

基于还原氧化石墨烯的疏水亲油膜的制备 及其在油水分离中的应用

张昊东² 陈靖雯³ 张灵聪² 陈 京^{1*}

(1.天津科技大学理学院化学系,天津 300457;2.天津科技大学化工与材料学院,天津 300457;
3.天津科技大学生物工程学院,天津 300457)

摘 要 通过一种简易的方法制备了基于还原氧化石墨烯的油水分离膜:首先使用简单的浸泡方法将氧化石墨烯覆盖到滤纸上,然后在 180℃ 下加热 2h,对氧化石墨烯的热处理使滤纸由亲水表面转化成疏水表面,并用 X 射线光电子能谱和接触角测量仪对其进行了表征。分别针对分离膜的孔径、处理温度及分离性能进行了系统研究。结果表明,制备的油水分离滤纸具有很好的稳定性和重复使用性,对不同种类的油与水的混合物的分离效率大于 96%。同时,在多次重复测量及长期常温保存后仍然保持较高的通量。这种简易方法制备的油水分离材料在环境保护方面具有广阔的应用前景。

关键词 油水分离,滤膜,疏水,超亲油,稳定性

Hydrophobic and superoleophilic membrane based on RGO for effective separation of oil/water mixture

Zhang Haodong² Chen Jingwen³ Zhang Lingcong² Chen Jing¹

(1.Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457; 2.College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457; 3.College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457)

Abstract A simple approach was used for the preparation of oil/water separation material based on the reduced graphene oxide. We firstly coated filter paper with graphene oxide (GO) by simple soaking method, and performed thermal annealing at 180℃ for 2 hours to form stable hydrophobic reduced graphene oxide (RGO) coating. The separation materials were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and water contact angles. The as-prepared separation filter paper had excellent stability and reusability, the separation selectivity was above 96% for a variety of mixtures of oil and water. Meanwhile, the paper showed stable and robust hydrophobic properties including the stability of repeat measurements and long-term storage. It was expected that this materials can find more practical applications, especially in the oil/water separation.

Key words water/oil separation, filter paper, hydrophobicity, superoleophilicity, stability

近年来,海洋漏油事件频发,原油对海面覆盖范围大,对海洋环境造成了严重破坏。同时,人类日常生活中含油类物质的随意排放也会导致环境污染,给人类生存环境带来极大危害^[1]。如何快速、有效地从水中分离油类等有机物污染已经成为当前研究的重点。但传统工业油水分离方法存在分离效率低、耗能大、制备复杂等问题,因此研究一种新型的

油水分离材料势在必行。

荷叶的表面上具有的多级结构赋予了其良好的超疏水性。据此,许多课题组成功合成了超疏水超亲油的分离膜^[2-4],超疏水超亲油材料因独特的疏水特性被广泛应用在油水分离中。

国内最早将超疏水超亲油材料应用于油水分离的是江雷课题组^[5],他们在 2004 年成功制备了具有

基金项目:国家自然科学基金(21404081);北京分子科学国家实验室开放课题基金(20140419)

作者简介:张昊东(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为油水分离材料。

联系人:陈京(1984-),男,副教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为油水分离材料合成及应用。

超疏水超亲油性质的聚四氟乙烯(PTFE)复合网膜,经过简单喷涂和干燥获得微纳米复合结构的 PTFE 复合网。但因材料成本较高,不适合大范围使用,所以科研人员又研究出了一些低成本的材料。如 Shi 等^[6]制备了疏水亲油性的超薄单壁碳纳米管(SWCNT)网状膜,分离效率高达 99.95%,在 0.1MPa 的压力驱动下其通量高达 100000L/(m²·h)。但因制备工艺复杂,成功率太低,不能大量投入生产^[7-11]。因此,利用简单的技术大量制备价格低廉的超疏水材料,具有重大意义。

