

## 干燥温度对氧化石墨烯-乙二胺/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合纳滤膜性能的影响

费 莹, 丁春晓, 漆 虹

(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, 南京 210009)

**摘 要:** 在经过多巴胺(PDA)预处理的氧化铝陶瓷膜上制备出乙二胺(EDA)交联的氧化石墨烯(GO)复合纳滤膜(GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜), 解决了界面和层间稳定性问题。并提出一种可简单调控 GO 层间距的方法, 即通过改变膜管的干燥温度改变 GO 纳米片上羟基的数量, 达到调控 GO 层间距的目的, 从而在保证较高盐截留性能的前提下提升 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的纯水渗透性能。结果表明, 干燥温度为 40 °C 制备的 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜, 其分离层厚度约 50~120 nm, 纯水渗透率达 34 L/( $\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa}$ ), 对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率达 87.8%。膜在纯水中浸泡 680 h 后其性能基本保持稳定。

**关键词:** 氧化石墨烯; 氧化铝陶瓷膜; 多巴胺; 乙二胺; 复合纳滤膜; 干燥温度; 羟基; 层间距

中图分类号: TQ 028.8 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0263-07

网络出版时间: 2021-11-26



## Effect of Drying Temperature on Performance of Graphene Oxide-Ethylenediamine/Alumina Composite Nanofiltration Membranes

FEI Ying, DING Chunxiao, QI Hong

(Membrane Science and Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) composite nanofiltration membranes (GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane) cross-linked by ethylenediamine (EDA) were fabricated on dopamine (PDA) modified alumina ceramic membranes. The covalent bonds enhance the interlayer and interface stability of the as-prepared membranes. A method that can simply adjust the layer spacing of GO composite membranes was proposed. The number of hydroxyl groups inside the GO composite membranes can be changed through varying the drying temperature, thus affecting the pure water permeation and salt rejection of the GO composite membranes. The results show that the thickness of the GO composite membranes fabricated at the drying temperature of 40 °C is 50~120 nm. The pure water permeance and the rejection towards  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution are 34 L/( $\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa}$ ) and 87.8%, respectively. The GO composite membranes still remain an excellent stability and a high rejection rate after being immersed in pure water for 680 h.

**Keywords:** graphene oxide; alumina ceramic membranes; dopamine; ethylenediamine; composite nanofiltration membranes; drying temperature; hydroxyl; layer spacing

近年来, 随着人口的快速增长, 洁净水的需求日益增加, 这将是一个严峻的挑战。为解决水资源危机, 低成本和高效的纳滤技术是较具前景的解决方案。纳滤作为一种压力驱动的过程, 被广泛用于不同价态的盐、染料、重金属离子及小分子有机物的分离<sup>[1-3]</sup>。纳滤膜是膜领域的研究热点之一, 包括有机纳滤膜和

无机纳滤膜, 其中, 有机纳滤膜已有商品化的产品, 如 DK 膜和 DL 膜等<sup>[4]</sup>, 技术比较成熟。而对于陶瓷纳滤膜来说, 其制备往往需要层层过渡的方法, 难度较大且成本较高<sup>[5]</sup>。目前, 商品化的陶瓷纳滤膜较少, 但因其具有较好的耐热性、耐化学腐蚀、机械强度高优势<sup>[3, 6]</sup>, 而具有广阔的应用前景。

收稿日期: 2021-04-20。 修订日期: 2021-06-15。

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

第一作者: 费 莹(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 漆 虹(1974—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-04-20. Revised date: 2021-06-15.

First author: FEI Ying(1995-), female, Master candidate.

E-mail: 1570204526@qq.com

Correspondent author: QI Hong(1974-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 2170@njtech.edu.cn

