

氧化石墨烯膜材料的制备与应用进展

刘 菲^{1,2} 李秋瑾^{1,2*} 乔曦冉^{1,2} 孙月静^{1,2} 赵芷芪^{1,2} 张健飞^{1,2}

(1.天津工业大学纺织学部,天津 300387;

2.天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

摘 要 氧化石墨烯(GO)由于其独特的物理化学性质而在先进材料领域引起广泛关注。石墨烯作为一种机械强度高的蜂窝状的单分子层二维网络结构碳纳米材料,在分离膜领域表现出了优异的性能。基于石墨烯材料结构特点,对其膜材料的制备方法、传质机理及膜分离技术应用进行了概述,旨在为石墨烯膜材料的推广提供理论基础与实践经验。

关键词 氧化石墨烯,膜,制备,传递,分离

Preparation and application progress in graphene oxide membrane

Liu Fei^{1,2} Li Qiujin^{1,2} Qiao Xiran^{1,2} Sun Yuejing^{1,2} Zhao Zhiqi^{1,2} Zhang Jianfei^{1,2}

(1.School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;

2.Key Laboratory of Advanced Textile Composites of Ministry of Education,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Graphene oxide has attracted wide attention in the field of advanced materials because of its unique physical and chemical properties. As a kind of honeycomb monolayer of carbon nano materials with two-dimensional network structure and has high mechanical strength, graphene has excellent performance in the field of separation membrane. Based on the superior characteristics of graphene oxide, the preparation method and membrane separation of graphene oxide membranes were summarized in order to promote the application of graphene oxide materials.

Key words graphene oxide, membrane, preparation, transfer, separation

膜是指在一种流体相内或是在两种流体相之间有一层薄的凝聚相,它把流体相分隔为互不相通的两部分,并能使这两部分之间产生传质作用^[1]。膜一般可分为两种类型,聚合物膜^[2-3]和无机膜^[4-6]。聚合物膜具有高选择与快速渗透性,但其耐温度、耐溶剂和耐腐蚀性差。无机膜机械和结构强度优异,选择性高但渗透性差。因此,开发新型膜材料是膜应用领域的研究重点。微孔二氧化硅膜与沸石膜已取得了一些研究进展,但仍存在一些不足之处^[7-9]。

近年来,碳纳米管(CNT)膜引起了人们的广泛关注^[10-13]。由于将它们的内径制成原子大小有一定的困难,同时构造 CNT 膜的过程也有一定的复杂性,所以它们的应用受到限制。自石墨烯发现以来,被广泛开发用于各个领域,并在各个领域中展示出了优异的性能。石墨烯作为一种机械强度高的蜂窝

状的单分子层二维网络结构碳纳米材料,在分离膜领域表现出了优异的性能^[14]。有关石墨烯膜性能的研究已有报道^[15-17]。由于在晶格中碳原子的排列紧密,无孔的纯石墨烯膜是高度不可渗透的。此外, π 电子云排斥所有分子。在正常条件下使用纯石墨烯膜作为分子和离子筛仍然是一个挑战。氧化石墨烯(GO)具有和石墨烯相似的单分子层的二维网络结构。不同的是,在 GO 表面存在大量的极性含氧官能团如羟基、环氧基和羧基等,这些含氧官能团的存在增加了 GO 结构的复杂性,表现出良好的亲水性^[18],使其在膜分离领域更受青睐。

1 制备方法

常见 GO 膜的制备方法主要有真空过滤法、旋涂法、浸涂法、化学气相沉积、电泳法以及层层自组

基金项目:天津市应用基础与前沿技术研究计划(15JCYBJC18000);天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(14JCZDJC37200)

作者简介:刘菲(1994-),女,在读硕士研究生,主要研究方向为材料化学与功能材料。

联系人:李秋瑾,副教授,硕士生导师。

装法。

1.1 真空过滤法

真空过滤法是一种利用压差除去 GO 溶液中的溶剂,从而得到所需要的 GO 膜的方法^[19]。真空过滤法的优点是成膜较均匀,膜的厚度较易控制,原材料的利用率相对较高;缺点是制备的薄膜面积受设备尺寸的影响,且抽滤成膜所需要的时间较长。Eda 等^[20]利用真空过滤法制备了 GO 膜用于电子材料。Li 等^[21]采用真空过滤法制备超薄 GO 膜,与聚合物膜和无机膜相比,GO 膜具有优异的分性能。

