

热处理调控氧化石墨烯薄膜层间距与离子筛分

林玲鑫, 刘畅, 马鹏飞, 曹留烜*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 薄膜是由片层堆叠而成, 片层间形成的通道为离子和分子提供了运输空间。GO薄膜能够实现水的快速输运以及优异的离子筛分性能。但是纯GO薄膜在溶液中的层间距约为1.4 nm, 足够传输大多数离子, 难以实现离子筛分。采用热处理方法, 通过改变热处理时间和温度来调控GO薄膜的层间距并考察了Cs⁺、K⁺、Na⁺、Li⁺、Sr²⁺、Mg²⁺和Al³⁺离子在不同层间距的GO薄膜中的渗透性。获得的GO薄膜在湿润状态下的层间距范围为0.57 -1.31 nm。当薄膜层间距在0.55 nm左右时, 水分子很难在薄膜中输运。此外还发现在不同层间距的GO薄膜中离子渗透性除了与离子水合直径有关之外, 还与离子所带电荷以及离子脱水作用有关。该方法实现了Li⁺/Mg²⁺和Na⁺/Sr²⁺的分离, 这为离子的精确筛分、促进如盐湖提锂以及核废液处理等领域提供了参考。

关键词: 氧化石墨烯薄膜; 层间距; 热处理; 离子渗透

中图分类号: TB 332

氧化石墨烯 (GO) 在海水淡化^[1-3]、气体和离子筛分^[4-8]、生物传感器^[9]和超级电容器^[10]等领域显示出巨大的潜力。与石墨烯相比, GO表面具有丰富的羧基、羟基、羰基和环氧基等^[11], 这使其具有带负电的表面电荷和亲水性, 并且影响GO薄膜的层间距。GO薄膜是由GO片层堆叠而成, 片层间形成的通道为分子和离子的输运提供了空间^[12]。GO薄膜在实现水快速输运的同时还能根据自身的层间距实现分子^[5-6,13]和离子筛分^[1,14-19], 从而引起了各界科学工作者的广泛研究。GO薄膜独特的筛分性能由薄膜的层间距 (d) 决定, 具有良好亲水性的GO薄膜在干燥状态下的层间距约0.8 nm左右^[19-20], 当其浸没在液体时薄膜的片层间能插入2-3层水分子, 导致薄膜发生溶胀, 层间距增大至1.4 nm左右^[19,21-22]。这能允许许多物质通过, 导致GO薄膜的分离性能和筛分效果严重衰减。许多科学工作者为此展开研究, 通过改变GO薄膜的外环境来缩小薄膜的层间距从而提高膜的分离性能, 包括利用高浓度的钾离子插层^[23-24], 利用环氧树脂机械性地控制薄膜在溶液中的肿胀性质^[25], 施加外部压力机械压缩^[26], 调节pH、盐浓度和压力等方法^[27]。此外, 还可通过调控GO表面官能团的密度来控制层间距, 如可以在GO悬浊液制备过程中通过改变氧化剂的量来调控氧化程度^[17], 还能通过添加还原剂^[28]、 γ 射线辐照法、紫外线 (UV) 辐照^[29]和热处理方法^[3,30-33]

收稿日期: 2021-03-15 录用日期: 2021-05-27

* 通信作者: caoliuxuan@xmu.edu.cn

等。Yang等人^[34]使用的还原剂还原法，虽然能够调控层间距，但是GO薄膜在HI蒸汽中仅暴露5 min，层间距在湿润状态下立即从1.15 nm降低至0.37 nm，很难实现对薄膜层间距的精细调控，难以筛分尺寸较大且尺寸接近的混合离子。同样的，Zhang等人^[35-36]使用的 γ 射线辐照方法对GO薄膜的还原程度也很高，很难实现对薄膜层间距的精细调控。且 γ 射线辐照法对溶剂以及实验环境的要求较高，并且实验过程中可能会产生有毒物质，这大大提高了实验的难度。而热处理方法具有操作简单，可连续且精确调控GO薄膜层间距等突出优点。如，Kim等人^[32]采用不同的热处理条件将GO层间精确控制在0.37~0.8 nm的范围内，用于实现 K^+ ， Al^{3+} ， SO_4^{2-} 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的筛分。Hu等人^[31]通过改变热处理温度和时间来调控GO薄膜层间距，大大提高了 Mg^{2+}/Ca^{2+} ， Mg^{2+}/Sr^{2+} ， K^+/Ca^{2+} 和 K^+/Fe^{3+} 的分离系数。

Na^+ 、 Cs^+ 和 Sr^{2+} 是核燃料后处理产生的高放废液的重要组成部分。目前对高放废液最成熟、最普遍的处理技术是固化后地质处置，而从高放废液中分离出 Cs^+ 和 Sr^{2+} 可以大大提高地质处置库的利用率以及安全性^[37-38]。因此，实现 Na^+ 和 Sr^{2+} 的分离是确保核能的可持续和清洁利用的重点工作之一。我国是锂资源大国，锂作为“推动世界进步的能源金属”在新能源、航天航空等重要领域有着广泛的应用。约有80%的锂资源蕴含在盐湖卤水之中，而从盐湖卤水中提取锂最大的困难是 Li^+/Mg^{2+} 的分离，因此 Li^+/Mg^{2+} 分离的研究引起了众多科学工作者的重视。

