

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.019

基于实验结合密度泛函理论的PVDF/GO复合膜的过滤性能

林秀玲^{1,2}, 孟歌¹, 施佳利¹, 章洁琦¹, 盛绍顶¹

(1. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001; 2. 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 合肥 230601)

摘要: 为去除空气中的颗粒污染物, 采用相转化法制备聚偏氟乙烯(PVDF)/氧化石墨烯(GO)复合膜。通过扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对PVDF和PVDF/GO复合膜的形貌及化学结构进行表征; 采用接触角测试分析膜的亲-疏水性; 以檀香烟雾作为颗粒污染物模型, 利用激光粉尘粒度分析仪测试膜对檀香烟雾的过滤效率; 基于密度泛函理论, 通过构建添加羧基的GO和檀香烟雾主要成分单萜($C_8H_6O_3$)的结构模型, 从吸附位点、吸附能、电荷转移量的变化等探讨GO与 $C_8H_6O_3$ 之间的相互作用。结果表明, 相转化法制备的PVDF膜具有多孔结构, GO的加入减小了PVDF膜的孔隙结构, 复合膜的接触角增大。GO质量分数分别为0.5%, 1%, 1.5%和2%的复合膜对颗粒物的过滤效率分别为60.51%, 82.55%, 78.55%和75.95%。当GO质量分数为1%时, 复合膜的过滤效率最高。FTIR分析也表明GO的加入有利于PVDF从 α 相转变为 β 相, β 相PVDF更适合作为过滤材料。GO与 $C_8H_6O_3$ 之间最稳定构型的吸附能和电荷转移量为 -0.395 eV和 -0.107 e ($e=1.6\times 10^{-19}$ C), 表明GO与 $C_8H_6O_3$ 分子间形成了氢键, 发生的是物理吸附, 有利于提高膜的过滤效率。

关键词: 氧化石墨烯; 聚偏氟乙烯; 过滤; 密度泛函理论; 相转化法

中图分类号: X701.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0125-07

Filtration Performance of PVDF/GO Composite Membrane based on Experiment Combined with Density Functional Theory

Lin Xiuling^{1,2}, Meng Ge¹, Shi Jiali¹, Zhang Jieqi¹, Sheng Shaoding¹

(1. School of Materials Science and Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230601, China)

Abstract : In order to remove particulate pollutants from the air, the polyvinylidene fluoride (PVDF)/graphite oxide (GO) composite membrane was prepared by phase inversion method. The morphology and chemical structure of PVDF and PVDF/GO composite membrane were characterized by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The contact angle testing was used to analyze the hydrophilicity and hydrophobicity of the membrane. The smoke of sandalwood was used the model of particulate pollutant and the filtration efficiency of the membrane to sandalwood smoke was tested through the laser dust particle size analyzer. Based on density functional theory, the interaction between GO and single terpenes ($C_8H_6O_3$) (the main component of sandalwood smoke) was explored from the changes in adsorption sites, adsorption energy, and charge transfer amount by constructing the structural model of GO with carboxyl groups and $C_8H_6O_3$. The results show that PVDF membrane prepared by phase conversion method has a porous structure, and the addition of GO reduces the pore structure of the PVDF membrane, while the contact angle of the composite membrane increases. The filtration efficiency of the composite membranes containing GO with 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, and 2 wt% for particulate matter is 60.51%, 82.55%, 78.55%, and 75.95%, respectively. When the amount of GO added is 1 wt%, the filtration efficiency of the composite membrane is the highest. The FTIR analysis also indicates that the addition of GO is beneficial for PVDF from α Phase transition to β Phase, and β PVDF is more suitable as a filtering material. The adsorption energy and charge transfer amount of the most stable configuration for GO and $C_8H_6O_3$ are -0.395 eV and -0.107 e ($e=1.6\times 10^{-19}$ C), respectively. This indicates that the hydrogen bond is formed between GO and the $C_8H_6O_3$ molecule, which results in physical adsorption and can be beneficial for improving the filtration efficiency of the membrane.

Keywords : graphite oxide ; polyvinylidene fluoride ; filtration ; density functional theory ; phase inversion method

基金项目: 安徽省教育厅新时代育人质量工程项目(研究生教育)(2022jyxggyj273), 安徽理工大学研究生创新基金项目(2023cx2111), 安徽理工大学友好材料与职业健康研究院产学研合作项目(ALW2022YF01)

通信作者: 林秀玲, 副教授, 研究方向为功能复合材料

收稿日期: 2023-07-21

引用格式: 林秀玲, 孟歌, 施佳利, 等. 基于实验结合密度泛函理论的PVDF/GO复合膜的过滤性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 125-131.

