

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.11.010

# GO/CNC 薄层纳米复合膜的制备及性能研究

吕永涛<sup>1,2</sup>, 杨雅馨<sup>1,2</sup>, 吝力<sup>1,2</sup>, 潘永宝<sup>3</sup>, 崔双科<sup>3</sup>, 王磊<sup>1,2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省膜分离技术研究院 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 陕西省现代建筑设计研究院有限公司, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 为改善纳滤膜的性能,利用纤维素纳米晶(CNC)修饰氧化石墨烯(GO),合成了具有良好分散性的GO/CNC复合纳米材料,之后通过界面聚合引入聚酰胺(PA)层中制得改性纳滤膜,并进行形貌结构表征和性能测试。研究发现,GO/CNC改性膜表面具有更明显的凸起褶皱结构、更高的粗糙度及亲水性,在0.6 MPa下纯水通量可达38.45 L/(m<sup>2</sup>·h),较PA原膜与GO改性膜分别提升了84.86%和53.92%,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaCl截留率分别为95.47%和6.65%。经pH=4、4 000 mg/L的NaClO溶液浸泡4 h后,PA原膜的归一化纯水通量增加了近50%,归一化Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>截留率降至0.89,而GO/CNC改性膜的归一化纯水通量仅增加了13%,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>截留率几乎无影响。上述结果表明,GO/CNC的添加可显著提升复合纳滤膜的渗透通量,同时具有良好的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl分离选择性与耐氯性能。

**关键词:** 氧化石墨烯; 纤维素纳米晶; 纳滤膜; 界面聚合; 耐氯性

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)11-0065-08

## Preparation of GO/CNC Thin Film Nanocomposite Membrane and Its Properties

LÜ Yong-tao<sup>1,2</sup>, YANG Ya-xin<sup>1,2</sup>, LIN Li<sup>1,2</sup>, PAN Yong-bao<sup>3</sup>, CUI Shuang-ke<sup>3</sup>, WANG Lei<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Modern Architecture Design & Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This paper synthesized GO/CNC nanocomposite with good dispersion by modifying graphene oxide (GO) with cellulose nanocrystals (CNC), introduced the GO/CNC nanocomposite into the polyamide (PA) layer via interfacial polymerization to prepare modified nanofiltration membranes, and characterized the morphology and structure and tested the characteristics of the modified membrane, so as to improve the performance of the nanofiltration membranes. The surface of GO/CNC modified membrane had a more obvious convex fold structure, higher roughness and hydrophilicity. Its pure water flux reached

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2904303); 陕西省重点产业链项目(2022ZDLSF06-05); 陕西省重点研发计划项目(2023-YBSF-596)

通信作者: 王磊 E-mail: wl0178@126.com

38.45 L/(m<sup>2</sup>·h) at 0.6 MPa, which was 84.86% and 53.92% higher than that of PA membrane and GO modified membrane, respectively. Its rejection rates of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl were 95.47% and 6.65%, respectively. After soaking in NaClO solution with concentration of 4 000 mg/L (pH=4) for 4 h, the normalized pure water flux of the PA membrane increased by nearly 50%, accompanied with a decrease of the normalized Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rejection from 1.00 to 0.89. In contrast, the normalized pure water flux of the GO/CNC modified membrane only increased by 13%, and the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rejection was almost unaffected. The addition of GO/CNC significantly enhanced the permeate flux of the composite nanofiltration membrane, and exhibited good Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl separation selectivity and chlorine resistance.

**Key words:** graphene oxide; cellulose nanocrystal; nanofiltration membrane; interface polymerization; chlorine resistance

薄层复合(TFC)纳滤膜因具有较好的渗透选择性、制备简便、易工业化等优势得到了广泛关注,但在实际使用过程中仍面临渗透性和选择性trade-off限制、抗污染及耐氯性差等问题,制约了其进一步发展<sup>[1-2]</sup>。针对上述问题,通过向聚酰胺(PA)分离层中引入纳米颗粒调控其结构性质,成为实现TFC膜性能优化提升的研究热点<sup>[3]</sup>。

