



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180070

数字出版日期: 2018-06-21; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20180621.0856.002.html>

原子力显微镜在膜技术中的应用

马晓军, 马丽艳

(天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 在简要介绍原子力显微镜(AFM)的工作原理和特点的基础上,详细阐述了原子力显微镜在三维形貌观测、膜的表面粗糙度、膜的透过通量、成分分析、成膜机理研究和膜表面污染程度等方面的应用,进一步比较原子力显微镜与其他显微分析技术的不同.原子力显微镜在膜技术方面显示了强大的应用能力,由此推动膜技术的迅猛发展.同时,AFM存在一些不足,对于组成复杂的薄膜,不能获得深层次的结构和化学分析.因此,AFM需要研发更多新的分子探针,以实现薄膜多种组分的识别和成像.

关键词: 原子力显微镜; 膜技术; 应用进展

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)04-0001-06

Application of Atomic Force Microscope in Membrane Technology

MA Xiaojun, MA Liyan

(College of Packing and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: After a brief introduction to the working principle and characteristics of atomic force microscope (AFM), the application of AFM to the observation of 3D morphology and surface roughness of membrane, the analysis of permeation flux, composition, and the formation mechanism of membrane as well as the degree of membrane surface fouling were discussed. The differences between AFM and other microanalysis techniques were further compared. The results show that AFM has greatly facilitated the study of membrane and thus promoted the rapid development of membrane technology. At the same time, AFM has some shortcomings. For example, it cannot be used for deep structural and chemical analysis of complex membranes. Therefore, we need to develop more new molecular probes to realize the recognition and imaging of various components of the membrane.

Key words: atomic force microscope; membrane technology; research progress

随着膜技术的蓬勃发展,研究人员不断寻求改进制膜的方法,控制膜的表面形态结构,进而改善膜的性能.1986年Binning等在扫描隧道显微镜的基础上,利用探针和样品间的范德华力研制出原子力显微镜(atomic force microscope, AFM),1988年Albrecht等首次将AFM应用于聚合物膜表面形态的观测之中^[1].AFM可适用于各种物品,并在空气或液体环境中都可以进行实验^[2-3].AFM可以在大气环境下和水溶液环境中对膜的表面结构进行观察和测定,精确测得其孔径及孔径分布,还可以在电解质溶液中对膜表面的电荷性质进行研究和测定,精确测得胶体颗粒

与膜表面之间的相互作用力^[4].随着AFM应用范围的扩大,AFM成为膜技术发展和研究的必要手段之一.本文主要对原子力显微镜工作原理、AFM在膜技术中的应用以及AFM与其他显微分析技术的对比进行综述,以期为研究人员提供参考.

1 原子力显微镜工作原理

AFM具有纳米级的分辨能力,是目前研究纳米科技和材料分析的最重要的工具之一^[5].随着探针在试样表面来回扫描,AFM可生成达到原子分辨率水

收稿日期: 2018-03-13; 修回日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31270607)

作者简介: 马晓军(1975—),男,陕西周至人,教授, mxj75@tust.edu.cn

平的图像,且试样不需进行任何预处理,无需苛刻的操作条件^[6]. AFM 工作时将一个对作用力极敏感的微悬臂一端固定,另一端有一微小的针尖,针尖与样品表面存在轻微接触. 由于针尖尖端的原子与样品表面的原子间存在极微弱的相互作用力,在扫描时通过控制这种相互作用力恒定,带有针尖的微悬臂将在垂直于样品表面方向上进行起伏运动. 利用光学检测法等方法测得对应于扫描各点的位置变化,将信号放大和转换从而得到样品表面原子级的三维表面形貌的图像. AFM 工作原理见图 1^[7],目前主要有接触式 (contact)、非接触式 (non-contact) 及轻敲式 (tap ping) 三类基本操作模式^[8-10].

