

磺化氧化石墨烯/聚砜复合膜的制备及抗污染性能

朱振亚^{1, 2}, 白成玲¹, 王磊^{*1}, 孟晓荣¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院 陕西省膜分离重点实验室, 西安 710055;

2. 河北地质大学 水资源与环境学院 河北省水资源可持续利用与开发重点实验室, 石家庄 050031)

摘 要: 采用浸没沉淀-相转化法制备了磺化氧化石墨烯/聚砜(SGO/PSf)复合膜, 对 SGO/PSf 复合膜的亲水性、纯水通量、孔隙率、表面 Zeta 电位、膜断面和表面形貌进行测定。为了分析 SGO/PSf 复合膜的抗污染性能, 采用自制牛血清白蛋白(BSA)探针, 借助原子力显微镜(AFM)测定了 SGO/PSf 复合膜与 BSA 之间的黏附力。结果表明, 由于 SGO 与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的协同作用, SGO 含量为 0.5wt% 的 SGO/PSf 复合膜的表面自由能最大(114.47 mJ/m²), 亲水性最好, 对 BSA 的截留率为 97.5%, 污染恢复率达到 80.06%。BSA 与 SGO 含量为 0.5wt% 的 SGO/PSf 复合膜之间的黏附力最小(-0.61 mN/m), 说明 SGO 含量为 0.5wt% 的 SGO/PSf 复合膜的抗污染能力最强。

关键词: 磺化; 氧化石墨烯; 聚砜; 抗污染; 复合膜

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)11-2515-07

Preparation and antifouling property of sulfonated graphene oxide/polysulfone composite membrane

ZHU Zhenya^{1, 2}, BAI Chengling¹, WANG Lei^{*1}, Meng Xiaorong¹

(1. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Province Key Laboratory of Sustained Utilization and Development of Water Resources, School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The sulfonated graphene oxide/polysulfone (SGO/PSf) composite membranes were prepared by immersion precipitation-phase inversion method. The hydrophilicity, water flux, porosity, surface Zeta potential, membrane cross section and surface morphology of SGO/PSf composite membranes were measured in detail. In order to analysis the antifouling of membranes, the adhesion forces between SGO/PSf composite membranes and bovine serum albumin (BSA) were measured by atomic force microscopy (AFM) with self-made BSA probes. The experimental results show that the SGO/PSf composite membrane with 0.50wt% SGO has the largest surface free energy (114.47 mJ/m²) and the best hydrophilicity, due to the synergistic effect of SGO and polyvinylpyrrolidone (PVP). The rejection rate of SGO/PSf composite membrane to BSA is 97.5%, and the fouling recovery rate is 80.06%. The adhesion force between BSA and membrane is the least (-0.61 mN/m), which illustrates that the antifouling ability of the SGO/PSf composite membrane with 0.50wt% SGO is the best.

Keywords: sulfonated; graphene oxide; polysulfone; antifouling; composite membrane

收稿日期: 2018-12-20; 录用日期: 2019-02-20; 网络出版时间: 2019-04-03 10:57

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190401.003>

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01); 陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-03); 西安市科技计划项目(201805033YD11CG17(3)); 陕西省技术创新引导专项(2018HJCG-18); 陕西省的自然科学基金基础研究计划课题(2017JM5110)

通讯作者: 王磊, 博士, 教授, 研究方向为膜法水处理技术 E-mail: wl0178@126.com

引用格式: 朱振亚, 白成玲, 王磊 等. 磺化氧化石墨烯/聚砜复合膜的制备及抗污染性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2515-2521.
ZHU Zhenya, BAI Chengling, WANG Lei, et al. Preparation and antifouling property of sulfonated graphene oxide/polysulfone composite membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2515-2521 (in Chinese).