氧化石墨烯(GO)因具有优异的亲水性、化学稳定性、可修饰性及具备产业化条件,被认为是开发高性能膜的理想材料<sup>[4-5]</sup>。已有大量报道将GO作为PA层功能性添加剂用于TFC膜改性,但GO含量较高时易发生团聚,会对膜分离性能产生不利影响<sup>[6-8]</sup>;且GO纳米通道狭窄,改性后的膜通量依然不理想。为此,有研究者提出将GO与其他纳米材料进行结合,改善分散性的同时增加其层间距,制备兼具两种材料优势的纳米复合材料<sup>[9-12]</sup>。纤维素纳米晶(CNC)作为一种低成本、可再生的纳米材料,具有比表面积大、亲水性强、生物降解性及易于功能化等特性,在TFC膜改性中同样备受青睐<sup>[13-15]</sup>,且与GO具有良好的相容性<sup>[16-18]</sup>。有研究通过真空抽滤GO/CNC水悬浮液作中间层,之后进行界面聚合,制得了具有优异渗透选择性的超薄复合纳滤膜<sup>[19]</sup>。Lyu等<sup>[20]</sup>则将羧化CNC通过真空抽滤掺入GO片层间制得复合纳滤膜,改性膜的纯水通量得到明显提升。然而有关GO/CNC复合材料在TFC纳滤膜改性中的应用鲜见报道。

笔者利用CNC修饰GO,合成GO/CNC复合纳米材料,并通过界面聚合引入PA层中,考察GO和GO/CNC对TFC纳滤膜形貌结构及渗透选择性的影响,并评估其耐氯性能,旨在为制备以GO与CNC为关

键材料的低成本、高性能复合纳滤膜提供新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

石墨粉(3 500目),微晶纤维素(MCC, 0.25 μm),硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢、浓盐酸、浓硫酸、无水哌嗪(PIP)、磷酸三钠(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、均苯三甲酰氯(TMC)、正己烷、硫酸钠、氯化钠均为分析纯,次氯酸钠溶液(NaClO,优级纯)。

### 1.2 纳米材料的制备

分别采用Hummers法<sup>[21]</sup>和硫酸酸解法<sup>[22]</sup>制备GO与CNC。为制备GO/CNC复合纳米材料,在酸解进行2 h时,取适量GO(按GO:MCC=1:25,质量比)添加到反应体系中,其余与CNC制备过程相同。

### 1.3 复合纳滤膜的制备

通过浸没沉淀相转化法制备聚砜(PSf)超滤基膜<sup>[23]</sup>。将一定量的GO(0.005%,质量分数,下同)与GO/CNC复合纳米粒子(0.003%、0.005%、0.010%)分散在0.5%的PIP水溶液中(含0.1%的Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)作为水相,并超声处理0.5 h,与基膜接触5 min后除去并使膜面充分干燥;以0.075%的TMC正己烷溶液为油相,界面聚合1 min,再置于60℃烘箱中热处理8 min,最后转移至去离子水中于4℃条件下保存备用。依据添加剂种类及含量,将所制得的纳滤膜分别记为PA-TFC、GO-TFN及GC-TFN(0.003GC、0.005GC、0.010GC)。

### 1.4 表征方法

采用X射线衍射仪(XRD,型号:Ultimq IV)表征纳米材料晶型结构;采用傅里叶漫反射红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet iS50)、场发射扫描电子显微镜(FESEM,型号:Gemeni SEM300)分别测定纳米材料

和膜表面官能团及形貌特征;采用Zeta电位仪(型号:ZS90)测定纳米材料的Zeta电位;采用原子力显微镜(AFM,型号:MultiMode 8)测定膜表面粗糙度;采用接触角测量仪(型号:SL200A)与固体表面Zeta电位仪(型号:SurPASS 3)分别测定膜亲水性及表面电位。

## 1.5 膜性能测试

### 1.5.1 膜通量及截盐性能测试

采用自制平板错流过滤装置测定膜性能,有效膜面积为 $25\text{ cm}^2$ 。待测膜片在 $0.7\text{ MPa}$ 下预压 $30\text{ min}$ ,在 $0.6\text{ MPa}$ 下过滤 $30\text{ min}$ ,待通量稳定后记录纯水通量;之后将进料液更换为浓度为 $2\,000\text{ mg/L}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{NaCl}$ 溶液过滤 $30\text{ min}$ 。过滤试验均在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、运行压力为 $0.6\text{ MPa}$ 、错流速度为 $20\text{ L/h}$ 下进行,为确保准确性,至少测试3次。膜通量及截留率分别按下式计算:

$$J = V/(At) \quad (1)$$

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

式中: $J$ 为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $A$ 为有效膜面积, $\text{m}^2$ ;  $V$ 为滤液体积, $\text{L}$ ;  $t$ 为过滤时间, $\text{h}$ ;  $R$ 为截留率,%;  $C_f$ 与 $C_p$ 分别为过滤前、后滤液浓度, $\text{mg/L}$ 。