目前氧化石墨烯(GO)因特殊的物理和化学物性被广泛应用于各个领域。它可在实验室通过 Hummer 方法^[12]制备得到。氧化石墨烯经过加热还原,可以得到还原氧化石墨烯。

纤维素是天然的可再生的资源,来源广,所以选用纤维素滤膜为基材,可大大降低成本;且纤维素滤膜机械性能好,水通量稳定,清洗成本低,抗污染性高^[13]。本研究采用纤维素滤膜为基材,以氧化石墨烯修饰膜表面,加热实现膜表面从亲水向超疏水转化,从而构建超疏水亲油层,制得改性纤维素膜。通过对改性纤维素膜进行结构表征和性能测试发现,该滤膜表面符合超疏水亲油结构特征,能极大地提高油水分离效率,且成本低廉,具有广阔的市场前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纤维素滤膜(2.5μm、8μm、12μm、25μm),英国沃特曼公司;氧化石墨烯(D050987, $M_w = 2532.04$),萨恩化学技术(上海)有限公司;四氯化碳(分析纯,99.5%),天津东天正精细化学试剂厂;试验用水均为蒸馏水。

烘箱(DZF-6000 型),上海新苗医疗器械制造有限公司;溶剂过滤器(500mL),天津津腾实验设备有限公司;接触角测量仪(DSA100 型),德国克吕士公司;X 射线光电子能谱测量仪(XPS, ESCALab220i-XL 型),美国赛默飞公司。

1.2 试样制备

1.2.1 氧化石墨烯溶液的制备

将 0.1g 氧化石墨烯加入到玛瑙研钵中研碎,然后将其加入到盛有 50mL 蒸馏水的三角瓶中搅拌 24h,使氧化石墨烯均匀分散到蒸馏水中。

1.2.2 改性纤维素膜的制备

实验采用浸没沉淀法制取改性纤维素滤膜。先

将制得的氧化石墨烯溶液倒入一次性培养皿中,放入纤维素滤膜,使其浸没,放置恒温环境下 2h;取出滤膜,在室温下晾干;最后,将该滤膜分别放在 140℃、160℃、180℃、200℃ 温度下真空还原 2h,得到改性纤维素膜。

1.2.3 油水混合物制备

油水混合物的制备过程以四氯化碳和水的混合物(体积比 1:1)为代表来介绍。称取少量染色剂溶于 50mL 蒸馏水中,磁力搅拌 30min;待染色剂分散均匀,再加入 50mL 四氯化碳,充分摇匀;然后将该油水混合物转移至 100mL 容量瓶中储存备用。

1.3 性能测试

1.3.1 膜表面接触角测试

改性纤维素膜的表面接触角通过接触角测量仪测量,测试条件为室温,在每个样品的 5 个不同位置进行测量,结果取其平均值。

1.3.2 膜的 XPS 电子能谱测试

使用 X 射线光电子能谱测量仪对制得的改性纤维素膜进行元素分析。

1.3.3 膜通量的测定

将制得的改性纤维素膜样品($d = 5\text{cm}$)作为过滤膜放置于过滤器中。

在常压下,过滤以水和四氯化碳为代表的油水混合物,测定一定时间内的通量。计算公式如式(1)所示。

$$T = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

式中, T 为通量大小, L/(m²·h); V 为油水混合物中油的体积, L; A 为有效截面积, m²; t 为混合物中油组分完全通过滤膜的时间, h。

2 结果与讨论

2.1 改性纤维素膜用于油水分离实验

图 1 为油水分离机理示意图。纤维素滤膜表面富含大量羟基和醚键,而氧化石墨烯含有大量的极性基团,纤维素滤膜和氧化石墨烯之间可以通过氢键紧密结合,使得氧化石墨烯修饰的纤维素滤膜表面呈现超亲水的性质,水滴可以在表面铺展。氧化石墨烯可通过加热法得到还原氧化石墨烯^[14-15],石墨烯因亲水基团的减少和疏水碳氢基团的增加而具有了疏水的特性。研究人员利用这一特性将其用于油水分离,当氧化石墨烯通过浸泡法附着于纤维素滤膜表面并通过加热法还原后,从而赋予了纤维素

