

# 氧化石墨烯膜的制备、改性及应用研究进展

栗雯琦<sup>1</sup>, 陈文革<sup>1</sup>, 崔晓娟<sup>2</sup>, 菊军武<sup>2</sup>

(1.西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;  
2.西安力邦医疗电子有限公司, 西安 710006)

**摘要:** 石墨烯的衍生物——氧化石墨烯(GO)因可实现逐层堆叠,在片层之间形成一定间距的纳米通道,通过粒子的尺寸大小不同,进行尺寸筛分,故可应用于物质的选择性分离,在膜材料领域引起了研究者的广泛关注。基于氧化石墨烯独特的二维结构,为探索氧化石墨烯在膜分离领域的应用,对氧化石墨烯分离膜的制备技术及改性进行简要地概述。在氧化石墨烯分离膜的制备方法中,关于制备技术的研究报道多种多样。梳理了几种常见的制备方法,如旋涂法、真空抽滤法、浸涂法、喷涂法、层层自组装等,同时结合前人在相应制备方法上的研究成果,进行了对比分析。氧化石墨烯类材料主要通过掺杂或表面功能基因团嫁接进行改性,表面改性可提高GO膜对某些离子的选择性、水通量或者是增强膜的机械稳定性和抗污染性。氧化石墨烯在分离膜油水分离、污水净化、海水淡化、气体分离、重金属离子分离等领域均表现出优异的分离特性。最后,展望了氧化石墨烯分离膜在上述三个层面未来的发展和面临的挑战。

**关键词:** 氧化石墨烯;膜;表面改性;分离特性;应用

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0199-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.020

## Research Progress on Preparation, Modification and Application of Graphene Oxide Membrane

LI Wen-qi<sup>1</sup>, CHEN Wen-ge<sup>1</sup>, CUI Xiao-juan<sup>2</sup>, JU Jun-wu<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;  
2.Xi'an Libang Medical Electronics Co., Ltd, Xi'an 710006, China)

**ABSTRACT:** Graphene oxide (GO), a derivative of graphene, can be stacked layer by layer to form nanochannels between layers, so it can be applied to selective separation of substances, which has attracted wide attention of researchers in the field of membrane materials. Based on the unique two-dimensional structure of graphene oxide, in order to explore its application in the membrane separation field, the preparation technology and modification of graphene oxide separation membrane are briefly summarized. Among the preparation methods of graphene oxide separation membrane, there are various research reports on the preparation technology. Several common preparation methods, such as spin coating, vacuum filtration, dip coating, spray coating, layer-by-layer self-assembly, etc., are introduced, and the research results of the corresponding preparation methods are

收稿日期: 2020-06-13; 修订日期: 2021-01-10

Received: 2020-06-13; Revised: 2021-01-10

作者简介: 栗雯琦(1995—),女,硕士,主要研究方向为氧化石墨烯分离膜的制备与改性。

**Biography:** LI Wen-qi (1995—), Female, Master, Research focus: preparation and modification of graphene oxide separation membrane.

**通讯作者:** 陈文革(1969—),男,博士,教授,主要研究方向为石墨烯及其功能材料。邮箱: wgchen001@263.net

**Corresponding author:** CHEN Wen-ge (1969—), Male, Doctor, Professor, Research focus: graphene and its functional materials. E-mail: wgchen001@263.net

**引文格式:** 栗雯琦, 陈文革, 崔晓娟, 等. 氧化石墨烯膜的制备、改性及应用研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 199-210.

LI Wen-qi, CHEN Wen-ge, CUI Xiao-juan, et al. Research progress on preparation, modification and application of graphene oxide membrane [J]. Surface technology, 2021, 50(2): 199-210.

compared and analyzed. Graphene oxide materials are mainly modified by doping or surface functional gene group grafting, and surface modification can improve the selectivity and water flux of GO membrane to some ions or enhance the mechanical stability and anti-pollution of the membrane. Graphene oxide membrane has shown excellent separation characteristics in oil-water separation, sewage purification, seawater desalination, gas separation, heavy metal ion separation, and other fields. Finally, the future development and challenges of graphene oxide separation membranes at the above three levels are prospected.

**KEY WORDS:** graphene oxide; membrane; surface modification; separation characteristics; application

2004 年, 英国曼切斯特大学的 Geim 教授和 Novoselov 教授<sup>[1-3]</sup>利用微机械剥离法制备出了当时人们认为不依靠载体就不能单独存在的二维新型材料——石墨烯, 紧接着研究了石墨烯的各种物理化学性质。石墨烯虽然是一种非金属材料, 但其能带结构中没有能隙, 这使得石墨烯拥有一些远远优于常规金属的特性。但是单层的石墨烯难以制备, 且成本较高, 人们便开始把注意力转移到石墨烯的衍生物——氧化石墨烯 (GO)。GO 的价格低廉且易于制备, 具有优异的化学稳定性和热稳定性能, 迅速引起了研究者们广泛的关注。

氧化石墨烯 (GO) 制备方法的历史可追溯到 1958 年, Hummers 和 Offeman 教授<sup>[4]</sup>进行了氧化反应实验, 将  $\text{KMnO}_4$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合物和石墨进行混合, 得到了氧化较为成功的 GO。但是上述方法危险性高、污染性大, 且还有耗时长的弊端, 完整的制备流程至少需要 5~7 天左右。直到 2018 年, 中国科学院金属研究所和中国科学技术大学联合发表了一篇电解石墨水溶液制备 GO 的报道<sup>[5]</sup>, 该方法向人们展现了预处理后的石墨在几秒内就能超快速地氧化, 取代了传统 Hummers 氧化法。采用了电解氧化法, 减少了固体氧化剂的使用, 这是该研究的创新点所在。因此, 制备过程中虽然也使用了浓硫酸, 但降低了发生爆炸的可能性, 同时也缩短了反应时间, 是一种安全、快速以及十分有前景生产 GO 的制备方法。

在氧化石墨烯制备方法的相关研究取得了突破性的进展后, 研究者们又将目光聚焦在了氧化石墨烯膜材料的应用上。氧化石墨烯 (GO) 作为一种具有较大比表面积的二维碳纳米材料, 厚度只有 0.34 nm, 它富含羟基、羧基等含氧官能团, 具有亲水性强、易分散、抗污染能力强等特点<sup>[6-9]</sup>。如果改变 GO 层间距、孔径及官能团, 则会使其成为理想的过滤膜材料, 若再进一步采取功能化改性设计, 则可赋予 GO 独特的化学稳定性、截留降解性能等<sup>[10-15]</sup>, 使这种膜材料可应用于不同分离体系中, 满足不同的过滤要求, 使得制备的氧化石墨烯功能复合材料的性质变得多样, 在污水净化和气体分离等领域有着极大的应用前景<sup>[16-21]</sup>。本文结合上述 GO 的结构特点, 综述了 GO 膜的制备方法、改性以及分离技术和发展应用, 探讨了相关机理和目前存在的问题, 并对其应用前景进行了展望。

## 1 氧化石墨烯膜的制备方法

目前为止, 研究者们已经研发了多种行之有效的关于氧化石墨烯膜的制备技术, 常见的有旋涂法、浸涂法、喷涂法、真空抽滤法、挥发诱导自组合法、层层自组合法等。其中真空抽滤法是最常用的制备方法, 其利用压力差得到均匀、相对较厚的膜; 而浸涂法、旋涂法都是在基底表面涂覆涂层, 从而制备成膜, 故放在一起讨论。

### 1.1 旋涂法

旋涂法是在基底受热的情况下, 将 GO 分散液滴涂在基底上, 调节基底的温度和转速, 通过控制旋涂次数和旋涂时间使溶液快速蒸发, 从而形成均匀平整的 GO 薄膜, 图 1 是旋涂法制备 GO 膜的示意图<sup>[22-23]</sup>。Zalalutdinov 等人<sup>[23]</sup>在研究中利用旋涂法制备出较大尺寸、超薄并且具有高机械性能的 GO 膜。Becerril 等人<sup>[24]</sup>采用旋涂法成功制备出 GO 膜, 并对其进行电化学性能测试。Mao 等人<sup>[25]</sup>采用旋涂法, 将 GO 溶液旋涂到预热好的石英基底上, 同时对其表面进行了电阻和光学透明度的表征。Wand 等人<sup>[26]</sup>采用旋涂法制备得到氧化石墨烯膜后, 再将其还原为 rGO, 最终得到了厚度仅为 10 nm 的石墨烯薄膜, 该薄膜可用作太阳能电池的电极材料, 实验测得其导电率高达 550 S/cm。旋涂法因其制备过程中产生的浸没毛细管力和边缘之间同电荷的排斥, 会导致氧化石墨烯纳米片的移动受到限制, 所以可以形成均匀、高度连锁的堆叠结构。但是操作过程相对于真空抽滤过程显得较为麻烦, 但是得益于制备过程中的蒸发环节, 可将 GO 片层间的水分子去除, 从而缩小层间距离, 形成致密的膜结构。

