超星·期刊



研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20200205

# GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的制备及其稳定性能研究

汪菊[1]，牛淑锋[2]，费莹[1]，漆虹[1]

（[1]南京工业大学膜科学技术研究所，材料化学工程国家重点实验室，江苏 南京 210009；
[2]翊翌陶瓷膜研究院，南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司，江苏 南京 210009）

**摘要：** 以平均孔径为20 nm的$Al_2O_3$管式超滤膜为载体，经多巴胺改性后，利用压力驱动沉积法成功制备出能在水溶液中长期稳定的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜，并通过改变负载量实现了对GO层厚的调控。结果表明，随错流时间的延长，不同GO负载量下GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的纯水渗透系数均呈现先降低后稳定的趋势。且随着GO负载量的增加，稳态纯水渗透系数逐渐降低；当GO负载量增加到90 mg/m$^2$后，GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对一二价盐的渗透系数与截留率均无显著变化。同时，由于盐测试过程中残余的盐离子在GO片层间产生了交联作用，从而导致随着在纯水中存放时间的延长，不同GO负载量的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对一二价盐的截留率均呈上升趋势。GO负载量为140 mg/m$^2$的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜在水中浸泡680 h后对1 mmol/L $Na_2SO_4$的截留率可达到91.0%。GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对四种一二价盐的截留率满足：$R$（$Na_2SO_4$）＞$R$（$MgSO_4$）＞$R$（NaCl）＞$R$（$MgCl_2$）。

**关键词：** 氧化石墨烯；$Al_2O_3$管式膜；多巴胺；负载量；纳滤；稳定性

**中图分类号：** TQ 028.8 **文献标志码：** A **开放科学（资源服务）标识码（OSID）：**

**文章编号：** 0438-1157（2020）06-2795-09

# Fabrication and stability of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes

**WANG Ju[1], NIU Shufeng[2], FEI Ying[1], QI Hong[1]**

([1]*Membrane Science and Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials—Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing* 210009, *Jiangsu, China*; [2]*Hongyi Ceramic Membranes Research Institute, Nanjing Hongyi Ceramic Nanofiltration Membranes Co., Ltd., Nanjing* 210009, *Jiangsu, China*)

**Abstract:** Using an tubular $Al_2O_3$ ultrafiltration membrane with an average pore diameter of 20 nm as the carrier, after modified by dopamine, a pressure-driven deposition method was used to successfully prepare a GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membrane that can be stable in aqueous solution for a long time. The thickness of GO layer can be controlled by changing the loading amount. The results showed that the pure water permeability of all GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes decreased and then reached a steady state during the cross-flow filtration. In addition, the pure water permeability of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes decreased as the GO loading amount increased. The permeability and rejection of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes remained stable when GO loading amount was greater than 90 mg/m$^2$. As the storage time (in pure water) extended, the cross-linking of GO sheets caused by residual salt ions during tests led to a higher rejection of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes towards monovalent and divalent salts. After being immersed in pure water for 680 h, the GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membrane with GO loading amount of 140 mg/m$^2$ showed the highest

**收稿日期：** 2020-02-28 **修回日期：** 2020-04-07

**通信作者：** 漆虹（1974—），男，博士，研究员，hqi@njtech.edu.cn

**第一作者：** 汪菊（1995—），女，硕士研究生，2543303804@qq.com

**基金项目：** 国家自然科学基金项目(21490581)；中国石油化工股份有限公司资助项目(317008-6)

**引用本文：** 汪菊, 牛淑锋, 费莹, 漆虹. GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的制备及其稳定性能研究[J]. 化工学报, 2020, 71(6): 2795-2803

**Citation:** WANG Ju, NIU Shufeng, FEI Ying, QI Hong. Fabrication and stability of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes[J]. CIESC Journal, 2020, 71(6): 2795-2803

超星·期刊



$Na_2SO_4$ rejection of 91.0%. The rejections of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes towards four salt solutions were as follows: $R(Na_2SO_4) > R(MgSO_4) > R(NaCl) > R(MgCl_2)$.

**Key words:** graphene oxide; tubular $Al_2O_3$ membranes; dopamine; loading amount; nanofiltration; stability

## 引 言

近年来，水污染已严重危害环境和人类健康，形势严峻[1]。纳滤是一项介于反渗透和超滤之间的膜分离技术[2]，纳滤膜的孔径小于2 nm，在分离过程中所需的操作压力低(0.4~2 MPa)，可以截留不同价态的盐、染料、重金属离子及小分子有机物[3]。同时，因其成本低、效率高、环境友好等特点，已被广泛应用于污水处理和饮用水净化等领域[4]。陶瓷纳滤膜因孔径较小，通常需在大孔载体上经过多层过渡才能达到纳滤范围。此方法存在对载体的要求高、制备工艺复杂等问题[5]，是限制陶瓷纳滤膜规模化制备和应用的瓶颈之一。

石墨烯及其衍生物因其超薄的厚度，良好的热、化学稳定性和离子选择性在膜分离领域引起了极大的关注[6]。特别是氧化石墨烯(GO)作为一种富含氧官能团的单原子层纳米片，且片径较大，可直接堆叠自组装成膜，无须层层过渡[7]，具有制备化学稳定性高、抗污性能好、亲水性强的纳米复合材料的潜力。同时，其在液体分离领域也得到较为广泛的应用。如Joshi等[8]发现氧化石墨烯膜(GO膜)具有精确的分子筛功能，水环境中的GO膜会阻止所有水合半径大于0.45 nm的离子或分子通过。大量实验和分子模拟结果表明，GO纳米薄片上的含氧基团、结构缺陷、边缘到边缘的狭缝以及堆叠的GO纳米薄片间的二维通道在提供快速高效的水运输通道方面起着重要作用[9]。但自支撑的GO膜太薄，很难应用到真实体系。而陶瓷膜因其具有热稳定性好、耐酸碱、强度高和寿命长等优点[10]，若能将GO负载在陶瓷载体上，进而制备出GO复合膜，将具有极高的应用价值。