滤膜疏水的特性。纤维素滤膜本身具有多孔的结构,并因表面覆盖了还原氧化石墨烯而具有粗糙的结构,加强了本身的疏水性。

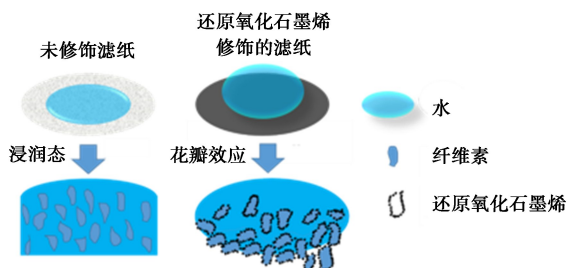


图1 油水分离机理示意图

玫瑰花瓣的微纳米结构的尺度比荷叶大,水滴可以进入其结构内部,且产生较大的粘附力,水滴倾斜或者倒置的表面上仍然能够粘附在表面上,这种现象被称为花瓣效应^[16]。在制备的油水分离材料中,水滴可以进入微米尺度的沟槽内部,但因材料表面具有疏水性而不能浸润表面,因此油滴可以通过该分离膜。

2.2 改性纤维素膜的结构测试与表征

2.2.1 接触角测试

温度不同,氧化石墨烯还原程度不同,滤膜表面对水的接触角也不同。图2为孔径 $25\mu\text{m}$ 的改性纤维素膜表面接触角与温度的关系图,内插图为对应的不同温度处理下改性纤维素膜的外观形貌。由图可见,随着还原温度的升高,氧化石墨烯的颜色逐渐加深,还原程度逐渐增大,膜表面接触角增大;当处理温度为 200°C 时,其表面接触角达到 120.5° 。在此过程中,随着温度的升高,氧化石墨烯还原程度逐渐增大,原来亲水性的氧化石墨烯逐渐被还原成还原氧化石墨烯,从而具有了疏水亲油性。改性纤维素膜在 140°C 时,氧化石墨烯的还原程度不高,其接触角为 101.2° ,在表面浸润性实验中,油滴可以铺展在其表面,同时水在表面有部分扩散渗透。在 200°C 时,氧化石墨烯还原程度最高,亲水性消失,在表面浸润性实验中,油滴完全铺展在改性纤维素膜

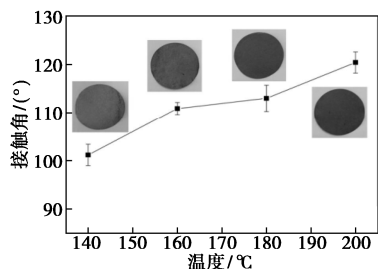


图2 接触角与不同处理温度的关系图

表面,而水滴无法在其表面扩散渗透。但在 200°C 下,改性纤维素膜基本结构被破坏,失去了实用价值,所以选择 180°C 作为处理滤膜的温度。

2.2.2 XPS能谱测试

图3为样品的XPS能谱图。由图3(a)可看出,在未处理纤维素滤膜中C-O元素比例为1.32;当样品表面覆盖氧化石墨烯后,碳原子数目急剧增加,C-O元素比例达到2.23;被还原后含氧基团减少,C-O元素比例升高至4.91。由高分辨率C1s的能谱分析中,可看出未处理纤维素滤膜[图3(b)]中C-C元素比例较小,峰值较低;表面引入氧化石墨烯后的改性纤维素膜[图3(c)]的C-C元素比例急剧增大,峰值急剧增高,但滤膜表面仍有很多羟基和醚键,C-O元素比例基本不变。从图3(d)高分辨率C1s的能谱分析中,可以看出改性纤维素膜被还原之后含氧基团减少,C-O元素含量减少,峰值急剧下降,C-C元素含量基本不变,峰值稳定。由此说明氧化石墨烯成功修饰到了纤维素滤膜表面,稳定存在,并且氧化石墨烯微粒可以被还原。