Lin Xiuling, Meng Ge, Shi Jiali, et al. Filtration performance of PVDF/GO composite membrane based on experiment combined with density functional theory[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 125-131.

研究表明,汽车尾气、柴油、残油燃烧和道路灰尘产生的可吸入颗粒物与呼吸道和心血管疾病住院和死亡的高风险有关。细颗粒物(空气动力直径 $\leq 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的PM_{2.5})是一种复杂的混合物,含有硫酸盐、硝酸盐、重金属等^[1-2]。PM_{2.5}能长时间停留在空气中,会随着呼吸进入肺泡并沉积,对人体危害很大。

作为空气过滤的主体部分,材料的选择因使用目的、使用条件以及应用领域不同而有所差异。多孔膜过滤材料具有孔洞结构,这一点与常用于液体过滤中的相转化膜类似,原理是利用孔洞对污染物进行截留,来达到拦截或捕获PM和微塑料污染物的目的^[3-4]。在用于空气污染物过滤的各种材料中,聚偏氟乙烯(PVDF)因其优异的力学性能、耐化学性、柔韧性和高电活性而引起了广泛的关注^[5]。具有铁电和压电性能的 β 相PVDF更加适合用作过滤材料^[6]。但是,相转化法制备的单一PVDF过滤膜由于其相对较大的孔隙结构,不适合甚至失去了对小型PM和微塑料污染物的捕获性能^[7]。基于物理意义上阻碍的净化机理和吸附作用,近年来开发了多种先进的纳米过滤材料^[8-9]。氧化石墨烯(GO)就是其中一种,它具有良好的导电性和高的比表面积,在聚合物复合材料中应用十分普遍。由于合成工艺和条件的不同,GO可以具有不同的组成和不同的氧化程度^[10]。根据近年来被提出的多种GO模型可知,GO是一种表面和片层边缘被各种官能团修饰的石墨烯,这些官能团包括羧基、羟基以及环氧基^[11-12]。这些官能团的存在影响了石墨烯的性质与性能。在前人的研究中也讨论了气体分子与具有不同含氧官能团的GO之间的相互作用,发现气体分子只与添加了羧基的GO形成了氢键,产生了相对较强的相互作用^[13]。Zhao等^[14]也证明了有机物的吸附取决于GO中含氧基团的类型。密度泛函理论是以薛定谔方程为基础预测材料性质的一种计算方法,随着高性能计算设备、算法和软件包的高速研发,密度泛函理论已被广泛用于研究分子在固体表面的反应和吸附特性^[15]。

因此,笔者利用相转化法制备GO改性的PVDF/GO复合膜,并将其用于过滤空气污染物。通过调整GO含量,得到吸附效率最高的过滤膜。同时,对添加了羧基的GO模型进行密度泛函理论计算,从原子尺度来研究加入含氧官能团的石墨烯对

颗粒物的吸附性能,有利于进一步探讨GO对PVDF膜过滤性能的影响。本工作有望为开发空气过滤器提供一条新的途径。

1 实验部分

1.1 主要原料

GO:SE2430,常州第六元素材料科技股份有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):天津市风船化学试剂科技有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):深圳博爱立普科技有限公司;

PVDF:D-210C,大金氟化工(中国)有限公司;

檀香:河北古城香业集团股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):FlexSEM 1000型,日本Hitachi公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET 380型,美国Thermo Scientific公司;

接触角测量仪:JC 2000C型,上海中晨数字技术设备有限公司;

微电脑激光粉尘仪:LD-5C(B)型,北京绿林创新数码科技有限公司。

1.3 相转化法制备过滤膜

PVDF/GO复合膜的制备过程如图1所示。称取一定量的GO于20 mL NMP溶液中,超声分散30 min,加入0.2 g PVP,2 g PVDF在50 °C下机械搅拌6 h,超声脱气,并将铸膜液置于冰箱中冷藏除泡。然后将铸膜液均匀涂覆在玻璃板上,去离子水作为凝固液,将涂覆有铸膜液的玻璃板浸泡在凝固浴中进行相转化,最后晾干备用,即得到GO含量不同的PVDF/GO复合膜。

