



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201909085

中图分类号 X703

文献标识码 A

马智波, 梁帅, 马广玉, 等. 超亲水石墨烯/二氧化硅复合膜的制备优化和表征[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1743-1751.

MA Zhibo, LIANG Shuai, MA Guangyu, et al. Preparation optimization and characterization of superhydrophilic graphene/silica composite membranes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1743-1751.

超亲水石墨烯/二氧化硅复合膜的制备优化和表征

马智波¹, 梁帅^{1,*}, 马广玉², 任熠¹, 李敏¹

1. 北京林业大学, 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083

2. 生态环境部环境发展中心, 北京 100029

第一作者: 马智波(1989—), 男, 博士研究生。研究方向: 膜法水处理。E-mail: zhiboma@bjfu.edu.cn

*通信作者: 梁帅(1987—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 膜法水处理。E-mail: shuai_liang@bjfu.edu.cn

摘要 膜表面亲水性是主导膜污染发生的关键因素, 亲水膜的抗污染能力较强。基于氧化石墨烯(GO)和氨基修饰的纳米SiO₂之间的自组装反应, 分别通过真空抽滤、多巴胺辅助抽滤、热辅助法以及高温煅烧辅助抽滤法制备了多种GO/SiO₂复合膜, 结合纯水接触角测定、表面官能团分析以及电镜观察等, 对制备方法和条件进行了优化。结果表明: 高温煅烧法制备的超亲水GO/SiO₂复合膜, 其初始接触角为6.1°, 并于2 s内, 在膜表面实现完全铺展, 表现出超亲水特性; 此外, 所制备的GO/SiO₂超亲水膜的纯水通量分别是传统PVDF超滤膜、超亲水SiO₂/PVDF复合膜和0.22 μm有机商业膜的3.21、11.10和1.22倍, 显示出良好的应用潜力。

关键词 超亲水膜; 氧化石墨烯; SiO₂; 自组装

水污染和水资源短缺严重阻碍着社会和经济的可持续发展^[1-2]。膜法水处理技术因具有处理效率高、出水水质好、占地面积小等优点^[3], 在水处理领域受到广泛关注。作为低压膜分离技术的典型代表, 超/微滤技术已被广泛应用于给水处理、污水回用以及海水淡化预处理等领域^[4-5]。然而, 膜污染问题始终制约着膜分离技术的进一步发展^[6]。

现阶段针对膜污染的控制方法主要包括膜前水质调控、膜清洗以及膜材料改性等^[7]。其中, 水质调控的效果较大程度上依赖于进水水质和前处理工艺参数的选择, 在实际工程中控制难度较大。膜清洗是目前实际工程中控制膜污染的常规手段, 无论是水/气冲刷、水力反冲洗, 还是化学清洗, 均可在一定程度上减缓膜污染的发展。但是, 膜清洗额外增加的药剂和操控成本, 及其对出水水质和膜寿命等的影响, 并不利于膜技术的可持续发展^[3]。膜污染本质上是一种界面现象, 是待过滤料液中的溶解性有机物、胶体和颗粒物等与膜表面之间相互作用的结果^[3]。因此, 膜的界面性质(如带电属性、粗糙度以及亲疏水性等), 主导着膜污染的产生和发展。大量研究^[5-7]表明, 膜的亲疏水性是影响膜污染发展的最核心因素之一, 而制备超亲水膜是从根本上控制膜污染的有效途径。

纳米材料和纳米技术的发展为新型超亲水膜的研制提供了诸多途径。氧化石墨烯(GO)作为一种表面富含羧基(—COOH)、羟基(—OH)等活性位点的二维纳米材料, 已被广泛应用于水处理领

收稿日期: 2019-09-16; 录用日期: 2019-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51608038); 北京市自然科学基金资助项目(8192030, L182026)

域^[8-10]。纳米 SiO₂ 具有易化学修饰的特点, 可基于硅烷化反应灵活制备出性能丰富的有机/无机复合材料, 已被广泛用于对传统有机膜材料的亲水改性^[11-12]。

本研究以不锈钢网^[13]为基底, 以 GO 和氨基修饰的纳米 SiO₂ 为膜材料, 利用 GO 表面的—COOH 与纳米 SiO₂ 表面的氨基(—NH₂) 之间的自组装共价键反应, 开展了多种新型 GO/SiO₂ 无机复合膜的制备研究。对比了 4 种制膜方法, 即真空抽滤、多巴胺辅助抽滤、热辅助法和高温煅烧辅助抽滤法, 结合对所得膜的表面官能团组成、表面形貌、表面粗糙度和亲水性的系统表征, 以复合膜的亲水性和稳定性为评价指标, 对超亲水 GO/SiO₂ 复合膜的制备方法进行了优选, 为超亲水无机复合膜的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

