

氧化石墨烯基水处理膜研究进展

芦瑛¹, 张林¹, 李明^{1,2}, 侯立安²

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州, 310027

2. 第二炮兵工程大学3系, 西安, 710025

摘要 氧化石墨烯(GO)具有片层薄、亲水性好、水分子在其片层间运动速度快等特点,通过调节GO膜片层间隙尺寸可实现对溶质的截留,因而在水处理方面表现出优异的分选性能。本文综述了氧化石墨烯基膜的制备方法,包括真空抽滤法、喷涂法、旋涂法和浸涂法和层层自主装法等。介绍了氧化石墨烯基膜在反渗透、纳滤、渗透汽化等方面的研究进展,并对未来在水处理领域的应用进行了展望。

关键词 氧化石墨烯;膜制备;膜分离;水处理

中图分类号 TQ127.1

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.005

Research progress of graphene oxide based membrane in water treatment

LU Ying¹, ZHANG Lin¹, LI Ming^{1,2}, HOU Li'an^{1,2}

1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Xi'an High-Tech Institute, Xi'an 710025, China

Abstract The graphene oxide(GO) is a one-atom thick nanosheet with good hydrophilic properties and the water molecules move fast between GO layers. Adjusting the distance between GO membranes can achieve a good retention of the solute, with excellent separation performance in the water treatment. This paper reviews the preparation methods of GO-based membranes, including the vacuum filtration, the spray coating, the spin coating, the dip coating and the layer by layer self-assembly method. In addition, the research progress of GO-based membranes in reverse osmosis, nanofiltration and pervaporation is discussed in detail. The future applications of GO-based membranes in water treatment are discussed as well.

Keywords graphene oxide; membrane preparation; membrane separation; water treatment

石墨烯是一种具有单层原子厚度的二维蜂窝状晶格结构的碳材料^[1],具有优异的机械性能、超大的比表面积及稳定的化学性质,具备了作为高性能分离材料的潜质。但是,由于石墨烯表面疏水的性质和石墨烯片层之间的 π - π 堆叠作用,导致石墨烯材料难以直接加工成为分离介质。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯最常见的一种衍生物,其表面分布着大量的极性含氧官能基团,包括面内分布的羟基、环氧基和边缘的羧基^[2],因而在水中具有良好的分散性。由于这

些基团的存在,使得氧化石墨烯基膜可以进行功能化设计,表面的化学修饰可改变氧化石墨烯膜的荷电性及亲疏水性,片层内部的化学交联可调节膜片层间隙尺寸。根据功能化设计的氧化石墨烯基膜的不同特点,可应用于不同的分离体系。

本文综述了氧化石墨烯基膜的制备方法,包括真空抽滤法、浸涂法、旋涂法、喷涂法和层层自组法等,介绍了氧化石墨烯基膜在反渗透、纳滤和渗透汽化领域的研究进展,并对其在水处理领域的应用前景进行了展望。

收稿日期:2015-04-18;修回日期:2015-06-23

基金项目:国家自然科学基金重点项目(51238006, L1422037);中国工程科技中长期发展战略研究项目(2014-zcp-10)

作者简介:芦瑛,硕士研究生,研究方向为含氧化石墨烯基纳滤膜的制备与应用,电子信箱:luying008@gmail.com;李明(通信作者),讲师,研究方向为膜与水处理,电子信箱:lmrocket@163.com

引用格式:芦瑛,李明,张林,等.氧化石墨烯基水处理膜研究进展[J].科技导报,2015,33(14):32-35.

1 氧化石墨烯基膜的制备方法

1.1 真空过滤法

真空过滤法是目前制备氧化石墨烯薄膜较为常用的方法。Goki等^[1]首先报道了真空过滤制备氧化石墨烯膜的方法:将氧化石墨烯分散在水溶液中,通过抽滤使氧化石墨烯片层沉积在底膜上,氧化石墨烯与底膜之间及氧化石墨烯片层之间的范德华力使形成的薄膜非常致密。Hung等^[2]则首次将该真空过滤法制备的氧化石墨烯膜用于水处理,并指出氧化石墨烯膜分离性能的影响因素。氧化石墨烯片层间的褶皱成为离子和小分子透过的通道,压力、盐浓度和pH值均可调控褶皱的大小。Gao等^[3]将真空过滤法制备的改性氧化石墨烯膜用于纳滤,纳滤膜性能优于商业纳滤膜,通量达到 $218 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对于盐离子的截留率达20%~60%,文中首次提出孔道筛分和电荷效应是氧化石墨烯膜分离的主要机理。由于氧化石墨烯片层间隙距离小,Jin等^[4]利用真空过滤法在石墨烯片层间加入单壁碳纳米管(SWCNT),氧化石墨烯片层间的距离明显增加,水通量可达到 $6600 \sim 7200 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,大约是传统纳滤膜水通量的100倍。

