脉冲放电爆破还原法制备氧化石墨烯及其油水分离性能①

江培宇[1], 常维纯[2], 唐秀之[1], 苟泽念[2]
(1.中南大学 航空航天技术研究院, 湖南 长沙 410083; 2.国家石油天然气管网集团有限公司科学技术研究总院分公司, 天津 610500)

摘 要: 为解决传统石墨烯还原方法毒性高、能耗大的问题,提出一种基于脉冲放电的氧化石墨烯(GO)快速还原策略,在常温条件下通过秒级高能脉冲瞬时产生高温实现 GO 的"爆破"还原,得到脉冲还原氧化石墨烯(PGO)。结果表明,PGO 具有高还原程度(C/O 比值 18.50),比表面积(506.46 m^2/g)是 GO 比表面积的 7.66 倍;PGO 具有良好的疏水性,水滴在 PGO 表面的接触角为 112.70°;PGO 对多种油类均有油水分离能力,适用于连续化处理场景。

关键词: 石墨烯; 脉冲放电; 油水分离; 氧化石墨烯; 还原氧化石墨烯; 还原
中图分类号: TB302;TQ028 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.039
文章编号: 0253-6099(2026)03-0256-05

Pulsed Discharge for Reduction of Graphene Oxide and Its Oil-Water Separation Properties

JIANG Peiyu[1], CHANG Weichun[2], TANG Xiuzhi[1], GOU Zenian[2]
(1.*Research Institute of Aerospace Technology, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*; 2.*Pipeline Science and Technology Research Institute Branch, China National Petroleum & Gas Pipeline Network Group Co., Ltd., Tianjin* 610500, *China*)

Abstract: Conventional graphene reduction techniques feature high toxicity and energy consumption. To address those problems, a rapid reduction strategy for graphene oxide (GO) using pulsed discharge was proposed. A GO reduction is achieved at an instant high temperature induced by second-scale high-energy pulse at ambient temperature, yielding pulse reduced graphene oxide (PGO). It is confirmed that PGO has a high degree of reduction (C/O atomic ratio of 18.50), its specific surface area (506.46 m^2/g) is 7.66 times that of GO; PGO has excellent hydrophobicity (water contact angle of 112.70°), and can efficiently separate diverse oils from water, which can be applied in continuous separation process.

Key words: graphene; pulsed discharge; oil-water separation; graphene oxide; reduced graphene oxide; reduction

工业含油废水排放量激增与溢油事故频发威胁全球生态与人类健康,亟须开发高效油水分离技术[1-3]。传统方法存在分离效率低、能耗高及对乳化油适应性差等问题[4-5]。还原氧化石墨烯因优异的油水分离能力而受到关注[6-7],但传统还原方法制备还原氧化石墨烯使用毒性试剂、处理时间长、能耗高,制约了其规模化应用[8-10]。光热还原与微波辅助技术虽对传统还原方法有所改进,但仍难以协同调控还原效率与还原效果[11-12]。脉冲放电技术能无溶剂快速制备还原氧化石墨烯,提升材料性能[13-14],但该法制备的还原氧化石墨烯在油水分离中的应用尚待研究。

本文采用脉冲放电爆破还原法处理氧化石墨烯(GO),该方法在常温下数秒内可近乎完全还原 GO,无需使用有毒有害试剂与高温炉,所得脉冲还原氧化石墨烯(PGO)比表面积高,兼具疏水性与高还原程度,可分离多种油类乳化液。研究结果可为环境修复吸附材料开发提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验原料为氧化石墨烯(常州第六元素材料科技股份有限公司,SE2430W-N,酸性滤饼,pH = 1.8 ~ 2.3,

① **收稿日期**: 2025-12-15
基金项目: 国家石油天然气管网集团有限公司科学技术研究总院分公司(ZYZL-DTXNY-202204)
作者简介: 江培宇(1999—),男,河南新乡人,硕士研究生,主要研究方向为脉冲放电处理碳基材料。E-mail:1203595003@qq.com

固含量 41%~46%)。实验试剂包括 Span 80(西陇科学股份有限公司)、0#柴油(市购)、食用油(金龙鱼,市购)、石油醚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、二氯甲烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、真空泵油(天顺 100#,市购)等。实验用水为自制去离子水。