复合膜基底选用不锈钢网(SSM, 316L型, 中国平安金属有限公司), 丝径为 10 μm, 厚度为 70 μm, 经 5 mol·L⁻¹ 硫酸溶液浸泡 30 min 后, 用超纯水充分冲洗, 于 60 °C 烘干备用。制膜原材料选用 2 mg·L⁻¹ GO 悬浮液(片径 < 500 nm, 南京先丰纳米材料科技有限公司)和粒径为 20 nm 的 SiO₂ 纳米颗粒(Ludox HS-30, Sigma-Aldrich, 美国), 其中 SiO₂ 纳米颗粒经硅烷化反应修饰后制得表面含有氨基基团的 SiO₂(M-SiO₂)^[14]。M-SiO₂ 的制备流程如下: 将含有 102 g·L⁻¹ 纳米 SiO₂ 和 35.6 g·L⁻¹ 3-氨基丙基(三甲氧基硅烷)(APTMS, 97%, Sigma-Aldrich, 美国) pH 为 5 的混合溶液在氮气氛围保护下于 70 °C 加热反应 24 h, 随后透析纯化 48 h 后, 制得 M-SiO₂ 悬浮液, 保存于 4 °C 备用。其他辅助制膜的药品为: 盐酸多巴胺(dopamine, 98%)、三(羟甲基)-氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl, 99%)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)、N-羟基丁二酰亚胺(NHS, ≥97%)以及 2-(N-吗啉基)乙磺酸 4-吗啉乙磺酸(MES, ≥99%)。

1.2 基于真空抽滤的 GO/SiO₂(v-GO/SiO₂) 复合膜制备

将经酸洗处理后的 SSM 安置在抽滤器中, 依次采用 10 mL 0.4 mg·L⁻¹ 的 M-SiO₂ 悬浮液和 10 mL 2 mg·L⁻¹ 的 GO 悬浮液作为进水进行真空抽滤, 重复 4 次后, SSM 表面即形成一层 GO/SiO₂ 复合层, 即得到 v-GO/SiO₂ 复合膜。

1.3 基于多巴胺辅助抽滤的 GO/SiO₂(d-GO/SiO₂) 复合膜制备

将酸洗处理后的 SSM 浸泡于含有 2 g·L⁻¹ 多巴胺的 Tris-HCl 溶液中 4、16、24 h, 记为 d-4、d-16 和 d-24, 将负载有聚多巴胺的 SSM 安置在抽滤器中, 按照上述方法进行抽滤制膜, 即得到 d-GO/SiO₂ 复合膜。

1.4 基于热辅助的 GO/SiO₂(h-GO/SiO₂) 复合膜制备

将酸洗处理后的 SSM 置于底部安置有一层聚二甲基硅氧烷软模板的玻璃容器中, 倒入 50 mL 1 mg·L⁻¹ GO 悬浮液, 于 30 °C 烘箱中静置烘干; 倒入 100 mL 含有 2 mmol·L⁻¹ EDC、5 mmol·L⁻¹ NHS 和 10 mmol·L⁻¹ MES 的催化剂溶液, 静置 15 min 后, 倒出催化剂溶液; 立即加入 50 mL 0.4 mg·L⁻¹ M-SiO₂ 悬浮液, 于 30 °C 下静置反应至表面干燥; 重复上述操作 1 次, 即可制得 h-GO/SiO₂ 复合膜。

1.5 基于高温煅烧辅助抽滤的 GO/SiO₂(c-GO/SiO₂) 复合膜制备

将经酸洗处理后的 SSM 安置在抽滤器中, 采用 50 mL 原生 SiO₂ 纳米颗粒(HS-30) 悬浮液为进水进行抽滤, 将所得预负载有纳米 SiO₂ 的 SSM 在氮气氛围中于 500 °C 煅烧 4 h; 随后按照上述方法进行抽滤制膜, 即得到 c-GO/SiO₂ 复合膜。

1.6 膜性能表征

膜表面微观形貌采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-7001F, 日本日立)进行观察; 膜表面立体形貌和粗糙度采用原子力显微镜(AFM, Multimode 8, 布鲁克, 德国)进行观测; 膜表面

纯水接触角采用视频光学接触角测定仪 (OCA 20, 德菲, 德国) 测定。测定接触角时, 先将样品平整地贴在玻璃薄片上, 然后将 2 μL 超纯水滴在干燥的膜表面, 并记录液滴在膜表面的形态变化视频, 从液滴振颤停止后 (一般液滴低落后约 0.5 s 之后) 开始计算膜-水接触角。膜表面官能团采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, VERTEX 70, 布鲁克, 德国) 进行分析。膜的纯水通量采用一套半死端过滤系统进行测定, 系统由超滤杯 (Amicon 8010, 有效过滤面积为 4.1 cm^2 , 密理博, 美国)、电子天平 (ML4002, 梅特勒, 瑞士)、数据记录单元以及压力输出和控制装置组成。纯水通量测试步骤为: 在 20 kPa 恒压条件对膜进行预压过滤 20 min (期间膜通量逐渐趋于稳定), 随后在 10 kPa 条件下过滤 10 min, 根据式 (1) 计算膜的纯水通量。

$$J = \frac{dV}{A\Delta P dt} \quad (1)$$

式中: J 为纯水通量, $\text{m}\cdot(\text{s}\cdot\text{kPa})^{-1}$; V 为过滤液体积, m^3 ; ΔP 为跨膜压差, kPa; t 为过滤时间, s。

