓度的增大而增强。Xia等<sup>[57]</sup>重点考察了MPD水溶液中GO浓度对去除天然有机污染物的影响,研究表明,添加适量的GO可以改善TFN复合膜亲水性、膜表面形态和膜表面荷电强度,而且复合膜还表现出更优异的渗透性能、对天然有机污染物的去除效果及抗污染性能。Yun等<sup>[52]</sup>考察TMC有机相中GO浓度对TFN-RO复合膜性能的影响,当GO质量分数为0.015%时,TFN-RO复合膜的水通量提升了约50%。此外,Shao等<sup>[60]</sup>和Ding等<sup>[61]</sup>发现,在耐溶剂复合纳滤膜的超薄分离层中嵌入GO也可以提高耐溶剂复合膜的溶剂通量、截留率及耐溶剂性能。

## 2.2 在基膜中掺入GO

虽然PA复合膜的选择渗透性能主要由PA超薄分离层所决定,但与基膜的结构和性能也密切相关。已有研究主要集中在PA超薄分离层的改性,在基膜改性方面的报道则相对较少。界面聚合机理和扩散控制动力学研究表明,基膜结构与性能(如孔结构、孔径、孔隙率和亲疏水性能)会直接影响水相中胺单体的浸渍和扩散,从而影响PA分离层的厚度、结构、交联度等,最终影响PA复合膜的分离性能。

Lee等<sup>[62]</sup>研究片层厚度及浓度不同的GO对PSU基膜结构及性能的影响,结果发现,当基膜铸膜液配方为10% PSU、0.9% GO(片层厚度为 $(1.5 \pm 0.4)$  nm)时,所制备的TFC-1-GO-RO膜的抗压强度、脱盐率与15% PSU基膜配方所制备的RO复合膜相当,但水通量却增加了1.6~4倍。Sang等<sup>[63]</sup>采用层层自组装方式在PSU基膜表面引入带正电的氨基化GO和带负电的GO纳米片层,在此基膜上通过界面聚合法制备的RO复合膜具有较好的耐氯性能。Chae等<sup>[64]</sup>研究发现,与仅在PA超薄分离层中嵌入GO的TFN-RO复合膜相比,在PSU基膜和PA超薄分离层中同时嵌入GO所制得的TFN-RO复合膜的水通量和抗污染能力分别提高了19%和77%。Park等<sup>[65]</sup>考察PSU基膜中GO浓度对PA正渗透(Forward osmosis, FO)复合膜性能的影响,实验表明,添加0.25%GO的基膜具有最佳的膜厚度、膜孔隙率以及膜孔径,同时,PA-FO复合膜也表现出最优的选择渗透性能。

## 2.3 膜表面改性

研究人员利用GO结构中的活性位点,通过各种表面改性方法对PA复合膜表面进行改性。例如,Perreault等<sup>[66]</sup>先分别用1-乙基-(3-二甲氨基)碳二亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺将PA-TFC-RO复合膜表面及GO进行羧基活化,再用乙二醇作为交联剂,通过酰胺键将GO固定在膜表面。研究发现,改性后RO复合膜的接触角从 $81^\circ$ 减小到 $47^\circ$ ,改性后复合膜亲水性、抗污染性及抗菌性能都得到增强。Hegab等<sup>[67]</sup>先将带负电的GO和带正电的壳聚糖反应生成GO/f-Cs复合材料,然后将GO/f-Cs固定在带负电的PA复合膜表面,引入GO/f-Cs分离层可以显著提高PA复合RO膜的亲水性、平滑度以及抗污染性能。

研究表明,在PA复合膜表面引入GO改性层有助于提升膜的抗污染及耐氯性能,原因有两个方面:一方面是通过提高膜表面的亲水性与平滑度,从而提高了膜的抗污染性能;另一方面,GO改性层充当保护层或牺牲层角色来保护PA层免受氯的攻击。但是在PA复合膜表面增加GO改性层后通常都面临膜通量下降、运行压力增大的问题,因此,研究人员尝试开发不以降低膜通量为代价且能显著提高PA复合膜的抗污染性能以及耐氯性能的表面改性新方法。基于层层组合法(Layer-by-layer, LBL)制备GO层状膜就是其中一种新方法。

