

# 石墨烯基分离膜研究进展

张 晴, 任文才, 成会明

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

**摘 要:** 以石墨烯及其衍生物作为基本单元构筑的分离膜, 由于独特的孔结构和离子分子筛分特性, 在海水淡化、污水处理、渗透蒸发等领域表现出潜在的应用价值。根据石墨烯基分离膜的结构特点, 可以将其归类为纳米孔石墨烯薄膜和氧化石墨烯基层状薄膜。简要介绍了两类石墨烯基分离膜的结构特点和制备方法, 从理论和实验两方面详细探讨了其传质行为和机制, 并重点对氧化石墨烯基层状薄膜的结构调控、性能优化方法及其水处理应用的研究进展进行了综述。最后, 总结并展望了石墨烯基分离膜未来的发展趋势和面临的挑战。

**关键词:** 石墨烯; 氧化石墨烯; 分离膜; 纳米孔石墨烯薄膜; 氧化石墨烯基层状薄膜; 液相分离

**中图分类号:** TQ051.8<sup>+</sup>93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)09-0887-10

## Research Progress of Graphene-Based Separation Membranes

ZHANG Qing, REN Wencai, CHENG Huiming

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The separation membranes, constructed with graphene and its derivatives (e. g., graphene oxide) as the building blocks, have unique laminar structures and tunable physicochemical properties, and therefore show promising applications in many areas such as water desalination, wastewater treatment and pervaporation. Based on their microstructure, the graphene-based membranes are classified into two typical forms: single-layered nanoporous graphene films and laminated graphene-oxide-based membranes. In this paper, the structural features and fabrication methods of both two types of membranes are briefly introduced, their mass transport behaviors and mechanisms are thoroughly discussed based on theoretical simulations and experimental results, and the recent progresses on their water treatment applications are reviewed with an emphasis on the structural modulation and property optimization of laminated graphene-oxide-based membranes. Finally, the research trends and challenges in the field of graphene-based separation membranes are discussed.

**Key words:** graphene; graphene oxide; separation membranes; nanoporous graphene films; graphene oxide-based laminated membrane; liquid phase separation

### 1 前 言

进入 21 世纪, 随着全球能源短缺、水资源短缺、环境污染问题日益严重, 膜分离科学研究逐渐得到了各国科学家的重视, 膜分离技术正扮演着重要的战略角色, 成为治理工业废水、废气、城市废水的有效手段。分离膜是一种能够将溶液中的溶质粒子有效截留阻隔从而实现液质分离的功能性膜材料, 由于其效率高、能耗低、环境友好等优点, 在海水淡化、污水处理净化、药物提

纯、食品加工等过程中起着至关重要的作用。膜分离过程主要以外界能量或化学势差作为驱动力, 利用分离膜的选择性透过功能而实现对混合物中不同物质的分离、纯化和浓缩。因此, 理想的分离膜应具有优异的选择透过性、较高的水流通量、良好的结构稳定性以及抵御污染物的能力。

石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  杂化紧密堆积形成的、具有蜂窝状晶格结构的单原子厚度的碳材料, 即单层石墨片<sup>[1]</sup>。单层石墨烯的厚度约为 0.335 nm, 是目前为止已知最薄的材料, 并表现出了优异的电学、力学、热学和光学等性质, 引起了全球范围内研究人员的巨大研究兴趣<sup>[2]</sup>。由碳原子紧密堆积排列组成的完美单层石墨烯, 片层间不存在原子缺陷, 密集的电子云结构使得原子半径最小的氦气分子也无法自由通过, 因此可以有效阻隔气体、液体分子和离子的透过<sup>[3]</sup>。对于原子级厚度的石墨烯薄

收稿日期: 2019-06-05 修回日期: 2019-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51325205)

第一作者: 张 晴, 女, 1993 年生, 博士研究生

通讯作者: 任文才, 男, 1973 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: wren@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906005

膜,可以通过在其完美的  $sp^2$  杂化原子晶格表面引入适当尺寸的纳米孔来筛分混合溶液或气体中不同尺寸的组分,从而制备具有优异筛分特性的选择性分离膜<sup>[4, 5]</sup>。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的衍生物,是将石墨氧化插层处理,使部分碳原子由  $sp^2$  杂化状态转变为  $sp^3$  杂化状态,再经层层剥离得到的单层二维材料<sup>[6]</sup>。通常认为,GO 片层平面上的官能团主要是羟基和环氧基,边缘上的官能团主要是羰基和羧基<sup>[7]</sup>。GO 纳米片具有亲水性,能够在水中均匀稳定地分散,并可以通过多种方式组装成宏观的膜材料<sup>[8-11]</sup>,例如减压抽滤、喷涂、旋涂、界面组装等。在 GO 薄膜中,含氧官能团之间的氢键相互作用和  $sp^2$  区域之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用实现了 GO 二维片层的紧密结合,从而使薄膜具有良好的结构稳定性<sup>[12]</sup>。并且,GO 组装膜具有规则的层状结构,纳米级的层间距作为二维纳米孔道可以筛分纳米及亚纳米尺度的粒子。此外,GO 片层上的含氧官能团使之能够与诸多有机和无机材料以共价键或非共价键的形式结合,通过结构修饰与功能化可以优化石墨烯基复合薄膜的表面性质和层间结构,从而得到性能优异的分离膜材料。因此,以 GO 纳米片作为基本单位设计堆叠结构和二维纳米通道也是获得石墨烯基高效分离膜材料的主要方法。

综上,石墨烯材料独特的结构特点、优异的力学性质及化学稳定性,为过滤和分离性能可调的功能膜材料领域的发展带来了新的机遇<sup>[13-16]</sup>。本综述主要围绕纳米孔石墨烯薄膜和 GO 基层状薄膜这两类材料的制备工艺、组装方法、结构特点和基本性能,介绍了近年来石墨烯

基分离膜的选择传质特性研究及应用方面取得的进展。

## 2 纳米孔石墨烯薄膜

### 2.1 纳米孔石墨烯薄膜的制备

通过物理、化学方法在石墨烯中引入适当的缺陷,可以使石墨烯薄膜表面形成均匀的纳米级孔洞,从而在气体混合物分离、海水脱盐等应用中表现出优异的选择性<sup>[17]</sup>。此外,多孔石墨烯分离膜原子级的膜厚度与垂直的孔结构为分子传输提供了最短的路径,有望极大提高分离膜的渗透效率。其中,大面积、高质量石墨烯薄膜的制备是保证分离膜选择性的前提。化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法是目前最常用的制备高质量石墨烯薄膜的方法,即以含碳的气体(例如烃类)、液体(例如芳香族液体)或者固体(例如芳香族有机小分子或低聚物)为原料,在高温下在金属基底表面催化裂解、组装、聚集,进而获得高质量的石墨烯薄膜<sup>[18-20]</sup>。其中,金属铜基底具有低的溶碳量,由此导致的表面吸附催化过程更利于石墨烯的均匀生长,并且能容易地转移到其他衬底上,因此被广泛应用于制备高质量的大面积单层石墨烯薄膜。如图 1 所示,通常对石墨烯薄膜的造孔方法有等离子体刻蚀法<sup>[21]</sup>、离子轰击法<sup>[5, 22]</sup>、模板刻蚀法<sup>[23, 24]</sup>、电子束刻蚀法<sup>[25, 26]</sup>等。其中,电子束刻蚀法主要利用场发射透射电子显微镜产生的强电子束,在石墨烯薄膜上快速制备单个纳米孔<sup>[25, 26]</sup>,且得到的纳米孔直径精确可控,如图 1a 和 1b。如图 1c 和 1d 所示,利用等离子体刻蚀技术能够在石墨烯薄膜表面形成均匀