2 结果与讨论

2.1 v-GO/SiO₂ 复合膜的理化特性表征

膜表面的亲疏水性由膜自身化学组成和表面微纳结构共同决定, 通常使用表面纯水接触角表征膜的亲疏水性质, 一般认为, 膜表面纯水接触角 $\theta < 90^\circ$ 为亲水界面; $\theta < 5^\circ$ (或液滴能快速在膜表面铺展) 为超亲水界面^[14-15]。图 1 反映了 SSM (酸洗处理前后) 和 v-GO/SiO₂ 复合膜的水接触角动态变化情况。原生 SSM 的初始接触角为 114.8°, 在 120 s 内下降至 103.8°, 呈较高的疏水性, 其接触角下降可能主要归因于水滴的逐渐蒸发^[11]。当 SSM 经过酸洗预处理后, 表面吸附的低表面能油类等物质被去除, 其初始接触角有所降低 (106.4°), 但仍呈现较高的疏水性。这主要是由于 SSM 表面的“内凹型”微纳结构容易滞留空气, 致使水滴与 SSM 以 Cassie-Baxter 模式相接触, 从而呈现出较高的疏水性^[15]。相比之下, v-GO/SiO₂ 复合膜的初始接触角显著降低至 55.0°, 约为原生 SSM 的一半, 这主要归因于 2 点原因: GO 与纳米 SiO₂ 表面富含 —COOH、—OH 和 —NH₂ 等亲水官能团, 具有较高的表面能; 部分 GO 和纳米 SiO₂ 填充在 SSM 的低洼位置, 减少了空气的滞留空间, 从而使水滴与 SSM 的接触模式转换为 Wenzel 模式, 从而呈现出亲水性^[10-14]。但是, v-GO/SiO₂ 复合膜的亲水性较低, 在 120 s 后, 依然维持在 35.9°; 且 GO/SiO₂ 层与 SSM 之间的附着力较差, 强度较低。

2.2 d-GO/SiO₂ 复合膜的理化特性表征

多巴胺是一种同时具有氨基和邻苯二酚基官能团的生物神经物质, 能在湿态条件下发生氧化自聚且可在固体表面附着^[16], 常被用于有机膜的亲水改性研究^[17]。本研究在 SSM 表面预负载多巴胺以促进 GO/SiO₂ 层的黏附。图 2(a)~图 2(c) 分别为酸洗后的 SSM 浸泡在 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 多巴胺溶液中 4、16 和 24 h 的表面 SEM 照片。由图 2 可知, 经 4 h 浸泡的 SSM 表面含有一定量的多巴胺自聚产物 (即聚多巴胺), 而随着时间的延长, SSM 表面聚多巴胺的增加并不明显。

聚多巴胺的附着使 SSM 的亲水性明显提升。图 3(a) 反映了不同浸泡时间 (4、16 和 24 h) 后 SSM 的表面接触角对比结果。SSM 表面接触角均显著减小, 尤其是在多巴胺溶液中浸泡 4 h 后,

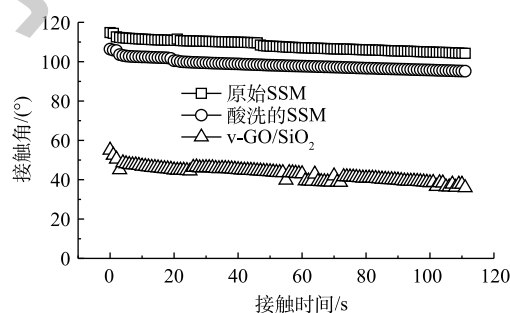


图 1 原生 SSM、酸洗的 SSM 和 v-GO/SiO₂ 复合膜的接触角变化

Fig. 1 Variation of contact angle over time for the SSM (before and after acid treatment) and v-GO/SiO₂ composite membrane

SSM的初始接触角为 29.5° ，并在7s后，完全铺展于SSM表面(即接触角为 0°)，表现出较强的亲水性。这可能是因为SSM表面紧密附着聚多巴胺所致，经4h多巴胺溶液浸泡的SSM表面形貌(图2(a))已直观地证明了这一点。在经16h和24h浸泡后，虽然SSM表面的初始接触角略有差别，但是60s后，均趋近于 20° 左右。图3(b)为不同时间浸泡后，SSM表面的红外图谱， 1558 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{NH}_2$ 变角振动($1590\sim 1650\text{ cm}^{-1}$)吸收峰，由于芳环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩($1370\sim 1610\text{ cm}^{-1}$)和 $-\text{NH}_2$ 变角振动重合存在，该处的吸收峰相对较弱，但也在一定程度上证实了SSM表面聚多巴胺的存在。该图谱中并没有呈现出明显的有机官能团吸收峰，这可能是因为多巴胺层太薄或者附着量过少的缘故。