本文通过热处理方法来调控GO薄膜的层间距，系统地研究了在不同热处理温度和时间条件下得到的GO薄膜在湿润状态下层间距的变化，并探究不同离子（ Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} ）在不同层间距的GO薄膜中的渗透性变化，分析离子在不同层间距的GO薄膜中的渗透机理，并且实现了 Li^+/Mg^{2+} 以及 Na^+/Sr^{2+} 的分离。这为实现离子的精确筛分、促进如盐湖提锂以及高放废液 Sr^{2+} 的处理等提供了潜在的应用价值。

1. 实验部分

1.1 试剂与材料

石墨粉（纯度为 98.5%），购于北京百灵威科技；硝酸钠（ $NaNO_3$ ，纯度为 99.0%），购于国药集团化学试剂有限公司；去离子水，电阻率 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，取于 Direct-Q3 型号的纯水机；多孔纤维素膜（孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ ），购于上海羽令过滤器材有限公司。浓硫酸（ H_2SO_4 ，纯度为 98.5%），高锰酸钾（ $KMnO_4$ ，纯度为 99.0%），过氧化氢（ H_2O_2 ，纯度为 30.0%）， $CsCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $LiCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $AlCl_3$ 均为分析纯，均购于厦门绿茵试剂玻仪有限公司。

1.2 仪器设备

低温恒温搅拌反应浴 (DHJF-4005, 郑州长城科工贸有限公司); 纯水机 (Direct-Q3, 精艺兴业科技有限公司); 高速离心机 (TG16-WS, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); 新版实验级助力管式炉 (TFH-1200-80-440, 科幕仪器)。定制的有刻度的渗透装置 250 mL (如图 1 所示), 电流计 (Keithley 6487), 磁力搅拌器 (MS-01H (MS2-P1H))。多晶 X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima IV), 接触角测量仪 (JC200JC1), 场发射扫描电子显微镜+能谱仪 (FESEM, SUPRA 55 SAPPHIRE), 拉曼光谱仪 (IDSpec ARCTIC), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Prodigy 7), 电感耦合等离子体发射质谱仪 (ICP-MS, NexION 350X)。



图 1 渗透装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of infiltration device

1.3 GO 薄膜的制备

采用改良 Hummers 法^[39], 实现石墨粉的氧化和剥离制备 GO 悬浊液。其中, 实验中所使用的反应时间是通过多次预实验得到的:

- 1) 设置低温恒温搅拌反应浴程序: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 13 h; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h。
- 2) 预氧化: 称取 4 g 石墨粉和 4 g NaNO_3 , 量取 192 mL 浓 H_2SO_4 , 一起加入到三口烧瓶中, 在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置 12 h。
- 3) 氧化: 保持 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度不变, 缓慢加入 48 g KMnO_4 (添加时间约为 50 min)。此时, 石墨开始发生氧化, 样品由黑色变成黄褐色。将温度提升到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 打开搅拌功能, 加入磁力搅拌子, 调整合适的搅拌速率 ($\sim 400\text{ rpm}$) 搅拌 1 h。再将温度提升到至 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 维持搅拌速率不变继续反应 12 h, 保证反应充分。
- 4) 去除多余的 MnO_4^- 。维持搅拌速率不变, 将温度降低至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 量取 160 mL 去离子水缓慢加入到三口烧瓶中 (滴加时间约为 20 min); 量取 400 mL 去离子水和 50 mL H_2O_2 , 将两者充分混合后缓慢滴入三口烧瓶中 (滴加时间约为 50 min)。此时, 样品会逐渐变成黄色最后呈现亮黄色, 这是由于反应剩余的 MnO_4^- 被还原成了 Mn^{2+} 。当观察到样品呈现亮黄色时, 再维持搅拌约 0.5~1 h 后即完成反应。

5) 洗酸、除去样品中的杂质离子。将得到的样品倒出静置 12 h 后, 取下层沉淀物。往下层沉淀物中加入适量的去离子水后(按每 500 mL 沉淀物加 70 mL 去离子水的比例)进行 1 h 的超声处理。将超声后的样品进行多次离心(11 000 r/min, 35 min/次, 离心次数 12~13 次)。直至离心后样品上清液的 pH 值接近 7, 即可取离心后得到的下层沉淀物, 即 GO 悬浊液, 对其进行低温、遮光保存。

6) GO 悬浊液浓度的标定。称取一定量的 GO 悬浊液, 将其放置于烘箱或冷冻干燥机中进行干燥。称量干燥后的质量, 对比干燥前后的质量并进行计算, 即可得到 GO 悬浊液的浓度。

将制备好的 GO 悬浊液通过真空过滤法制备成 GO 薄膜。其中 GO 薄膜的厚度取决于过滤的 GO 悬浊液的浓度以及体积。浓度越大体积越大, 过滤得到的 GO 薄膜的厚度就越大。因此, 为了制备厚度相同的 GO 薄膜, 必须保持每次所使用的 GO 悬浊液的浓度和体积的一致。真空过滤法制备 GO 薄膜的步骤如下:

1) 取一定量的已知浓度的 GO 悬浊液。

2) 清洗干净流动相过滤器上的珐琅滤芯和上层配套玻璃装置, 并加入适量的去离子水使珐琅滤芯保持适度湿润。将多孔纤维素底膜平铺到珐琅滤芯上, 盖好上层配套玻璃装置, 用夹子夹稳、固定, 加入准备好的 GO 悬浊液。连接并启动循环水式多用真空泵, 开始真空抽滤。

