

氧化石墨烯/多巴胺改性埃洛石复合薄膜的制备及液体过滤性能

秦爱文, 王 浩, 何功曼, 张佳怡, 朱 悦, 李 俊

(河南工程学院材料工程学院, 郑州 450007)

摘 要: 膜分离技术凭借其独特的优势, 如能耗低、分离效率高和无相变等特点, 在海水淡化和废水处理领域引起了广泛关注。以商品化的尼龙微孔滤膜为底膜, 采用真空抽滤法将氧化石墨烯(GO)与多巴胺改性埃洛石(D-HNTs)的混合分散液抽滤成膜。通过测试复合薄膜的纯水通量、亲水性、截留性能等筛选出两者成膜的最佳比例, 并进一步探索该复合薄膜在液体过滤方面的应用。结果表明: 随着 D-HNTs 在复合薄膜中比例的不断增大, 复合薄膜层间传输通道变大, 其中, 当 GO 与 D-HNTs 的质量比为 6:4 时, GO 成膜完整, 在 0.1 MPa 的跨膜压, 对甲基蓝的截留率为 97.28%, 纯水通量达到 123.14 L/(m²·h)。此外, 还以牛血清蛋白作为污染物进行 3 次循环污染实验, 该复合薄膜的水通量恢复率能够达到 96%以上, 展现出优异的抗污性能。

关键词: 氧化石墨烯; 埃洛石; 复合薄膜; 截留率; 液体过滤

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1988-07

网络出版时间: 2022-05-30



Preparation and Liquid Filtration Performance of Graphene Oxide/Dopamine Modified Halloysite Composite Film

QIN Aiwen, WANG Hao, HE Gongman, ZHANG Jiayi, ZHU Yue, LI Jun

(College of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Membrane separation technology has attracted extensive attention in the fields of seawater desalination and wastewater treatment due to its unique advantages, such as low energy consumption, high separation efficiency, and no phase transition. In this paper, graphene oxide (GO) and dopamine modified halloysite (D-HNTs) composite films were prepared *via* vacuum filtration with commercial nylon microporous film as a base film. The optimum ratio of film formation was obtained *via* examining a pure water flux, a hydrophilic performance, and a retention performance of composite films. The application of composite film in the field of liquid filtration was presented. The results show that the interlayer transport channel of composite film becomes greater with increasing the proportion of D-HNTs in composite film. Among them, at a mass ratio of GO:D-HNTs of 6:4, GO film formation is complete, the corresponding rejection rate of methylblue is 97.28%, and the pure water flux reaches 123.14 L/(m²·h) under a transmembrane pressure of 0.1 MPa. In addition, a pollution experiment was also carried out for 3 cycles with bovine serum albumin as a pollutant. The water flux recovery rate of composite film can reach >96%, indicating the superior anti-fouling performance.

Keywords: graphene oxide; halloysite; composite film; retention rate; liquid filtration

氧化石墨烯(GO)具有独特的二维片层结构, 较高的比表面积和孔隙率, 可对水中的重金属离子以及有机染料进行吸附。此外, 片层的底部和顶部还有大量的羟基, 边缘含有大量羰基和羧基, 这些功

能基团使其不仅在水中容易分散, 而且能够分散到许多的溶剂中, 大大方便其加工性能^[1]。GO 在水处理中的应用主要有 2 个方向: 1) 作为吸附材料来吸附水中的杂质; 2) 做成薄膜来过滤水中异类元素^[2-5]。

收稿日期: 2021-12-17。 修订日期: 2022-01-12。

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(212102210633);
河南省本科高校省级大学生创新创业训练计划项目
(S202111517011X)。

第一作者: 秦爱文(1986—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 李 俊(1988—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2021-12-17. Revised date: 2022-01-12.

First author: QIN Aiwen (1986—), male, Lecturer.