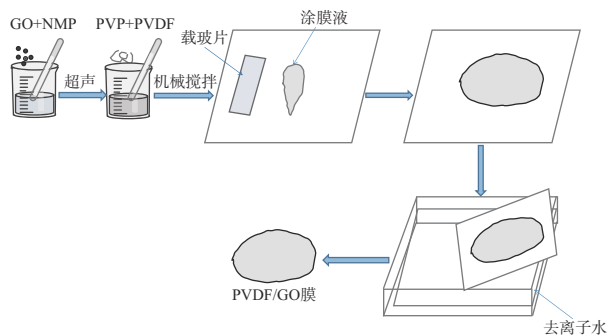


图1 相转化法制备PVDF/GO复合膜示意图

1.4 过滤膜表征及接触角测试

将复合膜剪成合适大小,用导电胶平整固定在

铜板上,测试前对样品进行喷金处理 2 min。在 15 kV 的加速电压下利用 SEM 成像并进行观察。将膜状样品置于载物台,对样品进行全反射 FTIR 表征,扫描范围设置为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

在测量接触角时,在膜上选择 5 个不同的位置,以确保测量数据的有效性。测试方法采用悬滴法,水滴体积为 $2\text{ }\mu\text{L}$,由微量注射器来控制水滴大小。测试过程中使用连续拍摄模式,根据需要选择时长,获得一系列水滴照片,然后采用三点法计算接触角的大小。

1.5 膜的过滤性能测试

采用自制的装置进行颗粒物过滤性能测试,如图 2 所示,用檀香的烟气模拟空气中的颗粒物。自制的实验装置包括一个小箱体(此箱体用于放置檀香)、一个大箱体(其中放置一个风扇用于搅动来自小箱体的檀香烟气)、一个筒状检测模块(该模块包括一个过滤膜和膜前后的取样点)、抽气装置(测试装置与抽气装置均为微电脑激光粉尘仪)。

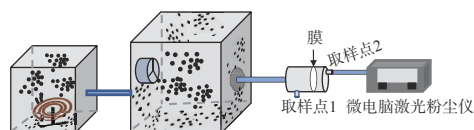


图2 空气过滤装置示意图

过滤测试过程如下:首先在小箱体中放置燃烧的檀香,在每次燃烧檀香时确保檀香的质量相同,在筒状检测装置中放入直径为 2 cm 的样品膜,檀香燃烧一段时间后开启微电脑激光粉尘仪抽气 1 min,接着开启电风扇搅动 10 min 使颗粒物均匀化,然后使用微电脑激光粉尘仪在取样点 1 和取样点 2 分别测量颗粒物流经膜前后的浓度 C_1 和 C_2 。

颗粒物过滤效率计算公式如式(1)所示。

$$Q = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q 为过滤效率; C_1 和 C_2 分别为颗粒物流经膜前后的浓度。

1.6 密度泛函理论计算

所有的计算都是通过从头计算模拟包(VASP)^[16]来实现的,使用投影缀加平面波(PAW)方法与广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)进行基于平面波的密度泛函理论计算^[17-18]。石墨烯层间的真空层厚度设为 $20\text{ }\text{\AA}$ 。截断能设置为 520 eV ,直到总能量的变化小于 10^{-6} eV ,自洽场迭代被认为是收敛的。同时,离子弛豫的最大原子力的收敛标

准被设置为 $-0.01\text{ eV/\AA}$ 。为了进行几何优化,使用 $3\times 3\times 1$ 的 Gamma 点的 k-points 对布里渊区进行采样。然后,在 DFT+D3 水平上计算了颗粒物与石墨烯片层之间的弱相互作用。在对石墨烯添加含氧官能团以探究其对颗粒物的吸附性能时,为了保证不发生镜像相互作用,构建 $5\times 5\times 1$ 的超胞。

为了比较不同体系吸附作用的强弱,对吸附能定义如下:

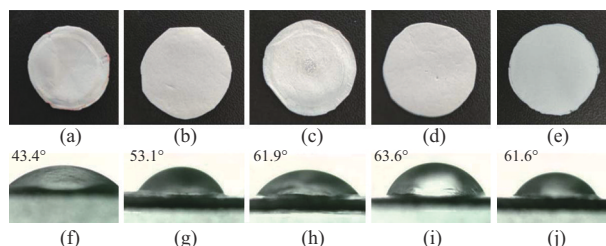
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{m+IG}} - E_{\text{IG}} - E_{\text{m}} \quad (2)$$