### 1.5.2 耐氯性能测试

将待测膜片浸入 $\text{pH}=4$ 、 $4\,000\text{ mg/L}$ 的 $\text{NaClO}$ 溶液中 $1\sim4\text{ h}$ ,氯化处理后用去离子水充分清洗膜面以彻底清除残留的活性氯,依次以去离子水和 $2\,000\text{ mg/L}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为进料液,测试氯处理前后膜性能的变化情况。氯处理强度以有效氯浓度与作用时间相乘计,单位为 $\text{mg} \cdot \text{h/L}$ 。以归一化纯水通量 $J_n$ 和归一化截留率 $R_n$ 的变化评估膜片耐氯性能,按下式计算:

$$J_n = \frac{J_t}{J_0} \quad (3)$$

$$R_n = \frac{R_t}{R_0} \quad (4)$$

式中: $J_0$ 、 $J_t$ 分别为 $\text{NaClO}$ 溶液处理前、后膜的纯水通量; $R_0$ 、 $R_t$ 分别为 $\text{NaClO}$ 溶液处理前、后膜的截留率。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米材料的表征

对GO、CNC及GO/CNC复合纳米材料进行表征,结果如图1所示。由图1(a)可知,GO/CNC的

XRD图谱中同时存在GO与CNC的特征衍射峰,因二者发生氢键作用打乱了GO的堆叠结构,其特征峰强度明显减弱<sup>[16]</sup>,且由纯GO的 $10.88^\circ$ 移至 $9.65^\circ$ ,计算得到GO的层间距相应由 $0.88\text{ nm}$ 增至 $0.93\text{ nm}$ ;而复合材料中CNC结晶度增高,在 $23^\circ$ 附近出峰更尖锐<sup>[18]</sup>。图1(b)显示,GO/CNC在 $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较弱的GO特征吸收峰( $\text{C}=\text{O}$ ),同时由 $-\text{OH}$ 及 $\text{C}=\text{C}$ 引起的伸缩振动峰分别移至 $3\,343\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处。从图1(c)的GO/CNC复合纳米材料FESEM图可以观察到,CNC均匀分散在GO的褶皱表面,且由于CNC在不同GO片层中的嵌入而存在一定的厚度差异(图中箭头所指);另外,在低倍数下显示出相互连接的网络结构,在由其他一维和二维纳米材料结合的复合体系中也观察到了类似形态<sup>[17,24]</sup>。图1(d)显示GO/CNC具有明显高于纯GO的负电性,即CNC的引入改善了GO的分散性。以上表征结果表明,GO/CNC复合纳米材料成功合成。

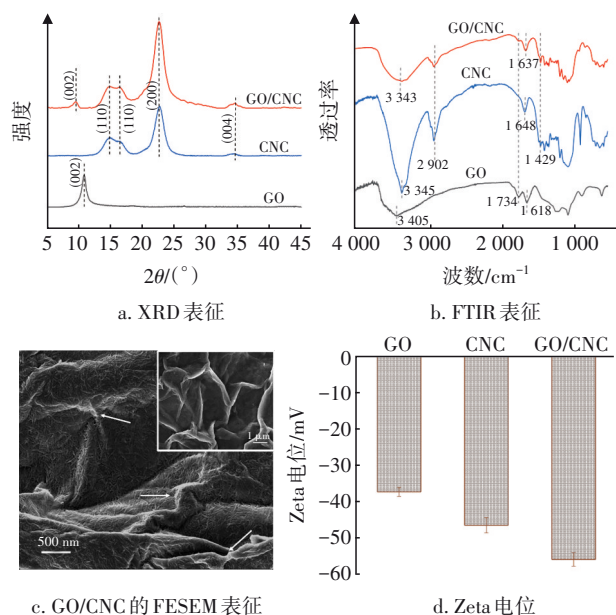


图1 GO、CNC和GO/CNC复合纳米材料的表征

Fig.1 Characterization of GO, CNC and GO/CNC nanocomposite

## 2.2 复合纳滤膜的分析表征

### 2.2.1 膜表面红外光谱分析

对PSf基膜及各复合纳滤膜的表面化学基团进行表征,结果如图2所示。可见,相较于PSf基膜,各复合纳滤膜均在 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了酰胺基团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, $3\,430\sim3\,460\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由



O—H与PIP单体未反应的N—H伸缩振动重叠所致,证实了聚酰胺层的形成<sup>[14,25]</sup>。与PA-TFC膜相比,改性膜在 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度均略微增大,分析是由于纳米粒子中的—OH和—COOH参与了IP过程,形成了额外的酰胺键<sup>[7,26]</sup>。然而,由于纳米粒子添加量过低,并未检测到纳米材料的特征吸收峰<sup>[15]</sup>。

