

专题综述

氧化石墨烯纳滤膜插层改性研究进展

李泾贤, 郝嘉劲, 王磊*, 王旭东

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西省膜分离技术研究院,
陕西省膜分离重点实验室, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055)

摘要:近年来,由无机二维材料氧化石墨烯(GO)构筑的纳滤膜因其显著的渗透和分离性能而备受关注.其中,GO纳滤膜内部典型的二维传输通道成为了决定其权衡上限的关键因素.插层法作为一种灵活便捷的改性方式已被证明可用于调控GO纳滤膜的层间通道性能.但根据插层材料种类和性质的不同,其对GO纳滤膜的综合性能会产生一定影响.因此,本文从GO纳滤膜的层间通道调控出发,强调了插层技术的独特优势.并根据插层材料的属性将其分为刚性纳米材料和柔性纳米材料两大类,详细分析了各类材料在对GO纳滤膜进行插层时结构和性能上的影响.同时,也提出了插层法在制备GO纳滤膜时目前所面临的一些困难和挑战,并对未来的研究方向做出了展望,旨在为设计具有出色稳定性和高分离性能的GO纳滤膜提供参考和借鉴.

关键词:纳滤; 纳米材料; 膜; 氧化石墨烯; 插层法

中图分类号: TQ028; TB43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0156-16

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.017

当今世界全球性淡水资源短缺的困境正在推动节能膜技术的快速发展,基于膜的分离技术在资源转化方面具有变革性意义^[1-2].纳滤作为一种低压膜处理技术,可以对海水等高盐水体进行转化和利用,有效缓解了水资源稀缺等问题^[3-4].目前纳滤膜材料的开发集中在聚合物和二维(2D)材料上,它们基于表层孔隙结构和静电势的调节来抑制带电物质的传输,以增强尺寸筛分和Donnan排斥等效应^[5-8].传统界面聚合制备的有机纳滤膜受反应速率过快影响,孔径分布不均匀的PA层在实现精确物质选择和分离上仍有待提高^[9].而具有精确面内孔结构和较窄尺寸分布的共价有机框架化合物(COF)纳滤膜在高选择分离性方面更具优势,但聚

合物较弱的机械性能使其无法实现在高压环境下的膜稳定性,同时复杂的合成工艺使其在工业化应用方面仍存在较大阻力^[10].因此,探寻具有优异渗透选择性、抗污染和化学稳定性的新型膜材料是一项亟待解决的难题.

先进的2D层状膜近年来取得了快速发展,由GO、过渡金属氮碳化物(MXene)、二硫化钼(MoS₂)、层状双氢氧化物(LDH)等制备的无机膜表现出了优异的纳滤性能^[11-14].纳米片较强的刚性结构赋予了层状膜较高的机械强度.可调的层间距和表面基团也使其在功能上更具灵活性,有望实现在渗透-选择性上的实质性突破.但大多数纳米片的制备条件较为复杂,且较高的纳米片强度使得制

收稿日期: 2024-08-28; 修改稿收到日期: 2024-11-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2904300); 陕西省重点科技创新团队计划项目(2024RS-CXTD-51)

第一作者简介: 李泾贤(2000-),男,河南焦作人,硕士生,研究方向为氧化石墨烯纳滤膜的插层改性. * 通讯作者, E-mail: wl0178@126.com

引用本文: 李泾贤, 郝嘉劲, 王磊, 等. 氧化石墨烯纳滤膜插层改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 156-171.

Citation: Li J X, Hao J J, Wang L, et al. Research progress of graphene oxide nanofiltration membrane intercalation modification research[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 156-171.

备的膜脆性增大,在高压或干燥条件下会发生断裂,严重影响膜的实际性能^[15].而碳基材料因其良好的力学性能和简便易得的优势受到了广泛关注.作为典型的碳基材料,GO 具有近乎单层碳原子厚度的 2D 晶格结构,并且其表面分布的众多含氧基团使其在溶液中具有良好的分散性,可通过抽滤、自组装、旋涂、喷涂等多种方式制备出较薄且均匀的薄膜.但 GO 纳米片上较多的亲水基团和相邻片层之间较强的静电排斥作用使膜在水中无法长时间保持稳定,严重阻碍了其实际应用.通过还原处理可以有效减少 GO 纳米片表面含氧基团数量,制备的膜具有较强的抗溶胀和机械稳定性.但在压力作用下, sp^2 杂化区的 π - π 堆叠效应严重阻碍了水分子的自由扩散,在渗透性方面无法令人满意^[16-18].目前,通过物理限制、晶体生长、交联和插层等多种方式也可以有效缓解 GO 的溶胀效应,制备的纳滤膜表现出更高的权衡上限.值得注意的是,插层法作为一种更加简便、高效和灵活的技术手段,可以在不破坏 GO 层状结构的同时有效提高膜的综合性能.此外,通过调整插入客体物质的组成、尺寸、结构等特性,可以制备出具有独特性能的 GO 纳滤膜,从而为 GO 膜的调控带来前所未有的机遇^[19-22].

目前关于 GO 纳滤膜的综述已有大量报道,但关于插层物质的种类和性质等因素对 GO 纳滤膜结构和性能的影响仍缺乏系统的分析和总结,这对后续相关研究具有积极意义.鉴于此,本文从 GO 层间通道调控出发,介绍了插层技术的独特优势.此外,归纳整理了近年来关于 GO 插层的相关研究,并将插层材料进行了系统性分类,详细讨论了每类材料对 GO 纳滤膜性能的综合影响.最后,提出了插层法在 GO 纳滤膜中的现有挑战和未来前景.

1 GO 纳滤膜的层间通道调控

水分子和离子在 GO 层间通过 3 种途径传输:(1)平面缺陷;(2)纳米片边缘缝隙;(3)层间通道的横向渗透.受负载量和纳米片尺寸影响,水分子/离子在通过较薄的 GO 膜时以平面缺陷为主要传输方式.而厚度的增加弥补了因缺陷而降低的选择性,此时横向渗透成为了水分子/离子的主要传输方式.值得注意的是,GO 表面含氧基团的数量、种类、密度和分布都直接影响着层间通道的性质,进而决定了水分子/离子在跨膜时的传输效率.已有研究证明水分子可以在 GO 膜中的 sp^2 碳杂化区实现近乎无

摩擦的快速流动,超高的流速是由毛细驱动力产生的^[23].此外,环氧基团对离子/水分子传输的抑制作用明显大于羟基,较弱的氢键作用使其难以弥补离子因脱水产生的能量消耗.但在低压条件下,较强的氢键作用可能会降低水分子/离子的传输速度.因此,层间通道的性质对 GO 纳滤膜的渗透和分离性能有着综合性的影响^[24-25].遗憾的是,受 GO 表面含氧基团电离产生的静电排斥和亲水等作用限制,GO 层状膜在水中无法保持长时间稳定,增大的层间距较难实现对物质的精确分离.而通过物理和化学手段可以有效调控 GO 纳滤膜的层间通道性质,其中主要包括物理限制,部分还原,化学交联,原位生长和插层等多种方式^[26-27].

对于物理限制法来讲,额外的外部作用力有效阻止了纳米片之间的相互排斥,实现了膜通道尺寸在埃级别的调控.例如,通过施加外部压力或环氧树脂封装等方式有效抑制了 GO 纳滤膜的溶胀^[28-29][图 1(a)],并且外部压力的增大有助于提高 GO 纳滤膜对盐离子的截留^[30].但有限的传输途径严重影响了膜的渗透性能,同时较高的外部压力对 GO 纳滤膜整体的机械稳定性提出了更为严格的要求.而通过还原方式处理的 GO 纳米片,其表面含氧基团数量的减少可以提供足够的范德华力来稳定膜结构,同时降低纳米片之间的静电排斥[图 1(b)].此外,根据不同还原条件制备出的 GO 纳滤膜在结构和性能上均会产生差异.通常较为温和的条件可以保留 GO 纳米片良好的溶剂分散性,同时有效减少了缺陷数量的产生,但残留的众多含氧基团仍会降低膜的选择分离性能.而还原较为彻底的 GO 膜表现出石墨化的性质,疏水的通道壁和狭窄的层间通道尺寸可以对盐离子实现超高的截留率.但片层之间紧密的 π - π 堆积严重阻碍了水分子的渗透,制备的膜通常表现出极低的渗透通量.其次,较难控制的化学和热反应条件会对 GO 纳米片造成难以避免且不可逆的结构损伤,增多的碳缺陷严重降低了膜的选择性^[31-32].化学交联作为一种有效的方式目前被广泛用于 GO 纳滤膜的层间通道调控.纳米片表面随机分布的大量羟基和羧基等官能团为交联剂提供了有效化学位点.交联剂与相邻片层基团之间牢固的共价相互作用将 GO 层间通道限定在了理想范围内,有效确保了 GO 膜在离子分离性能上的高精确性.同时,互锁的结构赋予了膜整体更高的物理和化学稳定性[图 1(c)].但受 GO 表面官能团种类限制,密集且

单一的含氧基团使得交联剂的选择受到限制,大多选用结构中富含氨基或酰氯的物质^[33-35]。

幸运的是,插层技术因其独特的优势有效弥补了上述技术手段所存在的缺陷。首先,种类繁多的插层材料赋予了膜在制备和性能调控上更高的灵活性[图 1(d)]. 独立于膜制备的插层材料摆脱了以 GO 纳米片为核心的传统调控方式所存在的局限性,插入层间的材料其自身的独特属性可以有效传递至纳滤膜整体。此外,丰富的插层材料结构改变了 GO 纳米片堆叠时所形成的典型规则层状结构,并且在氢键、 $\pi-\pi$ 共轭和范德华力等共同作用下有效稳