氧化石墨烯(GO)因其具有独特的层间传质通道以及高效的分离特性,为陶瓷纳滤膜的制备提供了一种新的路径<sup>[7-8]</sup>。目前,GO复合膜在分离尺寸较大的有机分子(例如染料)方面取得了一些突破<sup>[9]</sup>,如:过程具有较高的渗透率,截留率和稳定性。但在小分子物质分离中,当GO复合膜具有较高的分离选择性时,其渗透性能往往较低<sup>[10]</sup>。如:Yuan等<sup>[11]</sup>制备的TU(硫脲)分子交联的GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合纳滤膜,其对NaCl的截留率高达95.6%,但是其纯水渗透率仅为15 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)。GO表面的含氧官能团环氧基(C—O—C)和羟基(—OH)对GO纳米片在水中的分散、层间通道大小以及水的输送速率影响较大<sup>[12-13]</sup>。例如:具有较强亲水性的羟基可以促进水分子在GO复合膜中的运输<sup>[14]</sup>。而环氧基的存在及其数量则会增加水分子在通道中的传质阻力,从而降低GO膜的渗透率<sup>[15]</sup>。Dai等<sup>[16]</sup>发现,对GO膜进行选择性还原,即在保留羟基的情况下还原环氧基,GO复合膜的纯水渗透系数从927 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)提高至2 671 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),表明通过减少GO膜中环氧基团的数量会显著提高膜的渗透通量。也有研究者采用热还原法<sup>[17-19]</sup>和化学还原法<sup>[12-13, 20]</sup>,在100~300 °C对GO纳米片进行还原处理,以适当减少GO纳米片中含氧官能团的数量。但是这些常规的还原方法较难控制,过程中会同时还原GO表面的环氧基和羟基。研究结果表明,经过上述过程处理的GO复合膜具有疏水性(即膜的水渗透性能会降低)<sup>[14]</sup>。因此,通过调控GO膜上的含氧官能团或羟基的数量,可以调整GO复合膜微结构中的层间通道,从而达到提高GO复合膜渗透性能的目的。

在GO复合膜的制备过程中,其干燥温度通常在40~100 °C之间。如:Han等<sup>[21]</sup>在干燥温度为40 °C制备了碳纳米管插层的GO复合膜,其纯水渗透率高达113 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa);Qian等<sup>[22]</sup>在干燥温度为70 °C制备的GO-多巴胺/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合膜在渗透汽化中具有较高的纯水通量;而汪菊等<sup>[23]</sup>在100 °C干燥条件下制备的GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的纯水渗透系数仅有6 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)。此外,张永志<sup>[24]</sup>在采用界面自组装方法制备GO复合膜的过程中发现:随着GO溶液的干燥温度从60 °C增加至80 °C,虽然所制备的GO复合膜中的环氧基团数量减少,但其纯水渗透率反而降低,这与文献<sup>[15, 21-23]</sup>报道结果不一致。因此,系统研究干燥温度对于GO复合膜微结构中的环氧基和羟基数量的影响,进而揭示其对GO复合膜渗透性能、分离选择性和稳定性的影响,具有重

要意义。

在课题组前期研究的基础上<sup>[23]</sup>,在多巴胺改性后的平均孔径为200 nm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜上制备乙二醇(EDA)交联的GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,通过调控干燥温度改变GO复合膜中羟基的数量,详细研究了干燥温度对GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜渗透性能、分离选择性和稳定性的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜(平均孔径200 nm,南京翎翌陶瓷纳滤膜有限公司),GO分散液(1 mg/mL,南京先丰纳米材料科技有限公司),盐酸多巴胺(98%,质量分数,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),三(羟甲基)氨基甲烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙二醇(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),浓HCl(65%,质量分数,上海凌峰化学试剂有限公司)。

### 1.2 EDA交联的GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的制备

先采用文献<sup>[23]</sup>中的方法制备多巴胺(PDA)改性的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜,在其上制备乙二醇(EDA)交联的GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜。具体方法为:首先量取200  $\mu$ L浓度为1 mg/mL的GO分散液,加入去离子水稀释至200 mL,将此分散液在35 kHz超声分散5 min,得到GO分散液。在此GO分散液中加入13.5  $\mu$ L EDA后,置于80 °C水浴中搅拌混合1 h,得到GO-EDA涂膜液。待涂膜液冷却后,采用压力驱动涂膜装置,在N<sub>2</sub>加压条件下将其负载到PDA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的内表面。最后分别在40、60、80 °C和100 °C干燥12 h,得到GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,分别标记为样品GO-40、样品GO-60、样品GO-80和样品GO-100。

