

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161673

## 氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜的层层自组装制备及其性能

高克<sup>1</sup>, 许中煌<sup>1</sup>, 洪昱斌<sup>3</sup>, 丁马太<sup>1</sup>, 何旭敏<sup>2</sup>, 蓝伟光<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; <sup>2</sup>厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;

<sup>3</sup>三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

**摘要:** 氧化石墨烯(GO)的片层边缘含有—COOH等含氧官能团,因而带负电荷,可以在带正电荷多孔基体上通过层层自组装实现快速沉积。以由3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)修饰的多孔氧化铝管式陶瓷膜为基膜,令GO和聚乙烯亚胺(PEI)以溶液形态在其表面交替沉积实现自组装,继以环氧氯丙烷(ECH)交联之,制备新型氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜。最佳制备工艺是,PEI浓度 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ ,NaCl浓度 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,GO浓度 $0.6\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 、 $\text{pH}=4.5$ ,层数2层,ECH用量 $6.25\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ , $50^\circ\text{C}$ 条件下处理70 min。层数为1~4层的自组装膜在0.6 MPa操作压力下对 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{MgCl}_2$ 的截留率分别为90.16%、93.71%、97.54%、92.93%,其中1层自组装膜的渗透通量为 $21.92\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜对4种无机盐的截留率大小为 $\text{MgCl}_2>\text{MgSO}_4>\text{NaCl}>\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,符合典型正电荷纳滤膜的特征。

**关键词:** 氧化石墨烯; 层层自组装; 纳滤; 荷正电; 膜; 过滤

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157(2017)05—2177—09

## Layer-by-layer self-assembly preparation and performance of GO-ceramics composite nanofiltration membrane

GAO Ke<sup>1</sup>, XU Zhonghuang<sup>1</sup>, HONG Yubin<sup>3</sup>, DING Matai<sup>1</sup>, HE Xumin<sup>2</sup>, LAN Weiguang<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; <sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; <sup>3</sup>Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., Ltd., Xiamen 361022, Fujian, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) can be quickly deposited on a positively charged porous matrix *via* a layer-by-layer self-assembly strategy because GO nanosheets contain rich negatively charged, oxygen-containing function groups, such as —COOH. In this paper, the GO-ceramics composite nanofiltration membrane was prepared *via* layer-by-layer deposition of GO solution and polyethyleneimine (PEI) solution alternately, and then cross-linked by epoxy chloropropane (ECH) on 3-aminopropyltriethoxysilane-modified porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports. The optimum preparation conditions were: PEI  $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=9$ ; NaCl  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; GO  $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4.5$ ; ECH  $6.25\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$  and heat treatment  $50^\circ\text{C}/70\text{ min}$ . Under the conditions of 0.6 MPa, when the self-assembly layer number increased from 1 to 4, the rejection to  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgCl}_2$  were 90.16%, 93.71%, 97.54%, and 92.93% respectively, and the flux of self-assembled monolayer membrane was  $21.92\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . The rejection orders of inorganic salts of GO-ceramics composite nanofiltration membrane were as follows:  $\text{MgCl}_2>\text{MgSO}_4>\text{NaCl}>\text{Na}_2\text{SO}_4$ , therefore they showed the typical positively charged nanofiltration membrane characteristics.

**Key words:** graphene oxide; layer-by-layer self-assembly; nanofiltration; positively charged; membrane; filtration

2016-11-28 收到初稿, 2017-01-16 收到修改稿。

联系人: 何旭敏, 蓝伟光。第一作者: 高克(1989—), 男, 硕士生。

Received date: 2016-11-28.

Corresponding author: HE Xumin, hejin@xmu.edu.cn; LAN Weiguang, lanwg@sinomem.com

## 引 言

纳滤(nanofiltration, NF)是介于反渗透(reverse osmosis, RO)和超滤(ultrafiltration, UF)之间的膜分离技术。纳滤膜具纳米级孔径,截留分子量在200~1000之间,能在较低操作压力下对二价、多价离子以及小分子有机物进行有效截留,在环境水处理、水脱盐、制药和生物技术、食品工业等领域有巨大应用前景<sup>[1-2]</sup>。在多孔的基膜上通过浸涂(dip-coating)<sup>[3]</sup>、表面聚合(interfacial polymerization)<sup>[4]</sup>、层层自组装(layer-by-layer self-assembly)<sup>[5]</sup>等沉积致密的膜层是制备纳滤膜的常用方法<sup>[6]</sup>。层层自组装以静电作用<sup>[7]</sup>、氢键<sup>[8]</sup>、配位键<sup>[9]</sup>、共价键<sup>[10]</sup>、电荷转移<sup>[11]</sup>等为驱动力促进聚阴阳离子电解质对自行组装,操作简便、可调节自组装层数来调整膜的结构和性能,已经得到越来越多的应用<sup>[12-17]</sup>。

氧化石墨烯(GO)片层所含的—COOH等含氧官能团<sup>[18]</sup>,可在水溶液中发生电离而带负电荷,因而GO可以与带正电的聚阳离子电解质通过静电作用实现层层自组装,从而用以制备如纳滤<sup>[19-23]</sup>、渗透汽化膜<sup>[24]</sup>、气体隔离膜<sup>[25-28]</sup>和其他类型的膜层<sup>[29-30]</sup>。

本文以0.1 μm的多孔管式陶瓷膜为基膜,经3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)预处理后,分别灌入GO溶液和聚乙烯亚胺(PEI)溶液,自组装成膜后用环氧氯丙烷(ECH)交联加固。首先探索复合纳滤膜的最佳制备工艺,优化制备效率,然后研究层数对自组装复合膜分离浓度为2 g·L<sup>-1</sup>的无机盐(MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的截留率和滤液通量的影响,并对GO膜层的过滤机理进行阐述。GO与陶瓷膜相结合鲜有报道,本文克服陶瓷膜不易改性的特点,并用ECH加固提高膜层稳定性,制备新型荷正电纳滤膜方法,与其他制备4~5层自组装膜的方法<sup>[31-32]</sup>相比,经过优化后的制备方法操作对设备要求低、操作简便、制备时间短,提高了复合膜的制备效率,拓展了利用氧化石墨烯和陶瓷膜结合制备纳滤膜的思路。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