E-mail: qinaiwen1111@163.com

Correspondent author: LI Jun (1988—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: polymerlj@163.com

刘伟^[6]通过真空抽滤然后再进行烧结的方法,在陶瓷基体表面制备的 GO/凹凸棒土复合膜,与纯 GO 膜相比,GO/凹凸棒土复合膜的水通量增加 14.75 倍。杨坤^[7]采取抽滤法制备 GO/Ag 纳米颗粒(NPs)纳滤膜,结果发现,当负载纳米银的平均尺寸为 22 nm 时,GO/AgNPs 纳滤膜的水通量和截留率最大。Li 等^[8]制备的 GO 膜的厚度仅有 1.8 nm,实验表明该 GO 膜对气体的渗透性很高,但是不能大规模进行制造。Dong 等^[9]制备出一种具有高透水性和染料分子排斥反应的智能 N,N-乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯纳滤膜,采用电喷涂技术代替传统的真空过滤法制备高性能 GO 纳滤膜。

埃洛石(HNTs, 分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)作为一种常见的硅酸盐矿物,具有中空管状结构,较高的比表面积和表面羟基使其具有较好的吸附性能和阳离子交换能力^[10]。多巴胺是贻贝类生物分泌的蛋白的主要成分,在氧和碱性环境下很容易发生聚合形成聚多巴胺(PDA),该物质黏附性极强,易附着于各种物质表面^[11]。Ou 等^[12]通过控制 HNTs 和多巴胺的质量比,合成出具有不同 PDA 层厚度的吸附剂(HNTs@PDA),结果发现该吸附剂重复使用 5 次后对铀的去除效率还可以达到 75%。Chao 等^[13]为提高 HNTs 对酶的负载量,采用多巴胺对 HNTs 进行表面改性,发现多巴胺改性后的 HNTs 对漆酶的负载能力由原来的 11.6 mg/g 大幅提升至 168.8 mg/g。

目前制备的 GO 膜由于层间距狭窄导致溶液通量较低,而一维结构的 HNTs,不仅拥有良好的机械性能、热稳定性和化学稳定性,同时,相比碳纳米管具有更小的长径比和尺寸更大的中空通道,相比零维的纳米粒子可以提供独特的层间溶液传输通道。因此,本工作选用 HNTs 纳米管作为楔子,插层到 GO 片层中,用于调控 GO 的片层间距,构成三维网络结构来改善溶液传输通道。此外,基于 HNTs 表面存在丰富的—OH 基团,可与多巴胺发生共价连接和形成氢键作用,从而在 HNTs 表面形成较为稳定 PDA 层,来提高 HNTs 与 GO 之间相互作用的稳定性。通过实验筛选出两者最佳复合比例,然后通过真空抽滤法制备 GO/HNTs 复合薄膜,并对复合薄膜的网络结构、纯水通量、亲水性、截留性能、抗污性能等进行测试和表征,进一步探索其在液体过滤领域中应用。

1 实验

1.1 样品制备

所用材料包括:埃洛石(纯度 99.5%,质量分数)

购于广州润沃材料科技有限公司;氧化石墨烯(片层大小,0.5~5.0 μm)购于深圳市图灵进化科技有限公司;盐酸多巴胺(分析纯)购于萨恩化学技术有限公司;尼龙微孔滤膜(白色,直径 60 cm,平均孔径 0.22 μm)购于上海市新亚净化器件厂;三羟甲基氨基甲烷、甲基蓝、无水乙醇购于天津市科密欧化学试剂有限公司;牛血清蛋白(纯度 98%,质量分数)购于北京拜尔迪生物技术有限公司。

三羟甲基氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl)缓冲液的配制:称取 1.211 4 g 的三羟甲基氨基甲烷加入到 900 mL 的蒸馏水中,然后将烧杯放在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅中,用 5 mol/L 的盐酸滴定直至 pH 值为 8.5,将溶液稀释至体积略小于 1 000 mL,测其 pH 值,微调使其保持 8.5。再将溶液转移至 1 000 mL 容量瓶,加水至刻度线,即可获得 Tris-HCl 缓冲液。

多巴胺改性 HNTs(D-HNTs):D-HNTs 是在文献[13]基础上合成的。具体过程为:用电子天平分别称取 0.5 g HNTs 和 0.2 g 盐酸多巴胺放入 100 mL 的 Tris-HCl 缓冲液中,超声 30 min 后将溶液放入 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中磁力搅拌 6 h。搅拌结束后在 8 000 r/min 下多次离心直至上清液变为中性。最后将离心所得沉淀物取出,放在真空冷冻干燥机中冷冻干燥 24 h 获得 D-HNTs。