3) 观察到薄膜成型, 薄膜表面没有水光, 则 GO 薄膜过滤完成。

4) 将薄膜取出, 在 55 °C 的恒温鼓风干燥箱下干燥 0.5~1 h, 即获得实验可用的片层排列致密的 GO 薄膜。

1.4 热处理调控层间距

通过热处理来调控 GO 薄膜的层间距。为了减小薄膜的厚度误差, 热处理使用的 GO 薄膜均从同一片面积较大的 GO 薄膜上裁剪得到。热处理方法如下:

1) 将制备好的 GO 薄膜放入在 60 °C 的恒温鼓风干燥箱中干燥 24 h, 保证薄膜完全干燥。

2) 设置实验级助力管式炉的加热程序后(升温速率 5 °C/min, 热处理温度为 140~170 °C, 热处理时间为 0.5~2 h, 气体氛围为 N₂, 降温方式为自然降温)将 GO 薄膜放入管式炉中。

3) 当加热程序完成, 管式炉温度降为常温, 取出热还原氧化石墨烯薄膜(TrGO)备用。将不同热处理温度、处理时间为 2 h 条件下得到的薄膜分别记为 TrGO-140 °C、TrGO-150 °C、TrGO-160 °C 和 TrGO-170 °C。除非另有说明, 否则实验中使用的热处理时间均为 2 h。

1.5 离子渗透性实验

配制 0.01 和 1 mol/L 的 CsCl、NaCl、KCl、LiCl、SrCl₂、MgCl₂、AlCl₃ 溶液。将 TrGO 薄膜在渗透装置中夹好、夹紧，在渗透装置的一侧溶液池中加入一定体积的配制好的 1 mol/L 电解质溶液，另一侧加入相同体积的 0.01 mol/L 的同种电解质溶液，则离子则会从高浓度往低浓度迁移。为了加快扩散速度，使用电极将装置与电流计连接成一个闭合回路，沿着高浓度往低浓度的方向施加一个电压，促进离子更快地扩散迁移。为了防止溶液池中不同位置的溶液浓度在扩散时分布不均匀以及防止薄膜表面出现严重的离子浓度极化，在溶液池中加入磁转子，并在整个扩散过程中维持溶液的搅拌。

2. 结果与讨论

2.1 TrGO 薄膜的表征

热处理能够还原 GO 片层上的含氧官能团，还原程度不同得到的 GO 片层上的含氧官能团的数量也会有所不同。利用能谱仪 (EDS) 来分析 GO 和 TrGO 薄膜中碳、氧元素的组成，如表 1 所示。可以看出：GO 薄膜的碳和氧的质量分数分别为 64.8% 和 35.2%，这表明了经过多次高速离心可以很好地将 GO 悬浊液中的杂质离子洗去，并且高含氧量表明制备的 GO 具有丰富的含氧官能团。经热处理后，薄膜发生还原，随着热处理温度的提高，薄膜含碳量逐渐升高而含氧量不断降低。

表 1 GO 和 TGO 薄膜的碳、氧元素组成

Tab. 1 Carbon and oxygen element composition of GO and TGO membranes

样品	ω (C) /%	ω (O) /%
GO	64.8	35.2
TrGO-140 °C	68.4	31.6
TrGO-150 °C	70.6	29.4
TrGO-160 °C	73.7	26.3
TrGO-170 °C	77.7	22.3

GO 薄膜中的含氧官能团会影响其亲水性。使用接触角测量仪对薄膜的水接触角进行表征,如图 2 所示。由于 GO 薄膜的含氧量高,表面含有丰富的含氧官能团,所以其水接触角较小为 33.22° , 具有良好的亲水性。经过不同温度的热处理后,薄膜的水接触角发生不同程度地降低。可以看出:随着热处理温度的不断提高,薄膜的水接触角不断变大,亲水性不断降低。进一步证明薄膜表面的含氧官能团在逐渐减少,与 EDS 结论一致。

