

材料导报

Materials Review

ISSN 1005-023X, CN 50-1078/TB

《材料导报》网络首发论文

题目： 基于二维石墨烯纳米材料优化高分子分离膜的研究进展
作者： 谢全灵, 邵文尧, 马寒骏, 刘晨然, 洪专
网络首发日期： 2019-02-25
引用格式： 谢全灵, 邵文尧, 马寒骏, 刘晨然, 洪专. 基于二维石墨烯纳米材料优化高分子分离膜的研究进展[J/OL]. 材料导报, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20190222.1444.002.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

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^{1,3}, 邵文尧², 马寒骏^{1,2}, 刘晨然^{1,2}, 洪专^{1,3}

(1.自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门, 361005; 2.厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门, 361005;
3.福建省海洋生物资源开发利用协同创新中心, 福建 厦门, 361005)

高分子分离膜在渗透性与选择性之间一直存在此长彼消的 trade-off 效应, 且抗污染性能、化学稳定性也亟待提升。有机-无机杂化膜能综合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于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, 与其它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)在其表面和边缘引入了大量含氧极性基团, 有助于摆脱了片层间强大的 $\pi-\pi$ 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, 甚至赋予抑菌等新功能。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, 可以通过层层组装法制备水平取向、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、层层组装等常用制膜方法, 将二维石墨烯纳米材料填充、交联、吸附、沉积而负载或包裹在分离膜基质中, 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分离膜的工业化应用所面临的挑战和应用前景进行了展望。

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

通信作者: 谢全灵, qlxie@tio.org.cn; 邵文尧, wyshao@xmu.edu.cn

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资助项目(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(No. 20720170027)
This work was financially supported by Xiamen Science and Technology Committee (3502Z20172008), the Scientific Research Foundation of Third Institute of Oceanography, SOA (No.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 (No. 20720170027).

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

XIE Quanling^{1,3}, SHAO Wenyao², MA Hanjun^{1,2}, LIU Chenran^{1,2}, HONG Zhuan^{1,3}

1 Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China; 2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3 Fujian Collaborative Innovation Center for Exploitation and Utilization of Marine Biological Resources, Xiamen, 361005 Fujian, China

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 antifouling 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.

Keywords: graphene, graphene oxide, polymer-matrix membrane, membrane separation

Correspondence: Quanling Xie, qlxie@tio.org.cn; Wenyao Shao, wyshao@xmu.edu.cn

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。一方面, 研究人员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 **trade-off** 效应, 即膜的渗透性越高, 其选择性越低, 反之则反。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-无机杂化膜则能综合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^[1-9], 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 等人发现了由碳原子以 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, 其理论厚度仅为 0.35 nm, 是目前所发现的最薄的二维材料。结构完整石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环, 化学稳定性高, 其表面呈惰性状态, 与其它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) 在其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), 使得 GO 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分散性能^[10], 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。

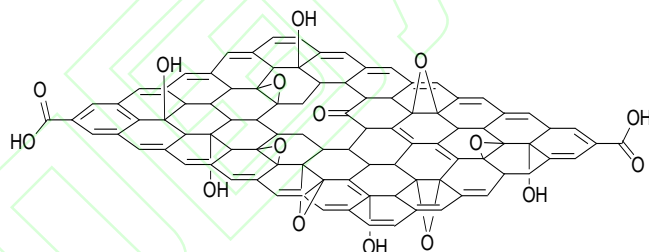


图 1 GO 的结构示意图^[11]

Fig. 1 Schematic model of GO structure

科研人员利用紫外线诱导氧化腐蚀, 电子束辐射, 氦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、形状和功能化官能团来控制纳米孔石墨烯薄膜的选择渗透性能, 制备高通透性的选择性纳米孔石墨烯薄膜, 其渗透性能比传统高分子膜高几个数量级。但是, 由于打孔技术不成熟、机械强度差、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^[12]。因此, 本文重点归纳了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 (Polysulfone, 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、热稳定性以及机械性能, 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，影响膜分离性能，缩短膜使用寿命，导致运行成本上升。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^[13]在铸膜液中添加 0.2 wt% 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^[14]研究了 GO 与聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) 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 浓度分别为 0.5 wt% 与 0.25 wt% 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^[15]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 wt% GO 的混合基质超滤膜表现出最佳膜分离性能及抗污染性能。Zhao 等^[16]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 wt% 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^[17]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 浓度 (12 wt%)、溶剂类型 (DMAc)、GO 浓度 (3 wt%) 和 PVP 浓度 (5 wt%)。