式中: E_{ads} 为吸附能; $E_{\text{m+IG}}$, E_{IG} 和 E_{m} 分别为本征石墨烯(IG)吸附分子体系、IG 单分子层和单分子的能量。

2 结果与讨论

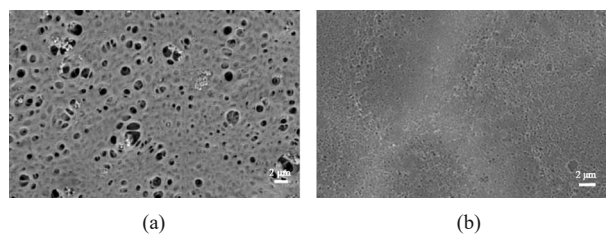
2.1 形貌分析

相转化法制备的 PVDF 膜和 PVDF/GO 复合膜的宏观形貌和膜的接触角照片如图 3 所示。由图 3 看出,制备的过滤膜形状规则、厚度均匀,GO 质量分数为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 的膜表面接触角分别为 43.4° , 53.1° , 61.9° , 63.6° 和 61.6° ,由接触角照片可知 PVDF 膜和 PVDF/GO 复合膜表现出亲水性。



GO 质量分数: a, f—0%; b, g—0.5%; c, h—1%; d, i—1.5%; e, j—2%
图3 不同GO含量的PVDF/GO复合膜的宏观形貌(上)与接触角照片(下)

图 4 为 PVDF 膜和 PVDF/GO 复合膜的 SEM 照片。从图 4 可以看出,手动刮涂的 PVDF 膜具有非对称微孔结构,添加 GO 后膜的孔洞变得致密,所以复合膜的接触角增大。这是因为 PVDF 涂膜液中两亲性组分 GO 的存在可能会有助于涂膜液和凝固液的结合,增强溶剂-非溶剂交换,并为瞬时脱膜和相关孔洞的形成创造条件。



a—PVDF膜; b—PVDF/GO膜

图4 PVDF膜和PVDF/GO复合膜的SEM照片

2.2 FTIR 分析

FTIR 是研究 PVDF 膜的化学组成和结构相变的有效方法。图 5 为相转化法制备得到的膜在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域的全反射 FTIR 谱图。从图 5 可以看出, PVDF 粉末的晶型以 α 相(少量 β 相)为主, 特征峰在 $613, 762, 798, 977\text{ cm}^{-1}$ 处。相转化法制备的 PVDF 膜和 PVDF/GO 膜在 $840, 880, 1\,180\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 附近表现出明显的特征峰, 分别表示 C—F 和 C—H 的变形振动和不对称拉伸。在 PVDF 中加入 GO 会导致 α 相对应峰强度降低, 同时在 $840, 1\,180\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 β 相的峰强度增加。这表明 GO 的加入有利于 PVDF 从 α 相转变为 β 相。GO 为 β 相的结晶提供了额外的成核位点。GO 中的羧基与 PVDF 中的氟基之间的强相互作用导致 α 相的反式-扭式构象转变为 β 相的反式-反式构象^[19]。 β 相 PVDF 是一种众所周知的极性相, 具有优异的铁电和压电性能, 常被用作过滤材料。