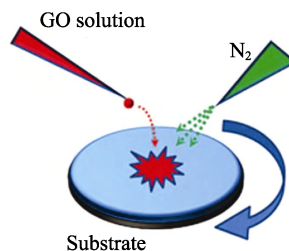


图 1 旋涂法制备 GO 膜示意图<sup>[23]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of spin coating method to prepare GO membrane<sup>[23]</sup>

## 1.2 浸涂法

浸涂法的操作过程是将基底浸泡在氧化石墨烯分散液中, 通过调控浸涂次数的方式来调节所需涂覆层数, 从而控制 GO 薄膜的厚度, 浸泡后将基底取出, 附着于平板上自然干燥, 如图 2 所示。该方法可制备 GO 膜, 也可利用热还原或化学还原的方法将制备出来的 GO 膜还原为石墨烯膜。Liu 等人<sup>[27]</sup>将乙醇处理过的陶瓷载体放入 GO 分散液中经浸泡涂覆改性, 干燥后得到了连续且无裂纹的完整 GO 陶瓷复合膜。Yoon 等人<sup>[28]</sup>对浸涂法制备 GO 膜的机理进行了深入研究, 发现 GO 表面带有负电荷, 所以制备出的 GO 片层之间以静电作用力和氢键作用力相结合, 由于在

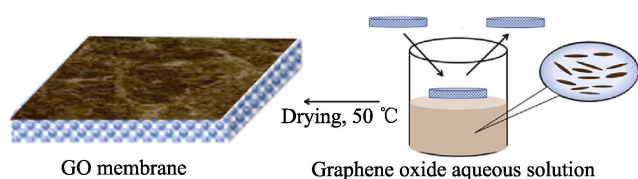


图 2 浸涂法制备 GO 膜示意图<sup>[27]</sup>

Fig.2 Schematic diagram of dip coating method to prepare GO membrane<sup>[27]</sup>

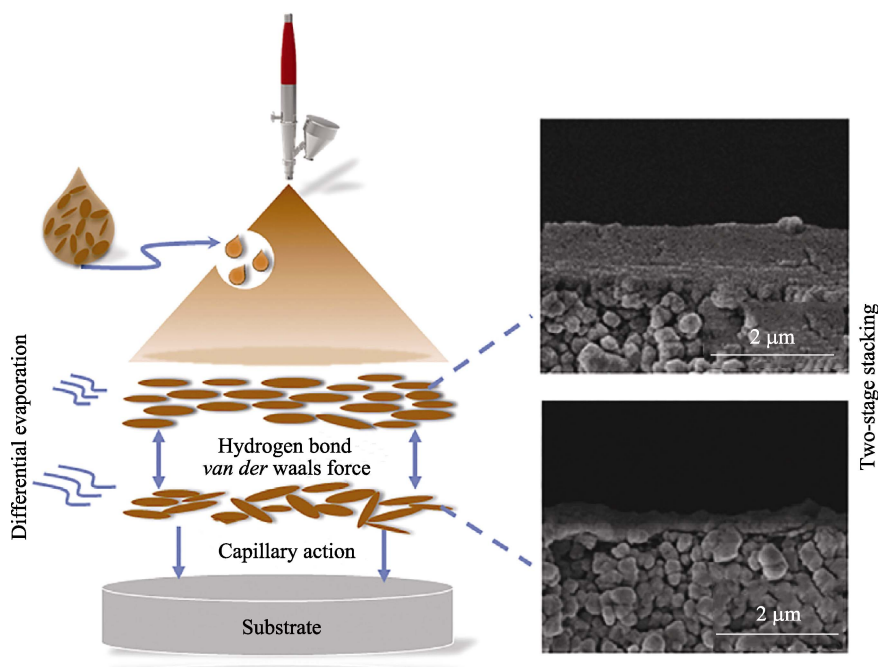


图 3 喷涂法制备铝基 GO 膜示意图<sup>[30]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of thermal spraying method to prepare aluminum base GO membrane<sup>[30]</sup>

## 1.4 真空抽滤法

真空抽滤法的操作流程是: 将超声处理过的氧化石墨烯分散液在真空抽滤的辅助压力下, 利用范德华力将氧化石墨烯纳米片层层堆叠在基质膜上, 再经过干燥处理后得到 GO 膜。图 4 是真空抽滤法的过程示意图。GO 膜的厚度可以通过调控氧化石墨烯溶液的浓度和体积控制, 而 GO 膜的层间距可以通过改变抽

片层边缘的作用力呈相互排斥, 片层之间的边缘便以不规则的岛状方式堆叠成膜。浸涂法的优点是可以制备出超薄且表面均匀的膜, 与旋涂法不同之处在于, 其离心力和浸没毛细管力影响不同, 浸涂法成膜过程中受到的影响较大, 导致涂覆后的 GO 片层的堆叠边缘不太整齐。

## 1.3 喷涂法

喷涂法是将 GO 分散液喷涂在预热的基底上, 使分散的小液滴快速地蒸发, 这样有效避免了溶质的损失。在喷涂过程中, 膜的致密度可以通过调节 GO 分散液的浓度进行控制<sup>[29]</sup>。Shen 等人<sup>[30]</sup>利用喷涂和溶剂蒸发的方法制备出了 GO 膜, 如图 3 所示。在该方法中, 喷射的超小液滴可以提高涂层均匀性和蒸发效率, 同时可通过调节喷涂的层数和加热蒸发溶剂的时间来实现 GO 膜结构的精准调控。Cuong 等人<sup>[31]</sup>为了制备出导电性良好的石墨烯膜, 将氧化石墨烯和过量的肼混合进行还原反应, 再利用喷涂技术成膜。相对于其他方法而言, 喷涂法制备过程易操作且成本低, 基底的选择范围广, 可大面积制备氧化石墨烯膜。

滤压力、pH 值等因素调控, 进而改善 GO 膜的分离性能<sup>[32]</sup>。Fanchini 等人<sup>[33]</sup>通过真空抽滤法制备出了厚度为 20 nm 左右的 rGO 膜, 并用于电子材料。Song 等人<sup>[34]</sup>为了得到分散性良好的石墨烯溶液, 采用水合肼先还原氧化石墨烯, 得到 rGO 溶液, 再采用真空抽滤的方法制备 rGO 膜。真空抽滤法的优点是成膜平整均匀, 且厚度易控制, 原材料成本的利用率较高; 不足之处在于设备尺寸有限, 导致制备的



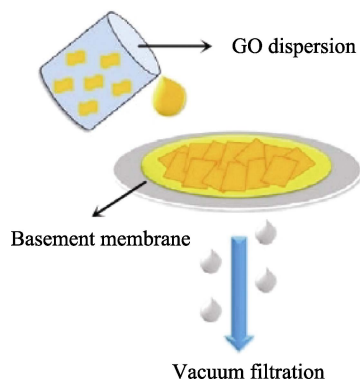


图 4 真空抽滤制备 GO 膜示意图

Fig.4 Schematic diagram of vacuum filtration method to prepare GO membrane

薄膜面积大小受限, 且抽滤成膜过程所需要的时间较长。

### 1.5 挥发诱导自组装法

挥发诱导自组装法是利用 GO 分子亲水和疏水的两亲性能, 在恒定温度下, 将 GO 分散液放置于敞口容器中挥发晾干成膜。伴随着溶剂的挥发, GO 纳米片层会在气-液界面迅速成膜, 随着时间的延长, 溶剂的挥发加上 GO 纳米片层自身的分子热运动, GO 薄膜在悬浮液表面逐渐形成, 通过调节溶液的浓度以及体积, 可以控制 GO 膜的厚度, 最终形成自支撑、半透明、稳定均匀的层状 GO 膜<sup>[35]</sup>。Yang 等人<sup>[36]</sup>在 80 °C 的高温下加热挥发 GO 分散液 (图 5a), 获得了厚度约 5 μm 的 GO 薄膜 (图 5c), 图 5b 是挥发性诱