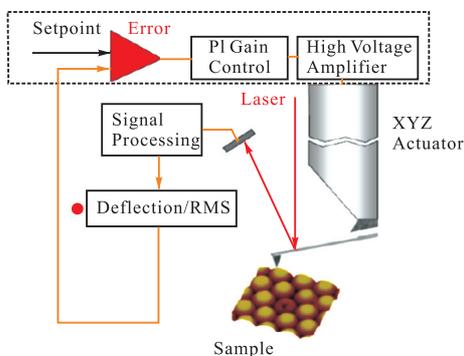


图1 AFM工作原理图

Fig. 1 Working principle diagram of AFM

AFM 的一个重要应用就是对样品表面的微纳米级尺寸特征进行成像,图像是原子力探针和样品共同作用的结果,因此探针的选择显得极为重要. 由于探针针尖的尖锐程度决定影像的分辨率,愈细的针尖相对可得到更高的分辨率,因此具有纳米尺寸的碳管探针是目前探针材料的明日之星^[11]. 碳纳米管具有极佳的弹性弯曲及韧性,可以减少在样品上的作用力,使用寿命长. 此外,对原子力探针针尖的形状和大小的选择也尤为重要,不仅会影响成像,对分辨率也有影响^[12].

2 应用现状

通过检测探针针尖与样品之间的相互作用力可获得膜表面三维形貌的图像,更易于进一步的分析和研究. 利用 AFM 对膜表面整体图像进行分析可得到样品表面的平均粗糙度、均方根粗糙度、平均梯度、颗粒度、孔结构和孔径分布等参数. 而且,还发现膜的表面粗糙度与透气通量存在变化关系,可用于研究膜表面污染等问题.

2.1 三维形貌观测

AFM 最基本的功能便是可以获得样品表面的三维形貌,并提供可靠的表面形貌的三维数据、相衬图像中的力学数据和力谱. AFM 在水平方向具有 0.1 ~ 0.2 nm 的高分辨率,在垂直方向的分辨率约为 0.01 nm^[13]. AFM 与扫描电子显微镜 (SEM) 两种技术间最根本的区别在于处理试样深度变化时有不同的表征,AFM 能够以数值形式准确地获取膜表面的高低起伏状态. 图 2^[14]是接触式操作模式下得到的二氧化硅增透薄膜原子力图像,可以逼真地看到其表面的三维形貌.

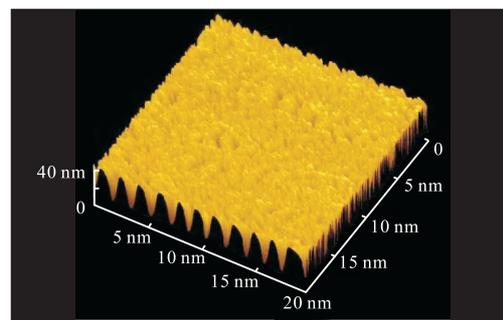


图2 二氧化硅增透薄膜的AFM图

Fig. 2 AFM image of silica antireflection film

2.2 膜表面结构和形态的研究

2.2.1 膜的表面粗糙度

AFM 可以测得膜表面平均粗糙度 (Ra)、均方根粗糙度 (RMS) 和均方根高度等参数^[15]. 在制膜过程中,不同的成分含量、处理方法、工艺参数等都会对膜的形貌和性能产生影响^[16-17]. 通过对膜粗糙度的分析,有利于进行膜的性能研究.

Sagadevan 等^[18]应用溶剂热合成方法制备石墨烯/氧化锌纳米复合材料,并由轻敲式 AFM 获取薄膜厚度和表面形貌. 结果表明,氧化锌纳米颗粒与石墨烯在薄膜涂层中均匀地分散,平均 RMS 值为 2.39 nm,表面粗糙度为 140 nm 左右,薄膜的厚度约为 7.4 nm. 纳米粒子的掺杂为纳米材料的晶相、尺寸、形貌和电子结构的改变提供了基本途径,石墨烯在复合材料中的存在促进了电子传递和导电性.

Batool 等^[19]研究发现,PEI(cnera/PDMS)_n 和 PEI(cnerb/PDMS)_n 聚合物浓度的最佳比例分别为 1:1 和 1:2. AFM 分析表明,薄膜是坚固的和均匀的,均方根粗糙度分别为 1.22 nm 和 0.143 nm. 结果表明 PEI(cnerb / PDMS)_n 比 PEI(cnera / PDMS)_n 的表面更均匀和光滑,这归因于其低分子质量和更高的功能性.