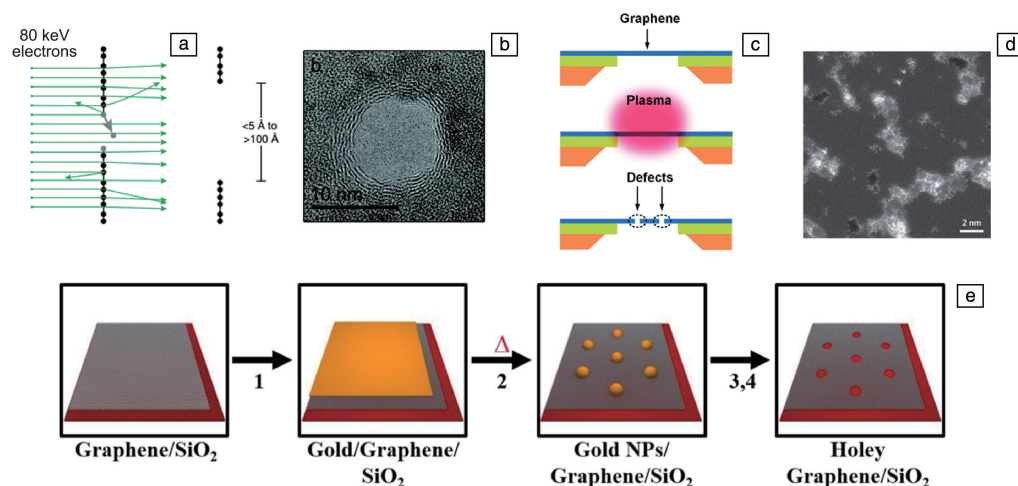


图 1 电子束刻蚀制备石墨烯纳米孔的示意图(a)及制备的石墨烯纳米孔的 TEM 照片(b)<sup>[25, 26]</sup>; 等离子体刻蚀缺陷制备石墨烯纳米孔的示意图(c)及制备的纳米孔石墨烯的球差校正 STEM 照片(d)<sup>[21, 27]</sup>; 以金纳米颗粒作为模板,辅助刻蚀制备石墨烯纳米孔阵列的流程图(e)<sup>[29]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of the fabrication process of graphene nanopore by using electron beams (a) and TEM image of a fabricated nanopore in a graphene membrane (b)<sup>[25, 26]</sup>; Schematic diagram of the fabrication process of graphene nanopore by plasma sputtering defects (c) and aberration-corrected STEM image of the fabricated nanopores (d)<sup>[21, 27]</sup>; Schematic diagram of the fabrication process of graphene nanopore array by gold nanoparticle template-assisted etching method (e)<sup>[29]</sup>

分布的缺陷纳米孔<sup>[21, 27]</sup>, 造孔过程中会由于反应气氛的不同而导致孔边缘化学官能团的差异, 孔径尺寸可以通过调节刻蚀处理的时间来控制。离子轰击技术以聚焦离子束( $\text{He}^+$ 、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Ga}^+$ )为能量源制备纳米孔<sup>[28]</sup>, 通过优化聚焦离子束的系统参数, 可以得到一系列孔径和锥度可控的纳米孔。采用模板刻蚀法制备纳米孔的方法克服了离子束刻蚀及电子束刻蚀对设备要求高的缺点, 具有成本低、可批量操作以及易实现阵列的特点。如图 1e, 可通过化学法在石墨烯薄膜表面锚固一层均匀的纳米粒子<sup>[29]</sup>, 液相刻蚀后即得到孔径分布均一的石墨烯纳米孔阵列。

例如, Karnik 等<sup>[5]</sup>通过离子辐照和氧化刻蚀技术制备了具有高密度、亚纳米尺寸孔洞的多孔石墨烯薄膜。研究发现, 随着氧化刻蚀时间的延长, 纳米孔尺寸逐渐增大, 最后稳定在 $(0.40 \pm 0.24)$  nm 范围内, 这样的纳米孔石墨烯薄膜能够允许盐离子的跨膜运输, 而对水溶液中相对尺寸更大的有机染料分子实现了有效的截留。Mahurin 等<sup>[21]</sup>通过氧等离子体刻蚀技术在单层石墨烯表面引入纳米孔并研究了其脱盐特性。结果表明, 多孔石墨烯的孔径尺寸与缺陷密度可以通过拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的强度比( $I_D/I_G$ )反映出来, 刻蚀时间越长,  $I_D/I_G$  越高, 孔径尺寸与密度越大。在压力驱动下, 实验所制备的多孔石墨烯薄膜表现出近 100% 的脱盐率和较高的水通量, 有希望应用于海水脱盐过程。Duan 等<sup>[23]</sup>利用共聚

物模板光刻技术得到了由均一排列的纳米孔形成的二维连续纳米筛结构, 纳米筛的孔径可以通过改变共聚物的分子量和沉积厚度来调控。Zhou 等<sup>[30]</sup>通过金属纳米粒子催化氧化刻蚀法制备了孔径在 5 nm 左右的多孔石墨烯薄膜, 氧化刻蚀过程使多孔石墨烯薄膜带负电, 进而表现出优异的阳离子选择性。

## 2.2 纳米孔石墨烯薄膜的传质机制

为了探索纳米孔石墨烯薄膜潜在的分选性能, 研究人员通过经典分子动力学模拟研究了纳米孔尺寸、化学环境等因素对薄膜渗透性能与筛分效果的影响<sup>[31-34]</sup>。Wang 等用经典分子动力学模拟了纳米孔石墨烯膜海水脱盐过程<sup>[31]</sup>。如图 2d 所示, 研究发现, 水分子在纳米孔石墨烯膜中的传递过程主要遵循尺寸筛分机理<sup>[17]</sup>, 孔边缘官能团的种类及其与水分子的氢键作用的强弱也会影响水分子的传输速度。例如, 如图 2a~2c, 对于一定孔径尺寸的多孔石墨烯薄膜, 亲水性官能团(如含氧官能团)封端的结构由于与水分子存在较强的相互作用, 比憎水性官能团(如氢原子或氟原子)封端的多孔石墨烯薄膜表现出更高的水流通量。同时, 水合离子在亲水性官能团封端的多孔石墨烯薄膜运输的过程中, 水合壳层与含氧官能团的氢键作用和去水合作用降低了离子的跨膜能垒, 从而使得水合离子跨膜运输能力提高和截留效果下降。因此, 上述模拟结果为纳米孔石墨烯分离膜的实验研究提供了有力的指导。