目前，已有学者开展了GO陶瓷复合膜的相关研究，但主要应用于渗透汽化中的有机溶剂脱水[11-14]，在纳滤脱盐方面的研究报道甚少。GO膜在水中的稳定性是其在溶液中应用的先决条件，而GO纳米薄片容易在水中溶胀剥落和再分散的缺点使其难以保证在溶液中的完整性[15]。此外，GO膜与陶瓷载体间的界面附着力仅靠氢键相互作用来维持，在流体过滤过程中，GO膜很容易从陶瓷载体上剥离下来[7]。针对这些问题，研究者们也做了不少努力。如Tsou等[16]发现压力辅助自组装法制备的GO膜具有高度有序排列的致密层状结构，GO膜层间结合力稳定，且对1-丁醇混合物具有优异的渗透蒸发脱水性能。近年来，以多巴胺(PDA)为代表的贻贝仿生沉积技术受到广泛关注[17]。Xu等[18]在多巴胺改性的氧化铝载体表面通过真空过滤法制备出高稳定性、高选择性和可再生的海水淡化GO膜，解决了GO膜与陶瓷载体间的结合力问题。由于膜应用过程中的一个重要性能是在错流过滤环境中的长期稳定性，而目前关于GO膜的研究多为盲端过滤，且考察时间较短[1,19]。另外，GO膜与盐溶液中的离子间存在多种相互作用，在过滤分离过程中，GO膜能否保持稳定的脱盐率也是值得研究的重要问题[20]。

针对所脱除盐的种类，由于在传统的陶瓷纳滤膜[21-23]、有机纳滤膜[24-26]和石墨烯基纳滤膜[4,7,10]的制备及性能表征的各类文献中，多采用$Na_2SO_4$、NaCl、$MgSO_4$和$MgCl_2$这四种盐溶液作为膜性能的评价体系。于是，为了使本文制备的GO复合纳滤膜材料的性能与文献中的数据具有可比性，也采用上述四种盐溶液体系。综上，本文以平均孔径为20 nm的管式$Al_2O_3$超滤膜为载体，将其经多巴胺改性后，通过压力驱动沉积法制备出不同GO负载量的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜，重点研究其对盐溶液的截留性能及稳定性。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

氧化石墨烯(GO)，南京先丰纳米材料科技有限公司；三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)，国药集团化学试剂有限公司；盐酸多巴胺(PDA)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；浓盐酸，65%(质量)，上海凌峰化学试剂有限公司；无水硫酸钠、氯化钠，分析纯，上海实验试剂有限公司；无水硫酸镁，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；六水合氯化镁，分析纯，西陇化工股份有限公司；去离子水，电导率<10 μS/cm，南京工业大学膜科学技术研究所。实验所用陶瓷膜

超星·期刊



载体是平均孔径为20 nm的管式$Al_2O_3$内膜，长度为11 cm，内外径分别为8 mm和12 mm，由南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司提供。

### 1.2 PDA改性管式$Al_2O_3$膜的制备

称取一定质量的Tris加入去离子水中搅拌溶解，在25℃水浴下，用1 mmol/L盐酸调节Tris溶液的pH至8.5，配制5 mmol/L Tris-HCl缓冲液，向其中加入1 mg/ml PDA溶液后，混合均匀。将外表面包裹生料带的$Al_2O_3$膜管浸入上述溶液中，避光浸渍20 h后取出。然后，用去离子水冲洗膜管，以去除膜管表面残留的多巴胺溶液。最后，将上述膜管在60℃烘箱中干燥2 h，制得PDA改性的管式$Al_2O_3$膜(PDA-$Al_2O_3$膜)。

### 1.3 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的制备

用去离子水分别稀释一定体积的1 mg/ml GO溶液，经超声5 min后形成均匀分散的200 ml GO涂膜液。采用实验室自制的压力驱动涂膜装置，将GO负载在PDA-$Al_2O_3$膜内表面。控制涂膜压力为0.1 MPa，直至料液罐内的200 ml GO溶液全部从渗透侧流出，涂膜过程结束后，再保持$N_2$吹扫2 h以使膜层表面更加均匀。将所制备的膜在100℃烘箱中干燥12 h后，得到GO负载量分别为65、90、115和140 mg/m$^2$的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜。具体制备过程如图1所示。

### 1.4 表征

采用场发射扫描电镜(FESEM，S-4800，日本Hitachi公司)观察GO膜的微观形貌；采用接触角测试仪(Drop Meter A-100P，宁波市海曙迈时检测科技有限公司)测试膜表面接触角；采用纳米压痕仪(Nano-Test Vantage，Micro Materials，英国)测定膜的界面力学强度；采用电导率仪(DDS-307A，上海雷磁仪器厂)测定盐溶液中离子的电导率。

### 1.5 膜性能测试

采用图2所示实验室自制的管式膜错流过滤装置，在温度20℃、压力0.5 MPa、膜面流速1.3 m/s下测定GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的纯水渗透系数及对1 mmol/L $Na_2SO_4$、NaCl、$MgSO_4$和$MgCl_2$四种盐溶液的截留性能。将GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜在纯水中分别浸泡170、340、510和680 h后，测定其在对应浸泡时间下的纯水渗透系数及对上述四种盐溶液的截留率，以此来表征膜的稳定性。

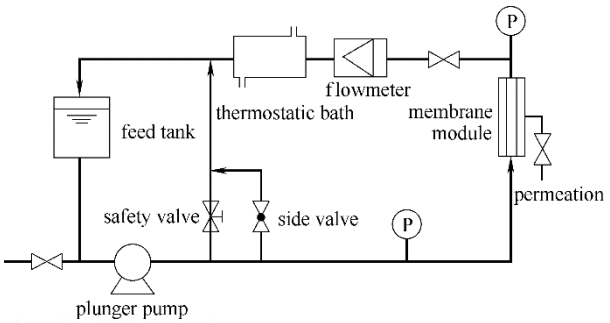



图2 管式膜错流过滤装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of cross-flow filtration apparatus for tubular membranes