Mattioli 等^[20]通过溶剂浇铸法制备聚丙交酯(PLLA)薄膜,采用射频等离子体氧对其表面进行改性处理.应用 AFM 表征分析不同等离子体工艺参数对表面形貌的影响,氧等离子体处理 2 min 后,表面粗糙度增加.增加处理时间(20 min),微米大小的结构消失,纳米级的地形分布更均匀.随氧等离子体处理时间的增加,薄膜表面形成亲水性,表面粗糙度也增加.

Chen 等^[21]对球磨桑木(bmmw)进行了一个有效的非均相酯化反应,置于物质的量比为 5.9 : 1 的二甲基亚砜(DMSO)/氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIMCl)溶液中反应 2 h,可以制得高度透明的木质塑料(AWPs).应用 AFM 分析表明,不同反应时间的表面粗糙度也不同,反应时间从 2 h 增加至 3 h,表面平均粗糙度值从 49 nm 减小到 28.2 nm.

Dastbaz 等^[22]制备了一种新型改性 PVDF-HFP/GO/ODS 中空纤维膜的干/湿纺丝.将质量分数为 12% 的聚合物溶液和不同比例的氧化石墨烯(GO)纳米片(0、1%、3%、5%)溶于 NMP 溶剂中,复合膜在酸性条件下经 ODS 的硅烷化.AFM 分析结果表明,膜表面形貌复杂,且对界面润湿行为有显著影响.因此,氧化石墨烯纳米片的含量对改性中空纤维膜的疏水性和表面粗糙度等特性有重要影响.

Malmir 等^[23]通过溶剂浇铸法制备 PHBV/CNC 生物纳米复合薄膜,应用 AFM 进行表征分析,与纯 PHBV 薄膜相比,随着 CNC 含量的增加,生物纳米复合薄膜表面更加粗糙.而与纯聚合物相比,所有纳米复合材料的阻隔性能都有所提高.这是由于 CNC 可以较好地分散在聚合物基质中,使水蒸气的扩散途径更复杂,从而降低水蒸气的透过率.

2.2.2 膜的透过通量

研究发现膜的透过通量与粗糙度之间存在一定的关系,即随着膜表面粗糙度变大,其表面的有效面积增大,因此膜的水通量也增大.而在废水处理过程中,粗糙的膜表面相对容易被污染,因为较粗糙的表面具有较大的表面积(吸附面积),污染物容易聚集并嵌入粗糙表面,不容易被水或其他洗涤剂洗涤.这将导致通量和拒收率的下降,并最终缩短膜的使用寿命^[24-26].应用 AFM 研究膜表面时还发现,膜表面的粗糙程度还会影响膜的物理化学性质.

Yin 等^[27]用三种不同粗糙度的亲水性反渗透膜(CPA2-4040、BW30-4040、RE-4040-FEN)处理纺织二次出水,以更好地研究膜表面性质对膜污染的影响.AFM 分析表明,表面粗糙度最大的 CPA2-4040

具有最高的表面亲水性,其膜通量最大.膜经污染处理后,应用 AFM 再次观察,可以发现膜表面出现不均匀的覆盖物,表明膜本身的表面越粗糙,更多的污染物被困在表面,增加渗透阻力并导致低通量.

Ma 等^[28]利用两性离子胶体纳米颗粒制备防污反渗透膜,用于微咸水淡化.AFM 分析表明,随着两性胶体纳米粒子浓度的增加,反渗透膜的粗糙度估计值从(69.7 ± 5) nm 下降到(30.4 ± 3) nm,这有利于提升防污性能.

Li 等^[29]采用界面聚合法制备了一种新型的 PHGH 和 TMC 复合纳滤膜,水溶性 PHGH 是通过六亚甲基二胺和盐酸胍的缩聚合成的.AFM 分析结果表明,随着 PHGH 浓度的增加,膜的粗糙度降低.因此,PHGH-TMC/PSf 复合膜具有更光滑的表面层,可以促进 PHGH-TMC/PSf 复合膜的抗生物污染性能.