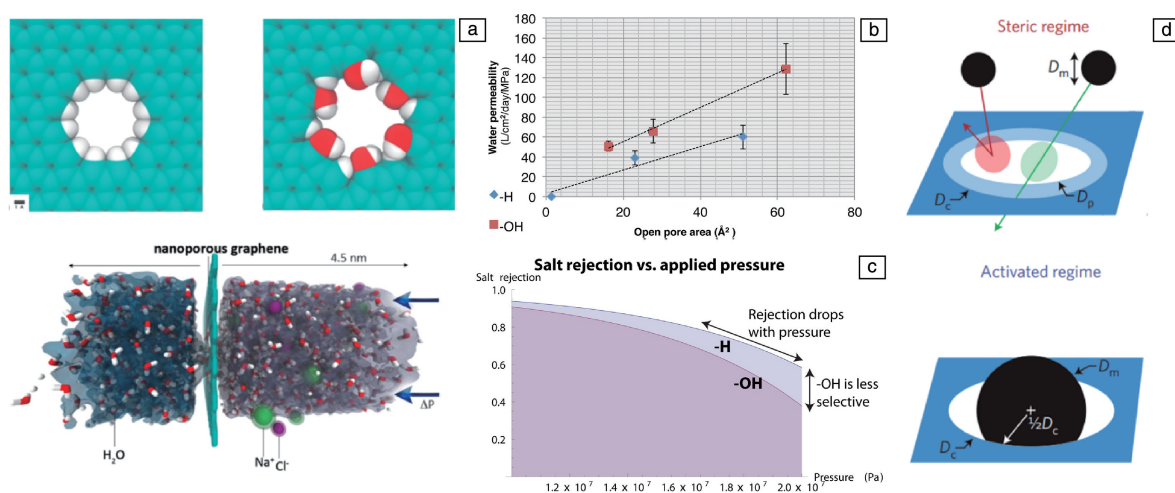


图2 经典分子动力学模拟纳米孔石墨烯的海水脱盐过程<sup>[31]</sup>: (a) —H 和—OH 封端的石墨烯纳米孔及其海水脱盐过程示意图, (b) 不同孔径纳米孔石墨烯的水通量模拟结果和(c)不同驱动压力下的盐截留率模拟结果; (d) 纳米孔石墨烯的传质模型及机理<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Classical molecular dynamics simulations on the desalination process<sup>[31]</sup>: (a) Schematic of hydrogenated and hydroxylated graphene nanopore and desalination process, (b) Water permeability as a function of pore size and (c) salt rejection as a function of applied pressure for the hydrogenated and hydroxylated nanopore graphene membranes; (d) Illustration of the transport model and mechanism of steric/activated mass transport of graphene nanopore<sup>[17]</sup>



总之,在液体环境中,分子和离子在纳米孔石墨烯孔道中的传输主要取决于不同溶质在环境中的空间位阻、化学亲和性及静电相互作用等。目前的研究主要集中于 CVD 法制备的石墨烯薄膜的人工造孔及其传质特性。然而,高质量均匀石墨烯薄膜的 CVD 制备与转移仍面临巨大的挑战,石墨烯薄膜的本征缺陷、晶界与层数不均都会影响造孔过程中孔径尺寸与密度的控制,从而降低多孔石墨烯薄膜的分离效率。同时,多孔石墨烯薄膜在力学性能方面的缺陷使得实验本身需要精细的操作以防止薄膜的破坏与渗漏。因此,多孔石墨烯薄膜目前仍难以实现污水处理、海水淡化等实际分离应用。

### 3 GO 基层状薄膜

#### 3.1 GO 基层状膜的制备

##### 3.1.1 真空辅助抽滤法

真空抽滤法是目前制备层状石墨烯薄膜最常用的方法。如图 3a 所示,在真空压力作用下,GO 片层均匀铺展在微孔滤膜表面,水分子由层间缝隙中压出,从而实现 GO 纳米片的层层组装<sup>[35]</sup>。真空抽滤法制备的薄膜具有高度取向的层状结构,含有大量含氧官能团的 GO 纳米片在垂直于片层的方向有序地相互堆叠,片层间的氢键作用力、 $\pi$ - $\pi$  相互作用赋予了薄膜优良的机械性能。真空抽滤法操作简单、底膜选择多样,通过调控 GO 分散液的浓度和体积,既可获得几纳米厚的透明薄膜,也可得到几十微米厚的自支撑膜。

##### 3.1.2 层层组装机法

层层自组装机(layer by layer assembly, LBL)法是在氢键、静电引力、共价键等作用下逐层沉积自组装机得到多层膜的过程。GO 表面丰富的官能团及其良好的水分散性,是 LBL 法构筑 GO 复合膜的前提。通常,可以在聚合物基底上通过相反电荷的分子相互吸附来制备纳米级厚度的 GO 薄膜。由于 GO 表面带有负电荷,因此它可以同阳离子小分子或聚合物分子通过层层沉积得到薄膜。例如, Tsukruk 等<sup>[36]</sup>研究发现,通过 LBL 技术可以将 GO 纳米片与聚合物大分子(poly(allylamine hydrochloride), PAH)层层自组装机得到高度有序的层状复合膜(图 3b),含有 8%(体积分数)GO 的复合膜表现出优异的韧性和弹性模量。

##### 3.1.3 旋涂/喷涂法

旋涂、喷涂和简单涂覆法均是通过溶剂自然蒸发—浓缩—干燥的方式来制备 GO 薄膜的过程。旋涂法主要通过调整转速,使溶液均匀分散在基底上,再经过干燥得到薄膜<sup>[37]</sup>。喷涂法是将待喷涂液通过喷枪和氮气雾化,均匀地喷洒在处于加热状态的基底上,使雾化的小

液滴在基底上快速蒸干来制备薄膜<sup>[10]</sup>。旋涂法和喷涂法所需设备简单、条件可控,膜面积和厚度在一定程度上可调,也是目前常用的制备 GO 薄膜的方法。

##### 3.1.4 连续离心浇筑法

连续离心浇筑法是将 GO 分散液浇筑或喷涂到高速旋转的转筒内壁,利用转筒与分散液速度不同导致的剪切力实现 GO 纳米片的定向,利用离心力来实现致密化<sup>[38]</sup>。如图 3c~3f 所示,在制膜过程中,通常采用低温加热基底的方法来加速 GO 片层间水分的蒸发,进一步促进薄膜的定向和致密化。该方法效率高,易于放大,理论上可以制备任意厚度的薄膜,并且通过简单调控转速便可实现对定向性和层间距的调控。