复合膜的纯水渗透系数$J$和对无机盐的截留率$R$分别按照式(1)和式(2)进行计算：

$$J = \frac{V}{At\Delta P} \tag{1}$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \tag{2}$$

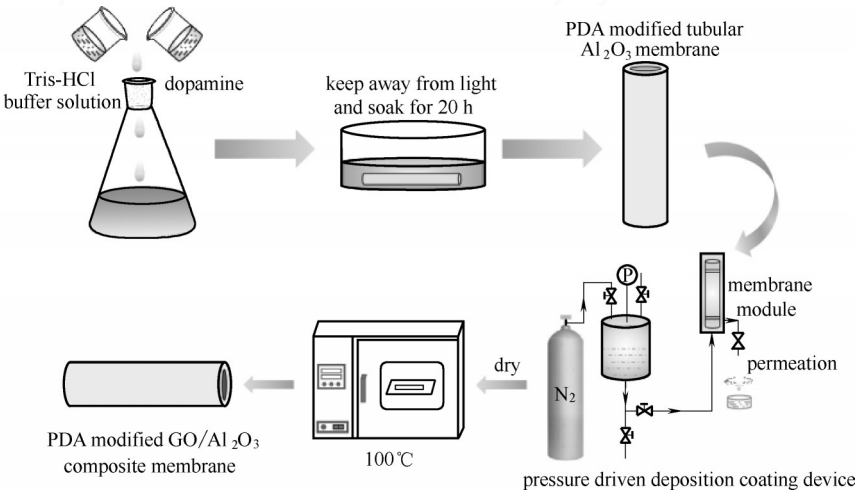



图1 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of fabrication process of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes

超星·期刊



式中，$J$为膜的纯水渗透系数，L/(m²·h·bar)(1 bar=0.1 MPa)；$V$为渗透液体积，L；$A$为膜的有效面积，m²；$t$为时间，h；$\Delta P$为操作压力，bar；$R$为盐截留率，%；$C_f$、$C_p$分别为原料液和渗透液中的盐浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PDA改性$Al_2O_3$膜的性能

采用SEM观察了$Al_2O_3$膜与PDA-$Al_2O_3$膜的表面微观形貌，结果如图3所示。由膜表面的光学照片可以看出：PDA改性后的膜表面颜色发生明显改变，由白色变成灰色；由二者的表面SEM图可知，膜层表面均含有均匀分布的氧化铝颗粒，且PDA-$Al_2O_3$膜表面明显覆盖一层物质，但断面图中未观察到明显变化。对PDA改性$Al_2O_3$膜前后的纯水通量进行了测试，由图4可知：随操作压力的增加，膜管的纯水通量呈线性增大。改性后膜管的纯水渗透系数(100.6 L/(m²·h·bar))比改性前降低了5.5%，且两种膜对四种盐溶液的截留率均低于电导率仪的检测下限。结合改性前后的SEM图和纯水通量结果，说明多巴胺经自聚合反应后成功接枝在$Al_2O_3$膜表面[27]。

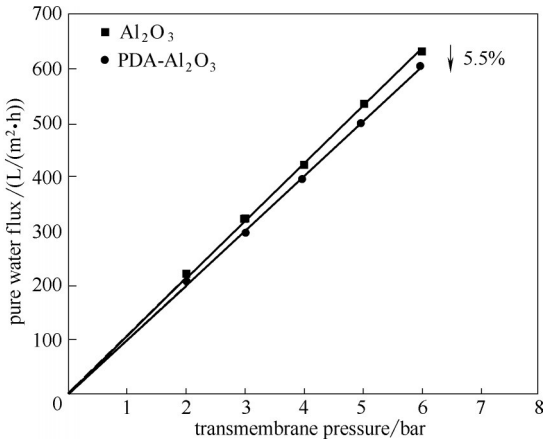
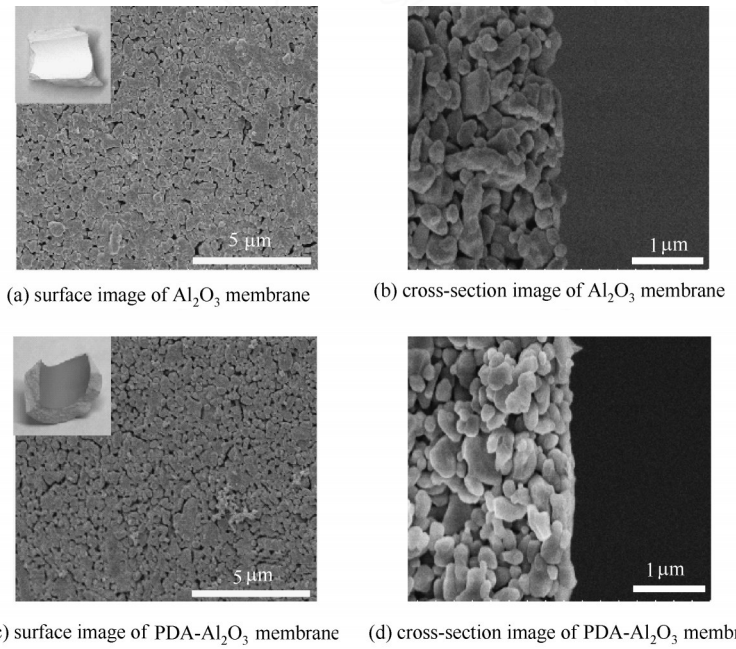



