

# 石墨烯类材料在膜分离领域中的应用与研究

吴梦瑶, 夏晨芸, 吴佳琳, 王瑜佳, 周卿伟, 邬迪华, 傅力

(杭州电子科技大学 材料与环境工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 二维材料石墨烯具有超薄片层结构, 其片层间隙尺寸可实现对特定物质的截留; 同时, 石墨烯具有极好的化学稳定性, 能够作为表面防氧化保护层。近年来, 利用石墨烯类材料改性分离膜的性能已成为该领域的研究热点。为探索石墨烯类材料在膜分离领域中的应用, 对石墨烯的分类及其制备方法进行简要的概述, 重点讨论了石墨烯改性在提高分离膜的通量、选择性、机械性能、热稳定性、耐氯性和抗污染性方面的机理。石墨烯类材料主要通过掺杂或表面沉积对分离膜进行改性, 石墨烯类材料改性膜在脱盐、油水分离、染料脱色、有机物脱水、水溶液中脱除微量挥发性有机物、有机物-有机物分离和气体分离等领域均表现出优异的分离特性。石墨烯类材料片层内部及片层之间的空间可以为目标分离物提供传输通道, 其表面基团和带电特性又增强了石墨烯改性膜与目标分离物之间的亲和作用, 从而可以同时提高通量和选择性。调控石墨烯类材料自身的结构, 改善其在高分子材料内的相容性, 提高石墨改性膜的稳定性, 是石墨烯类材料在膜分离领域未来的研究重点。

**关键词:** 石墨烯; 膜分离; 膜改性; 通量; 选择性; 稳定性; 抗污染

**中图分类号:** TG174.43; O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0073-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.007

## Application and Research of Graphene-based Materials in Membrane Separation

WU Meng-yao, XIA Chen-yun, WU Jia-lin, WANG Yu-jia, ZHOU Qing-wei, WU Di-hua, FU Li

(School of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** The two-dimensional graphene has an ultra-thin lamellar structure, and the gap size of lamellar can intercept specific substances. Meanwhile, graphene can also be used as a protective layer on the surface for anti-oxidation due to excellent chemical stability. In recent years, modification of separation membrane properties by graphene-based materials has become a research hotspot in this field. The work aims to explore the application of graphene-based materials in membrane separation. The classification and preparation methods of graphene were briefly introduced. The mechanisms of graphene modification in the improvement of flux, selectivity, mechanical properties, thermal stability, anti-chlorine property and anti-fouling property for the membranes were discussed. The membrane modification was mainly conducted with graphene-based materials through

收稿日期: 2018-12-21; 修订日期: 2019-03-25

Received: 2018-12-21; Revised: 2019-03-25

基金项目: 杭州电子科技大学科研启动基金 (KYS205618007); 浙江省教育厅一般科研项目 (Y201840390)

Fund: Research Foundation of Hangzhou Dianzi University (KYS205618007), Research Foundation of Zhejiang Educational Committee (Y201840390)

作者简介: 吴梦瑶 (1998—), 女, 主要研究方向为二维纳米材料在分离膜表面的改性。

Biography: WU Meng-yao (1998—), Female, Research focus: surface modification of membrane using two-dimension nano materials.

通讯作者: 邬迪华 (1985—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为膜分离材料及分离技术。邮箱: dihuaw@hotmail.com

Corresponding author: WU Di-hua (1985—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: membrane materials and separation technology. E-mail: dihuaw@hotmail.com

doping or surface depositing. The modified membranes of graphene-based materials showed excellent separation performance in desalination, oil-water separation, dye decolorization, organic dehydration, trace volatile organic compounds removal from aqueous solutions, organic-organic separation and gas separation. The inner-layer and inter-layer space of the graphene-based materials can build the transport channels for the permeate. The functional groups and charges on the surface of graphene-based materials can enhance the affinity between the permeate and the modified membrane. Thus, the flux and selectivity can be improved simultaneously. It is proposed that the future research can focus on tailoring the structure of graphene-based materials, improving the compatibility of graphene-based materials in the polymer matrix and enhancing the stability of graphene-based materials modified membranes.

**KEY WORDS:** graphene; membrane separation; membrane modification; flux; selectivity; stability; anti-fouling

膜分离技术已经在科学研究和工业生产中广泛应用。各种新型膜材料、膜过程和应用技术层出不穷。近年来,将纳米技术应用于薄膜制备已经取得了不少研究成果。在传统的膜材料中添加功能化的纳米材料,可以重建传递通道,优化分离性能。石墨烯类材料由于其特殊的结构特性,已经成为众多研究领域的热点。此外,石墨烯类材料所呈现出的优异特性使其极具潜力成为一种新型的膜材料,以构建高性能、高强度、表面光滑、无毒性的分离膜。因此,石墨烯及其衍生物在膜分离领域也备受关注。本文综述了石墨烯类材料在脱盐、油水分离、染料脱色、有机物脱水、水溶液中脱除微量挥发性有机物、有机物-有机物分离和气体分离方面的应用,探讨了石墨烯类材料的掺杂或表面改性对分离膜材料性能优化的机理。

## 1 石墨烯概述

作为在自然界分布最广的元素之一,碳的存在被普遍地认为极其重要。由于其优异的理化性能,它更是一种让未来有无限可能的材料<sup>[1-3]</sup>。二维晶体石墨烯是碳的构成形式之一,是生活中常用的一种无机材料,在效应晶体管、电池、电容、聚合物纳米合成等方面<sup>[4]</sup>均受到广泛的重视。

### 1.1 石墨烯的结构及特点

石墨烯是一种以  $sp^2$  杂化形式结合而成<sup>[5]</sup>,具有二维蜂窝状苯环结构的单层碳原子材料<sup>[6]</sup>。石墨烯具有优越的物理性质,比如高强度、高韧性、高比表面积、良好的导热性和高速的电子迁移率等<sup>[7]</sup>。石墨烯也具有极好的化学稳定性,因而可以作为外部保护层,以防止内部结构的氧化<sup>[8]</sup>。此外,石墨烯还具有独特的二维晶格结构,可为各种功能性纳米材料提供生长和锚定的平台,也可通过特定分子的嵌入构建多种水分子通道<sup>[9-10]</sup>。

### 1.2 石墨烯的制备方法

石墨烯开启了二维材料研究的新篇章,越来越多

的研究者关注石墨烯材料,而石墨烯的制备方法也变得多种多样。目前,常用的制备方法包括:氧化还原法、机械剥离法、液相剥离法、化学气相沉积法、SiC 高温热解法等<sup>[11]</sup>。机械剥离法所得石墨烯质量很高,其片层尺寸在几百个纳米,甚至微米级别,一般仅用于其性质研究,且机械剥离法的产量非常低,无法进行批量生产,转移也很具挑战。液相剥离法所得石墨烯相对质量较高,但产量一般。化学气相沉积法产生的石墨烯薄膜质量相对于机械剥离法较低。通过 SiC 高温热解制得的石墨烯虽然纯度高,但均匀性差,成本高昂。相比较而言,现阶段较成熟的石墨烯制备方法是氧化还原法。该方法操作工艺相对其他方法更简单,原料易得,可以实现大量生产、大规模的应用,制得的石墨烯是粉末,尽管缺陷较大,但容易与其他物质复合,易于改性研究。