鳞片石墨(graphite, 50 μm),购于青岛天盛达石墨有限公司;高锰酸钾、浓硫酸、浓磷酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%),环氧氯丙烷(ECH)、氢氧化钠、氯化

钠、无水硫酸钠、硫酸镁,分析纯,购于西陇化工股份有限公司;聚乙烯亚胺(PEI 50%水溶液),3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),阿拉丁试剂;无水乙醇,分析纯,购于汕头市达濠精细化学品有限公司;氯化镁,分析纯,购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司;0.1 μm和0.05 μm的管式陶瓷膜,三达膜科技(厦门)有限公司提供。

### 1.2 分析测试仪器

热场发射扫描电子显微镜[SEM(SU-70),日本株式会社日立高新技术那珂事业所];X射线衍射分析仪(AXS,德国布鲁克公司);透射电镜(TEM, JEM-2100,日本东京JEOL);原子力显微镜(AFM, Multimode8, Veeco Instruments Inc.); DDS-307A型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司); KQ-500B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);台式高速离心机(TG16-WS,上海卢湘仪离心机仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);洗涤除杂装置和膜评价装置[三达膜科技(厦门)有限公司];自组装涂膜装置,自制。

### 1.3 复合纳滤膜制备

1.3.1 管式陶瓷膜预处理 0.1 μm内壁为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的管式陶瓷膜,裁剪成22 cm长,气枪吹去膜表面黏附颗粒,在超声波发生器中处理1 h后,气枪吹干,在110℃下烘干1.5 h。然后于8 g·L<sup>-1</sup>的APTES溶液中(*V*<sub>乙醇</sub>:*V*<sub>水</sub>=95:5)室温下浸泡2 h,再用去离子水冲洗后,放入110℃烘箱中干燥2 h<sup>[33]</sup>。

1.3.2 氧化石墨烯-陶瓷复合膜的层层自组装制备 GO由改进的Hummers法<sup>[18]</sup>制备,将6 g鳞片石墨粉加入到已提前干燥的2000 ml烧杯中,开启磁力转子,缓慢加入720 ml的浓硫酸和80 ml的浓磷酸,缓慢搅拌加入36 g高锰酸钾,将烧杯小心移至50℃的油浴中,搅拌12 h,移至室温冷却后的反应液缓慢浇在800 ml(含8 ml, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)稀双氧水的冰块上,再往容器中加入同样配比的稀双氧水溶液,不断搅拌,直至溶液变成亮黄色。亮黄色溶液用0.05 μm的管式陶瓷膜进行错流过滤,洗涤除杂,当滤液pH为6~7时,移出溶液,超声1 h后,用4000转离心机离心15 min,所得上层离心液即为GO溶液。取5 ml离心液在60℃条件干燥过夜,测量固含量。

复合膜的层层自组装制备:(1)将0.6 mg·ml<sup>-1</sup> GO溶液灌入陶瓷管中;(2)15 min后将溶液倒出,用去离子水冲洗2 min,气枪吹干陶瓷管内壁;(3)将

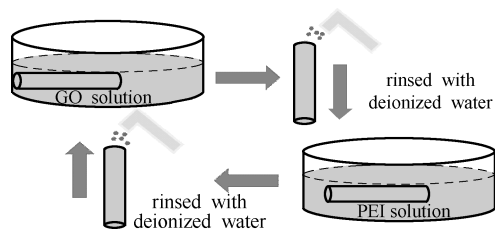


图 1 膜层制备过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of film coating process

含有 NaCl 的 PEI 溶液灌入陶瓷管中; (4) 15 min 后将溶液倒出, 用去离子水冲洗 2 min, 气枪吹干陶瓷管内壁; (5) 完成步骤 (1) ~ (4) 后称为一层自组装膜层; (6) 重复步骤 (1) ~ (4) 制备实验条件需要的指定的层数, 流程如图 1 所示。

将达到预定膜层的陶瓷管浸入含有 ECH 的乙醇溶液中, 50℃ 浸渍一段时间后用乙醇多次洗涤; 室温晾干后, 裁剪成长度 20.5 cm, 封端制成组件, 有效长度 14.5 cm, 有效面积 0.0191 m<sup>2</sup>。

#### 1.4 纳滤膜性能表征

纳滤膜通量和截留率采用三达膜科技 (厦门) 有限公司提供的膜评价装置测试, 截留率测试液为 2 g · L<sup>-1</sup> 的 MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 渗透通量测试液为上述浓度的盐溶液。操作压力 0.6 MPa, 室温测试, 在测试期间, 回流液和渗透液均循环流至同一容器, 以维持料液浓度的稳定, 如图 2 所示。

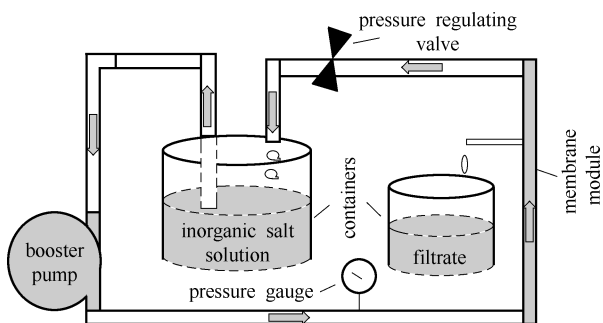


图 2 NF 膜评价系统示意图

Fig.2 Schematic illustration of NF test system

按式 (1) 计算通量  $J$  (L · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>)

$$J = \frac{V}{ST} \quad (1)$$

式中,  $V$  为渗透液体积, L;  $S$  为膜的有效面积, m<sup>2</sup>;  $T$  为测量时间, h。

按式 (2) 计算截留率  $R$  (%)

$$R = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_1$ 、 $C_2$  分别为进料液和出料液的电导率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 自组装制备工艺对复合膜性能的影响

2.1.1 PEI 溶液的浓度的影响 PEI 的 pH=9、NaCl 含量 0.5 mol · L<sup>-1</sup>, GO 浓度 0.6 mg · ml<sup>-1</sup>、pH=4, ECH 用量 10 ml · L<sup>-1</sup>, 交联 0.5 h 等条件固定不变, 自组装膜层为 10 层, 考察 PEI 溶液的浓度对复合纳滤膜的截留率和渗透通量的影响, 如图 3 所示。