## 3 基于层层组合法制备GO层状膜

层层组合法是一种多层膜构筑技术,利用纳米材料/聚电解质之间的非共价键相互作用力或者共价键连接实现单元交替沉积构筑逐层组装多层膜。与其他制膜方法相比,层层组装成膜方法相对简单且环境友好,主要包括以下几个优点<sup>[68]</sup>:(1)可以将不同种类和不同功能的材料按照一定顺序进行组装,可以精确控制层状膜的化学组成、结构、厚度等;(2)虽然层层组装过程需要很多步骤,但只是简单的重复步骤(交替浸泡和洗涤过程);(3)水是常用的溶剂和洗涤介质,廉价环保;(4)可以采用滴涂、旋涂、喷涂、真空过滤、加压过滤等方式来实现层层组装制膜。

如上所述,GO是一种独特的二维纳米材料,力学性能强,能够稳定地分散在水溶液中。GO纳米片可以利用静电、氢键、范德华力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用等非共价键相互作用力实现高效堆叠,也可以利用GO活性位点与交联剂反应实现共价键连接,从而形成在水平取向相互堆积的层状排列GO分离膜,在相邻的GO纳米片之间形成独特的二维平面通道。

层状排列GO膜的水通量是传统膜的数倍,其高水通量主要归功于以下几方面<sup>[69]</sup>:(1)GO结构中的氧化区域使得GO具有强亲水性能,而且邻近的微晶分离可抑制它们的团聚,使水能够在GO片层间流动;(2)GO结构中未氧化区域则提供一个毛细的网络结构以形成高毛细压力,使水在高毛细压力作用下可以平滑地流动;(3)水在非氧化区域的光滑表面实现了无摩擦的异向迁移作用;(4)GO层间形成的沟谷、褶皱、空穴和空隙等微观结构的作用。

层状排列GO膜对离子、分子的分离机理与如下因素有关<sup>[69-70]</sup>:(1)若分子或者离子大于层状排列GO膜的层间间距,则被截留,相反则进入层间结构;(2)离子或者分子进入

层间间距后,会与 GO 表面的官能团发生化学接触而实现不同的截留率;(3) GO 表面的羧基在水中去质子化使膜带负电,通过静电作用实现带电离子或者分子的选择性分离。总之,层状排列 GO 膜不仅可以实现高水通量,还可以通过调控膜的层间间距和不同的官能化来获得不同的分离效果,有望解决膜的渗透性与选择性的权衡问题。

### 3.1 基于非共价键相互作用的 GO 层状膜

Tsou 等<sup>[71]</sup>以改性聚丙烯腈(mPAN)为基膜,考察加压过滤(PASA)、真空抽滤(VASA)、蒸发(EASA)三种方法(如图3

所示)对层层组装 GO 膜结构与性能的影响。结果显示,GO 层状膜层间距大小依次为  $GO_{EASA} > GO_{VASA} > GO_{PASA}$ ; 蒸发方式所制得的 GO 层状膜的疏水性最强,呈不规则的线圈状结构,而加压方式所制得的 GO 层状膜的亲水性最强、结构致密且高度有序。Hung 等<sup>[25]</sup>也采用加压方式在 mPAN 基膜上制备高度有序的 GO 层状膜,TEM 和 XRD 测试结果表明,GO 层状膜层间距为 8.3~8.5 Å,对异丙醇/水的渗透汽化分离因子和渗透通量分别达到  $1\ 164\ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  及  $4\ 137\ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 。大的渗透通量主要得益于两亲性 GO 所形成的快速纳米水通道。