#### 3.2 GO 基层状膜的渗透行为

2012 年, Nair 等<sup>[39]</sup>研究了微米级厚度 GO 薄膜的分子渗透行为,结果表明 GO 薄膜能够有效阻挡气体(包括氦气、氢气、氮气等)和有机溶剂蒸汽在膜中的扩散,但可以实现水分子的无阻碍渗透,如图 4a 和 4b。对 GO 薄膜传质特性的进一步研究发现<sup>[40]</sup>, GO 薄膜中存在的含氧官能团作为支架撑开了原本密闭的石墨结构(图 4c),使层间能够允许 1~2 层水分子自由通过,并且 GO 纳米片表面的石墨化区域相互连接形成的纳米毛细管网络与水分子间超低的摩擦作用有利于水分子在层间的输运,因此 GO 薄膜的层间距作为二维纳米孔道,能够实现对不同粒径水合离子的渗透与截留(图 4d)。亲水性的 GO 薄膜可以有效吸附水分子进入孔道,从而实现高效的渗透速率。Zhu 等<sup>[41, 42]</sup>系统研究了碱金属及碱土金属盐、重金属盐及有机染料等带电粒子在 GO 薄膜中的传质特性。研究发现,过渡金属阳离子的输运能力明显弱于碱金属,这是由于过渡金属阳离子与 GO 表面含氧官能团间强烈的配位相互作用,使得溶质扩散过程中金属阳离子在其表面发生吸附沉积造成的。水合离子与 GO 纳米片表面不同区域(例如  $sp^2$  杂化的石墨区域和含氧官能团区域)之间的多元静电或化学相互作用及其与离子水合/去水合作用之间的平衡造成了不同离子跨膜渗透的选择性,而染料分子由于 GO 毛细管网络的位阻限制能够被物理截留,实现分离。Peng 等<sup>[43]</sup>研究了不同酸碱条件、盐离子浓度下的 GO 膜的水渗透行为,发现随着溶液中盐浓度的增大或 pH 的降低,双电层的屏蔽作用促进了 GO 片层间纳米通道的皱缩,导致对水分子的传递速度下降。同时由于 GO 片层中的含氧官能团与水分子发生氢键作用,水分子在 GO 二维孔道中传输时会受到氢键阻力的影响,从而降低了水的渗透通量。而且,水分子与 GO 片层边缘的羧基会发生水合作用,带负电荷的羧基官能团会由于静电斥力而使 GO 片层间相互排斥从



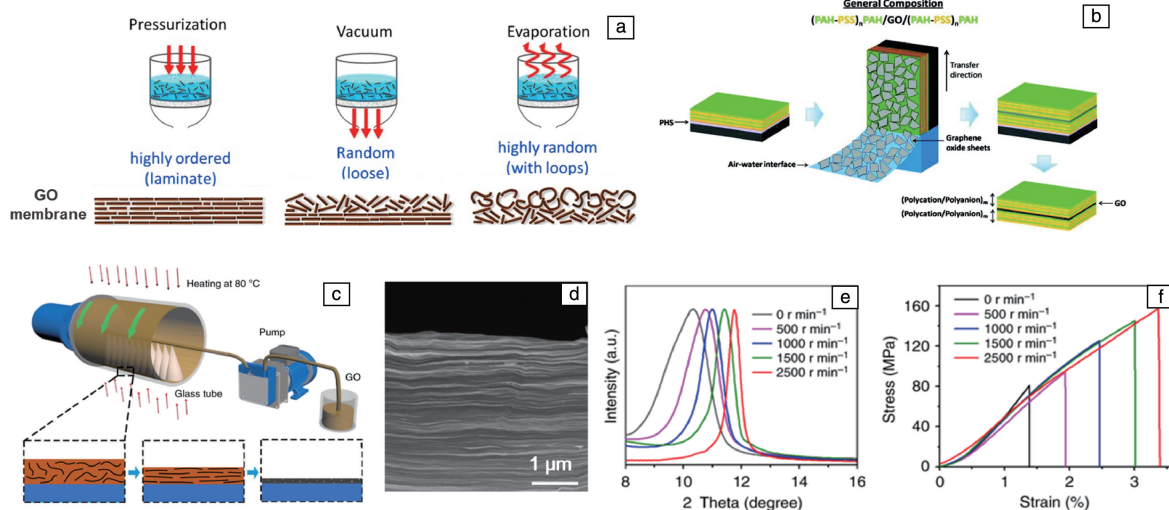


图3 压力辅助、减压抽滤和自然蒸发组装法制备 GO 层状膜的示意图 (a)<sup>[35]</sup>; 层层自组装法制备 GO 层状膜的示意图 (b)<sup>[36]</sup>; 离心浇筑法制备高定向、高致密的 GO 层状膜的示意图 (c) 及其截面 SEM 照片 (d), 不同转速下得到的薄膜的 XRD 图谱 (e) 与应力-应变曲线 (f)<sup>[38]</sup>

Fig. 3 Schematics of the fabrication processes of GO membranes by pressure-assisted self-assembly, vacuum-assisted self-assembly and evaporation-assisted self-assembly (a)<sup>[35]</sup>; Schematic of the fabrication process of GO membrane by layer-by-layer assembly (b)<sup>[36]</sup>; Schematic of the production process of highly aligned and compact GO film by continuous centrifugal casting (c) and its cross-sectional SEM image (d), XRD patterns (e) and stress-strain curves (f) of the GO films produced at different rotating rates<sup>[38]</sup>

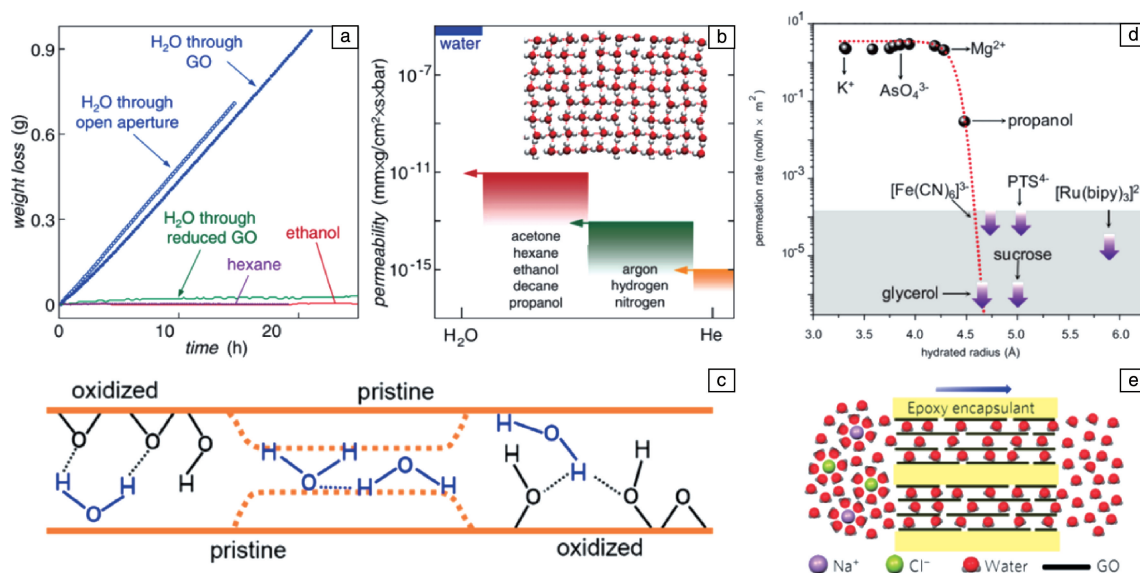


图4 GO 薄膜对水、不同有机溶剂蒸气和气体的渗透能力 (a, b)<sup>[39]</sup>; 水分子在 GO 片层中的结合方式与传递方式模型 (c)<sup>[39]</sup>; GO 薄膜对不同离子的筛分效果 (d)<sup>[40]</sup>; 环氧树脂封装的物理限域 GO 薄膜对 NaCl 的筛分作用示意图 (e)<sup>[45]</sup>