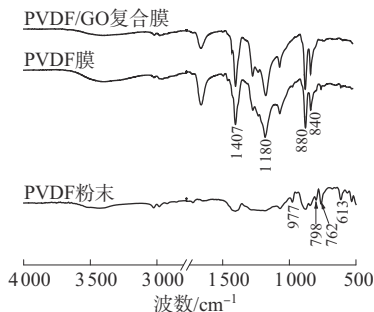


图5 PVDF, PVDF膜和PVDF/GO复合膜的FTIR谱图

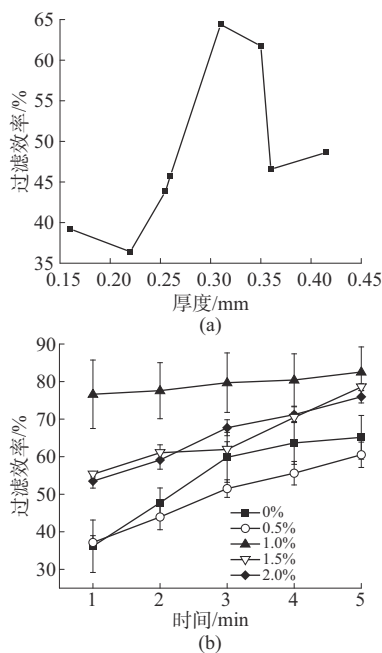
2.3 过滤性能分析

(1) 膜厚度对过滤效率的影响。

制备了不同厚度的未加 GO 的 PVDF 膜, 在相同条件下, 控制初始颗粒物浓度为 12 mg/m^3 , 探究了不同厚度膜的过滤效率, 如图 6a 所示。由图 6a 可以看出, 在一定厚度范围内过滤效率随着膜厚度的增加而增加, 直到膜厚度达到 0.31 mm 时达到峰值, 之后过滤效率随着膜厚度增加而降低。过滤效率随膜厚度增加的原因是厚度更大的膜具有更多的附着位点提供给颗粒物。膜厚度进一步增加, 阻拦了颗粒物的同时也阻隔了空气, 过滤效率下降。因此, 后续实验中控制相转化制备的膜厚度在 0.30 mm 左右。

(2) GO 含量对过滤效率的影响。

通过控制燃烧檀香的质量来控制烟雾初始浓度在 12 mg/m^3 , 对相转化法制备的 PVDF 和不同 GO 含量的 PVDF/GO 膜进行过滤性能测试, 每组试验



a—不同厚度; b—不同GO质量分数

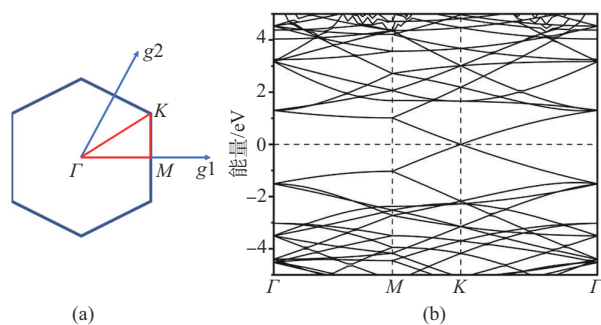
图6 PVDF/GO复合膜的过滤效率曲线图

重复 5 次, 取平均值, 得到不同 GO 含量的过滤膜在 5 min 内对檀香烟雾的过滤效率, 结果如图 6b 所示。由图 6b 看出, GO 质量分数为 0.5%, 1%, 1.5% 和 2% 的 PVDF/GO 复合膜在过滤 5 min 后过滤效率分别为 60.51%, 82.55%, 78.55% 和 75.95%。复合膜的过滤效率先随着 GO 含量的增加而增加, 当 GO 质量分数为 1% 时, 过滤效率达到最大, 之后随着 GO 含量的升高而减弱。可以看出适量 GO 的引入可以提高过滤效率。除了复合膜孔隙率增加, 吸附位点增加以外, GO 表面的羧基等含氧官能团有助于其与空气中的污染物发生相互作用, 从而增加膜的过滤效率。采用的檀香烟气的成分多为萜类、醇类、醛类等有机物, 含有多元环、羟基、羧基及醛基等官能团^[20]。利用密度泛函理论研究 GO 对有机物单萜 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) 的吸附机制, 进而验证实验结果。

2.4 计算分析

(1) IG 性质探究。

首先对 IG 进行结构优化与能带计算以验证计算参数的合理性与结果的可信性, 并将得到的结果与理论结果作比较。图 7a 为 IG 的第一布里渊区图, 以 Γ -M-K- Γ 的高对称点路径进行积分计算得到 IG 的能带图, 如图 7b 所示。计算得到的带隙值为 $0.000\,9\text{ eV}$, 近似为零, 结果与石墨烯所表现的金属性一致, 说明设置的计算参数和建立的石墨烯模型合理。