定了膜结构。同时,额外传输途径和选择性基团的引入为 GO 纳滤膜突破权衡上限提供了可能^[36-38]。目前,插层法所面临的主要问题包括随浓度增高而降低的颗粒分散性等。团聚效应的产生使得 GO 的层间通道结构在压力作用下出现崩塌。通过原位晶体生长技术可以有效提高插层材料的均匀性[图 1(e)]^[33]。但受材料性质影响这一方法并不适用于所有插层材料。因此,根据材料自身属性,本文将插层材料分为刚性纳米材料和柔性纳米材料两大类,并进行了细分[图 1(c)]. 详细介绍了每种材料对 GO 纳滤膜综合性能的影响。

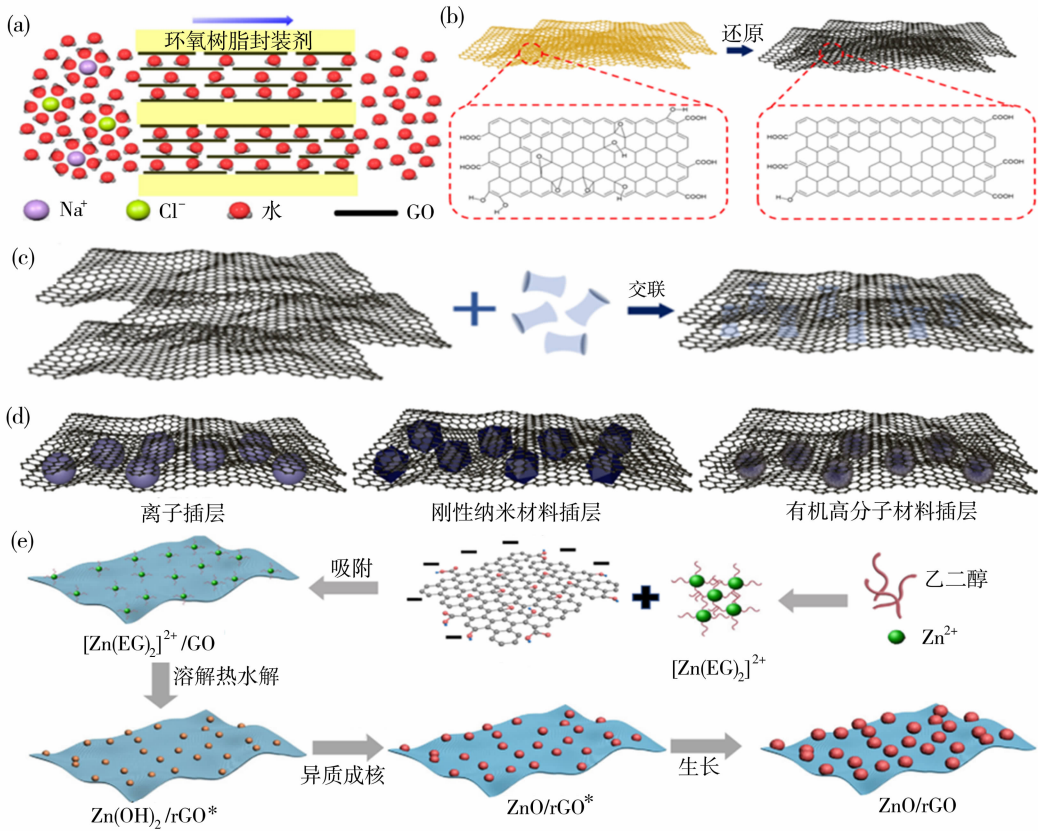


图 1 GO 膜的调控方式

Fig. 1 Regulation mode of membrane

2 刚性纳米材料插层

2.1 零维纳米材料

零维材料极小的尺寸和较强的可修饰性为 GO 的层间通道调控带来了一种有效途径。较低的三维尺寸分布使其在压力作用下不会对 GO 膜造成较大的结构损害。值得注意的是,石墨烯本身可通过简便的制备方式得到纳米级的碳量子点,同时保留良好

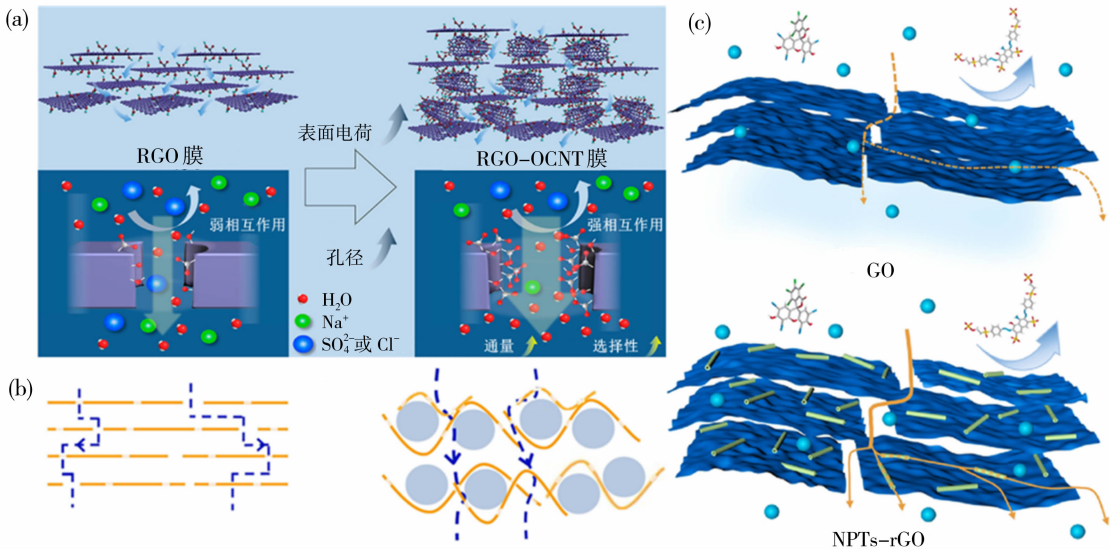
的可调性。Wang 等^[39]首次报道了一种将零位碳点插入到 GO 膜中实现对层间通道调控的案例。通过氮掺杂对碳点进行改性可以有效提高其分散性和在膜结构中的稳定性。制备的膜表现出对有机污染物的超高截留效果,同时渗透性远高于典型的 GO 膜。随后,Zhao 等^[40]将 GO 量子点插入到 GO 层间以调控膜性能。随着掺杂量的增大,膜渗透性也呈现递增趋势,而染料截留率并无明显变化。这是因为 GO 量

子点的插入不但增加了层间距的尺寸,同时额外引入的疏水石墨化区域促进了水分子的无摩擦流动.此外,通过在亲水的 GO 层间引入疏水的 GO 量子点还可以表现出对不同溶剂在亲和力上的差异,从而实现极性和非极性溶剂的分离^[41].值得注意的是,插层材料的分散性对膜性能有着直接影响,因此减少和避免团聚效应的产生至关重要. Wang 等^[42]通过原位生长的方式在 GO 层间引入了二氧化硅量子点,缓慢且温和的反应条件使得插层的二氧化硅量子点表现出小尺寸和均匀分布的优势.该膜对甲醇的渗透率高达 2 900 L/(m² · h · MPa). Zhou 等^[43]通过 3 种方式将银纳米颗粒插入到 GO 层间来探究原位生长法对纳滤膜性能的影响.研究发现相较于传统插层的制备手段,原位生长法在实现银纳米颗粒分布上更具优势.而受 GO 纳米片表面羧基位置的影响,银纳米颗粒的成核位点受到限制.而利用 GO 量子点作为生长平台可以有效改善银纳米颗粒的分布问题.这得益于 GO 量子点不但保留了 GO 的基团种类,同时较小的尺寸结构增加了银离子的成核位点.目前关于零维材料插层的报道仍较少,大多集中于石墨烯量子点角度,后续应探索更多具有优异性能的零维插层材料.

2.2 一维纳米材料

作为典型的一维纳米材料,碳纳米管(CNT)最先被用于 GO 纳滤膜的插层. 通过将单壁碳纳米管

(SWCNT)简单的插入到 GO 膜中就可实现水通量的显著提升. Gao 等^[44]报道了厚度仅为 40 nm 的 SWCNT/GO 纳滤膜具有高达 6 600~7 200 L/(m² · h · MPa)的渗透通量,同时对尺寸大于 1.8 nm 的分子表现出良好的截留效果. CNT 较大的管径增大了 GO 层间通道的大小,管内无摩擦的疏水通道为水分子的渗透也提供了更快的传输路径. 但增大的层间距在面对尺寸较小的盐离子时往往无法达到令人满意的截留效果. 而通过还原处理可以有效减小层间距离,同时 CNT 的插入也缓解了 rGO 膜在压力作用下的压实效应^[45]. 但还原后 GO 表面含氧基团数量的减少损害了纳滤膜的静电排斥作用. 为此, Zhang 等^[46]制备了一种氧化碳纳米管(OCNT)插层的 rGO 纳滤膜,通过对 CNT 进行改性有效弥补了因 GO 的还原而降低的表面电荷密度[图 2(a)],制备的膜表现出对 Na₂SO₄ 高达 78.1%的截留率. 除 CNT 外,埃洛石纳米管(HNT)作为一种黏土材料,因其经济且易于改性的优势被广泛用于水处理中. 通过将 HNT 插入到 GO 纳滤膜层中可以在不影响截留性的同时有效提高渗透通量^[47]. 但材料插层量与膜渗透通量之间的权衡关系仍没有实现实质性的突破. 为此,Guan 等^[48]创新性的提出了一种由 HNT 插层的多孔 GO 纳滤膜, HNT 的插层使得 GO 层间通道从典型的平面结构转变成曲折的缝隙结构,如图2(b)所示. 同时,GO 纳米片表面大量



