石墨烯基分离膜可行吗?

孙成珍*, 白博峰

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: sun-cz@xjtu.edu.cn

Are graphene-based membranes practicable?

Chengzhen Sun* & Bofeng Bai

State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding author, E-mail: sun-cz@xjtu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0515

提高膜材料的分子渗透速率对于膜分离技术在气体分离和水净化等领域的高效应用至关重要。通常认为,膜的渗透率与其厚度成反比例关系。因此,石墨烯及其衍生物由于原子尺度的厚度成为了理想的分离膜材料。从石墨烯被发现开始,石墨烯基分离膜是否可行的问题就成为了人们关注和研究的热点。

目前,两种结构和机理完全不同的石墨烯基分离膜概念被提出:一是具有纳米级孔隙的多孔石墨烯,二是具有层状结构的氧化石墨烯。完整的石墨烯材料对分子和离子都具有不可渗透性^[1],但当产生纳米级的孔隙后,多孔石墨烯可以基于分子和离子的尺寸筛选效应实现气体分离和水净化(图1(a))。氧化石墨烯是具有很多含氧功能团的石墨烯层状材料,利用层间纳米通道和石墨烯上的固有缺陷等可以实现分子和离子的选择性渗透(图1(b))。理论上,多孔石墨烯和氧化石墨烯都可以作为气体分离和水净化的分离膜,但还需要很多努力才能让它们在实际工业过程中得到应用。由于渗透机理和膜厚度不同,多孔石墨烯的渗透率远远大于氧化石墨烯。然而,多孔石墨烯分离膜的制备过程比氧化石墨烯分离膜复杂。多孔石墨烯膜的制备涉及石墨烯的转移、纳米孔的产生等繁琐过程,并且还存在很多问题;而氧化石墨烯膜可以简单地通过真空抽滤、旋涂等方法实现。也就是说,多孔石墨烯分离膜的优点是高渗透率,而氧化石墨烯分离膜的优点是易于大面积制备。因此,人们一直追求一种既具有高渗透率又易于大面积制备的新型石墨烯基分离膜结构。

目前,已有很多实验测量研究证实了石墨烯基分离膜确实可以实现气体分离和水净化。2012年, Koenig等人^[2]通过紫外辐射氧化制备了微米级别面积的多孔石墨烯材料,并成功测试了其不同气体分子的选择性渗透特性。随

后,厘米级别面积的多孔石墨烯膜被成功制备,并被证明可用于气体分离和水净化^[3~5],大大促进了多孔石墨烯分离膜的发展。学者们甚至已经找到了能够精确控制纳米孔尺寸的办法^[6]。大面积的氧化石墨烯也同样被证实可实现高效的气体分离和水净化^[7~9]。尽管石墨烯基分离膜已经被证实实验室可行,但是在实际应用过程中还会遇到很多挑战,包括高机械强度和无缺陷大面积石墨烯基分离膜的制备、尺寸和化学组分精确控制的高密度纳米孔的产生以及一些常见的其他问题,比如支撑、阻塞、积垢和浓差极化等。

最近,武汉大学袁荃教授课题组和加州大学洛杉矶分校段钊锋教授课题组^[10]合作制备了基于多孔石墨烯和单壁碳纳米管的复合薄膜,并研究了其海水淡化性能(图2(a))。这种复合膜的制备涉及单壁碳纳米管网络向石墨烯表面的转移、介孔二氧化硅薄膜在石墨烯表面的生长、基于氧等离子体的纳米孔产生以及二氧化硅薄膜的移除等过程(图2(b))。通过电子显微镜观测,可以看出很明显的碳

图1 (网络版彩色)石墨烯基分离膜的原理。(a) 多孔石墨烯分离膜原理示意图;(b) 氧化石墨烯分离膜原理示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of graphene-based membranes. (a) Principle of nanoporous graphene membranes; (b) principle of graphene oxide membranes

图2 (网络版彩色)石墨烯基复合分离膜。(a) 基于复合膜的海水淡化原理示意图；(b) 复合膜的制备过程示意图；(c) 复合膜的实物图和扫描电子显微镜图^[10]

Figure 2 (Color online) Graphene-based hybrid membranes. (a) Schematic illustration of the hybrid membranes for water desalination; (b) fabrication process of the hybrid membranes; (c) photo and scanning electron microscopy images of the hybrid membranes^[10]

纳米管网状结构(图2(c)). 他们发现, 这种薄膜具有很高的水渗透通量和离子排斥率, 这是由石墨烯上引入的高密度选择性纳米孔导致的. 同时, 由于碳纳米管的支撑作用, 这种复合膜具有很好的结构完整性和机械强度.

通过分析很容易看出, 这种复合膜同时具备了多孔石墨烯膜和氧化石墨烯膜的优点: (1) 具有由石墨烯纳米孔带来的高渗透率; (2) 碳纳米管网络的连接作用使其容易大面积制备. 值得注意的是, 这种新型的复合膜也克服

了石墨烯基分离膜当前面临的挑战——制备同时具有高密度纳米孔和高机械强度的大面积石墨烯基薄膜. 该工作发表在*Science*上^[10]. 该研究进一步说明, 通过逐步克服当前面临的困难和挑战, 石墨烯基分离膜确实是可行的, 并且能够最终应用到实际工业过程中. 我们希望通过科学家和工程师们持续不断的努力, 不仅可以使二维的石墨烯基分离膜从概念变为现实, 而且能够促进石墨烯薄膜在能源转换与利用、生物工程等领域的广泛应用.

参考文献

- 1 Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett*, 2008, 8: 2458–2462
- 2 Koenig S P, Wang L D, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 728–732
- 3 Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, et al. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. *Science*, 2014, 344: 289–292
- 4 O'Hern S C, Boutlier M S H, Idrobo J C, et al. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes. *Nano Lett*, 2014, 14: 1234–1241

- 5 Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiounk I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 459–464
- 6 Zhao J, He G, Huang S, et al. Etching gas-sieving nanopores in single-layer graphene with an angstrom precision for high-performance gas mixture separation. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav1851
- 7 Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014, 343: 752–754
- 8 Li H, Song Z, Zhang X, et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science*, 2013, 342: 95–98
- 9 Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 10 Yang Y, Yang X, Liang L, et al. Large-area graphene-nanomesh/carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration. *Science*, 2019, 364: 1057–1062