### 1.3 石墨烯的分类

按层数分类可分为:1) 单层石墨烯,指由一层以苯环结构的碳原子规律性聚积而成的二维碳材料;2) 双层石墨烯,指由两层以苯环结构的碳原子用不同堆垛方式规律性聚积成的一种二维碳材料;3) 少层石墨烯,指由 3~10 层苯环结构的碳原子以 ABC 堆垛、ABA 堆垛等堆垛方式组成的一种二维碳材料;4) 厚层石墨烯,指厚度在 10 层以上、10 nm 以下苯环结构碳原子堆垛而成的二维碳材料。

按形态可分类为:片、膜、量子点、纳米带或三维状<sup>[12]</sup>等。

按功能性可分类为:1) 氟化石墨烯。将氟原子引入石墨烯,使石墨烯被氟化,该类石墨烯在有机溶剂中表现出良好的分散性能,并能在高温下脱去烷基,便于石墨烯表面调控。2) 氧化石墨烯(GO)。此为石墨烯的氧化物,其颜色为棕黄色,经氧化后,其上含氧官能团增多,而使其性质较石墨烯更加活泼。氧化石墨烯可以通过自身的含氧官能团与其他化合物的反应而改善其性质,由于其相对低廉的成本、特殊的片状结构和物化性能,在科学研究中受到了重视,尤其是在膜分离领域,成为一个新的研究热点。

根据目前的研究报告, 氧化石墨烯被认为是一种极具潜力的新型膜材料, 有可能成为下一代的膜主流产品<sup>[13]</sup>。3) 氢化石墨烯。它是石墨烯的氢化物, 在石墨烯中添加氢可以改善其在半导体生产工业中的适用性, 使其可以用作新器件中的半导体部件<sup>[12]</sup>。

## 2 石墨烯材料在膜分离领域中的研究进展

膜分离技术逐渐成为解决水污染问题的重要手段, 由于石墨烯材料自身的单分子片层结构以及其高比表面积和优异的机械性能, 利用石墨烯类材料对分离膜进行改性, 已成为膜分离领域的热点。制备石墨烯类材料复合膜常用的方法有真空过滤法、浸涂法、旋涂法、喷涂法以及层层自组装法等。石墨烯掺杂/表面改性复合膜已经广泛应用于脱盐、油水分离、染料脱色、有机物脱水和气体分离等领域。

### 2.1 脱盐

由于石墨烯制备成本高, 且极易在溶剂中沉淀并难重新分散, 因此, 在脱盐膜的制备和改性方面, 较常用的石墨烯材料为氧化石墨烯。赵金琴等<sup>[14]</sup>研究发现, 在陶瓷管基底上用浸涂法制得的氧化石墨烯膜对

造纸废水中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  截留率分别可达到 71%、70% 和 54%。Chen 等<sup>[15]</sup>将氧化石墨烯与尼龙 6 (nylon 6) 结合, 利用层层自组装法制备出 GO@nylon 6 膜, 该膜对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的脱除率分别为 56.5%、27.6%、36.7% 和 18.9%。Zhang 等<sup>[16]</sup>将尿素 (UR) 与醋酸纤维素 (CA) 通过化学反应交联至氧化石墨烯膜表面, 制得 GO-UR/CA 膜, 该膜对  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  的脱盐率分别达到 21.6%、26.8%、63.2%、73.5% 和 81.9%。Qian 等<sup>[17]</sup>以 1,4-环己二胺和对苯二胺为交联剂, 制备具有三维框架结构的氧化石墨烯薄层, 通过真空过滤法将其涂覆于经聚多巴胺改性的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面, 制备氧化石墨烯复合膜 (GOCMs)。结果显示, GOCMs 膜和纯 GO 膜对 3.5% 的海水脱盐率均高达 99.9%, 而 GOCMs 膜 ( $20.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) 比纯 GO 膜 ( $11.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) 具有更高的通量。Lai 等<sup>[18]</sup>先采用真空过滤法将氧化石墨烯薄层涂覆于聚砜基膜 (PSf) 上, 然后利用界面聚合技术制备聚酰胺 (PA) 薄层, 获得纳米材料复合薄膜 (TFN), 制备过程如图 1 所示。结果表明, 当氧化石墨烯的涂覆含量为  $0.02 \text{ g}/\text{m}^2$  时, 所得 TFN 膜对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  的去除率分别为 95.8% 和 97.7%, 而其水通量比不含氧化石墨烯的膜高 31.4%。

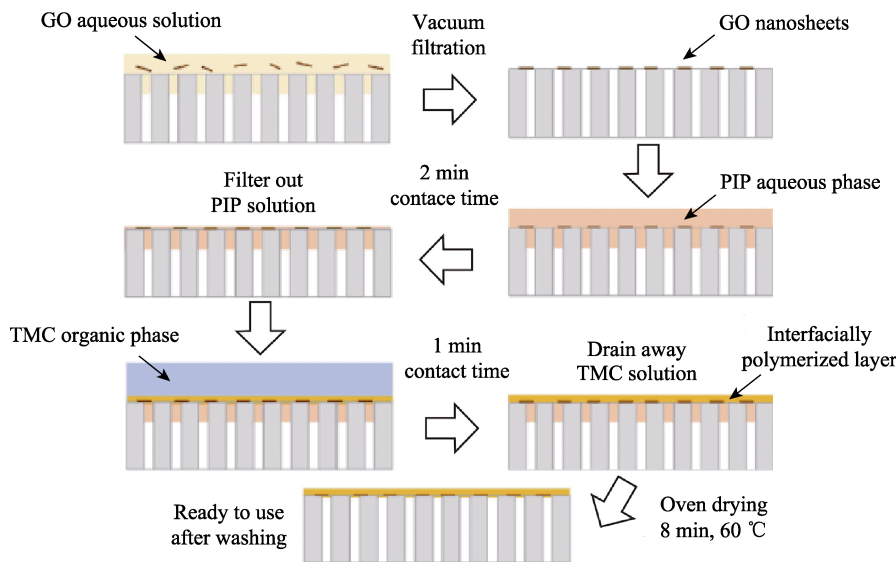


图 1 氧化石墨烯-聚酰胺纳米复合膜制备过程<sup>[18]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of GO-PA TFN membrane fabrication<sup>[18]</sup>

上述研究表明, 由于氧化石墨烯自身的单层片状结构以及较强的亲水性, 能为水分子提供传递通道, 因此通过精准控制氧化石墨烯复合膜的结构, 可以在保持截盐性能的前提下, 有效提高分离膜的通量。然而, 氧化石墨烯在分子材料的掺杂过程中, 特别是在湍动的水流环境下, 仍然存在着分散性差的问题, 从而影响复合膜的稳定性。上述研究中也提到采用交联反应固着氧化石墨烯, 因此调控交联程度, 在保

证氧化石墨烯在有机高分子膜内稳定性的同时, 有效提高分离性能, 是膜材料制备的关键。此外, 在简单操作工艺条件下实现氧化石墨烯改性膜的批量化生产, 是氧化石墨烯在膜分离领域应用中的另一挑战。