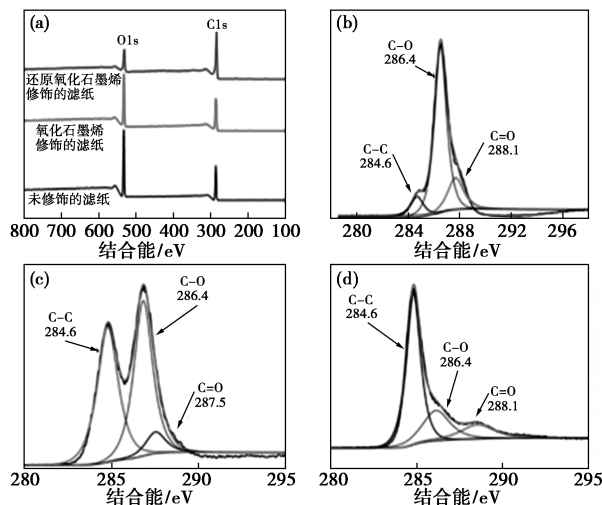


图3 样品的XPS能谱图

[(a)全谱图;(b)未处理纤维素滤膜;(c)氧化石墨烯处理后的改性纤维素膜;(d)还原后的改性纤维素膜的高分辨率C1s能谱]

2.3 改性条件对膜通量的影响

2.3.1 处理温度对膜通量的影响分析

实验中采用疏水亲油性的石墨烯微粒,氧化石墨烯在不同温度下还原程度不同,因此处理温度对膜的通量存在较大影响。实验中将制得的改性纤维素膜于不同温度下处理,固定时间2h,测得膜的通量如图4所示。

采用孔径大小为 $25\mu\text{m}$ 的滤膜进行处理,由图4可见,当处理温度为 140°C 时,滤膜通量为91.9

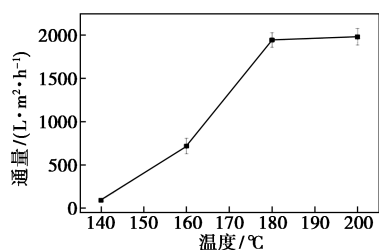


图4 温度与改性纤维素膜的膜通量关系曲线

L/(m²·h); 随温度的升高, 附着在滤膜表面的氧化石墨烯微粒还原程度更高, 其亲油性更好, 通量更高。当处理温度为 180℃ 时, 滤膜通量为 1943 L/(m²·h)。当处理温度为 200℃ 时, 滤膜通量达到 1978.9 L/(m²·h), 与 180℃ 时相比, 因温度太高导致纤维素脱水焦化, 脆性大大增加, 通量没有明显增加。因此, 本实验采用 180℃ 的处理温度。

2.3.2 纤维素滤膜孔径对膜通量的影响分析

滤膜自身孔径在很大程度上影响了膜的通量。当油水混合物通过滤膜进行分离时, 由于改性纤维素膜的疏水亲油的特性, 使得油能够很快通过滤膜, 而水则被滤膜阻隔。图 5 是在 180℃ 处理温度下, 不同孔径所得滤膜的通量曲线图。由图可见, 当膜的孔径为 2.5 μm 时, 通量为 90 L/(m²·h); 随着孔径增大, 膜的通量增大, 孔径为 25 μm 时, 膜的通量最高, 为 1943.1 L/(m²·h)。但当孔径继续增加时, 因孔径过大, 导致水滴通过滤膜。由此可见, 膜孔径在一定范围内对膜的通量有影响, 并随着膜的孔径增大膜通量也增大。其特征是在孔径小于 20 μm 的膜上, 通量随孔径增加而缓慢增加; 孔径大于 20 μm 后, 膜通量则随孔径增加而急剧增加。