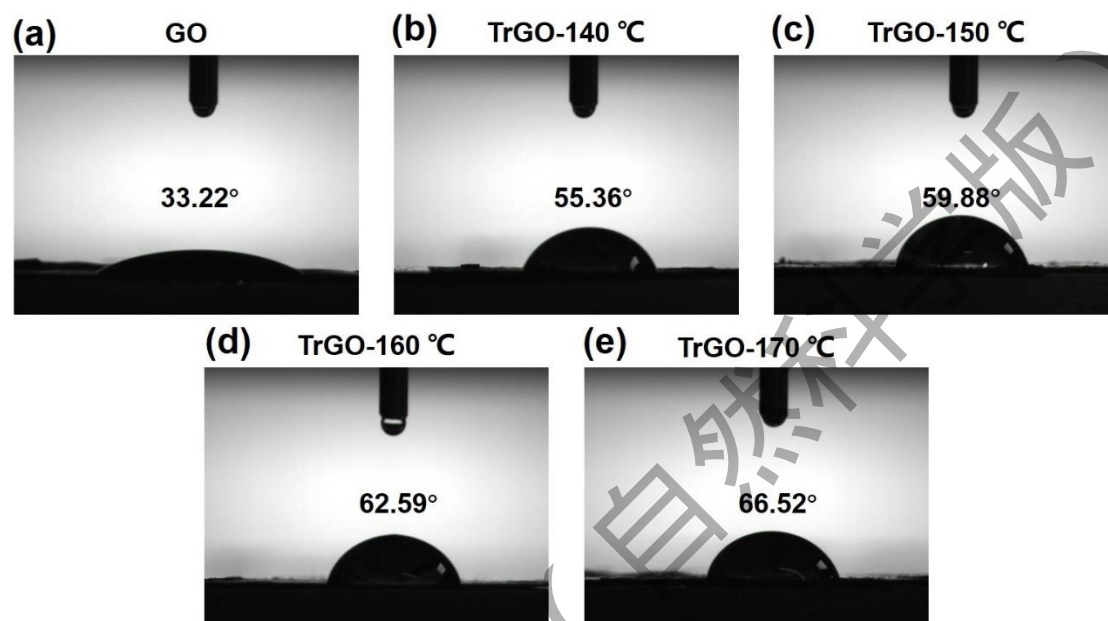
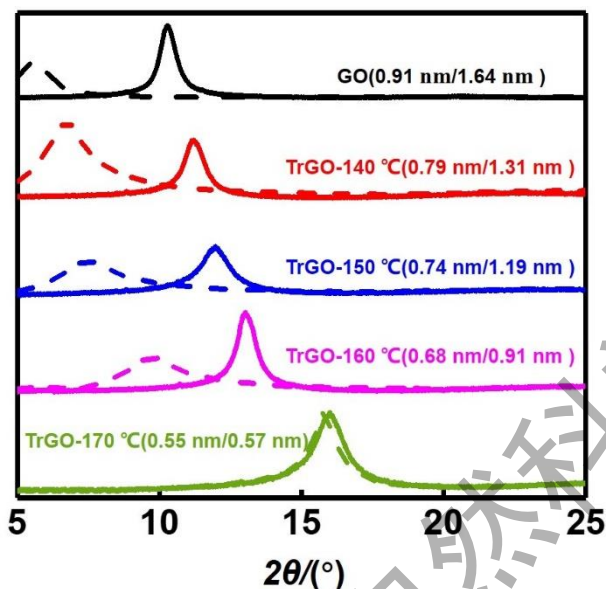


图 2 GO 和 TrGO 的水接触角

Fig.2 Water contact angle of GO and TrGO

GO 薄膜的层间距是影响离子在薄膜中运输的关键因素之一。通过 XRD 表征 GO 薄膜在热处理前后层间距的变化。由于离子渗透实验是在溶液环境在进行的,所以需要表征薄膜在湿润状态下的层间距。如图 3 所示:干燥状态下 GO 薄膜的特征衍射峰位于 9.66° , 经热处理后特征衍射峰往右移动。TrGO-140 °C、TrGO-150 °C、TrGO-160 °C 和 TrGO-170 °C 薄膜的特征衍射峰分别位于 11.2° 、 11.96° 、 13.02° 和 16.0° 。根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中 $n=1$, $\lambda=0.154\text{ nm}$) 可计算出干燥状态下 GO、TrGO-140 °C、TrGO-150 °C、TrGO-160 °C 和 TrGO-170 °C 薄膜的层间距分别为 0.91, 0.79, 0.74, 0.68 和 0.55 nm。可以看出,随着热处理温度的升高,薄膜的层间距不断减小,这为筛分小分子、小离子提供了可能。GO 片层表面拥有丰富的含氧官能团,能与水分子结合从而撑大薄膜层间距。因此,相对于干燥状态,湿润状态下的 GO 薄膜层间会插入水分子。因此,湿润状态下 GO、TrGO-140 °C、TrGO-150 °C 和 TrGO-160 °C 层间距都得到不同程度地增大,分别为 1.64, 1.31, 1.19 和 0.91 nm。而 TrGO-170 °C 薄膜在湿润状态下的特征衍射峰的位置变化不大,层间距从 0.55 nm 变化至 0.57 nm,说明其层间距基本没发生改变。这证明当 GO 薄膜层间距为 0.55 nm 时,水分子很难进入层间,此时液体和离子的渗透率很低。采用 XRD 表征获得的

GO 和 TrGO 薄膜的层间距包括 GO 片层的厚度^[40]。因此在湿润状态下，GO、TrGO-140 °C、TrGO-150 °C、TrGO-160 °C 和 TrGO-170 °C 薄膜中可用于离子运输的有效层间距分别为 1.3, 0.97, 0.85, 0.57 和 0.23 nm。



实线为干燥状态，虚线为湿润状态；图中括号内容为（干燥状态下薄膜的层间距/湿润状态下薄膜的层间距）。

图 3 GO 和热处理时间为 2 h 的 TrGO 薄膜的 XRD 谱图；

Fig. 3 XRD patterns of GO and TrGO membranes at different heat treatment temperature

以热处理温度 160 °C 为例，考察热处理时间（0.5, 1, 1.5 和 2 h）对 GO 薄膜层间距的影响。将不同热处理时间得到的薄膜分别记为 TrGO-160 °C-0.5 h、TrGO-160 °C-1 h、TrGO-160 °C-1.5 h 和 TrGO-160 °C-2 h。如图 4 所示，可以看出随着热处理时间的延长，薄膜层间距逐渐减小。因此可以通过调控多种热处理时间和热处理温度，来得到多种尺寸的层间距。