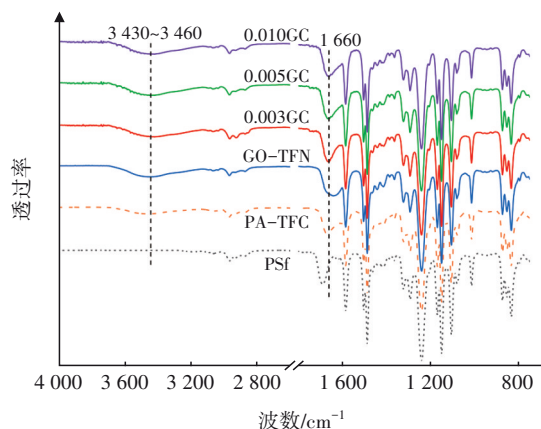


图2 不同膜的红外光谱图像

Fig.2 FTIR spectra of different membranes

### 2.2.2 膜表面形貌分析

通过FESEM对复合纳滤膜的表面形貌进行表征,结果如图3所示。

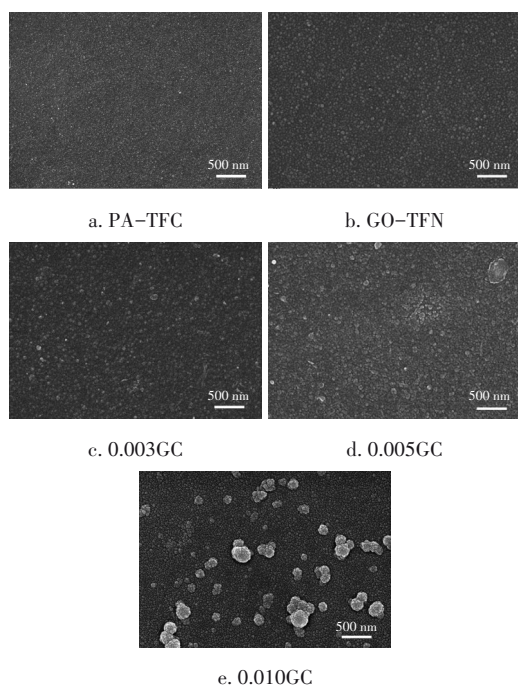


图3 膜表面的FESEM图

Fig.3 FESEM images of the surface of each membrane

由图3(a)可见,PA-TFC膜面呈颗粒状凸起结

构,且由于单体浓度较低,界面聚合反应速率减慢,PA层相对更为平整光滑<sup>[7]</sup>。引入GO与GO/CNC后,部分PIP单体在纳米粒子周围富集,使其局部胺单体浓度增大,界面聚合反应速率加快,从而形成结节状凸起结构与褶皱。其中,GO-TFN膜表面仅观察到颗粒状凸起增多、增大[如图3(b)所示];而GC-TFN膜表面的结状凸起随着GO/CNC添加量的增加进一步增大,并出现无规则褶皱;当GO/CNC添加量进一步增大至0.010%时,膜面出现局部团聚,这将降低对PIP自由扩散的限制,再次导致结节的形成<sup>[9,27]</sup>。

不同纳滤膜表面的AFM图像如图4所示。可见,PA-TFC膜的均方根粗糙度 $R_q=3.1\text{ nm}$ ,改性后由于膜表面凸起及褶皱增多,粗糙度相应增大。另外,纳米粒子的尺寸超过PA层厚度,也可能导致膜表面更粗糙<sup>[13]</sup>,因此,由于GO/CNC比单一材料的尺寸大,其对膜面粗糙度的影响亦相对更大。0.003GC与0.005GC膜的 $R_q$ 值分别为6.1、9.1 nm,这将增大膜比表面积,从而有效促进水的渗透;然而高浓度下 $R_q$ 值略微下降至6.8 nm,与FESEM表征结果一致。