1.1.2 GO/PSU 混合基质膜

Ganesh 等^[18]研究发现，当铸膜液中添加 2000 ppm GO 时，GO/PSU 混合基质纳滤膜对 Na_2SO_4 截留率达到 72%；且 Na_2SO_4 截留率随盐溶液 pH 升高而增大，这是因为当 pH 升高，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，使得对 SO_4^{2-} 排斥作用增强，从而提高对 SO_4^{2-} 的截留效果。Lee 等^[19]将 GO 与 PSU 共混制备用于膜生物反应器 (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 1 wt% 的 PSU 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^[20]将 GO 与 PSU、季铵化聚砜 (QPSU) 共混制备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 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/聚醚砜 (PES) 混合基质膜

Zinadini 等^[21]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，研究发现，添加 0.5 wt% 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^[22]考察 GO 浓度对 GO/PES 混合基质超滤膜性能的影响，研究发现 GO/PES 混合基质超滤膜的亲水性能、水通量和抗污染性能随着 GO 浓度增大而增大。

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，因此具有两亲性质，相关研究也证实了这一点^[23-25]。GO 结构中含氧基团为后续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^[26]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 wt% 时, f-GO/PVDF 混合基质膜通量达到最大值 $401.39 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 对 BSA 截留率为 55%, 远大于 PVDF 膜(40%)。由于 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 69.01% 和 48.38%。Ayyaru S 等^[27]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(-SO₃H)相对于 GO 的 -COOH/-OH 与水形成更强的氢键作用。当 SGO 添加含量为 0.8 wt% 时, SGO/PVDF 的膜通量恢复率(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^[28]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 制备 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^[29]通过原硅酸四乙酯的原位水解方法制备得到 SiO₂-GO, 再将 SiO₂-GO 与 PSU 共混制备 SiO₂-GO/PSU 混合基质超滤膜。当 SiO₂-GO 添加浓度为 0.3 wt% 时, SiO₂-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 SiO₂/PSU 和 GO/PSU 混合基质膜, 主要有两方面的原因: (1) SiO₂-GO 亲水性增强; (2) SiO₂-GO 独特的三明治结构可以抑制 SiO₂-GO 在膜基质中的团聚, 改善 SiO₂-GO 与 PSU 膜基质之间的分散性及相容性。

Yu 等^[30]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 浓度增大而减小, 但是其抗蛋白污染能力随着 HPEI-GO 浓度增大而增大。另外, 当 HPEI-GO 添加浓度为 3 wt% 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^[31]利用聚苯胺(PANI)对 GO 进行功能化修饰, 将制备得到的 PANI@GO 纳米颗粒嵌入到 PES 膜基质中。PANI@GO 的加入使得膜通量、孔径以及亲水性减小, 但是对铅 Pb²⁺ 的去除率明显增加。当 PANI@GO 添加量为 0.25wt% 时, 对 Pb²⁺ 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了起来, 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 Pb²⁺ 仍有较好的去除效果。我们课题组以磺化石墨烯(SG)与 GO 作为纳米改性剂, 分别制备 SG/PES 与 GO/PES 混合基质纳滤膜。研究发现, 添加 0.1 wt% 浓度的 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, 因此, SG/PES 混合基质纳滤膜表现出更加优异的分选性能^[32]。

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, 达到强化固有特性或者赋予新特性的目的。

Zhang 等^[33]将一维氧化碳纳米管(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 : OMWCNT 为 1 : 9 时, 混合基质超滤膜的接触角减小为 52.5°; 当 GO : OMWCNT 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^[34]研究发现 rGO/TiO₂ 纳米复合物可以降低纳米颗粒的团聚现象, 当铸膜液中 rGO/TiO₂ 的添加量为 0.05 wt% 时, rGO/TiO₂-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 TiO₂-PVDF 混合基质膜。Huang 等^[35]制备亲水且具有磁性的 Fe₃O₄/GO (MGO) 纳米复合物, 在相转化法制备 MGO/PVDF 混合基质超滤膜过程中, 引入磁场作用使得 MGO 在膜表面富集并有序排列, 从而有效增强膜的亲水性、膜通量以及抗污染性能。

Ying 等^[36]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 ZnO/PSU、ZnO-GO/PSU 混合基质膜, 研究发现, GO 与 ZnO 的协同作用能够降低 5 倍的 ZnO 添加量, 同时达到提升膜通量、抗污染性能以及抗菌性能的效果。Xu 等^[37]利用氮掺杂氧化石墨烯 (NRG) 悬浮液与钛酸四丁酯的溶胶凝胶反应制备 NRG/TiO₂ (NRGT) 的纳米复合物, 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与孔隙率, 当添加 0.5 wt% 的 NRGT 为时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^[38]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 wt% 时, rGO/Ag-PES 混合基质膜就已表现出抑菌性能, 还能有效减轻膜污染。Zhao 等^[39]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 纳米片的层间距及消除 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 个月后对大肠杆菌的抑制率仍维持在 90% 以上。Gan 等^[40]将合成的 Co₃O₄-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⁻² h⁻¹ 和 55.7%, 而 Co₃O₄-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⁻² h⁻¹ 和 81.1%, 且对大肠杆菌的抑菌率达到 89.8%。Ma 等^[41]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, 当添加含量为 0.3wt% 时, 制备得到 UiO-66@GO/PES 混合基质超滤膜的水通量比 GO/PES、PES 膜提升了 78% 以及 351%, 且对有机染料的截留率增大。Makhetha 等^[42]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^[43]。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^[44, 45]、抗污染^[46]和耐氯^[47, 48]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选性能^[49]。