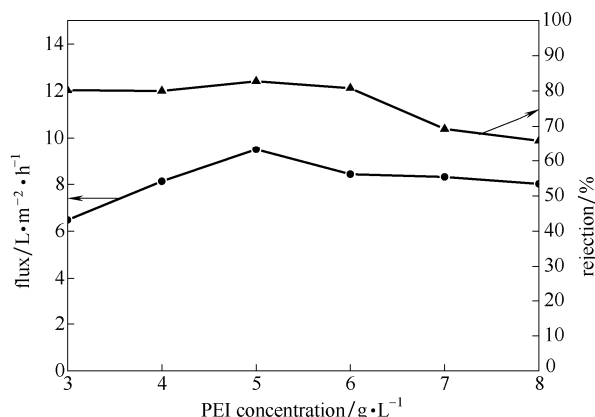


图 3 PEI 溶液的浓度对复合膜的截留率和渗透通量的影响

Fig.3 Effect of PEI concentration on performance of composite NF membrane

由图 3 可知, 当 PEI 浓度小于 5 g · L<sup>-1</sup> 时, 截留率基本保持不变, 均大于 80%; 而浓度进一步增大时截留率缓慢下降。当 PEI 浓度小于 5 g · L<sup>-1</sup> 时, 滤液通量随浓度增加缓慢增加; 而浓 PEI 度进一步增大时滤液通量缓慢下降。纳滤膜的脱盐分离机制主要靠孔径筛分作用和对电荷的排斥作用。PEI 溶液浓度对其分子链形态能够产生较大的影响: 当浓度较低时, PEI 分子链上所带的电正离子相互排斥, 分子链比较舒展, 表现出较为稳定的截留率; 随着浓度增加, 分子链靠得越来越近, 分子链的舒展状态受到影响, 分子链逐渐蜷曲团聚, 致渗透通量增加。随着 PEI 的浓度逐渐增加, 复合膜表面整体表现为荷电量增加, 但 PEI 分子链的卷曲团聚作用使得对膜孔的封孔作用减弱, 膜孔的筛分作用减弱, 表现为截留率下降, 且此时膜层逐渐变厚, 阻碍作用增强, 造成渗透通量下降。兼顾截留率和渗透通量, PEI 溶液浓度为 5 g · L<sup>-1</sup> 时较合适。

2.1.2 PEI 溶液中 NaCl 含量的影响 PEI 浓度 5 g · L<sup>-1</sup>、pH=9, GO 浓度 0.6 mg · ml<sup>-1</sup>、pH=4, ECH 用量 10 ml · L<sup>-1</sup>, 50℃ 交联 0.5 h 等条件固定不变, 自组装膜层为 10 层, 考察 PEI 溶液中 NaCl 含量对复合纳滤膜的截留率和渗透通量的影响, 如图 4 所示。

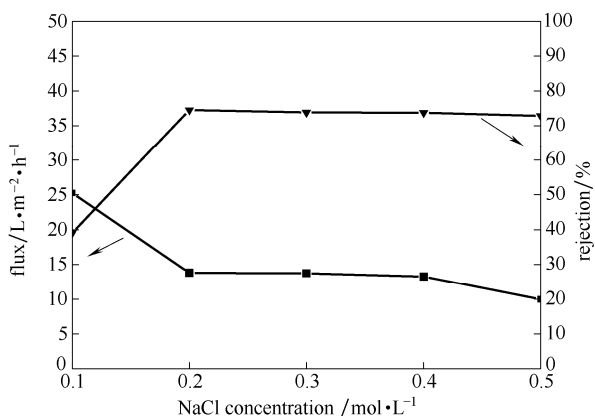


图 4 NaCl 的含量对复合膜的截留率和渗透通量的影响

Fig.4 Effect of NaCl concentration on performance of composite NF membrane

从图 4 可知, NaCl 含量为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 截留率较低; 随着 NaCl 含量增加截留率迅速增加, 然后趋于稳定; 渗透通量随 NaCl 含量增加则迅速减少, 随后趋于缓慢减少。NaCl 的存在会影响到 PEI 分子链的电离程度和分子链的形态, 从而影响到在自组装过程中 PEI 膜层的厚度。当 NaCl 浓度较低时, PEI 分子链电离作用明显, 在离子排斥力作用下分子链呈现舒展状态, 自组装的 PEI 膜层较薄, 分子链排列不够紧密, 封孔作用不够, 致截留率较低, 渗透通量较大; 随着 NaCl 浓度增加, 溶液中离子效应增强, PEI 分子链的排斥作用减弱, 分子链发生卷曲, PEI 膜层增厚且分子链排列更为紧密, 封孔作用增强, 截留率较为稳定, 渗透通量稳定后略有下降。兼顾截留率和渗透通量 NaCl 的浓度可选择为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 本实验选取的是  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.1.3 GO 溶液 pH 的影响 PEI 浓度  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH = 9, NaCl 浓度  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , GO 浓度  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ , ECH 的用量  $10 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$  交联 0.5 h 等条件固定不变, 自组装膜层为 10 层, GO 溶液的 pH 对复合纳滤膜的截留率和渗透通量的影响, 如图 5 所示。

从图 5 可知, 随着 GO 溶液 pH 的增加, 截留率先增加后减小, 渗透通量先减小后增加。GO 溶液的 pH 对 GO 片层边缘羧酸根的电离程度有直接影响, 进而影响到 GO 片层的分散状态。当  $\text{pH} < 4.5$  时 GO 片层边缘的羧酸根电离程度较低, GO 片层之间的相互排斥作用较小, GO 更容易团聚在一起, 在自组装过程中 GO 片层不能规则地沿垂直于膜表面方向进行片层铺叠, 不规则铺叠容易形成除 GO 片层通道之外的其他通道, 致复合膜截留率较低和