a—第一布里渊区; b—能带

图7 IG结构图

(2) GO对颗粒物的吸附。

已有研究证明,有机物的吸附取决于GO中含氧基团的类型^[21],首先建立一个羧基修饰的GO(记为3-GO)模型并优化,进一步讨论3-GO对颗粒物的吸附。根据Ning等^[22]的研究结果,选取了晴天与雾霾天均存在的 $C_8H_6O_5$ 。根据 $C_8H_6O_5$ 的结构特性,构建了满足其不饱和度的结构示意图,如图8a所示。选择七元环、醛基、羟基以及羧基的顶位(分别记为 C_7 -top, $C=O$ -top, OH -top和 $COOH$ -top)进行吸附。为了优化计算,有机物分子先放在晶胞参数为 $a=b=c=10\text{ Å}$ 和 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的晶胞中优化。其中, a, b, c 代表晶轴长度, α, β, γ 代表晶轴之间的夹角。吸附体系结构放置在晶格常数分别为 a, b, c 和 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的晶胞中,吸附体系的晶格常数分别为 $a=b=12.3\text{ Å}, c=21.8\text{ Å}$ 。颗粒物与GO的距离设置为 3 Å ,优化完成得到的结果见表1。可以看出该结构对 $C_8H_6O_5$ 的吸附并没有化学键的形成,对于GO与 $C_8H_6O_5$ 间的相互作用还需进一步讨论。优化结束发现, $C_8H_6O_5$ 与GO在醛基顶位处吸附作用最强,结构图如图8b所示。

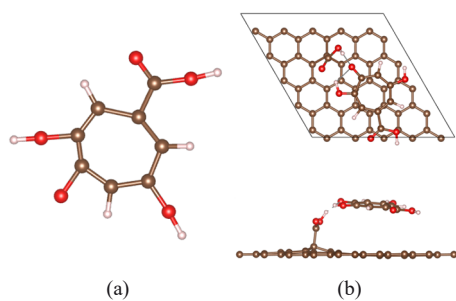
a— $C_8H_6O_5$; b—GO吸附 $C_8H_6O_5$ 的俯视图和侧视图图8 $C_8H_6O_5$ 结构图及GO吸附 $C_8H_6O_5$ 示意图

表2为GO吸附 $C_8H_6O_5$ 的吸附能与电荷转移量。根据表2数据可知,GO吸附 $C_8H_6O_5$ 最稳定构型的吸附能和电荷转移量为 -0.395 eV 和 $-0.107e$ 。吸附能较强,结合优化后结构(图8b)可以看出 $C_8H_6O_5$

表1 IG和GO吸附颗粒物的结构优化结果总结

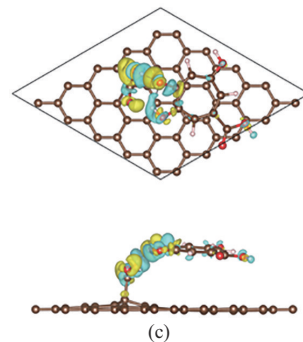
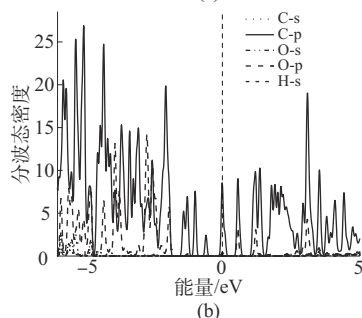
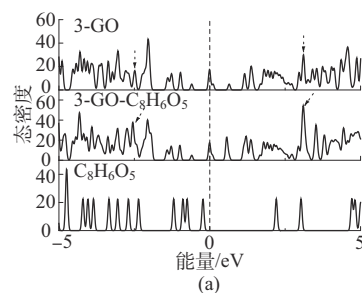
结构	吸附位点	C—C吸附 距离/Å	C—COOH 吸附距离/Å	碳环结合 角/(°)
IG		1.42		120.00
GO- $C_8H_6O_5$	C_7 -top	1.50	1.61	
	$C=O$ -top	1.50	1.60	113.08
	OH -top	1.51	1.59	112.88
	$COOH$ -top	1.51	1.60	112.90

表2 GO吸附 $C_8H_6O_5$ 的吸附能与电荷转移量

吸附位点	吸附能/eV	电荷转移量
C_7 -top	-0.316	-0.068e
$C=O$ -top	-0.395	-0.107e
OH -top	-0.371	-0.095e
$COOH$ -top	-0.193	-0.033e

注: $e=1.6\times 10^{-19}\text{ C}$ 。

并未与GO直接成键,只是平衡距离明显缩短。为了进一步探究该键的类型与羧基对颗粒物吸附的影响并分析电子性质,对颗粒物吸附最稳定构型分别进行了态密度和分波态密度分析,如图9a和图9b所示。图9a和图9b中能量为零处的虚线表示费米能级,态密度越大说明此处聚集的电子越多越活



a—态密度; b—分波态密度; c—差分电荷密度

图9 GO与 $C_8H_6O_5$ 相互作用图

跃,电子传输与转移量越大。并且在费米能级处,若GO与颗粒物的态密度轨道越重叠,二者间的相互作用也就越强烈,反之则越弱。 $C_8H_6O_5$ 的吸附并未给GO带来元素种类的增加,但通过吸附前后态密度的对比(图9a)可以看出,吸附 $C_8H_6O_5$ 后态密度在 -2.5 eV 处的峰形与 3 eV 处的峰强发生了变化(图9a虚线箭头处)。这是因为吸附 $C_8H_6O_5$ 后C原子p轨道与O原子p轨道发生轨道杂化。