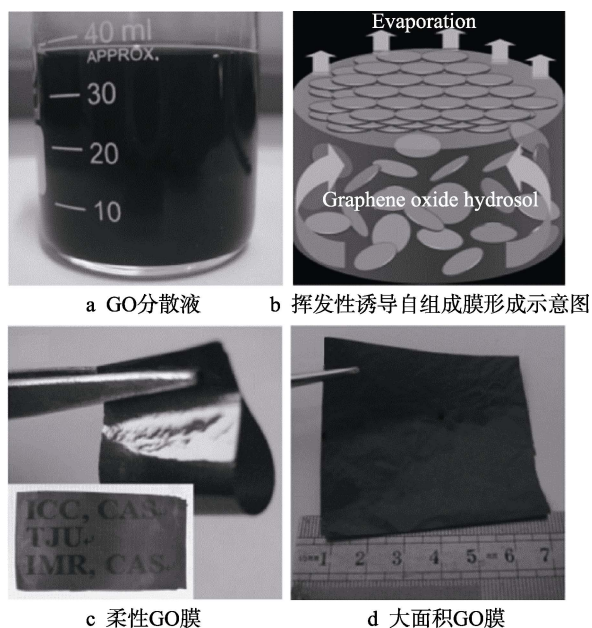
图 5 挥发诱导自组装法制膜过程及示意图<sup>[36]</sup>

Fig.5 Process and schematic diagram of volatilization induced self-assembly method<sup>[36]</sup>: a) GO dispersion liquid; b) schematic diagram of formation of volatile induced self-assembly membrane; c) flexible GO membrane; d) large area GO membrane

导自组装膜形成示意图。这种方法的优点是可控性更强, 并且对实验设备要求简单, 耗时较短。然而该方法不足的是制备出的膜机械性能有待提高, 同时由于通过上表面界面成膜作用, 因此该方法较少应用于以石墨烯为主体的石墨烯/高分子复合膜中<sup>[37]</sup>。

### 1.6 层层自组装法

层层组装法是制备超薄膜材料的一种经典方法, 1991 年 Decher 等人<sup>[38]</sup>研发出了这种基于分子间相互作用的薄膜制备技术。其将基体在一种带电电解质中浸泡之后, 再浸入另一种电性的电解质溶液中继续沉积, 原理是通过物理静电作用或者化学成键的方式将电解质沉积在基体上, 如此重复多次来组装多层“三明治”结构式的薄膜 (图 6)<sup>[39]</sup>。GO 由于表面富含的官能团, 使其在溶液中表现为负电性, 作为层层组装的构筑基元, 将其看作带负电的二维聚合物阴离子, 与带正电荷的物质一起构筑高度有序、结构可控的层状膜材料。目前已有多种通过层层组装法制备的带正电荷高分子与增强 GO 超薄力学的复合膜<sup>[40]</sup>。Hu 等人<sup>[41]</sup>利用交联反应, 通过层层自组装法, 在聚多巴胺涂覆后的聚砜膜衬底上制备了 GO 分离膜, 并获得了较好的分离性能。层层组装法的优点在于膜的结构更加可控, 堆叠程度更加有序。该方法对于制备纳米级超薄膜以及非平整基底的薄膜有得天独厚的优势, 缺点是耗时较长, 能源消耗和时间成本较高, 不适合微米级厚度膜材料的制备。

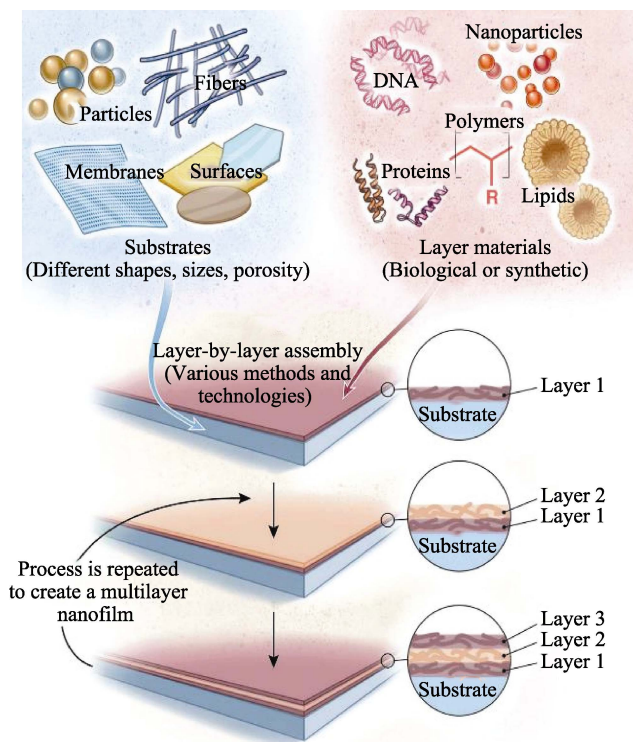
图 6 层层自组装制备 GO 示意图<sup>[39]</sup>

Fig.6 Schematic diagram of layer-by-layer assembly method to prepare GO<sup>[39]</sup>



## 2 氧化石墨烯膜的改性

氧化石墨烯表面富含的含氧基团, 如羧基、环氧基和羟基等, 均可对 GO 进行修饰和改性提供活性位点, 借助于共价键、 $\pi-\pi$  相互作用或静电相互作用的形成, 在其表面引入各种功能性物质。改性后的 GO 易溶于水溶液或其他有机溶剂, 具有水通量大、抗菌性能好、稳定性好、可重复使用等优点。下面将从三个方面阐述氧化石墨烯改性方法。

### 2.1 插层复合改性

氧化石墨烯的微观结构是二维的层状结构, 可以通过交联或改性的方式来调控其层间距的大小, 使离子选择性地通过, 从而达到筛分的目的。

#### 2.1.1 纳米级颗粒插层 GO 结构

为了提高 GO 的亲水性, 可通过将一些亲水性强的纳米颗粒 (NP, 如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2$ ) 嵌入 GO 层中, 来改变 GO 的层间距, 同时具有带电性能的 NP 还对带电溶质有排斥作用, 可通过物理尺寸筛分和静电排斥对大分子和带电溶质进行选择, 从而提高 GO 膜的亲水性和选择分离性。Zhang 等人<sup>[42]</sup>利用  $\text{TiO}_2$  嵌入 GO 层中进行 GO 改性, 未插层 GO 膜和有  $\text{TiO}_2$  插层的 GO 膜的微观组织对比见图 7。由图可知,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒插入到氧化石墨烯层间, 增大了层间间隙, 改善了膜的水通量。Guan 等人<sup>[43]</sup>通过将密度和尺寸可控的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs 插入 rGO 纳米片层中, 观察到

了有序的层状结构和均匀的纳米通道, 并且数据显示, 改性后的 GO 膜具有很高的水通量 ( $296.03 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ), 比原始的 rGO 膜高出了 2 个数量级。

#### 2.1.2 金属有机骨架插层 GO 结构

金属有机骨架是材料的一种新型多孔结构, 由金属元素连接有机体配位关联构成, 由于其具有可控的孔结构和可调的表面物理化学性质, 成为氧化石墨烯纳米片良好的修饰剂。金属离子的介入可以修饰 GO 的层间距, 从而提高 GO 的亲水性和净水性能。Feng 等人<sup>[44]</sup>研究发现, 利用氨基作为修饰基团, 可以增强 GO 层压板的表面电位, 提高带电溶质的去除率, 并仍能保持相对高的水通量 ( $31 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ )。Ma 等人<sup>[45]</sup>为了获得高的净水性能, 选择了典型的具有亲水性表面的 UiO-66 作为 GO 的改性剂, 通过金属离子和 GO 平面上羧基之间的相互作用, 使其插入到 GO 层中, 从而合成了一种新型复合材料, 如图 8 所示。结果显示, UiO-66@GO 复合材料的这种有利结构可以有效地避免 GO 的层堆叠, 同时将 UiO-66@GO 掺入聚砜膜 (PES) 基质, UiO-66@GO/PES 亲水性和净水性均能得到有效改善, 并且增加了对有机染料的截留性能。