(a) OCNT 插层 rGO 膜以增加表面电荷密度的机理图^[46]; (b) HNT 插层对 GO 层间通道结构影响的机制图^[48]; (c) 具有类叶脉导管结构的 NPTs-rGO 复合膜的传输机制图^[49]

图 2 1D 材料插层 GO 膜图

Fig. 2 1D material intercalation GO film diagram

的孔洞提高了缝隙结构的密度,制备的膜表现出高达 $2\,067\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的渗透通量,并对刚果红(CR)、甲基蓝(MB)等染料表现出大于 98.5% 的截留率. 1D 材料在提高 GO 纳滤膜渗透-选择性的同时还有效增强了膜的机械稳定性,较长的线性结构和表面的众多基团赋予了相邻片层之间更强的结合性能. 但较长的线性一维材料在掺杂时难免会发生弯曲缠绕和堆叠,在面对较高压力时可能会导致膜中非选择性缺陷的形成,严重影响膜的选择分离性能. 与 CNT 和 HNT 相比,具有适当长径比和直通道的磷酸镍纳米管(NPT)在溶剂传输方面更具优势. 并且 NPT 中亲水性的 PO_4^{3-} 很容易与 GO 中的含氧官能团结合,提高层状结构的稳定性. 受叶脉导管结构启发, Zhang 等^[49]通过简单抽滤的方式制备了一种 NPT 插层的 rGO 膜. 具有 1D+2D 的复合膜在水中能够保持长时间的稳定[图 2(c)],并且对甲醇的渗透率高达 $6\,700\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,同时对尺寸大于 2 nm 的染料分子具有 90% 以上的截留率.

2.3 二维材料

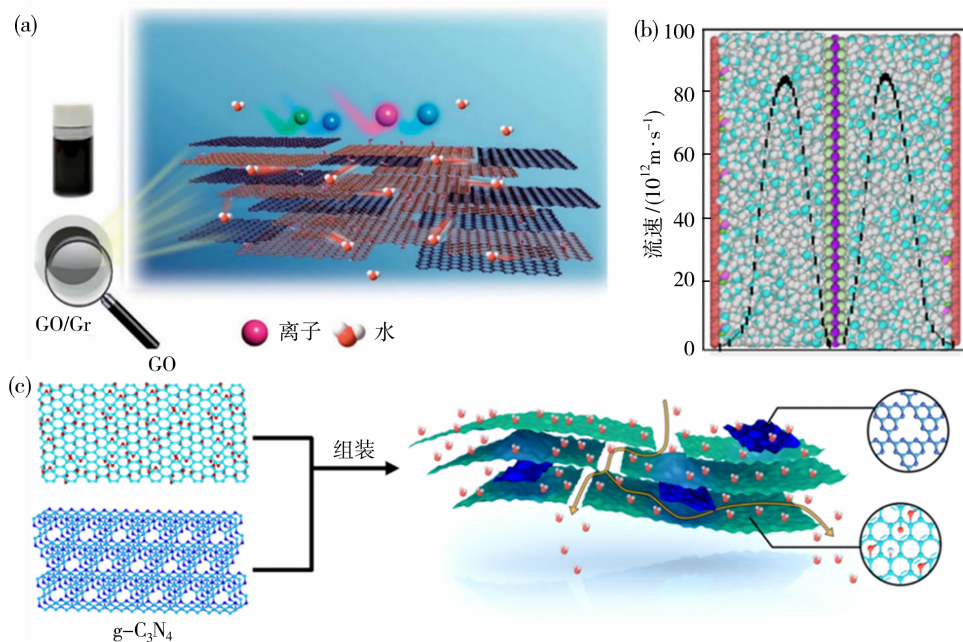
与一维材料相比,具有和 GO 相同结构的二维材料在插层时可以最大程度的保留层状膜结构的完整性,弥补和减少因缺陷而损失的选择性. 二维片层之间良好的堆叠有效提高了 GO 复合膜整体的稳定性. 面-面接触的模式保证了纳米片之间能形成足够的相互作用力,同时石墨结构又赋予了膜整体较高的柔韧性,因此制备的膜在承受较高压力时较难产生非选择性缺陷. 但二维纳米片较大的横线尺寸势必会导致复合膜的渗透通量远低于由一维和三维材料插层的 GO 纳滤膜. 因此,在选择二维插层材料时,如何增大膜渗透通量至关重要. 已有大量文献证明水分子可以在光滑且疏水的材料表面实现无摩擦的快速传输,因此具有平整且疏水的二维材料在增大膜渗透性方面具有明显优势. 幸运的是,GO 表面大量的环氧基团在还原作用下可以有效去除,并且平整的石墨状片层具有极强的疏水性. 为此, Hung 等^[50]将疏水的石墨烯插入到 GO 中制备了一种复合纳滤膜[图 3(a)]. 研究发现 GO 有助于疏水的石墨烯在水中实现均匀分散,扫描电镜显示膜表面无明显缺陷. 随着石墨烯掺杂量的增加,膜渗透通量也逐渐递增,这是由于疏水石墨烯的插入为水分子提供了更多无摩擦的传输路径. 与初始 GO 膜相比水通量提高了 1.2 倍,同时对盐离子也表现出了更高

的截留率. 除石墨烯以外,大量具有疏水性的二维材料已被用于提高 GO 纳滤膜的通量. 例如, Xing 等^[51]将完全疏水的 MoS_2 纳米片引入到 GO 中,通过分子动力学模拟证明了水分子在 rGO/ MoS_2 膜中的速度分布具有明显的抛物线形状,如图 3(b)所示. 此外, MoS_2 光滑且未功能化的表面进一步加速了水分子的无摩擦传输,制备的膜表现出高达 $349\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的渗透通量. Wu 等^[52]将石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)插入 GO 中构建高通量膜,如图 3(c)所示,水分子在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 侧的低摩擦运动使得传输速度明显加快,该膜在对 Na_2SO_4 具有 90% 的截留率的同时表现出高达 $300\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的渗透通量. Yu 等^[53]通过将疏水的六方氮化硼(h-BN)纳米片层插入到 GO 层间,构建了一种亲水-疏水的纳米通道. h-BN 纳米片较强的疏水性不仅扩大了相邻 GO 纳米片之间的通道尺寸,同时促进了水分子在通道内的低摩擦移动,在 0.1 MPa 压力下表现出了 $578.4\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的透水性. 从厚度方面考虑,具有不同厚度的纳米片在组装过程中会形成更多的水传输通道. 例如,单层 MXene 纳米片的厚度约为 1~1.5 nm,略高于 GO 纳米片. 在堆叠组装过程中,纳米片厚度的不同一定程度上减少了因单一纳米片在堆叠时造成的紧密结构,有效增加了层状结构中多级微孔的形成,进而提高膜渗透通量. Li 等^[54]制备了一种 rGO/MXene 复合纳滤膜,不同厚度的纳米片通过交错堆叠赋予了膜高达 $1\,988\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的渗透通量.

通量的提高通常伴随截留率的降低,但由于 2D 材料较强的带电特性使得复合膜在截留性方面几乎不受影响. 例如将同为负电性的 MXene 纳米片插入 GO 层间,在提高膜渗透性的同时仍然保持了对多种小分子染料超高的截留率($>99.5\%$),这得益于 MXene 纳米片增强的 Donnan 排斥作用^[55]. 但受插层量的限制,带负电的纳米片在提升膜整体电位上效果有限. 为此, Xing 等^[51]采用了具有高电容特性的 MoS_2 纳米片来进一步提高膜的整体电荷密度. 在外加电压的辅助下,充当阴极的纳滤膜发生电极极化,而 MoS_2 良好的电容特性有效储存了额外的电荷,提高了膜整体的 Donnan 排斥. 结果显示 GO/ MoS_2 膜对 NaCl 具有 87.2% 的高截留率. 与负电纳米片不同的是,带正电的纳米片插入到 GO 中虽然会导致膜电位的升高,但强大的静电相互作用可以有效实现对层间通道的调控. Jia 等^[56]将正电的二

维有机金属框架化合物(MOF)插入到 GO 中,MOF 的插入使得膜层间距降低到 7.8 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 并在水中保持稳定,制备的 MOF/GO 膜对亚甲基蓝和甲基橙(MO)具有超高的截留率. 正电纳米片在组装过程中由于强大的静电吸引导致制备的膜很容易产生非选择性缺陷. 为此,Dong 等^[57]在 GO 膜

内通过原位生长法插入了带正电的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片,制备的膜性能良好并且在水中具有较强的稳定性. 此外,最近的一项研究表明,具有交错异质结构的二维纳米通道可以在膜内部形成内置电场,有助于降低孔道内部的双电层效应,进而提高膜孔内部的静电排斥作用^[58].



