

选择透过性石墨烯基薄膜在海水淡化领域中的应用

高祎甫^{1,2}, 王 瑶¹, 周 栋^{1,*}, 吕 伟^{1,*}, 康飞宇^{1,2,*}

(1. 清华大学 深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055;

2. 清华大学 材料学院, 北京 100084)

摘 要: 以石墨烯为代表的二维材料因其优异且易于调控的选择透过性, 被广泛用于制备具有纳米孔或纳米通道的薄膜, 在物质分离特别是海水淡化领域表现出广阔的应用前景。本文综述了石墨烯及其衍生物, 包括单层石墨烯、多孔石墨烯和氧化石墨烯, 在海水淡化领域中的研究进展与应用。在对石墨烯的本征属性概述的基础上, 分别讨论了具有一维纳米孔的多孔石墨烯薄膜和具有二维纳米通道的层状氧化石墨烯薄膜的离子输运与选择透过特性。着重分析了不同制备工艺及其对石墨烯基薄膜选择透过性的影响, 石墨烯基薄膜对多种溶液的选择透过性及其调控方法和机理, 以及石墨烯基薄膜在海水淡化领域中的应用及其现有局限性。最后, 对本领域未来的发展前景进行了展望。

关键词: 石墨烯; 膜分离; 海水淡化; 选择透过性; 纳米通道

文章编号: 1007-8827(2022)04-0625-16

中图分类号: TQ127.1[†]

文献标识码: A

1 前言

地球 71% 的面积被水覆盖, 但其中可供人类安全饮用的淡水资源却仅占约 0.01%, 已对超过 40 亿人的健康造成严重威胁。而饮用淡水资源的比例却随着人口增长、气候恶化和持续的水污染等问题的加重在不断下降^[1]。因此, 人类迫切需要通过高效、节能的水净化方法增加非常规水资源(如再生水、淡化海水等)的供水量, 以解决这一日益严重的全球困境。从热力学角度出发, 目前已得到实际应用的海水淡化技术基本可分为热分离技术与膜分离技术^[2]。热分离技术利用高温下的相变分离水与非挥发性杂质, 可分为多级闪蒸、多效蒸馏和压汽蒸馏等; 而膜分离技术则通过薄膜的选择透过性实现物质分离, 主要包括反渗透和电渗析等。由于气液相变需要打破分子间的氢键, 因此水蒸发时相变潜热(ΔH_{vap})为 667 kWh m^{-3} 左右^[3], 比膜分离过程中的吉布斯自由能变化(ΔG_{sep})高出 2~3 个数量级。因此, 热分离技术通常受到高能耗、高投资成本和高运行成本的限制^[4]。相比之下, 膜分离技术无需额外做功以驱使水的相变, 具有节能环保、操作过程

简单、无温室气体排放等优势, 因而拥有广阔的发展和前景, 受到广泛关注^[5]。

膜分离技术的选择透过性源于对薄膜表面官能团、孔径大小及孔径分布等因素的综合调控, 重点在于研发性能稳定的大面积选择透过性薄膜。一般来说, 薄膜上纳米孔的孔径或纳米通道的高度应为纳米级或亚纳米级, 以通过尺寸筛分效应或唐南排斥效应实现海水淡化^[6,7]。这一过程通常在 5~8 MPa 的压力范围下进行, 因此薄膜还需具有一定的机械强度以保证使用寿命^[8]。此外, 纳米孔或纳米通道的疏水性足够高时, 可以实现水分子在其中的无阻碍高速输运, 但其抗污染性能会随之降低^[9,10]。目前已被研究用于海水淡化的部分薄膜材料及其性质如表 1 所示。其中, 聚酰胺复合薄膜因其易于制备、易于操作和离子选择性强等特点, 在很长时间内一直是海水淡化领域的研究重点, 并得到了广泛的商业应用^[11]。但其发展自二十世纪 80 年代起陷入严重停滞, 水通量难以进一步提高。控制薄膜形貌或加入纳米填料等手段虽然可以增加水通量, 但会在聚酰胺活性层中引入额外缺陷, 造成

收稿日期: 2022-04-22; 修回日期: 2022-06-02

通讯作者: 周 栋, 博士, 助理教授. E-mail: zhou.d@sz.tsinghua.edu.cn;

吕 伟, 博士, 副教授. E-mail: lv.wei@sz.tsinghua.edu.cn;

康飞宇, 博士, 教授. E-mail: fykang@mail.tsinghua.edu.cn

作者简介: 高祎甫, 硕士研究生. E-mail: gaoyf21@mails.tsinghua.edu.cn

表 1 不同薄膜材料的海水淡化性能对比

Table 1 Comparison of desalination performances of different membrane materials.