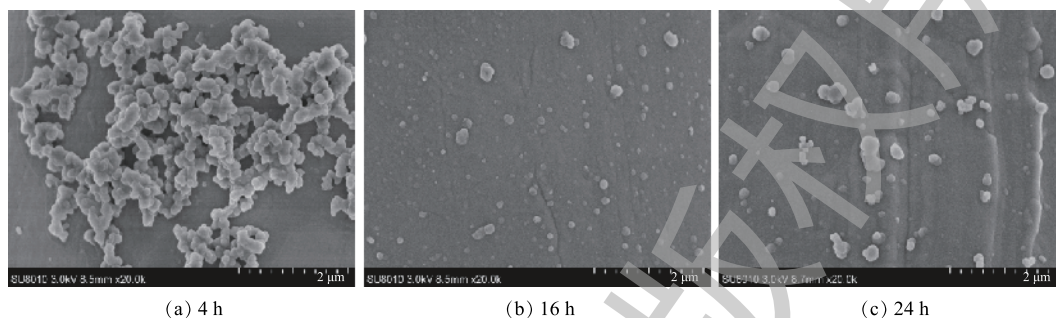


图2 SSM浸泡在多巴胺溶液中不同时间后的表面SEM图

Fig. 2 Surface SEM images of the SSM soaked in the dopamine solution at different times

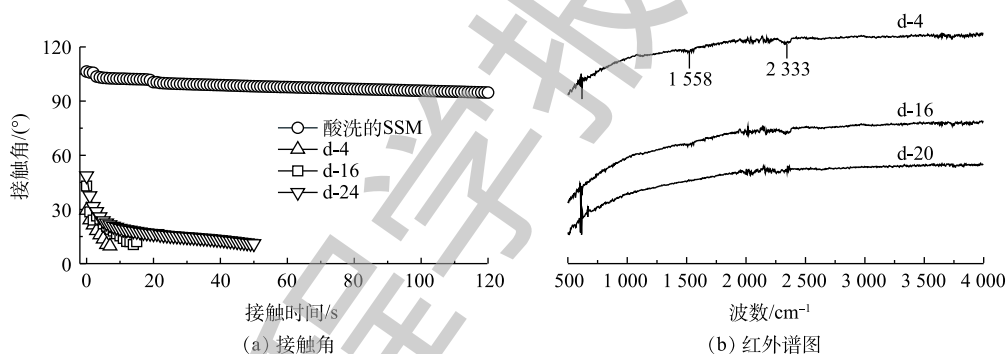


图3 SSM浸泡在多巴胺溶液中不同时间后的接触角动态变化和红外图谱

Fig. 3 Variations of contact angle and FT-IR spectra of the SSMs soaked in the dopamine solution at different times

基于优选的4h浸泡的SSM制备出d-GO/SiO₂复合膜。图4反映了d-GO/SiO₂复合膜与4h多巴胺浸泡的SSM接触角动态变化的对比结果。所得d-GO/SiO₂复合膜的初始接触角为 50.7° ，显著高于SSM。这主要归因于GO相对较低的表面能以及较为平整的表面结构^[18]。SSM的表面网状纹理有利于水滴的快速铺展与吸收。与v-GO/SiO₂复合膜(图1)相比，d-GO/SiO₂复合膜的初始接触角更低且下降速率更高，表明亲水性有所提高，但是v-GO/SiO₂复合膜亲水性仍然较低。

2.3 h-GO/SiO₂复合膜的理化特性表征

综合上述结果发现，SSM的网状结构和钢丝的光滑表面不利于物质的附着。为了促进

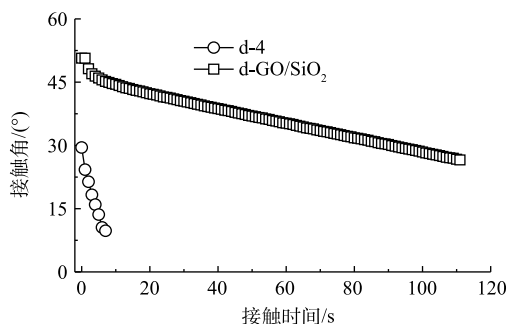


图4 d-GO/SiO₂复合膜和4h多巴胺浸泡的SSM接触角动态变化对比

Fig. 4 Comparison of contact angle variation between the d-GO/SiO₂ composite membrane and 4-h-soaked SSM in the dopamine solution