近年来,纳米颗粒在传统膜材料中的应用引起了人们的广泛关注^[1]。膜材料中添加的纳米颗粒通常包括 SiO₂^[2]、纳米银^[3]、多壁碳纳米管(MWC-NTs)^[4]、ZnCl₂^[5]、氧化石墨烯(GO)等^[6-7]。其中,GO 由于表面含有大量亲水性官能团,被广泛应用于膜改性。Hwang 等^[8]利用真空辅助过滤技术在聚砜膜(PSf)上沉积一层 GO,PSf 膜的亲水性和抗污染能力得到了显著提高。Ionita 等^[9-10]采用相转化法制备了 GO/PSf 复合材料,结果表明 GO 的加入可以显著提高复合材料的力学性能。

一些研究表明,由于 GO^[11-12]的两亲性质,疏水性污染物(蛋白质)在膜表面容易被吸收,但 GO 的易团聚特性会影响膜的性能。为了改善 GO 在聚合物铸膜液中的亲水性和分散效果,可以用—SO₃H 取代 GO 的羟基/环氧基制备磺化氧化石墨烯(SGO)。在之前的研究中,GO 通常被磺化以获得高的质子传导能力^[13-14]。由于 SGO 的添加,膜的综合性能得到了改善。Miao 等^[15]制备了 SGO/聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤膜,并在其中添加了全氟磺酸(PFSA)。结果表明,SGO/PVDF 膜比纯 PVDF 膜具有更小的通量和更稳定的溶质截留率,SGO/PVDF 膜具有优异的防污性能。Kang 等^[16]以 SGO 为添加剂制备了 SGO/PSf 复合膜。结果表明,加入小于 0.3wt% 的 SGO,PSf/SGO 膜的润湿性、孔隙率和平均孔径均较纯 PSf 膜有所改善,SGO/PSf 膜的纯水通量显著提高。

为了进一步研究 SGO 对 PSf 膜的改性效果,本研究将 SGO(0.1wt%~0.9wt%)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)引入 PSf 膜中。对膜的亲水性、纯水通量、孔隙率、表面 Zeta 电位、断面形貌等进行了考察。选取牛血清白蛋白(BSA)为典型污染物^[17-18],自制了 BSA 探针,利用原子力显微镜(AFM)测定了 BSA 与膜之间的黏附力,结合膜宏观污染实验,对 SGO/PSf 膜的实际抗污染性能进行了解析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

鳞片石墨,南京先丰纳米有限公司;聚砜(PSf,相对分子质量 $M_w=60\,000$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30),BASF 技术公司;N,N 二甲基乙酰胺(DMAc)、H₂SO₄(98%),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;牛血清白蛋白(BSA,

67kDa),美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 纳米颗粒和磺化氧化石墨烯(SGO)/PSf 复合膜的制备

GO 采用改进 Hummers 法^[19]制备。将 1 g GO 加入到甲醇和 0.50 mol H₂SO₄ 的混合液中,超声处理 1 h,100℃下干燥即得 SGO 颗粒^[11]。

采用浸没沉淀-相转换法制备 SGO/PSf 复合膜。将 SGO 加入 DMAc 中,超声 1 h,缓慢加入 PVP 和 PSf 粉末,搅拌至完全溶解,静置脱泡 1 天。在玻璃板上刮膜,去离子水分相,稳定 24 h,去离子水中 4℃保存。膜厚度约为 80 μm,配方如表 1 所示。

表 1 磺化氧化石墨烯/聚砜(SGO/PSf)复合膜的含量配方
Table 1 Cast solution composition of sulfonated graphene oxide/polysulfone (SGO/PSf) composite membrane

Membranes	Mass fraction/wt%			
	SGO	PVP	PSf	DMAc
M0	0	1	18	79.0
M1	0.1	1	18	78.9
M2	0.5	1	18	78.5
M3	0.9	1	18	78.1

Notes: SGO—Sulfonated graphene oxide; PVP—Polyvinylpyrrolidone; PSf—Polysulfone; DMAc—N,N-dimethylacetamide

1.3 纳米颗粒和 SGO/PSf 复合膜的特性测定

采用傅立叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR,Thermo Electron corp.,iS50,美国)定性检测膜表面基团。纳米颗粒和 SGO/PSf 复合膜的晶格结构采用 XRD(Ultimq IV,Rigaku Corp.,日本)测定。膜断面和表面形貌分别采用 SEM(JSM-6510LV,日本)和原子力电子显微镜(AFM,MultiMode 8.0,Bruker,德国)观察。膜的表面 Zeta 电位采用固体表面 Zeta 电位仪(SurPASS 3,Anton Paar GmbH,Austria)在 pH=8.0 的条件下测定。接触角采用静态接触角测定仪(SL200B,美国科诺工业有限公司)在室温条件下测定,每个样品平行测定 6 个点,取平均值。表面自由能通过 Younge-Dupre 公式计算,孔径尺寸通过 Guerout-Elford-Ferry 公式测定^[11]。