### 2.2 油水分离

不论是处理海水表面泄漏的石油, 还是工厂里的废液, 油水分离始终是水处理工程中重要的一环。氧

化石墨烯表面有大量含氧官能团,具有很强的亲水性。因此,可将其应用于复合膜制备或改性,以此来提高膜的油水分离能力。

Liu 等<sup>[19]</sup>用聚多巴胺(PDA)对混合纤维素膜(MCEM)进行修饰,再用真空过滤法将氧化石墨烯纳米片固着至经聚多巴胺修饰的混合纤维素膜上,制得 GO/PDA/MCEM 膜。测试结果证明,这种膜能支持 4 轮的油水分离,并都保持较高的油水分离率。石恒<sup>[20]</sup>以乙二胺为交联剂,采用真空过滤法制备石墨烯(GO)/埃洛石纳米管(PHNTs)-醋酸纤维素(CA)复合膜,该膜对废水中的油污和染料的去除效率均达到了 99%以上。Wu 等<sup>[21]</sup>将氧化石墨烯与二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )组装至聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面,制得具有表面亲水/水下超疏油特性的 GO/ $\text{TiO}_2$ -PVDF 复合膜。随着  $\text{TiO}_2$ /GO 的质量比由 0 提高到 6,膜表面的水接触角由  $66^\circ$ 降至  $52^\circ$ ,而水下油接触角从  $142^\circ$ 增加到  $152^\circ$ ,同时油水分离率由 97.5%逐渐提高到 99%。Naseem 等<sup>[22]</sup>采用静电纺丝法制得三乙酸纤维素膜(TAC),继而采用电泳沉积法协同组装氧化石墨烯和二氧化钛至三乙酸纤维素膜表面,制得  $\text{TiO}_2$ /GO/rTAC 膜,该膜的油水分离率最高能达到 98.9%。Peng 等<sup>[23]</sup>采用真空过滤的方法将还原氧化石墨烯(RGO)@二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )纳米复合物附着于 PVDF 膜表面,进一步将此膜浸渍于聚多巴胺溶液中进行处理,得到 PVDF/RGO@ $\text{SiO}_2$ /PDA 复合膜,该膜对二氯甲烷、柴油、三甲苯和十六烷的去除率分别为 98.6%、98.3%、98.2%和 99.3%。

氧化石墨烯复合膜一般用于水包油乳液的处理,其片层内部的褶皱空间以及片层间的纳米通道,可以为水分子提供传递通道,从而实现油水分离;而其自身的亲水性,又可以有效阻止油滴在膜表面的聚集,从而提高膜的耐污染性能。油水分离膜过程是在一定的压力下进行,由氧化石墨烯构筑的水分子传输通道会在压力作用下变窄甚至坍塌,这在很大程度上会影响油水分离的效率。因此,拓宽及构建稳固的水分子传递通道,是氧化石墨烯膜在油水分离方向应用的关键所在。

### 2.3 染料脱色

石墨烯复合纳滤膜在染料脱色领域具有比较广泛的应用。相对于无机盐,染料的分子量较大,因而一般采用具有疏松结构的纳滤膜用于染料分离。在膜基质中混入具有片层结构的氧化石墨烯,一方面可以改变膜孔结构和致密度,构建疏松结构的分离膜;同时可以增强膜的亲水性,提高膜通量和抗污性能。

季晓飞<sup>[24]</sup>利用热致相分离法制备了氧化石墨烯/聚丙烯腈(PAN)共混膜,当氧化石墨烯的添加量达到 0.2%时,共混膜对甲基蓝与酸性红的截留率都达到了最佳,分别为 99.9%和 99.7%。申洪洋<sup>[25]</sup>用溶剂

绿(SG)对氧化石墨烯纳米片进行改性,继而利用浸渍法在无机陶瓷基膜上制备了 SG@GO 纳滤膜。利用该膜脱除染料镉黑 T,结果显示,当溶剂绿的质量浓度为 1.2 g/L,氧化石墨烯的质量浓度为 0.2 g/L,浸渍时间为 30 min 时,SG@GO 复合膜的通量为 330 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),与纯 GO 膜相比,提高了 6 倍,而其截留率仍保持在 98%。Qiu 等<sup>[26]</sup>利用热诱导相分离法制备了聚丙烯腈/氧化石墨烯均相纳米多孔膜。研究表明,当氧化石墨烯与聚丙烯腈的质量比为 0.2 时,PAN/GO 膜对甲基蓝和酸性红 18 的截留率最高,分别为 100%和 99.8%。Liu 等<sup>[27]</sup>利用一步电荷促进沉积法制备了聚电解质组装功能化氧化石墨烯(PE-GO)膜,利用该膜直接处理红 80 和刚果红染料。研究表明,在相同条件下,PE-GO 膜和商品化纳滤膜 NF270 对染料的截留率都能达到 99.5%以上,而 PE-GO 膜的通量是商品化纳滤膜 NF270 的数倍。Zhang 等<sup>[28]</sup>采用压力过滤自组装的方法在尼龙微滤支撑膜上制备具有疏松结构的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>/prGO(部分还原氧化石墨烯)膜,该膜对刚果红和甲基蓝的截留率分别为 98.2%和 92.6%,而其通量为单纯 prGO 膜的 2.9 倍。

与脱盐和油水分离相似,染料脱色也是一种与水处理相关的压力驱动膜过程。因此氧化石墨烯在分子膜内的相容性、分散性以及由其构筑的传递通道的稳定性,也是氧化石墨烯改性膜在该应用领域需要考虑的问题。

### 2.4 渗透汽化

渗透汽化膜过程应用领域主要有 3 类,即有机物脱水、水溶液中脱除微量挥发性有机物和有机物-有机物的分离。王乃鑫<sup>[29]</sup>利用动态负压自组装制备氧化石墨烯/聚乙烯醇纳米杂化膜用于乙醇/水的分离,当铸膜液中氧化石墨烯的含量从 0.1 g/L 增加到 0.25 g/L 时,透过液中的水含量(质量分数计)从 95.4%提高到 97.4%,同时渗透通量从 268 g/(m<sup>2</sup>·h)下降到 185 g/(m<sup>2</sup>·h)。Najafi 等<sup>[30]</sup>将疏水石墨烯纳米片作为填料,掺杂至聚醚嵌段聚酰胺(PEBAX)高分子中,制备了新型聚醚嵌段聚酰胺/石墨烯膜,用于去除水溶液中的异丙醇。研究发现,当石墨烯纳米片的质量分数为 1.5%时,膜的分离系数(10.04)和异丙醇通量(248.5 g/(m<sup>2</sup>·h))达到最高。Wang 等<sup>[31]</sup>利用静电吸引,通过原位聚合的方法,用超支化聚合物聚亚甲基二丙烯酸胺氨基乙基哌嗪(HPMA)对氧化石墨烯纳米片进行修饰,进而采用真空辅助自组装的方法将 HPMA-GO 纳米片固着至管式陶瓷基膜上。将此复合膜应用于甲基叔丁基醚(MTBE)/甲醇(MeOH)混合物的渗透汽化分离,结果显示,当氧化石墨烯的含量从 0 提高到 2 mg/L,膜的通量从 0.24 kg/(m<sup>2</sup>·h)提高至 0.41 kg/(m<sup>2</sup>·h),而渗透液中 MeOH 的含量保持在 99.5%以上。Wang 等<sup>[32]</sup>通过氧化石墨烯量子点(GOQDs)与海藻酸钠(SA)



混合, 制备了 SA-GOQDs 纳米复合膜, 用于乙醇脱水。该膜的总渗透通量为  $(2432 \pm 58) \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h})$ , 比纯 SA 膜高 60%; 分离因子为  $(1152 \pm 48)$ , 比 SA/PAN 膜高 114%。陈献富等<sup>[33]</sup>采用浸渍提拉法在管式陶瓷超滤膜基膜上制备完整无缺陷的氧化石墨烯膜用于乙醇脱水, 该膜在操作温度为  $60^\circ\text{C}$  时, 对水含量为 10% 的乙醇-水溶液的分离因子高达 36, 渗透通量为  $2.5 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{h})$ 。