#### 2.1.3 阳离子插层 GO 结构

将阳离子嵌入到 GO 的片层中间, 可通过水合阳离子与 GO 纳米片上的含氧基团或者与 GO 片层之间的相互作用, 调控 GO 层间距<sup>[46]</sup>。Lee 等人<sup>[47]</sup>利用二价离子 (如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等), 增强 GO 膜的机械强度和弹性模量, 图 9 所示是镁、钙离子改性前后的 GO

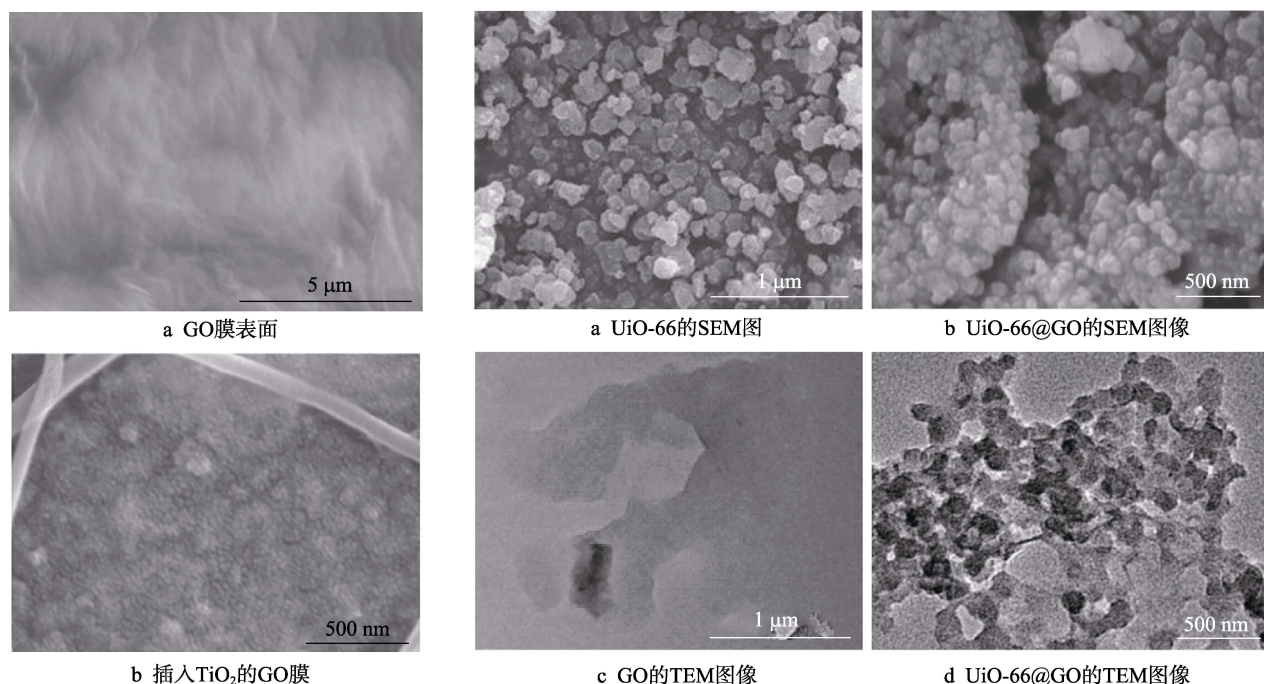


图 7 未插入 GO 膜与插入  $\text{TiO}_2$  改性后 GO 膜的 SEM 对比图<sup>[42]</sup>

Fig.7 SEM comparison of GO film without insertion (a) and GO film modified by titanium dioxide insertion (b)<sup>[42]</sup>

图 8 UiO-66 改性 GO 与未改性 GO 的微观形貌对比图<sup>[45]</sup>

Fig.8 Microscopic comparison diagram of UiO-66 modified GO and unmodified GO<sup>[45]</sup>: a) SEM image of UiO-66; b) SEM image of UiO-66@GO; c) TEM image of GO; d) TEM image of UiO-66@GO

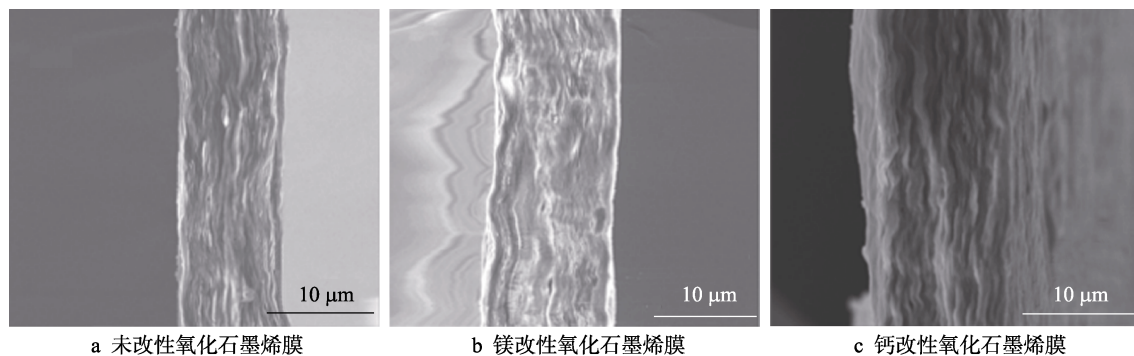
图 9 氧化石墨烯膜改性前后横截面 SEM 图<sup>[47]</sup>

Fig.9 SEM image of the cross sections of graphene oxide membrane before and after the modification<sup>[47]</sup>: a) unmodified graphene oxide membrane; b) Mg-modified graphene oxide membrane; c) Ca-modified graphene oxide membrane

微观对比图。这些离子的少量引入既能键合临近 GO 片层平面或者边缘的含氧基团,又能通过静电作用增加长程吸引力,进而提高膜材料的机械性能。因此,可以使用多价的金属离子来修饰氧化石墨烯结构,增大 GO 层间距,提高 GO 的通水量,同时也增强 GO 膜在水中的稳定性。

## 2.2 功能基团嫁接

提高 GO 的亲水性,除前述方法外,还可以通过在 GO 结构上嫁接亲水性基团来实现。Ahn 等人<sup>[48]</sup>将具有高亲水性的磺酸盐基团嫁接在 GO 表面的官能团上,由图 10 可以看出,磺化后的 GO 看起来相对平坦,呈褶皱片状二维结构,GO 表面的磺酸基团与水分子具有强的氢键相互作用,因此能将水分子嫁接在 GO 膜表面。磺化可以增强 GO 膜在水中的渗透性,随着磺化程度的增加,水的渗透性也增加。

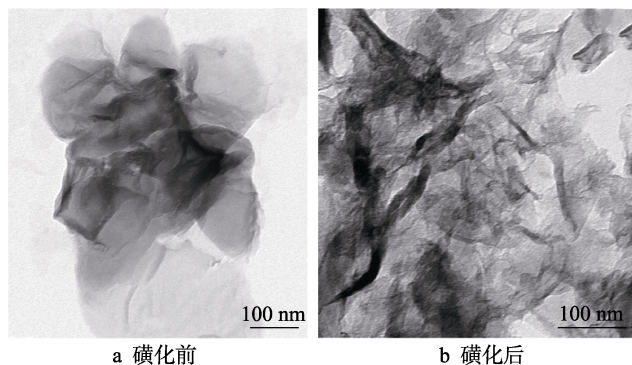
图 10 GO 磺化前后的 TEM 图<sup>[48]</sup>

Fig.10 TEM image of GO before (a) and after (b) sulfonation<sup>[48]</sup>

Tian 等人<sup>[49]</sup>通过利用反向原子转移自由基聚合技术 (RATRP),在 GO 的表面官能团上嫁接具有两性离子的聚磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯链 (PSBMA)。结果表明,嫁接上的两性离子所提供的亲水基团提高了 GO 膜的选择性和渗透性,同时两性离子聚合物的电荷分布也增强了 GO 膜对特定化合价离子的选择性,并且使水通量从  $6.44 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$  增加到  $11.98 \text{ L}/$

