

氧化石墨烯基薄膜的制备及其分离性能的研究

李唐红, 罗惠林, 向贵仁, 蒋竺芯, 邓智一, 唐博*, 许文来*

成都理工大学, 生态环境学院, 四川 成都
Email: *tangbo18@cdut.edu.cn, *xuwenlai2012@cdut.cn

收稿日期: 2021年6月14日; 录用日期: 2021年6月30日; 发布日期: 2021年7月7日

摘要

通过真空抽滤的方法成功制备了氧化石墨烯/多壁碳纳米管复合薄膜, 采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪等多种手段对氧化石墨烯基薄膜进行了表征, 并研究了氧化石墨烯和多壁碳纳米管的最佳质量比, 及其对有机溶剂中染料分离性能。结果表明: 多壁碳纳米管的负载量为氧化石墨烯的15 ω%时获得的复合薄膜的过滤性能最佳, 其水分子渗透速率为2 L/m²hbar, 并对以罗丹明B为代表的分子染料表现出98%的优异截留性能。同时该膜对不同有机溶剂中的染料分子均表现出95%以上优异的截留性能, 并实现了对有机溶剂的回收。

关键词

氧化石墨烯, 多壁碳纳米管, 分离性能, 染料

Preparation of Graphene Oxide-Based Membrane and Investigation on Its Separation Performance

Tanghong Li, Huilin Luo, Guiren Xiang, Zhuxin Jiang, Zhiyi Deng, Bo Tang*, Wenlai Xu*

College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan
Email: *tangbo18@cdut.edu.cn, *xuwenlai2012@cdut.cn

Received: Jun. 14th, 2021; accepted: Jun. 30th, 2021; published: Jul. 7th, 2021

Abstract

The graphene oxide/multi-walled carbon nanotube membrane was successfully prepared by va-

*通讯作者。

文章引用: 李唐红, 罗惠林, 向贵仁, 蒋竺芯, 邓智一, 唐博, 许文来. 氧化石墨烯基薄膜的制备及其分离性能的研究[J]. 材料科学, 2021, 11(7): 810-816. DOI: 10.12677/ms.2021.117093

cuum filtration. The membrane was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The optimal mass ratio of graphene oxide to multi-walled carbon nanotube and the separation performance of the membrane for dyes in organic solvents were also studied. The result shows that when the loading of multi-walled carbon nanotubes is at 15 $\omega\%$, the membrane's separation performance is the best. Its water flux is 2 L/m²hbar. And it also shows 98% rejection rate for rhodamine B as the representative of the molecular dyes. At the same time, the membrane has an excellent retention performance of more than 95% for dye molecules in different organic solutions, and realizes the recovery of organic solvents.

Keywords

Graphene Oxide, Multi-Walled Carbon Nanotube, Separation Performance, Dye

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

膜基过滤技术由于其生产成本低、对环境友好,相比蒸发、蒸馏等传统技术而言更节能,占地面积更小,所以在选择性分离方面扮演着至关重要的角色[1]。近来有研究表明,拥有纳米孔道的二维层流膜具有优异的分子筛分和快速的溶剂渗透性能,这取决于薄膜的结构完整性以及厚度等[2]。氧化石墨烯(GO)作为一种典型的二维层流膜,具有单原子厚度、纳米传输通道、优异的层压结构以及机械性能等诸多优点[3],从而引起了研究者的广泛关注,使其在海水净化、污水处理、有机溶剂纳滤等领域内都具有不错的应用前景[4][5][6]。

同作为 sp^2 杂化碳纳米材料的多壁碳纳米管(MWCNTs)具有与氧化石墨烯相似的结构,都是由碳网络结构组成,但又存在着差别。多壁碳纳米管可以看作是石墨烯纳米片经过卷曲所得的具有管状结构的物质,属于一维材料[7]。将多壁碳纳米管与氧化石墨烯进行复合,一方面可以支撑氧化石墨烯的层压结构,防止其在压力的冲击下遭到破损,另一方面可以为溶剂的传输提供有效的纳米通道,增加溶剂的渗透速率,在分离过程中显示出了巨大的潜力[8]。