1.2 旋涂法

旋涂法是一种常见的制膜方法,通过控制旋涂次数和旋涂时间来制备不同厚度的 GO 膜^[22]。旋涂法的优点是简单高效;缺点是所制备的膜均匀性不好,材料的利用率低。Wu 等^[23]采用旋涂法制备了 GO 膜,并对其电学性能进行测试。Becerril 等^[24]采用旋涂法,将 GO 溶液喷涂到预热的石英基底上,并对其表面进行了电阻和光学透明度的表征。Gilje 等^[25]将薄层的 GO 沉积在预热至 150℃ 的二氧化硅(SiO₂)基底上,改变 GO 分散体的浓度和旋涂时间精确控制沉积在基材上的薄片厚度。

1.3 浸涂法

浸涂法是将基底直接浸入到 GO 分散液中,一定时间后将其取出干燥^[26]。采用该方法可再通过化学还原或者热还原的方法制备出石墨烯膜。浸涂法较复杂,涂覆后 GO 片排列不太整齐。Vollmer 等^[27]采用浸涂法处理石英基底,制备了 GO 薄膜。

1.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法主要是控制 GO 的生长来制备 GO 膜。但缺点是成膜过程复杂、价格昂贵,且成膜温度过高。Lee 等^[28]采用化学气相沉积法合成单层石墨烯的导电膜。Kim 等^[29]采用化学气相沉积法制备了石墨烯透明电极。

1.5 电泳法

电泳法主要是借助电场的作用使石墨烯沉积到电极上,控制电泳的沉积电压和沉积时间,得到具有不同厚度的 GO 薄膜^[30]。电泳法的优点是操作简单,制得的膜表面平整;缺点是电极上沉积了较多石墨烯后会形成斥力场,对进一步沉积造成阻碍。黄河洲等^[31]通过电泳法在导电玻璃(FTO)铜箔上沉积了不同还原程度的还原 GO 薄膜,并对薄膜的化学结构和微观形貌进行了表征,研究了薄膜在可见光照射下的光电性能。

1.6 层层自组合法

层层自组合法是通过静电引力或氢键使氧化石墨烯片与其他物质交替地沉积在基质上形成纳米厚的膜层。相对于以上的方法,自组合法制备的 GO 膜均匀性较好,膜厚度较易控制。Yang 等^[32]采用层层自组合法制得 GO 薄膜。Chen 等^[33]通过液/气界面的自组装,得到了厚度均匀的 GO 薄膜。

2 GO 膜在传递分离领域中的应用

2.1 气体分离

2012 年,Nair 等^[34]采用 GO 制备的薄膜旋涂在直径为几厘米的铜(Cu)箔上,然后化学刻蚀铜箔中心产生直径为 1cm 的 GO 膜。进行气体渗透实验,结果发现氦气、氢气、氮气和氩气均不能渗透通过 GO 膜。接着又采用重量法进行液体的渗透实验,发现有机物的渗透通过量很少,而水能无阻碍的渗透。研究结果表明,GO 中的极性含氧基团的存在使得 GO 内部有一定的间隔,水存在的条件下 GO 间隔会膨胀,使得水无阻碍渗透。2013 年,Kim 等^[35]的研究结果表明,处于干燥状态的 GO 膜对小气体(如 He)不可渗透,但是水分子能够快速渗透通过 GO 膜。GO 膜的分子运输与 GO 薄膜的尺寸、厚度、层结构以及残留水含量等有关。此外施加足够的跨膜压力,则 GO 薄膜对小气体是可渗透的。研究结果表明气体的渗透与施加的跨膜压力有关。继而通过改变进料流的相对湿度评估 GO 膜的气体运输行为。通常气体渗透性随着进料中的湿度的增加而降低,表明孔隙中或层间的冷凝水分子阻碍了不可冷凝的小气体分子的运输。2013 年,Li 等^[21]采用真空过滤法制备了超薄 GO 膜。观察发现 H₂/CO₂ 和 H₂/N₂ 混合物通过 GO 上结构缺陷的分离选择性分别为 3400 和 900。他们采用不同的轻气体分子进行渗透测试,在 20℃ 条件下,通过 1.8nm 厚的 GO 膜,H₂(动力学直径为 0.289nm)渗透比 CO₂(动力学直径为 0.33nm)快 300 倍,它们动力学直径差异仅为 0.04nm,这表明在 GO 膜中渗透孔的平均尺寸在 0.289nm 和 0.33nm 之间变化。O₂ 和 N₂ 的渗透率与 CO₂ 类似。然而,CO 和 CH₄ 具有略高的渗透率,虽然这些分子略大于前述的分子,随着膜厚度从 1.8nm 增加到 180nm 条件下,H₂ 和 He 的渗透率呈下降态势。研究结果表明,气体分子的传输途径是选择性结构缺陷,而不是 GO 薄片之间的间隔。