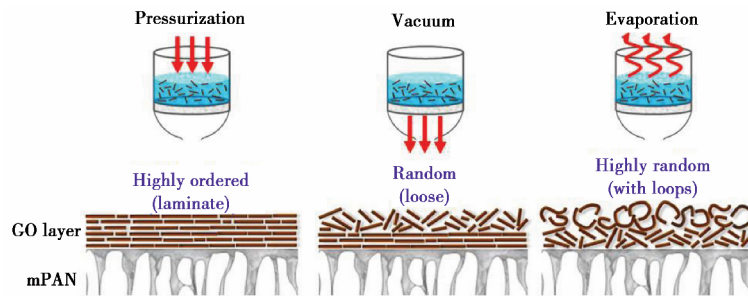


图3 GO/mPAN 复合膜的3种组装方法(加压、抽真空和蒸发)示意图<sup>[71]</sup>

Fig.3 Schematic diagrams of composite GO/mPAN membranes fabricated through PASA, VASA and EASA<sup>[71]</sup>

上述报道主要利用 GO 片层间氢键、范德华力、 $\pi-\pi$  等非共价键相互作用力,由此组装而成的 GO 层状膜在水分离体系中的稳定性与持久性较差。GO 因羧基在水溶液中解离而

带负电,因此,研究人员期望利用荷负电的 GO 与荷正电的改性 GO 或者聚电解质之间的静电作用力组装更加牢固的 GO 层状膜。

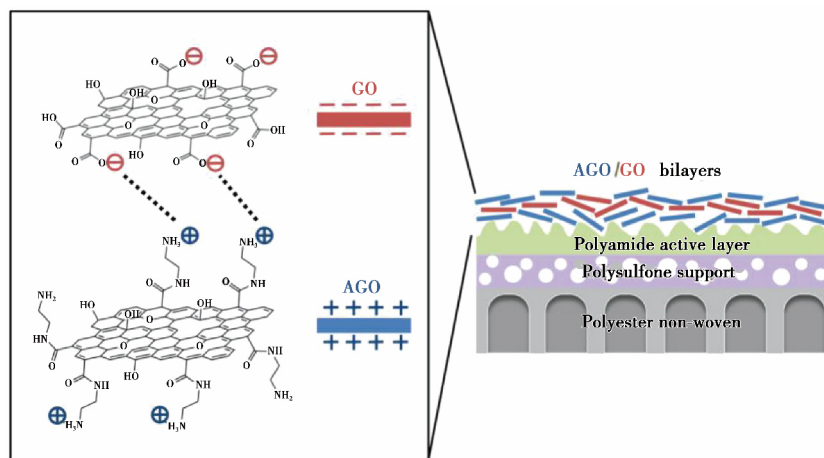


图4 基于静电相互作用的层层组装 AGO/GO 层状膜<sup>[72]</sup>(电子版为彩图)

Fig.4 LBL deposition of oppositely charged GO and aminated-GO nanosheets<sup>[72]</sup>

Choi 等<sup>[72]</sup>利用荷负电的 GO 与荷正电的氨基化 GO (AGO) 的静电相互作用力(如图4所示),在 PA-TFC RO 膜表面上组装 AGO/GO 层状膜,组装循环 10 次后,PA-TFC-GO 膜表面粗糙度由 46.5 nm 减小到 21.5 nm,而接触角则由  $(70.6 \pm 2.4)^\circ$  减小到  $(25.9 \pm 3.0)^\circ$ 。当操作压力为 1.55 MPa 时,PA-TFC-GO 膜的水通量和 NaCl 截留率分别为  $(14.0 \pm 0.3)\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  和  $(97.1 \pm 1.1)\%$ 。同时,通过改善膜表面平滑度和亲水性,在不降低膜通量的前提下,PA-TFC-GO 膜表现出更优异的抗污染和耐氯性能。

Wang 等<sup>[73]</sup>首先利用带正电的聚乙烯亚胺(PEI)改性的 GO 与带负电的聚丙烯酸交替沉积在水解聚丙烯腈(H-PAN)膜表面,随后将有沉积物的膜浸泡在聚乙烯醇、戊二醛(交联剂)溶液中制备 NF 膜。该 NF 膜对刚果红的截留率达到