实验设备和仪器包括离心机(TG16-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)、冷冻干燥机(FD-1-50Puls,北京博医康实验仪器有限公司)、脉冲放电设备(FJH-2024A,太原赛因新材料科技有限公司)、蠕动泵(BT50S,保定融柏恒流泵制造有限公司)、接触角测试仪(JC2000D1W,上海中晨数字技术设备有限公司)、扫描电子显微镜(JSM-7900F,日本电子)、傅里叶变换红外光谱仪(is50 FT-IR, Thermo Fisher Scientific)、X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE, Bruker Corporation)、热重分析仪(STA 449 f3,Netzsch Proven Excellence)、拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution,日本 Horiba 公司)、比表面积测试仪(America 麦克 ASAP2460, Micromeritics Instrument Corporation)、X 射线电子能谱仪(赛默飞 Nexsa, Thermo Fisher Scientific)、卡尔费休水分测试仪(瑞士万通-852,Metrohm)等。

1.2　实验过程

1.2.1　PGO 的制备

通过离心清洗将氧化石墨烯(GO)浆料清洗至接近中性;将清洗后的氧化石墨烯浆料转移至-80 ℃超低温冰箱中预冻 12 h,随后置于冷冻干燥机中冻干 48 h,得到蓬松的 GO 气凝胶。称取 1 块 100 mg 的 GO 气凝胶(配合反应台大小),置于脉冲放电设备的四氟反应台(5 cm ×2.8 cm)上,将盛放反应台的真空箱抽真空,然后通入氩气进行保护。采用脉冲放电模式,设置放电参数为:电压 36 V、电流 83 A、脉冲时间1 s,启动放电后,GO 气凝胶的温度达到 1 200 ℃左右,瞬间发生快速膨胀。可观察到材料由棕灰色转变为黑色,表明还原氧化石墨烯的生成,将其取名为脉冲还原氧化石墨烯(PGO)。将 PGO 粉末转移至样品袋中,备用。

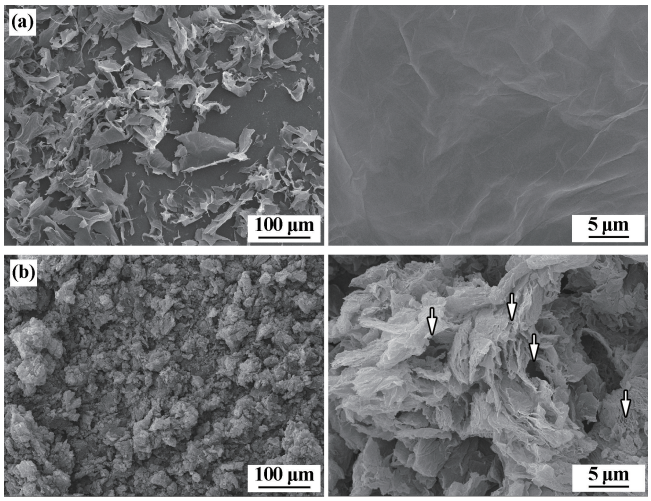
1.2.2　油水分离实验

为评估 PGO 与 GO 表面的浸润性,采用单轴液压机(10 MPa)将两者压制成致密片状,测试各自的接触角。为验证实际分离性能,配制了油、水体积比为 200:1的油水混合物,并加入体积分数 0.25%的 Span 80 作为乳液稳定剂。然后将 50 mg PGO 粉末填充至内径为 8 mm 的石英管中,两端以脱脂棉固定并压缩成 2 cm 高的吸附层。将该装置接入蠕动泵系统,以转速 10 r/min 泵入表面活性剂稳定的水包油乳液。分别对柴油、食用油、石油醚、二氯甲烷、正己烷、羟基硅油、真空泵油进行吸油测试,并对分离后滤液的水分进行测试,计算分离效率。

2　结果与讨论

2.1　脉冲放电对氧化石墨烯微观结构的影响

GO 和 PGO 的 SEM 图像如图 1 所示。GO 片层大小从几微米到几十微米不等,杂乱分布,没有形成连续多孔网络结构;高倍下观察,GO 片层表面除少量褶皱外,表面整体光滑,GO 片层数较少。PGO 整体呈现大量卷曲,呈洋葱状,这些卷曲的石墨烯片层形成大量疏松开孔结构,孔洞有纳米级也有微米级的,这种多级孔洞非常有利于油水分离;同时可以看到,大的石墨烯片层被撕裂,PGO 的片层明显变小。