Zeng 等^[30]将膜技术应用于纺织工业,去除废水中的染料.首先将埃洛石纳米管(HNTs)用多巴胺(DA)进行功能化,然后通过不同剂量的 DA 接枝 HNTs(D-A-HNTs)共混制备一系列新型聚偏二氟乙烯(PVDF)膜.通过 SEM 和 AFM 观察膜的形貌,结果表明 D-A-HNTs 在膜基体中改善了膜的微观结构.D-A-HNTs 修饰膜具有更高的亲水性,纯水通量(PWF)高达 42.2 L·m⁻²·h⁻¹,染料排斥率也有所提高.

Ping 等^[31]使用逐层组装技术创建的聚乙烯胺(PVAm)、支化聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯酸(PAA)和钠蒙脱石(MMT)黏土的薄膜组件证明了聚合物的扩散和黏土浓度对氧气阻隔行为.AFM 和 TEM 图像揭示了这种高水平的黏土取向,其产生扩展的气体扩散途径显著降低了氧气透过率(OTR),这是这些薄膜表现出特殊氧气阻挡层的原因.

Ooi 等^[32]制备薄膜复合(TFC)膜并在不同反应时间下在哌嗪和均苯三甲酰氯之间进行检查,研究不同反应时间下膜的形态和化学性质变化及其对染料去除的影响.AFM 图像显示,膜的粗糙度随反应时间稳定增加,在膜表面形成超结节.在延长的反应时间下形成超结结对膜具有较高的扩散阻力.另外,在较短的反应时间(5 s)下,所产生的膜具有最高的通量.

2.3 成分分析

在电子显微镜中,进行成分分析作用的信号是 X 射线和背散射电子.在 AFM 中不能进行元素分析,但它在 Phase Imaging 模式下,可以根据不同材料的某些物理性能的不同而提供其成分的信息.

Farmahini-Farahani 等^[33]通过两种有机改性黏土矿物的溶液插层法制备了聚(3-羟基丁酸-3-羟基戊

酸) (PHBV) 的生物纳米复合材料. 应用轻敲式 AFM 进行表征, 得到二维的 PHBV/C30B 和 PHBV/PHB-C30B 纳米复合薄膜如图 3^[33]所示. 图 3(a)表明, 该聚合物膜具有光滑的表面. 与此相反, 生物纳米复合材料的图像(图 3(b)—图 3(o)) 显示出生物膜表面的一些紊乱的存在, 表明无机黏土矿物的掺入强烈地影响了薄膜的表面形貌. 较淡的颜色区域归因于烧结黏土矿物层的硬链段, 而深色区域代表聚合物基体. 随着黏土矿物含量的增加, AFM 图像的颜色浅点增加, 这是由于 C30B 发生团聚现象.

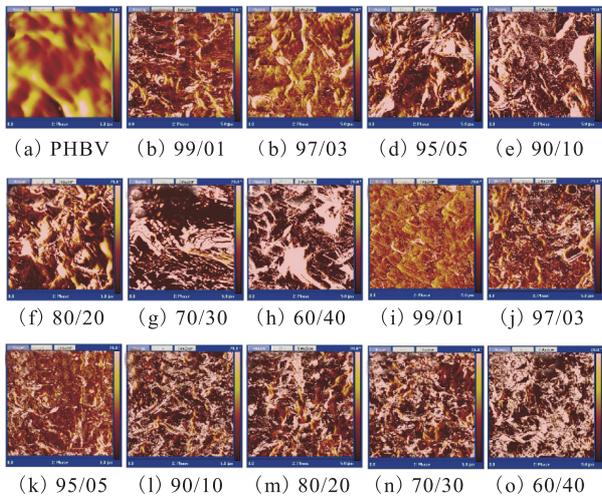


图 3 PHBV/C30B和 PHBV/PHB-C30B 纳米复合薄膜的 AFM 图像

Fig. 3 AFM image of PHBV/C30B and PHBV/PHB-C30B nanocomposite films

2.4 成膜机理研究

高分子膜的结构和相分离机理存在密切的关系. 在膜制备过程中的成膜机理研究方面, AFM 对膜表面形态和结构研究也提供了极大的帮助^[34].