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^[50]: (1) GO 结构中含氧亲水基团使得 GO 容易分散在界面聚合反应体系 (尤其是水相体系); (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被嵌入 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): (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 在水相体系的分散性要优于有机相体系 (通常溶剂为正己烷)^[51-54], 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。

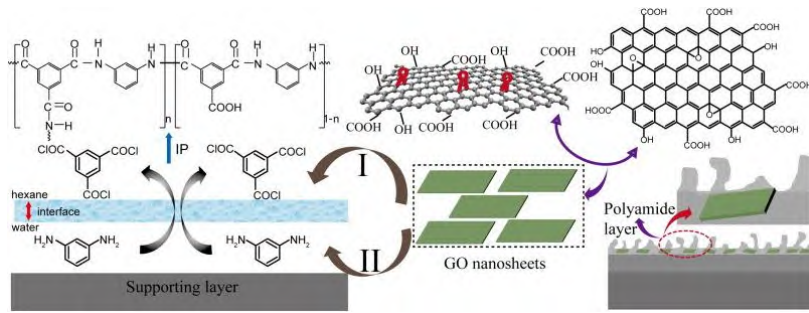


图 2 基于界面聚合法在 PA 超薄分离层中嵌入 GO 的示意图^[55]

Fig. 2 Schematic illustrations for the pathways of incorporating GO into PA skin layer

Lai 等^[49]考察哌嗪 (Piperazine, PIP) 水溶液中 GO 浓度对 TFN 纳滤 (Nanofiltration, NF) 复合膜性能的影响, 当 GO 浓度为 0.3 wt% 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 截留率增大 88.5%。Wang 等^[56]有类似的发现, 当 PIP 水溶液中 GO 浓度为 300 ppm 时, 最佳 TFN NF 复合膜的水通量约为未添加 GO 的 TFC NF 复合膜的 1.4 倍, 同时表现出更优异的抗污染性能。Bano 等^[57]和 Xia 等^[58]研究了 MPD 水溶液中 GO 浓度对 TFN NF 膜分离性能的影响, 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^[59]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 (BHTTM) 的混合物, 利用 GO-ODA 以及 BHTTM 含氟基团的双重保护作用, 制备得到具有出色耐氯性能的 TFN 纳滤膜。我们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 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 纳滤膜显示出更加优异的选择渗透性能、抗污染性能与耐氯性能^[60]。

Chae 等^[53]研究发现: (1) GO 的浓度和尺寸大小是影响 TFN RO 复合膜分离性能的重要因素; (2) 当 GO 浓度为 38 ppm 时, TFN RO 复合膜的水通量和抗污染性能提高了约 80% 和 98%; (3) 当 GO 添加浓度为 76 ppm 时, TFN RO 复合膜在 2000 ppm NaClO 溶液中浸泡 24 h 后, NaCl 截留率几乎保持不变, 表现了优异的耐氯性能。Ali 等^[61]在 MPD 水溶液中添加 100 ppm 的 GO, TFN RO 复合膜的水通量提升了 39%, 且截留率和水通量在 2~12 的 pH 范围内基本稳定。He 等^[54]在 MPD 水溶液中加入适量 GO, 不仅有效降低 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^[58]重点考察 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^[62]考察 TMC 有机相中 GO 浓度对 TFN RO 复合膜性能的影响, 当 GO 浓度为 0.015 wt% 时, TFN RO 复合膜的水通量提升了约 50%。此外, Shao 等^[63]和 Ding 等^[64]在耐溶剂复合纳滤膜的超薄分离层中嵌入 GO, 掺入适量 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, 但与基膜结构与性能也密切相关。已有研究主要集中在 PA 超薄分离层的改性, 在基膜改性方面的研究报道则相对较少。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^[65]研究不同片层厚度及浓度的 GO 对 PSU 基膜结构及性能的影响, 研究发现, 当基膜铸膜液配方为 10 wt% PSU、0.9 wt% GO (片层厚度为 1.5 ± 0.4 nm) 时, 所制备的 TFC-1-GO RO 膜的抗压强度、脱