GO/D-HNTs 复合薄膜的制备:以尼龙微孔膜为底膜,采用真空抽滤法制备 GO/D-HNTs 复合薄膜。具体过程如下:取 2 个 250 mL 的烧杯分别配置 100 mL 质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 GO 溶液和 D-HNTs 溶液,放入超声波清洗机中超声 30 min。然后抽取 5 mL GO 溶液与一定量 D-HNTs 溶液进行混合,再次超声处理 30 min,并倒入溶剂分离器中进行抽滤,成膜后放入 40 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中加热 2 h 再取出装入密封袋内。实验所得复合薄膜的直径均为 5 cm,颜色为深褐色,厚度在 1~10 μm 之间。依次制备 GO 与 D-HNTs 的质量比分别为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5 的复合薄膜,并根据复合薄膜中 D-HNTs 的含量将其标记为 M-0、M-10、M-20、M-30、M-40、M-50。

1.2 表征

采用 Fourier 变换红外光谱仪(Nicolet 6700, 美国 Thermo Fisher 公司)测试改性前后 HNTs 的结构组成。采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta250, 美国 FEI)观察复合薄膜的形貌结构。采用接触角测试仪(JCY, 上海方瑞仪器有限公司)测试复合薄膜的接触角。

采用错流方式进行纯水通量测试。复合薄膜先在 0.15 MPa 预压 10 min,再调节回流液的开关将跨

膜压差稳定在 0.10 MPa 测试纯水通量和截留率^[14]。通过式(1)计算出纯水通量:

$$Q = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: Q 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为水透过量, L ; A 为膜面积, m^2 ; t 为测试时间, h 。

截留率的测试方法同纯水通量测试过程, 仅将进料液换作 1g/L 的牛血清蛋白(BSA)溶液或 10mg/L 甲基蓝。通过紫外分光光度计(UV-3600, 日本岛津)测定进料液和渗透液的浓度。通过式(2)计算出截留率:

$$R = (1 - \frac{A_2}{A_1}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率; A_2 为渗透液的溶度; A_1 进料液的溶度。

抗污性能测试是通过水通量恢复率(f_r)来完成, 先通蒸馏水测量膜的纯水通量, 其纯水通量记为 Q_1 , 然后将进料液换作质量溶度为 1g/L 的 BSA 溶液中, 过滤 10min 后, 将复合薄膜取出, 放入去离子水中进行清洗 10min , 再次进行纯水通量测试, 此时的纯水通量记为 Q_2 。根据式(3)计算 f_r :

$$f_r = \frac{Q_2}{Q_1} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 D-HNTs 表面组成

图 1 为 HNTs 改性前后的红外光谱。由图 1 可见, HNTs 在 $3\,700\text{cm}^{-1}$ 和 $3\,620\text{cm}^{-1}$ 有 2 个细小尖锐的特征峰, 对应的是 HNTs 中空管外、内羟基伸

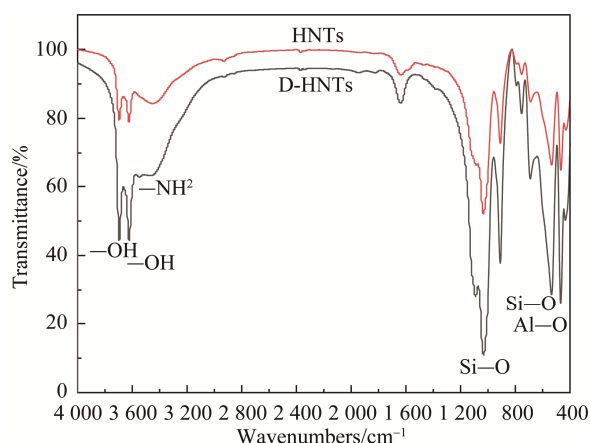


图 1 HNTs 和 D-HNTs 的红外光谱

Fig. 1 Fourier-transformed infrared spectra of halloysite nanotubes (HNTs) and dopamine- modified halloysite nanotubes (D-HNTs)

缩振动峰。同时, 在 $1\,030\text{cm}^{-1}$ 和 530cm^{-1} 还出现了 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动和弯曲振动特征峰, 480cm^{-1} 为 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。经多巴胺改性后, HNTs 自身的这些特征峰前后基本一致, 说明改性后的 HNTs 结构并未发生变化, 但在 $3\,460\text{cm}^{-1}$ 出现了 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动峰, 该峰对应的是多巴胺中 $-\text{NH}_2$ 的振动峰, 表明多巴胺聚合在 HNTs 表面。