GO 与纳米 SiO₂ 在 SSM 表面的附着, 提升成膜负载量, 研究采用热辅助法和 GO/纳米 SiO₂ 层层接枝堆叠法制备出 h-GO、h-GO/SiO₂、h-GO/SiO₂/GO、h-GO/SiO₂/GO/SiO₂ 4 种堆叠成分和层数不同的复合膜。图 5(a) 反映了 4 种膜的接触角变化结果。4 种膜的接触角对比趋势呈现出明显的规律性, 即随着 GO 层和 SiO₂ 层的依次叠加, 接触角依次逐渐降低。H-GO 膜的接触角最高 (初始接触角为 65.2°), 呈相对疏水性。这是因为 GO 表面或边缘虽然含有一定量的—OH 和—COOH 等亲水官能团^[9-10], 但碳材料本身的表面能较低, 导致亲水性有限^[8]。当 h-GO 膜表面继续自组装接枝一层 M-SiO₂ 纳米颗粒后, 所得 h-GO/SiO₂ 膜的亲水性显著提升 (初始接触角降至 32.5°), 这主要归因于纳米 M-SiO₂ 的超亲水特性^[14]。随着接枝层数的增加, 膜表面亲水性获得进一步提升, 但仍未达到超亲水级别^[19-20]。

图 5(b) 为 4 种复合膜的红外谱图, 1 100 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 键的非对称振动吸收峰^[21], 1 600 cm⁻¹ 处的吸收峰为—COOH 官能团中—C=O 的伸缩振动 (1 660~1 760 cm⁻¹) 吸收峰。此外, 可能是由于 GO 表面—COOH 与氨基化 SiO₂ 表面—NH₂ 发生了共价键合, 导致了—C=O 的吸收峰向低波长方向发生了偏移。综上所述, h-GO/SiO₂ 复合膜表面亲水性有所提升, 但仍未达到超亲水级别, 且经烘干后膜的机械强度较弱, 不利于实际应用。

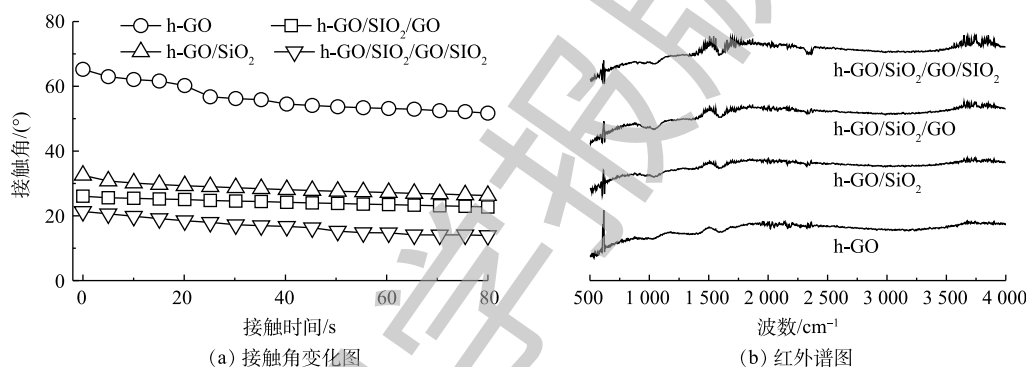


图 5 不同接枝结构和层数的 h-GO/SiO₂ 的接触角变化和红外谱图

Fig. 5 Variation of contact angle and FTIR spectra of different H-GO/SiO₂ membranes

2.4 c-GO/SiO₂ 复合膜的理化特性表征

上述多巴胺和热辅助制膜法均难以制得稳定的超亲水 GO/SiO₂ 复合膜, 这 2 种改性策略面临一个共性问题, 即复合膜难以稳定地附着在 SSM 上。针对这一问题, 研究提出预先在 SSM 表面抽滤附着一次原生纳米 SiO₂ 颗粒 (HS-30), 随后经高温煅烧以加强对后续成膜的附着强度, 制得 c-GO/SiO₂ 复合膜。

图 6(a) 反映了预负载纳米 SiO₂ 颗粒并煅烧后所得 SiO₂ 膜和 c-GO/SiO₂ 的接触角动态变化的对比结果。可以看出, SiO₂ 膜的初始接触角为 27.3°, 并在 45 s 内降至 12.5°, 表现出较高的亲水性。由图 7(a) 和图 7(b) 可见, SiO₂ 膜呈现出具有多层级微纳结构的复合形貌, 即在 SSM 波浪形纹理 (微米级结构) 的表面覆盖着一层致密的 SiO₂ 纳米颗粒 (微米级结构)。由图 6(b) 可知, SiO₂ 膜中的 Si—O—Si 键的吸收峰 (1 100 cm⁻¹) 也证实了表面覆盖的纳米颗粒为纳米 SiO₂。在 SiO₂ 膜基础上制备的 c-GO/SiO₂ 复合膜则表现出超亲水特性, 其表面水滴初始接触角仅为 6.1°, 且 2 s 内实现完全铺展, 这主要归因于膜表面的多层级微纳结构 (图 7(c)) 和超亲水 M-SiO₂ 纳米颗粒 (图 7(d)) 超亲水特性的协同作用。一方面, 复合膜表面含有的大量超亲水 M-SiO₂ 纳米颗粒显著改变了膜表面的化学构成, 使表面能显著提升; 另一方面, 多层级微纳结构也有利于水滴的吸收和铺展, 从而以 Wenzel 接触模式强化膜表面亲水性^[15]。