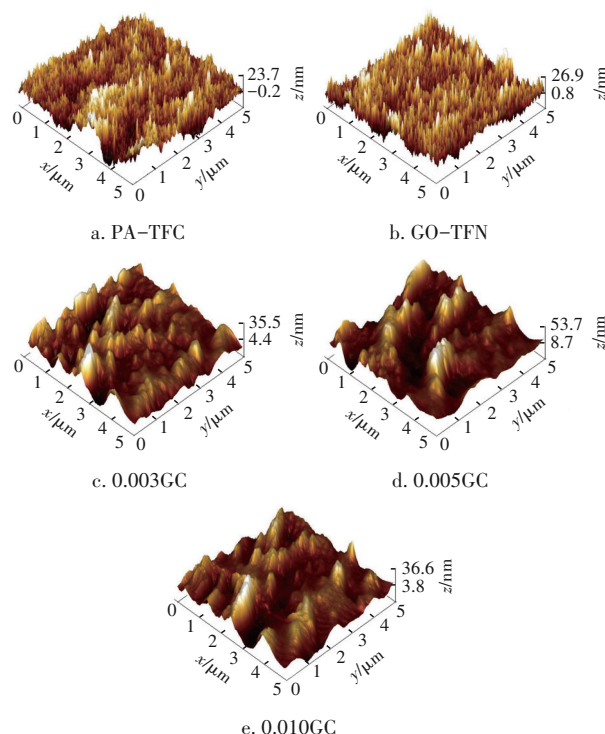


图4 膜表面的AFM图像

Fig.4 AFM images of membrane surface

### 2.2.3 膜的亲疏水性及荷电性能

图5所示为各复合纳滤膜的静态水接触角与表面Zeta电位测定结果。由图5(a)可见,PA-TFC、GO-TFN膜的接触角分别为 $45^\circ$ 和 $36^\circ$ ;对于GC-TFN膜,接触角随着GO/CNC含量的增加由 $34^\circ$ 减小至 $29^\circ$ ,亲水性显著提高,而当GO/CNC添加量为0.010%时,因膜面粗糙度降低,接触角值又略微增加至 $31^\circ$ <sup>[28]</sup>。图5(b)显示,GO-TFN膜因GO引入了丰富的羧基,负电性有所增强;然而GC-TFN膜的电负性随GO/CNC添加量的增加呈减弱趋势,这是由于GO/CNC消耗了部分酰氯基团,导致水解产生的羧基减少,膜表面负电性降低<sup>[14]</sup>。

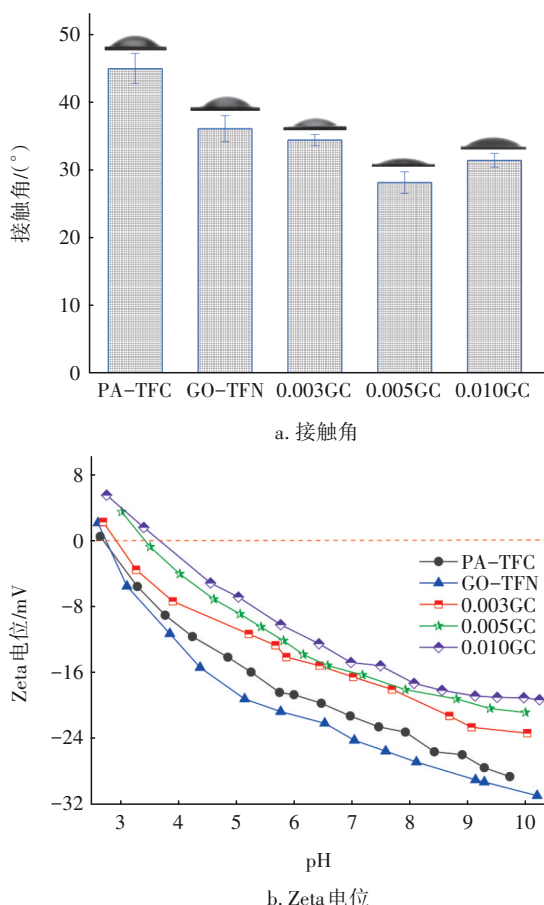


图5 膜表面接触角及Zeta电位

Fig.5 Contact angle and Zeta potential of each membrane

### 2.3 膜通量及盐截留率测试

对不同复合纳滤膜的纯水通量及 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 截盐性能进行测试,结果如图6所示。PA-TFC膜的纯水通量为 $20.80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,GO-TFN膜的纯水通量增至 $24.98 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,而GC-TFN膜的纯水通量进一步增大,从0.003GC膜的 $33.35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 升高

至0.005GC膜的 $38.45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,相较于PA-TFC膜与GO-TFN膜,纯水通量提升率分别达到84.86%与53.92%。一方面,GC-TFN膜的亲水性与粗糙度显著提升;另一方面,CNC嵌入使GO的层间距增大,在一定程度上也将拓宽GO片层的二维通道,为水分子的跨膜过程提供额外的传输通道,从而获得了更高的纯水通量<sup>[9,29]</sup>。但对于0.010GC膜,因膜表面亲水性与粗糙度降低,同时出现部分团聚使传质阻力增大<sup>[15]</sup>,其纯水通量降至 $29.16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