图9c显示了GO表面 $C_8H_6O_5$ 的差分电荷密度。Bader电荷布居分析结果表明, $C_8H_6O_5$ 作为电子受体,接受来自GO的 $0.107e$ 的电荷。由图9c可以看出 $C_8H_6O_5$ 与GO形成了 $O-H\cdots O$ 氢键。结合态密度分析结果, $C_8H_6O_5$ 与GO之间并未发生化学吸附,只是由于电荷转移产生了氢键作用,所以是物理吸附。但是 $C_8H_6O_5$ 与GO之间的相互作用有利于GO复合膜对颗粒物的吸附,从而提高过滤效率。

3 结论

(1)将计算和实验结果结合探究了PVDF/GO复合膜的过滤性能。实验以PVDF为基本原料,加入不同含量的GO后通过相转化法制备PVDF/GO复合膜。制备的膜厚度均匀、形貌规整、韧性良好。SEM表明膜是多孔膜,呈无规则孔洞结构,且GO的添加有助于提高孔隙率,增加水接触角。

(2)分析了PVDF/GO复合膜对颗粒物的过滤性能。主要考查了膜厚度和GO添加量对过滤效率的影响。为获得较高的过滤效率,膜厚度应控制在 0.30 mm 左右;GO质量分数为1%时,复合膜的过滤效率最高。

(3)通过计算IG的能带来验证参数设置的合理性,然后对添加了羧基的GO在吸附能、态密度、分波态密度以及电荷转移方面探究了GO与颗粒物的相互作用。GO吸附 $C_8H_6O_5$ 最稳定构型的吸附能和电荷转移量为 -0.395 eV 和 $-0.107e$,GO与 $C_8H_6O_5$ 间形成了氢键,发生的是物理吸附,有利于提高膜的过滤效率。

参考文献

- [1] 刘慧琳,陈志明,毛敬英,等.利用SPAMS研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染源[J].环境科学,2017,38(3):894-902.
Liu Huilin, Chen Zhiming, Mao Jingying, et al. Analysis of chemical composition and pollution source of the fine particulate matter by the SPAMS in the four seasons in Nanning[J]. Environmental Science, 2017, 38(3):894-902.
- [2] Jiang X T. Drivers of air pollution reduction paradox: empirical evidence from directly measured unit-level data of Chinese power plants[J]. Energy, 2022, 254. DOI:10.1016/j.energy.2022.124389.
- [3] Das D, Kayal N, Marsola G A, et al. Recycling of coal fly ash for fabrication of elongated mullite rod bonded porous SiC ceramic membrane and its application in filtration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(54):2 163-2 172.
- [4] Li Z H, Mi D B, Zhang H, et al. Experimental study on synergistic capture of fine particles and waste heat from flue gas using membrane condenser[J]. Energy, 2021, 217. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119392.
- [5] Wang L Y, Yu L E, Chung T S, et al. Effects of relative humidity, particle hygroscopicity, and filter hydrophilicity on filtration performance of hollow fiber air filters[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595. DOI:10.1016/j.memsci.2019.117561.
- [6] Bui T T, Shin M K, Jee S Y, et al. Ferroelectric PVDF nanofiber membrane for high-efficiency PM0.3 air filtration with low air flow resistance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 640. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.128418.
- [7] Dong B B, Min Z Y, Guan L, et al. Porous mullite-bonded SiC filters prepared by foaming-sol-gel-tape casting for high-efficiency hot flue gas filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121338.
- [8] Zhang Y Y, Yuan S, Feng X, et al. Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(18): 5 785-5 788.
- [9] Zhu Q Y, Tang X, Feng S S, et al. ZIF-8@SiO₂ composite nanofiber membrane with bioinspired spider web-like structure for efficient air pollution control[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 581:252-261.
- [10] Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation[J]. Carbon, 2013, 53:38-49.
- [11] Liu S Y, Hu K W, Cerruti M, et al. Ultra-stiff graphene oxide paper prepared by directed-flow vacuum filtration[J]. Carbon, 2020, 158:426-434.
- [12] Yang H M, Li J S, Zeng X Q. Correlation between molecular structure and interfacial properties of edge or basal plane modified graphene oxide[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 6(1): 2 763-2 773.
- [13] Kim H W, Yoon H W, Yoon S M, et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes[J]. Science, 2013, 342(6 154):91-95.
- [14] Zhao M L, Lai Q, Guo J L, et al. Insights into the adsorption of resveratrol on graphene oxide: A first-principles study[J]. Chemistryselect, 2017, 2(23):6 895-6 900.
- [15] El Hadki A, Ulucan-Altuntas K, El Hadki H, et al. Removal of oxytetracycline by graphene oxide and Boron-doped reduced graphene oxide: A combined density function Theory, molecular dynamics simulation and experimental study[J]. Flatchem, 2021,