Jarka 等^[35]将纺丝溶液聚合物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为基体, SiO₂、TiO₂ 和 B₂O₃ 纳米颗粒的混合物为增强相. 为了确定薄膜的表面形貌和增

强相的排列, 应用 AFM 和 SEM 进行分析. 不同的纺丝速率在 AFM 图像上显示出不同的形貌, 得出的结论是: 更高的纺丝速率制得的薄膜, 其表面粗糙度越小, 这是由于在高剪切速率下进行混炼, 速率越高, 分散相粒径越小, 纳米颗粒分散更均匀.

Dabaghian 等^[36]使用正向渗透(FO)工艺制造新型高度多孔碳纳米纤维(CNF)/纤维素膜用于水脱盐. AFM 图像表明, 在膜结构中存在亲水性 CNFs 时膜的表面粗糙度降低. 亲水官能团在掺杂溶液中的存在增加了热力学不稳定性, 有利于相分离, 并且 CNFs 在膜表面扩散更为迅速, 这创造了具有更光滑表面的皮肤致密层; 另一方面, 亲水性 CNFs 在铸造溶液中的有效分散导致膜的均匀性, 这可以降低表面粗糙度.

2.5 膜表面污染程度研究

AFM 是研究颗粒与膜之间提供微观接触的一种有效方法. 假设用球形颗粒替代针尖的硅或者二氧化硅附着在悬臂上, 通过测量针尖原子与膜表面原子之间的相互作用力, 则可获知其在膜上的黏附程度, 进而预见膜表面的污染状况, 这种技术称为“胶粒探针”技术^[37], 可为膜材料的选择提供依据.

Zhang 等^[38]应用 AFM 对颗粒在膜表面的黏附力进行了定量研究. 在 0 ~ 85% 的相对湿度(RH)下测量了平板玻璃、硅晶片、聚丙烯(PP)膜与粉煤灰颗粒的黏附力. 玻璃有相对较小的粗糙度(RMS = 4.37 nm), 硅晶片显示出超光滑的表面(RMS = 1.35 nm), 而 PP 膜表面有相对较大的粗糙度(RMS = 54.8 nm). 此外, 采用随机三段法对基底表面粗糙度进行了分析, 玻璃和硅晶片每个接触点的粗糙度都很小, 这种接触是类似于球体的理想平表面黏附. 而 PP 膜表面粗糙度不同, 相同的粉煤灰与在 PP 膜上不同接触点的接触面积和相互作用行为有较大差异, 如图 4^[38]所示.

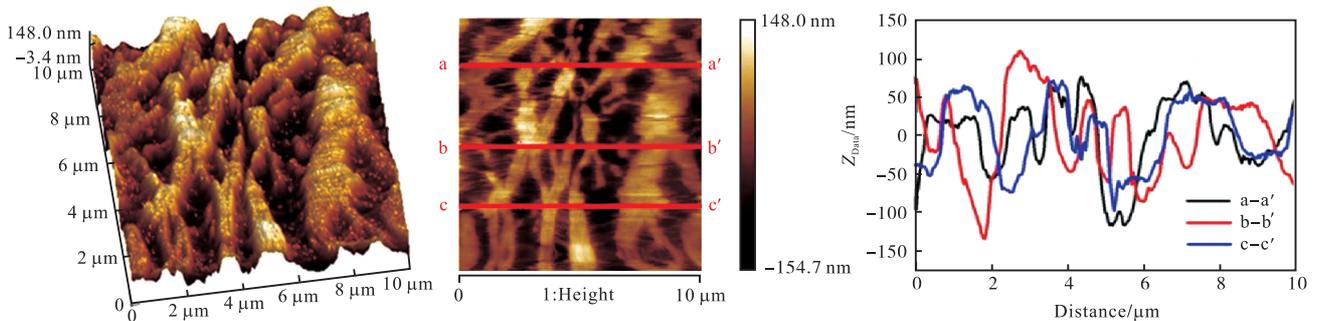


图 4 PP膜的 AFM 图像

Fig. 4 The AFM image of PP

3 AFM与其他显微分析技术在膜技术中的应用比较

透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和偏光显微镜(POM)等显微分析技术广泛应用于膜技术研究中,但任何一种技术在应用中都会存在局限性,例如:SEM不具备原子级高分辨率,不能分辨出表面原子;高分辨率的TEM主要应用于薄层样品体相和界面的研究.以AFM为代表的扫描探针技术与其他显微分析技术相比有以下特点:AFM具有原子级高分辨率;可在真空、大气或常温等不同环境下工作,操作过程对样品无损伤;可直接观察表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置;可实时地得到膜表面的三维形态图像,以便对表面扩散等动态过程进行研究^[39-41].