Membrane material	Membrane type	Hydrophilicity	Strength	Pore size/ channel height	Salt rejection	Water permeability (LMH MPa ⁻¹)	Limits
Polyamide ^[10]	Composite membrane	Hydrophilic	High	μm/nm hierarchical	98%	5.1	Low water permeability
Graphene ^[19]	Single-layer porous membrane	Hydrophobic	High	Sub-nm to nm	~ 100%	2550	Seriously affected selectivity and mechanical strength in large-sized membrane
Graphene oxide ^[20]	Lamellar membrane	Partially hydrophilic	Medium	Sub-nm to nm	~ 30%	199.7	Low stability caused by humidity-dependent swelling behavior
Aquaporin ^[12]	Biomimetic composite membrane	Hydrophobic	Low	Sub-nm	99.5%	11.5	Small size, low mechanical strength, and instability in harsh environments
MXene ^[21]	Lamellar membrane	Hydrophilic	Medium	Sub-nm to nm	55.3%	62	Prone to degradation
MoS ₂ ^[22]	Few-layer porous membrane	Hydrophobic	Medium	Sub-nm to nm	~ 100%	3220	Difficult to synthesize large area membranes with narrow pore size distribution

其选择性的同步降低^[12]。因此,必须在新型膜技术研发上取得突破,以满足日益增加的淡水资源需求。

近年来,以石墨烯及其衍生物为原料制备而成的具有一维纳米孔或二维纳米通道的石墨烯基薄膜因具有高的机械强度、稳定的化学性质、优异的选择透过性和丰富的表面化学改性潜力,而被认为是海水淡化等物质分离领域极具应用前景的下一代薄膜材料^[13]。理论上,无缺陷石墨烯中碳原子经 sp² 杂化构成的晶格对包括气体、液体形式在内的一切原子和分子均具有良好的阻隔性^[14,15]。而通过制造缺陷或堆叠氧化石墨烯纳米片并对其性质进行调控,可以引入一维纳米孔或二维纳米通道,进而赋予石墨烯基薄膜对不同物质的选择透过性^[16,17]。此外,与传统的聚酰胺复合薄膜相比,对活性氯更好的耐受性还可以使石墨烯基薄膜拥有更长的服役时间,从而进一步降低膜分离海水淡化技术的使用成本^[18]。且石墨烯的单原子层厚度(~ 0.34 nm)远低于聚酰胺复合膜中活性层的厚度(~ 100 nm),从而有望最大化薄膜的水通量,制备出同时具有超高选择性和透过性的新型海水淡化薄膜^[13]。

本文系统地综述了石墨烯及其衍生物(包括单层石墨烯、多孔石墨烯和氧化石墨烯)在薄膜制备方面与海水淡化领域的研究进展与应用。首先对石墨烯的本征属性进行概述;其次从三个方面分别对具有一维纳米孔的多孔石墨烯薄膜和具有二维纳米通道的层状氧化石墨烯薄膜进行综述:(1)不同制备工艺及其对石墨烯基薄膜

选择透过性的影响,(2)石墨烯基薄膜对多种溶液的选择透过性及其调控方法和机理,(3)石墨烯基薄膜在海水淡化领域的应用及其现有局限性;最后,本文对石墨烯基薄膜在海水淡化领域的未来发展方向进行展望。