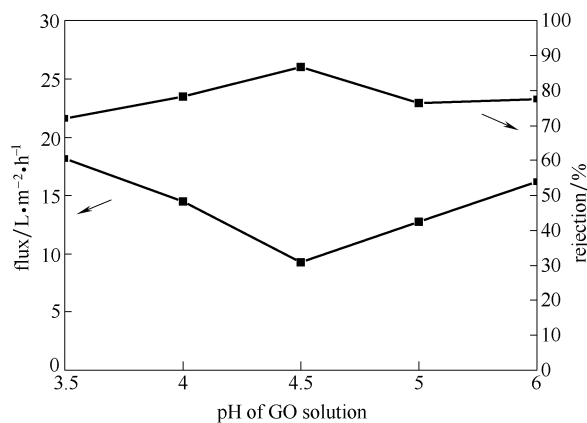


图 5 GO 溶液的 pH 对复合膜的截留率和渗透通量的影响

Fig.5 Effect of pH of GO solution on performance of composite NF membrane

渗透通量较大; pH = 4.5 时, GO 片层边缘羧酸根电离程度较高, GO 片层的负电荷增加, 相互排斥作用增强, 片层状态更分散, 利于自组装过程中在垂直于膜表面方向的规则铺叠; 当  $\text{pH} > 4.5$  时 GO 片层带有更多电荷, 不需要更多的 GO 片层便能满足自组装过程的电荷补偿, 导致 GO 膜层变薄, 不能很好地覆盖膜表面的孔, 复合膜的截留率降低和渗透通量变大。兼顾截留率和渗透通量, GO 溶液 pH 为 4.5 较合适。

2.1.4 ECH 用量的影响 PEI 浓度  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH = 9, NaCl 浓度  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , GO 浓度  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、pH = 4.5, 自组装层数为 2 层,  $50^\circ\text{C}$  交联 0.5 h 等条件固定不变, ECH 用量对复合纳滤膜的截留率和渗透通量的影响, 如图 6 所示。

由图 6 可知, 对于两层的自组装膜来说, 随着 ECH 用量增加, 截留率呈先增加后减小的趋势, 渗透通量则呈现先降低后稳定的趋势。ECH 用于交联

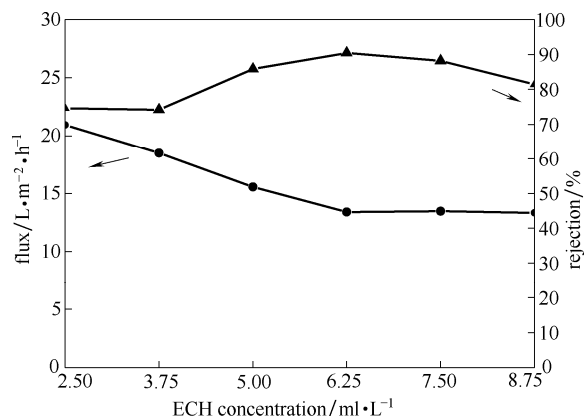


图 6 ECH 的用量对复合膜的截留率和渗透通量的影响

Fig.6 Effect of ECH concentration on performance of composite NF membrane

PEI。当 ECH 用量小于  $6.25 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 用量不足, PEI 的交联程度不够; 随着 ECH 的量的增加, PEI 的交联程度增加, 膜层变得致密, 对  $\text{Mg}^{2+}$  的筛分作用增加, 截留率上升, 渗透通量下降; 当 ECH 用量大于  $6.25 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 用量过剩, PEI 膜层变得更致密, 渗透通量基本不变, 但 PEI 分子链上的用于对  $\text{Mg}^{2+}$  起排斥作用的氨基变得不足, 因而截留率下降。兼顾截留率和渗透通量, ECH 用量为  $6.25 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$  比较合适。

2.1.5 ECH 交联时间的影响 PEI 浓度  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ , NaCl 浓度  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , GO 浓度  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、 $\text{pH}=4.5$ , 自组装层数为 2 层, ECH 用量  $6.25 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ , 处理温度为  $50^\circ\text{C}$  等条件固定不变, ECH 交联时间对复合纳滤膜的截留率和渗透通量的影响, 如图 7 所示。

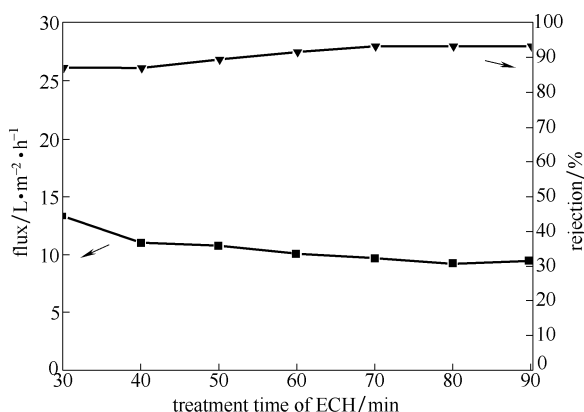


图7 ECH 交联时间对复合膜的截留率和通量的影响  
Fig.7 Effect of treatment time of ECH on performance of composite NF membrane

由图 7 可知, ECH 交联时间小于  $70 \text{ min}$  时, 随着交联时间的增加, 复合膜的截留率增加, 渗透通量降低; 当交联时间大于  $70 \text{ min}$  时, 复合膜的截留率和渗透通量基本保持不变。这是因为 ECH 在交联时间小于  $70 \text{ min}$  时, ECH 与 PEI 反应还不完全, 延长交联时间膜层变得更为致密, 膜的截留率增加, 通量降低;  $70 \text{ min}$  以后 ECH 与 PEI 反应完全, 随处理时间的延长, 复合膜的截留率和通量基本保持不变。

综上所述, 确定较佳的制备工艺为: PEI 浓度  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ , NaCl 浓度  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , GO 浓度  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、 $\text{pH}=4.5$ , 自组装层为 2 层, ECH 用量  $6.25 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$  条件下处理  $70 \text{ min}$ 。依据这个制备工艺, 通过改变自组装膜的层数, 研究对无机盐的截留率和渗透通量的影响。

## 2.2 复合纳滤膜的层数对分离性能研究

制备条件: PEI 浓度  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ , NaCl 浓度  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , GO 浓度  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、 $\text{pH}=4.5$ , 层数为 1~4 层, ECH 用量  $6.25 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$  条件下处理  $70 \text{ min}$ 。

2.2.1 层数对复合膜渗透通量和截留率的影响 在室温、操作压力为  $0.6 \text{ MPa}$  条件下, 考察不同复合纳滤膜的层数对质量浓度  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{MgCl}_2$  的渗透通量和截留率的影响, 如图 8 所示。