$(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。

## 2.3 化学改性

### 2.3.1 还原氧化石墨烯

针对 GO 膜水通量的提高,可以通过使 GO 结构中含氧官能团缺失,或者片层中纳米通道变宽来实现,这有利于金属离子的筛分。常见还原氧化石墨烯的方法是通过化学还原、热还原或者电化学还原的方式,降低氧化石墨烯中的含氧量。Kala 等人<sup>[50]</sup>将制备得到的 GO,一方面用  $\text{NaBH}_4$  或者水合肼作为还原剂,得到化学还原氧化石墨烯,如图 11b 所示;另一方面通过 GO 的热还原法,将 GO 分散液密封在 Teflon 涂覆的高压釜中,于  $170^\circ\text{C}$  下保持 6 h,从而获得水热还原的氧化石墨烯,如图 11c 所示。

### 2.3.2 氨基化氧化石墨烯

在一定的实验条件下,将乙二胺或己二胺中的氨基,与氧化石墨烯纳米片边缘的含氧基团结合,生成酰胺基团,进而得到氨基化氧化石墨烯,以此来提高氧化石墨烯膜去除水中金属离子的能力。得到的氧化石墨烯中的氨基属于活性基团,其中氮的配位能力更强,更容易与金属离子相互结合。AbouZied 等<sup>[51]</sup>用氯乙酸和乙二胺化学改性氧化石墨烯 (IGO),得到羧酸改性的氧化石墨烯 (IGO-COOH)、亚氨基二乙酸改性氧化石墨烯 (Imino-IGO),如图 12 的 TEM 图所示,IGO 片具有光滑的表面,并且看起来相较于 IGO-COOH 和 Imino-IGO 更厚,后者看起来更粗糙,表面褶皱更明显,这可能是含氧和含氮官能团共价连接所导致。

### 2.3.3 共价键交联氧化石墨烯

共价键交联氧化石墨烯可以提高 GO 膜在溶液中的稳定性、选择渗透性能和机械强度。Gong 等人<sup>[52]</sup>在氧化石墨烯的共价键修饰中,选择异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 作为交联剂,使用真空抽滤的方法制备出新的氧化石墨烯-骨架膜 (GOF)。图 13 是 GO-IPDI 膜和 GO 膜的表面形态对比,GO-IPDI 明显褶皱增多,也证明了由于交联剂的存在,使 GO 层间相互作用力



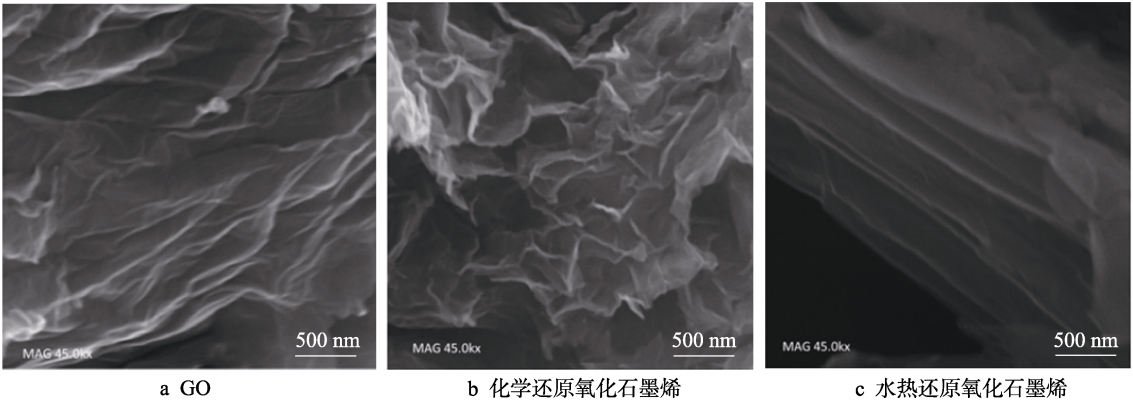


图 11 不同方法还原氧化石墨烯的微观对比图<sup>[50]</sup>

Fig.11 Microscopic comparison diagram of graphene oxide reduction by different methods<sup>[50]</sup>: a) GO; b) chemically reducing graphene oxide; c) hydrothermal reduction graphene oxide

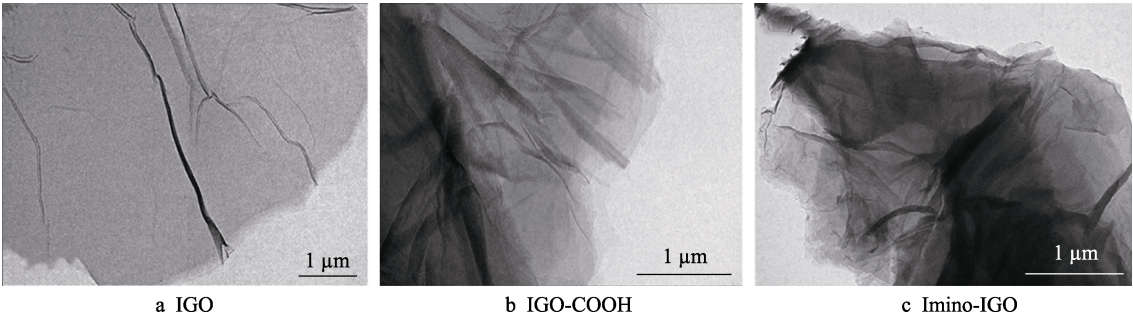


图 12 氨基化氧化石墨烯 TEM 图<sup>[51]</sup>

Fig.12 TEM images of aminographene oxide<sup>[51]</sup>

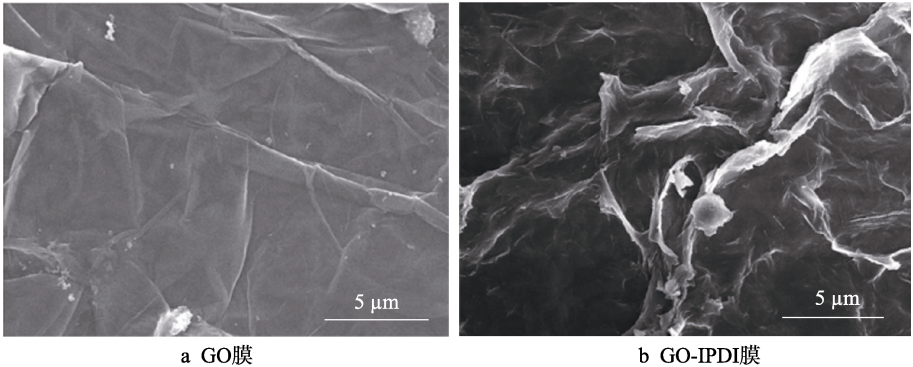


图 13 GO 膜和 GO-IPDI 膜的 SEM 图<sup>[52]</sup>

Fig.13 SEM images of GO membrane and GO-IPDI membrane<sup>[52]</sup>

增强，可以有效地约束层间距，从而使 GO-IPDI 膜更加稳定。过滤实验结果证实了 IPDI 交联 GO，不仅增宽了 GO 片层中的纳米通道，同时提高了渗透性能，使 GO-IPDI 膜在极低的外部压力( 1.0 Pa )下具有 80~100 L/(m<sup>2</sup>·h·bar)的高通量。

Wang 等人<sup>[53]</sup>为了研究交联剂分子结构对 GO 膜热稳定性和溶胀度的影响，利用二羧酸交联 GO 膜。结果显示，交联后的 GO 膜在蒸馏水中的溶胀度平均下降约 66%，与在蒸馏水中相比，在 0.05 mol/L KCl 溶液中的溶胀度下降约 40%。在关于盐溶液的渗透实验中，渗透通量随着 GO 膜的溶胀度下降而增大。所以，

交联剂分子改性后的 GO 膜在水性环境中显示出优异的尺寸稳定性，溶胀度降低，最终实现了渗透通量的提高，这证明了其在离子透析中具有潜在的应用前景。

### 3 氧化石墨烯膜的应用

氧化石墨烯材料在物理化学性质上的优异特性引起了众多研究者的注目。其本身经过结构调控和材料复合后，可应用于各种不同的领域，尤其在水处理的应用中，氧化石墨烯膜的独特片层结构，能提供优异的支撑平面，增强水处理效果。



### 3.1 油水分离

GO 表面和边缘富含丰富的含氧基团, 易溶于水形成分散液, 被认为是分离油水混合物的潜在理想材料。Li 等人<sup>[54]</sup>通过真空抽滤法制备了具有层间间隙的 GO 膜, 实验测试结果显示, GO 膜在油水分离中具有高通量和抗污染特性。Dong 等人<sup>[55]</sup>利用浸涂法将 GO 涂覆在不锈钢的网筛上, 实验结果表明, 其可利用重力不同的特点分离油水混合物。Su 等人<sup>[56]</sup>在 GO 片层中插入坡缕石纳米棒, 得到了具有可分离纳米粒子结构特点的 GOP 纳米复合膜, 图 14 所示是 GOP 纳米复合膜用于油水分离的示意图。制备出的