许多薄膜用SEM和AFM都可以扫描得到相似的表面结构的图像,然而也存在许多不同之处:一方面,AFM可以将测量到的试样表面特征用于计算样品凹凸和表面面积的变化^[42].另一方面,AFM和SEM可观察到表面结构变化的视域不同,AFM至多可以观察到 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 范围内的变化.此外,两种技术获得的图像在高度方面的解释略有不同.AFM测量结果数据能直接确定扫描部分是凸起还是下凹,但对于SEM图像,由于电荷在斜面会增加电子在试样表面的发射,有时很难确定它是向上倾斜还是向下倾斜^[43-44].

4 结 语

AFM已被广泛地应用于膜表面分析,这有助于更深入地认识膜的表面结构与其性能的关系,为各种功能性膜的开发和研究奠定了稳固的基础,进一步推动了膜技术的发展.但同时也需了解到它的不足,例如原子力显微镜的伪像分析.我们需要注意探针针尖的大小和形状的变化对图像的影响,针尖污染以及扫描速度过快或频率过高等引发的问题.除此之外,对于组成复杂的生物被膜,AFM仅能获得膜表面的信息,不能用于获得深层次的结构和化学分析.因此,AFM需要与SEM、TEM和拉曼显微镜等其他检测技术联合使用.同时需要研发更多新的分子探针,以实现薄膜多种组分的识别和成像.

参考文献:

- [1] 黄国红,敖日格勒,冯玉,等. AFM及其在植物纤维分析方面的应用[J]. 中华纸业, 2009, 30(15): 69-72.
- [2] 于凉云,张奇,袁淑军. 原子力显微镜(AFM)应用于纳米科学中的研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(24): 39-43.
- [3] 刘波,马立,谢炜,等. 原子力显微镜技术在细胞研究中的进展[J]. 微纳电子技术, 2013, 50(4): 248-254.
- [4] 杨闪闪,黄巧云,蔡鹏. 原子力显微镜(AFM)在细菌生物被膜研究中的应用[J]. 生物工程学报, 2017, 33(9): 1399-1410.
- [5] Zhang H, Huang J, Wang Y, et al. Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review[J]. Optics Communications, 2018, 406: 3-17.
- [6] 葛林. 原子力显微镜力谱技术及其在微观生物力学领域的应用[J]. 力学进展, 2018, 48: 461-540.
- [7] 文档网. 原子力显微镜(AFM)简介[EB/OL]. (2015-09-01) [2018-03-13]. <https://m.wendangwang.com/doc/77ee22dc9e3cbec78ae61bc2/2>.
- [8] 黄强先,张蕤,刘凯,等. 多模态动态原子力显微镜系统[J]. 光学精密工程, 2017, 25(2): 401-407.
- [9] 魏征,孙岩,王冉冉,等. 轻敲模式下原子力显微镜的能量耗散[J]. 力学学报, 2017, 49(6): 1301-1311.
- [10] 李芳菲,夏秀芳,孔保华. 原子力显微镜特点及其在食品中的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(20): 216-220.
- [11] 邓飞. 一种基于原子力显微镜探针的力学性能测试方法: 106645806 A[P]. 2017-05-10.
- [12] 王栋,赵智豪,万立骏. 一种在原子力显微镜探针表面可控区域生成金属镀层的方法: 107043929 A[P]. 2017-08-15.
- [13] 吴召洪,陈建,附青山,等. 原子力显微镜探针针尖修饰的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(15): 62-68.
- [14] 李云刚. 红外窗口用二氧化硅/氧化钪透膜的优化制备与评价[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [15] 王锐,杨浩. 平滑处理和扫描范围对多孔膜原子力显微镜分析的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(7): 34-39.
- [16] Park H B, Kim H W, Yoon H W, et al. Composite separation membrane including graphene oxide coating layer and method for manufacturing the same: US 20160074814[P]. 2016-03-17.
- [17] Aamer A H, Singh A, Shi S. A porous membrane prepared from a self-assembling block-copolymer as well as a method for making same: EP 2977098[P]. 2016-01-27.
- [18] Sagadevan S, Pal K, Chowdhury Z Z, et al. Controllable