2.2 复合薄膜形貌

由图 2 可见, 尼龙底膜表面还有大量的微孔, 孔的尺寸分布均匀, 孔径主要在 $1.4\sim 1.8\mu\text{m}$ 之间。纯 GO 溶液抽滤后所制得的薄膜表面较为光滑, GO 在底膜上分布均匀, 将底膜完全覆盖, 并且 GO 层状堆砌明显。当采用 7:3 的 GO 与 D-HNTs 溶液抽滤成膜时, 薄膜表面除 GO 外, 还可清晰的观察到 D-HNTs, 同时薄膜表面变得不再平整。随着混合溶液中 D-HNTs 的比例不断增加, 薄膜表面 D-HNTs 的含量不断增加, 表面结构变得均匀致密, 如图 2d 所示。当 GO 与 D-HNTs 的比例达到 5:5 时, 薄膜表面会再次出现的一些大的孔隙, 这是因为 D-HNTs 含量过高, 自身团聚效应加强, 影响了 GO 在复合薄膜表面的沉积和叠加。此时, 虽然部分 D-HNTs 会渗入到 GO 的片层之间, 但大部分却聚集在薄膜表面, 导致薄膜表面起伏不平, 出现一些明显的孔隙结构。

2.3 亲水性

对薄膜而言, 其表面亲水性对溶液的渗透性能和抗污性能的影响是至关重要的。由图 3 可见, 纯 GO 薄膜的水接触角为 40.16° , 表现出优异的亲水性能, 这主要归功于 GO 中所含的大量的亲水性含氧官能团, 如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等。此外, 所有复合薄膜 GO/D-HNTs 的接触角均小于 90° , 表明制备的复合薄膜都具有一定的亲水性。但随着复合膜中 D-HNTs 掺杂量的增加, 复合薄膜 GO/D-HNTs 的接触角呈逐渐增加趋势, 由样品 M-10 的 57.58° 增至样品 M-50 的 77.05° , 说明随着 D-HNTs 含量的增加, 薄膜表面亲水性减弱。这是因为 HNTs 本身具有一定疏水性, 经多巴胺改性后亲水性有所提升, 但正如文献[15]所报道的, 聚多巴胺改性效果是有限的, 而 GO 的亲水性明显优于 D-HNTs。为此, 随着复合薄膜中 D-HNTs 比例增加, 薄膜表面亲水基团数量减少, 接触角变大。