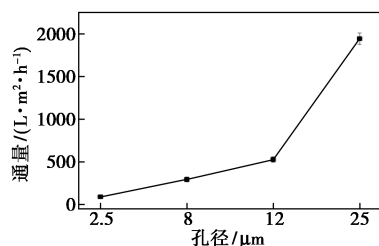


图5 孔径与膜通量的关系曲线

2.4 膜的油水分离性能测试

将改性纤维素膜作为过滤装置滤膜, 分别测试其针对不同种类油水混合物的分离效率, 如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 该改性纤维素膜对不同油的分离效率均在 96% 以上。相同条件下对汽油分离效率最高, 为 99.1%; 对石油的效率最低, 为 96.2%。

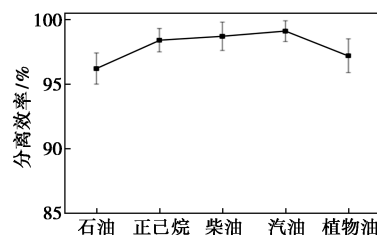


图6 改性纤维素膜对不同种类油的分离效率曲线

2.5 膜的稳定性测试

本实验中滤膜的重复性测试表明膜的通量并未因测量次数的增加而大量减小。如图 7 所示, 膜通量从最大 1987.9 L/(m²·h) 衰减至 1921.6 L/(m²·h), 衰减率仅为 3.33%。这是由于多次循环测试过程中, 油滴粒子被吸附在膜孔内和膜表面, 使其膜孔内径减小, 导致通量略有下降。

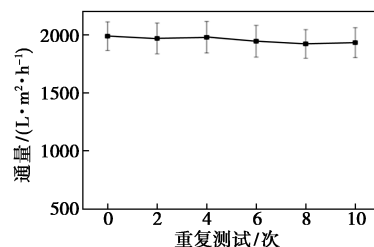


图7 重复测量中改性纤维素膜的通量变化曲线

对膜的过滤稳定性进行测定, 分别测量常温下密封保存 5d、10d、15d、20d、25d 和 30d 的滤膜通量, 变化趋势如图 8 所示。由图可见, 整个实验过程改性纤维素膜的通量稳定在 1900 L/(m²·h) 以上, 最大衰减率仅为 3.84%。这是因氧化石墨烯被还原后在常温下形态性质不会发生太大变化, 同时纤维素在常温下也保持稳定, 不易被氧化。

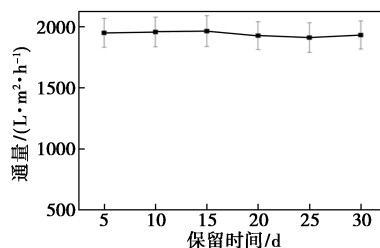


图8 改性纤维素膜的稳定性曲线

3 结论

采用浸没沉淀法制备了改性纤维素膜, 并利用 XPS 和接触角测量仪等对样品进行表征。同时, 研究了温度和纤维素滤膜孔径对改性纤维素膜通量的影响。实验发现, 在温度为 180℃, 孔径大小为 25 μm 时, 样品的通量达到最大值。在油水分离实