图4 $Al_2O_3$膜与PDA-$Al_2O_3$膜的纯水通量

Fig.4 Pure water flux of $Al_2O_3$ membrane and PDA-$Al_2O_3$ membrane

### 2.2 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的性能

2.2.1 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的表征 利用SEM和水接触角分析了不同负载量时GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的微观结构，如图5所示。通过四种不同GO负载量的膜表面光学照片可以看出，GO膜均呈现有金属光泽的棕褐色，且膜表面颜色随负载量增加逐渐加深。同时，结合图中SEM表面图表明，四种不同负载量下的GO纳米片均在$Al_2O_3$基底表面沉积形成了完整无缺陷的致密分离层[28]。从断面SEM形貌图上可以清晰看到GO薄膜分离层紧密结合在PDA改性的$Al_2O_3$基底上，GO膜厚较均匀，显示出良好的层叠结构。同时，随着GO负载量的增加，GO膜的厚度不断增加。四种GO负载量下GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的厚度依次为50、70、85和100 nm，这意味着通过控




(a) surface image of $Al_2O_3$ membrane (b) cross-section image of $Al_2O_3$ membrane

(c) surface image of PDA-$Al_2O_3$ membrane (d) cross-section image of PDA-$Al_2O_3$ membrane

图3 $Al_2O_3$膜与PDA-$Al_2O_3$膜的SEM图(图(a)、(c)中内插图为相应膜表面的光学照片)

Fig.3 SEM images of $Al_2O_3$ membrane and PDA-$Al_2O_3$ membrane(The insets of (a) and (c) is the optical images of the corresponding membrane surface)

超星·期刊



制GO负载量可以实现对GO膜层厚度的微观调控[29]。通过水接触角照片可以看出，随着负载量的不断增加，膜层表面水接触角从48.5°增大到82.9°。这可能是因为随着GO负载量的增大，膜层厚度不断增大，导致所形成的GO膜层更致密，膜孔径大大减小，水渗透速率降低，导致其亲水性能下降[30-31]，但复合膜仍具有较好的亲水性。

2.2.2 $GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的错流过滤过程稳定性 采用实验室自制的管式膜错流过滤装置对四种GO负载量的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的纯水渗透系数进行了长时间测试，结果如图6所示。由图中可知，随着错流过滤时间的延长，膜的纯水渗透率均呈现快速下降的趋势，150 min后基本稳定，分别从初始的4.2、1.4、1.8和0.9 L/(m²·h·bar)降至1.2、0.6、0.5和0.4 L/(m²·h·bar)。由于负载量为65 mg/m²的GO膜层最薄，故其初始通量和稳态通量较高。根据文献[32]报道，渗透过程初期的高渗透率可能是由于GO片层间疏松的微观结构造成的，氧化石墨烯薄片的不完全堆积为水通过薄膜创造了超大的运输通道。然而随着错流时间的延长，GO片层间松散的微观结构在压力作用下被不断压实，额外的水输送通道随之减少，导致渗透率降低；且加上氧化石墨烯薄片高展比的原因，导致水在氧化石墨烯膜中的传输路径较长，故最终呈现出较低的稳态水透过率。同时可以发现，随着GO负载量的增加，复合膜的稳态渗透率并不是呈线性降低，当GO负载量增加到90 mg/m²后，复合膜的稳态渗透率的降低幅度越来越小。这可能是由于水分子在GO膜中二维层间通道上近乎无摩擦的超快流动造成的[29,33]，所以当GO负载量增加到一定值时，可以忽略GO层厚度对水通量的影响。此外，当GO负载达到一定量时，GO片层上的缺陷会被上层的GO纳米薄片覆盖，从而导致片层缺陷中快速水输运通道的消失[29]。

2.2.3 $GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的分离性能 为了评价$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的分离性能，测试了$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜对四种单组分盐溶液的渗透系数和截留率，结果如图7所示。由图中可知：同一GO负载量下$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的纯水渗透系数略大于在盐溶液中的渗透系数，这可能是由于跨膜渗透压差较大和盐溶液的黏度较高造成的[34]。但其对四种盐