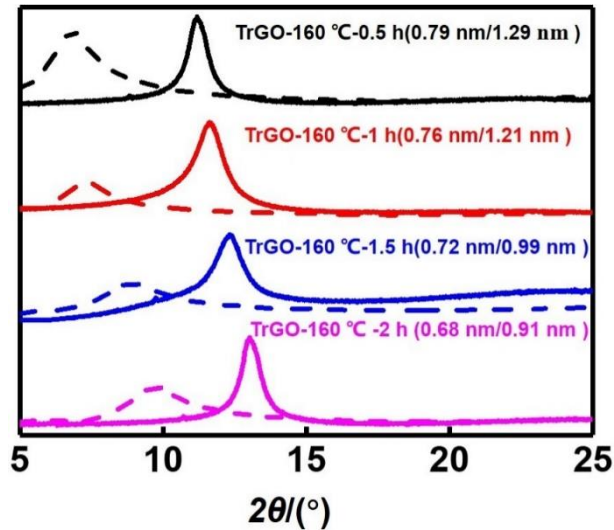


图 4 GO 和不同热处理时间下的 TrGO 薄膜的 XRD 谱图；其中实线为干燥状态，虚线为湿润状态

Fig.4 XRD patterns of GO and TrGO membranes at different heat treatment time

图 5 为 GO 薄膜的拉曼图谱，可以看出，GO 薄膜和 TrGO 薄膜的拉曼光谱均在 1 351 和 1 592 cm^{-1} 附近观察到 D 峰和 G 峰。D 峰和 G 峰的强度比值 (I_D/I_G) 是表征缺陷的重要参数。根据实验数据计算出 GO、TrGO-140 $^{\circ}\text{C}$ 、TrGO-150 $^{\circ}\text{C}$ 、TrGO-160 $^{\circ}\text{C}$ 和 TrGO-170 $^{\circ}\text{C}$ 薄膜的 I_D/I_G 分别为 0.73, 0.78, 0.83, 0.89 和 0.96。这表明 GO 薄膜的缺陷和有序度随着热处理温度的升高而升高。

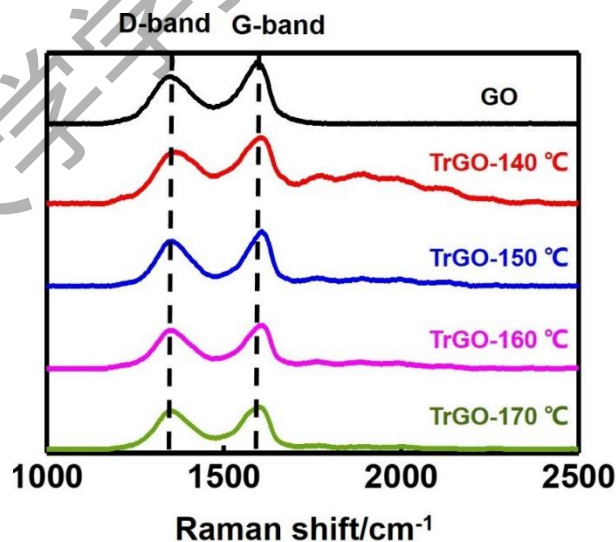


图 5 GO 和 TrGO 薄膜的 Raman 谱图

Fig.5 Raman spectra of GO and TrGO membranes

图 6(a)是 GO 薄膜的表面电镜图, GO 薄膜和 TrGO 薄膜的表面均呈现出褶皱状态, 这是石墨烯基膜的特点^[41]。因为 GO 和 TrGO 薄膜的表面形貌相似, 所有就不加以展示 TrGO 薄膜的表面形貌。GO 薄膜截面如图 6(b)所示, 可以看出薄膜是由片层堆叠而成, 厚度为 759.2 nm, 且由真空过滤法制备的 GO 薄膜厚度较为均匀。使用具有相同厚度的 GO 薄膜进行不同条件下的热处理, 可以看出随着热处理温度的升高, 薄膜的厚度在逐渐减小。如图 6(c)~(f)所示, TrGO-140 °C、TrGO-150 °C、TrGO-160 °C 和 TrGO-170 °C 薄膜的厚度分别为 664.6, 620.37, 569.7 和 476.8 nm。与 GO 薄膜相比, TrGO 薄膜厚度减小的比例与层间距减小的比例一致, 即薄膜厚度减小归因于薄膜层间距减小。