99.5%,对  $Mg^{2+}$  和  $Na^+$  的截留率分别为 92.6% 和 43.2%。Nan 等<sup>[74]</sup>也以 H-PAN 膜为基膜,然后将其交替浸泡在不同浓度的 PEI 和 GO 溶液中,并考察了沉积时间、PEI 和 GO 浓度对 NF 膜性能的影响。当 PEI 为最外层时,制得的荷正电的 NF 膜对  $Mg^{2+}$  和  $Na^+$  的截留率分别为 93.9% 和 38.1%,水通量为  $42\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$ 。Wang 等<sup>[75]</sup>发现,利用外加电场能使 PEI 层和 GO 层堆叠得更加致密有序,制得的层状膜比没有外加电场的 PEI/GO 层状膜具有更高的稳定性。Zhao 等<sup>[76]</sup>利用明胶(GE)与 GO 之间的静电、氢键、疏水作用等相互作用力将 GE、GO 交替沉积在 H-PAN 膜表面,当 GE/GO 的组装层数为 10.5 时,  $(GE/GO)_{10.5}/H-PAN$  杂化层状膜具有最佳的选择渗透性能。Hu 等<sup>[77]</sup>利用聚丙烯胺次氯酸盐与 GO 的静电相互作用制备 FO 层状膜,该 FO 层状膜的水通量



比商品化 FO 膜的水通量高一个数量级。Salehi 等<sup>[78]</sup>以 SPES-PES 膜为基膜, 通过将其循环浸泡在带正电的壳聚糖溶液(pH=3) 和带负电的 GO 溶液(pH=10) 中, 制得了性能优异的 FO 复合膜。

### 3.2 基于共价键连接的 GO 层状膜

为进一步充分利用 GO 结构中的活性反应位点, 同时克服非共价键作用力在保持层状膜完整性方面的不足, 研究人员又开发了 GO 层与层之间的共价键连接组装方法, 在 GO 层间形成更加稳定的共价键作用力。Hu 等<sup>[79]</sup>采用如图 5 所

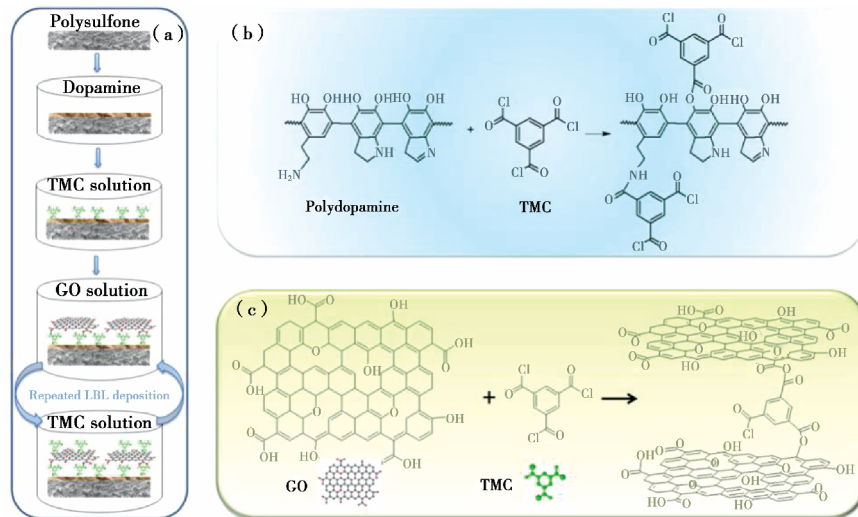


图 5 GO 层状膜的组装步骤及反应机理<sup>[79]</sup>

Fig.5 A step-by-step procedures and reaction mechanism of synthesizing GO membranes<sup>[79]</sup>