本文采用 improved 方法制备氧化石墨烯分散液[9],再与活化后的多壁碳纳米管分散液复合,在真空抽滤的方式下制备得到氧化石墨烯/多壁碳纳米管薄膜。利用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)多种手段对该膜的结构、性能进行表征。并探究氧化石墨烯与多壁碳纳米管的最佳质量比以及该复合薄膜对有机溶剂中染料的分选性能。同时实现了染料的截留和有机溶剂的回收,进一步为氧化石墨烯基薄膜用作有机溶剂纳滤膜的研究奠定一定理论基础。

2. 实验材料及方法

2.1. 实验原料

实验材料包括鳞片石墨、多壁碳纳米管(分析纯,阿拉丁),高锰酸钾(分析纯,成都市科隆化学品有限公司)。实验试剂包括浓硫酸、浓磷酸、过氧化氢(质量分数 30%)、浓盐酸、浓硝酸、无水乙醇等均来自成都市科隆化学品有限公司(纯度均为分析纯)。实验所用有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等均来

自成都市科隆化学品有限公司(纯度均为分析纯)。实验所用染料为甲基橙(MO)、罗丹明 B (RhB)、酸性品红(AF)、亚甲基蓝(MB)、刚果红(CR)等均来自成都市科隆化学品有限公司(纯度均为分析纯)。

2.2. 样品制备

氧化石墨烯分散液的制备：将浓硫酸、浓磷酸依次缓慢加入到鳞片石墨和高锰酸钾的混合物中，在 60℃ 的恒温水浴中反应 10 h 得到初步氧化的氧化石墨烯溶液。然后对其冰浴降温，待其冷却至室温后，缓慢滴加质量分数为 30% 的过氧化氢溶液进行二次氧化，此时反应物溶液颜色由紫红色变为亮黄色。最后将反应物进行离心，去除上清液，保留沉淀物。然后再用稀盐酸，乙醇，去离子水依次清洗沉淀物，得到氧化石墨烯溶液。为保证均一分散，将最终的氧化石墨烯溶液连续震荡 4 h。最终可得到浓度约为 7 mg/g 的氧化石墨烯分散液。

多壁碳纳米管分散液的制备：以多壁碳纳米管(管径：10~20 nm；长度：5~15 μm)为原料，向其中依次缓慢加入浓硝酸，浓硫酸，并在 75℃ 的恒温水浴中反应 8 h 得到初步活化的多壁碳纳米管溶液。然后对反应物溶液进行冰浴降温，待冷却至室温后，对反应物溶液离心，保留沉淀物。再用大量去离子水反复洗涤，离心，以此得到浓度约为 0.4 mg/g 的多壁碳纳米管分散液。

GO/MWCNTs 薄膜的制备：将 MWCNTs 分散液按照一定比例与 GO 分散液混合均匀，然后再真空过滤制备得到 MWCNTs 质量分数分别为 5、10、15、20、25 ω% 的 GO/MWCNTs 薄膜。最后将成型的 GO/MWCNTs 薄膜放置在室温下自然干燥，然后用于过滤实验。

2.3. 过滤实验

采用紫外 - 可见吸收光谱(UV-vis spectrophotometer)用于表征染料分子在过滤实验前后在进料液和渗透液中的浓度，从而用于染料截留率的计算，所用设备为 TU-1901, China 紫外 - 可见分光光度计。染料的截留率和溶剂的渗透率计算公式如下：