### 1.3 表征

采用X射线衍射分析仪(XRD,MiniFlex600型,日本RIGAKU公司,扫描速率为5(°)/min,扫描范围5°~80°)测定GO粉体的层间距。采用Fourier变换红外光谱仪(FTIR,Thermo Nicolet8700型,美国,KBr压片法,扫描范围500~4 000 cm<sup>-1</sup>)测定GO粉体中的官能团。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800型,日本Hitachi公司,加速电压为3.0 kV)观察GO膜的微观形貌。采用接触角测试仪(Drop Meter A-100P型,宁波市海曙迈时检测科技有限公司)测试GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜表面接触角。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。采用文献<sup>[23]</sup>中的方法测试制备的GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的渗透性能及对4种盐溶液

的截留性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干燥温度对 GO 粉体性能的影响

图 1 是干燥前和分别经 40、60、80、100 °C 干燥后的 GO 粉体的性能测试结果。由图 1a 的光学照片可见, 随着干燥温度升高, 粉体的颜色逐渐变深(从浅棕色到棕褐色, 到 100 °C 时呈现黑色)。根据图 1b 的 XRD 谱可见, 随着干燥温度的升高, GO 粉体特征峰对应的  $2\theta$  角逐渐向大角度方向移动。根据 Bragg 方程计算, GO 层间距从 0.925 nm 减小到 0.863 nm,

且其特征峰逐渐宽化。这可能是由于随着干燥温度的升高, GO 被部分还原所致<sup>[21]</sup>。同时, 从图 1c 中 GO 粉体的 FTIR 谱可见, 不同干燥温度得到的 GO 粉体, 其不同波数对应的特征峰出峰位置基本一致, 在波数 3 205、1 729、1 625  $\text{cm}^{-1}$  和 1 049  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于—OH、C=O、C=C 和 C—O—C 键<sup>[16, 25-26]</sup>。上述结果表明 GO 含有丰富的含氧官能团, 且随着干燥温度的升高, GO 的羟基出峰强度减弱, 即 GO 的羟基数量减少, 而环氧基无明显变化。综上所述, 随着干燥温度从 40 °C 升高至 100 °C, GO 粉体中的羟基数量减少, 从而使 GO 层间距减小。