盐率与 15 wt% PSU 基膜配方所制备 RO 复合膜相当, 但水通量却增加了 1.6~4 倍。Sang 等^[66]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 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^[67]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 超薄分离层同时嵌入 GO 所制得 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^[68]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 wt% GO 的基膜具有最佳膜厚度、膜孔隙率以及膜孔径, 对应 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^[69]先将 PA TFC RO 复合膜表面及 GO 分别用 1-乙基-(3-二甲氨基)碳二亚胺、N-羟基琥珀酰亚胺进行羧基活化, 再用乙二胺作为交联剂, 将 GO 通过酰胺键固定在膜表面。研究发现, 改性前后 RO 复合膜的接触角从 81°减小 47°, 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^[70]先将带负电 GO 和带正电壳聚糖反应生成 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, 增加 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抗污染及耐氯性能, 有两个方面原因: 一方面是通过提高膜表面的亲水性平滑度, 从而提高抗污染性能; 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。基于层层组装法 (layer-by-layer, LBL) 制备 GO 层状膜就是其中一种新方法。

3 基于层层组装法制备 GO 层状膜

层层组装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。与其它制膜方法相比, 层层组装成膜方法相对简单且环境友好, 主要以下几个优点^[71]: (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。

如前所述, GO 是一种独特的二维纳米材料, 机械性能强, 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、 π - π 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, 从而形成以水平的取向相互堆积起来的层状排列 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^[72]: (1) GO 结构中氧化区域使得 GO 具有强亲水性能, 而且使得邻近的微晶分离来抑制它们的团聚, 使水能够在 GO 片层之间流动; (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的流动; (3) 水在非氧化区域的光滑表面实现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^[72, 73]: (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^[74]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) 等 3 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 层状膜层间距大小顺序为 $GO_{EASA} > GO_{VASA} > GO_{PASA}$ ；蒸发方式所制得 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 GO 层状膜的亲水性最强、结构致密且高度有序。Hung 等^[25]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 1164 及 4137 $g\ m^{-2}\ h^{-1}$ ，这么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。

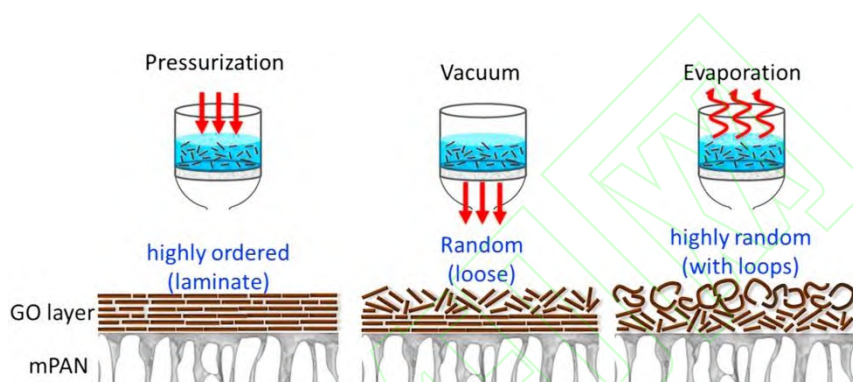


图 3 GO/mPAN 复合膜的 3 种组装方法 (加压、抽真空和蒸发) 示意图^[74]

Fig. 3 Schematic diagrams of composite GO/mPAN membranes fabricated through PASA, VASA and EASA

上述报道主要利用 GO 片层间氢键、范德华力、 π - π 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，研究人员利用荷负电的 GO 与荷正电的改性 GO 或者聚电解质之间静电作用力，以期组装更加牢靠的 GO 层状膜。

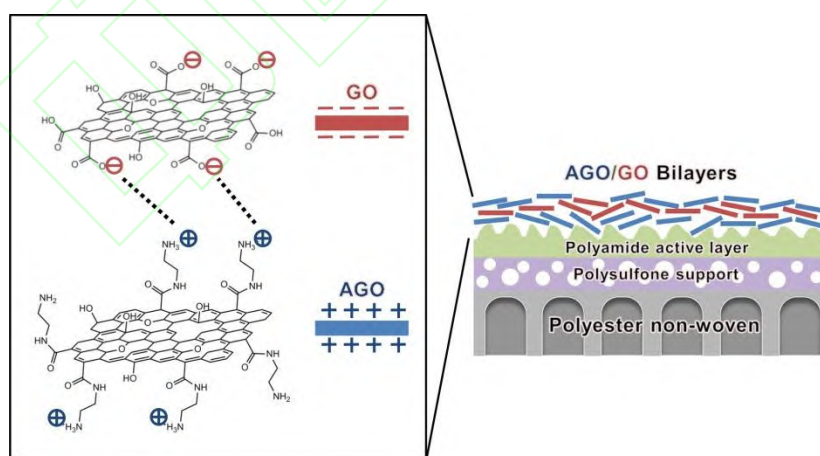


图 4 基于静电相互作用的层层组装 AGO/GO 层状膜^[75]