孔隙率 ϵ 计算如下:

$$\epsilon = \frac{(w_0 - w)\bar{\rho}}{\bar{\rho}w_0 - (\rho - \bar{\rho})w} \times 100\%$$

式中: w 为膜的干质量; w_0 为膜的湿质量; ρ (0.998 g/cm³)和 $\bar{\rho}$ (1.78 g/cm³) 分别为水和 PVDF 的密度。

SGO/PSf 复合膜的渗透性能采用超滤杯(SCM 杯式超滤系统, 中国科学院上海应用物理研究所)测定。膜片的有效过滤面积为 33.4 cm², 渗透试验在 23℃ 和 0.10 MPa 条件下测定。每个膜片在 0.15 MPa 下用去离子水预压至通量保持稳定, 纯水通量 J_w (L/(cm²·h)) 计算如下:

$$J_w = \frac{V}{St}$$

式中: V 为滤过液体积(L); S 为有效过滤面积(m²); t 为过滤时间(h)。

1.4 SGO/PSf 复合膜的抗污染性能测定

为了考察 SGO/PSf 复合膜的实际抗污染性能, 选择 BSA 为典型污染物(1.0 g/L)。测定之前先用 0.45 μm 的滤膜过滤, 防止大颗粒污染物堵塞膜孔, 造成实验误差。通量恢复率 F 采用下式计算:

$$F = \frac{J_c}{J_w} \times 100\%$$

式中: J_w 是新膜的纯水通量; J_c 是经过去离子水冲洗表面之后的膜通量恢复率。

为了进一步分析膜污染过程, 污染率计算如下^[17]:

$$R_T = 1 - \frac{J_F}{J_w}$$

$$R_{ir} = 1 - \frac{J_c}{J_w}$$

$$R_r = \frac{J_c - J_F}{J_w}$$

式中: R_T 为总污染率; R_{ir} 为不可逆污染率; R_r 为可逆污染率; J_F 为 BSA 溶液的渗透通量。

1.5 SGO/PSf 复合膜和污染物之间黏附力的测定

为了从微观上反应不同含量 SGO 改性 PSf 膜面的污染特性, 选取 BSA 作为典型污染物, 制成 BSA 探针, 采用 AFM (MultiMode 8.0, Bruker, Germany) 测定探针小球和膜面之间的黏附力, 实验选择接触模式。BSA 与膜面之间的黏附力越小, 膜的抗污染能力越强。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SGO 颗粒的微观结构

图 1 为 GO 和 SGO 纳米颗粒的 ATR-FTIR 图谱。可知, 在 1 718 cm⁻¹、1 710 cm⁻¹、1 618 cm⁻¹ 和 1 039 cm⁻¹ 处的峰分别对应于羰基官能团中的 C=O 振动、C=C 键和环氧基中的 C—O—C。SGO

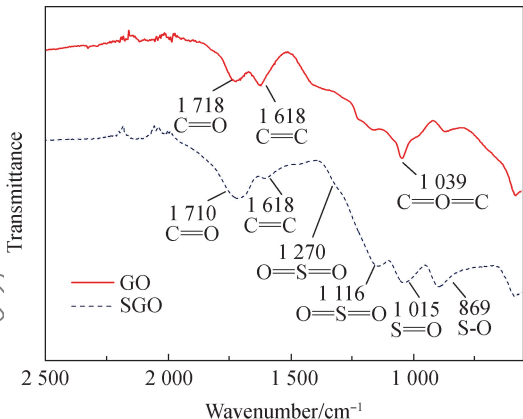


图 1 氧化石墨烯(GO)和 SGO 纳米颗粒的 ATR-FTIR 图谱
Fig. 1 ATR-FTIR spectra of graphene oxide(GO) and SGO nanoparticles