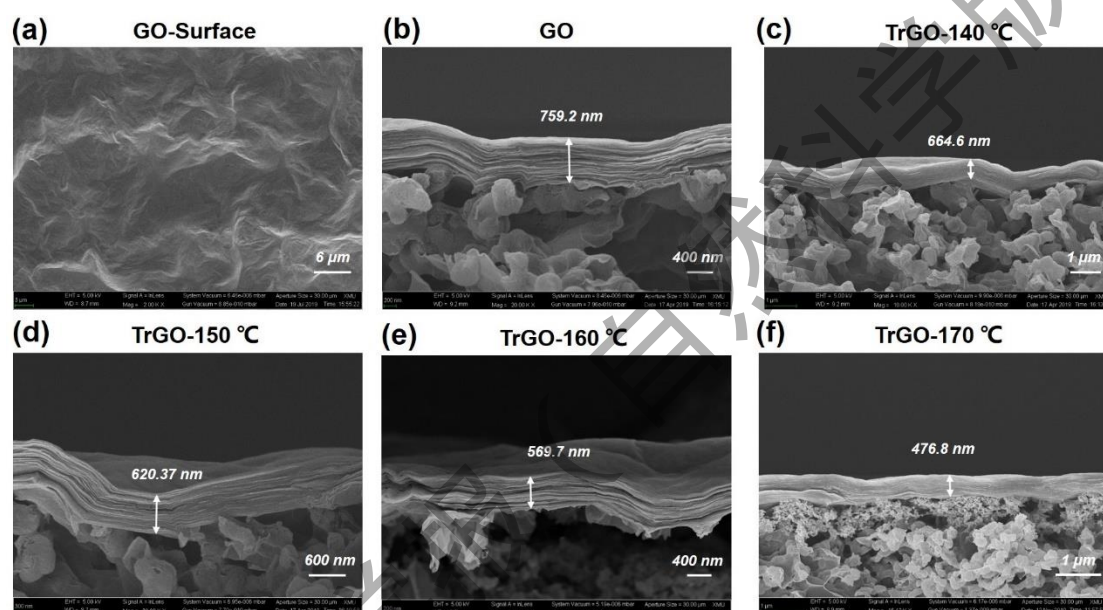


图 6 GO 和 TrGO 薄膜的 FESEM 图

Fig.6 FESEM images of GO and TrGO membranes

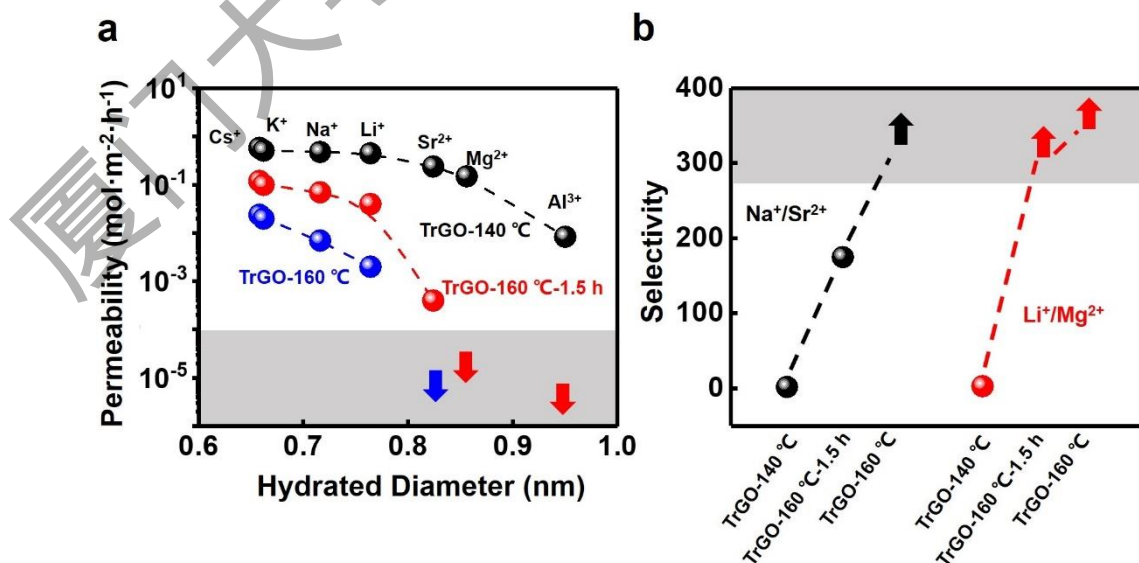
2.2 离子渗透率实验

选择热处理时间为 2 h, 热处理温度为 140 °C 和 160 °C 的 TrGO-140 °C (0.79 nm/1.31 nm) 和 TrGO-160 °C (0.68 nm/0.91 nm) 薄膜; 以及热处理时间为 1.5 h, 热处理温度为 160 °C 的 TrGO-160 °C-1.5 h (0.72 nm/0.99 nm) 薄膜。其中括号内容分别为薄膜在干燥状态下和湿润状态下的层间距。在湿润状态下, 它们的有效层间距分别为 0.97, 0.65 和 0.57 nm。研究 Cs⁺、K⁺、Na⁺、Li⁺、Sr²⁺、Mg²⁺ 和 Al³⁺ 在不同层间距中的离子渗透性。从实验结果发现不同水合直径的离子在不同层间距的 GO 膜中渗透率变化趋势不同。

如图 7(a)所示, 离子的水合直径均小于 TrGO-140 °C 薄膜的有效层间距 (0.97 nm), 因此离子都能发生渗透。此时, 离子水合直径越小, 离子渗透率越大。与一价阳离子相比, 多价阳离子的水合直径较大, 相同时间内进入薄膜的离子数量就相对较少, 所以 Sr²⁺、