Fig. 4 LbL deposition of oppositely charged GO and aminated-GO nanosheets

Choi 等^[75]利用荷负电的 GO 与荷正电的氨基化 GO (AGO) 通过静电相互作用力 (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 次之后，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° 减小到 25.9° \pm 3.0°。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 $L\ m^{-2}\ h^{-1}$ 和 97.1% \pm 1.1%。同时，通过改善膜表面平滑度和亲水性，在

不降低膜通量前提下，PA-TFC-GO 膜表现出更优异的抗污染和耐氯性能。

Wang 等^[76]首先利用带正电的聚乙烯亚胺 (PEI) 改性 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^[77]也以 H-PAN 膜为基膜，然后交替浸泡在不同浓度的 PEI 和 GO 溶液中，考察沉积时间、PEI 和 GO 浓度对 NF 膜性能的影响。当 PEI 为最外层时，制备得到荷正电的 NF 膜对 Mg^{2+} 和 Na^+ 的截留率分别为 93.9% 和 38.1%，水通量为 $4.2 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ 。Wang 等^[78]发现利用外加电场能使 PEI 层和 GO 层堆叠得更加致密有序，比没有外加电场的 PEI/GO 层状膜具有更高的稳定性。Zhao 等^[79]利用明胶 (GE) 与 GO 之间的静电、氢键、疏水作用等各种相互作用力，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^[80]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^[81]以 SPES-PES 膜为基膜，通过循环浸泡在带正电壳聚糖溶液 (pH=3) 和带负电 GO 溶液 (pH=10)，制备得到性能优异的 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^[82]采用如图 5 所示层层组装方法制备 GO 膜，将 $2 g L^{-1}$ 多巴胺溶液 (10 mmol/L Tris 缓冲液，pH 为 8.5)、0.15 wt% TMC (交联剂)、2.8 wt% GO 先后在 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 层状膜水通量范围为 $80\sim 276 L m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$ ，比商品化 NF 膜通量高 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%)。

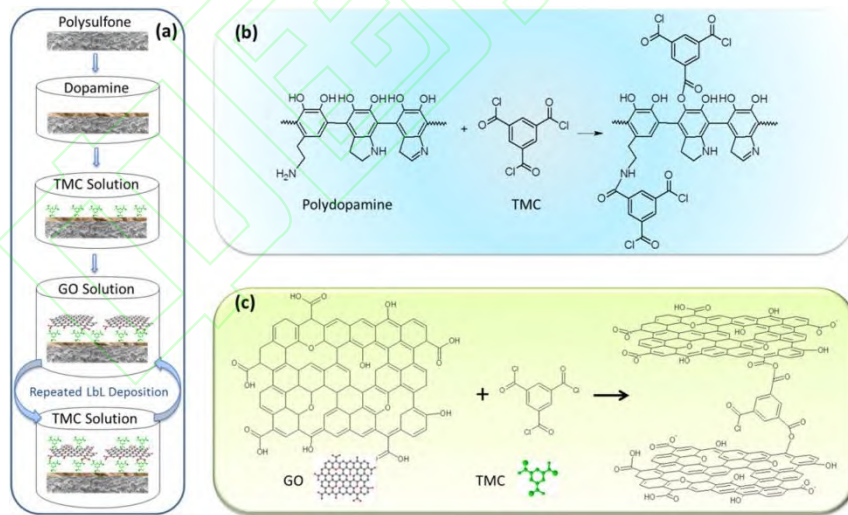


图 5 GO 层状膜的组装步骤及反应机理^[82]

Fig. 5 A step-by-step procedures and reaction mechanism of synthesizing GO membranes

Xia 等^[83]以乙二胺 (EDA)、丙二胺 (PDA)、间苯二胺 (mPDA) 等 3 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 等 3 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，因此对天然有机物有最高的去除率。

与层状堆叠结构 GO 膜不同，Jiang 等^[84]将 GO 分别与核壳结构的 TiO₂、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^[85]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 纳米复合物通过与 TFC FO 复合膜共价键结合，研究发现 GO/Ag 改性 TFC FO 复合膜具有超强亲水性能（水接触角为 25°）以及出色的抑菌性能（对大肠杆菌抑制率超过 95%）。Zhang 等^[86]采用双改性策略：（1）以 1 wt% 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 wt% 的 HPEI 对 GO&EDA 复合膜改性，制备得到 GO&EDA_HPEI 复合膜。该研究发现：（1）引入乙二胺能提高复合膜的稳定性能，同时增大 GO 纳米片层间的纳米通道，从而提高复合膜通量；（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 Mg²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 等二价离子的截留率达到 90%~98%。Zhang 等^[87]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 Pb²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 等二价金属离子截留率达到 95%，水通量达到 4.7 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹，在 150 小时的长期纳滤实验中表现出优异的稳定性能。