2.2 离子和分子的过滤

Sun 等^[36]报道了通过 GO 膜的选择性离子渗透。研究发现钠盐能够快速渗透通过 GO 膜,而重金属盐渗透的较慢,铜盐和有机污染物被完全阻拦不能渗透通过,因为它们与 GO 膜间存在强相互作用,GO 膜选择性渗透主要是因为层状结构内形成的纳米毛细管以及金属离子与含氧官能团之间的不同化学相互作用。Huang 等^[37]研究了 GO 膜的过滤性能。通过调节压力、盐浓度和 pH 来改变层状 GO 膜的纳米通道的大小。在低 pH 和高盐浓度下,带负电荷的 GO 膜层之间的斥力显著降低并且缩小了它们之间的空隙,导致通量的减少。Hu 等^[38]采用 GO 膜进行液体分离。在分层的 GO 膜中,水分子通过 GO 膜之间的纳米通道渗透,并且主要是在疏水的未氧化表面而不是亲水氧化区域,未氧化的 GO 膜几乎无摩擦的表面促进了水的快速渗透。Joshi 等^[39]报道了尺寸小于 GO 膜纳米通道的离子可以在 GO 膜中渗透。在干燥状态下,通过真空过滤制得的 GO 膜紧密排列,GO 膜纳米片之间的空隙间隔为 0.3nm,只有在单层中排列的水蒸汽可以渗透通过 GO 膜。同时发现当将这种 GO 膜浸入离子溶液时,水合作用会使 GO 膜间隔增至 0.9nm。也就是说此时具有 0.45nm 或更小半径的离子或分子可以通过 GO 膜。

3 结论与展望

由于 GO 的优异性能,使得它在膜应用技术上成为一种重要的材料。科研人员报道的关于 GO 膜的相关性质以及 GO 膜在一些领域上的应用,证明了 GO 膜在未来发展上的潜力。与其他膜材料相比,GO 膜容易制备加工,具有均匀的孔径分布,可以通过改变 GO 膜的结构来控制 GO 膜层之间的孔尺寸或层间距,利用 GO 膜的这些特性可以应用在很多领域。但是对 GO 膜的传质机理仍存在一些分歧。此外,各种方法制备 GO 膜用于工业生产还有一定的距离。制得的 GO 膜的性质还有待提高。这些问题需要我们进一步探究。

参考文献

- [1] 张祥中.膜法水处理技术应用于生活污水深度处理[J].福建建筑,1994,41(3):39-42.
- [2] Laberty-Robert C, Valle K, Perira F, et al. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 961-1005.
- [3] 方东宇, 李伟, 陈欢林. 敏感性高分子功能膜的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2000, 19(4): 442-446.
- [4] Yang Z, Cheng J C, Yang C, et al. CFD-based optimization and design of multi-channel inorganic membrane tubes[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(10): 1375-1385.
- [5] Hwang S. Inorganic membranes and membrane reactors[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18(6): 775-787.
- [6] Jiang Z D, Wang J Q. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in an inorganic membrane reactor[J]. Separation Science and Technology, 1998, 9(33): 1379-1385.
- [7] 李永生, 王金渠. 沸石膜的合成、表征与应用[J]. 化学通报, 2001, 3(12): 755-761.
- [8] Wang B, Jackson E A, Hoff J W, et al. Fabrication of zeolite/polymer composite membranes in a roller assembly[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 223: 247-253.
- [9] Kida K, Maeta Y, Yogo K. Preparation and gas permeation properties on pure silica CHA-type zeolite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 522: 363-370.
- [10] Corry B. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(5): 1427-1434.
- [11] Holt J K, Wang Y M. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. Science, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [12] Hinds B J, Chopra N, Rantell T, et al. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes[J]. Science, 2004, 303(5654): 62-65.
- [13] Kalra A, Garde S, Hummer G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, 100(18): 10175-10180.
- [14] 王茜, 郭晓燕, 邵怀启, 等. 石墨烯及氧化石墨烯对分离膜改性的方法、效能和作用机理[J]. 化学进展, 2015, 27(10): 1470-1480.
- [15] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [16] Shan M, Xue Q, Jing N, et al. Influence of chemical functionalization on the CO₂/N₂ separation performance of porous graphene membranes[J]. Nanoscale, 2012, 4(17): 5477-5482.
- [17] Molina J, Bonastre J, Fernández J, et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole doped with graphene oxide and its electrochemical characterization as membrane material[J]. Synthetic Metals, 2016, 220: 300-310.
- [18] Guo X, Qu L, Zhu S, et al. Preparation of three-dimensional chitosan-graphene oxide aerogel for residue oil removal[J]. Water Environment Research, 2016, 88(8): 768-778.
- [19] 张婷婷, 张国亮, 李万斌. 氧化石墨烯膜的制备方法研究进展[J]. 浙江化工, 2016, 47(9): 47-50.
- [20] 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.