Xia 等<sup>[80]</sup>以乙二胺(EDA)、丙二胺(PDA)、间苯二胺(mPDA)等三种二元胺为交联剂, 通过加压过滤方式在 PES 基膜上分别制备 GO-EDA、GO-PDA、GO-mPDA 三种超薄 GO 层状膜。研究发现, 不同的二元胺可以调节 GO 膜的层间距, 干态层间距排列顺序为 GO-mPDA>GO-PDA>GO-EDA>GO, 而湿态层间距排列顺序为 GO>GO-mPDA>GO-PDA>GO-EDA。未交联 GO 层状膜的层间距在水体系中因氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互拉伸作用而膨胀变大, 而用二元胺交联后的 GO 层状膜因形成 C-N 共价键能有效抑制这种拉伸作用。GO-EDA 层状膜在水中的层间距最小, 因此对天然有机物的去除率最高。

与层状堆叠结构 GO 膜不同, Jiang 等<sup>[81]</sup>将 GO 分别与核壳结构的  $\text{TiO}_2$ 、Ag 纳米粒子通过气溶胶方法合成了褶皱状结构的 GOTi 和 GOAg 纳米复合物, 再以聚烯丙基胺作为交联剂, 通过真空过滤方式在 PES 基膜上制备褶皱状结构的 GOTi 和 GOAg 膜。研究发现, 这些褶皱状结构的 GO 复合膜不仅达到商品化膜通量的水准, 而且还具有光催化降解、抑菌等特殊性能。Soroush 等<sup>[82]</sup>首先合成了 GO/Ag 纳米复合物, 然后以巯基乙胺为交联剂将 GO/Ag 纳米复合物与 TFC FO 复合膜通过共价键结合。研究发现, GO/Ag 改性 TFC FO 复合膜具有超强的亲水性能(水接触角为  $25^\circ$ ) 以及出色的抑菌性能(对大肠杆菌的抑制率超过 95%)。Zhang 等<sup>[83]</sup>采用双改性策略: (1) 以 1% 乙二胺(EDA) 为交联剂, 通过加压过滤方式在聚碳酸酯基膜上制备 GO&EDA 复合膜; (2) 再用 1% 的 HPEI 对 GO&EDA 复合膜改性, 制得了 GO&EDA\_HPEI

示的层层组装方法制备 GO 膜, 将  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的多巴胺溶液 ( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Tris 缓冲液, pH 为 8.5)、0.15% TMC(交联剂)、2.8% GO 依次在 PSU 基膜涂覆、反应。研究发现, 通过交联反应不仅可以提高层状堆叠 GO 膜在水环境体系下的稳定性, 还可以对 GO 片层的荷电性质、功能、层间距等进行微调。GO 层状膜的水通量范围为  $80 \sim 276 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , 比商品化 NF 膜的水通量高 4~10 倍; 对单价和二价离子的截留率较低(6%~46%), 但对罗丹明 WT 染料的截留率较高(93%~95%)。

复合膜。该研究发现: (1) 引入乙二胺能提高复合膜的稳定性, 同时增大 GO 纳米片层间的纳米通道, 从而提高复合膜的膜通量; (2) GO&EDA\_HPEI 复合膜具有较高的表面电荷密度和较低的传输阻力, 对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等二价离子的截留率达到 90%~98%。Zhang 等<sup>[84]</sup>利用 HPEI 对中空纤维基膜进行改性, 然后将改性中空纤维基膜交替浸泡在 GO 和乙二胺溶液中组装 GO 膜, 该组装膜对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等二价金属离子截留率达到 95%, 水通量达到  $47 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , 在 150 h 的长期纳滤实验中表现出优异的稳定性。

## 4 结语与展望

利用二维石墨烯纳米材料开发新型膜材料成为近年来的研究热点, 尤其在石墨烯表面或边缘引入了丰富的含氧极性官能团之后, GO 在膜溶剂及水中具有良好的分散性, 使得 GO 在分离膜材料中的应用备受青睐。在膜基体中引入二维石墨烯纳米材料, 能有效克服渗透性与选择性之间存在此长彼消的 Trade-off 效应, 改善高分子膜的抗污染及化学稳定性等, 使其显示出良好的应用前景。但事实上, GO 是由疏水中心平面与亲水边缘组成的两亲性纳米材料。因此, 为了充分挖掘与发挥二维石墨烯纳米材料在膜材料中的优势, 有必要对 GO 进行化学改性或者开发基于石墨烯的新型复合纳米材料。首先, 设计、开发与高分子制膜体系、高分子膜基体具有良好相容性, 并能够高效优化高分子膜结构与性能的改性石墨烯或者复合纳米材料, 以确保其