(a) GO; (b) PGO

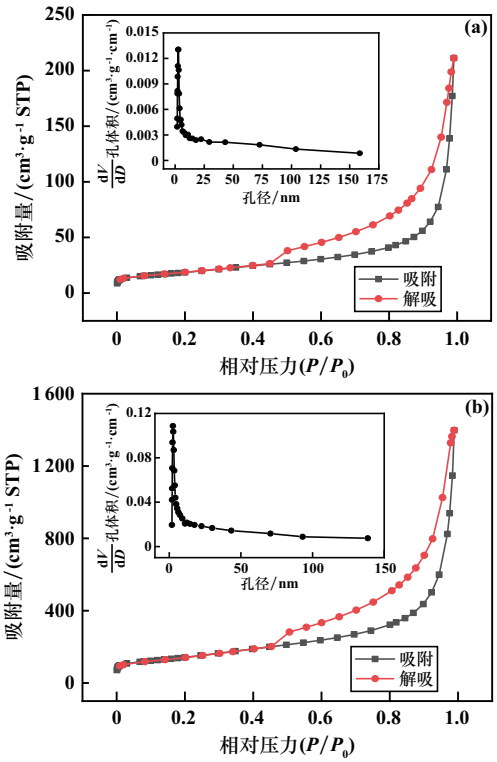
图 1　GO 和 PGO 的 SEM 图

Fig. 1　SEM images of GO and PGO

GO 和 PGO 的 BET 测试结果如图 2 所示。PGO 的孔体积显著增加,特别是在中等孔径(如介孔或大孔)范围内孔体积增加明显,表明脉冲放电通过物理或化学作用(如层间膨胀、缺陷生成)扩大了原孔隙或形成新孔,更大的孔径分布有利于物质传输,从而有利于连续化的油水分离作业;同时,PGO 比表面积(506.46 m^2/g)是 GO 比表面积(66.16 m^2/g)的 7.66 倍,比表面积的增大有利于油水分离能力的提升。

2.2　脉冲处理前后石墨烯的物化特性演变

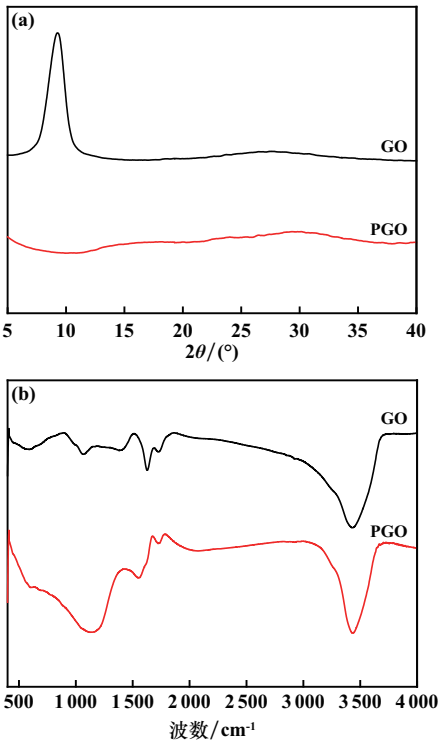
GO 和 PGO 的 XRD 和红外光谱如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,GO 在 $2\theta = 10.5°$ 处呈现尖锐的(001)晶面衍射峰,对应的层间距 $d = 0.84$ nm。GO 的(001)峰源于氧化石墨烯表面含氧基团的插层作用。



(a) GO; (b) PGO

图 2 GO 和 PGO 的 BET 测试结果

Fig. 2 BET analysis of GO and PGO



(a) XRD; (b) 红外光谱

图 3 GO 和 PGO 的 XRD 和红外光谱图

Fig. 3 XRD patterns and FTIR spectra of GO and PGO

经过脉冲放电处理后的 PGO 在该处的峰消失,这是由于脉冲放电产生的瞬时高温(>1 000 ℃)能脱除大部分的含氧基团,形成还原氧化石墨烯,还原氧化石墨烯乱序堆垛,失去了原有层状结构。由图 3(b)可见,在 3 400 cm^{-1}附近,GO 宽而强的吸收峰归属于 O—H 伸缩振动(羟基或吸附水),表明 GO 表面富含亲水性含氧基团;相较于 GO,PGO 在该处的峰变弱,表明羟基和吸附水被部分去除,疏水性增强。在 1 720 cm^{-1}附近,PGO 的 C═O 峰几乎消失,证实脉冲放电导致大部分羧基基团被脱出;在 1 620 cm^{-1}附近,PGO 的 C═C 峰强度有所增强并锐化,表明 sp^2 碳网络的重构与共轭体系的恢复;在 1 050~1 220 cm^{-1},PGO 的 C—O 相关峰强度大幅降低,反映环氧基和羟基的脱除。这些含氧基团对应的特征峰消失和减弱直接证实了脉冲放电的还原效果。