(a) 石墨烯插层 GO 纳滤膜的结构和离子分离示意图^[50]; (b) 水分子在 rGO(左)和 MoS₂(右)层间的流速分布图^[51];

(c) g-C₃N₄ 插层 GO 及复合膜的传输过程示意图^[52]

图 3 2D 材料插层 GO 膜图

Fig. 3 2D material intercalation GO film diagram

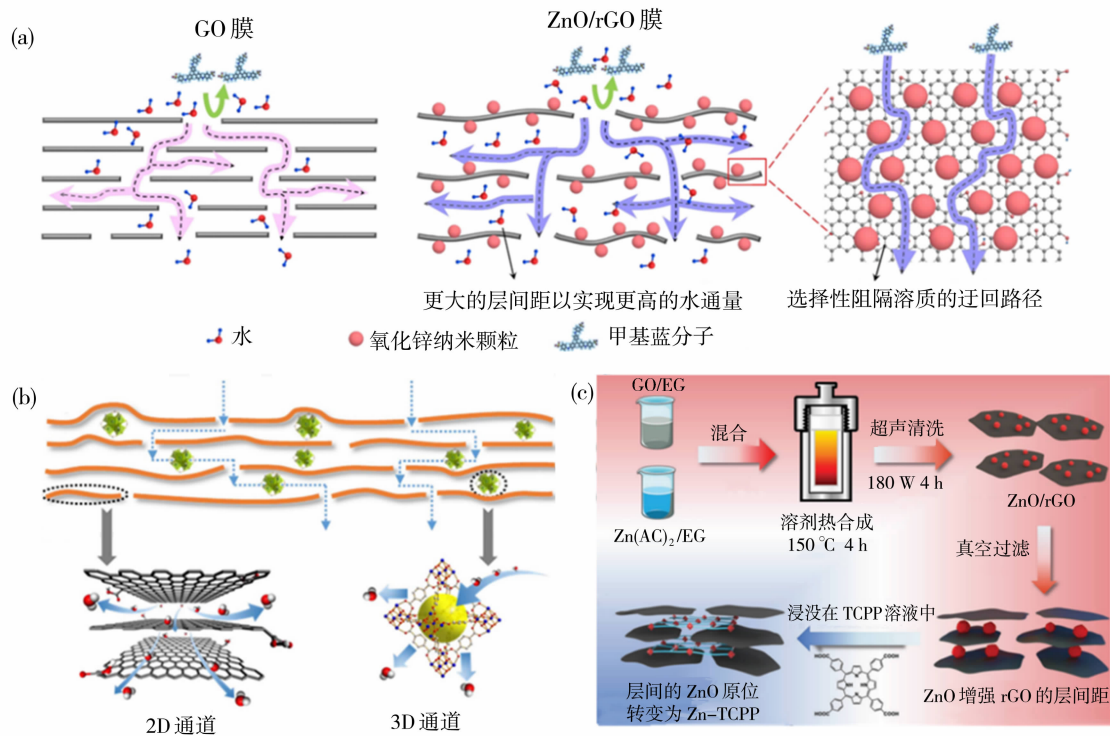
2.4 三维纳米材料

三维插层材料在提高 GO 纳滤膜性能上发挥的作用与一维材料较为相似,都是通过在层间通道中构建额外的水通道来增大渗透通量. 但与一维材料相比,长宽比更低的三维材料在层间所形成的额外传输通道通常更为规律. 以单个纳米材料为单元的帐篷状渗透通道有效避免了因复杂且连续的通道而导致的膜截留率降低^[59]. 但插层浓度的提高势必会导致纳米颗粒的团聚. 为此,Zhang 等^[60]创新性的提出了一种金属氧化物在 GO 表面原位自生长的技术,利用 GO 表面负电性质的基团去提前捕获溶液中的正电成核物质,进而实现金属氧化物在纳米片表面的异相成核生长. 如图 4(a)所示,自发生长的方式有效避免了纳米颗粒的无规则团聚,制备的膜具有高达 $2\ 250 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的渗透通量.

此外,MOF 因其内部规整的孔径和灵活的可调性成为了目前最为常用的三维插层材料^[61]. Guan

等^[62]将铈 1,4-羧基苯(UiO-66)插入到 GO 层间制备了一种复合纳滤膜,UiO-66 内部的四面体腔、八面体腔和三角形孔径为溶剂的扩散提供了额外的路径[图 4(b)],膜通量较初始 rGO 高出 15 倍. Qu 等^[63]合成了不同粒径大小的 2-甲基咪唑锌盐(ZIF-8)用于插层 GO. 带正电的 ZIF-8 不仅有效稳定了 GO 膜在水中的层状结构,同时其内部高密度的孔隙为水分子传输提供了额外通道. 结果表明具有大尺寸的 ZIF-8 插层的 GO 膜表现出最高的渗透通量,同时对阳离子染料具有 99% 以上的截留率. 随后,Chen 等^[64]采用螺旋棒涂层技术制备了 ZIF-8/GO 膜,简单可扩展的制备方式为 MOF 插层 GO 膜的工业化应用奠定了基础. 但 MOF 严重的团聚问题限制了其在插层时的应用. 受原位生长技术的启发,Wang 等^[65]预先将氧化锌(ZnO)纳米颗粒引入 rGO 层间,再将膜浸入四(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)溶液中以实现 Zn-TCPP 的原位生长,有效避免了 MOF 在抽

滤过程中产生的团聚行为,具体制备流程如图 4(c) 所示. 结果表明复合膜实现了 190 L/(m² · h · MPa) 的高水渗透率和高阴离子染料截留率,比原始 rGO 膜高出 2 个数量级.



(a) GO 层间自发生长的 ZnO 在增加膜渗透性上的机理图^[60]; (b) UiO-66 的结构和由其插层的 GO 复合膜的传输机制图^[62]; (c) 通过原位生长技术实现 Zn-TCPP 纳米片在 rGO 膜中插层的制备流程图^[65]

图 4 3D 材料插层 GO 膜图

Fig. 4 3D material intercalation GO film diagram

此外,表 1 还总结了近年来刚性纳米材料插层 GO 纳滤膜的相关研究情况. 从表 1 可以看出,由 1D 和 3D 材料插层的 GO 纳滤膜表现出了更高的渗透通量,这是受材料结构和性质导致的. 而在截留性方面,由刚性纳米材料插层的 GO 纳滤膜大多被用于有机溶剂渗透和染料截留. 而在离子截留和分离方面报道较少,且主要以 1D 和 3D 材料为主要插层对象. 受刚性纳米材料较大的尺寸和粗糙的制备工艺影响,复合膜在实现盐离子截留和分离方面仍存在较大阻力. 从稳定性角度分析,刚性纳米材料较强的机械和化学稳定性使得 GO 纳滤膜可以适应酸、碱、高温、高压等各种工作条件. 其中,横向表面越大的插层材料在稳定 GO 膜结构上具有明显的优势. 此外,插层材料对膜稳定性的影响还应考虑材料与 GO 纳米片之间作用力的类型和大小,例如由静电组装的 GO 膜的稳定性要明显强于由氢键组装的 GO 膜.

3 柔性纳米材料插层

3.1 有机高分子材料

刚性纳米材料的插入在压力作用下很容易破坏 GO 膜的层状结构,从而产生非选择性孔隙或缺陷. 而有机高分子作为一类柔性结构的插层材料,其在压力下的可变形性有效缓解了膜结构性的破坏. Zhang 等^[78]报道了一种由聚丙烯腈凝胶粒子(PANGPs)插层的 GO 纳滤膜. 柔软的 PANGPs 在压力作用下发挥出类似于弹簧的作用,防止了纳米片的应力破裂[图 5(a)]. 同时,PANGPs 在挤压作用下有效保持了与原始 GO 膜相似的层间距. Yu 等^[79]将聚吡咯(PPy)纳米颗粒嵌入到 GO 中用于增强纳滤膜的选择渗透性能. GO 与 PPy 之间强烈的氢键、静电和 $\pi-\pi$ 相互作用提高了膜的机械稳定性,阻止了其在水环境中溶胀现象的发生. 在压力作用下,PPy 良好的柔性结构同时保证了 2D 膜结构