在膜基质中能均匀分散。其次,规模化制备性质稳定、均一的改性石墨烯或者复合纳米材料,也是实现其在高分子膜中工业化应用的关键技术之一。最后,如何将二维石墨烯纳米材料牢固地固定在膜基质中并实现有序排列,防止二维石墨烯纳米材料在长期使用过程中从膜基质中流失,确保膜材料长期使用的安全性,也是不容忽视的问题。

## 参考文献

- Daer S, Kharraz J, Giwa A, et al. *Desalination*, 2015 367 37.
- Lau W J, Gray S, Matsuura T, et al. *Water Research*, 2015 80 306.
- Goh P S, Ismail A F. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015 90(6) 971.
- Goh P S, Ismail A F. *Desalination*, 2015 356 115.
- Yin J, Deng B L. *Journal of Membrane Science*, 2015 479 256.
- Li R Y, Zhang L B, Wang P. *Nanoscale*, 2015 7(41) 17167.
- Salim W, Ho W S W. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2015 8, 76.
- Wang X D, Wang Z N, Gao C J. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014 31(2) 123(in Chinese).  
王熙大,王志宁,高从培. *应用化学*, 2014 31(2) 123.
- Dong H, Zhang L, Chen H L, et al. *Progress in Chemistry*, 2014 26(12) 2007(in Chinese).  
董航,张林,陈欢林,等. *化学进展*, 2014 26(12) 2007.
- Compton O C, Nguyen S T. *Small*, 2010 6(6) 711.
- Paredes J I, Villar-Rodil S, Martinez-Alonso A, et al. *Langmuir*, 2008, 24(19) 10560.
- Deng H, Sun P Z, Zhang Y J, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2015 60(33) 3196(in Chinese).  
邓会,孙鹏展,张迎九,等. *科学通报*, 2015 60(33) 3196.
- Wang Z H, Yu H R, Xia J F, et al. *Desalination*, 2012 299 50.
- Chang X J, Wang Z X, Quan S, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 316 537.
- Xia S J, Ni M Z. *Journal of Membrane Science*, 2015 473 54.
- Zhao C, Xu X, Chen J, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013 1(3) 349.
- Zhao C Q, Xu X C, Chen J, et al. *Desalination*, 2014 334(1) 17.
- Ganesh B M, Isloor A M, Ismail A F. *Desalination*, 2013 313 199.
- Lee J, Chae H R, Won Y J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448 223.
- Kumar M, McGlade D, Ulbricht M, et al. *RSC Advances*, 2015 5(63) 51208.
- Zinadini S, Zinatizadeh A A, Rahimi M, et al. *Journal of Membrane Science*, 2014 453 292.
- Jin F M, Lv W, Zhang C, et al. *RSC Advances*, 2013 3(44) 21394.
- Kim F, Cote L J, Huang J. *Advanced Materials*, 2010 22(17) 1954.
- Cote L J, Kim J, Tung V C, et al. *Pure and Applied Chemistry*, 2011 83(1) 95.
- Hung W S, An Q F, De Guzman M, et al. *Carbon*, 2014 68 670.
- Xu Z W, Zhang J G, Shan M J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2014 458 1.
- Ayyaru S, Ahn Y H. *Journal of Membrane Science*, 2017 525 210.
- Zhao H Y, Wu L G, Zhou Z J, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013 15(23) 9084.
- Wu H Q, Tang B B, Wu P Y. *Journal of Membrane Science*, 2014 451 94.
- Yu L, Zhang Y T, Zhang B, et al. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447 452.
- Ghaemi N, Zereskhi S, Heidari S. *Process Safety & Environmental Protection*, 2017 111 475.
- Xie Q L, Zhang S S, Xiao Z Y, et al. *RSC Advances*, 2017 7(30) 18755.
- Zhang J G, Xu Z W, Shan M J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2013 448 81.
- Safarpour M, Khataee A, Vatanpour V. *Separation and Purification Technology*, 2015 140 32.
- Huang Y, Xiao C F, Huang Q L, et al. *Journal of Membrane Science*, 2018 548 184.
- Ying T C, Mahmoudi E, Mohammad A W, et al. *Desalination*, 2017, 402 123.