复合膜不仅表现出超疏油的性质, 对不同 pH 和浓度的油水乳液也展现出了优异的抗污染能力和选择分离性能。

氧化石墨烯分离膜用于油水处理时, 其表面的缺陷和纳米片层间隙, 能给水分子提供传输通道, 使油水分离; 其表面的亲水性, 又能有效防止油滴在膜表面发生聚集, 从而增强膜的耐污性能。油水分离时, 一般都会伴随着外界施压, 氧化石墨烯纳米片层间的水分子传输通道会因外界压力而变窄, 这样一来, 油水分离的效率就会显著降低。因此, 如何在增大层间距的基础上, 加固水分子的传递通道, 是氧化石墨烯分离膜在油水分离领域应用的关键所在。

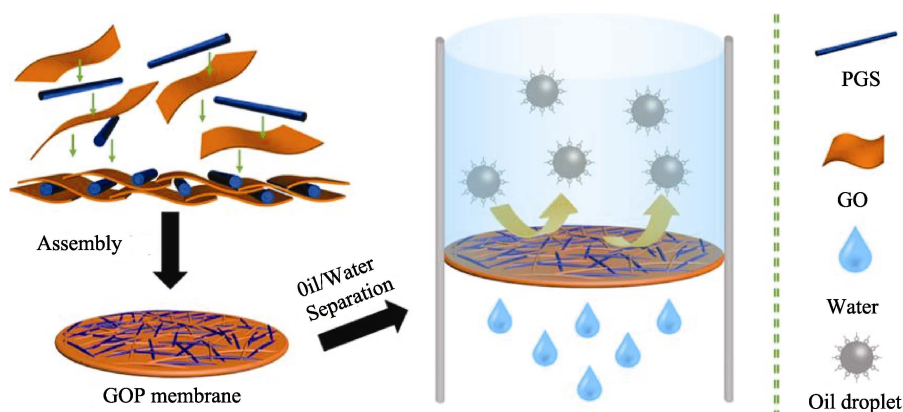


图 14 GOP 复合膜用于油水分离示意图<sup>[56]</sup>

Fig.14 Schematic diagram of GOP nanohybrid membrane for oil/water separation<sup>[56]</sup>

### 3.2 污水净化

生产生活中的污水往往包含很多有毒有害的物质, 例如色素、尿素、病原微生物等。氧化石墨烯因具有丰富的含氧基团, 同时结构中也存在孔结构和片层间隙, 在具有较高水通量的同时, 也具有选择透过性, 可进行污水分离。Song 等人<sup>[57]</sup>利用真空抽滤法制备 GO 和氢氧化铜纳米线混合液, 得到多孔氧化石墨烯膜, 经实验测得水通量是其他超滤膜的上百倍。Ni 等人<sup>[58]</sup>利用二元胺交联氧化石墨烯制备 GO 交联膜, 通过微观实验观测交联膜的横截面形貌, 发现其具有多种层间距, 可以分离不同尺寸的粒子。Jiang 等人<sup>[59]</sup>利用碳纳米管插层 GO 膜来修饰调控其层间距, 在过滤实验中以腐殖酸、海藻酸钠和牛血清蛋白分别模拟天然的有机物、多糖聚合物和蛋白质大分子, 测量膜的抗污染性能, 结果表明, 经修饰改性后的 GO 膜对腐殖酸和海藻酸钠的抗污染性能较强。

与在油水分离领域应用相似, 氧化石墨烯分离膜在污水净化过程中也是需要构建一个足够稳固的水传输通道, 这是氧化石墨烯类材料在进行掺杂或改性时, 膜通量提高的一个重要原因。除此之外, 石墨烯类材料的表面官能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。但是因为氧化石墨烯纳

米片层在堆积时是无序的, 从而会缩小渗透通道, 造成渗透率下降。所以, 如何精准调控氧化石墨烯纳米片层间距, 使得渗透通道有序分布, 从而可以保证具有较高的过滤效率, 这是后续研究的难点所在。

### 3.3 海水淡化

海水中含有大量的无机盐, 因而不能直接被人类所利用。可利用 GO 的层状堆叠结构形成选择性的纳米通道, 对盐离子产生选择性透过效应, 来进行海水淡化工作。Liu 等人<sup>[60]</sup>通过 HI 蒸气渗透还原支撑膜上的 GO 膜, 得到的 rGO 膜水通量是商业三乙酸纤维素膜 (CTA) 的 5 倍, 而通过 NaCl 的渗透率仅为 CTA 的 1/9, 这说明独立式的 rGO 膜对 NaCl 有更高的截留率。Yuan 等人<sup>[61]</sup>通过氨基与 GO 上的环氧基的亲核取代反应, 得到羧基化的 GO 膜。实验结果显示, 羧基化的 GO 滤膜具有更高的水通量和对盐离子的截留率。Sun 等人<sup>[62]</sup>先将  $\text{TiO}_2$  纳米片嵌入到 GO 片层中, 得到 GO/TO 复合膜, 再利用光催化技术将得到的 GO/TO 复合膜还原成 rGO/TO, 并进行浓度梯度驱动扩散水脱盐实验。结果表明, rGO/TO 复合膜对于盐离子的渗透率降低至 5% 以下, 同时原 GO/TO 复合膜 60% 的水渗透率没有改变。

综上所述, 由于氧化石墨烯上富含的含氧官能团

(例如羟基、羰基、环氧基等)为功能化修饰提供了活性位点,可对其加以改性修饰,提高膜的机械性能、抗污染性能和选择性能。所以,氧化石墨烯在膜分离领域的研究较多。又因其具有较强的亲水性,在水处理领域的研究也相对较广泛。

### 3.4 气体分离

因为 GO 片层之间具有纳米级的二维选择性通道,同时 GO 表面也存在选择性的纳米缺陷,能允许小于纳米通道和缺陷尺寸的分子自由通过,所以也可用于气体的选择性分离提纯。Wu 等<sup>[63]</sup>将氧化石墨烯膜旋涂在直径为 5 cm 的铜(Cu)箔上,然后对铜箔进行化学刻蚀,从而产生有效直径为 1 cm 的氧化石墨烯分离膜。对其进行气体过滤检测发现,He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>均不能通过 GO 膜。后续通过质量测试法对液体进行渗透实验,发现允许有机物通过的量很少,但是纯水能无阻碍地通过。研究者们发现,氧化石墨烯中存在的含氧官能团使其纳米片之间有间隙,在水中浸泡后,间隙会产生膨胀,水就会无阻碍渗透过去。Yoon 等人<sup>[64]</sup>研究发现,氧化石墨烯分离膜的分子传输与其有效面积、层数、间隙结构以及是否有水含量等有关。除此之外,若施加一定的压力,则氧化石墨烯薄膜是可以通过小分子气体的,所以气体的渗透通量与施加的外界压力有关。Song 等<sup>[65]</sup>通过使用真空抽滤法制备出了超薄氧化石墨烯膜。将制备出的薄膜利用不同的轻气体分子进行渗透通量的测试,在同样的温度条件下,通过厚度为 1.8 nm 的氧化石墨烯薄膜, H<sub>2</sub> 渗透速率比 CO<sub>2</sub> 快 300 倍,但是它们的动力学直径仅差 0.04 nm。当膜厚度从 1.8 nm 增加到 170 nm 时,气体的渗透率逐渐下降。Liu 等人<sup>[66]</sup>基于 GO 和聚合物氢键的作用,制备出具有分子选择性分离通道的 GO 膜,并且能让 CO<sub>2</sub> 优先通过,具有优越的 CO<sub>2</sub> 捕捉应用的潜能。Yoon 等人<sup>[67]</sup>也研究了多层 GO 膜关于气体分离的特性,发现若将 GO 片层以不同的方式堆积,控制气流的孔道,可获得气体选择性分离功能。

上述研究结果表明,单层的石墨烯薄膜在气体分离的应用中,是通过选择性结构缺陷形成的二维通道进行传输的,而不是石墨烯纳米片层的间隔。多层的氧化石墨烯分离膜在应用中,主要是通过片层之间的空间为气体提供传递通道,在此基础上再对层间距加以调控,即可实现不同气体的选择性分离应用。