图谱中, 在 1 270 cm⁻¹、1 116 cm⁻¹、1 015 cm⁻¹ 和 869 cm⁻¹ 处的新峰分别归因于 O=S=O 的不对称拉伸、O=S=O 的对称拉伸振动、S=O 的拉伸和 SGO 中磺酸基团 S—O 的拉伸^[11,20]。

2.2 SGO/PSf 复合膜的微观结构

图 2 为 SGO/PSf 复合膜的 ATR-FTIR 图谱。可知, 在 557 cm⁻¹ 和 692 cm⁻¹ 处的峰分别对应于 SO₂ 的剪切变形和 C—S—C 相位拉伸, 833 cm⁻¹ 处的峰对应于芳香邻位取代的相邻 H 摆动。1 105 cm⁻¹、1 150 cm⁻¹ 和 1 240 cm⁻¹ 处的三个强峰分别与 S=O 不对称拉伸、S—O 对称拉伸和 SO₂ 的相位拉伸有关。1 488 cm⁻¹ 和 1 585 cm⁻¹ 处的峰归因于芳香族半环拉伸和芳香族环象限拉伸^[21]。ATR-FTIR 分析表明, 随着 SGO 纳米颗粒的添加, PSf 聚合物的结构没有变化。因此, SGO 的添加并没有改变 PSf 膜的非晶结构。

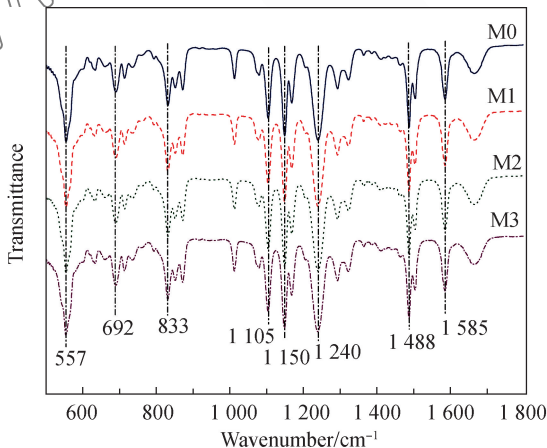


图 2 SGO/PSf 复合膜的 ATR-FTIR 图谱
Fig. 2 ATR-FTIR spectra of SGO/PSf composite membrane

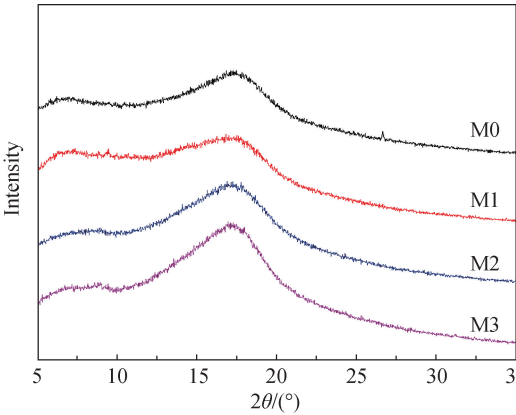


图 3 SGO/PSf 复合膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SGO/PSf composite membrane

2.3 SGO/PSf 复合膜的微观形貌

图 4 为 SGO/PSf 复合膜的 SEM 图像。可以看到，所有膜的断面都呈现出“指状”和“海绵状”的复合多孔结构。随着 SGO 的加入，“指孔”有变粗变大的趋势。当 SGO 含量为 0.50wt% 时，SGO/PSf 复合膜中的末端出现“水滴孔”。当 SGO 含量增加到 0.90wt% 时，SGO/PSf 复合膜的膜孔变得非常不规则。可能是由于 SGO 与 PVP 的协同作用导致铸膜液黏度增加，当发生相分离时，“指状孔”的下

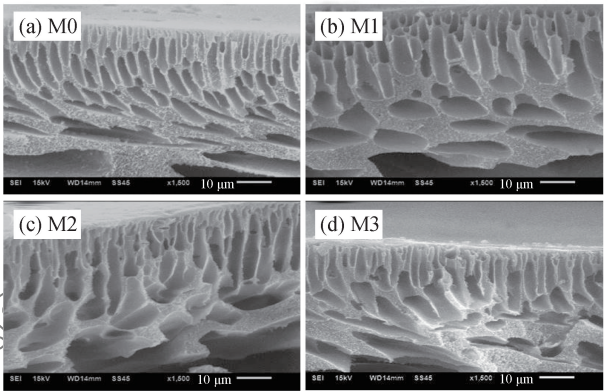


图 4 SGO/PSf 复合膜断面的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of cross-section of SGO/PSf composite membranes