[1] 黄国红,敖日格勒,冯玉,等. AFM及其在植物纤维分

- synthesis of Graphene/ZnO-nanocomposite for novel switching[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 728: 645–654.
- [19] Batool S, Mahmood A, Gill R, et al. Fabrication of covalently bonded nanostructured thin films of epoxy resin and polydimethylsiloxane for oil adsorption[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(12): 4827–4840.
- [20] Mattioli S, Kenny J M, Armentano I. Plasma surface modification of porous PLLA films: Analysis of surface properties and in vitro, hydrolytic degradation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(S2): E239–E247.
- [21] Chen J Q, Tang C Q, Yue Y Y, et al. Highly translucent all wood plastics via heterogeneous esterification in ionic liquid/dimethyl sulfoxide[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 108: 286–294.
- [22] Dastbaz A, Karimi-Sabet J, Ahadi H, et al. Preparation and characterization of novel modified PVDF-HFP/GO/ODS composite hollow fiber membrane for Caspian Sea water desalination[J]. *Desalination*, 2017, 424: 62–73.
- [23] Malmir S, Montero B, Rico M, et al. Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 93: 41–48.
- [24] Woo S H, Min B R, Lee J S. Change of surface morphology, permeate flux, surface roughness and water contact angle for membranes with similar physicochemical characteristics (except surface roughness) during microfiltration[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 187: 274–284.
- [25] Mirkhalili S M, Mousavi S A, Abadi A R S, et al. Preparation of mesh-reinforced cellulose acetate forward osmosis membrane with very low surface roughness[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(12): 3170–3177.
- [26] Vatanpour V, Safarpour M, Khataee A, et al. A thin film nanocomposite reverse osmosis membrane containing amine-functionalized carbon nanotubes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184: 135–143.
- [27] Yin Z L, Cheng Y, Chao L, et al. Influence of surface properties of RO membrane on membrane fouling for treating textile secondary effluent[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(19): 1–10.
- [28] Ma R, Ji Y L, Guo Y S, et al. Fabrication of antifouling reverse osmosis membranes by incorporating zwitterionic colloids nanoparticles for brackish water desalination[J]. *Desalination*, 2017, 416: 35–44.
- [29] Li X, Cao Y M, Yu H J, et al. A novel composite nanofiltration membrane prepared with PHGH and TMC by interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466: 82–91.
- [30] Zeng G Y, Ye Z B, He Y, et al. Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 572–583.
- [31] Ping T, Maupin C R, Grunlan J C. Influence of polymer interdiffusion and clay concentration on gas barrier of polyelectrolyte/clay nanobrick wall quadlayer assemblies[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 46–53.
- [32] Ooi B S, Sum J Y, Lai S O. Investigation on membrane morphological and chemical properties changes at different reaction times and its effect on dye removal[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 45(1/2/3): 250–255.
- [33] Farmahini-Farahani M, Khan A, Lu P, et al. Surface morphological analysis and water vapor barrier properties of modified Cloisite 30B/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composites[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135: 27–34.
- [34] Montañó G A, Adams P G, Xiao X, et al. Scanning probe microscopy of nanocomposite membranes and dynamic organization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(20): 2576–2591.
- [35] Jarka P, Tański, T, Matysiak W, et al. Accepted manuscript title: Manufacturing and investigation of surface morphology and optical properties of composite thin films reinforced by TiO₂ Bi₂O₃ and SiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 424: 206–212.
- [36] Dabaghian Z, Rahimpour A, Jahanshahi M. Highly porous cellulosic nanocomposite membranes with enhanced performance for forward osmosis desalination[J]. *Desalination*, 2016, 381: 117–125.
- [37] Hanada Y, Masuda S, Iijima M, et al. Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(5): 844–851.