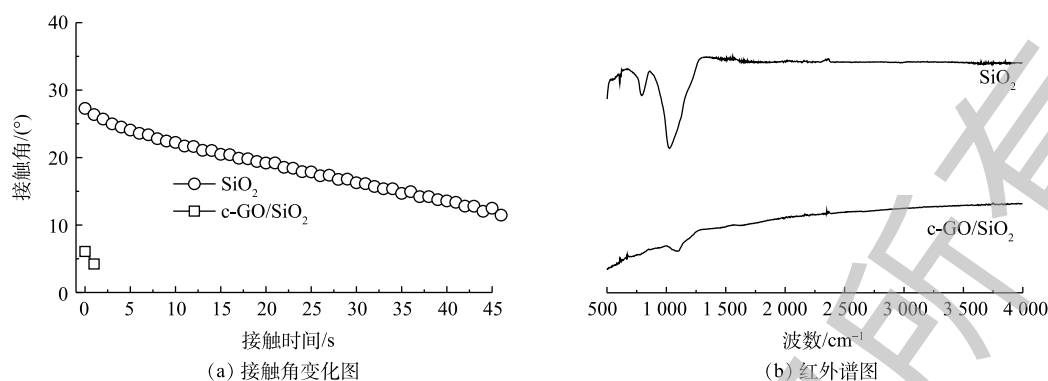


图 6 SiO₂膜和 c-GO/SiO₂复合膜的接触角变化和红外谱图

Fig. 6 Variation of contact angle and FT-IR spectra of SiO₂ membrane and c-GO/SiO₂ composite membrane

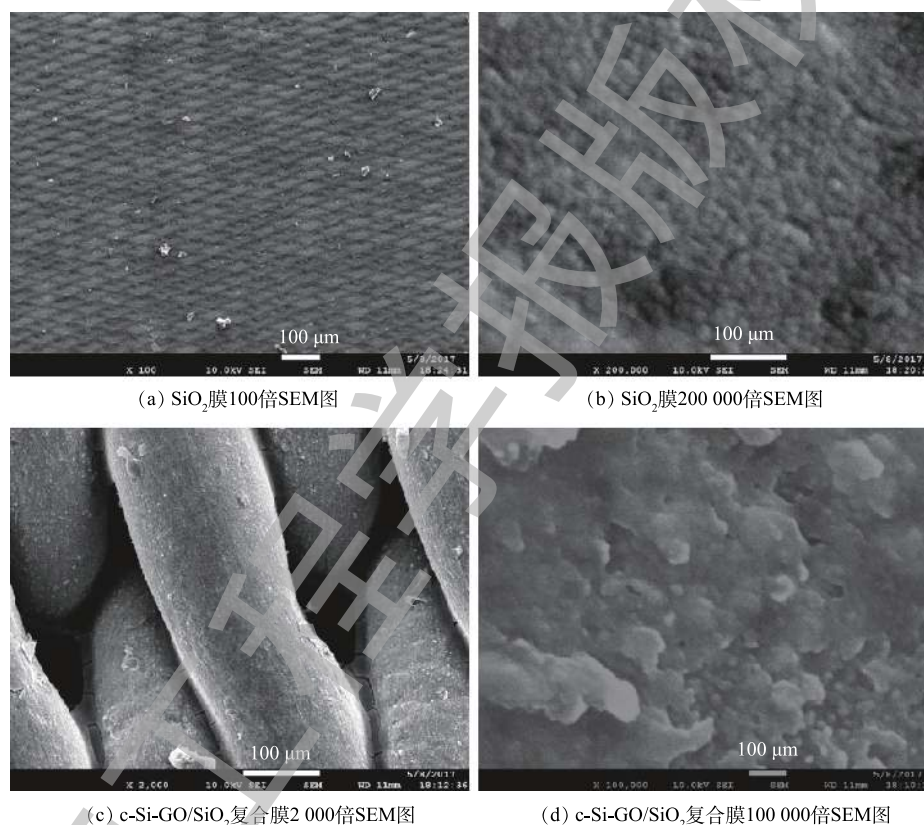


图 7 SiO₂膜和 c-Si-GO/SiO₂复合膜表面 SEM 图

Fig. 7 SEM images of the SiO₂ membrane and c-Si-GO/SiO₂ composite membrane

此外, c-GO/SiO₂复合膜的红外谱图(图 6(b))具有明显的碳材料谱图特征,表明了GO的存在。由图 7(d)可知,片状GO与颗粒状M-SiO₂也在纳米级尺度内复合形成了一定的粗糙结构,进一步促进了膜表面亲水性的提升。

图 8(a)和图 8(b)分别为SSM和c-GO/SiO₂复合膜的表面AFM三维形貌图。SSM和c-GO/SiO₂复合膜的表面均呈现出周期性的织网状结构。由于GO和M-SiO₂颗粒在表面的附着,c-GO/SiO₂复合膜的平均粗糙度 R_a 由1540 nm降低至364 nm,可以有效避免空气的滞留,从而有利于膜表面亲水性和过滤性能的改善。此外,由于预负载的纳米SiO₂颗粒具有较高的表面能,使得制得的c-GO/SiO₂复合膜与SSM基底紧密附着,具有良好的整体性和机械强度。