### 3.5 金属离子去除分离

废水中存在的铅、汞、铜、锌、锡等重金属对人类的身体健康或生态环境造成了极大的危害,目前利用 GO 膜去除污水中重金属离子的研究已经取得了初步的进展。Huang 等人<sup>[68]</sup>采用滴涂法和真空抽滤法结合的形式,制备出的氧化石墨烯-聚多巴胺膜的水通量高达 12 L/(m<sup>2</sup>·h),同时实验结果得出其对重金属

Pb<sup>2+</sup>的截留效率约 99.9%。Li 等人<sup>[69]</sup>制备了较少层数的 GO 膜,并验证了其吸附水中重金属的效率,结果显示,对 Cd<sup>2+</sup>和 Co<sup>2+</sup>的最大吸附容量分别达到 106.3 mg/g 和 68.2 mg/g。Selvaraj 等人<sup>[70]</sup>制备出藻酸钙和聚乙烯亚胺官能化的 GO 膜,实验测得该氧化石墨烯膜对 Hg(II)、Pb(II)和 Cd(II)等重金属离子的最大吸收量分别为 374、602、181 mg/g。

综上所述,藻酸钙基质官能化的 GO 可以将废水中的金属离子有效地去除。氧化石墨烯类材料在金属离子分离方面,主要是利用其表面的电荷特性以及表面极性,使膜材料与目标分离物之间的作用力不同,从而进行选择分离。在使用中,分离膜的通量和选择性往往像是一个天平的两端,是在制备膜中需要着重考虑平衡的两大关键点,研究者们通过精确调控氧化石墨烯材料的自身结构和其在复合膜中的掺杂量,从而实现选择性能和通量效率的平衡优化。

### 3.6 其他应用

除前述应用领域外,GO 膜也广泛地应用于其他领域,例如去除污水中的染料,进行醇脱水和应用与血液透析材料方面等。Han 等<sup>[71]</sup>利用真空抽滤法制备出的石墨烯滤膜显示出的水渗透通量高达 21.8 L/(m<sup>2</sup>·h·bar),同时有机染料截留率大于 99%,可以有效地实现水净化。

Tsou 等人<sup>[72]</sup>利用二胺单体作为交联剂,得到具有不同层间距的复合 GOF 膜,并通过渗透蒸发使水和醇的混合物脱水。结果表明,在氧化石墨烯中使用不同结构的二胺单体进行交联,产生的 C—N 共价键可以有效地抑制由膜膨胀引起的中间层间距的增大。实验证明,在 80 °C 下醇脱水过程中,该膜具有高渗透通量(2297 g/(m<sup>2</sup>·h))和高渗透率(99.8%)。

Choi 等人<sup>[73]</sup>利用单宁酸作为交联剂,制备出的 GO 复合膜在水相中显示出了优异的稳定性、亲水性、离子选择透过性和抗菌活性,实验结果显示,GO 复合膜对牛血清白蛋白(BSA)的去除率高达 99.9%。Fahmi 等人<sup>[74]</sup>制备了氧化石墨烯/聚醚砜混合基质膜(MMM),接触角实验结果有效地证明了加入氧化石墨烯会增加聚醚砜膜的亲水性,同时改性后的膜比原始 PES 具有更好的拉伸应力、拉伸应变值和机械性能,增强了血液透析膜的性能。

以上研究结果表明,氧化石墨烯因具有亲水性,可应用于有机物脱水。在血液透析过程中,将氧化石墨烯掺杂进高分子薄膜后,不仅提高了透析膜的渗透通量,还改善了其耐溶胀性能和增强了渗透过程中的稳定性。这其中最关键的一步就是,如何调控氧化石墨烯元素的掺杂含量,使膜分离性能、机械性能和耐溶胀性能达到最优平衡。同时,氧化石墨烯在高分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,是今后值得进一步深入讨论的研究关键点。

## 4 结语

关于氧化石墨烯 (GO) 膜的特性, 研究者们主要把目光聚集在膜的层间距调控、修饰改性和提高膜的选择透过性, 在应用领域方面, 则聚焦于废水中重金属的分离、海水淡化和不同染料分离等方面。与其他膜材料相比, GO 膜的制备加工更容易操作, 且制备出的膜本身具有较为均匀的孔径分布, 同时又可以通过调控膜的层间距和孔隙来进一步控制膜的选择性功能, 这些优异的特性使 GO 膜一直处在研究的热点及前沿。

目前, 有关 GO 膜的制备改良取得了一些初步进展: 制备大面积的 GO 膜、GO 基复合膜材料, 精准调控 GO 膜的片层间距和表面缺陷等; 在应用方面, 主要利用了 GO 膜的机械性能强和可选择性筛分离子等特点, 实现了对有机染料中有机物和无机盐的去除。众多研究结果表明, GO 膜在水处理中具有多元化的应用前景, 但是实际应用效果还需要进一步改善提高。同时, 还存在着许多发展性的问题需要进一步的研究, 例如: 如何达到低成本控制的同时, 又能规模化地生产利用; 在环保的大背景下, 如何实现循环利用; 如若不得不废弃, 那么如何将膜材料在环境中得以污染最小化地释放或转化。这些都是后续研究中值得深思和探讨的问题。

### 参考文献:

- [1] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [2] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [3] REINA A, JIA X, HO J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano letters*, 2009, 9(1): 30-35.
- [4] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the american chemical society*, 1958, 80(6): 1339.
- [5] PEI S, WEI Q, HUANG K, et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [6] SUN M, LI J. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications[J]. *Nano today*, 2018, 20: 121-137.
- [7] GUO X, QU L, ZHU S, et al. Preparation of three-dimensional chitosan-graphene oxide aerogel for residue oil removal[J]. *Water environment research*, 2016, 88(8): 768-778.
- [8] LAI L, CHEN L, ZHAN D, et al. One-step synthesis of  $\text{NH}_2$ -graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties[J]. *Carbon*, 2011, 49(10): 3250-3257.
- [9] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [10] SHI J, WU W, XIA Y, et al. Confined interfacial polymerization of polyamide-graphene oxide composite membranes for water desalination[J]. *Desalination*, 2018, 441: 77-86.
- [11] SONG S, ZHAI Y, ZHANG Y. Bioinspired graphene oxide/polymer nanocomposite paper with high strength, toughness and dielectric constant[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(45): 31264-31272.
- [12] YU L, ZHANG Y, ZHANG B, et al. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties[J]. *Journal of membrane science*, 2013, 447: 452-462.
- [13] HOSSEINI M, AZAMAT J, ERFAN-NIYA H. Improving the performance of water desalination through ultra-permeable functionalized nanoporous graphene oxide membrane[J]. *Applied surface science*, 2018, 427: 1000-1008.
- [14] LIU P, YAN T, SHI L, et al. Graphene-based materials for capacitive deionization[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(27): 13907-13943.
- [15] DUAN H, YAN T, CHEN G, et al. A facile strategy for the fast construction of porous graphene frameworks and their enhanced electrosorption performance[J]. *Chemical communications*, 2017, 53(54): 7465-7468.
- [16] ZHANG M M, YAN H X, GONG C, et al. Hyperbranched polysiloxane functionalization of graphene oxide for improved mechanical properties of cyanate ester nanocomposites[J]. *Journal of composite materials*, 2015, 49(8): 939-948.
- [17] SWAIN A K, PRADHAN L, BAHADUR D. Polymer stabilized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene as an amphiphilic drug carrier for thereto-chemotherapy of cancer[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(15): 8013-8022.
- [18] ZHAO L, WANG Z B, LI J L, et al. A newly-designed sandwich structured graphene-Pt-graphene catalyst with improved electrocatalytic performance for fuel cells[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(10): 5313-5320.
- [19] SONG N, GAO X, MA Z, et al. A review of graphene-based separation membrane: materials, characteristics, preparation and applications[J]. *Desalination*, 2018, 437: 59-72.
- [20] MUKHERJEE S P, LAZZARETTO B, HULTENBY K, et al. Graphene oxide elicits membrane lipid changes and neutrophil extracellular trap formation[J]. *Chem*, 2018, 4(2): 334-358.
- [21] MUKHERJEE S P, GLIGA A R, LAZZARETTO B, et al. Graphene oxide is degraded by neutrophils and the degradation products are non-genotoxic[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(3): 1180-1188.
- [22] 杜红斌. 氧化石墨烯复合膜的制备及其性能研究[D].