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分散性，使得 GO 在分离膜材料中的应用备受青睐。在膜基质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能等，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，设计与开发高分子膜体系、高分子膜基质具有良好相容性，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，以确保其在高分子膜基质中的均匀分散。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的流失，确保长期使用的安全性，也是不容忽视的问题。

参考文献

- 1 Daer S, Kharraz J, Giwa A, et al. Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities. *Desalination*, 2015,367,37.
- 2 Lau W J, Gray S, Matsuura T, et al. A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches. *Water Research*, 2015,80,306.
- 3 Goh P S, Ismail A F. Review: is interplay between nanomaterial and membrane technology the way forward for desalination? *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015,90(6),971.
- 4 Goh P S, Ismail A F. Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology. *Desalination*, 2015,356,115.
- 5 Yin J, Deng B L. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of*

Membrane Science, 2015,479,256.

- 6 Li R Y, Zhang L B, Wang P. Rational design of nanomaterials for water treatment. *Nanoscale*, 2015,7(41),17167.
- 7 Salim W, Ho W S W. Recent developments on nanostructured polymer-based membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2015,8,76.
- 8 王熙大, 王志宁, 高从堦. 纳米复合膜在膜分离领域的研究进展. *应用化学*, 2014,31(02),123.
- 9 董航, 张林, 陈欢林, 等. 混合基质水处理膜: 材料、制备与性能. *化学进展*, 2014,26(12),2007.
- 10 Paredes J I, Villar-Rodil S, Martinez-Alonso A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 2008,24(19),10560.
- 11 Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 2010,6(6),711.
- 12 邓会, 孙鹏展, 张迎九, 等. 石墨烯材料在水处理中的应用: 传质机制与吸附特性. *科学通报*, 2015,60(33),3196.
- 13 Wang Z H, Yu H R, Xia J F, et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2012,299,50.
- 14 Chang X J, Wang Z X, Quan S, et al. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance. *Applied Surface Science*, 2014,316,537.
- 15 Xia S J, Ni M Z. Preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes with graphene oxide addition for natural organic matter removal. *Journal of Membrane Science*, 2015,473,54.
- 16 Zhao C, Xu X, Chen J, et al. Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013,1(3),349.
- 17 Zhao C Q, Xu X C, Chen J, et al. Optimization of preparation conditions of poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design. *Desalination*, 2014,334(1),17.
- 18 Ganesh B M, Isloor A M, Ismail A F. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 2013,313,199.
- 19 Lee J, Chae H R, Won Y J, et al. Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 2013,448,223.
- 20 Kumar M, McGlade D, Ulbricht M, et al. Quaternized polysulfone and graphene oxide nanosheet derived low fouling novel positively charged hybrid ultrafiltration membranes for protein separation. *Rsc Advances*, 2015,5(63),51208.
- 21 Zinadini S, Zinatizadeh A A, Rahimi M, et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *Journal of Membrane*

- Science*, 2014,453,292.
- 22 Jin F M, Lv W, Zhang C, et al. High-performance ultrafiltration membranes based on polyethersulfone-graphene oxide composites. *Rsc Advances*, 2013,3(44),21394.
 - 23 Kim F, Cote L J, Huang J. Graphene oxide: surface activity and two-dimensional assembly. *Advanced Materials*, 2010,22(17),1954.
 - 24 Cote L J, Kim J, Tung V C, et al. Graphene oxide as surfactant sheets. *Pure and Applied Chemistry*, 2011,83(1),95.
 - 25 Hung W S, An Q F, De Guzman M, et al. Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide. *Carbon*, 2014,68,670.
 - 26 Xu Z W, Zhang J G, Shan M J, et al. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2014,458,1.
 - 27 Ayyaru S, Ahn Y H. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2017,525,210.
 - 28 Zhao H Y, Wu L G, Zhou Z J, et al. Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013,15(23),9084.
 - 29 Wu H Q, Tang B B, Wu P Y. Development of novel SiO₂-GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance. *Journal of Membrane Science*, 2014,451,94.
 - 30 Yu L, Zhang Y T, Zhang B, et al. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. *Journal of Membrane Science*, 2013,447,452.
 - 31 Ghaemi N, Zereszki S, Heidari S. Removal of lead ions from water using PES-based nanocomposite membrane incorporated with polyaniline modified GO nanoparticles: Performance optimization by central composite design. *Process Safety & Environmental Protection*, 2017,111,475.
 - 32 Xie Q L, Zhang S S, Xiao Z Y, et al. Preparation and characterization of novel alkali-resistant nanofiltration membranes with enhanced permeation and antifouling properties: the effects of functionalized graphene nanosheets. *Rsc Advances*, 2017,7(30),18755.
 - 33 Zhang J G, Xu Z W, Shan M J, et al. Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2013,448,81.
 - 34 Safarpour M, Khataee A, Vatanpour V. Effect of reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 2015,140,32.
 - 35 Huang Y, Xiao C-f, Huang Q-l, et al. Magnetic field induced orderly arrangement of Fe₃O₄