染料截留率由下式得出：

$$R = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (2-1)$$

其中， C 为渗透液中染料分子的浓度， C_0 为进料液中染料分子的浓度。

溶剂渗透速率由下式得出：

$$F = V / (A \times t \times \Delta P) \quad (2-2)$$

其中， V 为渗透水体积(L)， A 为过滤截面积(m²)， t 为渗透时间(h)， ΔP 为渗透压力(bar)。

2.4. 样品表征

采用扫描电子显微镜表征 GO/MWCNTs 薄膜的表面和截面微观形貌，所用设备为 JSM-7001F, JEOL，电压为 5 kv。采用 X 射线衍射来表征了 GO/MWCNTs 薄膜的二维层流结构，研究层状薄膜样品的层间距变化，所用设备为 Ultima IV, Rigaku, Cu 靶 Ka 辐射源。采用原子力显微镜来研究氧化石墨烯纳米片的横向尺寸、高度轮廓等信息，所用设备为 MFP-3D, Asylum Research, AC mode。

3. 结果与讨论

3.1. GO 与 MWCNTs 最佳质量比

我们首先以罗丹明 B(RhB)为染料分子代表对 GO 的添加量进行了评测。可以明确的是，GO 薄膜的厚度可以通过调节要抽滤的 GO 分散液的质量来确定，越厚的 GO 薄膜则会显示出对染料越高的截留率

以及对水分子越低的渗透率。因此,考虑到膜的均匀性和稳定性,我们确定 GO 分散液的最佳添加量为 4 mg。此时,该膜对 RhB 的截留率为 97%,对水的渗透率为 0.22 L/m²hbar,见表 1。

然后,在此基础上,通过负载不同体积的 MWCNTs,从而可以继续确定 GO 和 MWCNTs 的最佳质量比。由表 1 可知,不管 MWCNTs 的负载量为多少,GO/MWCNTs 薄膜均对 RhB 显示出优异的截留性能,截留率达到了 97%及以上。同时,在 MWCNTs 质量分数为 0~15 ω %范围内,GO/MWCNTs 薄膜对水分子的渗透速率随着 MWCNTs 的增加而逐渐增大。其中,尤其是当 MWCNTs 的负载量为 GO 的 15 ω %时,得到的复合薄膜的过滤性能最为优异,对 RhB 的截留率为 98%,对水分子的渗透速率为 2 L/m²hbar。此外,当 MWCNTs 负载量增加到 20~25 ω %时,GO/MWCNTs 薄膜对水分子的渗透速率反而下降,这是因为随着 MWCNTs 的过量插入,该膜的厚度显著增加,导致水分子的渗透路径变长所致。需要说明的是,在此条件下制备得到的过滤性能最优的 GO/MWCNTs 薄膜将用于接下来的实验。

Table 1. Optimal load of GO and MWCNTs

表 1. GO, MWCNTs 的最佳负载量

GO 添加量(mg)	RhB 截留率(%)	水渗透速率(L/m ² hbar)	MWCNTs 负载(ω %)	RhB 截留率(%)	水渗透速率(L/m ² hbar)
1.5	56.1	1.48	5	97.2	0.4
2.9	78	0.93	10	97.8	1.2
3.6	89.4	0.51	15	98	2
4	97	0.22	20	98.6	1.84
5.1	98.2	0.13	25	98.6	1.1

3.2. GO 纳米片 AFM 表征

我们对 GO 分散液进行了 AFM 表征,主要通过检测样品表面与微型力敏感组件之间的极弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构。如图 1 所示,GO 纳米片具有不规则的形状,氧化石墨烯基薄膜的二维层流结构便是由宽为 $0.75 \pm 0.15 \mu\text{m}$,厚度为 $5.1 \pm 2.1 \text{ nm}$ 的氧化石墨烯纳米片在压力驱动下组装形成的。