27. DOI:10.1016/j.flatc.2021.100238.
- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16):11 169–11 186.
- [17] Langreth D C, Mehl M J. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties[J]. *Physical Review B*, 1983, 28(4):1 809–1 834.
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3 865–3 868.
- [19] Chen M Y, Jiang J Y, Feng S S, et al. Graphene oxide functionalized polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes for efficient particulate matter removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635. DOI:10.1016/j.memsci.2021.119463.
- [20] 李源遹,吴爱华,童梦雪,等. 颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述[J]. *环境科学*, 2021, 42(2):1 013–1 022.
- Li Yuanju, Wu Aihua, Tong Mengxue, et al. Review of screening and applications of organic tracers in fine particulate matter[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2):1 013–1 022.
- [21] Wang Y, Comer J, Chen Z F, et al. Exploring adsorption of neutral aromatic pollutants onto graphene nanomaterials via molecular dynamics simulations and theoretical linear solvation energy relationships[J]. *Environmental Science-Nano*, 2018, 5 (9):2 117–2 128.
- [22] Ning C P, Gao Y, Zhang H J, et al. Molecular characterization of dissolved organic matters in winter atmospheric fine particulate matters (PM_{2.5}) from a coastal city of northeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689:312–321.

(上接第 117 页)

- [10] 任天娟.一种洗发水瓶盖的注塑模具设计[J]. *模具技术*, 2022(3): 11–14.
- Ren Tianjuan. Injection mold design for a shampoo bottle cap[J]. *Die and Mould Technology*, 2022(3):11–14.
- [11] 谢宇玲,邹泽昌.基于四次开模的洗发水瓶盖模具设计[J]. *模具技术*, 2023(1):13–17.
- Xie Yuling, Zou Zechang. Design of shampoo bottle cap mould based on four steps opening mould[J]. *Die and Mould Technology*, 2023(1):13–17.
- [12] 刘晓飞.汽车前大灯灯壳复杂侧抽芯注塑模具设计[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(11):99–103, 108.
- Liu Xiaofei. Design of injection mold for complex side core pulling of automobile headlamp shell[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(11):99–103, 108.
- [13] 雷芳,黄克勤,刘路兴.具有多种脱模结构的汽车灯罩精密模具设计[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(5):97–102.
- Lei Fang, Huang Keqin, Liu Luxing. Precision mold design of automobile lampshade with various demoulding structures[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(5):97–102.
- [14] 费晓瑜,郑伟.汽车车灯边框薄壁件多向侧抽芯注塑模具设计[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(10):80–85.
- Fei Xiaoyu, Zheng Wei. Design of injection mould with multi-directional side core pulling for thin wall plastic parts of automobile lamp frame[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48 (10):80–85.
- [15] 荣星,黄金生,黄跃华.塑料套管复合抽芯模具并行设计应用[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(12):89–95.
- Rong Xing, Huang Jinsheng, Huang Yuehua. Application on concurrent design of recombination core pulling die for plastic casing[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(12):89–95.
- [16] 孙令真,叶烁.分体空调底盘注塑模具设计[J]. *中国塑料*, 2021, 35(12):129–136.
- Sun Lingzhen, Ye Shuo. Design of injection mold for split air conditioning chassis[J]. *China Plastics*, 2021, 35(12):129–136.
- [17] 徐勇军,邱腾雄,何显运.电池盒上盖顶部内螺纹脱模机构及注塑模设计[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(6):92–96.
- Xu Yongjun, Qiu Tengxiong, He Xianyun. Design of injection mould and demoulding mechanism for inner thread on top of battery box upper cover[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(6):92–96.