- Xu H, Ding M, Liu S, et al. *Polymer*, 2017 117 198.
- Vatanpour V, Shokravi A, Zarrabi H, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015 30 342.
- Zhao Q Q, Hou J W, Shen J N, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015 3(36) 18696.
- Ouyang G, Hussain A, Li J B, et al. *RSC Advances*, 2015 5(86) 70448.
- Ma J, Guo X, Ying Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2016 313 890.
- Makhetha T A, Moutloali R M. *Journal of Membrane Science*, 2018 554 195.
- Lau W J, Ismail A F, Misdan N, et al. *Desalination*, 2012 287 190.
- Pan Y Y, Xu R P, Lu Z H, et al. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523 282.
- Ji Y L, An Q F, Guo Y S, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(11) 4224.
- Misdan N, Ismail A F, Hilal N. *Desalination*, 2016 380 105.
- Tang Y J, Xu Z L, Xue S M, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 498 374.
- Cheng X Q, Liu Y Y, Guo Z H, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015 493 156.
- Lai G S, Lau W J, Goh P S, et al. *Desalination*, 2016 387 14.
- Liu Q, Xu G R. *Desalination*, 2016 394 162.
- Ali M E A, Wang L Y, Wang X Y, et al. *Desalination*, 2016 386 67.
- Yin J, Zhu G C, Deng B L. *Desalination*, 2016 379 93.
- Chae H R, Lee J, Lee C H, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015, 483 128.
- He L, Dumez L F, Feng C F, et al. *Desalination*, 2015 365 126.
- Wang J, Zhao C W, Wang T, et al. *RSC Advances*, 2016 6(85) 82174.
- Bano S, Mahmood A, Kim S J, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015 3(5) 2065.
- Xia S J, Yao L J, Zhao Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280 720.
- Xue S M, Ji C H, Xu Z L, et al. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545 185.
- Xie Q, Shao W, Zhang S, et al. *RSC Advances*, 2017 7(86) 54898.
- Shao L, Cheng X Q, Wang Z X, et al. *Journal of Membrane Science*, 2014 452 82.
- Ding R, Zhang H Q, Li Y F, et al. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138 227.
- Lee J, Jang J H, Chae H R, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015 3(44) 22053.
- Kim S G, Hyeon D H, Chun J H, et al. *Desalination and Water Treatment*, 2013 51(31-33) 6338.
- Chae H R, Lee C H, Park P K, et al. *Journal of Membrane Science*, 2017 525 99.
- Park M J, Phuntsho S, He T, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493 496.
- Perreault F, Tousley M E, Elimelech M. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014 1(1) 71.
- Hegab H M, Wimalasiri Y, Ginic-Markovic M, et al. *Desalination*, 2015 365 99.
- Xu G R, Wang S H, Zhao H L, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015 493 428.
- Wang Q, Guo X Y, Shao H Q, et al. *Progress in Chemistry*, 2015 27(10) 1470(in Chinese).  
王茜,郭晓燕,邵怀启,等. *化学进展*, 2015 27(10) 1470.
- Dai H W, Xu Z J, Yang X N. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016 120(39) 22585.
- Tsou C H, An Q F, Lo S C, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015, 477 93.
- Choi W, Choi J, Bang J, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23) 12510.
- Wang N X, Ji S L, Zhang G J, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2012 213 318.