2 单层石墨烯薄膜及其选择透过性

2.1 单层石墨烯

石墨烯因其单原子层的极限厚度和致密的电子云结构而展现出优异的原子的、分子阻隔性和质子通透性^[23]。Wang 等^[24]通过监测多孔基底上厘米级单层石墨烯在高压下的失效行为,指出当基底的孔径缩小至 200 nm 时,可以使基底上石墨烯未起皱的区域承受超过 10 MPa 的压力,从而满足商业海水淡化薄膜的工作压力要求(5 ~ 8 MPa)。与此同时,借助于原子力显微镜的探针压痕法, Lee 及其研究团队^[25]探究了单层无缺陷石墨烯的本征力学性质。他们发现单层无缺陷石墨烯的断裂强度和杨氏模量分别为 42 N m⁻¹ 和 1.0 TPa,是世界上迄今为止强度最高的材料。如此优异的力学性质使其可以很好满足薄膜材料的服役要求。此外,单层石墨烯拥有的超高结合能(0.45 ± 0.02 J m⁻²)使其易于与其他材料形成良好的结合,从而进一步实现石墨烯薄膜的功能化,促进其在物质分离领域的复合应用^[26]。

2.2 单层石墨烯薄膜的选择透过性

2008 年, Scott Bunch 等^[15]通过机械剥离法制得微米级宽度的单层原始石墨烯,并发现其在

常压下对包括氦气在内的所有气体具有良好的阻隔性。将不同层数的石墨烯悬空放置于含有微型充气腔室的 SiO_2 基体上,则两种材料之间会通过范德华作用形成密封。此时石墨烯片层向上鼓起,形成“纳米气球”(图 1 a)。通过原子力显微镜对不同层数石墨烯片层的悬浮部分上各点高度随气体渗透的变化情况进行追踪,发现气体渗透速率与石墨烯层数之间并无明显的线性关系(图 1 b)。该结果表明机械剥离的石墨烯可以阻挡各种气体透过,实验测得的气体渗透可能源自于 SiO_2 基底上的微型孔道或石墨烯- SiO_2 两相界面处。石墨烯的这一本征物质阻隔性使其可以用于制备分离两相的单原子层厚度薄膜材料。通过对点粒子穿过石墨烯上的单原子缺陷进行简单的经典逸散理论计算, Scott Bunch 等^[15]认为只有无缺陷的石墨烯样品才具备这一物质阻隔性。然而, Leenaerts 等^[27]通过第一性原理计

算发现,入射氦原子所引起的石墨烯弛豫过程对传输势垒高度的影响可以忽略,且传输势垒随缺陷的增大发生指数规律的下降。其中,包括 Stone-Wales 缺陷在内的较小缺陷仍具有足够的势垒高度(图 1 c),从而使不完美的石墨烯也可阻隔所有原子和分子。

质子是一种介于原子和电子之间的亚原子粒子。第一性原理分子动力学计算表明^[28],单层石墨烯的质子传输势垒高度较高(1.41 ~ 2.21 eV),因此石墨烯理应同样不透过质子。但 Hu 等^[29]发现经机械剥离法制备的单层石墨烯和六方氮化硼(Hexagonal boron nitride, hBN)晶体在外加电场下具有极高的热质子导通性,而在诸如双层石墨烯、多层 hBN 和 MoS_2 等较厚的二维晶体中则并未观察到质子的传输行为(图 1 d)。通过考察电导率和温度之间的函数关系,测得单层石墨烯的质子传输势垒高度为 0.78 ± 0.03 eV(图 1 e),远低于