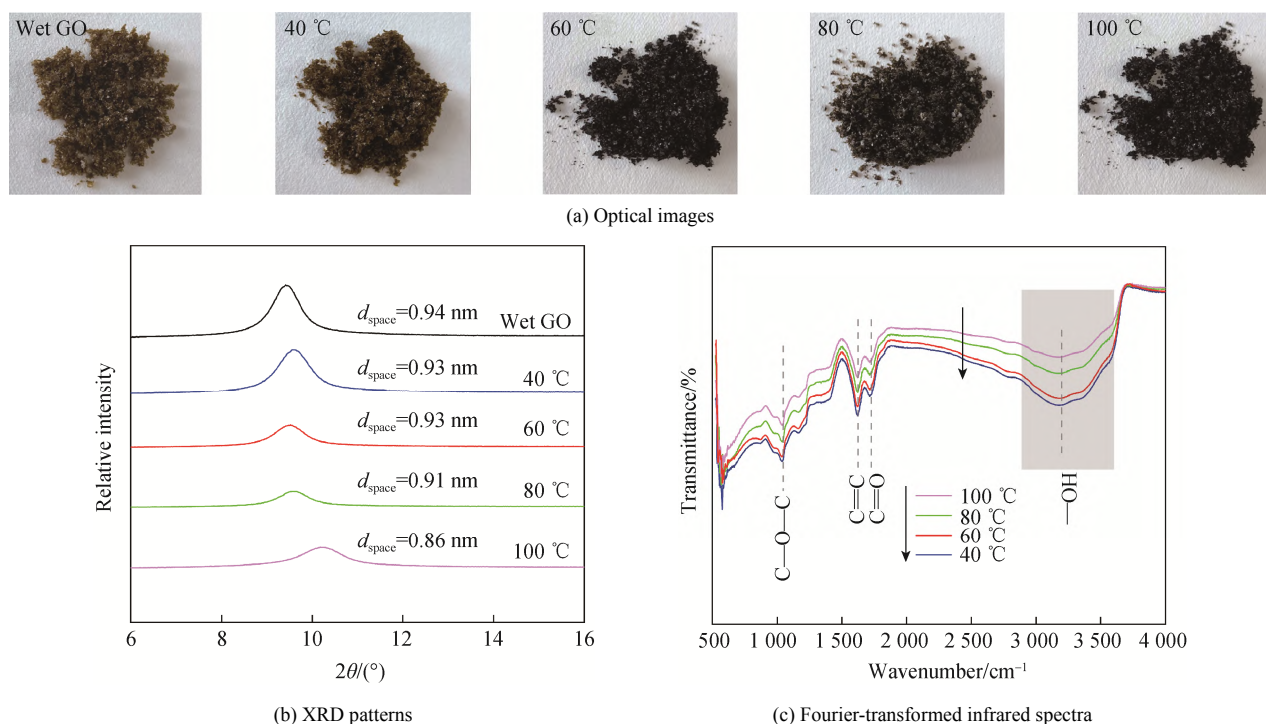


图 1 干燥前和经过不同温度干燥后的氧化石墨烯(GO)粉体的性能  
Fig. 1 Properties of graphene oxide (GO) powder in wet state and after drying at different temperatures

### 2.2 不同干燥温度对 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜性能的影响

图 2 和图 3 为不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的微观结构。从图 2 的 4 种膜的表面光学照片可见, 随着干燥温度的升高, 膜表面颜色逐渐加深, 这与粉体随干燥温度升高时的变化趋势一致, 且膜表面更加光滑、平整(见图 2 的 SEM 照片)。从图 3

的断面 SEM 照片可以观察到复合膜由 GO 层和载体的 2 层结构构成, 且 GO 层与 PDA 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷膜结合较好。经不同干燥温度制备的 GO 分离层的厚度基本相同, 约 50~120 nm。图 4 为不同干燥温度制备的膜的水接触角。由图 4 可见, 随干燥温度从 40 °C 提高到 100 °C, 膜层表面水接触角从 49.7° 增大到 80.4°。

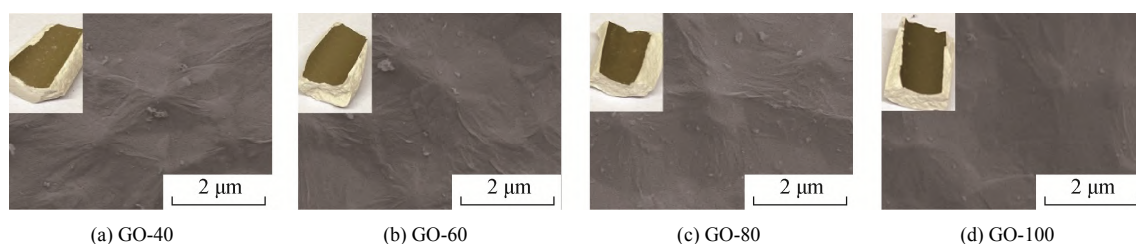


图 2 不同干燥温度制备的 GO-乙二胺(EDA)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的表面光学和 SEM 照片  
Fig. 2 Optical photos and SEM images of GO-ethylendiamine(EDA)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes surfaces dried at different temperatures

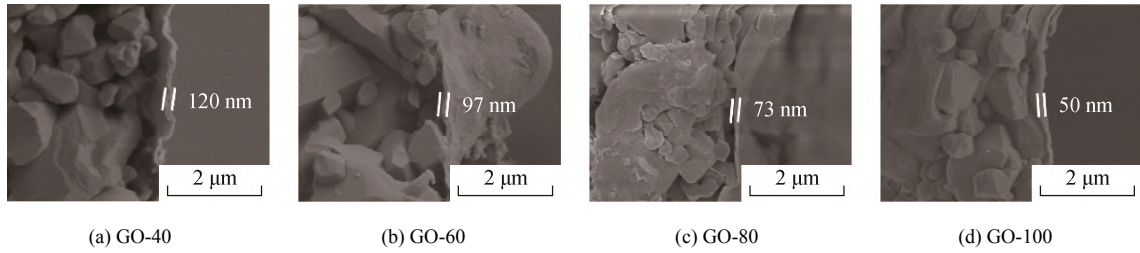


图 3 不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes cross-sections dried at different temperatures