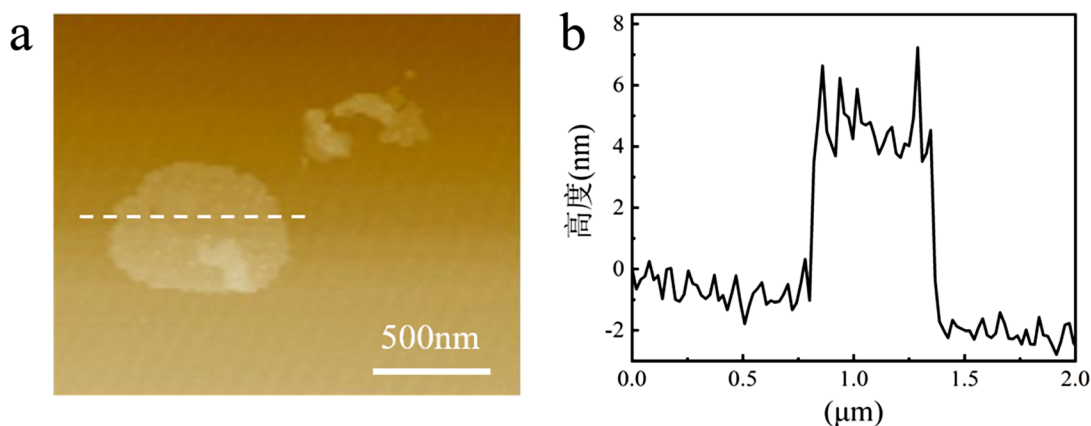


Figure 1. AFM image of GO nanosheets. (a) High-power AFM image of GO nanosheets; (b) Draw a height plot along the line marked by (a)

图 1. GO 纳米片的 AFM 图像。(a) GO 纳米片的高倍 AFM 图像; (b) 沿着(a)标记的线绘制高度图

3.3. GO/MWCNTs 薄膜 SEM 表征

图 2 显示出了 GO/MWCNTs 薄膜表面和横截面的显微形貌。可以看出 GO/MWCNTs 薄膜具有明显的层压结构，可以决定分子的筛分以及溶剂的渗透。同时，MWCNTs 均匀分散在了 GO 纳米片层的表面及层间，为溶剂的传输提供有效的纳米孔道，进一步增加溶剂的传输速率。因此，MWCNTs 的插入为 GO/MWCNTs 薄膜的过滤起到了至关重要的作用。

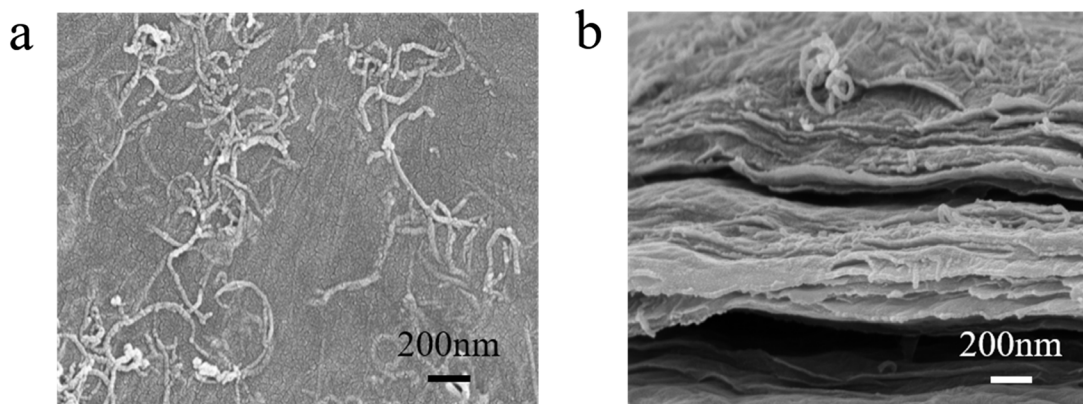


Figure 2. SEM image of GO nanosheets. (a) SEM image of GO/MWCNTs membrane surface; (b) SEM image of cross section of GO/MWCNTs membrane