由于这些基团的消失,PGO 和 GO 表现出明显不同的热稳定性。图 4 为 PGO 和 GO 的热失重曲线。可以看到,温度从室温逐渐升至 100 ℃时,GO 出现 10.48% 的质量损耗,而 PGO 的质量损失仅 2.22%,PGO 和 GO 的质量损耗差异说明 PGO 具有更好的疏水特性。温度逐渐升至 300 ℃时,GO 的热失重为 43.01%,PGO 的热失重只有 3.63%,这是由于脉冲放电使 PGO 片层上的含氧基团被去除。500 ℃时,PGO 的质量分数为 94.79%,GO 的质量分数仅 51.44%。脉冲放电处理后,PGO 热稳定性大大提高。

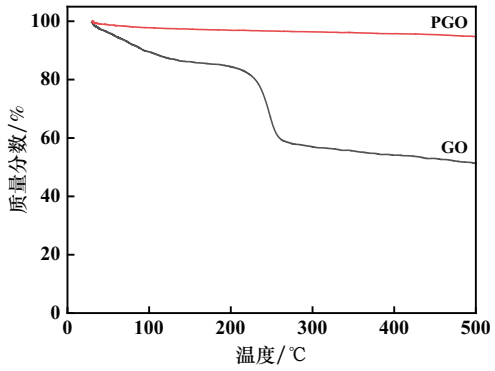
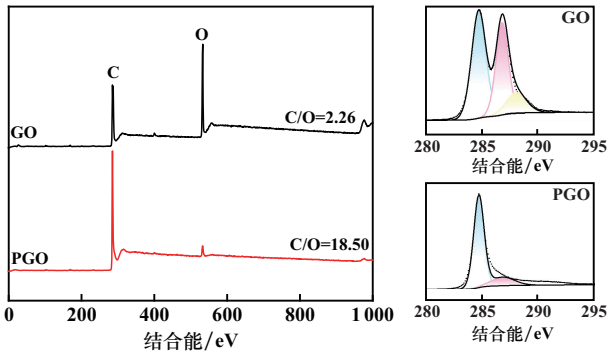


图 4 PGO 和 GO 的热失重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of PGO and GO

图 5 为 GO 和 PGO 的 XPS 谱图。GO 的 C/O 比值为 2.26,剧烈的高温还原使 PGO 的 C/O 比值急剧上升到 18.50。从 C1s 峰的拟合结果来看,GO 的 C1s 曲线明显呈双峰型,可以得到—C—C—(284.78 eV),—C—O(286.88 eV),—C═O(287.98 eV)的拟合峰。还原后含氧基团对应的峰明显减弱,PGO 的 C1s 峰呈单峰状,除了—C—C—对应的拟合峰外,仅观察到明显减弱的—C—O 拟合峰,而—C═O 峰已消失。这与红外光谱检测结果基本一致。



(a) 全谱图; (b) C1s 拟合图

图 5　GO 和 PGO 的 XPS 谱图

Fig. 5　XPS spectra of GO and PGO

PGO 和 GO 的拉曼光谱如图 6 所示。PGO 和 GO 均存在明显的 D 峰和 G 峰。G 峰出现在 1 583 cm^{-1}附近,对应的是石墨烯中 sp^2 杂化碳原子的面内振动,反映了材料的有序结构。D 峰在 1 345 cm^{-1}附近,通常与结构缺陷、边缘效应或 sp^3 杂化的碳有关。二者的强度比 I_D/I_G 常用来衡量材料的缺陷程度,I_D/I_G 值越高,缺陷越多,结构越无序。GO 的 I_D/I_G 值为 0.95,表明氧化石墨烯中存在因氧化引入的官能团(如羟基、环氧基)导致的缺陷,但其仍保留部分有序 sp^2 结构。PGO 的 I_D/I_G 值升至 1.02,说明脉冲放电处理后缺陷进一步增加。可能原因如下。① 结构破碎与边缘增多。脉冲放电的高能量输入可能导致 GO 片层断裂或产生更多边缘,D 峰贡献增强。这与 SEM 观测结果一致。② sp^3 缺陷增加。放电过程中,局部高温或化学作用可能引入新的 sp^3 杂化缺陷(如空位、掺杂)。③ 部分还原与晶粒尺寸减小。脉冲放电伴随还原作用,可能部分去除含氧基团并恢复小尺寸 sp^2 区域,晶粒尺寸减小会提高 I_D/I_G 值,部分恢复有序性。这些变化反映了材料在脉冲放电处理后无序化程度加剧,同时可能伴随局部还原与结构重组。