- /GO composite particles for preparation of Fe₃O₄/GO/PVDF membrane. *Journal of Membrane Science*, 2018,548,184.
- 36 Ying T C, Mahmoudi E, Mohammad A W, et al. Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control. *Desalination*, 2017,402,123.
 - 37 Xu H, Ding M, Liu S, et al. Preparation and characterization of novel polysulphone hybrid ultrafiltration membranes blended with N-doped GO/TiO₂ nanocomposites. *Polymer*, 2017,117,198.
 - 38 Vatanpour V, Shockravi A, Zarrabi H, et al. Fabrication and characterization of anti-fouling and anti-bacterial Ag-loaded graphene oxide/polyethersulfone mixed matrix membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015,30,342.
 - 39 Zhao Q Q, Hou J W, Shen J N, et al. Long-lasting antibacterial behavior of a novel mixed matrix water purification membrane. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(36),18696.
 - 40 Ouyang G, Hussain A, Li J B, et al. Remarkable permeability enhancement of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane by blending cobalt oxide/graphene oxide nanocomposites. *Rsc Advances*, 2015,5(86),70448.
 - 41 Ma J, Guo X, Ying Y, et al. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance. *Chemical Engineering Journal*, 2016,313,890.
 - 42 Makhetha T A, Moutloali R M. Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection. *Journal of Membrane Science*, 2018,554,195.
 - 43 Lau W J, Ismail A F, Misdan N, et al. A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination*, 2012,287,190.
 - 44 Pan Y Y, Xu R P, Lu Z H, et al. Enhanced both perm-selectivity and fouling resistance of poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane by incorporating sericin as a co-reactant of aqueous phase. *Journal of Membrane Science*, 2017,523,282.
 - 45 Ji Y L, An Q F, Guo Y S, et al. Bio-inspired fabrication of high perm-selectivity and anti-fouling membranes based on zwitterionic polyelectrolyte nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016,4(11),4224.
 - 46 Misdan N, Ismail A F, Hilal N. Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination. *Desalination*, 2016,380,105.
 - 47 Tang Y J, Xu Z L, Xue S M, et al. A chlorine-tolerant nanofiltration membrane prepared by the mixed diamine monomers of PIP and BHTTM. *Journal of Membrane Science*, 2016,498,374.
 - 48 Cheng X Q, Liu Y Y, Guo Z H, et al. Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for "green" separation of antibiotics. *Journal of Membrane Science*, 2015,493,156.
 - 49 Lai G S, Lau W J, Goh P S, et al. Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite

- nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance. *Desalination*, 2016,387,14.
- 50 Liu Q, Xu G-R. Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, 2016,394,162.
- 51 Ali M E A, Wang L Y, Wang X Y, et al. Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination. *Desalination*, 2016,386,67.
- 52 Yin J, Zhu G C, Deng B L. Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, 2016,379,93.
- 53 Chae H R, Lee J, Lee C H, et al. Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance. *Journal of Membrane Science*, 2015,483,128.
- 54 He L, Dumeé L F, Feng C F, et al. Promoted water transport across graphene oxide-poly(amide) thin film composite membranes and their antibacterial activity. *Desalination*, 2015,365,126.
- 55 Liu Q, Xu G R. Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, 2016,394,162.
- 56 Wang J, Zhao C W, Wang T, et al. Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification. *Rsc Advances*, 2016,6(85),82174.
- 57 Bano S, Mahmood A, Kim S J, et al. Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(5),2065.
- 58 Xia S J, Yao L J, Zhao Y, et al. Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal. *Chemical Engineering Journal*, 2015,280,720.
- 59 Xue S M, Ji C H, Xu Z L, et al. Chlorine resistant TFN nanofiltration membrane incorporated with octadecylamine-grafted GO and fluorine-containing monomer. *Journal of Membrane Science*, 2018,545,185.
- 60 Xie Q, Shao W, Zhang S, et al. Enhancing the performance of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes using MAH-modified GO nanosheets. *Rsc Advances*, 2017,7(86),54898.
- 61 Ali M E A, Wang L, Wang X, et al. Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination. *Desalination*, 2016,386,67.
- 62 Yin J, Zhu G, Deng B. Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, 2016,379,93.
- 63 Shao L, Cheng X Q, Wang Z X, et al. Tuning the performance of polypyrrole-based solvent-resistant composite nanofiltration membranes by optimizing polymerization conditions and incorporating graphene oxide. *Journal of Membrane Science*, 2014,452,82.
- 64 Ding R, Zhang H Q, Li Y F, et al. Graphene oxide-embedded nanocomposite membrane for