验中,经过 180℃ 处理的改性纤维素膜通量超过 1900 L/(m²·h);通过对多种不同油水混合物分离发现,制备的改性纤维素膜的分离效率均高于 96.2%;且其分离效果好、重复使用性能优良,循环 10 次效率高于 95%。实验还表明,改性纤维素膜分离稳定性高,长时间(30d)储存的滤膜分离通量依然稳定。这些优良性质使得改性纤维素膜在工业生产和环境保护方面显示出广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 温艳萍,吴传雯.大连新港漏油事故对海洋生态环境的影响研究[D].上海:上海海洋大学,2014.
- [2] Yang J, Tang Y, Xu J, et al. Durable superhydrophobic/superoleophilic epoxy/attapulgite nanocomposite coatings for oil/water separation[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 272: 285-290.
- [3] Chen Q, A de Leon, RC Advincula. Inorganic-organic thiol-ene coated mesh for oil/water separation[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(33): 18566-18573.
- [4] Tian D, Zhang X, Wang X, et al. Micro/nanoscale hierarchical structured ZnO mesh film for separation of water and oil[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(32): 14606-14610.
- [5] Feng L, Zhang Z, Mai Z, et al. A super-hydrophobic and superoleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(15): 2012-2014.
- [6] Shi Z, Zhang W, Zhang F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films[J]. Advanced Materials, 2013, 25(17): 2422-2427.
- [7] Zhu Y, Wang D, Jiang L, et al. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation[J]. NPG Asia Materials, 2014, 6(5): e101.
- [8] Liang W, Guo Z. Stable superhydrophobic and superoleophilic soft porous materials for oil/water separation[J]. Rsc Advances, 2013, 3(37): 16469.
- [9] Wang F, Lei S, Li C, et al. Superhydrophobic Cu mesh combined with a superoleophilic polyurethane sponge for oil spill adsorption and collection[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53(17): 7141-7148.
- [10] Li H, Zheng M, Ma L, et al. Two-dimensional ZnO nanoflakes coated mesh for the separation of water and oil[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(1): 25-29.
- [11] Wang C F, Tzeng F S, Chen H G, et al. Ultraviolet-durable superhydrophobic zinc oxide-coated mesh films for surface and underwater-oil capture and transportation[J]. Langmuir, 2012, 28(26): 10015-10019.
- [12] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [13] 詹华宝.高通量纤维素膜的制备及其油水分离性能的应用研究[D].杭州:浙江工商大学,2016.
- [14] Chen W, Yan L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure[J]. Nanoscale, 2010, 2(4): 559-563.
- [15] Kim S, Zhou X, Hu X, et al. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films[J]. Nature Materials, 2012, 11(6): 554-549.
- [16] Feng L, Zhang Z, Mai Z, et al. A super-hydrophobic and superoleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(15): 2012-2014.

收稿日期:2018-02-03

(上接第 222 页)

- [13] Chen M, Zeng Y, Zhao Y, et al. Monolithic three-dimensional graphene frameworks derived from inexpensive graphite paper as advanced anode for microbial fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(17): 6342-6349.
- [14] Erbay C, Yang G, de Figueiredo P, et al. Three-dimensional porous carbon nanotube sponges for high-performance anodes of microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015, 298(1): 177-183.
- [15] Chen S, He G, Hu X, et al. A three-dimensionally ordered macroporous carbon derived from a natural resource as anode for microbial bioelectrochemical systems[J]. Chem Sus Chem, 2012, 5(6): 1059-1063.
- [16] Shuiliang C, Qin L, Guanghua H, et al. Reticulated carbon foam derived from a sponge-like natural product as a high-performance anode in microbial fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 18609-18613.
- [17] Yuan Y, Zhou S G, Liu Y, et al. Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(24): 14525-14532.
- [18] 林家瑾,姚燕彤,陈嘉缘,等.基于木薯秸秆制备三维多孔碳及其在微生物燃料电池中的应用[J].化工进展,2017,36(10): 3815-3819.
- [19] 陈稳稳,刘中良,侯俊先,等.新型超级电容器材料修饰尿液微生物燃料电池阳极的研究[J].工程热物理学报,2018,39(8): 1818-1823.
- [20] 邓丰.微生物还原石墨烯原位修饰微生物燃料电池阳极及其生物膜特性研究[D].广州:华南理工大学,2018.
- [21] Yong Y C, Yu Y Y, Zhang X, et al. Highly active bidirectional electron transfer by a self-assembled electroactive reduced-graphene-oxide-hybridized biofilm[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(17): 4480-4483.

收稿日期:2018-12-13