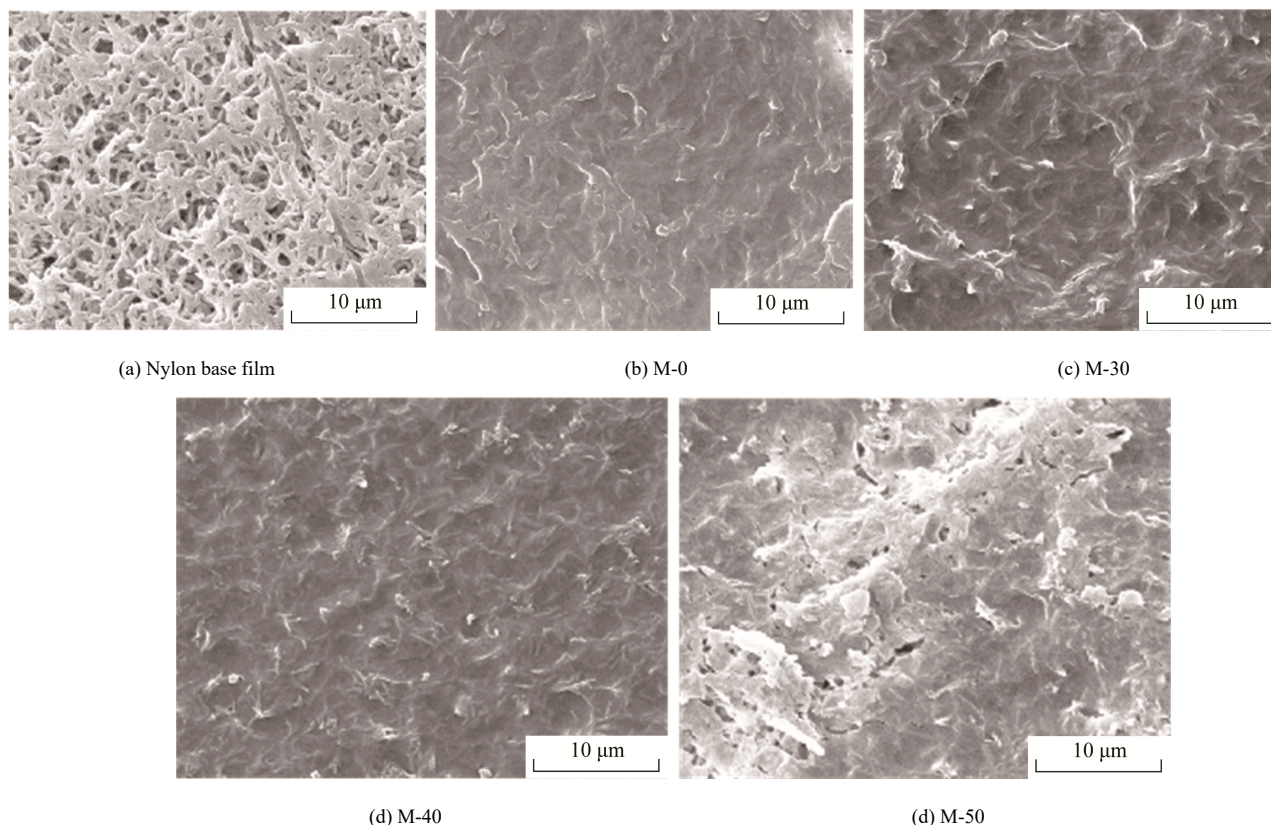
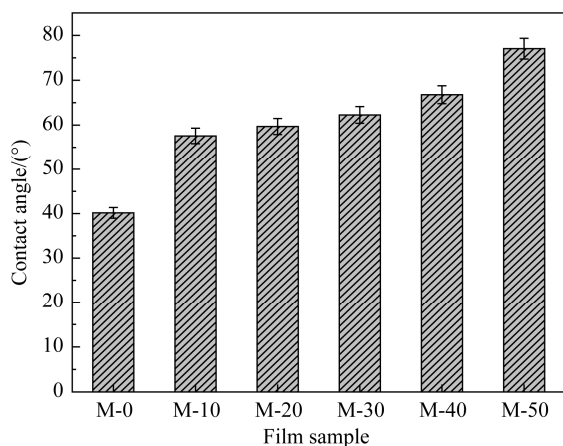


图 2 尼龙底膜和 GO/D-HNTs 复合薄膜的 SEM 照片

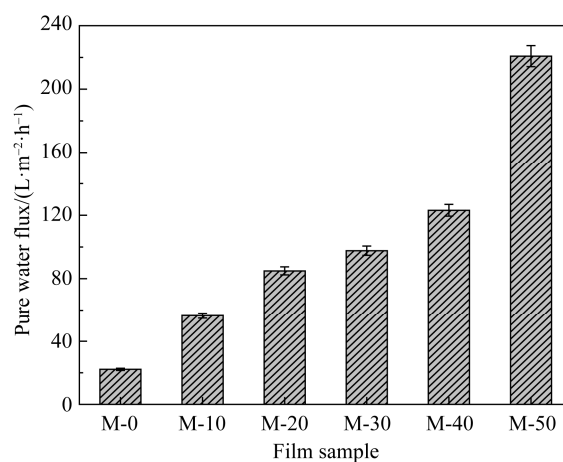
Fig. 2 SEM images of nylon base film and graphene oxide (GO)/D-HNTs composite film

图 3 不同 D-HNTs 含量的 GO/D-HNTs 复合薄膜的接触角
Fig. 3 Contact angles of GO/D-HNTs composite film with different D-HNTs content

2.4 水渗透性

通过错流过滤的方式评价 GO 薄膜和 GO/D-HNTs 复合薄膜的分离性能。如图 4 所示, 当 GO 与 D-HNTs 的质量比由 10:0 变为 9:1 时, 薄膜的纯水通量从样品 M-0 的 $22.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 迅速增加到样品 M-10 的 $56.43 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 这是因为 D-HNTs 的加入, 使得 GO 层间架构更大的网络通道, 从而获得较为宽阔的水流通道。随着 D-HNTs 含量的继续增加, 夹杂在 GO 层与层之间的 D-HNTs 数量就