Fig. 4 Permeability of GO membrane to water and various small molecules (a, b)<sup>[39]</sup>; A model for the interactions and transport pathway of water molecules in GO capillaries (c)<sup>[39]</sup>; Ion sieving properties of GO membrane (d)<sup>[40]</sup>; Schematic illustrating the direction of ion/water permeating along the graphene planes of physically confined GO membranes by epoxy encapsulation (e)<sup>[45]</sup>

而增大层间距。研究发现,在相对湿度从0增大到100%时,GO薄膜的层间距由0.64增加到了0.98 nm,而长时间在水中浸泡会导致GO薄膜的孔道发生破坏,严重影响薄膜的稳定性<sup>[44]</sup>。Nair等<sup>[45]</sup>用环氧树脂树脂对不同湿

度环境下的GO薄膜进行封装,利用其物理限制作用实现了对薄膜片层间距的精确控制,如图4e。研究发现,0.64 nm孔道尺寸的GO薄膜可以有效阻隔碱金属离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>)、碱土金属离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)的透过,

而 0.98 nm 孔道尺寸的 GO 薄膜可以选择性透过碱金属离子而阻隔碱土金属离子的运输。以上对 GO 薄膜的基本物理化学性质的研究结果,为 GO 基分离膜材料在污水处理与再利用、海水淡化等领域的应用奠定了基础。而且,GO 膜不仅适用于混合溶液的纳滤分离过程,也有望用于水/有机溶剂体系的分离纯化,如渗透蒸发过程等。

### 3.3 GO 基复合膜的制备与应用

研究人员通过对 GO 片层进行适当的物理、化学修饰来改善其二维纳米通道的孔结构和膜表面化学状态,从而获得具有高水通量、优异截留选择性、良好结构和化学状态稳定性的 GO 基分离膜。目前,对层状 GO 基薄膜层间距和稳定性的调控方法主要有:弱还原法、小分子交联法、大分子插层法。

#### 3.3.1 弱还原法

将 GO 薄膜还原能够减少片层表面含氧官能团的含量,为抑制溶液中片层的解理从而提高薄膜的稳定性提供了可能。然而,当 GO 薄膜经过较为强烈的热处理或化学还原后,大部分含氧官能团被消除,片层间  $\pi$ - $\pi$  相互作用的增强会导致层间距减小至 0.36 nm,纳米孔道塌陷,水通道被破坏,使得石墨烯薄膜表现出不透水、不透气的阻隔特性<sup>[46]</sup>。适当的弱还原处理不仅能够增加 GO 纳米片中  $sp^2$  区域的数量进而提高薄膜的水通量,而且可有效提高薄膜在溶液中的结构稳定性。

Gao 等<sup>[47]</sup>通过碱回流法制备了弱还原的超薄石墨烯纳滤膜,在压力驱动下的水通量可达  $21.8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ,并表现出对有机染料分子完全截留的能力。Ren 等<sup>[48]</sup>采用水热还原法,通过调控 GO 分散液的水热处理温度或时间,实现了对 GO 还原度的控制。研究发现,弱还原保留了 GO 纳米片的良好分散性和亲水性,更为重要的是,弱还原不仅增加了 GO 纳米片中  $sp^2$  区域的数量,而且在大多数区域保持了与 GO 膜相当的层间距。弱还原的 GO 膜的水通量可达  $56.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ,分别是 GO 膜和高度还原的 GO 膜的 4 倍和  $10^4$  倍,并且其对多种染料分子的截留率均超过了 95%。此外,弱还原的 GO 膜在酸性和碱性环境中表现出比 GO 膜更好的结构稳定性和更优异的分选性能。Kim 等<sup>[49]</sup>通过氢氧化钾刻蚀造孔法制备了片层表面富含纳米孔洞的还原 GO 薄膜,水分子在造孔后的石墨烯片层间渗透时,传输路径缩短,因此水通量得到了显著提高。综上,通过对 GO 进行适当的弱还原或造孔,可以降低水分子的传输能垒并将更多的缺陷引入片层中间,从而提高分离膜的水通量。

#### 3.3.2 小分子交联法

为了抑制 GO 薄膜在溶液中的溶胀解理,通常采用功能化的方法使 GO 片层交联从而提高其结构稳定性。

实现 GO 片层交联的方法主要有共价交联法和非共价作用交联法(静电相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用等)。Mi 等<sup>[50]</sup>在聚多巴胺修饰的聚醚砜微孔滤膜上接枝均苯三甲酰氯(TMC),并与 GO 在层层自组装的作用下共价键联,使 GO 膜在水中的稳定性大大提高。Hung 等<sup>[51]</sup>利用不同链长的二氨基分子为交联单体,与 GO 的含氧官能团发生共价交联反应,从而控制了片层稳定性,使层间距稳定在 0.87~1.04 nm,如图 5a 所示,得到的 GO 交联膜经过乙醇-水混合物渗透蒸发实验测试,表现出优异的水渗透量和水/乙醇分离效果。Shi 等<sup>[52]</sup>利用 GO 纳米片与 TMPyP 卟啉分子间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用和静电吸引作用来稳定溶液中 GO 膜的层间结构并精确控制二维孔道的层间距。经有机溶剂甲醇体系的纳滤测试发现,GO/TMPyP 复合膜对负电荷的染料分子和维生素  $B_{12}$  分子表现出 92% 以上的截留效果。Huang 等<sup>[12]</sup>发现,减压抽滤过程中,阳极氧化铝滤膜基底会释放少量  $Al^{3+}$  进入 GO 膜层间,与 GO 膜层间的含氧官能团发生“多价金属阳离子-羧基螯合作用”,促进了 GO 膜的结构稳定性,提高了薄膜的力学性能。Ren 等<sup>[53]</sup>发现茶叶的提取物单宁酸(tannic acid, TA)和茶氨酸(theanine, TH)分子不仅可以对 GO 进行弱还原,而且可作为插层物提高 GO 薄膜的层间距并与 GO 片层发生交联,如图 5b 所示,进而显著提高了 GO 薄膜的水通量和稳定性,对不同分子尺寸和电荷种类的染料分子表现出优异的截留能力。Fang 等<sup>[54]</sup>发现  $K^+$  与 GO 片层会发生“水合阳离子- $\pi$  相互作用”, $K^+$  在层间的存在有助于抑制片层间羧酸根离子的静电排斥作用,从而稳定 GO 薄膜的层间距,如图 5c。研究表明,经过  $K^+$  溶液浸泡的 GO 薄膜能进一步阻止水合  $K^+$  自身和其他离子的渗透,同时还能维持水分子通过,表现出优异的离子筛分和海水淡化性能。