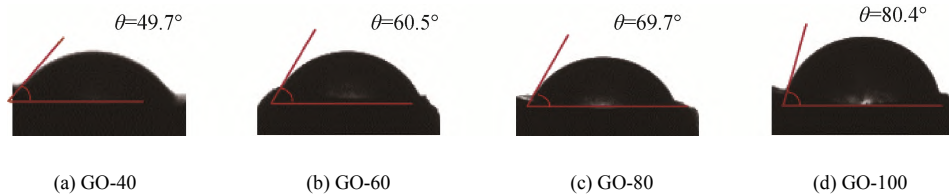


图 4 不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的水接触角

Fig. 4 Water contact angles of GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes dried at different temperatures

图 5 为不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的纯水渗透性能。由图 5 可见，随着过滤时间延长，4 个膜的纯水渗透系数均呈现先降低后稳定的趋势，且在较短时间(从 30 min 至 60 min 不等)就达到稳定的状态。样品 GO-100、样品 GO-80、样品 GO-60 和样品 GO-40 的纯水渗透系数分别稳定在 9、12、20 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)和 34 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)，说明随着干燥温度的降低，GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的纯水渗透率增大。结合图 1 中的 GO 粉体的 XRD 和 FTIR 结果以及复合膜的 SEM 表征分析可知，干燥温度的升高使得 GO 层间的羟基数量减少，从而使层间距减小，最终导致 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的渗透性能降低。表 1 是本工作实验结果与文献中报道的不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜纯水渗透系数的比较。由表 1 可见，随着干燥温度的降低，所制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜纯水渗透性相对越高。这是由于干燥温度越低，GO 的羟基数量越多，使得其层间距越大，从而使得其渗透性能越优，与前文分析的结果一致。本工作所制备的样品 GO-40 的纯水渗透系数比汪菊等<sup>[23]</sup>所制备的 GO 复合膜高，这是干燥温

度较低所致。而样品 GO-40 的纯水渗透系数比 Han 等<sup>[21]</sup>和 Zhang 等<sup>[27]</sup>所制备的 GO 复合膜的低，这是由于 Han 等<sup>[21]</sup>和 Zhang 等<sup>[27]</sup>所制备的 GO 膜面向截留分子量更大的染料的脱除而掺杂了构型更大的交联剂。

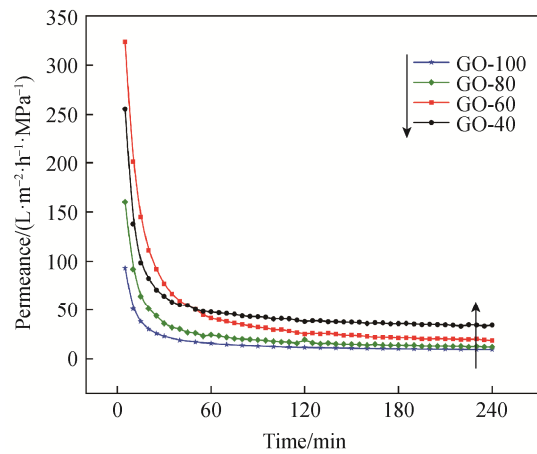


图 5 不同温度干燥制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的纯水渗透率  
Fig. 5 Pure water permeance of GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes dried at different temperatures

表 1 GO 复合纳滤膜的渗透性能对比

Table 1 Comparison of permeance of GO composite nanofiltration membranes

Membrane material	Separation system	Drying temperature/°C	Permeance/ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·MPa <sup>-1</sup> )
GO-MWNTs/PVDF (chip type) <sup>[21]</sup>	Retention of salt solution (10 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) and dye molecules (0.02 mmol/L methyl orange, etc.) from water	40	113
GO-PDA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tubular type) <sup>[27]</sup>	Retention of dye molecules (0.02 mmol/L Rhodamine B) from water	60	36
GO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tubular type) <sup>[23]</sup>	Retention of one component salt solution (1 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	100	6
GO-EDA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tubular type) (This work)	Retention of one component salt solution (1 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	40	34

GO is grapheme oxide; MWNTs is multi-wall nanotubes; PVDF is polyvinylidene fluoride; PDA is dopamine.