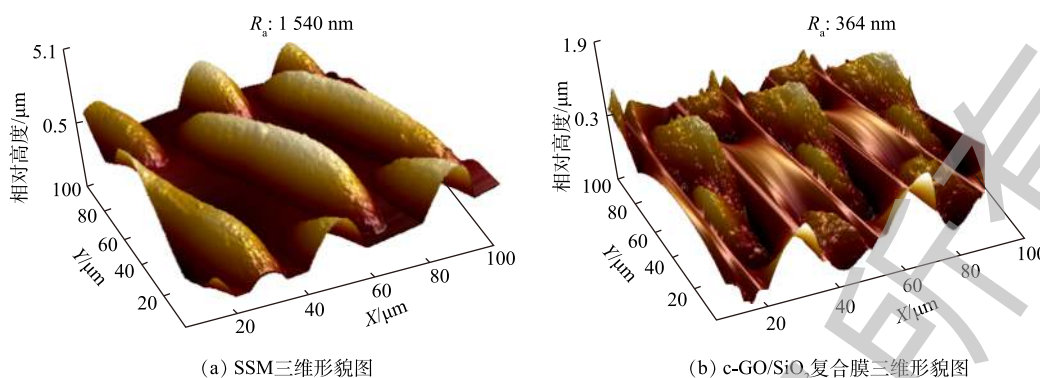


图 8 SSM 和 c-GO/SiO₂ 复合膜的表面 AFM 三维形貌图

Fig. 8 Surface AFM morphology of the SSM and c-GO/SiO₂ composite membrane

2.5 超亲水 c-GO/SiO₂ 复合膜的水通量

c-GO/SiO₂ 复合膜作为一种新型无机复合膜，具有良好的应用前景。本研究以获得普遍应用的聚偏氟乙烯 (PVDF) 有机膜材料制备了 2 种有机膜 (PVDF 超滤膜和超亲水改性的 SiO₂/PVDF 复合超滤膜^[14])，并额外选用一种孔径为 0.22 μm 的有机商业膜进行对比研究，纯水通量对比结果如图 9 所示。相比之下，超亲水 c-GO/SiO₂ 复合膜的纯水通量最高，为 $(6.88 \pm 0.79) \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{kPa})^{-1}$ ，是 0.22 μm 有机商业膜的 1.22 倍，是普通 PVDF 超滤膜的 3.21 倍，是超亲水 SiO₂/PVDF 复合膜的 11.10 倍。导致 c-GO/SiO₂ 复合膜较高纯水通量的原因可归纳于以下 2 点：一方面，复合膜表面具有较高的孔隙率；另一方面，复合膜的超亲水性使膜得以快速润湿，有利于膜过滤阻力的降低^[22]。

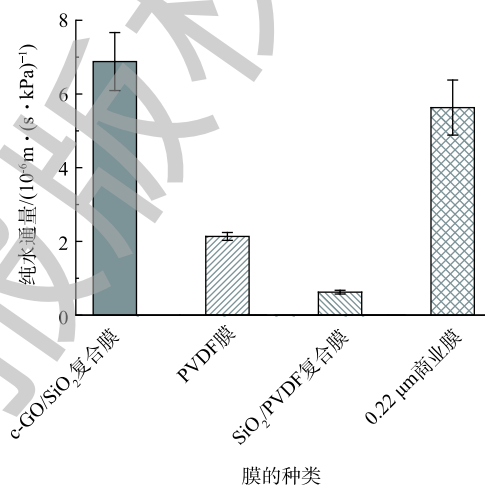


图 9 不同膜的纯水通量对比

Fig. 9 Comparison of water permeability among different membranes

3 结论

1) 研究对比了 4 种 GO/SiO₂ 复合膜的制备方法，其中真空抽滤法、多巴胺辅助抽滤法和热辅助法均难以制备出超亲水 GO/SiO₂ 复合膜，且成膜机械强度较弱，不利于实际应用。

2) 高温煅烧辅助抽滤法可以有效地制备出具有超亲水特性的 GO/SiO₂ 复合膜，所得成膜的初始接触角仅为 6.1°，且在 2 s 内实现完全铺展，这主要归因于表面纳米材料的高表面能和多层级微纳结构的协同效应。

3) 超亲水 c-Si-GO/SiO₂ 复合膜具有较高的纯水通量，分别为普通 PVDF 有机超滤膜、超亲水 SiO₂/PVDF 复合膜和 0.22 μm 商业膜水通量的 3.21、11.10 和 1.22 倍。

参考文献

- [1] REZAKAZEMI M, DASHTI A, HARAMI H R, et al. Fouling-resistant membranes for water reuse[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(3): 715-763.
- [2] 曲久辉, 赵进才, 任南琪, 等. 城市污水再生与循环利用的关键基础科学问题[J]. *中国基础科学*, 2017, 19(1): 6-12.