上述研究表明, 具有亲水特性的氧化石墨烯可应用于有机物脱水, 而具有疏水特性的石墨烯可应用于水溶液中, 脱除微量挥发性有机物。在渗透汽化过程中, 高分子膜经石墨烯类材料掺杂后, 除了提高其渗透通量和分离因子外, 还能改善其耐溶胀性能及高温下的稳定性。调控石墨烯类材料的掺杂含量, 使其分离性能、机械性能和耐溶胀性能达到最优平衡, 是石墨烯类膜材料在渗透汽化领域应用的关键。

## 2.5 气体分离

Babul 等<sup>[34]</sup>将壳聚糖 (CS)、丝素蛋白 (SF) 和石墨烯纳米颗粒 (GNP) 共混组成制膜液, 浇筑至聚醚砜 (PES) 基膜表面, 制备新型 CS/SF/GNP 纳米复合膜, 该膜在  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$  三元体系的分离实验中,  $\text{CO}_2$  的渗透系数为  $126 \times 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  的选择性分别为 104 和 52。Swain 等<sup>[35]</sup>通过溶液浇筑法制备聚砜/多壁碳纳米管 (CNTs)/还原氧化石墨烯 (rGO) 杂化膜, 还原氧化石墨烯纳米片的掺杂可以在高分子膜内建立一条长而弯曲的通道, 从而阻挡大分子气体  $\text{N}_2$  的渗透; 而多壁碳纳米管的固有特性又可以使杂化膜具有较好的渗透速率; 有序排列的 PSf/CNTs/rGO 杂化膜的  $\text{O}_2$  的渗透速率为  $722 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  的渗透速率为  $301 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  的选择性为 2.39。Chen 等<sup>[36]</sup>利用氧化石墨烯纳米片的掺杂制备了一种具有内在微孔结构的高分子膜 (PIM), PIM 的孔径约为 0.78 nm, 该膜的  $\text{CO}_2$  渗透率高达  $6169 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性为 123.5。Li 等<sup>[37]</sup>利用界面反扩散合成技术制备了具有金属有机框架结构的 ZIF-8/rGO 复合中空纤维膜, 该膜的  $\text{H}_2$  渗透率大于  $60 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  和  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  选择性分别达到 25.3、70.4 和 90.7, 此外, 该膜呈现出良好的重现性和长期稳定性。Ibrahim 等<sup>[38]</sup>利用喷涂法在聚酯径迹蚀刻基膜 (PETE) 上涂覆氧化石墨烯薄层, 该膜对  $\text{H}_2/\text{He}$ 、 $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2/\text{CO}_2$  的选择性分别为 1.32、18.59、32.27 和 42.92。

气体分离主要是通过尺寸筛分以及气体分子与膜表面基团之间的不同作用力来实现的。石墨烯类材料的掺杂对于气体分离膜性能的提高, 也是基于这两方面的考虑, 从而进行设计、制备和研究。石墨烯类材料的不同组装方式, 可以构筑不同类型的气体传输通道, 对不同大小的气体进行尺寸筛分; 其表面的化学基团, 比如氧化石墨烯表面的极性基团, 是实现

$\text{CO}_2/\text{N}_2$  分离的重要因素。

纵观上述研究可以发现, 氧化石墨烯更容易实现在膜分离领域, 尤其在水处理领域中的应用, 这是由于氧化石墨烯表面的羟基、环氧基、羧基、羰基等含氧官能团为功能化修饰提供了活性位点, 并使其具有较强的亲水性, 从而可以改善膜的通量、选择性、抗氯性和抗污染性。相比于氧化石墨烯, 石墨烯的表面官能团相对单一, 因而在膜分离领域的应用不如氧化石墨烯广泛。

## 3 石墨烯优化分离性能机制

### 3.1 通量的提高

氧化石墨烯被认为是最有可能形成分子级别分散的化学物质, 其表面大量的官能团可以和聚合物进行反应, 从而形成功能化的纳米杂化物, 且氧化石墨烯表面具有大量亲水性基团, 因此在水溶液中分散性非常好, 不容易发生团聚和沉淀, 可以形成均匀的杂化膜<sup>[29]</sup>。

Hu 等<sup>[39]</sup>对具有氧化石墨烯夹层的纳滤膜进行研究时发现, 氧化石墨烯的加入, 增加了膜的表面粗糙度与亲水性, 同时由氧化石墨烯纳米薄片形成的二维网络结构加快了水分子通过膜的速率; 具有“三明治”结构 (如图 2 所示) 的复合膜在保持对盐的高截留率的同时, 也使水的通量达到  $242 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , 几乎是普通膜的 4 倍。Lai 等<sup>[18]</sup>制备了 TFN 膜, 并发现当氧化石墨烯的加入量为  $0.02 \text{ g}/\text{m}^2$  时, 复合膜具有最高的纯水渗透率。研究表明, 加入氧化石墨烯改性后, 膜通量的增加主要是由于膜表面亲水性的提高, 同时, 氧化石墨烯的引入导致膜表面粗糙度增加, 而氧化石墨烯纳米片间形成相互连接的通道, 可以进一步增强水分子的渗透性。

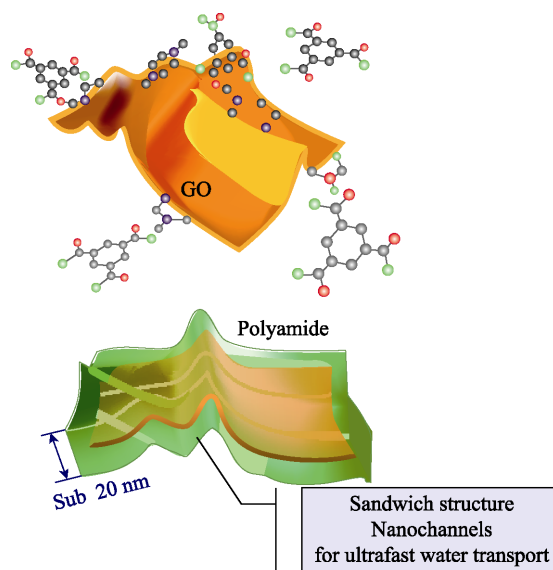


图 2 具有氧化石墨烯夹层的“三明治”结构薄层<sup>[39]</sup>  
Fig.2 Sandwich structured membrane with GO interlayer<sup>[39]</sup>

Najafi 等<sup>[30]</sup>使用新型聚醚嵌段聚酰胺/石墨烯膜在渗透汽化过程中进行异丙醇脱除时发现,当石墨烯在分子膜中的含量(质量分数计)分别为 1.5%和 1%时,异丙醇和水的通量达到最高,分别为  $248.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $625 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是由于石墨烯的疏水性,可以有效促进异丙醇的吸附,从而提高异丙醇的通量;同时石墨烯的加入会在一定程度上增加高分子膜的溶胀性,从而提高水通量。Wang 等<sup>[31]</sup>利用 HPMa-GO 复合膜在渗透汽化过程中分离 MTBE/MeOH 时发现,氧化石墨烯纳米片具有较高比表面积,能明显提高复合膜中聚合物-填充物之间的界面面积;同时氧化石墨烯纳米片对 MeOH 具有较高的亲和力,这些因素都能有效提高渗透通量。