图 6 为 4 个干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜对 1 mmol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl、MgSO<sub>4</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 4 种盐溶液的渗透性能和截留性能。在错流过滤装置稳定运行 0.5 h 后测试, 得到 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的稳态通量。如图 5 和图 6 所示, 4 个干燥温度制备的膜管对 4 个单组分盐的渗透率呈现和纯水渗透率一致的规律(随着干燥温度的升高而降低)。同时, 由于 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜表面荷负电, 其主要分离机制由 Donnan 效应和尺寸筛分共同作用<sup>[28]</sup>。所制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜因干燥温度不同导致 GO 层间距的变化, 所以对盐的截留性能不同。样品 GO-100、样品 GO-80、样品 GO-60 和样品 GO-40 对硫酸盐(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 MgSO<sub>4</sub>)的截留率大于对氯盐(NaCl 和 MgCl<sub>2</sub>)的截留率, 其中对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留率分别为 63.7%、59.7%、67.4%和 50.5%。这是由于 Donnan 效应使得 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜对二价阴离子的盐截留率高, 对负电荷密度大的硫酸钠的截留高于硫酸镁。因此, 干燥温度对硫酸盐截留率的影响不大。对于氯盐来说, GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜对其截留率相对较小。样品 GO-40 对 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 的截留率分别为 4.4% 和 8.8%, 但随着干燥温度的升高, 其对 NaCl 的截留率呈现上升的趋势, 其对 MgCl<sub>2</sub> 的截留率, 先随着干燥温度的升高而上升, 然后趋于稳定。样品 GO-100 对 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 的截留率分别达到 30.4% 和 36.8%。首先, 这是因为一价盐的截留主要靠尺寸筛分作用<sup>[2]</sup>, 因此 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜对一价盐的截留受 GO 层间距的影响; 其次, 随着 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的干燥温度升高, GO 的层间距减小, 其对 NaCl 的截留率呈现上升的趋势。而 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

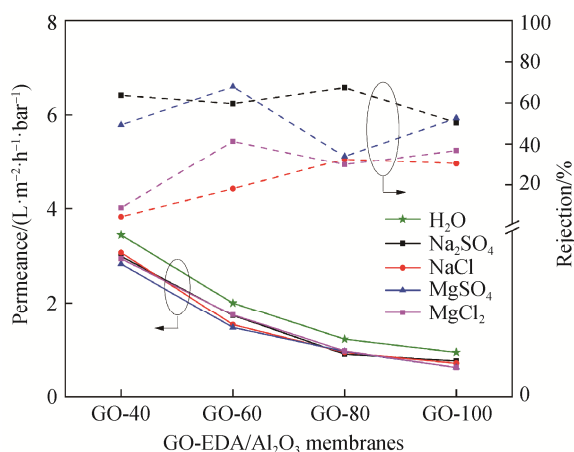


图 6 不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜对 4 种单组分盐溶液的透过率和截留率

Fig. 6 Rejection and permeance to four single-component salt solution of GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes fabricated at different drying temperatures

膜对 MgCl<sub>2</sub> 的截留率, 先随着干燥温度升高至 60 °C 而上升, 然后趋于稳定。此外, GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜对 MgCl<sub>2</sub> 的截留率高于 NaCl, 这可以用空间位阻效应解释<sup>[23]</sup>。

图 7 为不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜在纯水中浸泡 680 h 后的分离性能。由图 7 可见, 在纯水中浸泡 680 h 后, 样品 GO-100、样品 GO-80、样品 GO-60 和样品 GO-40 的纯水渗透率分别为 8.0、8.0、18.1 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa) 和 31.6 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa), 基本与未浸泡时一致, 且 4 支膜在保持渗透性能基本稳定的前提下, 对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留率分别可达 80.8%、84.1%、90.9% 和 87.8%。图 8 为样品 GO-40 对盐溶液的分性能随浸泡时间延长的变化。由图 8 可见, 随浸泡时间延长, 样品 GO-40 的渗透系数整体较

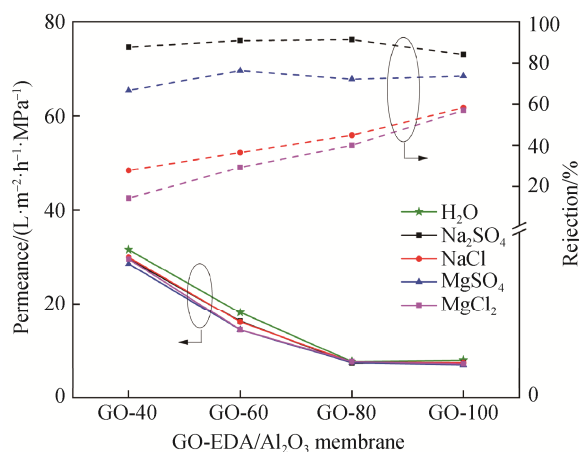


图 7 不同干燥温度制备的 GO-EDA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜在纯水中浸泡 680 h 后的透率率和截留率