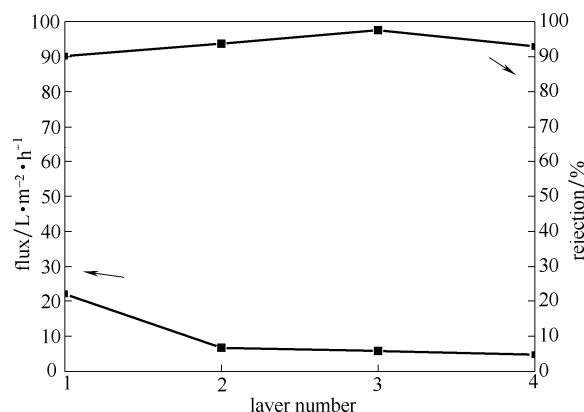


图8 层数对复合纳滤膜的渗透通量和截留率影响  
Fig.8 Effect of layer number on performance of composite NF membrane

从图 8 可知, 1~3 层随层数增加对  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2$  的截留率随之增加, 4 层反而截留率下降。1~4 层复合膜截留率分别为  $90.16\%$ 、 $93.71\%$ 、 $97.54\%$ 、 $92.93\%$ 。这可能与自组装膜制备时最后一步用 ECH 交联膜层有关。在最佳方案中用于加固膜层的 ECH 用量一定, 但此用量对 1 层、2 层自组装膜是过量的, 足以使 PEI 在 GO 膜层间形成致密的立体交联网, 但对  $\text{Mg}^{2+}$  的筛分作用和排斥作用并没有达到最强; 对 3 层的自组装膜层来说, 此时 ECH 的量稍微过量或恰好合适, 使膜层最为致密, 对  $\text{Mg}^{2+}$  的筛分作用和排斥作用最强, 截留率最高; 对 4 层自组装膜层来说, 此时 ECH 的量不足, 自组装膜不够致密, 对  $\text{Mg}^{2+}$  的筛分作用和排斥作用减弱, 截留率下降。渗透通量随着自组装膜层的增加而降低, 分别为  $21.92$ 、 $6.68$ 、 $5.78$ 、 $4.71 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。说明随着自组装层数的增加, 自组装膜层变厚且致密, 水分子传递阻力增大, 传递通道增长, 致渗透通量下降。

2.2.2 层数对不同类型无机盐截留率的影响 在室温、操作压力为  $0.6 \text{ MPa}$  的条件下, 考察 1~4 层自组装膜对 4 种类型不同、浓度同为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的无机盐截留率的影响, 如图 9 所示。

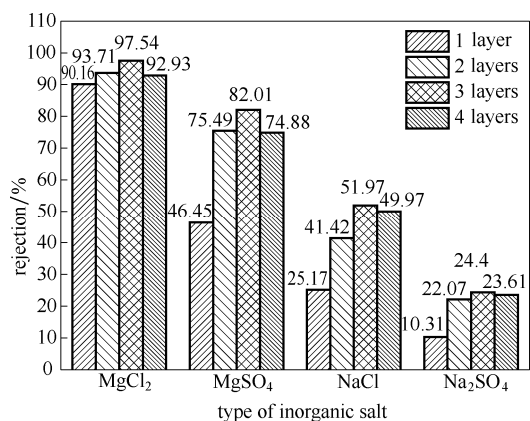


图 9 不同膜层对无机盐截留率的影响

Fig.9 Effect of layer number on rejection of inorganic salt

从图 9 可知, 1~4 层自组装膜对 MgCl<sub>2</sub> 的截留率均为最高, 然后依次为 MgSO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 符合典型荷正电纳滤膜的特征。这种性质与致密的 PEI 空间网络结构和 GO 膜层结构有关。PEI 膜层存在带正电荷的氨基, 对 Mg<sup>2+</sup> 排斥作用较强、对 Na<sup>+</sup> 排斥作用较弱, 对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸引能力较强、对 Cl<sup>-</sup> 吸引力较弱。从表 1 可知  $d_{Mg^{2+}} = 0.86 \text{ nm} > d_{Na^+} = 0.72 \text{ nm}$ 、 $d_{SO_4^{2-}} = 0.60 \text{ nm} < d_{Cl^-} = 0.68 \text{ nm}$ , 致密的 PEI 空间网络结构和 GO 膜层结构形成孔径筛分效应对

Mg<sup>2+</sup> 较强、对 Na<sup>+</sup> 较弱, 对 Cl<sup>-</sup> 较强、对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 较弱, 因而截留率大小排序为 MgCl<sub>2</sub> > MgSO<sub>4</sub> > NaCl > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

表 1 主要离子的水合离子直径<sup>[34]</sup>

Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
0.86	0.72	0.6	0.68	0.56

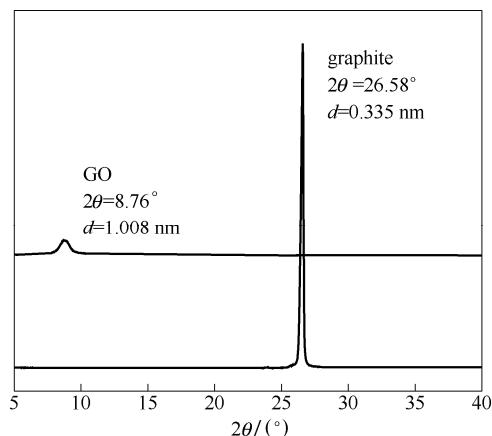
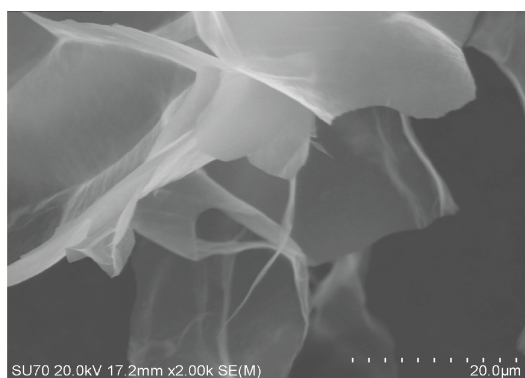
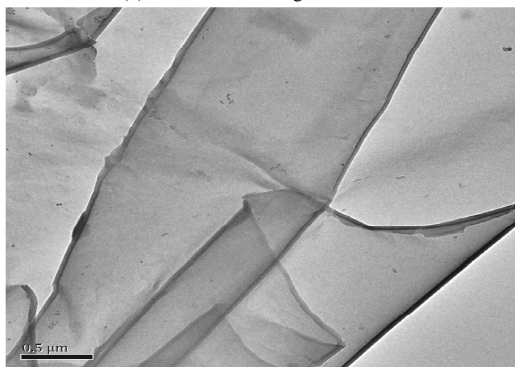