- [21] Li H, Song Z, Zhang X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. Science, 2013, 342(6154): 95-98.
- [22] 杜红斌. 氧化石墨烯复合膜的制备及其性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [23] Wu J B, Becerril H A, Bao Z N, et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(26): 43-48.
- [24] 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.
- [25] Gilje S, Han S, Wang M S, et al. A chemical route to graphene for device applications[J]. Nano Letters, 2007, 7(11): 3394-3398.
- [26] 李太平. 石墨烯复合材料的制备及作为 DSSCs 对电极的应用研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2013.
- [27] Vollmer A, Feng X L, Wang X, et al. Electronic and structural properties of graphene-based transparent and conductive thin film electrodes[J]. Applied Physics A, 2009, 94(1): 1-4.
- [28] Lee B, Yu H, Jeong G. Controlled synthesis of monolayer graphene toward transparent flexible conductive film application [J]. Nanoscale Research Letters, 2010, 5(11): 1768-1773.
- [29] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457(5): 706-710.
- [30] 杨晓洁. 氧化石墨烯 LB 膜的制备与特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- [31] 黄河洲, 贺蕴秋, 李文有, 等. 电化学法制备的还原氧化石墨烯薄膜及其光电性能研究[J]. 发光学报, 2014, 35(2): 142-148.
- [32] Yang Y, Bolling L, Priolo M A, et al. Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films[J]. Advanced Materials, 2013, 25(4): 503-508.
- [33] Chen C, Yang Q, Yang Y, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane[J]. Advanced Materials, 2009, 21(29): 3007-3011.
- [34] Nair R R, Wu H A, Jaireram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. Science, 2012, 442(335): 442-444.
- [35] 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.
- [36] Sun P, Zhu M, Wang K, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 428-437.
- [37] Huang H, Mao Y, Ying Y, et al. Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes[J]. Chemical Communications, 2013, 49(53): 5963-5965.
- [38] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [39] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. Science, 2014, 343(6172): 752-754.

收稿日期: 2017-06-12

修稿日期: 2018-07-05

长春应化所利用多种单分子技术揭示葡萄糖转运体在细胞膜的分布形态和动态转运机制

葡萄糖分子是维持细胞代谢和生命活动的重要能量来源。葡萄糖转运体 1 (GLUT1) 广泛存在于人体细胞表面, 对于维持正常生理功能极为重要, 其表达和功能异常与很多疾病相关。然而, GLUT1 在细胞膜上的详细定位与分布信息, 以及定位分布信息与它们的生理功能之间的联系还未完全解析, 尤其是单个葡萄糖分子跨膜转运的动态过程, 葡萄糖与葡萄糖转运体之间的动态相互作用关系仍未阐明。随着对细胞膜结构与功能认识的不断发展, 许多研究发现膜蛋白在细胞膜上呈现聚集状态的分布特征。蛋白质层-脂质-蛋白岛细胞膜结构模型强调, 在细胞膜的外质侧形成了一个密集蛋白质层, 并在细胞质一侧形成了分散的蛋白质微区域。超分辨率荧光显微成像技术突破了光学衍射极限, 为解决 GLUT1 的分布特点和组织机制提供了一种特别合适的研究手段。

近日, 中国科学院长春应用化学研究所王宏达研究员课题组与中国科学院昆明植物研究所熊文勇研究员课题组合作, 利用直接随机光学重建超分辨显微镜对 GLUT1

的分布和组装进行了研究。研究发现 GLUT1 转运体在 HeLa 细胞膜上形成了平均直径约为 250 纳米的聚集体。GLUT1 和脂质筏之间有共定位分布的空间联系。

同时还发现不仅脂质筏区域的环境可以稳定 GLUT1 在细胞膜上的分布, 而且肌动蛋白细胞骨架和 N-糖基化在 GLUT1 聚集体的形成中起着重要的作用。该成果发表在美国国家科学院院刊(PNAS)。

为了研究单个葡萄糖分子跨膜转运的动态过程, 王宏达研究员课题组与中国科学院大连化学物理研究所的李国辉研究员课题组合作, 应用基于原子力显微镜 (AFM) 的力示踪技术直接检测了一个葡萄糖分子跨越细胞的力为 37 ± 9 皮牛, 与之对应的时间为 20ms。此外, 实验结果与通过分子动力学模拟计算获得的数据相一致, 说明两个盐桥 (K38/E299 和 K300/E426) 在 GLUT1 介导的葡萄糖分子的跨膜转运过程中发挥了关键作用。本研究首次在单分子水平上对单个葡萄糖分子的跨膜过程进行了观察和解析。

(新型)