Fig. 7 Rejection and permeance of GO composite membranes fabricated at different drying temperatures after being immersed in pure water for 680 h

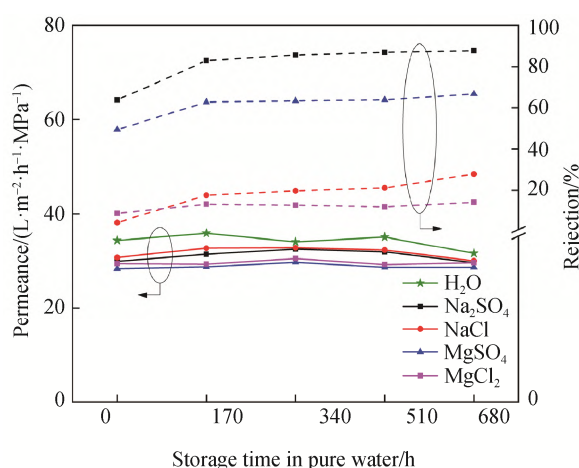


图 8 样品 GO-40 膜透过率和截留率随浸泡时间的变化  
Fig. 8 Rejection and permeance of GO-40 sample membranes as a function of soak time

稳定。在水中浸泡 680 h 后, 其纯水渗透率依旧维持在  $32 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , 且样品 GO-40 对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{MgCl}_2$  的截留率分别可达 87.8%、66.6%、27.8% 和 14.3%。随着浸泡时间的增加, 样品 GO-40 在保持其渗透性能稳定的条件下, 可以对一二价盐溶液进行有效分离。但是, 随着 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在纯水中存放时间的延长, 其对一二价盐溶液的截留率呈现略微上升的趋势, 可能是因为多次盐截留测试之后, 残余的盐离子在 GO 片层间交联, 导致截留率会略微上升<sup>[29]</sup>。综上所述, 样品 GO-40 具有较高的渗透性能, 分离性能以及较好的长期稳定性。

### 3 结论

1) 干燥温度从  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  降低至  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的颜色逐渐变浅, 表面亲水性逐渐增强, 且 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜层间羟基的数量增加, 从而 GO 的层间距越大, 最终 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的纯水渗透率从  $9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  增加到  $34 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

2) GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在纯水中浸泡表现出较好的稳定性能, 在浸泡 680 h 后仍具保持初始的渗透系数, 且随着干燥温度升高, 4 种膜对一二价盐的截留率均略微上升。 $40 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥制备的 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在水中浸泡 680 h 后, 在渗透性能保持稳定的条件下, 对  $1 \text{ mmol/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率达到 87.8%。

3) 通过多巴胺和乙二胺交联制备出层间和界面稳定的 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。调节干燥温度可以改变复合膜中羟基的数量, 从而达到对 GO 层间距的调控, 在保证对二价盐具有较高截留性能的前提下可以有效提高 GO-EDA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的渗透性能。