Babul 等<sup>[34]</sup>利用新型 CS/SF/GNP 纳米复合膜对  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$  三元体系进行分离时,认为石墨烯纳米粒子的掺杂打开了基膜通道,尤其是在潮湿环境下,可以有效调节表皮层的溶胀和基膜孔径堵塞的现象,从而增强  $\text{CO}_2$  的传输。Chen 等<sup>[36]</sup>利用 PIM 膜进行  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  分离时,认为氧化石墨烯纳米片上的  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$  等极性基团对  $\text{CO}_2$  具有很强的亲和力,从而加强  $\text{CO}_2$  的传递;且氧化石墨烯纳米片与高分子间形成的界面为  $\text{CO}_2$  的传递提供额外的通道。

综上,石墨烯类材料片层内部和片层之间的空间可以为各类物质提供传递通道,这是石墨烯类材料掺杂/改性膜通量提高的一个重要原因;此外,石墨烯类材料表面基团与目标分离物之间的亲和作用力,是通量增加的另一原因。然而,石墨烯类材料在分子膜内大多为无序分布,从而降低了传输通道的利用率。因此,精准控制石墨烯类材料的片层结构,并使其在分子膜内有序分布,是进一步提高分离膜通量

的突破点。

### 3.2 选择性的提高

氧化石墨烯在二维平面及边缘具有丰富的亲水基团,如羧基、羰基、羟基和环氧基等<sup>[40-41]</sup>。因而,由单原子氧化石墨烯薄片层堆积而成的氧化石墨烯膜,对水分子具有优异的选择透过性,可用于水处理、溶剂回收、有机物脱水等过程<sup>[40]</sup>。

Lai 等<sup>[18]</sup>发现当氧化石墨烯在哌嗪聚酰胺膜中的含量为  $0.02 \text{ g/m}^2$  时,复合膜对无机盐的截留率略微提高,原因是由于氧化石墨烯与聚酰胺之间的氢键作用会增加聚酰胺的交联程度(如图 3 所示)。Wu 等<sup>[21]</sup>认为在油水分离过程中,由氧化石墨烯纳米片形成的褶皱纸装结构可以有效加强分子的筛分效应<sup>[42]</sup>,且氧化石墨烯纳米片层之间形成的亲水纳米通道可以使水分子快速通过,并阻截尺寸较大的油滴,从而提高油水分离效率。由于氧化石墨烯可以在膜表面引入负电荷<sup>[43]</sup>,因此在染料脱色过程中,含有氧化石墨烯的高分子膜对带负电的染料,如甲基蓝、酸性红,具有较高的截留<sup>[26]</sup>,且由于静电排斥作用,在一定程度上增加氧化石墨烯在分子膜内的含量时,能提高对负电性染料的截留率<sup>[24]</sup>;但当氧化石墨烯含量过高时,会增加共混膜的膜孔和晶粒尺寸,且由于氧化石墨烯的团聚作用,反而减弱了有效膜电荷,因此氧化石墨烯共混膜对染料的截留率反而下降<sup>[24]</sup>。在通过渗透汽化进行有机试剂(如乙醇)脱水的过程中,氧化石墨烯的亲水特性也能有效地提高分离因子<sup>[35]</sup>;且正电子湮没寿命谱表征显示<sup>[44]</sup>,氧化石墨烯的掺杂会减小高分子膜的相对分数自由体积,增加乙醇的传质阻力,从而进一步提高分离因子。

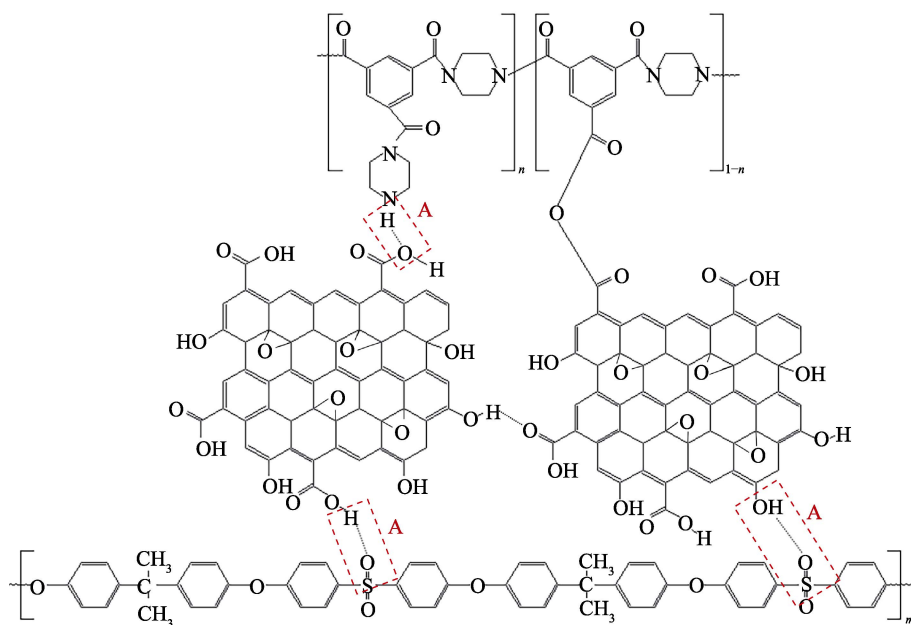


图 3 氧化石墨烯-聚酰胺、氧化石墨烯-聚砜之间的氢键作用<sup>[18]</sup>

Fig.3 Hydrogen bonding between GO-PSf and GO-PA<sup>[18]</sup>

在渗透汽化过程中, 往高分子膜中掺杂亲水的氧化石墨烯纳米片, 可以提高有机物脱水的分离因子。同理, 掺杂疏水的石墨烯纳米片, 可以提高水溶液脱除微量有机物的分离因子。Najafi 等<sup>[30]</sup>利用聚醚嵌段聚酰胺/石墨烯膜去除水溶液中的异丙醇时发现, 石墨烯的疏水性会限制水分子的吸收和传递, 当聚醚嵌段聚酰胺中加入少量石墨烯时 (<1.5%), 可以提高分离因子; 但当加入的石墨烯含量过高时, 由于石墨烯的团聚作用, 致使高分子膜产生缺陷, 从而导致水分子也能透过, 因此分离因子反而降低。

石墨烯类材料骨架上一定尺寸的孔以及其片层间距, 可以作为气体传输的孔道。这些孔允许小分子通过, 但阻碍大分子通过, 具有选择性<sup>[32]</sup>。氧化石墨烯分子上的极性基团 (如—COOH、—OH) 与 CO<sub>2</sub> 之间的亲和作用力有助于 CO<sub>2</sub> 的传递, 从而提高 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性<sup>[36]</sup>。Ibrahim 等<sup>[38]</sup>认为用浓度较低的氧化石墨烯悬浮液喷涂在基膜表面成膜时, 可以减小外部褶皱的产生, 进而降低由内部片层结构所构筑的传输通道的孔隙率, 这种结构的变化会减弱大分子气体的传输, 而对小分子气体的传递并无影响, 因而有助于提高小分子气体 (如 H<sub>2</sub>、He) 对大分子气体 (如 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 或 CO<sub>2</sub>) 的选择性。