会增多, 从而在 GO 层间架构更多的网络通道, 导致 GO/D-HNTs 薄膜中的水流通通道也就越大, 最终使得复合薄膜的水通量呈不断增加趋势。而当 D-HNTs 的含量由样品 M40 增加至样品 M50 时, 纯水通量出现明显的大幅度增加, 这是因为此时 D-HNTs 的掺杂量过多, 导致 GO 不能完全覆盖住整个尼龙底膜, 复合薄膜表面出现明显的孔隙结构所致。

图 4 不同 D-HNTs 含量的 GO/D-HNTs 复合薄膜的纯水通量
Fig. 4 Pure water flux of GO/D-HNTs composite film with different D-HNTs content

2.5 截留性能

为了评价复合薄膜的截留性能,以甲基蓝作为模拟废水污染物,使用浓度为 10 mg/L 的甲基蓝溶液为过滤原液,测试纯 GO 薄膜与不同比例的 GO/D-HNTs 复合薄膜的截留率。图 5a 为不同 D-HNTs 含量的 GO/D-HNTs 复合薄膜对甲基蓝的紫外吸收光谱,图 5b 为不同复合薄膜对甲基蓝的截留率,插图显示了甲基蓝溶液过滤前后的颜色变化。由此可知,除尼龙底膜对甲基蓝基本上没有截留率外,复合薄膜对甲基蓝都呈现出一定的截留效

果,其中,纯 GO 膜对甲基蓝的截留为 90.19%。复合薄膜中添加 10% 的 D-HNTs 后,对甲基蓝的截留率进一步增加至 94.01%。且随着复合薄膜中 D-HNTs 掺杂量的进一步增加,复合薄膜的截留率呈增加趋势,但增幅不大。当 D-HNTs 掺杂量的达到 50% 时,复合薄膜对甲基蓝的截留率反而降至 88.28%,这是因为 D-HNTs 的掺杂量过多,导致自身聚集加重,会进一步阻碍 GO 对基膜的覆盖,使得复合薄膜表面上产生部分缺陷,故截留效果反而降低。

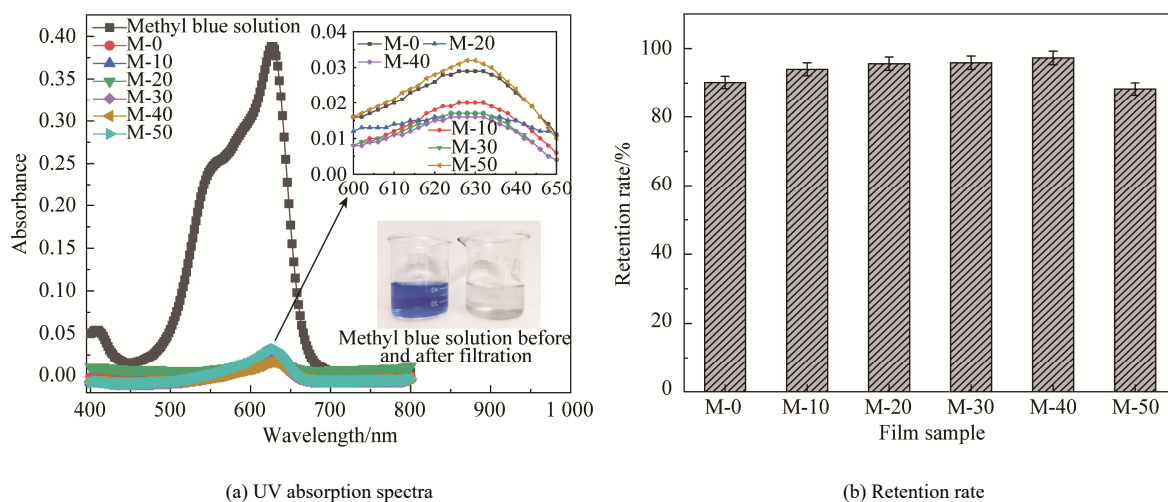


图5 不同 D-HNTs 含量的 GO/D-HNTs 复合薄膜对甲基蓝的紫外吸收光谱和截留率

Fig. 5 Ultraviolet (UV) absorption spectra and retention rate of GO/D-HNTs composite films with different D-HNTs content on methyl blue