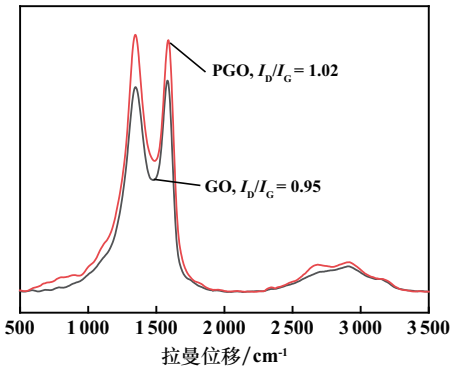


图 6　PGO 和 GO 的拉曼光谱

Fig. 6　Laman spectra of GO and PGO

2.3　PGO 的油水分离特性

测试了 PGO 和 GO 的接触角,结果见图 7。水滴和柴油均能在 GO 表面快速铺展,水滴在 GO 表面的接触角为 80.84°;柴油在 GO 表面的接触角为 52.31°,呈现出非选择性表面浸润特性,说明 GO 并不适合作为油水分离材料。水滴在 PGO 表面的接触角达 112.70°,柴油在 PGO 表面的接触角为 23.73°,PGO 展现出在油水分离中的应用潜力。

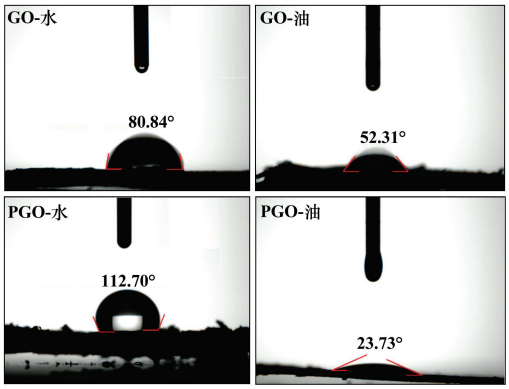


图 7　GO 和 PGO 的接触角

Fig. 7　Contact angles of GO and PGO

PGO 对柴油、食用油、石油醚、正己烷、二氯甲烷、真空泵油的吸油性能测试结果见表 1。因为密度和黏度不同,PGO 对各种油的吸附量从 17.59 g/g 到 42.79 g/g 不等;石油醚和正己烷的油通量超过 5 000 L/(m² · h),其他油的油通量则低于 1 000 L/(m² · h);6 种样品的分离效率差异很大。综合考虑,PGO 处理石油醚效果较好,油通量最高,尽管其对石油醚的吸附量不理想,但是在一个连续化的油水分离系统,高的油通量可以弥补吸附量的不足。

表 1　PGO 吸油性能测试结果

Table　Oil absorption performance of PGO

种类	油通量/(L · m^{-2} · h^{-1})	吸附量/(g · g^{-1})	分离效率/%
柴油	177.50	25.73	69.57
食用油	104.50	24.78	82.00
石油醚	6 761.67	17.59	76.00
正己烷	5 077.00	19.22	86.00
二氯甲烷	985.00	30.74	36.00
真空泵油	263.68	42.79	86.00

3　结论

1) 通过脉冲放电技术在常温下快速制备了多级孔结构的还原氧化石墨烯,解决了传统还原方法的高能耗与污染问题。

2）PGO 比表面积为 506.46 m^2/g，是 GO 比表面积的 7.66 倍。PGO 疏水性显著增强，归因于脉冲放电对含氧基团的高效脱除及 sp^2 碳网络重构。PGO 对多种油类及其乳化液具有优异的油水分离能力，适用于连续化作业。

参考文献(References)：

[1] YANG X B, MARTINSON A B F, ELAM J W, et al. Water treatment based on atomically engineered materials: Atomic layer deposition and beyond[J]. Matter, 2021,4(11):3515-3548.