- [3] MA Z B, ZHANG S, CHEN G H, et al. Superhydrophilic and oleophobic membrane functionalized with heterogeneously tailored two-dimensional layered double hydroxide nanosheets for antifouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 165-175.
- [4] WU B. Membrane-based technology in greywater reclamation: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 184-200.
- [5] HUANG Y F, FENG X S. Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 586: 53-83.
- [6] XIAO K, LIANG S, WANG X, et al. Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 473-481.
- [7] ZHANG R N, LIU Y N, HE M R, et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5888-5924.
- [8] 李青青, 朱振亚, 王磊, 等. 氧化石墨烯改性PVDF/PET复合膜的制备及其抗污染性能[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 25-33.
- [9] 杜锦滢, 张军, 李宁, 等. 氧化石墨烯改性PVDF膜的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(S1): 120-125.
- [10] 高晓琪, 梁帅, 曹俊, 等. 石墨烯在水处理膜改性中的研究与应用[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(10): 82-88.
- [11] LIANG S, XIAO K, ZHANG S, et al. A facile approach to fabrication of superhydrophilic ultrafiltration membranes with surface-tailored nanoparticles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 203: 251-259.
- [12] RAMASAMY D L, KHAN S, REPO E, et al. Synthesis of mesoporous and microporous amine and non-amine functionalized silica gels for the application of rare earth elements (REE) recovery from the waste water-understanding the role of pH, temperature, calcination and mechanism in light REE and heavy REE separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 56-65.
- [13] ZHAO Z H, SHEN Y Q, YANG H D, et al. Underliquid superlyophobic copper-coated meshes for the separation of immiscible organic liquid mixtures[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(31): 28370-28376.
- [14] LIANG S, KANG Y, TIRAFERRI A, et al. Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via postfabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(14): 6694-6703.
- [15] WANG Z, ELIMELECH M, LIN S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2132-2150.
- [16] DENG W, LI C, PAN F P, et al. Efficient oil/water separation by a durable underwater superoleophobic mesh membrane with TiO₂ coating via biomineralization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222: 35-44.
- [17] HAESHIN L, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J].

- [Science](#), 2007, 318(5849): 426-430.
- [18] ZHAO F, MA Z B, XIAO K, et al. Hierarchically textured superhydrophobic polyvinylidene fluoride membrane fabricated via nanocasting for enhanced membrane distillation performance[J]. [Desalination](#), 2018, 443: 228-236.
- [19] ISMAIL M F, KHORSHIDI B, SADRZADEH M. New insights into the impact of nanoscale surface heterogeneity on the wettability of polymeric membranes[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2019, 590: 117-125.
- [20] DRELICH J, CHIBOWSKI E, MENG D D, et al. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials[J]. [Soft Matter](#), 2011, 7(21): 9804-9828.
- [21] RAMASAMY D L, REPO E, SRIVASTAVA V, et al. Chemically immobilized and physically adsorbed PAN/acetylacetone modified mesoporous silica for the recovery of rare earth elements from the waste water-comparative and optimization study[J]. [Water Research](#), 2017, 114: 264-276.
- [22] LIU K, VUCKOVAC M, LATIKKA M, et al. Improving surface-wetting characterization[J]. [Science](#), 2019, 363(6432): 1147-1148.

(本文编辑：曲娜，郑晓梅，张利田)

Preparation optimization and characterization of superhydrophilic graphene/silica composite membranes

MA Zhibo¹, LIANG Shuai^{1*}, MA Guangyu², REN Yi¹, LI Min¹

1. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

2. Environmental Development Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China

*Corresponding author, E-mail: shuai_liang@bjfu.edu.cn

Abstract Membrane surface hydrophilicity is a key factor that dominates the occurrence and development of membrane fouling. A hydrophilic membrane normally performs better in antifouling. Based on the self-assembly reaction between graphene oxide (GO) and amine-terminated nano-SiO₂, different kinds of GO/SiO₂ membranes were prepared by the respective method of vacuum-induced filtration, dopamine-assisted vacuum filtration, heat-induced deposition, or high temperature calcination-assisted deposition. With systematic characterizations including contact angle measurement, surface functional group analyses and scanning electron microscope, the preparation methods and their corresponding conditions were compared and optimized. The superhydrophilic GO/SiO₂ prepared by the calcination-assisted deposition method had the following characteristics: a low initial contact angle of 6.1°, a complete spreading on the membrane surface within 2 s, and an excellent superhydrophilic characteristic. In addition, the pure water flux of the GO/SiO₂ membrane was 3.21, 11.10 and 1.22 times as much as that of the conventional PVDF membrane, superhydrophilic SiO₂/PVDF composite membrane, or 0.22 μm commercial membrane, respectively, which presented promising applications in various fields.

Keywords superhydrophilic membrane; graphene oxide; SiO₂; self-assembly