图 2. GO 纳米片的 SEM 图像。(a) GO/MWCNTs 膜表面 SEM 图像；(b) GO/MWCNTs 膜的横截面 SEM 图像

3.4. GO/MWCNTs 薄膜 XRD 分析

图 3 是 GO/MWCNTs 薄膜的 XRD 谱图。经过分析可以知道，该薄膜的(002)峰的 2θ 为 9.14° (对应的层间距为 0.96 nm)，亚纳米级的层间距使其具有优异的筛分性能。同时，该膜 XRD 谱图的峰宽窄且唯一，说明 MWCNTs 的插入没有破坏该膜的层间结构，仍然保持了结构的完整性。

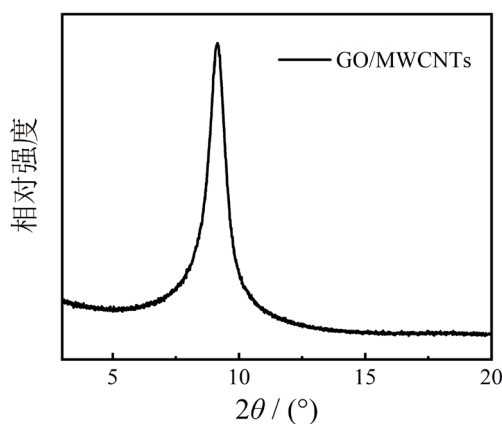


Figure 3. X-ray diffraction characterization of GO/MWCNTs membrane

图 3. GO/MWCNTs 薄膜的 X 射线衍射表征

3.5. 有机溶剂的选择

以甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等常用有机溶剂来配制均一分散的染料有机溶液，以此进行过滤实验。首先，我们测试了纯溶剂的渗透速率，结果如图 4 所示。以有机溶剂的黏度为变量来观察其渗透速

率, 数据显示甲醇、乙醇、水、异丙醇、正丁醇通过 GO/MWCNTs 薄膜的渗透速率分别为 17.09, 9.98, 5.9, 3.85, 2.5 L/m²hbar。所得结果与有机溶剂的黏度有一定的负相关关系, 溶剂黏度越大, 对应溶剂渗透速率越低, 与其他文献结论一致[10]。

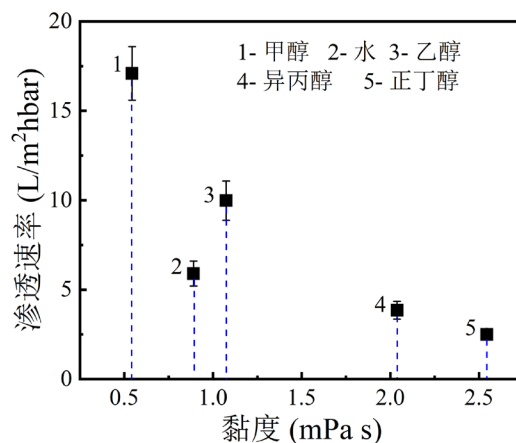
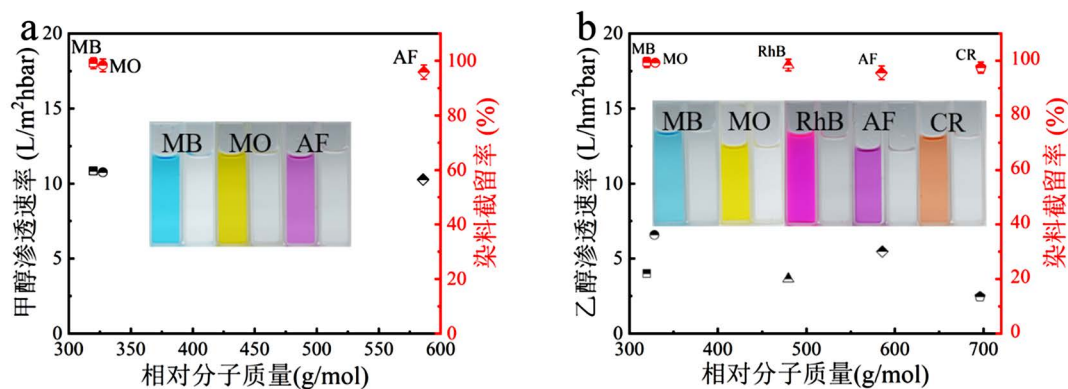