2.6 抗污性能

膜运行过程中蛋白类有机物会吸附在孔内或附着在膜表面造成通量改变,进一步降低渗透性,影响分离性能,尤其是对于那些高通量膜。因此,抗污性能的特征对于薄膜在液体过滤方面的应用至关重要。通量恢复率是目前评价膜污染的重要参数之一。以 BSA 作为污染物来进行了 3 次循环污染实验,然后再次测试复合薄膜的纯水通量和截留率。如图 6a 所示,在 0.1 MPa 的跨膜压下,GO 薄膜过滤 BSA 溶液,再经水力冲洗,3 次循环实验后其纯水渗透通量为 19.80 L/(m²·h),对甲基蓝的截留率为 89.43%,这一数值相比污染前略有降低。此外,对于其他的 GO/D-HNTs 复合薄膜,其对应的纯水通量和截留率也呈现相同的变化。图 6b 为 3 次循环污染实验后计算所得到的水通量恢复率。由图 6b 可见,3 次循环实验后 GO 薄膜的纯水通量恢复率为 89.24%,这一数值相比传统

的聚偏氟乙烯膜、聚醚砜膜高出很多,这是因为 GO 上含有大量亲水基团,有助于在薄膜表面形成水合层,缓解污染物在膜孔和膜表面上的沉积,减轻被污染的程度。而当复合薄膜中 GO 与 D-HNTs 的比例由 10:0 变为 9:1 时,复合薄膜的通量恢复率会有所提升,且随着 D-HNTs 在复合薄膜中的比例不断升高,复合膜的通量恢复率逐渐升高,其中,当复合薄膜中 GO 与 D-HNTs 的比例为 7:3 时通量恢复率最高,达到了 96.76%,这要归功于水传输通道的加宽。相比 GO 膜,复合薄膜的传输通道加宽,既是污染物堵塞了薄膜的传输通道,在清洗过程中也很容易被去除。之后再随着 D-HNTs 的比例增加,通量恢复率略有降低。这是因为当 D-HNTs 的比例较大时,表面堆叠的 D-HNTs 较多,复合薄膜成膜性较差,薄膜表面会变的粗糙,同时亲水性变差,因此通量恢复率降低,抗污性能变差。

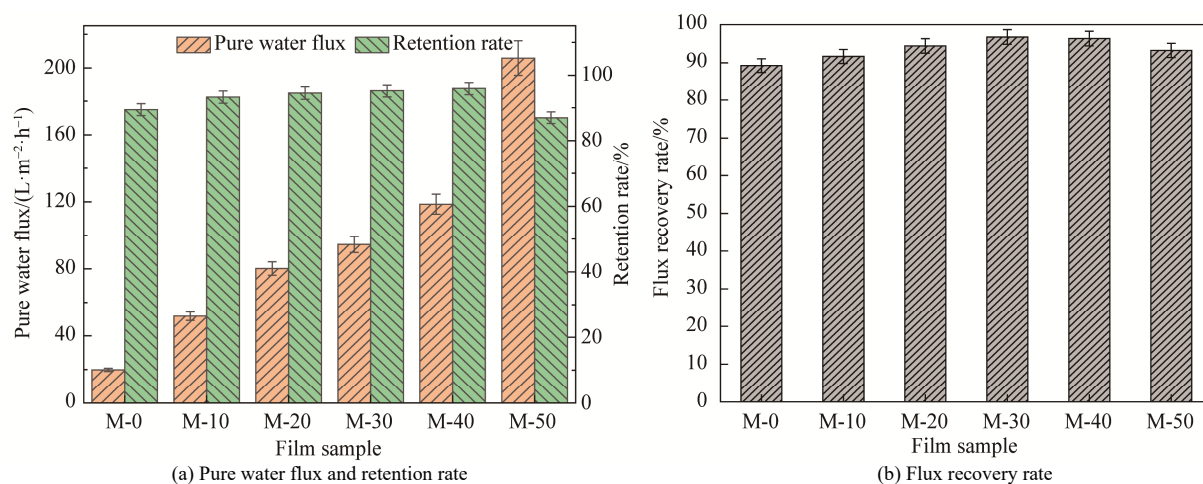


图 6 3 次循环后 GO/D-HNTs 复合薄膜的纯水通量和截留率及通量恢复率

Fig. 6 Pure water flux, retention rate and flux recovery rate of GO/D-HNTs composite films after three cycles