端与“海绵层”的上部发生黏连，导致“指状孔”的下端增大，出现不规则的“海绵状孔”^[16]。

平均粗糙度 (R_a) 是指测量点和基线之间的距离的绝对值的算术平均值。图 5 为 SGO/PSf 复合膜的 AFM 图像，扫描面积为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。可以看出，纯 PSf 膜表面较光滑，呈光斑状 ($R_a=5.92\text{ nm}$)。随着 SGO 的加入，SGO/PSf 复合膜的粗糙度增加，M3 膜的粗糙度最高 ($R_a=13.00\text{ nm}$)。原因可能是由于 SGO 纳米颗粒在膜基质中的包埋及 SGO 纳米颗粒

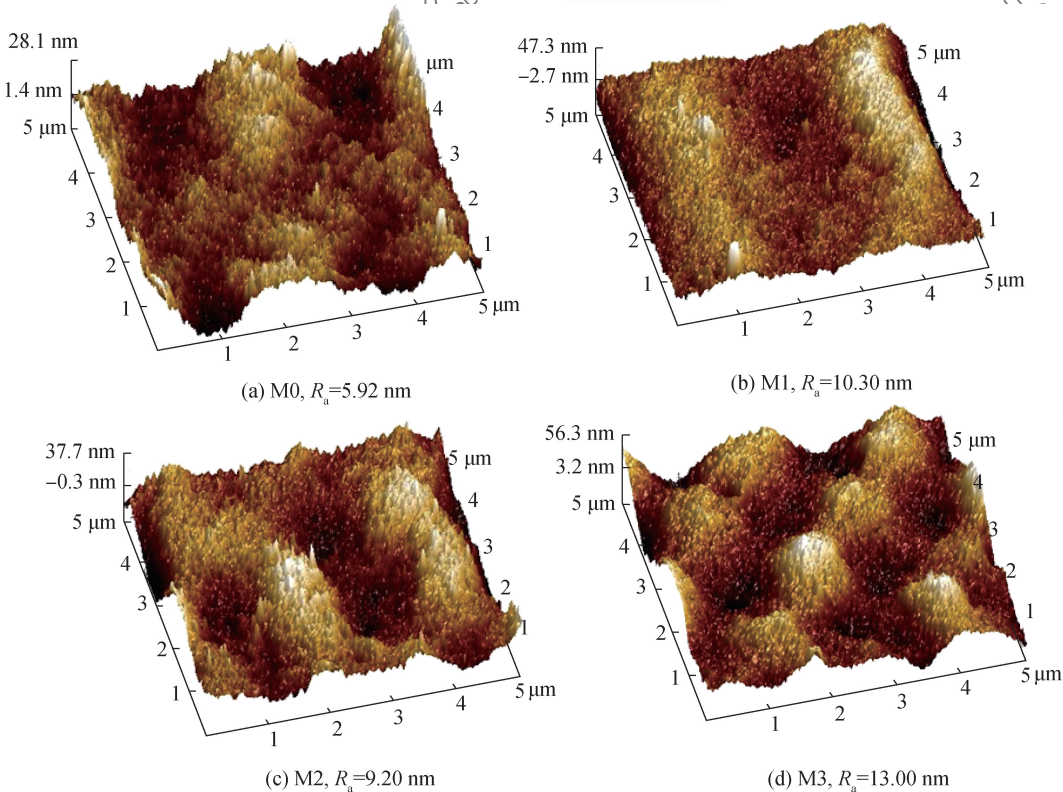


图 5 SGO/PSf 复合膜的 AFM 图像

Fig. 5 AFM images of SGO/PSf composite membranes (R_a —Average roughness)