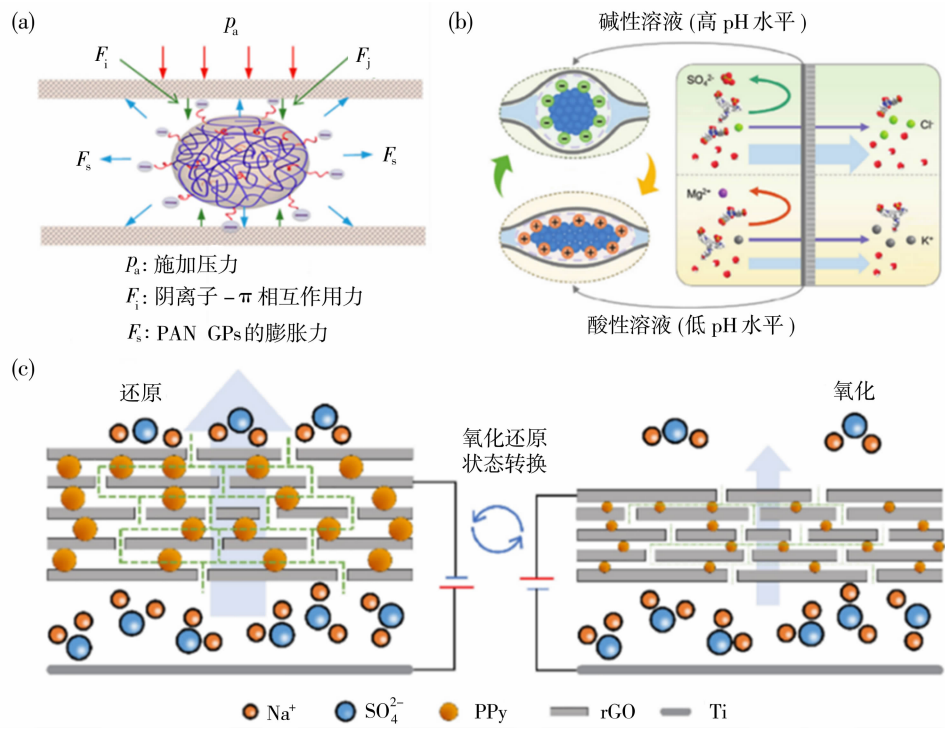
表 1 用于 GO 纳滤膜插层的刚性纳米材料

Table 1 Rigid nanomaterials for GO nanofiltration membrane intercalation

构成	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·MPa ⁻¹)	浓度	截留率/%	稳定性	参考文献
GO/SWCNT	6 600~7 200	牛血清蛋白(BSA)=5 g/L、细胞色素 c(Cyt. c)=125 mg/L、考马斯亮蓝(CBB)=RhB=15 mg/L	BSA=98.7、Cyt. c=98.3、CBB=98.6、RhB=97.4	复合膜在 pH=1 和 13 的环境中 7 d 后,渗透和截留率变化很小	[44]
GO/CNT	263	CR、MB、NaCl、Na ₂ SO ₄ =0.1 g/L	CR=98.7、MB=94.1、NaCl=13.1、Na ₂ SO ₄ =6.3	—	[66]
GO/MWNTs	113	Na ₂ SO ₄ 、NaCl=0.01 mol/L、直接黄(DY)=0.02 mmol/L、MO=0.05 g/L	DY>99、MO>96、Na ₂ SO ₄ =83.5、NaCl=51.4	复合膜比 GO 膜具有更好的防污能力	[45]
GO/MWCNTs-COOH	469	MB=7.5 mg/L	MB>99.7	复合膜在酸性环境下经 4 次循环截留率仍为 99%	[67]
GO/HNTs	2 067	CR、铬黑 T(EBT)、阿利新蓝(ABG)、MB=50、100、200 mg/L	CR=99.9、EBT=99.8、ABG=98.7、MB=98.5	复合膜经 6 次循环后的水渗透率恢复到初始的 94.4%;对 4 种油的通量恢复率均超过 90%	[48]
GO/蚕丝纳米纤维	43	Na ₂ SO ₄ =1 000 mg/L	Na ₂ SO ₄ =95	—	[68]
GO/COF-1	3 100	MgSO ₄ 、MgCl ₂ 、NaCl、Na ₂ SO ₄ =1 g/L、CR、MB、活性黑 5(RB5)、直接红(DR)、CBT=0.2 g/L	MgSO ₄ =7.88、MgCl ₂ =11.3、NaCl=6.54、Na ₂ SO ₄ =4.46、CR、MB、RB5、DR、CBT>99	复合材料在水中分散 7 d 仍有良好的结晶度	[69]
GO/Co-Al LDH	7 188	RhB、MB、CR=20 mg/L	RhB、MB、CR>90	—	[70]
rGO/MoS ₂	349	NaCl、Na ₂ SO ₄ =5 mmol/L	NaCl=87.2、Na ₂ SO ₄ =93.7	—	[51]
GO/h-BN	578.4	CR=50 mg/L	CR=96	—	[53]
GO/Mxene	1 366.8	MB、中性红(NR)、结晶紫(CV)、玫瑰红(RMB)=10 mg/L	MB、NR、CV、RMB>99.5	复合膜在强酸强碱中浸泡 20 d 结构没有显著变化。此外,复合膜的质量在 200 ℃之前不会下降。同时,复合膜在 0.04~0.1 MPa 下也表现出稳定的分离性能。	[71]
GO/AL-MOF	516	NaCl=1 g/L、CR=100 mg/L	NaCl=15、CR=99.99	复合膜在 0.2 MPa 经 140 h 后渗透通量仅下降了 6%。90 h 内对 CR 的截留率仍接近 100%。复合膜浸入水、碱和酸性溶液中 2 个月,未发生膜膨胀和 GO 层分离。复合膜在 50 ℃下用 300 W 进行 1 h 的超声处理,无明显损伤	[72]
GO/NH ₂ -Fe ₃ O ₄	780	NaCl=1 g/L、CR=0.1 g/L	NaCl=15、CR=94	复合膜浸泡在水中 30 d 后具有良好的完整性	[73]
GO/Mxene	210.2	MO、MB、酸性 14(AY14)、靛胭脂红(IC)=10 mg/L	MO、MB、AY14、IC>95	复合膜在丙酮、异丙酮、乙醇、甲醇和盐酸中浸泡 15 d,无明显变化	[54]
GO/Mxene	719	NR、MB、CV、亮体蓝(BB)=10 mg/L	NR、MB、CV、BB>99.5	复合膜浸泡在水中 1 个月无明显变化	[55]
GO/Co(OH) ₂	170	Na ₂ SO ₄ =1 000 mg/L、直接红 80(DR80)、CBB、CR、MO、RhB=20 mg/L	DR80、CBB、CR、MO、RhB>98、Na ₂ SO ₄ >91	复合膜在不同的进料液 pH、压力和横流速度下均表现出稳定的纳滤性能,并能连续纳滤 60 h 以上	[57]

(续表 1)

构成	通量/(L · m ⁻² · h ⁻¹ · MPa ⁻¹)	浓度	截留率/%	稳定性	参考文献
rGO/Mxene	1 988	NaCl = 500、1 000、1 500、2 000 mg/L, CR=20、40、60、80、100 mg/L	NaCl=5.3, CR=100	复合膜工作 30 h 后截留率基本不变, 通量略有下降; 在 10 次循环中没有明显的通量降低	[74]
GO/MOF	569.4	MO=MB=10 mg/L	MO=98.85, MB=99.79	—	[56]
rGO/ZnO	2 250	MB=25 mg/L	MB=98	复合膜在 pH=2~8 时通量和截留率基本不变; 工作 30 h 后通量为 1 600	[75]
GO/Cu-TCPP	1 652	CR, DR, RB5=200 mg/L	CR=99.1, DR=96.3, RB5=94	复合膜在水中浸泡 30 d 后再超声, 无明显变化	[76]
GO/ZIF-8	40.6	Na ₂ SO ₄ 、MgSO ₄ =1 g/L	Na ₂ SO ₄ =100, MgSO ₄ =77	复合材料表现出更高的抗菌活性	[77]
rGO/Zn-TCPP	190	MB=EBT=CR=50 mg/L	MB>99, EBT=92.7, CR=99	—	[65]



(a) PANGPs 软颗粒在 GO 层状膜间的受力图^[78]; (b) 具有自适应门控特性的智能刺激响应型二维纳米流体通道示意图; (c) 电可调孔-纳滤膜在-2.5 V 和 0.5 V 电压下的孔径变化和脱盐过程示意图

图 5 有机高分子材料插层 GO 膜图

Fig. 5 Organic polymer material intercalation GO film diagram

的稳定. 此外, 有机高分子材料在插层时具有更优的分散性能, 有效减少了膜中无序层状结构和较大层间距的产生, 在提高通量的同时保留了截留性能. 例如 Xu 等^[80]利用聚多巴胺(PDA)插层 GO 以增强其在染料脱盐方面的性能. 层间分布均匀的聚多巴胺使得制备的膜表现出了 11.6 倍的染料浓缩效率, 同时保证了盐离子的选择性透过. Ding 等^[81]对 GO 进行了部分还原, 并利用木质素对其插层. 复合纳滤膜表现出 118 200 L/(m² · h · MPa) 的超高渗透通量, 同时对罗丹明 B(RhB) 和 MB 表现出 100% 的截留率.

但这些工作并没有充分发挥出有机高分子插层材料在修饰和改性上的天然优势. 因此, Zhao 等^[82]利用发烟硫酸对氨基聚苯乙烯纳米球(APS)进行磺

化,并通过酰胺缩合反应将其固定在 GO 膜层间. APS 表面大量的磺酸基团显著降低了 Mg^{2+} 的传输,使得纳滤膜具有较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 分离效率. 插层材料的可修饰性直接决定了纳滤膜选择分离性能的上限,但传统的化学改性在制备上较为复杂,且一经合成较难逆转. 而具有响应性的高分子聚合物在可调性上更具优势^[83]. Liu 等^[84]合成了一种聚苯乙烯磺酸(PSS)掺杂的聚苯胺(PANI)纳米颗粒,并将其引入到 GO 膜中. PANI 独特的聚合机制使得大分子有机酸与 PANI 形成了双链结构. 在高 pH 环境中,掺杂酸会发生流失,进而增加纳米颗粒内部的水渗透通道. 结果表明 GO/PANI-PSS 膜可以通过简单的更改溶液 pH 来提高水通量,同时对多种染料的截留率也均维持在 97% 以上. Zhang 等^[85]制备了一种两性离子聚多巴胺(ZPDA)软分子,并将其插入到 GO 膜中来实现对染料和盐的分离. 如图 5(b)所示,具有两性的 ZPDA 颗粒通过其不同 pH 环境中的电离程度控制着 GO 纳米流体通道的电荷,从而操纵膜的选择分离性能,表现出类似于细胞膜通道蛋白的响应行为. 与 pH 响应相比,导电聚合物快速且灵敏的响应性为 GO 纳滤膜性能的提升创造了新的可能. Wu 等^[86]利用 PPy 良好的导电性能制备了一种在电刺激下具有收缩-膨胀效应的电响应 GO 纳滤膜,电压的转变可以快速反映到膜孔径大小的变化上,有效实现了膜孔径在埃尺度上的调控[图 5(c)]. 研究表明,氧化电位下纳滤膜的截盐率较还原电位高出 16.2%,而还原电位下的 $\text{Na}^{+}/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子比氧化电位提高了 41%.