上述研究表明, 石墨烯类材料主要是利用其自身的表面特性, 比如亲/疏水性、电荷特性以及表面极性, 以增强改性膜材料与目标分离物之间的亲和力, 从而提高分离选择性。分离膜的通量和选择性是膜材料制备过程中需要权衡的两大因素, 而通过精准调控石墨烯类材料自身的结构以及其在高分子膜内的分布情况, 能够实现通量和选择性能的同时优化。

### 3.3 稳定性的提高

石墨烯掺杂可以有效提高高分子分离膜的机械性能和热稳定性。当石墨烯在聚醚嵌段聚酰胺膜中的质量分数为 1.5% 时, 膜的拉升强度达到最高<sup>[30]</sup>, 这是由于石墨烯纳米片会限制其周边高分子链段的移动性, 同时增加高分子链段的硬度; 然而, 当石墨烯质量分数达到 2.0% 时, 相互团聚的石墨烯反而会成为高分子膜破裂的一个引发点<sup>[45]</sup>, 从而降低膜的拉升强度。此外, 当石墨烯在聚醚嵌段聚酰胺膜中的质量分数为 0、0.5% 和 1.5% 时, 膜的分解温度分别为 208、259、291 °C。这种热稳定性的提高是由于石墨烯和高分子链段之间的相互作用限制了高分子的迁移, 从而延缓了高分子膜的热解<sup>[46]</sup>。王乃鑫<sup>[29]</sup>发现氧化石墨烯掺杂可以增加聚电解质/氧化石墨烯-有机/无机杂化膜的杨氏模量和纳米硬度, 提高其分解温度, 降低膜的分解速率。Song 等<sup>[47]</sup>研究表明, 在界面聚合水相反应物中加入氧化石墨烯量子点, 可以提高聚酰胺反渗透膜的热稳定性。Wang 等<sup>[32]</sup>研究发现, 由于氧化石墨烯量子点与海藻酸钠之间的相互作用, 可以限制水分子在海藻酸钠基体内的吸附, 从而提高膜的耐

溶胀性。

分离膜在工作过程中, 容易被污染或结垢, 从而降低了分离性能, 因此需要对膜进行清洗, 而常用的清洗试剂一般都为强氧化性物质, 比如 NaClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等。膜表面的结构极易受到具有强氧化性清洗试剂的破坏, 从而降低分离性能。当前, 已有较多研究表明, 高分子膜经石墨烯类材料掺杂或改性后, 其抗氧化性/抗氯性能得到了提高。芦瑛等<sup>[48]</sup>发现经 300 mg/L 的 0.3% NaClO 处理 12.5 h 后, 纯聚酰胺膜的通量是原始通量的 1.8 倍, 而在聚酰胺膜中加入 0.015% 氧化石墨烯后, 复合膜通量的变化很小, 仅为初始通量的 1.1 倍。Miao 等<sup>[49]</sup>发现经碘化氧化石墨烯掺杂后, 聚偏氟乙烯膜的耐氯性能也得到了提高。石墨烯类材料的掺杂或改性对分离膜抗氧化性/耐氯性能的提高可以归结为以下几点原因: 1) 氧化石墨烯纳米片能够提供一个隔离层, 隔绝活性自由基对高分子分离层的进攻<sup>[48-51]</sup>; 2) 氧化石墨烯纳米片可以干扰活性自由基 (比如 OCl<sup>-</sup>) 的扩散速率, 减弱其进攻强度<sup>[47,50-51]</sup>; 3) 氧化石墨烯纳米片可以吸收 Cl<sup>-</sup> 形成 Cl—O, 从而减弱 Cl<sup>-</sup> 的进攻<sup>[52]</sup>; 4) 氧化石墨烯纳米层与聚酰胺之间的氢键作用使高分子链段之间更为紧密, 增强了聚酰胺膜的抗氯能力<sup>[50]</sup>; 5) 经具有 sp<sup>2</sup> 结构的氧化石墨烯掺杂后, 聚酰胺自身的抗氯能力增加<sup>[53-54]</sup>。

综上所述, 石墨烯类材料的掺杂成功提高了膜的机械性能、耐溶剂溶胀性和热稳定性。在提高分离膜耐氯性能方面, 氧化石墨烯的保护层作用较为显著, 然而, 由于氧化石墨烯在膜内部或表皮层的含量相对较低, 这种保护作用的强度和持久性, 是值得关注的问题。此外, 除了保护层作用外, 氧化石墨烯对于改善分离膜抗氯性能的机制, 即 GO 与 Cl<sup>-</sup> 或 ClO<sup>-</sup> 之间的作用, 还需要进一步深入研究。

### 3.4 抗污染性能的提高

膜污染现象普遍存在于纳滤、反渗透等过程中, 也是制约膜分离技术发展的一大因素。现有研究发现, 经石墨烯类材料掺杂或改性, 可在一定程度上提高分离膜的抗污染能力。

Zhao 等<sup>[55]</sup>在聚偏氟乙烯中添加氧化石墨烯, 通过相转化法制备了 GO/PVDF 复合微滤膜用于膜生物反应器。研究发现, 氧化石墨烯的掺杂可以提高聚偏氟乙烯膜表面的亲水性, 有效阻止多糖类物质在膜表面的沉积, GO/PVDF 膜的抗污染特性使其具有较低的清洗频率和较长的使用寿命。Wu 等<sup>[21]</sup>利用具有表面亲水/水下超疏油特性的 GO/TiO<sub>2</sub>-PVDF 复合膜进行油水分离时发现, 在聚偏氟乙烯膜表面涂覆适当比例的 TiO<sub>2</sub>/GO 纳米层, 可提高膜的抗污染性能。当 TiO<sub>2</sub>/GO 质量比为 4 时, 水通量的下降率最低, 而恢复率达到最高, 分别为 24% 和 89%; 当 TiO<sub>2</sub>/GO 质量比进一步增加到 8 时, 水通量的下降率增加到 27%, 而恢复率下降到 74%。随着 TiO<sub>2</sub> 的进一步添

加, GO/TiO<sub>2</sub>-PVDF 复合膜防污能力下降, 原因可能是由于过量 TiO<sub>2</sub> 纳米管的团聚导致纳米通道堵塞。利用氧化石墨烯的亲水特性, 还可以有效防止染料<sup>[56]</sup>和蛋白质<sup>[26,49]</sup>在膜表面的沉积, 从而提高膜的抗污染性能。Choi<sup>[51]</sup>等发现氧化石墨烯表面涂层在提高膜的亲水性的同时, 也降低了膜的表面粗糙程度, 这一改性使具有疏水特性的蛋白质(如牛血清蛋白)停留膜表面的可能性大大降低, 有效提高了膜的防污性能。然而, 秦静<sup>[57]</sup>发现, 氧化石墨烯在分子内的掺杂反而会增加聚酰胺膜表面的粗糙度, 但由于膜表面亲水性大幅度提高, 因此复合膜依然具备较强的抗污染能力。Lai 等<sup>[18]</sup>还提出, 氧化石墨烯纳米片与聚酰胺层之间形成的水合层可以作为一个保护层, 从而最大限度地减少污染物与膜表面接触的机会。此外, 氧化石墨烯的带电特性能有效减少负电荷污染物在膜表面的聚集<sup>[24]</sup>, 这是增强复合膜抗污染能力的另一因素。

氧化石墨烯由于其自身的亲水性和带电特性, 可以阻截或减缓疏水性和负电性污染物在膜表面的沉积, 从而提高分离膜的抗污染性能。然而, 在分离过程中, 污染物种类繁多, 特性复杂, 因此对石墨烯类材料进行功能化, 使其能够抵御更多类型的污染物, 将会成为该类材料在膜分离领域的研究热点。