在膜表面的聚集所致。

2.4 SGO/PSf 复合膜的亲水性和渗透特性

一般用接触角和表面自由能 $|\Delta G_s|$ 来表征膜的亲水性。 $|\Delta G_s|$ 越大, 膜表面亲水性越强。表 2 为 SGO/PSf 复合膜的运行参数。可见, M1、M2 和 M3 复合膜的接触角略小于 M0 复合膜, 但差异不显著。M2 复合膜的 $|\Delta G_s|$ 最大(114.47 mJ/m²), 表明 M2 复合膜的亲水性最好。SGO/PSf 复合膜的纯水通量从 257.30 L/(m²·h)(M0) 提高到 426.60 L/(m²·h)(M2)。原因可能是由于 SGO 表面有亲水性基团(磺酸基、羟基、羧基等)的存在, SGO 与 PVP 的协同作用增加了反相过程中溶剂和非溶剂的交换, 提高了 M2 复合膜的孔隙率(84.25%)和平均孔径(49.14 nm), 增加了复合膜的纯水通量。

2.5 SGO/PSf 复合膜的截留和抗污染性能

SGO/PSf 复合膜的 BSA 截留率如表 2 所示。可知, M0、M1、M2 和 M3 复合膜对 BSA 的截留率分别为 98.5%、97%、97.5% 和 98%。在 BSA 过滤实验中, BSA 在膜孔中的富集会导致 SGO/PSf 复合膜孔径和孔数的减小, 使其渗透通量迅速衰减。一般情况下, 膜的平均孔径越大, 水通量越大, 截留率越低。由表 2 可见, 所有 SGO/PSf 复合膜的平均孔径约为 40 nm。虽然 M2 复合膜的平均孔径最大(49.14 nm), 但截留率并不是最低(97.5%); M2 复合膜表面所带负电荷量最多(−28.64 mV)。因此, M2 复合膜与 BSA 之间的排斥力更强, 表明 M2 复合膜对 BSA 的截留效果最好(97.5%)。

以往的研究认为膜污染主要由可逆污染和不可逆污染组成^[22]。通过计算通量恢复率、总污染率、可逆污染率和不可逆污染率来评价膜的抗污染性能。图 6(a)为 SGO/PSf 复合膜过滤 BSA 的通量下降曲线。可知, 纯 PSf 膜(M0)的通量在 30 min 内迅速下降, 最后逐渐稳定。M2 复合膜通量下降最慢

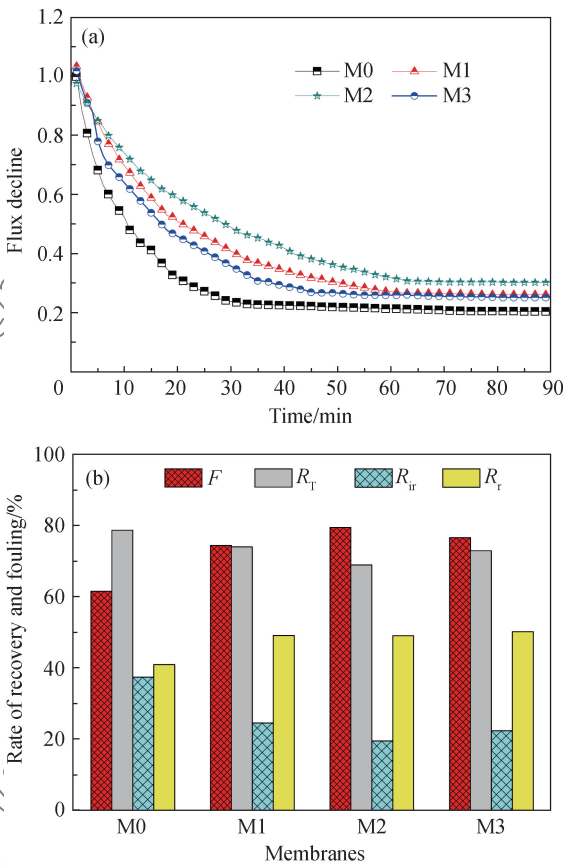


图 6 SGO/PSf 复合膜的污染恢复率
Fig. 6 Fouling resistance rate of SGO/PSf composite membranes
(F—Flut recovery rate; R_T—Total fouling;
R_{ir}—Irreversible fouling; R_r—Reversible fouling)