#### 3.3.3 大分子插层法

GO 纳米片较高的比表面积和丰富的官能团结构使其与客体分子(如高分子、纳米片等)具备良好的相容性,客体分子的加入能够有效降低 GO 膜的层间静电斥力并适当调控复合膜的层间结构<sup>[55]</sup>。Peng 等<sup>[56]</sup>利用 GO 片层与氢氧化铜纳米线(copper hydroxide nanostrands, CHNs)的静电吸引作用,通过机械抽滤法制备了氢氧化铜纳米线/GO 复合薄膜,再经过水合肼处理溶解纳米线并部分还原 GO,得到了具有纳米孔道的石墨烯(nanostrand-channelled GO, NSC-GO)薄膜(图 6a 和 6b),水通量高达  $695 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ,是原始 GO 分离膜的 10 倍以上。Chen 等<sup>[57]</sup>通过将多壁碳纳米管与还原 GO 分散液在真空辅助下抽滤成膜,得到了具有超高水通量的纳滤分离膜。多壁碳纳米管插层于还原 GO 层间,作为骨架支撑

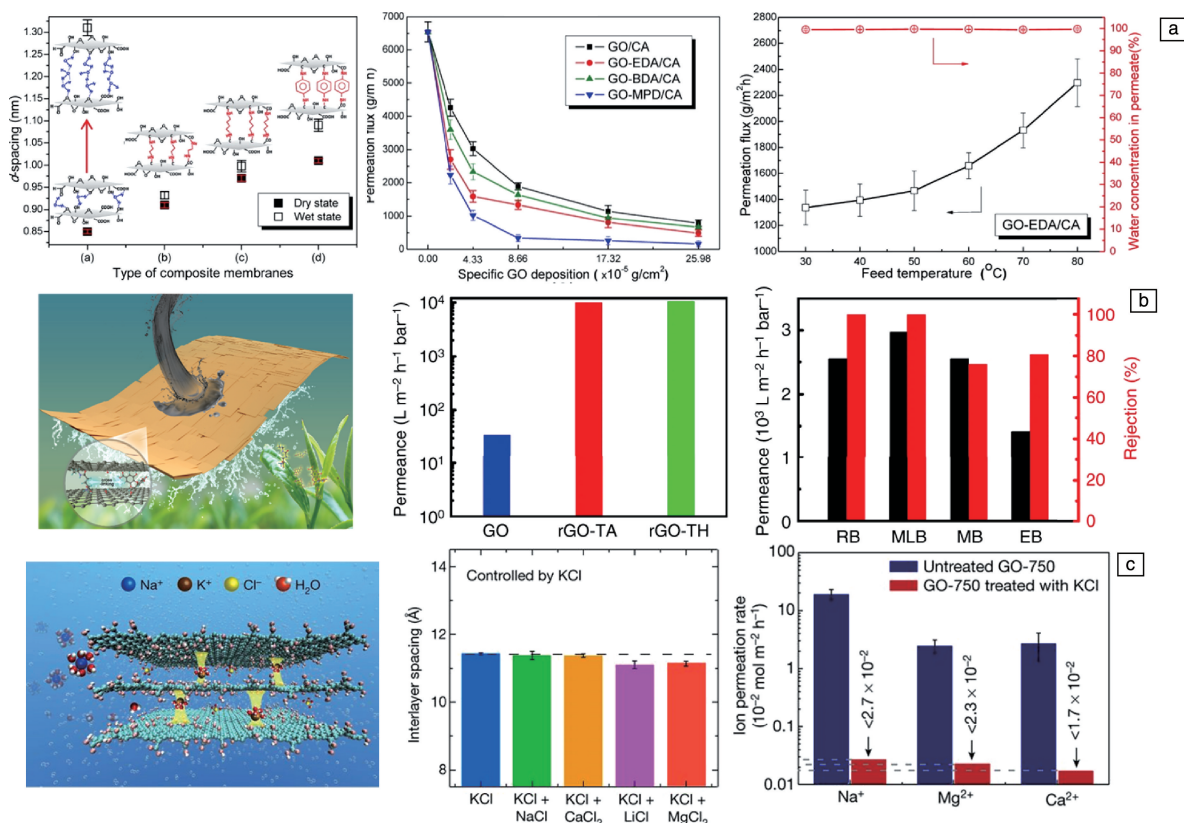


图5 4种不同GO复合膜的结构模型及其在干燥和润湿状态下的层间距(a, GO/CA; b, GO-EDA/CA; c, GO-BDA/CA; d, GO-PPD/CA), 不同单位面积GO沉积量和温度下复合膜的渗透蒸发效果(a)<sup>[51]</sup>。单宁酸(TA)、茶氨酸(TH)小分子交联的rGO复合膜用于水净化的示意图, 复合膜的水通量和rGO/TA膜对不同染料分子的截留效果(b)<sup>[53]</sup>。K<sup>+</sup>插层于GO膜层间, 稳定其层间距, 从而排斥其它离子通过而只允许水通过的示意图; 先在KCl溶液中浸泡、然后浸入到不同盐溶液中的GO膜的层间距; 未处理的和K<sup>+</sup>插层的GO膜对溶液中Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>金属阳离子的筛分效果(c)<sup>[54]</sup>

Fig. 5 Structural diagram of four types of GO composite membranes and their corresponding interlayer spacings in dry and wet states (a, GO/CA; b, GO-EDA/CA; c, GO-BDA/CA; d, GO-PPD/CA), and the effect of specific GO deposition and feed temperature on permeation (a)<sup>[51]</sup>. Schematic illustration of the use of rGO/tannic acid (TA) and rGO/theanine amino acid (TH) composite membranes for water cleaning, the water permeance of GO, rGO/TA and rGO/TH membranes, and the rejection towards various organic dyes of rGO/TA membranes (b)<sup>[53]</sup>. Schematic of how K<sup>+</sup> ions determine and fix the interlayer spacing of GO membranes such that other cations are rejected while pure water can penetrate; Interlayer spacing of GO membranes that were soaked in KCl solution, followed by immersion in various salt solutions; Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> permeation rates of untreated and KCl-treated GO membranes (c)<sup>[54]</sup>

石墨烯片层、避免 $\pi$ - $\pi$ 相互作用导致的堆叠, 形成的二维孔道为水分子低摩擦传输提供了空间, 从而实现了水通量的提升。Morinobu-Endo等<sup>[58]</sup>将少层石墨烯(few-layered graphene, FLG)/GO混合分散液通过喷涂法沉积在聚乙烯醇修饰的微孔滤膜上, 复合膜由于片层间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用而在溶液中具有较好的稳定性, 并在抗氯测试前后均表现出高水通量和优异的氯化钠截留性能(图6c~6e)。同时, 如图6f所示, 对于带不同电荷的染料罗丹明B(Rhodamine B, 正电)和酸性兰9(Acid Blue 9, 负电)的混合溶液, 复合膜能够有效地截留溶液中带负电的酸性兰9染料而滤出带正电的罗丹明B溶液, 从而表现出截留选择性。Zhu等<sup>[59]</sup>利用溶液中带负