## 4 结语

膜分离技术是 21 世纪以来发展最为迅速的技术之一, 与传统分离水处理技术相比, 它具有节能、高效、操作简单等特点。在膜分离技术不断发展的同时, 对于高透过性、高选择性、耐高温、抗化学腐蚀性的新型膜材料的需求也越来越迫切。但基于目前的研究, 膜分离存在膜污染、膜溶胀等问题, 要想将其投入大规模制备仍受到限制。而石墨烯类材料作为一种新兴材料, 具有独特的单层二维平面结构, 且亲水性强、机械性能高、比表面积大、具有片状结构, 这些特质为膜分离技术提供了重要思路。尽管石墨烯类的特殊结构为其在膜分离领域中提供了巨大的应用前景, 但仍存在着一些问题, 比如, 单层石墨烯涂层的机械强度十分弱, 经过几轮分离性能测试后, 石墨烯薄层容易产生褶皱, 进而会影响底部支撑膜的结构。此外, 石墨烯类材料与高分子材料之间的融合性、其在高分子基体的均匀分散以及稳定性, 都是需要不断研究与解决的问题。因此, 对于石墨烯类材料在膜分离领域中的应用和探索仍将成为未来的研究热点。

## 参考文献:

- [1] 牛禄青. 我国石墨烯产业化的历史机遇[J]. 新经济导刊, 2014(10): 77-83.  
NIU Lu-qing. Historical opportunities of graphene industrialization in China[J]. New economy weekly, 2014(10):

- 77-83.
- [2] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2657-2666.  
FU Qiang, BAO Xin-he. Progress in grapheme chemistry[J]. Chinese science bulletin, 2009, 54(18): 2657-2666.
- [3] 龙威, 黄荣华. 石墨烯的化学奥秘及研究进展[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2012, 22(1): 1-4.  
LONG Wei, HUANG Rong-hua. The chemical secret and research progress of graphene[J]. Journal of Luoyang Institute of Technology (natural science edition), 2012, 22(1): 1-4.
- [4] 李方, 孟蝶. 氧化石墨烯: 膜科学的机遇与挑战[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(6): 106-112.  
LI Fang, MENG Die. Graphene oxide: Opportunities and challenges of membrane science[J]. Membrane science and technology, 2015, 35(6): 106-112.
- [5] 王闪闪. 聚氨酯/石墨烯导电涂料的合成及性能研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2015.  
WANG Shan-shan. Study on synthesis and properties of polyurethane/graphene conductive coatings[D]. Yantai: Yantai University, 2015.
- [6] HEGAB H M, ZOU L. Graphene oxide-assisted membranes: fabrication and potential applications in desalination and water purification[J]. Journal of membrane science, 2015, 484: 95-106.
- [7] 马六甲, 陈英波, 孟建强, 等. 氧化石墨烯改性分离膜的研究及应用[J]. 纺织导报, 2016(z1): 56-62.  
MA Liu-jia, CHEN Ying-bo, MENG Jian-qiang, et al. Study and application of graphene oxide modified separation membrane[J]. Textile guide, 2016(z1): 56-62.
- [8] MA W Z, WANG X L, ZHANG J. Effect of MMT, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, and PTFE nanoparticles on the morphology and crystallization of poly(vinylidene fluoride)[J]. Journal of polymer science part B—Polymer physics, 2010, 48(20): 2154-2164.
- [9] ALAMMARI W, GOVINDHAN M, CHEN A. Modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes with PtRu/graphene nanocomposites for enhanced oxygen reduction reaction[J]. Chemelectrochem, 2015, 2(12): 2041-2047.
- [10] SENGUPTA R, BHATTACHARYA M, BANDYOPADHYAY S, et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. Progress in polymer science, 2011, 36(5): 638-670.
- [11] 孙龙飞. 基于纳米碳材料的酶生物燃料电池阳极构建与性能研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2015.  
SUN Long-fei. Study on the construction and performance of enzymatic biofuel cell anode based on nano-carbon materials[D]. Hunan: Hunan University, 2015.
- [12] T/CGIA 001—2017, 石墨烯材料的术语、定义及代号[S].  
T/CGIA 001—2017, Terms, definitions and codes for graphene materials[S].
- [13] HUANG H, YING Y, PENG X. Graphene oxide nanosheet: An emerging star material for novel separation membranes[J]. Journal of materials chemistry, 2014, 2(134): 13772-13782.
- [14] 赵金琴, 焦东, 武书彬, 等. 氧化石墨烯膜应用于造纸废水深度处理的研究[J]. 造纸科学与技术, 2017, 36(3):