(~60 min), 其污染速率最低。图 6(b)为 SGO/PSf 复合膜的污染恢复率。可以看出, M2 复合膜的污染恢复率最高(80.06%), 不可逆污染率最低(19.94%), 表明 M2 复合膜的抗污染能力在四种膜中最好。

2.6 污染物与 SGO/PSf 复合膜面之间的相互作用力

污染物与膜面之间的相互作用力直接决定膜的抗污染性能的好坏。污染物与膜之间的相互作用力受范德华力、氢键力、静电相互作用等因素的影响。

表 2 SGO/PSf 复合膜的运行参数

Table 2 Performance index of SGO/PSf composite membranes

Membranes	Contact angle/(°)	$ \Delta G_s / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	Water flux/ (L/(m ² ·h) ⁻¹)	Porosity/%	Mean pore size/nm	Rejection/%	Zeta/mV
M0	67.23	100.96	257.30	78.31	36.32	98.5	−22.54
M1	60.38	108.78	351.80	81.52	41.07	97.0	−24.02
M2	56.08	114.47	426.60	84.25	49.14	97.5	−28.64
M3	62.01	106.97	311.50	80.72	39.53	98.0	−23.18

Note: $|\Delta G_s|$ —Surface free energy.

图 7(a)是 BSA 和膜的黏附力曲线,相应黏附力的频率分布如图 7(b)所示。可知,SGO/PSf 复合膜与 BSA 的作用力分别为 -1.62 mN/m (M_0)、 -1.31 mN/m (M_1)、 -0.61 mN/m (M_2)、 -1.26 mN/m (M_3)。 M_2 复合膜与 BSA 之间的黏附力最小,与 2.5 节中膜的宏观抗污染特性结论一致。 M_2 复合膜的通量下降速率在初始 60 min 最慢,原因可能是由于 BSA 和 M_2 复合膜之间黏附力最小,BSA 在膜面沉积的量最小所致。

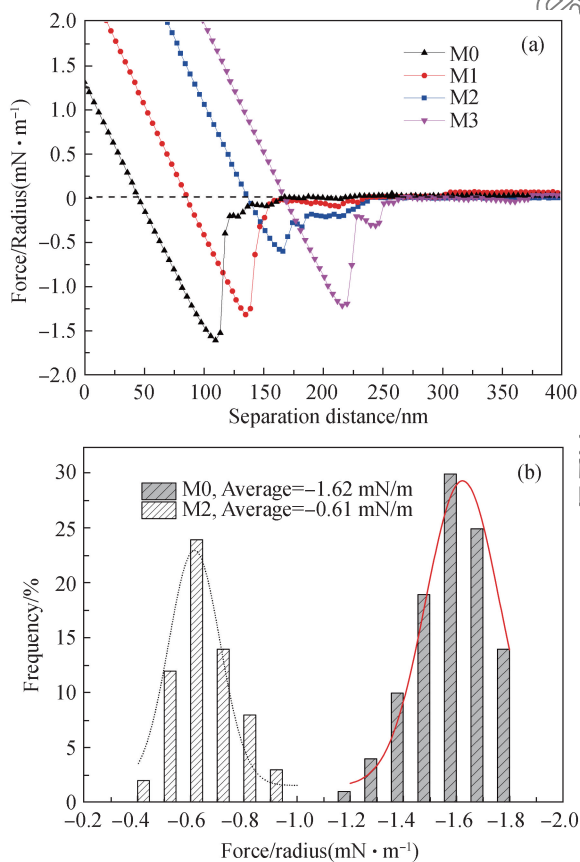


图 7 SGO/PSf 复合膜的黏附力曲线和频率分布

Fig. 7 Representative force-distance curves and frequency distributions of SGO/PSf composite membranes

3 结 论

(1) 将磺化氧化石墨烯 (SGO) 引入到聚砜 (PSf) 聚合物基体中,采用浸没沉淀-相转化法成功制备了 SGO/PSf 复合膜。

(2) 通过测定膜的亲水性、纯水通量、污染物截留和抗污染性能等,发现当 SGO 含量为 0.5wt% 时,SGO/PSf 复合膜的综合性能最好。

(3) 采用自制牛血清白蛋白 (BSA) 探针,借助原子力显微镜,对 BSA 和膜面之间黏附力进行了

测定。当 SGO 含量为 0.5wt% 时,SGO/PSf 复合膜的黏附力最小 (-0.61 mN/m),从微观层面进一步解释了不同 SGO 含量 SGO/PSf 复合膜抗污染性能不同的原因。SGO/PSf 复合膜的成功制备及抗污染分析为聚合物基膜的改性提供了一定的科学依据。