(下转第 2988 页)



生导师。2014 年于南京航空航天大学获材料加工工程专业博士学位,主要从事结构/功能一体化复合材料的研究工作。获授权发明专利 20 余项,近年来在树脂基复合材料、泡沫复合材料等领域发表 SCI 论文 30 余篇, EI 论文 10 余篇,包括 *Applied Surface Science*、*Materials Letters*、*Journal of Applied Polymer Science*、*Polymer Composites*、*Materials Science and Engineering* 和 *Journal of Materials Chemistry C* 等。



**Zhengjun Yao** received his B.E. degree from Southeast University in 1990, and received his M.S. degree from Xi'an Jiaotong University in 1993, then he received his Ph.D. degree from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics and worked there till now. He is a professor, doctoral supervisor and the dean of material science and technology college of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics at present. He is an expert in key consulting research projects team of the Chinese

Academy of Engineering, the standing director of Jiangsu Institute of Composites, vice president of the Jiangsu Institute of Metals, the director of the Academic Committee of New Metal Materials of Jiangsu Institute of Metals, the

deputy director of Heat Treatment and Surface Modification Engineering Technology Research Center of Jiangsu Province, a technical expert in strategic alliance of high-performance alloy industry in Jiangsu Province and vice chairman of Materials Engineering Committee of the Jiangsu Institute of Mechanical Engineering. His research interests include new metal materials and surface engineering and polymer composite materials. He has published more than 60 theses in some authoritative journals included in SCI as the first author or corresponding author.

姚正军,南京航空航天大学材料科学与技术学院院长、教授、博士生导师,中国工程院重点咨询研究项目组专家;江苏省复合材料学会常务理事;江苏省金属学会副理事长;江苏省金属学会新金属材料学术委员会主任;江苏省热处理及表面改性工程技术研究中心副主任;江苏省高性能合金产业技术创新战略联盟技术专家;江苏省机械工程学会材料工程专业委员会副理事长。主要从事新型金属材料及表面工程和高分子复合材料的研究工作,以第一或通讯作者身份在 *Journal of Alloys and Compounds*、*Sensors and Actuators B: Chemical*、*Materials Letters*、*Polymer Composites*、*Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 等 SCI 期刊上发表论文 60 余篇,已出版教材 2 部,获省部级各类奖项 6 项,获国家授权发明专利 20 余项。

#### (上接第 2965 页)

- 74 Nan Q, Li P, Cao B. *Applied Surface Science*, 2016, 387, 521.  
 75 Wang T, Lu J R, Mao L L, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515, 125.  
 76 Zhao J, Zhu Y W, Pan F S, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015, 487, 162.  
 77 Hu M, Mi B X. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469, 80.  
 78 Salehi H, Rastgar M, Shakeri A. *Applied Surface Science*, 2017, 413, 99.  
 79 Hu M, Mi B X. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8), 3715.  
 80 Xia S J, Ni M, Zhu T R, et al. *Desalination*, 2015, 371, 78.

- 81 Jiang Y, Wang W N, Liu D, et al. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11), 6846.  
 82 Soroush A, Ma W, Silvino Y, et al. *Environmental Science-Nano*, 2015, 2(4), 395.  
 83 Zhang Y, Zhang S, Chung T S. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16), 10235.  
 84 Zhang Y, Zhang S, Gao J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515, 230.

(责任编辑 谢欢)



**Quanling Xie**, Ph. D, senior engineer. Research interests include R & D of membrane separation technology and membrane material, separation and purification technologies of natural products, pilot technology and engineering technology from laboratory into industrial production. Presided or participated in more than 10 research projects. Applied for 7 invention patents and 4 patents authorized. More than 20 papers have been published.

谢全灵,男,博士,高级工程师,研究方向包括膜分离技术与膜材料研发,天然产物分离纯化技术研究,水产加工副产物高值化利用与成果转化技术研究等。承担或作为技术骨干参与各类科研项目 10 余项;申请国家发明专利 7 项,获授权 4 项;在国内外期刊上发表论文 20 余篇;获得中国海洋工程科学技术二等奖 1 项,国家海洋局海洋创新成果二等奖 1 项。