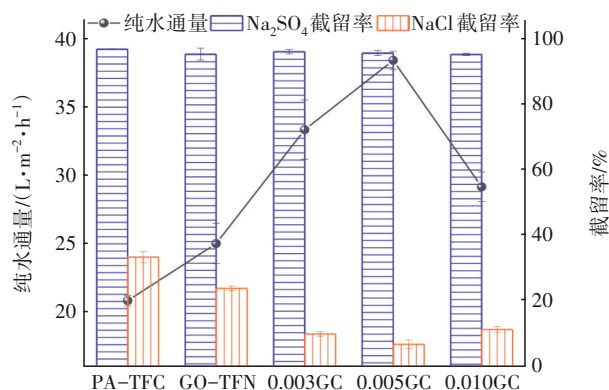


图6 膜的纯水通量及截盐率

Fig.6 Pure water flux and salt rejection of each membrane

受道南效应与筛分效应的共同影响,所有膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 均保持较高的截留率(>95%),对 $\text{NaCl}$ 的截留率较低。对于GO-TFN膜,尽管膜面负电性增强,但由图6可知,其对一二价盐的截留率却均有所下降,主要是因为GO的引入对PA层的交联造成不利影响,导致膜空间位阻效应减弱。GC-TFN膜的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 截留率降低则主要归因于其膜面负电荷减少引起的静电排斥作用减弱;而0.003GC与0.005GC膜的 $\text{NaCl}$ 截留率大幅降低至9.80%和6.65%,这可归因于CNC嵌入造成的空间位阻减小。0.010GC膜的一二价盐截留率并未出现明显降低,说明局部团聚并未影响PA层结构完整性,反而因GO/CNC含量增多,PA层厚度增大,使 $\text{NaCl}$ 截留率有所提升,该现象与Jia等<sup>[27]</sup>的研究结果类似。

许中煌等<sup>[11]</sup>将氧化石墨烯/碱式硫酸铝(GO-BAS)复合物通过界面聚合引入聚醚砜/聚酰胺层中,所得纳滤膜纯水通量在0.3 MPa下可达 $24.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,但与对照膜相比,仅提高约60%, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{NaCl}$ 截留率分别为91.08%与17.62%。对比基于GO与CNC复合材料的改性纳滤膜研究,Lyu等<sup>[20]</sup>通过真空抽滤法制备GO/羧化CNC复合纳滤膜,其

最大纯水通量可达  $63.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 但  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率只有 53.4%。

综上, 纳米粒子的引入使复合纳滤膜渗透选择性能均得到一定提升, 其中 GC-TFN 膜不仅纯水通量增大更为明显, 且  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  分离能力相对更高, 可见, 采用 GO/CNC 复合纳米材料进行膜改性具有显著优越性。经对比, 选择 0.005% 作为 GC-TFN 复合纳滤膜的最优 GO/CNC 添加量进行后续测试。

## 2.4 膜耐氯性能测试

图 7 为经  $\text{NaClO}$  溶液 (浓度为  $4\,000 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH}=4$ ) 氯化处理 1~4 h 后的 PA-TFC、GO-TFN 与 0.005GC 膜的归一化纯水通量和归一化截留率变化。可见, 随着有效氯强度增大, 所有膜的渗透通量整体呈上升趋势,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率均有所降低。经  $16\,000 \text{ mg} \cdot \text{h/L}$  氯化后, PA-TFC 与 GO-TFN 膜的归一化纯水通量分别增加至 1.74 与 1.50, 归一化  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率分别下降至 0.89 与 0.92。相比之下, 0.005GC 膜经 4 h 氯化后归一化纯水通量为 1.13, 增加 13%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率仅下降约 5%, 表明 GO/CNC 的添加提高了膜的耐氯性能。

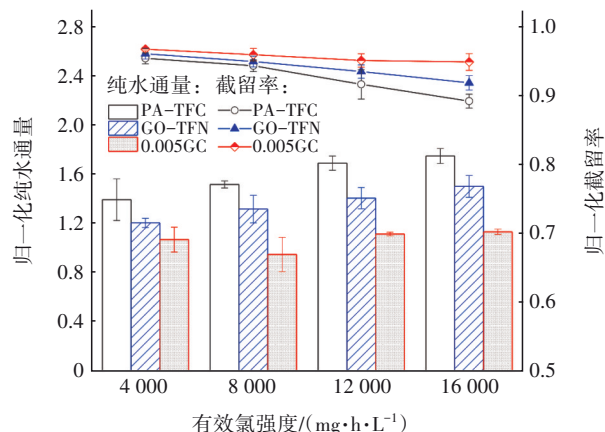


图7 氯处理对不同膜纯水通量及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率的影响

Fig.7 Effect of chlorination treatment on the pure water flux and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  rejection of different membranes

GO/CNC 纳米复合膜耐氯性能的提升可以从以下几个方面进行解释: 首先, PIP 基纳滤膜酰胺链上无酰胺氢, 叔氮原子不易与氯反应而表现出高于间苯二胺 (MPD) 基纳滤膜的耐氯性, 但与  $\text{NaClO}$  溶液接触时, 聚酰胺链末端未交联或残留的  $-\text{NH}$  基团仍会为活性氯提供攻击位点而使膜结构受到损坏, 这也是 PIP 基纳滤膜受氯化作用而导致分离性能下降的原因<sup>[30]</sup>。其次, 对于 GO-TFN 与 0.005GC 膜,