Figure 4. The relationship between the permeation rate of pure solvent through GO/MWCNTs membrane and its viscosity
图 4. 纯溶剂透过 GO/MWCNTs 薄膜的渗透速率与其黏度的关系

3.6. GO/MWCNTs 薄膜对有机溶剂中染料的分离

我们选择甲基橙(MO)、罗丹明 B (RhB)、酸性品红(AF)、亚甲基蓝(MB)、刚果红(CR)等染料分子进行过滤实验[11]。结果如图 5 所示, 该膜对有机溶剂中的染料具有优异的截留性能。以甲醇作溶剂溶解 MB, MO, AF 三种染料, 染料在甲醇溶剂中具有良好的分散性, GO/MWCNTs 薄膜对 MB, MO, AF 的截留率分别为 99.1%, 98.5%, 95.8%, 对应甲醇的渗透速率为 10.84, 10.74, 10.21 L/m²hbar, 从进料液和渗透液的颜色对比可以更加明显的知道该薄膜对于甲醇溶剂里的染料具有优异的截留性能。再将 MB, MO, RhB, AF, CR 等染料分子的乙醇溶液为进料液进行过滤实验, MB, MO, RhB, AF, CR 的截留率分别为 99.4%, 100%, 99.8%, 97.2%, 97.1%, 对应于乙醇的渗透率分别为 3.99, 6.66, 3.68, 5.50, 2.65 L/m²hbar。继续采用 GO/MWCNTs 薄膜对 MB, MO 的异丙醇溶液进行纳滤实验, MB, MO 的截留率分别为 97.5%, 97.6%, 对应异丙醇的渗透速率分别为 0.85, 1.49 L/m²hbar。最后以正丁醇作溶剂溶解 MB, MO 染料, 数据显示 MB, MO 的截留率分别为 96.3%, 96.9%, 而异丙醇渗透率则分别为 0.735, 0.76 L/m²hbar。因此, 此实验表明有机溶剂里的染料分子能够很好地被膜截留, 而有机溶剂则完全透过薄膜并实现回收, 该膜显示出优异的选择性分离性能。



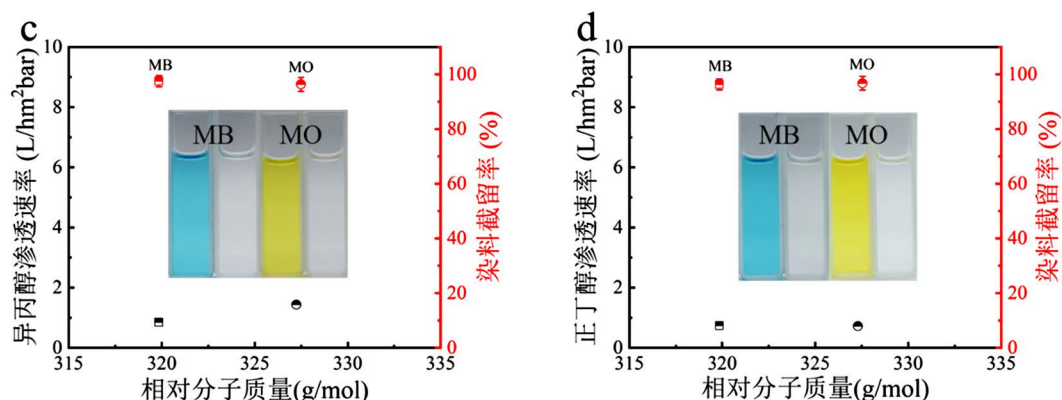


Figure 5. (a) Rejection of MB, MO and AF in methanol solvent by GO/MWCNTs membrane and permeation of methanol; (b) Rejection of MB, MO, RhB, AF, CR in ethanol solvent by GO/MWCNTs membrane and permeation of ethanol; (c) Rejection of MB, MO in isopropanol solvent by GO/MWCNTs membrane and permeation of isopropanol; (d) Rejection of MB, MO in n-butyl alcohol solvent by GO/MWCNTs membrane and permeation of n-butyl alcohol