电的GO纳米片与带正电的层状双金属氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)纳米片的静电自组装制备了分子尺度的GO/LDH超晶格复合膜, GO和LDH纳米片在薄膜中形成了均匀异质插层排列的复合结构。将复合薄膜浸入水中完全湿润后, 其层间距与干燥状态相比基本不变, 保证了复合膜的结构稳定性。研究发现, GO/LDH超晶格复合膜由于纳米通道的皱缩和疏水特征, 表现出对不同价态的金属阳离子的有效分离。Yu等<sup>[60]</sup>设计制备了哌嗪聚合物刷插层的石墨烯基层状膜, 具有CO<sub>2</sub>亲和性的聚合物刷不仅调控了复合膜的层间距, 而且实现了CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性筛分。

以上研究表明, 可以通过还原或造孔、小分子交联、



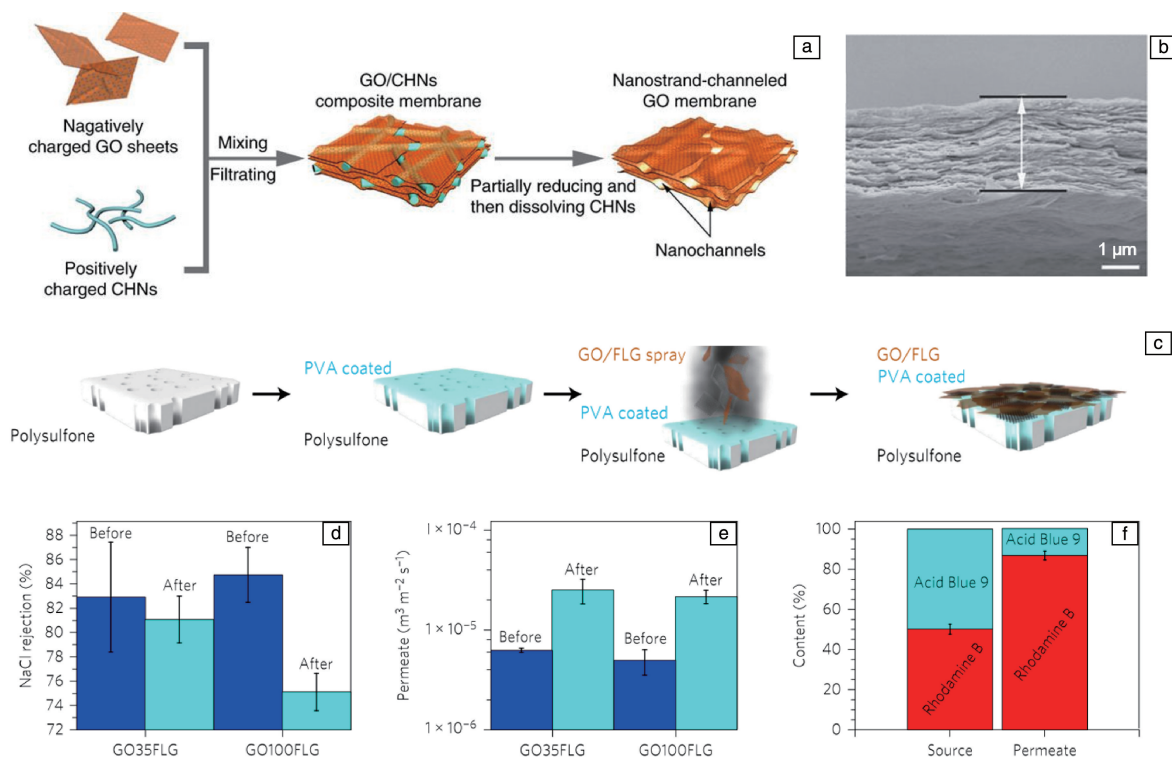


图6 纳米通道GO薄膜的制备过程示意图(a)与截面SEM照片(b)<sup>[56]</sup>; GO/少层石墨烯(FLG)复合膜的制备过程示意图(c), 不同厚度的GO/FLG复合膜在抗氯测试前后的脱盐效果(d)和水通量(e)对比图; (f)复合膜对带正电(罗丹明B)和带负电(酸性兰9)染料分子的选择性截留<sup>[58]</sup>

Fig. 6 Illustration of the fabrication process (a) and cross-sectional SEM image (b) of nanostrand-channeled GO membrane<sup>[56]</sup>; Fabrication process of GO/few-layer graphene composite membranes (c), salt rejection performance (d) and permeation (e) before and after static exposure to NaOCl, and selective rejection of a mixture of cationic dye (Rhodamine B) and anionic dye (Acid Blue 9) (f)<sup>[58]</sup>

大分子插层、功能材料复合等多种方式来调控GO基分离膜纳米通道的结构, 进而优化其分离性能。

## 4 结 语

石墨烯基薄膜材料由于独特的孔结构和可修饰的特点, 对溶液中的分子、离子表现出优异的选择性, 在诸如膜分离、污水处理与再利用、海水淡化等领域展现出良好的应用潜力。对于原子级厚度的多孔石墨烯薄膜, 完善薄膜的制备、转移和造孔工艺是目前亟待解决的重要问题。分离膜的孔径均匀性和力学性能是保证其分离效果的前提。GO基层状分离膜主要基于二维孔道的尺寸筛分原理来实现溶液中溶剂的渗透与溶质粒子的截留, 薄膜的微观结构影响了材料宏观的亲水性和微观的孔道结构, 进而影响水分子在通道中的传输行为与路径。因此, 可以利用GO易于修饰的特点, 通过对GO基膜材料进行适当的还原、造孔、修饰或复合, 来提高其结构稳定性和分离效果。

石墨烯基分离膜经过7年多的发展, 目前其可能应用的领域已经不仅限于传统的超滤、纳滤和气体分离,

在有机溶剂纳滤分离、渗透蒸发的油水分离、质子传输、同位素分离和膜反应器等领域也表现出良好的应用前景。在现有研究基础上, 发展薄膜的规模化、精确控制制备技术, 解决其大面积和均一性问题, 进一步提高分离性能, 实现其在污水处理与再利用、海水淡化等领域的实际应用是未来该领域的研究重点。此外, 利用石墨烯、氧化石墨烯及其衍生物独特的结构和性能特点, 探索新的分离膜应用将是该领域的研究热点。

## 参考文献 References

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. *Nature Materials*[J], 2007, 6(3): 183–191.
- [2] NOVOSELOV K S, FAL'KO V I, COLOMBO L, *et al.* *Nature*[J], 2012, 490(7419): 192–200.
- [3] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, *et al.* *Nano Letters*[J], 2008, 8(8): 2458–2462.
- [4] KOENIG S P, WANG L D, PELLEGRINO J, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2012, 7(11): 728–732.
- [5] O'HERN S C, BOUTILIER M S, IDROBO J C, *et al.* *Nano Letters*[J], 2014, 14(3): 1234–1241.