尽管纳米粒子的引入并未改变 PA 层化学组成而仍暴露于氯溶液中, 但所引入的纳米粒子与 PA 分子间的氢键作用在一定程度上将阻碍氯对残留  $-\text{NH}$  基团的攻击, 从而保护膜表面<sup>[7,31]</sup>, 缓解膜分离性能恶化的趋势。这种通过减少氯活性位点形成额外保护层的方式也是接枝法提升纳滤膜耐氯性能的主要作用机制之一<sup>[30,32]</sup>。另外, 对于 GO 与 GO/CNC 改性膜耐氯性的差异, 可能是由于前者耐溶胀性较差<sup>[33]</sup>, 故其酰胺键结构受氯的破坏程度相对较大, 导致分离性能下降幅度大于 0.005GC 膜。

综上, GO/CNC 的引入可减少 TFC 纳滤膜的氯化位点而形成保护层, 提高了膜面结构稳定性, 表现出比 PA-TFC 及 GO-TFN 膜更高的耐氯能力。

## 3 结论

① CNC 以表层覆盖及嵌入片层的方式与 GO 良好结合, 修饰后的 GO/CNC 复合纳米材料中 GO 的层间距增至  $0.93 \text{ nm}$ , 且分散稳定性较纯 GO 显著提高。

② GO/CNC 改性膜表面具有更明显的凸起褶皱结构、更高的粗糙度及亲水性, GO/CNC 添加量为 0.005% 时纯水通量达到  $38.45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 较 PA-TFC 膜提升了 84.86%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  截留率分别为 95.47% 与 6.65%, 能更好地实现对  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  的选择性分离。

③ 经  $\text{pH}=4$ 、 $4\,000 \text{ mg/L}$  的  $\text{NaClO}$  水溶液氯化处理 1~4 h 后, 0.005GC 膜的纯水通量及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率变化相对较小, 在  $16\,000 \text{ mg} \cdot \text{h/L}$  有效氯强度下, 归一化纯水通量仅增加了 13%, 对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率几乎无影响, 具有良好的耐氯性能。

## 参考文献:

- [1] BASSYOUNI M, ABDEL AZIZ M H, ZOROMBA M S, *et al.* A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 73: 19-46.
- [2] INURRIA A, CAY-DURGUN P, RICE D, *et al.* Polyamide thin-film nanocomposite membranes with graphene oxide nanosheets: balancing membrane performance and fouling propensity [J]. Desalination, 2019, 451: 139-147.
- [3] LIAO Z P, ZHU J Y, LI X, *et al.* Regulating composition and structure of nanofillers in thin film



- nanocomposite (TFN) membranes for enhanced separation performance: a critical review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118567.
- [4] JOSHI R K, ALWARAPAN S, YOSHIMURA M, *et al.* Graphene oxide: the new membrane material [J]. *Applied Materials Today*, 2015, 1(1): 1-12.
- [5] 田隆, 刘婷, 孙克宁. 用于水质净化的氧化石墨烯膜研究进展 [J]. *化工学报*, 2020, 71(9): 4112-4130.  
TIAN Long, LIU Ting, SUN Kening. Research progress of graphene oxide membrane for water purification [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(9): 4112-4130 (in Chinese).
- [6] HU R R, ZHANG R J, HE Y J, *et al.* Graphene oxide in polymer nanofiltration membranes with enhanced permeability by interfacial polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 813-819.
- [7] ZHAO W, LIU H Y, MENG N, *et al.* Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite membrane at low concentration monomers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 380-390.
- [8] LAI G S, LAU W J, GOH P S, *et al.* Tailor-made thin film nanocomposite membrane incorporated with graphene oxide using novel interfacial polymerization technique for enhanced water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 524-534.
- [9] WANG J, WANG Y M, ZHU J, *et al.* Construction of TiO<sub>2</sub>@graphene oxide incorporated antifouling nanofiltration membrane with elevated filtration performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 533: 279-288.
- [10] BAGHERIPOUR E, MOGHADASSI A R, HOSSEINI S M, *et al.* Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: chromium removal and antifouling enhancement [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 62: 311-320.
- [11] 许中煌, 雷萍萍, 洪昱斌, 等. 氧化石墨烯/碱式硫酸铝掺杂聚醚砜/聚酰胺复合纳滤膜的制备及其性能 [J]. *化工学报*, 2018, 69(9): 4066-4074.  
XU Zhonghuang, LEI Pingping, HONG Yubin, *et al.* Preparation and performance of graphene oxide/basic aluminum sulfate doped polyethersulfone/polyamide composite nanofiltration membrane [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(9): 4066-4074 (in Chinese).
- [12] WU X, MU F M, ZHAO H Y. Recent progress in the synthesis of graphene/CNT composites and the energy-related applications [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 55(15): 16-34.
- [13] BAI L M, LIU Y T, BOSSA N, *et al.* Incorporation of cellulose nanocrystals (CNCs) into the polyamide layer of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes for enhanced separation performance and antifouling properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11178-11187.
- [14] BAI L M, LIU Y T, DING A, *et al.* Fabrication and characterization of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals (CNCs) for enhanced desalination performance and dye removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1519-1528.
- [15] HUANG S, WU M B, ZHU C Y, *et al.* Polyamide nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals for enhanced water flux and chlorine resistance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 12315-12322.
- [16] OUYANG W Z, SUN J H, MEMON J, *et al.* Scalable preparation of three-dimensional porous structures of reduced graphene oxide/cellulose composites and their application in supercapacitors [J]. *Carbon*, 2013, 62: 501-509.
- [17] MIRI N E, ACHABY M E, FIIHRI A, *et al.* Synergistic effect of cellulose nanocrystals/graphene oxide nanosheets as functional hybrid nanofiller for enhancing properties of PVA nanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 239-248.
- [18] ZAMAN A, ORASUGH J T, BANERJEE P, *et al.* Facile one-pot in-situ synthesis of novel graphene oxide-cellulose nanocomposite for enhanced azo dye adsorption at optimized conditions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 246: 116661.
- [19] ZHU C Y, ZHANG X, XU Z K. Polyamide-based membranes consisting of nanocomposite interlayers for high performance nanofiltration [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(9): 49940.
- [20] LYU Y, ZHANG Q Q, WANG Z X, *et al.* A graphene oxide nanofiltration membrane intercalated with cellulose nanocrystals [J]. *BioResources*, 2018, 13(4): 9116-9131.
- [21] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.