图 10 GO 和石墨的 XRD 谱图

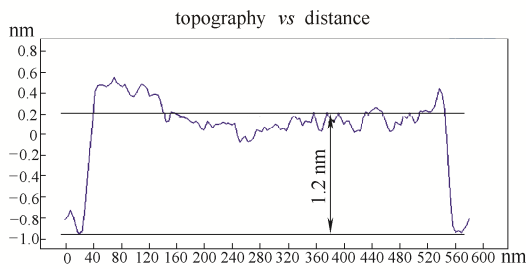
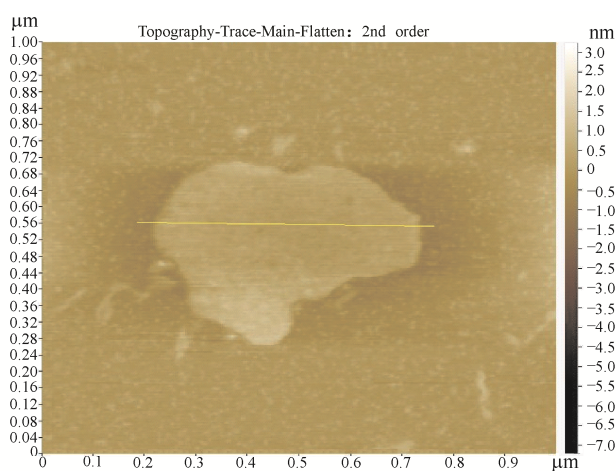
Fig.10 XRD patterns of GO and graphite



(a) SEM surface image of GO



(b) TEM surface image of GO



(c) AFM surface image of GO

图 11 GO 的 SEM、TEM、AFM 形貌图片

Fig.11 SEM, TEM and AFM surface image of GO

### 2.3 氧化石墨烯及复合纳滤膜的表征

2.3.1 氧化石墨烯表征 图 10 是 GO 和石墨的 XRD 谱图, 在图中制备 GO 的石墨 ( $2\theta=26.58^\circ$ ,  $d=0.335\text{ nm}$ ) 符合典型的石墨 XRD 峰, GO 的 XRD 峰 ( $2\theta=8.76^\circ$ ,  $d=1.008\text{ nm}$ ) 显示 GO 的层间距比石墨的层间距大, 说明石墨经过处理之后被剥离成氧化石墨。图 11(a)是 GO 的 SEM 电镜图片, 可明显看到薄如蝉翼的薄片形貌; 图 11(b)是 GO 的 TEM 电镜图片, 可看到卷曲似丝绸的 GO 形貌; 图 11(c)是 GO 的 AFM 电镜照片, 通过高度差判断 GO 的厚度约为 1.2 nm, 与 GO 的 XRD 图像计算的层间距保持一致, 说明制备出氧化石墨烯样品。

2.3.2 复合纳滤膜表征 图 12 是多孔氧化铝基膜的形貌, 其颗粒以鹅卵石形状杂乱交错地堆积在一起。图 13(a)是自组装膜层表面形貌, 其表面平滑与褶皱并存, 与 Huang 等<sup>[24]</sup>、Jiang 等<sup>[35]</sup>、Xia 等<sup>[36]</sup>关于 GO 制备的膜层表面形貌图片一致, 图 13(a)的形貌与图 12 的形貌有巨大差异; 图 13(b) 1 层自组装复合膜的膜层厚度在 SEM 比例尺测算下约为 0.2  $\mu\text{m}$ , 图 13(c) 2 层自组装复合膜的膜层厚度在 SEM 比例尺测算下约为 0.4  $\mu\text{m}$ , 2 层的复合膜层厚

度约为 1 层复合膜层厚度的 2 倍; 图 13(d)是 2 层自组装膜层断面形貌, 颗粒较大且散乱的为陶瓷支撑体, 颗粒较小且密集的为氧化铝颗粒, 翘起且较平整的为自组装膜层, 由于陶瓷支撑体、氧化铝颗粒、自组装膜层三者的形貌相差太大, 形成明显的分界线, 说明自组装膜层成功地平铺于多孔陶瓷基膜上。

### 2.4 过滤过程机理分析

GO 膜层浸入水溶液之后, 膜层间距增大, GO

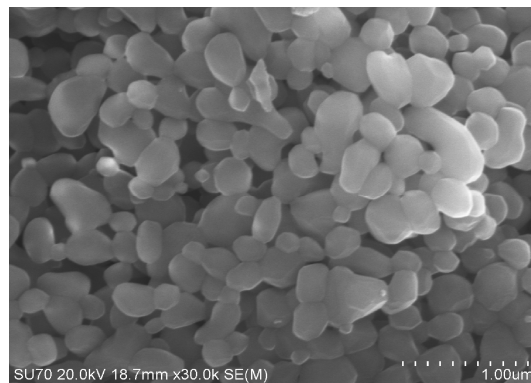
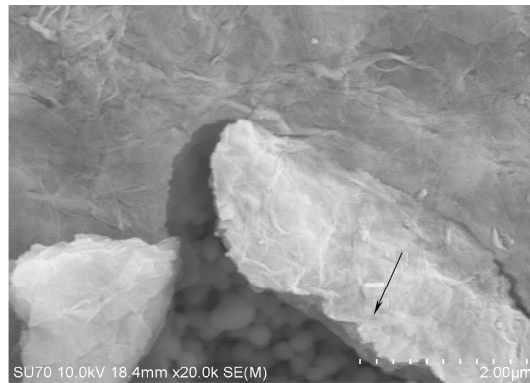