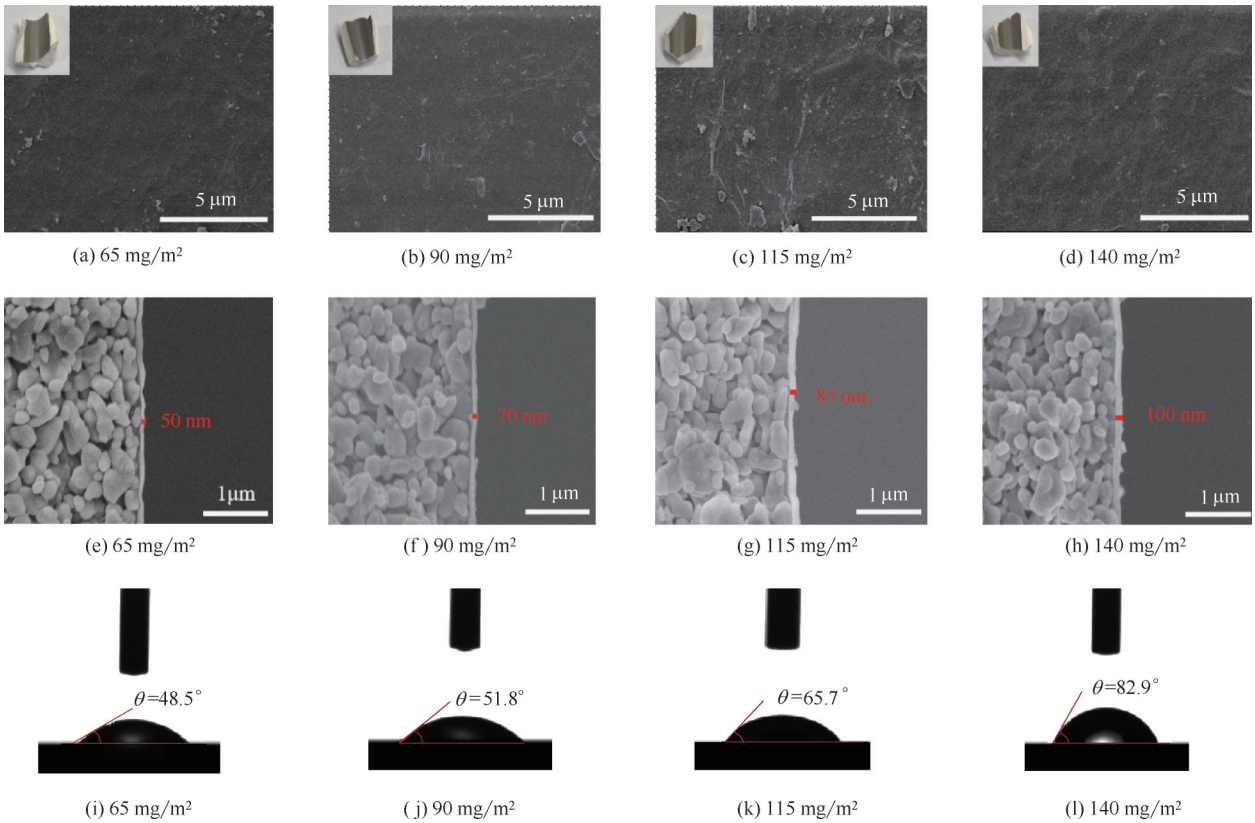



图5 不同GO负载量下$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的SEM照片[表面(a)~(d),断面(c)~(h)与水接触角(i)~(l)]

Fig.5 SEM images[surface(a)—(d),cross-section(c)—(h) and water contact angles(i)—(l)] of $GO/Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes with different GO loading amounts

超星·期刊



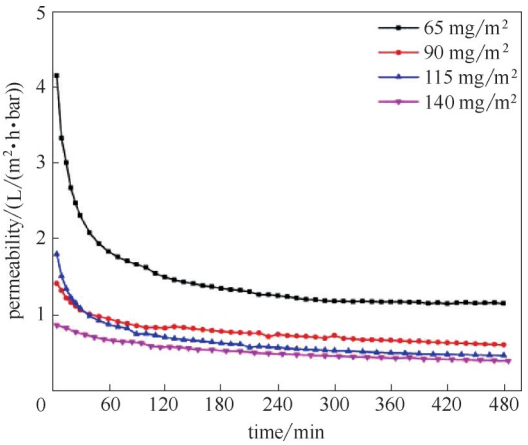



图6 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的纯水渗透系数

Fig.6 Pure water permeability of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes

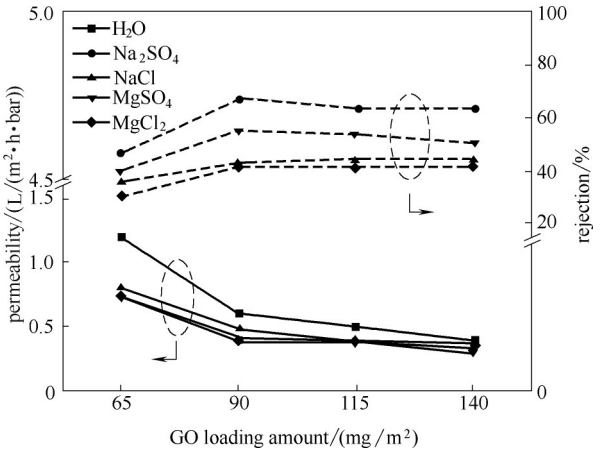



图7 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对四种单组分盐溶液的截留性能

Fig.7 Rejection of GO/$Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes towards four salt solutions

溶液的截留性能在GO负载量增加到90 mg/m²之后变化不大，与图6中四种膜的纯水渗透系数变化规律相一致。这也是由于水分子在GO膜中二维层间通道上近乎无摩擦的超快流动，加上一定负载量下的GO内部缺陷孔会被覆盖所共同导致的。同时还可以发现，不同GO负载量下的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对四种盐溶液的截留率满足：$R(Na_2SO_4) > R(MgSO_4) > R(NaCl) > R(MgCl_2)$。根据Donnan排斥理论和空间位阻效应可以解释盐离子的排斥机制[35-36]。荷负电的GO膜更倾向于排斥膜上带负电荷的阴离子，同时吸引带正电荷的阳离子，以保持进料溶液的电中性。Donnan排斥理论可以式(3)表示：

$$R = 1 - \frac{C_B^m}{C_B} = 1 - \left(\frac{|Z_B| C_B}{|Z_B| C_B^m + C_X^m}\right)^{|Z_B|/|Z_A|} \tag{3}$$

其中，$R$为盐截留率；$Z_B$、$Z_A$分别为同离子和反离子的电荷价态；$C_B$、$C_B^m$分别为溶液相和膜相中同离子的浓度；$C_X^m$为膜面所带电荷浓度。由该方程可以计算出GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对四种盐的截留顺序为$R(Na_2SO_4) > R(NaCl) \approx R(MgSO_4) > R(MgCl_2)$，与本文实验结果基本一致，说明GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的盐截留过程符合Donnan排斥理论。而对于同价态的阳离子和阴离子，GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对$MgSO_4$的截留率高于NaCl，主要是由于$Mg^{2+}$(0.43 nm)和$SO_4^{2-}$(0.38 nm)的水化半径之和大于$Na^+$(0.36 nm)和$Cl^-$(0.33 nm)的水化半径之和[4]，这也反映了空间位阻效应的影响。

相较于$Al_2O_3$膜和PDA-$Al_2O_3$膜对四种盐溶液的截留率均低于电导率仪的检测下限，GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜(GO负载量为90 mg/m²)对$Na_2SO_4$、NaCl、$MgSO_4$和$MgCl_2$的截留率分别为67.6%、43.2%、55.4%和41.5%，说明通过简单的压力驱动沉积法所制备出的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜能实现对一二价盐的截留。