真空抽滤法已经成为制备超薄层状氧化石墨烯基膜的主要方法。该法操作简单,形成的层状薄膜平整,基底的选择多样化,可以通过调控过滤溶液的浓度改变膜的厚度。但是,真空抽滤法制备的氧化石墨烯基膜与底膜分离时,很难保证薄膜不被损坏,难以保持膜的完整性。由于氧化石墨烯薄膜的厚度通常较小,没有底膜支撑很难独立使用。

1.2 浸涂法

浸涂法是将基底浸泡在氧化石墨烯溶液中,浸泡完成后将基底取出。该方法可以直接制备氧化石墨烯膜,也可以在制备过程中通过化学还原或热还原的方法将氧化石墨烯还原制备为石墨烯膜。Xuan等^[5]首先报道了浸涂法制备石墨烯薄膜的方法:将氧化石墨烯沉积在基底的表面,然后通入 H_2 进行热还原制备成超薄的均匀的石墨烯膜。Kim等^[6]研究了浸涂法制备氧化石墨烯基膜的机理,浸涂法制备的氧化石墨烯之间是以静电作用力和片层间的氢键作用力结合,由于氧化石墨烯表面带有负电荷,片层边缘之间相互排斥,氧化石墨烯片层之间会以不规整的岛状的方式排列成膜,膜表面均匀,未发现空穴和缺陷。

1.3 旋涂法

旋涂法是将氧化石墨烯溶液涂抹在基底上,调节基底的转速让基底旋转,使溶液均匀分散在基底表面,基底干燥后得到氧化石墨烯薄膜。Kim等^[6]研究发现,旋涂过程中,氧化石墨烯片层间的水分子被去除,氧化石墨烯片层间距离减小,片层之间形成强的毛细管作用力,形成更加规整致密的膜。Chen等^[7]将氧化石墨烯溶液旋涂在玻璃和石英表面,通过旋涂、浸涂和溶液还原法的对比显示,旋涂法制备的氧化石墨烯膜更加均匀。

1.4 喷涂法

喷涂法是将氧化石墨烯溶液喷涂在预热的基底上,当溶

液闪蒸时,氧化石墨烯片层遇基底冷凝,小液滴快速蒸发避免了溶质的损失。调控分散液的浓度和喷涂过程可以精确的控制膜的密度^[10]。Ham等^[11]将氧化石墨烯和过量的胍混合,成膜过程和氧化石墨烯的还原过程同时发生,制备出导电性能好的石墨烯膜。喷涂法制备方法简单、成本低,石墨烯可以得到100%产率,基底的选择多样,可以大面积制备石墨烯膜。

1.5 层层自组合法

层层自组合法是利用带电基板在相反电荷的溶液中交替沉积,聚电解质自组成为多层膜的方法。氧化石墨烯表面带有大量的含氧基团,可利用含氧基团的负电荷,或对氧化石墨烯表面进行共价改性与聚合物、聚电解质、无机带纳米粒子等进行层层自组装。Mi等^[12]将均苯三甲酰氯作为交联剂,将氧化石墨烯进行层层自组装,制备了一种新型分离膜。该方法可以通过自组装的次数改变膜的厚度,厚度可以精确的调控。

2 氧化石墨烯基膜的水处理应用研究进展

2.1 反渗透

在氧化石墨烯的纳米孔道中,分布着氧化区域和纯石墨烯区域,水分子可以在通过氧化区域时与含氧官能团形成氢键,增加水流动阻力,而在纯石墨烯区域则阻力很小。Sridhar等^[13]通过氩气和甲烷在石墨烯纳米层片间的流动,研究了简单纳流系统的水动力边界条件,计算了流体与石墨烯界面的摩擦系数,预测滑移长度和靠近石墨烯片层水分子的平均流速。结果显示,水分子流速比经典流体力学无滑移边界条件的流速高出一个数量级。David等^[14]对于多孔石墨烯膜在海水淡化中的应用进行了理论研究:石墨烯片层上一定尺寸的孔径可允许水分子透过,同时有效截留NaCl,水通量比传统的反渗透膜高几个数量级,指出多孔的石墨烯膜在海水淡化上具有很好的应用前景。对于如何制备高性能石墨烯基反渗透膜还需要进一步的研究。一种可能的方法是在氧化石墨烯片层间共价交联小分子,克服氧化石墨烯片层之间氢键作用力从而减小片层空隙之间的距离,也许能够提高 Na^+ 和 K^+ 等离子的截留效率。