- 79-85.  
ZHAO Jin-qin, JIAO Dong, WU Shu-bin, et al. Study on the advanced treatment of papermaking wastewater by graphene oxide ceramics composite membrane[J]. Paper science & technology, 2017, 36(3): 79-85.
- [15] CHEN L, LI Y H, CHEN L N, et al. A large-area free-standing graphene oxide multilayer membrane with high stability for nanofiltration applications[J]. Chemical engineering journal, 2018, 345: 536-544.
- [16] ZHANG Y Z, SU K M, LI Z H. Graphene oxide composite membranes cross-linked with urea for enhanced desalting properties[J]. Journal of membrane science, 2018, 563: 718-725.
- [17] QIAN Y L, ZHOU C, HUANG A S. Cross-linking modification with diamine monomers to enhance desalination performance of graphene oxide membranes[J]. Carbon, 2018, 136: 28-37.
- [18] LAI G S, LAU W J, GOH P S, et al. Tailor-made thin film nanocomposite membrane incorporated with graphene oxide using novel interfacial polymerization technique for enhanced water separation[J]. Chemical engineering journal, 2018, 344: 524-534.
- [19] LIU Z C, WU W F, LIU Y, et al. A mussel inspired highly stable graphene oxide membrane for efficient oil-in water emulsions separation[J]. Separation and purification technology, 2018, 199: 37-46.
- [20] 石恒. 超亲水-水下超疏油膜材料的制备及其在油水分离上的研究[D]. 四川: 西南石油大学, 2017.  
SHI Heng. Preparation of superhydrophilic-underwater superoleophobic film materials and its application in oil-water separation[D]. Sichuan: Southwest Petroleum University, 2017.
- [21] WU Z C, ZHANG C, PENG K M, et al. Hydrophilic/underwater superoleophobic graphene oxide membrane intercalated by TiO<sub>2</sub> nanotubes for oil/water separation[J]. Frontiers of environmental science & engineering, 2018, 12(3): 15-24.
- [22] NASEEM S, WU C M, XU Z T, et al. Oil-water separation of electrospun cellulose triacetate nanofiber membranes modified by electrophoretically deposited TiO<sub>2</sub>/graphene oxide[J]. Polymers, 2018(10): 746.
- [23] PENG Y X, YU Z X, LI F, et al. A novel reduced graphene oxide-based composite membrane prepared via a facile deposition method for multifunctional applications: oil/water separation and cationic dyes removal[J]. Separation and purification technology, 2018, 200: 130-140.
- [24] 季晓飞. 氧化石墨烯-聚丙烯腈基纳滤膜的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.  
JI Xiao-fei. Preparation and properties of graphene oxide-polyacrylonitrile based nanofiltration membranes[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [25] 申洪洋. 层间可控氧化石墨烯复合膜的制备及纳滤性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.  
SHEN Hong-pan. Study on preparation of graphene oxide composite membrane with tuning inter-layer spacing and its nanofiltration performance[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017.
- [26] QIU Z Y, JI X F, HE C J. Fabrication of a loose nanofiltration candidate from Polyacrylonitrile/Graphene oxide hybrid membrane via thermally induced phase separation[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 360: 122-131.
- [27] LIU L F, XIE X, ZAMBRARE R S, et al. Functionalized graphene oxide modified polyethersulfone membranes for low-pressure anionic dye/salt fractionation[J]. Polymers, 2018, 795(10): 2-15.
- [28] ZHANG P, GONG J L, ZENG G M, et al. Ultrathin reduced graphene oxide/MOF nanofiltration membrane with improved purification performance at low pressure[J]. Chemosphere, 2018, 204: 378-389.
- [29] 王乃鑫. 动态自组装聚电解质及纳米杂化复合分离膜研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013.  
WANG Nai-xin. Dynamic self-assembly of polyelectrolyte and nanohybrid composite membrane and its separation performance[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013.
- [30] NAJAFI M, MOUSAVI S M, SALJOUGH E. Preparation and characterization of poly (Ether block amide)/graphene membrane for recovery of isopropanol from aqueous solution via pervaporation[J]. Polymer composites, 2018, 37(7): 2259-2267.
- [31] WANG L, WANG N X, YANG H Y, et al. Facile fabrication of mixed matrix membranes from simultaneously polymerized hyperbranched polymer/modified graphene oxide for MTBE/MeOH separation[J]. Journal of membrane science, 2018, 559: 8-18.
- [32] WANG M R, PAN F S, YANG L X, et al. Graphene oxide quantum dots incorporated nanocomposite membranes with high water flux for pervaporative dehydration[J]. Journal of membrane science, 2018, 563: 903-913.
- [33] 陈献富, 高鹏飞, 丁浩, 等. 管式氧化石墨烯膜用于乙醇脱水过程[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2015, 37(5): 1-5.  
CHEN Xian-fu, GAO Peng-fei, DING Hao, et al. Tubular graphene oxide membrane for dehydration of ethanol[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2015, 37(5): 1-5.
- [34] BABUL P, MANDAL B. Graphene incorporated bio-polymeric mixed matrix membrane for enhanced CO<sub>2</sub> separation by regulating the support pore filling[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(33): 27810-27820.
- [35] SWAIN S S, UNNIKEISHNAN L, MOHANTY S, et al. Hybridization of MWCNTs and reduced graphene oxide on random and electrically aligned nanocomposite membrane for selective separation of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas pair[J]. Journal of materials science, 2018, 53: 15442-15464.
- [36] CHEN M M, SOYEKWO F, ZHANG Q G, et al. Graphene oxide nanosheets to improve permeability and selectivity of PIM-1 membrane for carbon dioxide separation[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018, 63: 296-302.
- [37] LI W B, SHI J L, WU W F, et al. Hydrothermally reduced graphene oxide interfaces for synthesizing high-performance metal-organic framework hollow fiber membranes[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(14): 1800032-1800039.
- [38] IBRAHIM A F M, LIN Y S. Synthesis of graphene oxide

- membranes on polyester substrate by spray coating for gas separation[J]. Chemical engineering science, 2018, 190: 312-319.
- [39] HU R R, ZHANG R J, HE Y J, et al. Graphene oxide-in-polymer nanofiltration membranes with enhanced permeability by interfacial polymerization[J]. Journal of membrane science, 2018, 564: 813-819.
- [40] 尹利娟. 乙炔二聚反应中催化剂优化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.  
YIN Li-juan. Study on catalyst optimization in the process of dimerization of acetylene[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [41] 刘磊. 氧化石墨烯基铁铝复合磁性纳米材料的制备及除氟性能研究[D]. 山东: 山东大学, 2016.  
LIU Lei. Preparation and fluorination removal of graphene-based Fe-Al composite magnetic nanomaterials[D]. Shandong: Shandong University, 2016.
- [42] NAIR R R, WU H A, JAYARAM P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. Science, 2012, 335(6067): 442-444.
- [43] ZINADINI S, ZINATIZADEH A A, RAHIMI M, et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates[J]. Journal of membrane science, 2014, 453(3): 292-301.
- [44] WANG M, XING R, WU H, et al. Nanocomposite membranes based on alginate matrix and high loading of pegylated POSS for pervaporation dehydration[J]. Journal of membrane science, 2017, 538: 86-95.
- [45] MUKHOPADHYAY P, GUPTA R K. Graphite, graphene and their polymer nanocomposites[M]. New York: the chemical rubber company press, 2013.
- [46] LIU N, LUO F, WU H, et al. One-step Ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of Ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite[J]. Advanced functional materials, 2008, 18(10): 1518-1525.
- [47] SONG X, ZHOU Q, ZHANG T, et al. Pressure-assisted preparation of graphene oxide quantum dot-incorporated reverse osmosis membranes: antifouling and chlorine resistance potentials[J]. Journal of materials chemistry A, 2016, 4(43): 16896-16905.
- [48] 芦瑛, 赵海洋, 张林, 等. 含氧化石墨烯混合基质反渗透复合膜的制备及性能研究[J]. 中国工程科学, 2014, 16(7): 84-88.
- LU Ying, ZHAO Hai-yang, ZHANG Lin, et al. Preparation and characterization of mixed matrix RO membrane of polyamide and GO[J]. Engineering sciences, 2014, 16(7): 84-88.
- [49] MIAO W, LI Z K, YAN X, et al. Improved ultrafiltration performance and chlorine resistance of PVDF hollow fiber membranes via doping with sulfonated graphene oxide[J]. Chemical engineering journal, 2017, 317: 901-912.
- [50] KIM H J, CHOI Y S, LIM M Y, et al. Reverse osmosis nanocomposite membranes containing graphene oxides coated by tannic acid with chlorine-tolerant and antimicrobial properties[J]. Journal of membrane science, 2016, 514: 25-34.
- [51] CHOI W S, CHOI J K, BANG J, et al. Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse-osmosis applications[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013(5): 12510-12519.
- [52] SHAO F F, DONG L Y, DONG H Z, et al. Graphene oxide modified polyamide reverse osmosis membranes with enhanced chlorine resistance[J]. Journal of membrane science, 2017, 525: 9-17.
- [53] KIM S J, OU R W, HU Y X, et al. Non-swelling graphene oxide-polymer nanocomposite membrane for reverse osmosis desalination[J]. Journal of membrane science, 2018, 562: 47-55.
- [54] MORELOSGOMEZ A, CRUZSILVA R, MURAMATSU H, et al. Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes[J]. Nature nanotechnology, 2017, 12(11): 1083-1088.
- [55] ZHAO C, XU X, CHEN J, et al. Highly effective antifouling performance of PVDF/graphene oxide composite membrane in membrane bioreactor(MBR) system[J]. Desalination, 2014, 340: 59-66.
- [56] LIU L F, XIE X, ZAMBARE R S, et al. Functionalized graphene oxide modified polyethersulfone membranes for low-pressure anionic dye/salt fractionation[J]. Polymers, 2018(10): 795-810.
- [57] 秦静. 氧化石墨烯纳米复合膜的制备及抗污染性能研究[D]. 山东: 山东大学, 2015.  
QIN Jing. Preparation of graphene oxide nano-composite membrane and study on its anti-biofouling property[D]. Shandong: Shandong University, 2015.