2.2.4 GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的稳定性 由于GO膜在水溶液中的稳定性是其应用的前提条件，因此测试了GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对盐溶液的分离性能随浸泡时间延长的变化，以考察其在水中的稳定性，如图8所示。由图中可知：随浸泡时间的延长，GO负载量分别为65、90、115和140 mg/m²四种GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜的渗透系数呈微弱下降的趋势，在水中浸泡680 h后分别为0.6、0.3、0.3和0.2 L/(m²·h·bar)。但随着时间的延长，不同GO负载量下的复合膜对四种盐溶液的截留率均呈现上升的趋势。在水中浸泡680 h后，膜对$Na_2SO_4$的截留率分别为61.0%、79.7%、86.0%和91.0%，且GO负载量越大，其上升幅度越显著。这可能是由于GO膜对盐溶液的多次测试，残余的盐离子在GO片层间产生了交联作用[37]，膜层变得致密。膜层越厚，其内部缺陷越少，致密化程度越高，盐离子所产生的交联作用就越明显。同时，在稳定性测试过程中，不同GO负载量的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜对四种盐溶液的截留率依旧满足：$R(Na_2SO_4) > R(MgSO_4) > R(NaCl) > R(MgCl_2)$。表1是本文制备的GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜性能及稳定性与文献的对比。由表1可看出，文献中的GO复合膜构型多为片式和终端过滤模式，且膜的稳定性研究时间较短。而本文制备的管式GO/$Al_2O_3$复合纳滤膜具有较高的单组分盐溶液截留性能，且膜的长期稳定

超星·期刊



性能好。

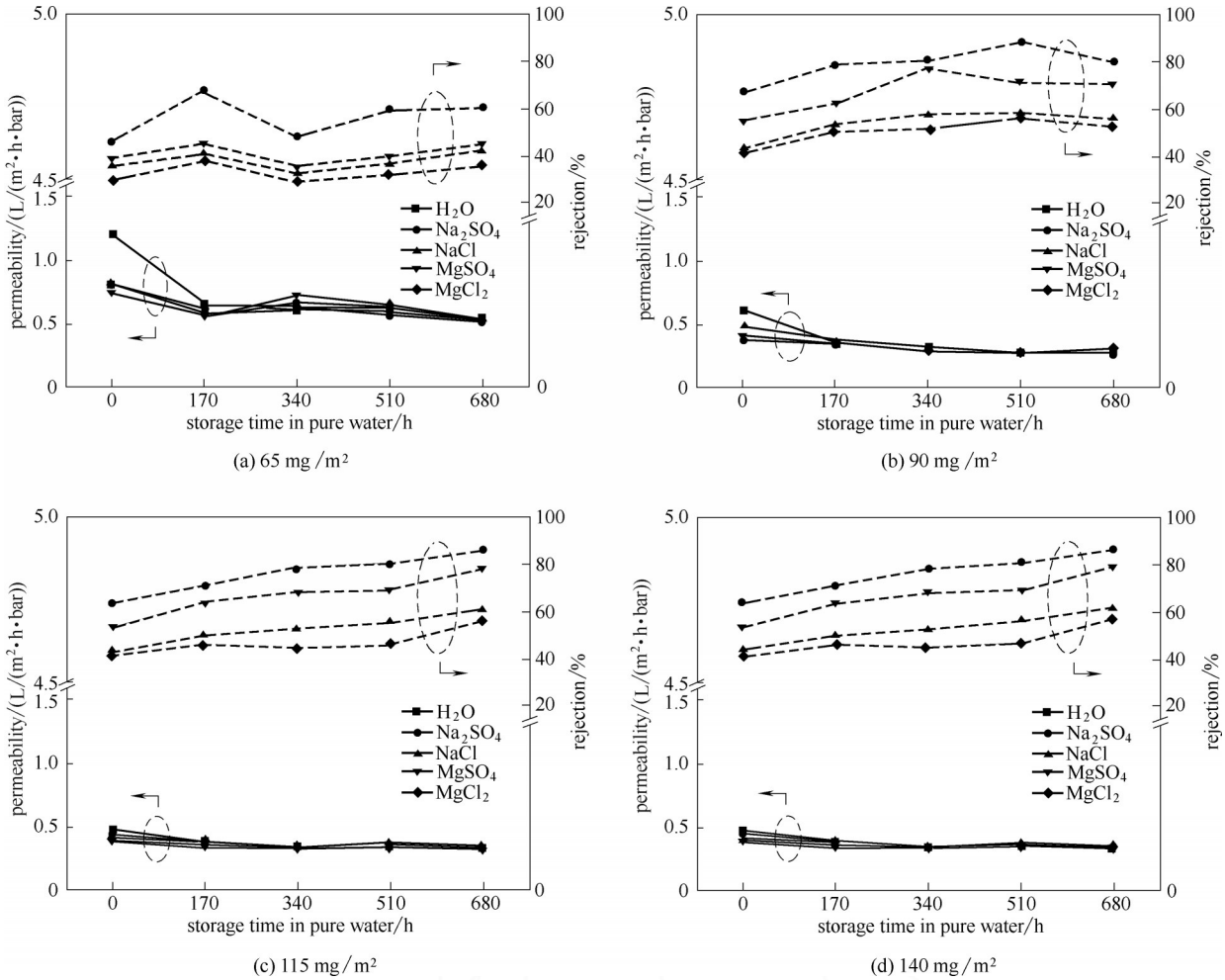



图8 $GO/Al_2O_3$复合纳滤膜对盐溶液的截留性能随浸泡时间延长的变化

Fig.8 Variation of rejection of $GO/Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes (immersed in deionized water for different time) towards salt solutions