- [22] BONDESON D, MATHEW A, OKSMAN O. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis [J]. *Cellulose*, 2006, 13: 171–180.
- [23] 吕永涛, 吴浩伟, 文剑平, 等. rGO/ZIF-8改性聚酰胺纳滤膜的制备及分盐性能 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(5): 31–36.  
LÜ Yongtao, WU HaoWei, WEN Jianping, *et al.* Preparation and salt separation performance of rGO/ZIF-8 modified polyamide nanofiltration membrane [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(5): 31–36 (in Chinese).
- [24] PRADHAN B, ROY S, SRIVASTAVA S K, *et al.* Synergistic effect of carbon nanotubes and clay platelets in reinforcing properties of silicone rubber nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(15): 41818.
- [25] LIU Y L, ZHU J Y, ZHENG J F, *et al.* Porous organic polymer embedded thin-film nanocomposite membranes for enhanced nanofiltration performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602: 117982.
- [26] WANG J, ZHAO C W, WANG T, *et al.* Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(85): 82174–82185.
- [27] JIA L L, ZHANG X K, ZHU J Y, *et al.* Polyvinyl alcohol-assisted high-flux thin film nanocomposite membranes incorporated with halloysite nanotubes for nanofiltration [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(8): 1412–1422.
- [28] KANG Y, OBAID M, JANG J, *et al.* Sulfonated graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane to enhance permeation and antifouling properties [J]. *Desalination*, 2019, 470: 1114125.
- [29] 刘中桃, 郭振华, 胡承志, 等. GO-CNT三维复合膜截留HA与抗污染性能 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(12): 4556–4563.  
LIU Zhongtao, GUO Zhenhua, HU Chengzhi, *et al.* Rejection of HA and antifouling performance with 3D GO-CNT composite membrane [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(12): 4556–4563 (in Chinese).
- [30] ZHU X W, CHENG X X, XING J J, *et al.* In-situ covalently bonded supramolecular-based protective layer for improving chlorine resistance of thin-film composite nanofiltration membranes [J]. *Desalination*, 2020, 474: 114179.
- [31] LI H B, SHI W Y, ZHANG Y F, *et al.* Improved performance of poly (piperazine amide) composite nanofiltration membranes by adding aluminum hydroxide nanospheres [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 166: 240–251.
- [32] ZHU X W, XU D L, GAN Z D, *et al.* Improving chlorine resistance and separation performance of thin-film composite nanofiltration membranes with in-situ grafted melamine [J]. *Desalination*, 2020, 489: 114539.
- [33] SUN X Z, TU Q S, URBAN J J, *et al.* Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution: characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6440–6450.

作者简介: 吕永涛(1980—), 男, 山东莱州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为污水处理与资源化。

E-mail: hybos2000@126.com

收稿日期: 2023-04-27

修回日期: 2023-06-14

(编辑: 刘贵春)