Mg^{2+} 的渗透性会略低。而 Al^{3+} 的水合直径接近于 TrGO-140 °C 薄膜有效层间距的极限值，在渗透时会贴近薄膜表面，带有 3 个电荷的 Al^{3+} 与带负电的 GO 薄膜会形成强作用，阻碍后续离子的通过。因此 Al^{3+} 被部分筛分，渗透性明显小于其他离子。 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的水合直径均大于 TrGO-160 °C-1.5 h 薄膜的有效层间距 (0.65 nm)，所以不发生渗透（在图 6(a)中用箭头在灰色区域表示离子发生截留）。但是却仍能观察到有少量的 Sr^{2+} （水合直径：0.824 nm）渗透。与 TrGO-160 °C 薄膜相似，虽然有效层间距仅有 0.57 nm，但还能检测到一价阳离子的渗透。这是因为离子会发生脱水效应，在通过层间距比水合直径小的薄膜时，可以通过脱水使得水合直径减小，从而在薄膜中发生渗透。但离子脱水与离子的水合自由能有关，水合自由能越大脱水越困难。水合自由能由离子带电荷数决定，带电荷数越多的离子水结合能越高。即离子带电荷数越多离子脱水越困难。在实验中所用的离子的水合自由能最大的是 Al^{3+} ，因此，在有效层间距接近或小于水合直径时，可以明显观察到 Al^{3+} 渗透性的降低甚至发生截留。同理 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 也是。而一价阳离子水结合能低，可以通过离子脱水进入到比水合直径要小的层间距中，所以在 TrGO-160 °C 薄膜中还能观察到一价阳离子的渗透。

此外，我们比较了不同层间距对 Li^+/Mg^{2+} 和 Na^+/Sr^{2+} 的选择性（图 7(b)）。这里选择性的定义是两种离子的渗透率比值。在 TrGO-140 °C 薄膜中， Na^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 都能发生渗透，因此 Li^+/Mg^{2+} 和 Na^+/Sr^{2+} 的选择性较小，接近 1。但随着薄膜层间距的不断减小， Li^+/Mg^{2+} 和 Na^+/Sr^{2+} 的选择性逐渐变大。在 TrGO-160 °C-1.5 h 薄膜中 Na^+/Sr^{2+} 的选择性为 175；而在 Li^+/Mg^{2+} 渗透中产生了 Mg^{2+} 截留现象，只有 Li^+ 渗透（由于此时渗透率比值无法计算，因此用箭头表示二价离子发生截留的选择性）。在 TrGO-160 °C 薄膜中，此时只有 Na^+ 和 Li^+ 的渗透，从而实现 Li^+/Mg^{2+} 以及 Na^+/Sr^{2+} 的筛分。这为盐湖提锂、高放废液的处理提供了新的方法。



(a) 不同离子在 TrGO-140 °C、TrGO-160 °C-1.5 h 和 TrGO-160 °C 薄膜的渗透性实验，灰色区域的上限表示检测极限为 100 $\mu\text{g/L}$ ；(b) 不同层间距下 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 的选择性，灰色区域表示几乎只有 Li^+ 和 Na^+ 的渗透

图 7 离子的渗透性和选择性分析

Fig.7 Ion permeability and selectivity analysis

3. 结 论

通过改良 Hummers 法制备了 GO 悬浊液，再经真空过滤法制备成 GO 薄膜。通过改变热处理的时间和温度来调控薄膜的层间距。所制备的 GO 薄膜在湿润条件下的层间距为 1.64 nm，经热处理后薄膜在湿润状态下的层间距范围为 0.57~1.31 nm。干燥条件下薄膜层间距接近 0.55 nm 时，水已经很难进入，因此其湿润状态下的层间距几乎不发生改变。从离子的渗透性实验中发现：离子在薄膜中的运输不仅依赖于薄膜的层间距和离子水合直径，还与离子所带电荷数和离子脱水作用有关。据此实现了 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$ 的分离。这为 GO 薄膜在盐湖提锂、高放废液处理、离子选择性过滤器以及离子收集器提供了一个新的思路和方法。

参考文献：

- [1] SUN P Z, ZHENG F, ZHU M, et al. Selective trans-membrane transport of alkali and alkaline earth cations through graphene oxide membranes based on cation- π interactions[J]. ACS Nano, 2014, 8(1):850–859.
- [2] SURWADE S P, SMIRNOV S N, VLASSIOUK I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene[J]. Nat Nanotechnol, 2015, 10:459–464.
- [3] LIN L C, GROSSMAN J C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations[J]. Nat Commun., 2015, 6:8335.
- [4] CELEBI, K, BUCHHEIM J, WYSS R M, et al. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene[J]. Science, 2014, 344(6181):289–292.
- [5] KIM H W, YOON H W, YOON S M, et al. Supplementary material for selective gas transport through[J]. Science, 2014, 342(6154):91–95.
- [6] LI H, SONG Z N, ZHANG X J, et al. Ultrathin, Molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation[J]. Science. 2013, 342(6154):95–98.