**表1 $GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的性能及稳定性对比**

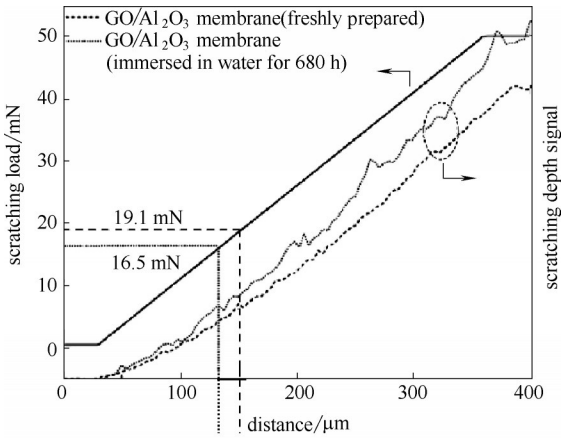
**Table 1 Comparison of properties including stability of $GO/Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes**

| 膜 | 分离体系 | 性能 | 稳定时间 |
|---|---|---|---|
| $GO/Al_2O_3$ (片式)[19] | 水溶液中去除苯酚(盲端过滤) | 对1 mmol/L苯酚水溶液的渗透率为1.153 L/(m²·h·bar),截留率为67.8% | 16 h |
| $SG@GO/Al_2O_3$ (管式)[1] | 脱除水中的染料分子(EBT)(错流过滤) | 对0.2 mmol/L EBT的渗透率为33 L/(m²·h·bar),截留率为98% | 48 h |
| $GO/PDA-Al_2O_3$ (片式)[18] | 海水渗透汽化 | 75℃下对含盐量3.5%(质量)的海水的渗透率为32.1 kg/(m²·h),脱盐率为99.7% | 336 h |
| $GO/Al_2O_3$ (管式)(本文) | 单组分盐溶液截留(错流过滤) | 对1 mmol/L $Na_2SO_4$的渗透率为0.2 L/(m²·h·bar),截留率为91.0% | 680 h |

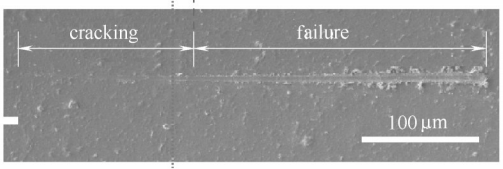
采用纳米划痕试验测定GO膜与陶瓷载体之间的界面黏附力,GO膜样品垂直于划痕探针移动,通过界面剪切应力累积所引起的分层来确定界面的黏附强度[38]。图9是GO负载量为90 mg/m²下的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜在水中浸泡680 h前后的纳米划痕表征对比结果。图9(a)中的特征临界载荷可用于评价界面黏接强度[12],与图9(b)、(c)中膜面的划痕SEM图相吻合。由图可知,新制备的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜与经水中浸泡680 h后的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的临界载荷分别为19.1 mN和16.5 mN,仅下降了

超星·期刊

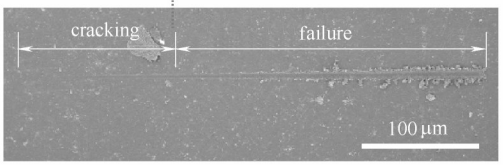





(a) scratching load-distance and scratching depth signal curves for $GO/Al_2O_3$ membranes




(b) SEM image of scratch morphologies for $GO/Al_2O_3$ membrane(freshly prepared)




(c) SEM image of scratch morphologies for $GO/Al_2O_3$ membrane (immersed in water for 680 h)

图9 $GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的纳米划痕图

Fig.9 Nano-scratch of $GO/Al_2O_3$ composite nanofiltration membranes

13.6%，表明本文所制备的GO膜长期浸泡在水中后，膜与陶瓷载体之间仍具有较强的界面黏附力，也验证了图8中的数据，说明复合膜的稳定性较好。

## 3 结 论

本文通过压力驱动沉积法，在经多巴胺改性的管式$Al_2O_3$超滤膜上成功制备出$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜，研究了其对单组分盐溶液的截留性能，并对复合膜在水溶液中的稳定性进行了研究，得到如下结论。

（1）通过改变GO负载量可实现对GO膜厚的调控，且制备出的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜能在水溶液中长期稳定。

（2）随错流时间的延长，不同GO负载量的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的纯水渗透系数均呈现先降低后稳定的趋势，且随着GO负载量的增加，$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜的稳态纯水渗透系数逐渐降低，当负载量增加到90 mg/m$^2$后，$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜对一二价盐的渗透系数与截留率均变化不大。

（3）随着纯水中存放时间的延长，不同GO负载量的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜对一二价盐的截留率均呈现上升的趋势，GO负载量为140 mg/m$^2$的$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜在水中浸泡680 h后对1 mmol/L $Na_2SO_4$的截留率可达到91.0%。$GO/Al_2O_3$复合纳滤膜对四种盐溶液的截留率大小满足：$R(Na_2SO_4)>R(MgSO_4)>R(NaCl)>R(MgCl_2)$，实现了对一二价盐的有效截留。

## 参考文献

[1] Shen H, Wang N, Ma K, et al. Tuning inter-layer spacing of graphene oxide laminates with solvent green to enhance its nanofiltration performance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, **527**: 43-50.

[2] 高克, 许中煌, 洪昱斌, 等. 氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜的层层自组装制备及其性能[J]. 化工学报, 2017, **68**(5): 2177-2185.
Gao k, Xu Z H, Hong Y B, et al. Layer-by-layer self-assembly preparation and performance of GO-ceramics composite nanofiltration membrane[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(5): 2177-2185.

[3] 高以选, 叶凌碧. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 193-195.
Gao Y X, Ye L B. Fundamentals of Membrane Separation Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 193-195.

[4] Chen L, Moon J H, Ma X, et al. High performance graphene oxide nanofiltration membrane prepared by electrospraying for wastewater purification[J]. Carbon, 2018, **130**: 487-494.

[5] 王晨颖, 汪菊, 漆虹. 多巴胺接枝的$GO-Al_2O_3$膜对$Na^+/Mg^{2+}$的分离性能[J]. 膜科学与技术, 2018, **38**(5): 60-66+88.
Wang C Y, Wang J, Qi H. Separation of $Na^+/Mg^{2+}$ with dopamine grafted $GO-Al_2O_3$ membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2018, **38**(5): 60-66+88.