2.2 纳滤

氧化石墨烯膜在水处理中的分离机理目前还存在诸多争议,主流观点认为是通过尺寸筛分的机理实现膜分离。氧化石墨烯膜的分离通道主要由两部分构成:1)氧化石墨烯分离膜中不规则的褶皱结构形成的半圆柱孔道;2)氧化石墨烯膜片层之间的空隙。除此之外,由氧化石墨烯结构缺陷引起的纳米孔道对于水分子的传输提供了额外的通道。Mi等^[14]研究了干态下氧化石墨烯片层间隙的距离为0.3 nm,水合作用力使得溶液中氧化石墨烯片层间隙的距离增大到1.3 nm,真正有效、可自由通过的孔道尺寸为0.9 nm,计算出水合半径小于0.45 nm的物质可以通过氧化石墨烯膜片,而水合半径大于0.45 nm的物质被截留。

氧化石墨烯基纳滤膜的设计可以通过化学改性,改变氧化石墨烯基膜表面的电荷性质实现分离。Gao等^[15]利用真空过滤法制备了碱还原的超薄的化学改性的石墨烯纳滤膜。纳滤膜通量达到218 L/(m²·h·MPa),对于盐离子的截留率达20%~60%,文中首先提出孔径筛分和静电作用是分离过程的主要机理。

利用化学交联和物理作用的手段调控氧化石墨烯基膜片上的褶皱和片层间的距离是制备石墨烯基纳滤膜的主要手段。Li等^[15]首先制备了改性的氧化石墨烯纳滤膜,改性的氧化石墨烯在水溶液中易产生褶皱,石墨烯片层间褶皱的程度可通过水热处理的方法进行调控。该纳滤膜的通量达到400 L/(m²·h·MPa),等于偶氮染料DY的截留率达到67%,调控氧化石墨烯片层间的距离为提高分离性能指明了新方向。同样,Huang等^[4]通过改变压力、pH值、盐浓度调控氧化石墨烯基膜的层状结构,调控膜对溶液中离子的分离性能。纳滤膜的水通量达到710 L/(m²·h·MPa),对染料伊文思蓝的截留率达到85%。Mi等^[14]将均苯三甲酰氯作为交联剂,对氧化石墨烯层层自主装,制备了一种新型分离膜。实验结果发现,当氧化石墨烯达到15层的时候,通量达到25 L/(m²·h·MPa),对于Na₂SO₄的截留率达到26%。Jin等^[6]利用真空过滤法在石墨烯片层间加入单壁碳纳米管(SWCNT)通过改变单壁碳纳米管的质量调控石墨烯片层间的距离,水通量可达到6600~7200 L/(m²·h·MPa),对于染料的截留率达到97.4%~98.7%。

氧化石墨烯基纳滤膜水通量远远大于传统的纳滤膜,但是氧化石墨烯纳滤膜的对盐离子的截留率还有待提高。Gao等^[16]利用过滤法在氧化石墨烯片层中间混合加入多壁碳纳米管(MWNTs),复合膜的通量达到113 L/(m²·h·MPa),对于盐离子截留率提高,对于Na₂SO₄的截留率可达到83.5%。虽然石墨烯基的纳滤膜有其独特的优势,同时该类膜也存在一定的缺点,例如,在溶液中不耐高压、易碎,目前氧化石墨烯基膜在错流下的研究尚未见报道。

2.3 渗透汽化

Nair等^[17]通过过滤法制备了一种亚微米孔径的氧化石墨烯基膜,气体、有机物都无法渗透过膜,只有水蒸气可以畅通无阻的透过,这种现象很难用单纯的分子筛分机理解释。这项工作首次通过实验观察到水分子在氧化石墨烯片层内具有超快的传递速率。同时,水分子和有机分子在氧化石墨烯片层间溶解性和传递速率的差异决定了氧化石墨烯基膜对于水/有机物具有优异的分性能。

根据氧化石墨烯片层间距离的大小,目前报道最多的是将其应用在醇/水分离领域。Hung等^[18]首先研究了氧化石墨烯基膜对于水/异丙醇的分离性能,渗透通量为4137 g/(m²·h),透过液中水的质量分数达到99.5%,而对于水/乙醇混合液,透过液中水的质量分数只有78%。异丙醇分子大于氧化石墨烯片层间的距离,因此有效地将水/异丙醇进行分离,而乙醇分子的大小并不能完全被截留。研究者通过改变成膜

压力或者化学交联的方法减小氧化石墨烯片层间的距离。Tang等^[19]利用过滤法制备了氧化石墨烯基膜,调控成膜压力,减小氧化石墨烯基膜片层间的距离,该膜用于渗透汽化分离乙醇/水溶液,结果显示分离因子可达227。Lou等^[20]制备硅烷改性的氧化石墨烯基膜/陶瓷膜。硅烷改性提高了氧化石墨烯和陶瓷底膜之间的作用,膜的亲水性提高,分离乙醇/水的通量达到461.86 g/(m²·h),水的质量分数从5%提高到39.92%。Hung等^[20]分别用乙二胺、丁二胺和间苯二胺改性氧化石墨烯,发现乙二胺交联的石墨烯膜片层间的距离减小,测试其对于水/乙醇混合液的分离性能,渗透通量达到2297 g/(m²·h),透过液水的质量分数达到99.8%。