- 太原: 中北大学, 2016.
- DU Hong-bin. Preparation and properties of graphene oxide composite films[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [23] ROBINSON J T, ZALALUTDINOV M, BALDWIN J W, et al. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nano-mechanical devices[J]. Nano letters, 2008, 8(10): 3441-3445.
- [24] WU J B, BECERRIL H A, BAO Z N, et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes[J]. Applied physics letters, 2008, 92(26): 43-48.
- [25] BECERRIL H A, MAO J, LIU Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. ACS Nano, 2008, 2(3): 463-470.
- [26] WANG X, ZHI L, MÜLLEN K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Nano letters, 2008, 8(1): 323-327.
- [27] LOU Y, LIU G, LIU S, et al. A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification[J]. Applied surface science, 2014, 307: 631-637.
- [28] KIM H W, YOON H W, YOON S M, et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. Science, 2013, 342(6154): 91-95.
- [29] GILJE S, HAN S, WANG M, et al. A chemical route to graphene for device applications[J]. Nano letters, 2007, 7(11): 3394-3398.
- [30] GUAN K, SHEN J, LIU G, et al. Spray-evaporation assembled graphene oxide membranes for selective hydrogen transport[J]. Separation and purification technology, 2017, 174: 126-135.
- [31] PHAM V H, CUONG T V, HUR S H, et al. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating[J]. Carbon, 2010, 48(7): 1945-1951.
- [32] 张婷婷, 张国亮, 李万斌. 氧化石墨烯膜的制备方法研究进展[J]. 浙江化工, 2016, 47(9): 47-50.
- ZHANG Ting-ting, ZHANG Guo-liang, LI Wan-bin. Research progress in preparation methods of graphene oxide films[J]. Zhejiang chemical industry, 2016, 47(9): 47-50.
- [33] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(5): 270-274.
- [34] LI H, SONG Z, ZHANG X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. Science, 2013, 342(6154): 95-95.
- [35] SHAO J J, LV W, YANG Q H. Self-assembly of graphene oxide at interfaces[J]. Advanced materials, 2014, 26(32): 5586-5612.
- [36] CHEN C, YANG Q H, YANG Y, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane[J]. Advanced materials, 2009, 21(29): 3007-3011.
- [37] ZHU W K, CONG H P, YAO H B, et al. Bioinspired, ultrastrong, highly biocompatible, and bioactive natural polymer/graphene oxide nanocomposite film[J]. Small, 2015, 11(34): 4298-4302.
- [38] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. Science, 1997, 277(5330): 1232-1237.
- [39] RICHARDSON J J, BJORNMALM M, CARUSO F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. Science, 2015, 348(6233): 2491-2501.
- [40] LEE T, MIN S H, GU M, et al. Layer-by-layer assembly for graphene-based multilayer nanocomposites: Synthesis and applications[J]. Chemistry of materials, 2015, 27(11): 3785-3796.
- [41] HU M, MI B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [42] ZHANG N, QI W, HUANG L, et al. Review on structural control and modification of graphene oxide-based membranes in water treatment: From separation performance to robust operation[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2019, 27(6): 1348-1360.
- [43] ZHANG M, GUAN K, SHEN J, et al. Nanoparticles@rGO membrane enabling highly enhanced water permeability and structural stability with preserved selectivity[J]. AIChE Journal, 2017, 63(11): 5054-5063.
- [44] RAO Z, FENG K, TANG B, et al. Surface decoration of amino-functionalized metal-organic framework/graphene oxide composite onto polydopamine-coated membrane substrate for highly efficient heavy metal removal[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(3): 2594-2605.
- [45] MA J, GUO X, YING Y, et al. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance[J]. Chemical engineering journal, 2017, 313: 890-898.
- [46] CHEN L, SHI G, SHEN J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. Nature, 2017, 550(7676): 380-383.
- [47] PARK S, LEE K S, BOZOKLU G, et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking[J]. ACS nano, 2008, 2(3): 572-578.
- [48] AYYARU S, AHN Y H. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes[J]. Journal of membrane science, 2017, 525: 210-219.
- [49] ZHU J, TIAN M, HOU J, et al. Surface zwitterionic functionalized graphene oxide for a novel loose nanofiltration membrane[J]. Journal of materials chemistry A, 2016, 4(5): 1980-1990.
- [50] JOSE P P A, KALA M S, KALARIKKAL N, et al. Reduced graphene oxide produced by chemical and hydrothermal methods[J]. Materials today: Proceedings, 2018,

- 5(8): 16306-16312.
- [51] AWAD F S, ABOUZIED K M, ABOU EL-MAATY W M, et al. Effective removal of mercury (II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets[J]. *Arabian journal of chemistry*, 2020, 13(1): 2659-2670.
- [52] ZHANG P, GONG J L, ZENG G M, et al. Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 322: 657-666.
- [53] JIA Z, WANG Y. Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(8): 4405-4412.
- [54] HUANG Y, LI H, WANG L, et al. Ultrafiltration membranes with structure-optimized graphene-oxide coatings for antifouling oil/water separation[J]. *Advanced materials interfaces*, 2015, 2: 1400433.
- [55] DONG Y, LI J, SHI L, et al. Underwater superoleophobic graphene oxide coated meshes for the separation of oil and water[J]. *Chemical communications*, 2014, 50(42): 5586-5589.
- [56] ZHAO X, SU Y, LIU Y, et al. Free-standing graphene oxide-palygorskite nanohybrid membrane for oil/water separation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(12): 8247-8256.
- [57] HUANG H, SONG Z, WEI N, et al. Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes[J]. *Nature communications*, 2013, 4(1): 1-9.
- [58] XIA S J, NI M Z, 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[J]. *Desalination*, 2015, 371: 78-87.
- [59] HAN Y, JIANG Y Q, GAO C. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(15): 8147-8155.
- [60] LIU H, WANG H, ZHANG X. Facile fabrication of free-standing ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification[J]. *Advanced materials*, 2015, 27(2): 249-254.
- [61] YUAN Y Q, GAO X L, WEI Y, et al. Enhanced desalination performance of carboxyl functionalized graphene oxide nanofiltration membranes[J]. *Desalination*, 2017, 405: 29-39.
- [62] SUN P, CHEN Q, LI X, et al. Highly efficient quasi-static water desalination using monolayer graphene oxide/titania hybrid laminates[J]. *NPG Asia materials*, 2015, 7(2): e162.
- [63] 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.
- [64] KIM H W, YOON H W, YOON S M, et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 91-95.
- [65] LI H, SONG Z, ZHANG X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 95-98.
- [66] SHEN J, LIU G, HUANG K, et al. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *Angewandte chemie*, 2015, 127(2): 588-592.
- [67] KIM H W, YOON H W, YOON S M, et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2013, 342(6154): 91-95.
- [68] WANG J, HUANG T, ZHANG L, et al. Dopamine crosslinked graphene oxide membrane for simultaneous removal of organic pollutants and trace heavy metals from aqueous solution[J]. *Environmental technology*, 2018, 39(23): 3055-3065.
- [69] ZHAO G, LI J, REN X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. *Environmental science & technology*, 2011, 45(24): 10454-10462.
- [70] ARSHAD F, SELVARAJ M, ZAIN J, et al. Polyethyleneimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions[J]. *Separation and purification technology*, 2019, 209: 870-880.
- [71] HAN Y, XU Z, GAO C, et al. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[ J]. *Advanced functional materials*, 2013, 23: 3693-3700.
- [72] HUNG W S, TSOU C H, DE GUZMAN M, et al. Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing [J]. *Chemistry of materials*, 2014, 26(9): 2983-2990.
- [73] LIM M Y, CHOI Y S, KIM J, et al. Cross-linked graphene oxide membrane having high ion selectivity and antibacterial activity prepared using tannic acid-functionalized graphene oxide and polyethyleneimine[J]. *Journal of membrane science*, 2017, 521: 1-9.
- [74] FAHMI M Z, WATHONIYYAH M, KHASANAH M, et al. Incorporation of graphene oxide in polyethersulfone mixed matrix membranes to enhance hemodialysis membrane performance[J]. *RSC advances*, 2018, 8(2): 931-937.