- solvent resistant nanofiltration with enhanced rejection ability. *Chemical Engineering Science*, 2015,138,227.
- 65 Lee J, Jang J H, Chae H-R, et al. A facile route to enhance the water flux of a thin-film composite reverse osmosis membrane: incorporating thickness-controlled graphene oxide into a highly porous support layer. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(44),22053.
- 66 Kim S G, Hyeon D H, Chun J H, et al. Novel thin nanocomposite RO membranes for chlorine resistance. *Desalination and Water Treatment*, 2013,51(31-33),6338.
- 67 Chae H R, Lee C H, Park P K, et al. Synergetic effect of graphene oxide nanosheets embedded in the active and support layers on the performance of thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2017,525,99.
- 68 Park M J, Phuntsho S, He T, et al. Graphene oxide incorporated polysulfone substrate for the fabrication of flat-sheet thin-film composite forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 2015,493,496.
- 69 Perreault F, Tousley M E, Elimelech M. Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014,1(1),71.
- 70 Hegab H M, Wimalasiri Y, Ginic-Markovic M, et al. Improving the fouling resistance of brackish water membranes via surface modification with graphene oxide functionalized chitosan. *Desalination*, 2015,365,99.
- 71 Xu G R, Wang S H, Zhao H L, et al. Layer-by-layer (LBL) assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes. *Journal of Membrane Science*, 2015,493,428.
- 72 王茜, 郭晓燕, 邵怀启, 等. 石墨烯及氧化石墨烯对分离膜改性的方法、效能和作用机理. *化学进展*, 2015,27(10),1470.
- 73 Dai H W, Xu Z J, Yang X N. Water Permeation and Ion Rejection in Layer-by-Layer Stacked Graphene Oxide Nanochannels: A Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016,120(39),22585.
- 74 Tsou C H, An Q F, Lo S C, et al. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 2015,477,93.
- 75 Choi W, Choi J, Bang J, et al. Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-Osmosis Applications. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013,5(23),12510.
- 76 Wang N X, Ji S L, Zhang G J, et al. Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation. *Chemical Engineering Journal*, 2012,213,318.
- 77 Nan Q, Li P, Cao B. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination. *Applied*

- Surface Science*, 2016,387,521.
- 78 Wang T, Lu J R, Mao L L, et al. Electric field assisted layer-by-layer assembly of graphene oxide containing nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 2016,515,125.
- 79 Zhao J, Zhu Y W, Pan F S, et al. Fabricating graphene oxide-based ultrathin hybrid membrane for pervaporation dehydration via layer-by-layer self-assembly driven by multiple interactions. *Journal of Membrane Science*, 2015,487,162.
- 80 Hu M, Mi B X. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction. *Journal of Membrane Science*, 2014,469,80.
- 81 Salehi H, Rastgar M, Shakeri A. Anti-fouling and high water permeable forward osmosis membrane fabricated via layer by layer assembly of chitosan/graphene oxide. *Applied Surface Science*, 2017,413,99.
- 82 Hu M, Mi B X. Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(8),3715.
- 83 Xia S J, Ni M, Zhu T R, et al. Ultrathin graphene oxide nanosheet membranes with various d-spacing assembled using the pressure-assisted filtration method for removing natural organic matter. *Desalination*, 2015,371,78.
- 84 Jiang Y, Wang W N, Liu D, et al. Engineered Crumpled Graphene Oxide Nanocomposite Membrane Assemblies for Advanced Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(11),6846.
- 85 Soroush A, Ma W, Silvino Y, et al. Surface modification of thin film composite forward osmosis membrane by silver-decorated graphene-oxide nanosheets. *Environmental Science-Nano*, 2015,2(4),395.
- 86 Zhang Y, Zhang S, Chung T S. Nanometric Graphene Oxide Framework Membranes with Enhanced Heavy Metal Removal via Nanofiltration. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(16),10235.
- 87 Zhang Y, Zhang S, Gao J, et al. Layer-by-layer construction of graphene oxide (GO) framework composite membranes for highly efficient heavy metal removal. *Journal of Membrane Science*, 2016,515,230.



Quanling Xie, PhD, 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奖二等奖1项、国家海洋局海洋创新成果二等奖1项。



Wenyao Shao, Engineer, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University. Mainly engaged in biochemical separation research, including preparation and application of membrane materials, foam separation technology. In recent years, he has chaired a number of projects in the field of biochemical separation, including the National Fund, the Youth Research Project of Fujian Province, and the Science and Technology Plan Project of Xiamen City, and published many articles in the field of biochemical separation.

邵文尧，厦门大学化学化工学院工程师。主要从事生化分离研究工作，包括膜材料的制备与应用、泡沫分离技术。近年来，主持多项生化分离领域的项目，包括国家自然科学基金、福建省青年研究项目、厦门市科技计划项目等，在生化分离领域发表论文多篇。