- [7] KOENIG S P, Wang L, PELLEGRINO J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7, 728–732.
- [8] LIU N, ZHANG H S, LIU Q. The microstructure and properties of GO hydration layers and the effects on the adsorption of UO_2^{2+} [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 771:138494.
- [9] LIU Y X, DONG X C, CHEN P. Biological and chemical sensors based on graphene materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(6):2283–2307.
- [10] WANG H L, YANG Y, LIANG Y Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(7):2644–2647.
- [11] NIDAMANURI N, LI Y Q, LI Q, et al. Graphene and graphene oxide-based membranes for gas separation[J]. *Eng Sci*, 2020, 9:3–16.
- [12] NAIR R R, WU, H A, JAYARAM, P N, et al. Unimpeded permeation of water[J]. *Science*, 2012, 335(6067):442–444.
- [13] SHEN J, LIU G P, HUANG K, et al. Subnanometer two-dimensional graphene oxide channels for ultrafast gas sieving[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3):3398–3409.
- [14] HAN Y, XU Z, GAO C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(29):3693–3700.
- [15] HU M, MI B X. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(8):3715–3723.
- [16] SUN P Z, ZHU M, ZHONG M L, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1):428–437.
- [17] LIU H Y, WANG H T, ZHANG X W. Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(2):249–254.
- [18] MI B X. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. *Science*, 2014, 343(6172):740–742.
- [19] J 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.
- [20] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):4806–4814.
- [21] LERF A, BUCHSTEINER A, PIEPER J, et al. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide[J]. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67(5-6):1106–1110.
- [22] RAIDONGIA K, HUANG J X. Nanofluidic ion transport through reconstructed layered materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(40):16528–16531.
- [23] CHEN L, SHI G S, SHEN J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550:380–383.
- [24] LIANG S S, WANG S, CHEN L, et al. Controlling interlayer spacings of graphene oxide membranes with cationic for precise sieving of mono-/multi-valent ions[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 241:116738.

- [25] ABRAHAM J, VASU K S, WILLIAMS C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12:546–550.
- [26] LI W B, WU W F, LI Z J. Controlling interlayer spacing of graphene oxide membranes by external pressure regulation[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9):9309–9317.
- [27] HUANG H B, MAO Y Y, YING Y L. et al. Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes[J]. *Chem Commun*, 2013, 49:5963–5965.
- [28] YU Z Q, QU J Y, LI J L, et al. Assembly of Graphene Oxide-Based Flexible Generator and Its Water Evaporation Power Generation Performance[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(10):1164–1171.
- [29] AMADEI C A, MONTESSORI A, KADOW J P, et al. Role of oxygen functionalities in graphene oxide architectural laminate subnanometer spacing and water transport[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(8):4280–4288.
- [30] ALHADRAMI A, SALGADO S, MAHESHWARI V. Thermal reduction to control the spacing in graphene oxide membranes: effect on ion diffusion and electrical conduction[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:70012–70017.
- [31] HU P Z, HUANG B C, MIAO Q D, et al. Ion transport behavior through thermally reduced graphene oxide membrane for precise ion separation[J]. *Crystals*, 2019, 9(4):214.
- [32] KIM J, LEE A E, SEO S, et al. Near-complete blocking of multivalent anions in graphene oxide membranes with tunable interlayer spacing from 3.7 to 8.0 angstrom[J]. *J Memb Sci*, 2019, 592: 117394.
- [33] ZHAN Z Y, NI S N, SU X, et al. Thermally reduced graphene oxide membrane with ultrahigh rejection of metal ions' separation from water. *ACS Sustain[J]. Chem Eng*, 2019, 7(17):14874–14882.
- [34] YANG E T, HAM M H, PARK H B, et al. Tunable semi-permeability of graphene-based membranes by adjusting reduction degree of laminar graphene oxide layer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 547:73-79.
- [35] ZHANG B W, LI L F, WANG Z Q, et al. Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22:7775-7781.
- [36] ZHANG B W, ZHANG Y J, PENG C, et al. Preparation of polymer decorated graphene oxide by γ -ray induced graft polymerization[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 1742-1748.
- [37] AGUILA B, BANERJEE D, NIE Z, et al. Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(35):5940–5942.
- [38] FORSBERG C W. Rethinking high-level waste disposal: separate disposal of high-heat radionuclides (^{90}Sr and ^{137}Cs) [J]. *Nucl Technol*, 2000, 131(2):252–268.
- [39] YU H T, ZHANG B W, BULIN C, et al. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:36143.

- [40] LEE S E, JANG J, KIM J, et al. Tunable sieving of small gas molecules using horizontal graphene oxide membrane[J]. *J Memb Sci*, 2020, 610:118178.
- [41] SCHUSER W, MIKLER H, KOMAREK K L. Transition metal-chalcogen systems, VII.: the iron-selenium phase diagram[J]. *Monatshefte fur Chemie*, 1979, 110:1153-1170.

Heat treatment regulates the interlayer spacing of the graphene oxide membrane and ion sieving

LIN Lingxin, LIU Chang, MA Pengfei, CAO Liuxuan*
(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The graphene oxide (GO) membrane is formed by stacking layers, and the channels formed between the layers provide space for transport of ions and molecules. The GO membrane can facilitate rapid water transport and excellent ion sieving. However, the interlayer spacing of the pure GO membrane in solutions is about 1.4 nm, which is enough to transmit most ions, but is difficult to realize ion sieving. The heat treatment method was used to control the interlayer spacing of the GO membrane by changing the heat treatment time and temperature, and the permeability of Cs⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺, Sr²⁺, Mg²⁺ and Al³⁺ in GO membranes with different interlayer spacing was investigated. The interlayer spacing of the obtained GO membranes in the wet state was 0.57-1.31 nm. When the interlayer spacing was about 0.55 nm, it was difficult for water molecules to travel in the membrane. It was found that the ion permeability of GO membranes with different interlayer spacing was related not only to the hydration diameter of the ions, but also to the charge and the dehydration of the ions. We have achieved the separation of Li⁺/Mg²⁺ and Na⁺/Sr²⁺, which provides a reference for precise sieving of ions, promotion of lithium extraction from salt lakes, and nuclear waste liquid treatment.

Keywords: graphene oxide membrane; interlayer spacing; heat treatment; ion permeability