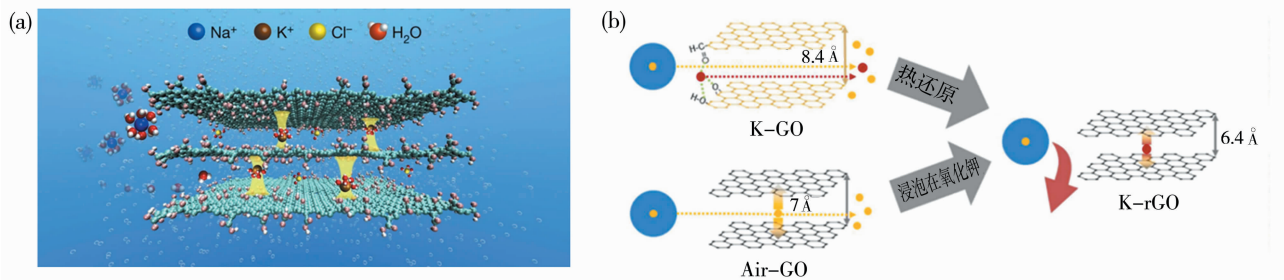
3.2 金属阳离子

Chen 等^[87]于 2017 年首次报道了不同金属阳离子插层对 GO 膜性能的影响[图 6(a)],通过使用 K^{+} 、 Na^{+} 、 Li^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 5 种单/双价阳离子实现了对 GO 膜层间距的精确调控. 结果表明,层间通道的稳定和尺寸的调控主要由 GO 纳米片上的芳香环以及含氧官能团和阳离子之间的相互作用决定. 作为一类特殊的插层材料,金属阳离子因其外部所携带的可变行水合层使其在插层时表现出柔软的结构性质,并可通过混合抽滤等简单的制备方式得到^[88]. Yang 等^[89]通过密度泛函理论证明了阳离子种类对石墨烯层间通道调控的影响. 受阳离子- π 相互作用和水合能之间差异的影响,金属阳离子的水合层会在插层时发生形变. 例如水和能量较低的 K^{+} 在插层时由于无法抗衡与之相近的阳离子- π 作

用力,导致其水合层发生严重扭曲. 此外,与有机高分子材料相比,金属阳离子较小的尺寸使其在作为插层材料时可以将层间距控制在埃尺度上,在离子分离方面更具优势. 先前报道证明 K^{+} 控制的 GO 层间距明显小于 Na^{+} 和 Li^{+} ^[89]. 随后, Yuan 等^[90]提出了一种“还原+离子插层”的方式来提高 GO 纳滤膜对 NaCl 的截留率,并通过对比不同条件下 rGO 纳滤膜的截留性能来进一步揭示阳离子插层的作用机制. 如图 6(b)所示,适当的还原可以有效降低 GO 在水中的溶胀效应,同时 K^{+} 的插层也抵消了 rGO 膜中由于纳米皱纹所降低的离子截留性. 结果表明,稳定的 $\text{K}^{+}-\pi$ 相互作用将层间通道尺寸限制在 6.4 Å,使得 Na^{+} 无法透过膜传输,实现了对 NaCl 高达 91% 的截留率. 最近, Reddy 等^[91]研究了 K^{+} 和 Mg^{2+} 的插层对 GO 膜的影响. 结果显示,与 K^{+} 离子插层 GO 膜相比, Mg^{2+} 离子插层的 GO 膜表现出更高的水渗透性、优异的 Na^{+} 截留率和较差的 Cl^{-} 截留率. 这是因为 Mg^{2+} 插层的 GO 具有较大的层间距和对 Na^{+} 较高的静电排斥所导致的. 除阳离子的种类,离子的浓度也直接影响着 GO 纳滤膜的截留性能. Wang 等^[92]证明了随着插层 K^{+} 浓度的增大,GO 膜的层间通道尺寸逐渐递减,实现了在埃级别的调控. 结果表明 1.5 mol/L 的 KCl 控制的 GO 纳滤膜可以实现对 Mg^{2+} 高达 97.5% 的截留. 值得注意的是,阳离子插层对 GO 膜的渗透性也具有影响. Gogoi 等^[93]通过分子动力学模拟分析了阳离子插层对 GO 膜渗透性能的影响. 结果表明,与未插层的 GO 膜相比,阳离子插层后的 GO 纳滤膜表现出了更高的渗透通量. 这是因为层间阳离子的引入使得通道内的水分子排列更加紧密,提高了水分子之间氢键网络的稳定,进而促进了水通量的增加. 这里膜通量的增加仅考虑了在理想条件下与同尺寸的纯 GO 膜进行对比. 但在实际测试中,纯 GO 膜的通量无法保持恒定. 因此仍需要对阳离子插层的 GO 膜渗透性进行研究. 受阳离子- π 作用力影响,离子的插层势必会导致 GO 层间距的降低,进而导致膜截留性的提高和通量的降低. 而 Wen 等^[94]却发现由不同阳离子插层的 GO 膜水通量与离子水化半径有着密切联系. 较大的离子水合层意味着 GO 膜具有更宽的层间通道,但渗透性却表现出衰减的趋势. 这是因为插入的阳离子减小了水分子在层间的滑移长度,水合直径较大的阳离子对毛细管内的水具有更强的吸引力. 目

前,金属阳离子插层的 GO 在离子分离方面已经展现出了优异的性能,但在过高压力作用下阳离子- π 相互作用可能无法维持膜结构的稳定,进而导致部分插层离子的流失.当存在与 GO 纳米片相

互作用更强的其他离子时,阳离子也会发生泄漏^[90].通过采用低压和价态更高的阳离子插层可以有效增强膜结构稳定^[95],但关于增强离子插层稳定性方面研究仍需进一步探索.



(a) K^+ 插层 GO 的机理图^[87]; (b) 热还原+ K^+ 离子插层对 rGO 层间通道的调控^[90]

图 6 金属阳离子插层 GO 膜图

Fig. 6 Metal cation intercalated GO membrane diagram

4 结语

GO 作为目前研究最为广泛的纳米材料其在纳滤膜分离方面已经表现出了优异的性能.但渗透选择性之间的权衡始终无法得到有效解决.作为影响 2D 膜性能的关键因素,层间通道的调控成为了首要问题.插层法作为一种简单、高效、经济的方式被广泛用于 GO 纳滤膜的改性.但种类繁多的插层材料对膜的综合性能有着不同程度的影响.因此,本文详细总结了插层法在 GO 纳滤膜方面的最新研究进展,并将插层材料系统性的分为了两种类型.总体来说,不同材料在插层时均有其独特的性能优势.刚性纳米材料是目前研究最广泛的一类插层材料,坚固的属性大大提高了膜整体的物理和化学稳定性.较宽的尺寸和形貌分布同时赋予了其在膜制备时的高灵活性.但受材料性质影响,在可调性方面较为困难.此外,团聚效应严重制约了材料插层量与膜渗透性之间的递增关系.高分子材料因其柔软的结构和灵活的可修饰性在智能纳滤膜方面独具优势.但高响应精度的复合膜需要与之性能相匹配的制备技术,同时聚合物分子在合成上通常较难控制,制备的纳米颗粒在尺寸分布上不够均一.阳离子插层的 GO 膜在分离精确度上较高,可以实现埃尺度的选择性调控.但在面临纳滤系统较高压力时,可能无法长时间保持稳定的结构.

综上所述,GO 纳滤膜的插层改性在未来的研究中应集中在以下几个方面:

1) 渗透选择性权衡始终是纳滤膜技术发展所

面临的首要问题,而对 GO 纳滤膜进行插层改性可以有效提高权衡上限.但目前工作的重心应放在膜选择性提升上,一味的增加渗透通量可能无法满足当前的实际需求.材料的选择应考虑二维膜的整体属性和目标性能,其中框架类物质良好的孔隙结构和灵活的尺寸目前在 GO 纳滤膜插层改性方面具有更大的优势和前景.因此,开发具有针对性的复合膜可以发挥出插层法所独有的优势.

2) 目前 GO 纳滤膜的制备大多以抽滤和旋涂为主,这些传统的制备方式在实现纳米材料插层时不可避免的会导致材料的团聚和流失.而原位生长技术作为一种温和有效的方式目前在制备 GO 纳滤膜时具有明显的优势.但晶体的生长过程较为复杂,如何调控晶体在 GO 上的成核位置、大小和密度等因素目前仍较为困难.此外,简单的抽滤和复杂的插层材料合成并不适用于 GO 膜的大规模制备.因此,未来的重心应考虑更为便捷和有效的膜制备工艺,同时提升插层材料的合成效率.

3) 插层材料的稳定性直接影响了 GO 纳滤膜的工作性能,具有较高分离精度的 GO 膜通常面临着在稳定性方面的考验,并且插层材料的流失可能会对水体产生二次污染.此外,单一的材料性质在提高膜整体性能方面能力有限,应考虑开发具有多种属性的复合插层材料.已有报道证明,将刚性颗粒表面接枝高分子材料并用于 2D 膜插层,可以有效提高膜的权衡上限^[96].此外,具有温度、pH、光、电等响应性的材料也赋予了 GO 纳滤膜更加智能的属性.但响应性材料对 GO 纳滤膜的性能影响目前仍

不清楚,关于智能膜对外界刺激的响应范围,灵敏性、实用性和转化效率等因素仍需进行探索。

4) 水分子/离子在 GO 层间的传输方式是一个复杂的过程,受氢键、静电排斥、疏水作用、脱水、阳离子- π 和配位等因素的综合影响,而目前关于这方面的报道大多只集中于单独几个因素。此外,外界条件的辅助,如电场、压力和浓度差等因素如何对 GO 纳滤膜插层性能造成影响目前仍缺乏系统的研究。受插层法自身的条件限制,GO 纳滤膜在实现单双价离子精确分离上仍面临挑战。而表面接枝、交联和外力辅助等方式可以有效弥补这一缺陷。因此探究插层法和其他改性技术的最优结合方式也是未来工作的一项重心。

参考文献:

- [1] 宋瀚文,宋 达,张 辉,等. 国内外海水淡化发展现状[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4):170—176.
- [2] Baggio G, Qadir M, Smakhtin V. Freshwater availability status across countries for human and ecosystem needs[J]. Sci Total Environ, 2021, 792:148230.
- [3] Ahmad N A, Goh P S, Yogarathinam L T, *et al.* Current advances in membrane technologies for produced water desalination [J]. Desalination, 2020, 493: 114643.
- [4] Alkhrouzaam A, Qiblawey H. Functional GO-based membranes for water treatment and desalination: Fabrication methods, performance and advantages: A review [J]. Chemosphere, 2021, 274:129853.
- [5] Zhang M C, Guan K C, Ji Y F, *et al.* Controllable ion transport by surface-charged graphene oxide membrane [J]. Nat Commun, 2019, 10(1):1253.
- [6] Yang J L, Zhang Y, Ge Y Z, *et al.* Interlayer engineering of layered materials for efficient ion separation and storage[J]. Adv Mater, 2024, 36(18):2311141.
- [7] Ai X Y, Zhang P P, Dou Y, *et al.* Graphene oxide membranes with hierarchical structures used for molecule sieving[J]. Sep Purif Technol, 2020, 230:115879.
- [8] Foo Z H, Rehman D, Bouma A T, *et al.* Lithium concentration from salt-lake brine by Donnan-enhanced nanofiltration[J]. Environ Sci Technol, 2023, 57(15): 6320—6330.
- [9] Shen L, Cheng R, Yi M, *et al.* Polyamide-based membranes with structural homogeneity for ultrafast molecular sieving[J]. Nat commun, 2022, 13(1):500.
- [10] Azadi E, Singh N, Dinari M, *et al.* Recent advances in the fabrication of organic solvent nanofiltration membranes using covalent/metal organic frameworks [J]. Chem Commun, 2024, 60: 2865.
- [11] 温 书, 张文娟, 杜海洋, 等. 氧化石墨烯在纳滤膜改性中的应用[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2):190—198.
- [12] Xu D L, Zhu X W, Luo X S, *et al.* MXene nanosheet templated nanofiltration membranes toward ultrahigh water transport [J]. Environ Sci Technol, 2021, 55(2):1270—1278.
- [13] Zhu J Y, Meng W Q, Xue Q, *et al.* Two dimensional sulfonated molybdenum disulfide (S-MoS_2) thin-film nanocomposite nanofiltration membrane for selective desalination[J]. J Membr Sci, 2023, 676:121574.
- [14] Li B, Yang Z Y, Dou Y B, *et al.* Two-dimensional LDH film templating for controlled preparation and performance enhancement of polyamide nanofiltration membranes[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(29): e202304442.
- [15] Yu X, Qian X, Wei Q, *et al.* Superhigh and robust ion selectivity in membranes assembled with monolayer clay nanosheets[J]. Small, 2023, 19(35): 2300338.
- [16] Sharif S, Ahmad K S, Rehman F, *et al.* Two-dimensional graphene oxide based membranes for ionic and molecular separation: Current status and challenges [J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(4):105605.
- [17] Zheng S X, 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.
- [18] Huang H, De S K K H, Kumara G R A, *et al.* Structural evolution of hydrothermally derived reduced graphene oxide[J]. Sci Rep, 2018, 8(1):6849.
- [19] Yuan B Q, Wang M X, Wang B, *et al.* Cross-linked graphene oxide framework membranes with robust nano-channels for enhanced sieving ability[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(23):15442—15453.
- [20] Wang Y, Li S S, Yang H Y, *et al.* Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review[J]. RSC Adv, 2020, 10(26):15328—15345.
- [21] Chen L, Li N, Wen Z Y, *et al.* Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application[J]. Chem Eng J, 2018, 347:12—18.
- [22] Guo J, Bao H F, Zhang Y Q, *et al.* Unravelling intercalation-regulated nanoconfinement for durably ultra-

- fast sieving graphene oxide membranes[J]. *J Membr Sci*, 2021,619:118791.
- [23] 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.
- [24] Su P C, Wang F, Li Z J, *et al.* Graphene oxide membranes: the controlling of transport pathways[J]. *J Mater Chem A*, 2020,8(31):15319—15340.
- [25] Zhang W, Huang Q B, Liu S, *et al.* Graphene oxide membrane regulated by surface charges and interlayer channels for selective transport of monovalent ions over divalent ions[J]. *Sep Purif Technol*, 2022,291: 120938.
- [26] Chen X F, Qiu M H, Ding H, *et al.* Reduced graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by well-dispersed carbon nanotubes for drinking water purification[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(10):5696—5705.
- [27] Nam Y T, Choi J, Kang K M, *et al.* Enhanced stability of laminated graphene oxide membranes for nanofiltration via interstitial amide bonding[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(40):27376—27382.
- [28] Li W, Wu W, Li Z. Controlling interlayer spacing of graphene oxide membranes by external pressure regulation[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9):9309—9317.
- [29] Abraham J, Vasu K S, Williams C D, *et al.* Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(6):546—550.
- [30] Wei Y, Zhang Y, Gao X, *et al.* Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes[J]. *Carbon*, 2016, 108:568—575.
- [31] Lin L C, Grossman J C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations[J]. *Nat Commun*, 2015, 6 (1):8335.
- [32] Alhadhrami A, Salgado S, Maheshwari V. Thermal reduction to control the spacing in graphene oxide membranes: Effect on ion diffusion and electrical conduction[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(74):70012—70017.
- [33] Zhang Z S, Zou L D, Aubry C, *et al.* Chemically crosslinked rGO laminate film as an ion selective barrier of composite membrane[J]. *J Membr Sci*, 2016, 515:204—211.
- [34] Zhang P, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal[J]. *Chem Eng J*, 2017, 322:657—666.
- [35] Wang S, Zhu L Y, Yang R J, *et al.* Insights into high $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation performance using a PEI-grafted graphene oxide membrane[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(14):6981—6990.
- [36] 王朋辉, 李怡恩, 张亚涛. 氧化石墨烯尺寸调控及其复合膜分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39 (3):62—69.
- [37] Krishnamoorthi R, Butt F S, Mazlan N A, *et al.* Tuning the interlayer spacing of graphene oxide membrane via surfactant intercalation for ultrafast nanofiltration [J]. *J Membr Sci*, 2024,706:122942.
- [38] Wang Y, Zhang Y, Zuo H, *et al.* Enhancing the permeability and selectivity of graphene oxide membrane through polyhedral oligomeric silsesquioxane intercalation for textile wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2024, 587:117933.
- [39] Wang W, Eftekhari E, Zhu G, *et al.* Graphene oxide membranes with tunable permeability due to embedded carbon dots[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(86):13089—13092.
- [40] Zhao G, Hu R, Zhao X, *et al.* High flux nanofiltration membranes prepared with a graphene oxide homostucture[J]. *J Membr Sci*, 2019, 585:29—37.
- [41] Wu X, Liu S, Cui X, *et al.* Manipulating microenvironments of nanochannels in lamellar membranes by quantum dots for highly enhanced nanofiltration performance[J]. *Chem Eng Sci*, 2020, 228:116001.
- [42] Wang S, Mahalingam D, Sutisna B, *et al.* 2D-dual-spacing channel membranes for high performance organic solvent nanofiltration [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(19):11673—11682.
- [43] Zhou S, Guan K, Wang Z, *et al.* Confined and mediated intercalation of nanoparticles in graphene oxide membrane to fine-tune desalination performance[J]. *Chem Eng J*, 2023, 465:143005.
- [44] Gao S J, Qin H L, Liu P P, *et al.* SWCNT-intercalated GO ultrathin films for ultrafast separation of molecules[J]. *J Mater Chem A*, 2015,3(12):6649—6654.
- [45] Han Y, Jiang Y Q, Gao C. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015,7(15): 8147—8155.
- [46] Zhang H G, Quan X, Chen S, *et al.* Combined effects of surface charge and pore size on co-enhanced permeability and ion selectivity through rGO-OCNT nanofiltration membranes[J]. *Environ Sci Technol*, 2018,52