3 结论

1) 抽滤成膜时, 随着溶液中 D-HNTs 的添加, GO 片层间离被扩大, 溶液传输通道得到改善, 其中, 当 GO 与 D-HNTs 的比例为 6:4 时, 得到的复合薄膜既保留住结构的完整性, 又增加其渗透通量。但随着复合薄膜中 D-HNTs 掺杂量的继续增加, 会破坏 GO 成膜的完整性, 使得薄膜表面出现孔洞, 影响截留效果。

2) 随着复合薄膜中 D-HNTs 掺杂量的增加, 其水渗透性逐渐增加, 对染料甲基蓝的截留性能表现为先增加后降低, 其中, 当 GO 与 D-HNTs 的比例为 6:4 时纯水通量达到 $123.14 L/(m^2 \cdot h)$, 远高于纯 GO 薄膜的纯水通量, 此时, 对应的染料甲基蓝截留率达到最佳值 97.28%, 表明其在染料废水处理中将会有一定的应用前景。

3) HNTs 表面的—OH 基团与多巴胺发生共价连接和氢键作用, 在 HNTs 表面形成稳定的 PDA 层, 进一步提高 GO 片层之间的稳定性。通过 3 次循环的 BSA 污染测试, 复合薄膜的纯水通量恢复率依旧保持在 91% 以上, 表现出优异的抗污性能, 这将大大提高其使用寿命, 为其在液体过滤领域中的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] 翟倩楠, 冯树波. 氧化石墨烯的制备、结构控制与应用[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4061–4072.
- [2] ZHAI Qiannan, FENG Shubo. Chem Ind Eng Pro (in Chinese), 2020, 39(10): 4061–4072.
- [3] 杨鸿鹰, 张文存, 高小媛. 氧化石墨烯薄膜的制备及其在水处理应用中的研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(4): 760–764.
- [4] YANG Hongying, ZHANG Wencun, GAO Xiaoyuan. Appl Chem Ind(in Chinese), 2016, 45(4): 760–764.
- [5] 邢翠娟, 夏爱清, 董丽丽. 石墨烯/氧化石墨烯的制备及吸附性能的研究进展[J]. 广州化工, 2018, 46(13): 9–11.
- [6] XING Cuijuan, XIA Aiqing, DONG Lili. Guangzhou Chem Ind(in Chinese), 2018, 46(13): 9–11.

- [4] BOUKHALOV 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.
- [5] 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.
- [6] 刘伟. 氧化石墨烯复合膜的制备及其工业废水处理应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [7] LIU Wei. Preparation of graphene oxide composite membrane and its application in industrial wastewater treatment (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [7] 杨坤. 氧化石墨烯纳米银复合薄膜的制备和分离性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2020.
- [8] YANG Kun. Preparation and separation performance of graphene oxide nano-silver composite film(in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao University, 2020.
- [8] LI H, SONG Z, ZHANG X J, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. Science, 2013, 342(6154): 95–98.
- [9] DONG L, FAN W, TONG X, et al. A CO₂-responsive graphene oxide/polymer composite nanofiltration membrane for water purification[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(16): 6785–6791.
- [10] 郭斌斌, 欧阳静, 杨华明. 埃洛石管内负载纳米四氧化三铁复合材料对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1655–1661.
- [11] GUO Binbin, OUYANG Jing, YANG Huaming. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1655–1661.
- [11] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849): 426–430.
- [12] OU T, WU Y H, HAN W X, et al. Synthesis of thickness-controllable polydopamine modified halloysite nanotubes (HNTs@PDA) for uranium (VI) removal[J]. J Hazard Mater, 2022, 424: 127208.
- [13] CHAO C, LIU J D, WANG J T, et al. Surface modification of halloysite nanotubes with dopamine for enzyme immobilization[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(21): 10559–10564.
- [14] 左丹英. 溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的结构控制及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [15] ZUO Danying. Structure control of PVDF porous membrane during the process of preparation by solution phase inversion and study of PVDF membrane performance(in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [15] YAN Z S, ZHANG Y H, YANG H Y, et al. Mussel-inspired polydopamine modification of polymeric membranes for the application of water and wastewater treatment: A review[J]. Chem Eng Res Des, 2020, 157: 195–214.