#### 参考文献:

- [1] SUTHERLAND K. Developments in filtration: What is nanofiltration [J]. *Filtr Separat*, 2008, 45(8): 32–35.
- [2] 祝振鑫. 荷电纳滤膜从水溶液中脱除或透过的是离子还是盐类分子[J]. *膜科学与技术*, 2020, 202(3): 5–10.  
ZHU Zhenxin. *Membr Sci Tech (in Chinese)*, 2020, 202(3): 5–10.
- [3] 范益群, 漆虹. 陶瓷纳滤膜制备与应用研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1786–1793.  
FAN Yiqun, QI Hong. *Chem Eng Prog (in Chinese)*, 2016, 35(6): 1786–1793.
- [4] CHEN P, MA X, ZHONG Z, et al. Performance of ceramic nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing  $\text{NaCl}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [J]. *Desalination*, 2017, 404(17): 102–111.
- [5] 王晨颖, 汪菊, 漆虹. 多巴胺接枝的 GO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜对  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  的分离性能[J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(5): 60–66, 88.  
WANG Chenying, WANG Ju, QI Hong. *Membr Sci Tech (in Chinese)*, 2018, 38(5): 60–66, 88.
- [6] MAJEWSKA-NOWAK K M. Application of ceramic membranes for the separation of dye particles[J]. *Desalination*, 2010, 254(1–3): 185–191.
- [7] BORETTI A, AL-ZUBAIDY S, VACLAVIKOVA M, et al. Outlook for graphene-based desalination membranes[J]. *npj Clean Water*, 2018, 1(1): 5.
- [8] BOUKHVALOV D W, KATSNELSON M I, SON Y W. Origin of anomalous water permeation through graphene oxide membrane[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(8): 3930–3935.
- [9] THEBO K H, QIAN X, ZHANG Q, et al. Highly stable graphene-oxide-based membranes with superior permeability[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1486.
- [10] SUN P, WANG K, ZHU H. Recent developments in graphene-based membranes: structure, mass-transport mechanism and potential applications[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(12): 2287–2310.
- [11] YUAN B, WANG M, WANG B, et al. Cross-linked graphene oxide framework membranes with robust nano-channels for enhanced sieving ability[J]. *Environ Sci Environ Sci Technol*, 2020, 54(23): 15442–15453.
- [12] PEI S, CHENG H M. The reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3210–3228.
- [13] LIU L Y, ZHANG R F, LIU Y, et al. Effects of solvent molecules on the interlayer spacing of graphene oxide[J]. *Trans Tianjin Univ*, 2018, 24(6): 555–562.
- [14] QING Z, XITANG Q, HUSSAIN T K, et al. Controlling reduction degree of graphene oxide membranes for improved water permeance[J]. *Sci Bull*, 2018, 63(12): 788–794.
- [15] WEI N, PENG X, XU Z. Understanding water permeation in graphene oxide membranes[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(8): 5877–5883.
- [16] DAI F, XIA X, YU R, et al. Selective reduction of epoxy groups in graphene oxide membrane for ultrahigh water permeation[J]. *Carbon*, 2020, 172(10): 228–235.
- [17] 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.
- [18] LARCIPRETE R, FABRIS S, SUN T, et al. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(43): 17315–17321.
- [19] ZHAO Y J, LI C, FAN X Y, et al. Study on the separation performance of the multi-channel reduced graphene oxide membranes[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 384(30): 279–286.
- [20] SU Y, KRAVETS V G, WONG S L, et al. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4843.
- [21] HAN Y, JIANG Y, GAO C. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(15): 8147–8155.

- [22] QIAN Y L, ZHANG X L, LIU C Y, et al. Tuning interlayer spacing of graphene oxide membranes with enhanced desalination performance[J]. *Desalination*, 2019, 460: 56–63.
- [23] 汪菊, 牛淑锋, 费莹, 等. GO/复合纳滤膜的制备及其稳定性能研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(6): 347–355.  
WANG Ju, NIU Shufeng, FEI Ying, et al. *J Chem Ind Eng (in Chinese)*, 2020, 71(6): 347–355.
- [24] 张永志. 氧化石墨烯膜的制备与分离性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.  
ZHANG Yongzhi. *Preparation and separation properties of graphene oxides membrane (in Chinese, dissertation)*. Tianjin: Tiangong University, 2018.
- [25] HUNG W S, TSOU C H, GUZMAN M D, et al. Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(9): 2983–2990.
- [26] 毕朝刚. 氧化石墨烯及其复合物的制备与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.  
BI Zhaogang. *Synthesis and characterization of graphene oxides and their composites (in Chinese, dissertation)*. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [27] ZHANG M, MAO Y, LIU G, et al. Molecular bridges stabilize graphene oxide membranes in water[J]. *Angew Chem*, 2019, 59(4): 1689–1695.
- [28] WANG S, YANG L, HE G, et al. Two-dimensional nanochannel membranes for molecular and ionic separations[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(4): 1071–1089.
- [29] ZHANG M, SUN J, MAO Y, et al. Effect of substrate on formation and nanofiltration performance of graphene oxide membranes[J]. *J Membr Sci*, 2019, 574(15): 196–204.