- [6] HUMMERS W S. Journal of the American Chemical Society[J], 1958, 80(80): 1339.
- [7] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2010, 39(1): 228–240.
- [8] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, *et al.* Nature[J], 2007, 448(7152): 457–460.
- [9] CHEN C, YANG Q H, YANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2009, 21(29): 3007–3011.
- [10] KOBAYASHI T, YOKOYAMA I, LIU D, *et al.* Transplant Proceedings[J], 2001, 33(7/8): 3855–3856.
- [11] CRUZ-SILVA R, MORELOS-GOMEZ A, KIM H I, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(6): 5959–5967.
- [12] YEH C N, RAIDONGIA K, SHAO J, *et al.* Nature Chemistry[J], 2014, 7(2): 166–170.
- [13] LIU G, JIN W, XU N. Chemical Society Reviews[J], 2015, 44(15): 5016–5030.
- [14] SUN P, WANG K, ZHU H. Advanced Materials[J], 2016, 28(12): 2287–2310.
- [15] SUN M, LI J H. Nano Today[J], 2018, 20: 121–137.
- [16] YOUSEFI N, LU X, ELIMELECH M, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2019, 14(2): 107–119.
- [17] WANG L, BOUTILIER M S H, KIDAMBI P R, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2017, 12(6): 509–522.
- [18] YAN Z, LIN J, PENG Z, *et al.* ACS Nano[J], 2012, 6(10): 9110–9117.
- [19] LI X, COLOMBO L, RUOFF R S. Advanced Materials[J], 2016, 28(29): 6247–6252.
- [20] LI X, CAI W, COLOMBO L, *et al.* Nano Letters[J], 2009, 9(12): 4268–4272.
- [21] SURWADE S P, SMIRNOV S N, VLASSIOUK I V, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2015, 10(5): 459–464.
- [22] O'HERN S C, JANG D, BOSE S, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(5): 3254–3260.
- [23] BAI J, ZHONG X, JIANG S, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2010, 5(3): 190–194.
- [24] LIU J Y, CAI H B, YU X X, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(29): 15741–15746.
- [25] MERCHANT C A, HEALY K, WANUNU M, *et al.* Nano Letters[J], 2010, 10(8): 2915–2921.
- [26] RUSSO C J, GOLOVCHENKO J A. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2012, 109(16): 5953–5957.
- [27] QI H, LI Z, TAO Y, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10(11): 5350–5357.
- [28] DENG Y, HUANG Q, ZHAO Y, *et al.* Nanotechnology[J], 2017, 28(4): 045302.
- [29] GETHERS M L, THOMAS J C, JIANG S, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(11): 10909–10915.
- [30] WAN J, HUANG L, WU J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(22): 1800382.
- [31] COHEN-TANUGI D, GROSSMAN J C. Nano Letters[J], 2012, 12(7): 3602–3608.
- [32] GAI J G, GONG X L. Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(2): 425–429.
- [33] AZAMAT J. Journal of Physical Chemistry C[J], 2016, 120(41): 23883–23891.
- [34] SINT K, WANG B, KRAL P. Journal of the American Chemical Society[J], 2008, 130(49): 16448–16449.
- [35] TSOU C H, AN Q F, LO S C, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2015, 477: 93–100.
- [36] KULKARNI D D, CHOI I, SINGAMANENI S, *et al.* ACS Nano[J], 2010, 4(8): 4667–4676.
- [37] ZHAO X, ZHANG P, CHEN Y, *et al.* Nanoscale[J], 2015, 7(12): 5080–5093.
- [38] ZHONG J, SUN W, WEI Q, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 3484.
- [39] NAIR R R, WU H A, JAYARAM P N, *et al.* Science[J], 2012, 335(6067): 442–444.
- [40] JOSHI R K, CARBONE P, WANG F C, *et al.* Science[J], 2014, 343(6172): 752–754.
- [41] SUN P, ZHU M, WANG K, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(1): 428–437.
- [42] SUN P, ZHENG F, ZHU M, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(1): 850–859.
- [43] HUANG H, MAO Y, YING Y, *et al.* Chem Commun (Camb)[J], 2013, 49(53): 5963–5965.
- [44] ZHENG S, TU Q, URBAN J J, *et al.* ACS Nano[J], 2017, 11(6): 6440–6450.
- [45] ABRAHAM J, VASU K S, WILLIAMS C D, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2017, 12(6): 546.
- [46] SU Y, KRAVETS V G, WONG S L, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5: 4843.
- [47] HAN Y, XU Z, GAO C. Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(29): 3693–3700.
- [48] ZHANG Q, QIAN X T, THEBO K H, *et al.* Science Bulletin[J], 2018, 63(12): 788–794.
- [49] KIM D W, CHOI J, KIM D, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(45): 17773–17781.
- [50] HU M, MI B. Environmental Science and Technology[J], 2013, 47(8): 3715–3723.
- [51] HUNG W S, TSOU C H, DE GUZMAN M, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2014, 26(9): 2983–2990.
- [52] GAO T T, HUANG L, LI C, *et al.* Carbon[J], 2017, 124: 263–270.
- [53] THEBO K H, QIAN X, ZHANG Q, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 1486.
- [54] CHEN L, SHI G, SHEN J, *et al.* Nature[J], 2017, 550(7676): 380–383.
- [55] LIU J C, YU L J, YUE G C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(12): 1808501.
- [56] HUANG H, SONG Z, WEI N, *et al.* Nature Communications[J], 2013, 4: 2979.
- [57] GOH K, JIANG W C, KARAHAN H E, *et al.* Advanced Functional

- Materials[J], 2015, 25(47): 7348–7359.
- [58] MORELOS-GOMEZ A, CRUZ-SILVA R, MURAMATSU H, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2017, 12(11): 1083–1088.
- [59] SUN P Z, MA R Z, MA W, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2016, 8: 259.
- [60] ZHOU F, TIEN H N, XU W L, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8(1): 2107.
- (本文为成会明院士约请任文才研究员为本刊“2018 年创刊十周年纪念”撰写的文章, 编辑 惠 琼)



**任文才:**男, 1973 年生, 中国科学院金属研究所研究员, 国家杰出青年科学基金获得者。主要从事石墨烯等二维材料的制备及其在光电、储能、复合材料等领域的应用研究。在 *Nature Materials* 等期刊发表 SCI 论文 130 余篇, 被 SCI 引用近 22 000 次; 获授权发明专利 40 余项(含 4 项国际专利), 2 项已

实施。曾获国家自然科学二等奖、何梁何利基金科学与技术创新奖、辽宁省自然科学一等奖、中国青年科技奖、中国科学院青年科学家奖等奖项, 并入选了科技部创新人才推进计划中青年科技创新领军人才和国家“万人计划”科技创新领军人才。