图 12 0.1  $\mu\text{m}$  多孔氧化铝基膜的形貌

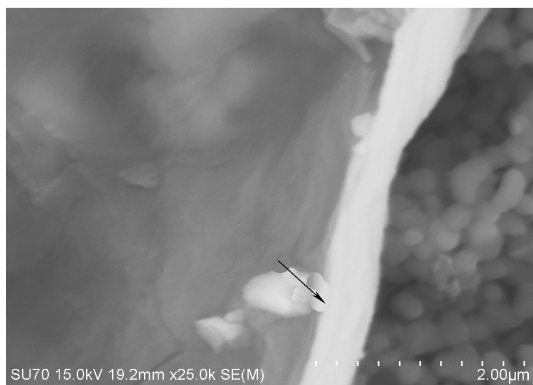
Fig.12 Surface image of porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate



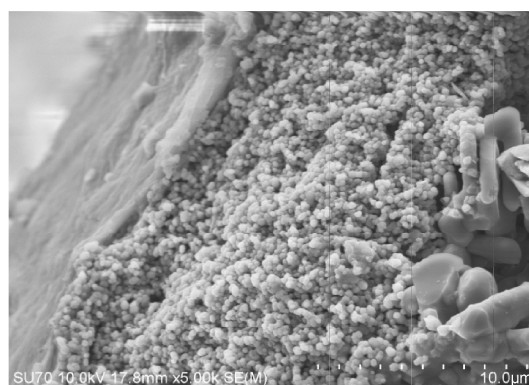
(a) surface image of composite NF membrane



(b) surface image of composite NF membrane (1 layer)



(c) surface image of composite NF membrane (2 layers)



(d) cross-section image of composite NF membrane

图 13 复合膜层的表面和断面形貌

Fig.13 Surface image and cross-section image of composite NF membrane

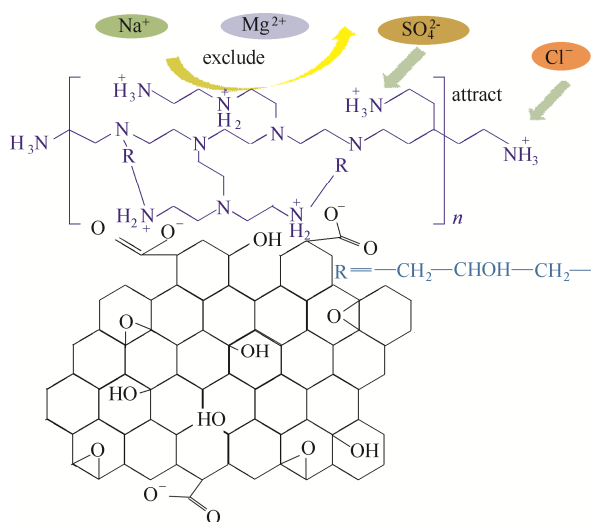


图 14 复合纳滤膜的静电作用示意图

Fig.14 Schematic illustration of electrostatic interaction of composite NF membrane

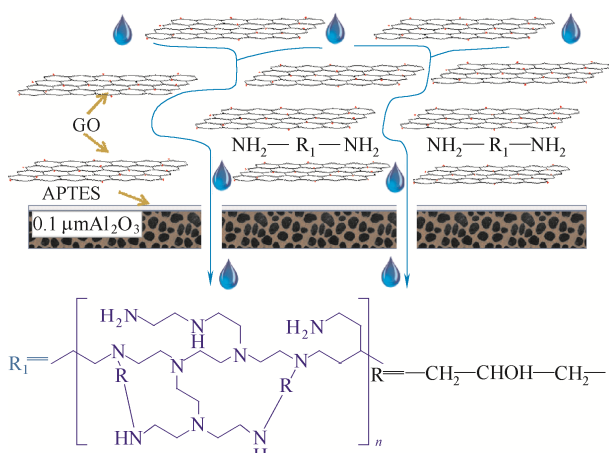


图 15 复合纳滤膜水通道示意图<sup>[23,31]</sup>

Fig.15 Schematic illustration of aquaporin of composite NF membrane<sup>[23,31]</sup>

片层之间形成毛细管力，促进水分子沿着 GO 片层的边缘和层间通道流过，直径小于 GO 层间通道的水合离子或分子有了快速运输通道，而直径大于 GO 层间通道的水合离子或分子则被筛分和阻碍。在致密 PEI 膜层对无机盐离子的静电作用（图 14）、PEI 空间网络结构以及 GO 烯层间结构对无机盐离子的筛分作用（图 15）的共同作用下，产生自组装膜对 MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留效果。

### 3 结 论

本文以 0.1 μm 的多孔氧化铝管式陶瓷膜为基膜，经硅烷偶联剂处理后基膜，用 GO 溶液和 PEI 溶液交替进行自组制备膜层，再用 ECH 交联，制备氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜。最佳制备工艺

为：PEI 浓度 5 g · L<sup>-1</sup>、pH=9，NaCl 浓度 0.3 mol · L<sup>-1</sup>，GO 浓度 0.6 mg · ml<sup>-1</sup>、pH=4.5，ECH 用量为 6.25 ml · L<sup>-1</sup>，50℃条件下处理 70 min。在 0.6 MPa 的操作压力下，1~4 层自组装膜对浓度为 2 g · L<sup>-1</sup> 的 MgCl<sub>2</sub> 的截留率分别为 90.16%、93.71%、97.54%、92.93%。其中 1 层自组装膜的渗透通量为 21.92 L · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>，对 4 种无机盐的截留率大小为 MgCl<sub>2</sub>>MgSO<sub>4</sub>>NaCl>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，复合纳滤膜符合典型的正电荷纳滤膜特征。在致密 PEI 膜层对无机盐离子的静电作用、PEI 空间网络结构以及 GO 层间结构对无机盐离子的筛分和阻碍作用的共同作用下，实现对无机盐的有效截留。

### 符 号 说 明

- C<sub>1</sub> —— 进料液的电导率，mS · cm<sup>-1</sup>
- C<sub>2</sub> —— 出料液的电导率，mS · cm<sup>-1</sup>
- d<sub>Cl<sup>-</sup></sub> —— 氯离子的水合离子的直径，nm
- d<sub>Mg<sup>2+</sup></sub> —— 镁离子的水合离子的直径，nm
- d<sub>Na<sup>+</sup></sub> —— 钠离子的水合离子的直径，nm
- d<sub>so<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> —— 硫酸根离子的水合离子的直径，nm
- J —— 通量，L · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>
- R —— 截留率，%
- S —— 膜的有效面积，m<sup>2</sup>
- T —— 测量时间，h
- V —— 渗透液体积，L