[2] PASSOW U, OVERTON E B. The complexity of spills: The fate of the deepwater horizon oil[J]. Annual Review of Marine Science, 2021,13:109-136.

[3] YAN L L, YANG X B, ZHAO Y Y, et al. Bio-inspired mineral-hydrogel hybrid coating on hydrophobic PVDF membrane boosting oil/water emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022,285:120383.

[4] NIEHAUS D, HOFMANN S, KUMAR S B, et al. Experimental characterisation and field experience of a reusable, modified polyurethane foam for the mechanical clean-up of oil spills on the sea surface[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2022,10(10):1369.

[5] WU H B, HAO L, CHEN C H, et al. Superhydrophobic Fe_3O_4/OA magnetorheological fluid for removing oil slick from water surfaces effectively and quickly[J]. ACS Omega, 2020,5(42):27425-27432.

[6] YAP P L, KABIRI S, AUYOONG Y L, et al. Tuning the multifunctional surface chemistry of reduced graphene oxide via combined elemental doping and chemical modifications[J]. ACS Omega, 2019, 4(22):19787-19798.

[7] ADOTEY E, KURBANOVA A, OSPANOVA A, et al. Development of superhydrophobic reduced graphene oxide (rGO) for potential applications in advanced materials[J]. Nanomaterials, 2025,15(5):363.

[8] FENG M, FENG H B. Effect of reducing agent on the chemical reduction of graphene oxides[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013,13(2):937-941.

[9] LI Z M, ZHAO Y J, LIAO J H, et al. Physical adsorption and Raman spectra of hydrazine hydrate on the graphene surface[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2025,129(1):155-161.

[10] BYTEŠNÍKOVÁ Z, KOLÁČKOVÁ M, DOBEŠOVÁ M, et al. New insight into the biocompatibility/toxicity of graphene oxides and their reduced forms on Chlamydomonas reinhardtii[J]. NanoImpact, 2023,31:100468.

[11] SMIRNOV V A, DENISOV N N, PLOTNIKOV V G, et al. Photochemical processes in graphene oxide films[J]. High Energy Chemistry, 2016,50(1):51-59.

[12] MHLONGO J T, TLHAOLE B, LINGANISO L Z, et al. Microwave-assisted reduction of graphene oxide to reduced graphene oxide[J]. Processes, 2025,13(1):216.

[13] PATIL S, PATIL M, KULKARNI R, et al. Investigations on material removal rate of reduced graphene oxide coated copper electrodes for electric discharge machining[J]. Advances in Materials and Processing Technologies, 2023,10(4):2741-2760.

[14] LEE W, NAM J, PARK J, et al. Single process of pulsed wire discharge for defect healing and reduction of graphene oxide[J]. Carbon, 2023,201:1184-1192.

引用本文：江培宇，常维纯，唐秀之，等. 脉冲放电爆破还原法制备氧化石墨烯及其油水分离性能[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):256-260.

JIANG Peiyu, CHANG Weichun, TANG Xiuzhi, et al. Pulsed discharge for reduction of graphene oxide and its oil-water separation properties[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):256-260.

(上接第255页)

[14] LI X T, ZHANG J P, ZHANG J Y, et al. C60 to modulate the closed pore structures of hard carbon for high-performance sodium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2025,19(15):14829-14838.

[15] ZHAO Y F, ZHANG K, ZHENG J, et al. Closed-pore hard carbon nanospheresvia aldol condensation for sodium storage[J]. ACS Applied Nano Materials, 2025,8(6):2785-2796.

[16] EREN E O, SENOKOS E, SCOPPOLA E, et al. An enhanced three-stage model for sodium storage in hard carbons[J]. Energy & Environmental Science, 2025,18(16):7859-7868.

[17] ANISKEVICH Y, YU J H, KIM J Y, et al. Tracking sodium cluster dynamics in hard carbon with a low specific surface area for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2024,14(18):2304300.

引用本文：汤刚，王艳华，李丹杨，等. 树脂基硬碳预氧化与包覆调控机制及储钠性能研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):250-255.

TANG Gang, WANG Yanhua, LI Danyang, et al. Regulating pre-oxidation and coating in resin-based hard carbon: Mechanism insight and sodium storage performance[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026, 46(3):250-255.