[6] 徐颜军, 徐泽海, 孟琴, 等. 新型还原氧化石墨烯/氮化碳复合纳滤膜制备及其性能[J]. 化工学报, 2019, **70**(9): 3565-3572.
Xu Y J, Xu Z H, Meng Q, et al. Preparation and performance of novel rGO/uCN composite nanofiltration membrane[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(9): 3565-3572.

[7] Zhang Y, Zhang S, Chung T-S. Nanometric graphene oxide framework membranes with enhanced heavy metal removal *via* nanofiltration[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(16): 10235-10242.

[8] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. Science, 2014, **343**(6172): 752-754.

[9] Liu G, Jin W, Xu N. Graphene-based membranes[J]. Chemical Society Reviews, 2015, **44**(15): 5016-5030.

[10] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. Advanced Functional Materials, 2013, **23**(29): 3693-3700.

[11] Huang K, Liu G, Lou Y, et al. A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2014, **53**(27): 6929-6932.

超星·期刊



[12] 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.

[13] Aba N F D, Chong J Y, Wang B, et al. Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers-microstructural stability and nanofiltration performance[J]. Journal of Membrane Science, 2015, **484**: 87-94.

[14] Li G, Shi L, Zeng G, et al. Efficient dehydration of the organic solvents through graphene oxid(GO)/ceramic composite membranes[J]. RSC Adv., 2014, **4**(94): 52012-52015.

[15] Zhang M, Mao Y, Liu G, et al. Molecular bridges stabilize graphene oxide membranes in water[J]. Angewandte Chemie, 2020, **59**(4): 1689-1695.

[16] 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[J]. Journal of Membrane Science, 2015, **477**: 93-100.

[17] 王彩红, 孙婧, 季书馨, 等. 聚乙烯亚胺/多巴胺改性氧化硅固定碳酸酐酶[J]. 化工学报, 2019, **70**(5): 233-239.
Wang C H, Sun J, Ji S X, et al. Immobilization of carbonic anhydrase on polyethylenimine/dopamine co-deposited $SiO_2$[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(5): 233-239.

[18] Xu K, Feng B, Zhou C, et al. Synthesis of highly stable graphene oxide membranes on polydopamine functionalized supports for seawater desalination[J]. Chemical Engineering Science, 2016, **146**: 159-165.

[19] Hu X, Yu Y, Ren S, et al. Highly efficient removal of phenol from aqueous solutions using graphene oxide/$Al_2O_3$ composite membrane[J]. Journal of Porous Materials, 2017, **25**(3): 719-726.

[20] Hu R, Zhao G, He Y, et al. The application feasibility of graphene oxide membranes for pressure-driven desalination in a dead-end flow system[J]. Desalination, 2020, 477. DOI: 10.1016/j.desal.2019.114271.

[21] Tsuru T, Hironaka D, Yoshioka T, et al. Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux[J]. Separation & Purification Technology, 2001, **25**(1/2/3): 307-314.

[22] Gestel T V, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, et al. Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic $TiO_2$ membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2002, **209**(2): 379-389.

[23] Voigt I, Richter H, Weyd M, et al. Treatment of oily and salty mining water by ceramic nanofiltration membranes[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2019, **91**(10): 1454-1459.

[24] Zhe Y, Huang X, Wang J, et al. Novel polyethyleneimine/TMC-based nanofiltration membrane prepared on a polydopamine coated substrate[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2018, **12**(2): 273-282.

[25] Pei S Z, Widjojo N, Chung T S, et al. Positively charged nanofiltration(NF) membranes *via* UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone(sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater[J]. Journal of Membrane Science, 2012, **417**: 52-60.

[26] Ren X, Zhao C, Du S, et al. Fabrication of asymmetric poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium (VI) removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, (9): 35-41.

[27] 孙位仕. 基于多巴胺改性的亲/疏水复合膜及其膜蒸馏性能[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
Sun W S. Hydrophilic/hydrophobic composite membranes based on the dopamine modification and its membrane distillation performance[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2018.

[28] Wang Q, Zhao G, Li C, et al. Orderly stacked ultrathin graphene oxide membranes on a macroporous tubular ceramic substrate[J]. Journal of Membrane Science, 2019, **586**: 177-184.

[29] Meng N, Zhao W, Shamsaei E, et al. A low-pressure GO nanofiltration membrane crosslinked *via* ethylenediamine[J]. Journal of Membrane Science, 2018, **548**: 363-371.

[30] 马金霞. 中空纤维陶瓷-氧化石墨烯复合膜的制备及其去除水中布洛芬的性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
Ma J X. Fabrication and performance of hollow fiber ceramic-graphene-oxide composite membrane for removal of ibuprofen from water[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.

[31] 祝振鑫. 膜材料的亲水性、膜表面对水的湿润性和水接触角的关系[J]. 膜科学与技术, 2014, **34**(2): 1-4.
Zhu Z X. Hydrophilicity, wettability and contact angle[J]. Membrane Science and Technology, 2014, **34**(2): 1-4.

[32] Chong J Y, Wang B, Li K. Water transport through graphene oxide membranes: the roles of driving forces[J]. Chem. Commun(Camb), 2018, **54**(20): 2554-2557.

[33] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environ. Sci. Technol., 2013, **47**(8): 3715-3723.

[34] Zhang M, Sun J, Mao Y, et al. Effect of substrate on formation and nanofiltration performance of graphene oxide membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, **574**: 196-204.

[35] Fornasiero F, Park H G, Holt J K, et al. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores[J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008, **105**(45): 17250-17255.

[36] Peeters J M M, Boom J P, Mulder M H V, et al. Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions[J]. Journal of Membrane Science, 1998, **145**(2): 199-209.

[37] Yeh C N, Raidongia K, Shao J, et al. On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water[J]. Nature Chemistry, 2014, **7**(2): 166-170.

[38] 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.