### References

- [1] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects [J]. Desalination, 2015, **356** (1): 226-254.
- [2] YU S C, GAO C J, SU H X, *et al.* Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production [J]. Desalination, 2001, **140** (1): 97-100.
- [3] HAN J, YANG D, ZHANG S, *et al.* Preparation and performance of SPPEs/PPES hollow fiber composite nanofiltration membrane with high temperature resistance [J]. Desalination, 2014, **350**: 95-101.
- [4] WEI X, KONG X, YANG J, *et al.* Structure influence of hyperbranched polyester on structure and properties of synthesized nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2013, **440**: 67-76.
- [5] JOSEPH N, AHMADIANNAMINI P. ‘Up-scaling’ potential for polyelectrolyte multilayer membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2015, **492**: 271-280.
- [6] LAU W J, ISMAIL A F. A recent progress in thin film composite membrane: a review [J]. Desalination, 2012, **287**: 190-199.
- [7] CHEN Y W, XU N P. Organic-inorganic composite pervaporation membranes prepared by self-assembly of polyelectrolyte multilayers on macroporous ceramic supports [J]. Journal of Membrane Science, 2007, **302** (1): 78-86.

- [8] WANG L, WANG Z. A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly (4-vinylpyridine) and poly (acrylic acid) based on hydrogen bonding [J]. *Macromolecular rapid communications*, 1997, **18** (6): 509-514.
- [9] XIONG H, CHENG M. A new approach to the fabrication of a self-organizing film of heterostructured polymer/Cu<sub>2</sub>S nanoparticles [J]. *Advanced Materials*, 1998, **10** (7): 529-532.
- [10] SUN J, WU T. Fabrication of acovalently attached multilayer *via* photolysis of layer-by-layer self-assembled films containing diazo-resins [J]. *Chemical Communications*, 1998, **17**: 1853-1854.
- [11] SHIMAZAKI Y, MITSUISHI M. Preparation of the layer-by-layer deposited ultrathin film based on the charge-transfer interaction [J]. *Langmuir*, 1997, **13** (6): 1385-1387.
- [12] NG L Y, MOHAMMAD A W. A review on nanofiltration membrane fabrication and modification using polyelectrolytes: effective ways to develop membrane selective barriers and rejection capability [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, **197**: 85-107.
- [13] LIU C, SHI L. Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fiber membrane for low-pressure water softening with the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in feed water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **486**: 169-176.
- [14] CHO K L, HILL A J. Chlorine resistant glutaraldehyde crosslinked polyelectrolyte multilayer membranes for desalination [J]. *Advanced Materials*, 2015, **27** (17): 2791-2796.
- [15] GUO H, CHEN M. LbL assembly of sulfonated cyclohexanone-formaldehyde condensation polymer and poly(ethyleneimine) towards rejection of both cationic ions and dyes [J]. *Desalination*, 2015, **365**: 108-116.
- [16] CHEN Q, YU P, HUANG W Q, *et al.* High-flux composite hollow fiber nanofiltration membranes fabricated through layer-by-layer deposition of oppositely charged crosslinked polyelectrolytes for dye removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **492**: 312-321.
- [17] NG L Y, MOHAMMAD A W. Development of nanofiltration membrane with high salt selectivity and performance stability using polyelectrolyte multilayers [J]. *Desalination*, 2014, **351**: 19-26.
- [18] DANIELA C, MARCANO, DMITRY V, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, **4** (8): 4806-4814.
- [19] WANG L, WANG N X. Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, **160**: 123-131.
- [20] WANG N X, JI S L. Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **213**: 318-329.
- [21] HU M, MI B X. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes *via* electrostatic interaction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **469**: 80-87.
- [22] ZHANG Y, ZHANG S. Nanometric graphene oxide framework membranes with enhanced heavy metal removal *via* nanofiltration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (16): 10235-10242.
- [23] HU M, MI B X. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**: 3715-3723.
- [24] KAI X, BO F, HUANG A S. Synthesis of highly stable graphene oxide membranes on polydopamine functionalized supports for seawater desalination [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, **146**: 159-165.
- [25] CHEN J T, FU Y J, AN Q F, *et al.* Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte LbL assemblies by controlling pH of GO suspension to fabricate transparent and super gas barrier films [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**: 9081-9088.
- [26] YU L, LIM Y S. A graphene oxide oxygen barrier film deposited *via* a self-assembly coating method [J]. *Synthetic Metals*, 2012, **162**: 710-714.
- [27] ZHAO L L, ZHANG H Y. Preparation of graphene oxide/polyethyleneimine layer-by-layer assembled film for enhanced hydrogen barrier property [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, **92**: 252-258.
- [28] LEE K, WANG H, HONG J H, *et al.* Spin self-assembly of highly ordered multilayers of graphene-oxide sheets for improving oxygen barrier performance of polyolefin films [J]. *Carbon*, 2015, **83**: 40-47.
- [29] ZHANG D Z, TONG J, XIA B K, *et al.* Ultrahigh performance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembly of graphene oxide/polyelectrolyte nanocomposite film [J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, **203**: 263-270.
- [30] QU Q S, GU C H, GU Z L, *et al.* Layer-by-layer assembly of polyelectrolyte and graphene oxide for open-tubular capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1282**: 95-101.
- [31] OU Y L, MALAISAMY R, BRUENING R M, *et al.* Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **310**: 76-84.
- [32] AHMADIANNAMINI P, LI X, GOYENS W, *et al.* Multilayered PEC nanofiltration membranes based on SPEEK/PDDA for anion separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **360**: 250-258.
- [33] WANG N X, LIU T J. Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through *in situ* layer-by-layer self-assembly for nanofiltration [J]. *AIChE Journal*, 2016, **62** (2): 538-546.
- [34] ERRIN T, JOHN S. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **51**: 40-47.
- [35] TAI H L, ZHEN Y, LIU C H, *et al.* Facile development of high performance QCM humidity sensor based on protonated polyethyleneimine-graphene oxide nanocomposite thin film [J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, **230**: 501-509.
- [36] ZHANG D Z, TONG J, XIA B K. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly [J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, **197**: 66-72.