图 5. (a) GO/MWCNTs 薄膜对甲醇溶剂里 MB, MO, AF 的截留以及甲醇的渗透; (b) GO/MWCNTs 薄膜对乙醇溶剂里 MB, MO, RhB, AF, CR 的截留以及乙醇的渗透; (c) GO/MWCNTs 薄膜对异丙醇溶剂里 MB, MO 的截留以及异丙醇的渗透; (d) GO/MWCNTs 薄膜对正丁醇溶剂里 MB, MO 的截留以及正丁醇的渗透

4. 结论

1) MWCNTs 的负载量为 GO 的 15 $\omega\%$ 时制备得到的复合薄膜的过滤性能最佳, 对 RhB 的截留率为 98%, 水分子的渗透速率为 2 L/m²hbar。

2) GO/MWCNTs 薄膜对纯溶剂的渗透速率与其黏度呈负相关, 黏度越大, 渗透速率越低。

3) GO/MWCNTs 薄膜对有机溶剂中的染料达到了 95% 及以上的截留率, 显示出优异的分选性能, 同时实现了有机溶剂的回收, 减少了其对环境的危害。

参考文献

- [1] Marchetti, P., Solomon, M.J., *et al.* (2014) Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chemical Reviews*, **114**, 10735-10806. <https://doi.org/10.1021/cr500006j>
- [2] 张晴. 氧化石墨烯基纳滤分离膜的性能调控研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [3] Kang, Y., Xia, Y., Wang, H., *et al.* (2019) 2D Lamellar Membranes for Selective Water and Ion Transport. *Advanced Functional Materials*, **29**, 1902014.1-1902014.17. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902014>
- [4] Joshi, R.K., Carbone, P., Wang, F.C., *et al.* (2014) Precise and Ultrafast Molecular Sieving through Graphene Oxide Membranes. *Science*, **343**, 752-754. <https://doi.org/10.1126/science.1245711>
- [5] Abraham, J., Vasu, K.S., Williams, C.D., *et al.* (2017) Tunable Sieving of Ions Using Graphene Oxide Membranes. *Nature Nanotechnology*, **12**, 546-550. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21>
- [6] Huang, L., *et al.* (2016) Reduced Graphene Oxide Membranes for Ultrafast Organic Solvent Nanofiltration. *Advanced Material*, **28**, 8669-8674. <https://doi.org/10.1002/adma.201601606>
- [7] 刘剑洪, 吴双泉, 何传新, 等. 碳纳米管和碳微纳米管的结构、性质及其应用[J]. 深圳大学学报(理工版), 2013, 30(1): 1-11.
- [8] Goh, K., Jiang, W., Karahan, H.E., *et al.* (2016) All-Carbon Nanoarchitectures as High-Performance Separation Membranes with Superior Stability. *Advanced Functional Materials*, **25**, 7348-7359. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502955>
- [9] Daniela, C., *et al.* (2010) Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **4**, 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- [10] Lokensgard, E. and Richardson, T. (2008) Industrial Plastics: Theory and Applications. *Cengage Learning*, **5**, 211-492.
- [11] Yang, Q., *et al.* (2017) Ultrathin Graphene-Based Membrane with Precise Molecular Sieving and Ultrafast Solvent Permeation. *Nature Materials*, **16**, 1198-1202. <https://doi.org/10.1038/nmat5025>