参考文献:

- [1] 朱振亚,王磊,姜家良,等. 纳米 SiO_2 -氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 785-792.
- ZHU Z Y, WANG L, JIANG J L, et al. Preparation and properties of nano SiO_2 -GO/polyvinylidene fluoride hybrid membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 785-792 (in Chinese).
- [2] OBAID M, TOUBA G M K, MOTLAK M, et al. Effective polysulfone/amorphous SiO_2 NPs electrospun nanofiber membrane for high flux oil/water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 631-638.
- [3] MAHMOUDI E, NG L Y, BA-ABBAD M M, et al. Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277: 1-10.
- [4] 王金龙,王文一,史菁元,等. 多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯高介电常数复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1355-1360.
- WANG J L, WANG W Y, SHI J Y, et al. Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes/poly(vinylidene fluoride) high dielectric constant composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1355-1360 (in Chinese).
- [5] PANDA S R, DE S. Preparation, characterization and performance of ZnCl_2 incorporated polysulfone (PSF)/polyethylene glycol (PEG) blend low pressure nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2014, 347: 52-65.
- [6] ZHU Z Y, WANG L, XU Y W, et al. Preparation and characteristics of graphene oxide-blending PVDF nanohybrid membranes and their applications for hazardous dye adsorption and rejection[J]. Journal Colloid and Interface Science, 2017, 504: 429-439.
- [7] YANG X Z, ZHOU T Z, REN B Z, et al. Removal of Mn (II) by sodium alginate/graphene oxide composite double-network hydrogel beads from aqueous solutions[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 10717.
- [8] HWANG T, OH J S, YIM W, et al. Ultrafiltration using graphene oxide surface-embedded polysulfone membranes[J].

- Separation and Purification Technology, 2016, 166: 41-47.
- [9] IONITA M, PANDELE A M, CRICA L, et al. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 59: 133-139.
- [10] IONITA M, VASILE E, CRICA L E, et al. Synthesis, characterization and in vitro studies of polysulfone/graphene oxide composite membranes[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 72: 108-115.
- [11] AYYARU S, AHN Y H. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 525: 210-219.
- [12] FENG K, TANG B, WU P Y. "Evaporating" graphene oxide sheets (GOSs) for rolled up GOSs and its applications in proton exchange membrane fuel cell[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(4): 1481-1488.
- [13] LIU Y, WANG J, ZHANG H, et al. Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 898-911.
- [14] JIANG Z, ZHAO X, MANTHIRAM A. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 5876-5884.
- [15] MIAO W, LI Z K, YAN X, et al. Improved ultrafiltration performance and chlorine resistance of PVDF hollow fiber membranes via doping with sulfonated graphene oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 901-912.
- [16] KANG Y, OBAID M, JANG J, et al. Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process[J]. Chemosphere, 2018, 207: 581-589.
- [17] YAMAMURA H, KIMURA K, OKAJIMA T, et al. Affinity of functional groups for membrane surfaces; Implications for physically irreversible fouling[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(14): 5310-5315.
- [18] WANG L, MIAO R, WANG X D, et al. Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes; Characterization from microforces[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(8): 3708-3714.
- [19] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [20] LEONG J X, DAUD W R W, GHASEMI M, et al. Composite membrane containing graphene oxide in sulfonated poly(ether ether ketone) in microbial fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(35): 11604-11614.
- [21] KUVAREGA A T, KHUNALO N, DLAMINI D, et al. Polysulfone/N, Pd co-doped TiO₂ composite membranes for photocatalytic dye degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191: 122-133.
- [22] SIVASANKARAN A, SANGEETHA P, AHN Y H. Nanocomposite membranes based on sulfonated polystyrene ethylene butylene polystyrene (SSEBS) and sulfonated SiO₂ for microbial fuel cell application[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 289: 443-451.