- (8):4827—4834.
- [47] Zhu L P, Wang H X, Bai J, *et al.* A porous graphene composite membrane intercalated by halloysite nanotubes for efficient dye desalination[J]. *Desalination*, 2017,420:145—157.
- [48] Guan J Y, You X D, Shi B B, *et al.* Engineering multi-pathway graphene oxide membranes toward ultrafast water purification[J]. *J Membr Sci*, 2021,638:119706.
- [49] Zhang L Q, Wang J, Zhang Y, *et al.* Leaf-veins-inspired nickel phosphate nanotubes-reduced graphene oxide composite membranes for ultrafast organic solvent nanofiltration [J]. *J Membr Sci*, 2022, 649:120401.
- [50] Hung W S, Lin T Z, Chiao Y H, *et al.* Graphene-induced tuning of the d-spacing of graphene oxide composite nanofiltration membranes for frictionless capillary action-induced enhancement of water permeability [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(40):19445—19454.
- [51] Xing J J, Zhang H G, Wei G L, *et al.* Improving the performance of the lamellar reduced graphene oxide/molybdenum sulfide nanofiltration membrane through accelerated water-transport channels and capacitively enhanced charge density[J]. *Environ Sci Technol*, 2023,57(1):615—625.
- [52] Wu Y Y, Fu C F, Huang Q, *et al.* 2D heterostructured nanofluidic channels for enhanced desalination performance of graphene oxide membranes[J]. *ACS Nano*, 2021,15(4):7586—7595.
- [53] Yu J, He Y, Wang Y Q, *et al.* Graphene oxide nanofiltration membrane for efficient dyes separation by hexagonal boron nitride nanosheets intercalation and polyethyleneimine surface modification [J]. *Colloids Surf A*, 2023,656:130367.
- [54] Li S, Lu J, Zou D, *et al.* Constructing reduced porous graphene oxide for tailoring mass-transfer channels in ultrathin MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) membranes for efficient dye/salt separation [J]. *Chem Eng J*, 2023, 457:141217.
- [55] Liu T, Liu X Y, Graham N, *et al.* Two-dimensional MXene incorporated graphene oxide composite membrane with enhanced water purification performance [J]. *J Membr Sci*, 2020, 593:117431.
- [56] Jia F C, Yang L, Sun L Y, *et al.* Efficient separation of dyes using two-dimensional heterogeneous composite membranes[J]. *Water Res*, 2023,247:120693.
- [57] Dong Y Q, Lin C, Gao S J, *et al.* Single-layered GO/LDH hybrid nanoporous membranes with improved stability for salt and organic molecules rejection[J]. *J Membr Sci*, 2020,607:118184.
- [58] Chen C C, Wu X L, Chen J J, *et al.* Built-in electric fields in heterostructured lamellar membranes enable highly efficient rejection of charged mass[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024,63(29):e202406113.
- [59] Yang K J, Pan T T, Hong S, *et al.* Ultrathin graphene oxide membrane with constructed tent-shaped structures for efficient and tunable molecular sieving [J]. *Environ Sci Nano*, 2020, 7(8):2373—2384.
- [60] Zhang W Y, Xu H, Xie F, *et al.* General synthesis of ultrafine metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrahigh-flux nanofiltration membrane[J]. *Nat Commun*, 2022,13(1):471.
- [61] Yu Z T, Peng Y B, Yang F C, *et al.* An ultra-high permeability membrane composed of graphene oxide nanosheets supported by a MOF framework utilized for dye separation[J]. *J Mater Chem A*, 2024,12(25):14986—14990.
- [62] Guan K C, Zhao D, Zhang M C, *et al.* 3D nanoporous crystals enabled 2D channels in graphene membrane with enhanced water purification performance[J]. *J Membr Sci*,2017,542:41—51.
- [63] Qu H J, Xiao X, Han Z Y, *et al.* Graphene oxide nanofiltration membrane based on three dimensional size-controllable metal-organic frameworks for water treatment[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(4):5196—5207.
- [64] Chen X X, Boffa V, Gaggero E, *et al.* Metal-organic framework-intercalated graphene oxide nanofiltration membranes for enhanced treatment of wastewater effluents[J]. *Chem Eng J*, 2024, 486:150207.
- [65] Wang Z, Nakagawa K, Guan K C, *et al.* Two-dimensional interlayer space induced horizontal transformation of metal-organic framework nanosheets for highly permeable nanofiltration membranes[J]. *Small*, 2023, 19(33):2300672.
- [66] Huang L L, Li Z Y, Luo Y, *et al.* Low-pressure loose GO composite membrane intercalated by CNT for effective dye/salt separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 256:117839.
- [67] Zeng W J, Li C, Feng Y, *et al.* Carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH)-intercalated graphene oxide membranes for highly efficient treatment of organic wastewater[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 40:101901.

- [68] Sivakumar M, Liu D K, Chiao Y H, *et al.* Synergistic effect of one-dimensional silk nanofiber and two-dimensional graphene oxide composite membrane for enhanced water purification[J]. *J Membr Sci*, 2020, 606:118142.
- [69] Zhang X K, Li H, Wang J, *et al.* In-situ grown covalent organic framework nanosheets on graphene for membrane-based dye/salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 581:321—330.
- [70] Wang Q X, Yu Z X, Liu Y C, *et al.* Electrostatic self-assembly method to prepare intercalated graphene oxide composite membrane to improve hydrophilicity and flux[J]. *Diamond Relat Mater*, 2021, 117: 108492.
- [71] Ma X Y, Wang A Q, Miao J L, *et al.* 2D lamellar membrane with MXene hetero-intercalated small sized graphene oxide for harsh environmental wastewater treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 311:123248.
- [72] Alemayehu H G, Liu C J, Hou J J, *et al.* Highly stable membrane comprising MOF nanosheets and graphene oxide for ultra-permeable nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2022, 652:120479.
- [73] Dong L L, Li M H, Zhang S, *et al.* $\text{NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -regulated graphene oxide membranes with well-defined laminar nanochannels for desalination of dye solutions[J]. *Desalination*, 2020, 476:114227.
- [74] Li S L, Lu J, Zou D, *et al.* Constructing reduced porous graphene oxide for tailoring mass-transfer channels in ultrathin MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) membranes for efficient dye/salt separation[J]. *Chem Eng J*, 2023, 457: 141217.
- [75] Zhang W Y, Xu H, Xie F, *et al.* General synthesis of ultrafine metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrahigh-flux nanofiltration membrane[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1):471.
- [76] Wang Z, Zhu J Y, Xu S N, *et al.* Graphene-like MOF nanosheets stabilize graphene oxide membranes enabling selective molecular sieving[J]. *J Membr Sci*, 2021, 633:119397.
- [77] Wang J, Wang Y M, Zhang Y T, *et al.* Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets functionalized thin film nanocomposite membrane for enhanced antimicrobial performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(38):25508—25519.
- [78] Zhang W B, Shi M Q, Heng Z X, *et al.* Soft particles enable fast and selective water transport through graphene oxide membranes[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(10): 7327—7332.
- [79] Yu H, He Y, Xiao G Q, *et al.* Intercalation of soft PPy polymeric nanoparticles in graphene oxide membrane for enhancing nanofiltration performances[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 272:118933.
- [80] Xu Y Q, Wu M Y, Yu S Y, *et al.* Ultrathin and stable graphene oxide film via intercalation polymerization of polydopamine for preparation of digital inkjet printing dye[J]. *J Membr Sci*, 2019, 586:15—22.
- [81] Ding J, Zhao H, Xu B, *et al.* Biomimetic sustainable graphene ultrafast-selective nanofiltration membranes[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(24):8986—8993.
- [82] Zhao Y, Zhou C, Wang J Q, *et al.* Formation of morphologically confined nanospaces via self-assembly of graphene and nanospheres for selective separation of lithium[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(39):18859—18864.
- [83] Zhang Z J, Xiao X, Zhou Y H, *et al.* Bioinspired graphene oxide membranes with pH-responsive nanochannels for high-performance nanofiltration[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8):13178—13187.
- [84] Liu Z H, Ding J W, Li S R, *et al.* Constructing high-performance GO membrane with pore-adjustable polymer nanoparticles[J]. *J Membr Sci*, 2023, 682: 121768.
- [85] Zhang M C, Xing C, Huang J N, *et al.* Adaptive gating enhances intelligent membranes for cellular functions and precise separations[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 34:2310647.
- [86] Wu Y, Gu Z N, Lu C H, *et al.* In situ regulation of selectivity and permeability by electrically tuning pore size in trans-membrane ion process[J]. *Water Res*, 2023, 244:120478.
- [87] Chen L, Shi G S, Shen J, *et al.* Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550:380—383.
- [88] Dai F, Zhou F, Chen J, *et al.* Ultrahigh water permeation with a high multivalent metal ion rejection rate through graphene oxide membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(17):10672—10677.
- [89] Yang Y, Mu L, Chen L, *et al.* Precise control of the interlayer spacing between graphene sheets by hydrated cations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(14): 7623—7629.
- [90] Yuan S, Li Y, Xia Y, *et al.* Stable cation-controlled reduced graphene oxide membranes for improved NaCl

- rejection[J]. *J Membr Sci*, 2021,621:118995.
- [91] Reddy P R, Kumar A, Reddy K A. Understanding the boron rejection of cation intercalated multilayered graphene oxide (GO) membrane in reverse osmosis (RO) process: A molecular dynamics study[J]. *J Mol Liq*, 2023, 389:122817.
- [92] Wang S, Liang S, Chen L, *et al.* Effects of cationic concentration on controlling the interlayer spacings for highly effective ion rejection via graphene oxide membranes[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(18):2743 — 2746.
- [93] Gogoi A, Reddy K A, Mondal P K. Influence of the presence of cations on the water and salt dynamics inside layered graphene oxide (GO) membranes [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(13):7273—7283.
- [94] Wen X, Foller T, Jin X, *et al.* Understanding water transport through graphene-based nanochannels via experimental control of slip length[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1):5690.
- [95] Yu W, Graham N. Development of a stable cation modified graphene oxide membrane for water treatment [J]. *2D Mater*, 2017, 4(4):045006.
- [96] Dai L H, Xu F, Huang K, *et al.* Ultrafast water transport in two-dimensional channels enabled by spherical polyelectrolyte brushes with controllable flexibility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021,133(36):20086 —20094.

Research progress of graphene oxide nanofiltration membrane intercalation modification research

LI Jingxian, HAO Jiajin, WANG Lei, WANG Xudong

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: In recent years, nanofiltration membranes constructed from the inorganic two-dimensional material graphene oxide (GO) have attracted much attention due to their remarkable permeation and separation properties. Among these, the typical two-dimensional transport channel inside the GO nanofiltration membranes have become a key factor in determining the upper limit of their trade-off. Intercalation, as a flexible and convenient modification method, has been proven suitable for regulating the interlayer channel properties of GO nanofiltration membranes. However, the different types and properties of intercalation materials can impact the overall performance of GO nanofiltration membranes. This paper emphasizes the unique advantages of intercalation technology from the perspective of interlayer channel regulation in GO nanofiltration membranes. It also classifies the intercalated materials into two categories, rigid nanomaterials and flexible nanomaterials organic polymers, according to their properties, and analyses in detail the effects of each type of material on the structure and performance of GO nanofiltration membranes when intercalated. Additionally, we highlight the difficulties and challenges in the preparation of GO nanofiltration membranes using the intercalation method and provide an outlook on future research directions. This study aims to offer a reference for designing GO nanofiltration membranes with excellent stability and high separation performance.

Key words: nanofiltration; nanomaterials; membrane; graphene oxide; intercalation