虽然目前氧化石墨烯基膜在分离领域还处于研究阶段,但是它的出现为膜分离学科提供了一个全新的发展方向^[21]。除了氧化石墨烯基膜之外,还有很多研究者利用氧化石墨烯的亲水性和可设计性,通过与聚合物共混、改性的方法对PVDF、PES等超滤膜进行功能化改性。Ganesh等^[22]利用相转化法制备了PSF/GO杂化膜。杂化膜的亲水性增加,水通量高于PSF膜,对Na₂SO₄的截留率达到72%。Wang等^[23]将PVDF和GO分散在N,N-二甲基乙酰胺(DMF)中,利用相转化法,制备有机-无机杂化超滤膜。杂化膜的亲水性提高,水通量较PVDF膜提高96.4%,机械性能提高了123%。Zhang等^[24]利用相转化法制备了PVDF-OMWCNTs、PVDF-GO、PVDF-OMWCNTs-GO 3种杂化膜,接触角依次减小,通量相比PVDF膜依次增加99.33%、173.03%和240.03%。氧化石墨烯是良好的填充剂,可提高膜的渗透选择性,在纳滤、渗透汽化等领域的研究不断突破。

3 展望

氧化石墨烯基膜都具备制造方法简单、分离性能好等诸多优点,在水处理领域潜力巨大,但是仍有许多问题存在。例如,氧化石墨烯基膜内分子、离子的传递原理尚未明确,将其应用于反渗透、纳滤、渗透汽化等领域还需要深入的理论研究。如何在错流条件下提高氧化石墨烯膜的稳定性和膜强度,将其投入实际的应用,是一个亟待解决的问题。

参考文献(References)

- [1] Novoselov K, Geim A K, Morozov S, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438 (7065): 197-200.
- [2] Li D, Müller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(2): 101-105.
- [3] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(5): 270-274.
- [4] Huang H, Mao Y, Ying Y, et al. Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes[J]. Chem Commun, 2013, 49(53): 5963-5965.
- [5] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(29): 3693-

- 3700.
- [6] Gao S J, Qin H, Liu P, et al. Swent-intercalated go ultrathin films for ultrafast separation of molecules[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(12): 6649-6654.
- [7] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2008, 8(1): 323-327.
- [8] 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(6154): 91-95.
- [9] Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. ACS Nano, 2008, 2(3): 463-470.
- [10] Gilje S, Han S, Wang M, et al. A chemical route to graphene for device applications[J]. Nano Letters, 2007, 7(11): 3394-3398.
- [11] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating [J]. Carbon, 2010, 48(7): 1945-1951.
- [12] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [13] Kannam S K, Todd B, Hansen J S, et al. Slip flow in graphene nanochannels [J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 135(14): 144701.
- [14] Mi B. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. Science, 2014, 343(6172): 740-742.
- [15] Qiu L, Zhang X, Yang W, et al. Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration[J]. Chem Commun, 2011, 47(20): 5810-5812.
- [16] Han Y, Jiang Y, Gao C. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(15): 8147-8155.
- [17] Nair R, Wu H, Jayaram P, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. Science, 2012, 335(6067): 442-444.
- [18] Hung W-S, An Q-F, De Guzman M, et al. Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide [J]. Carbon, 2014, 68: 670-677.
- [19] Tang Y P, Paul D R, Chung T S. Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 458: 199-208.
- [20] Lou Y, Liu G, Liu S, et al. A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification[J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 631-637.
- [21] Zhang J, Xu Z, Shan M, et al. Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 448: 81-92.
- [22] Ganesh B, Isloor A M, Ismail A. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane [J]. Desalination, 2013, 313: 199-207.
- [23] Wang Z, Yu H, Xia J, et al. Novel go-blended pvdf ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2012, 299: 50-54.
- [24] Zhang J, Xu Z, Mai W, et al. Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of pvdf composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(9): 3101-3111.

(编辑 田恬)

·学术动态·



“第5届中国湖泊论坛”征文

中国科协拟于2015年9月在长春市举办第5届中国湖泊论坛。

主办:中国科协、吉林省人民政府;

时间:2015年9月22—23日;

地点:吉林省长春市;

主题:湖泊湿地与绿色发展;

专题:湖泊与湿地流域生态环境管理、湖泊与湿地水污染防治理论与技术、湖泊与湿地生态环境恢复与保护、河湖水系连通与流域水资源优化配置理论与技术;

面向从事湖泊与湿地科学研究、管理、保护、治理、应用等工作的科技工作者和管理工作者征集论文。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35488/16448320.html>。