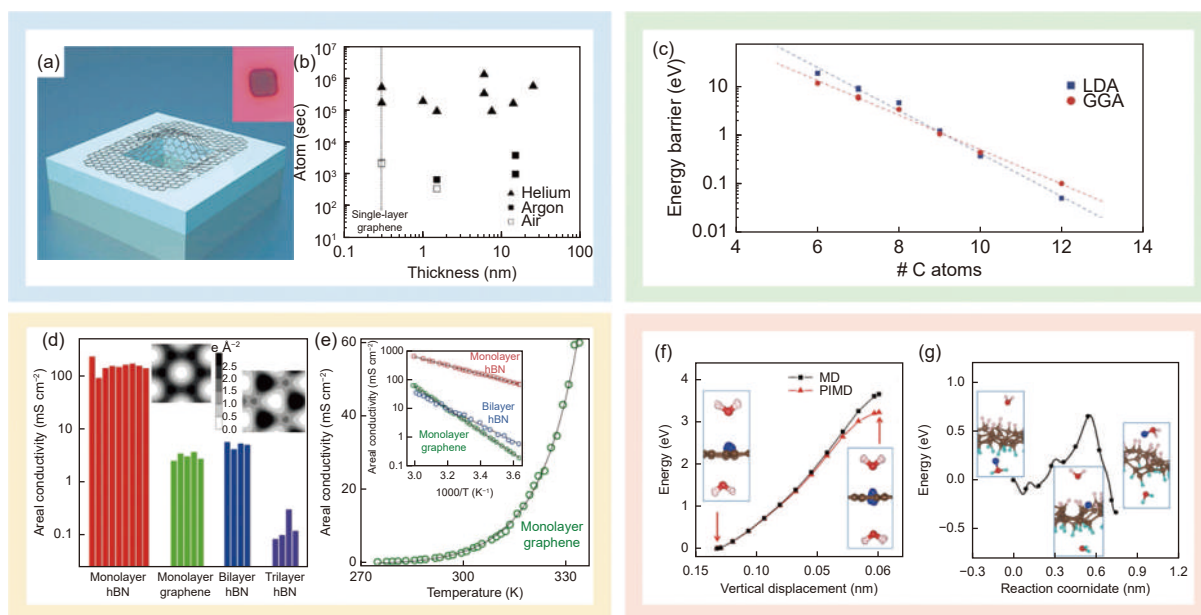


图 1 (a) 石墨烯密封微室的示意图^[15]; (b) 气体渗透速率对厚度的依赖关系, 氦气的速率以实心三角形表示, 氩气的速率以实心矩形表示, 空气的速率以空心矩形表示^[15]; (c) 基于局域密度近似(LDA)与广义梯度近似(GGA)分别计算得到的传输势垒对缺陷体积的依赖关系^[27]; (d) 二维晶体的质子电导率, 插图为沿垂直于石墨烯(左)和单层 hBN(右)方向积分的电子密度^[29]; (e) 二维晶体的质子电导率(σ)对温度(T)的依赖关系, 插图为 $\log(\sigma)$ 对 T^{-1} 的依赖关系^[29]; (f) 由从头算分子动力学和路径积分分子动力学分别模拟 300 K 下水分子存在时石墨烯上的质子转移所得到的自由能曲线, 后者考虑了核量子效应, 插图为模拟过程中的结构快照^[34]; (g) 质子在具有无序氢构型的全氢化石墨烯上转移的自由能曲线, 插图为始态、过渡态和终态的原子结构^[34]

Fig. 1 (a) Schematic of a graphene sealed microchamber^[15]. (b) Dependence of the gas leak rates on thickness for all the devices measured. Helium rates are shown as solid triangles, argon rates are shown as solid squares while air rates are shown as hollow squares^[15]. (c) Dependence of the penetration barrier height on the size of the defect for local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA)^[27]. (d) Proton conductivity of 2D crystals. Insets, charge density integrated along the direction perpendicular to graphene (left) and monolayer hBN (right)^[29]. (e) Dependence of proton conductivity (σ) on Temperature (T) for 2D crystals. Inset, $\log(\sigma)$ as a function of T^{-1} ^[29]. (f) Free energy profiles at 300 K obtained with *ab initio* constrained molecular dynamics and path-integral molecular dynamics simulations for proton transfer across a graphene sheet in the presence of water molecules. The latter captures nuclear quantum effects. Insets, snapshots in simulations^[34]. (g) Energy profiles for proton transfer across fully hydrogenated graphene with a disordered hydrogen configuration. Insets, the atomic structures for the initial, transition and final states^[34]. Reprinted with permission.

于上述理论值。Hu 等^[29]将这一现象归结于石墨烯和 hBN 中由于共价键的极化而产生的电子云洞,即 hBN 中 B-N 键的极化相比石墨烯中的 C-C 键更强,使电子集中在 N 原子附近,从而产生更为疏松的电子云结构,宏观上表现为更高的质子导通性。然而这一结论却存在争议, Hu 等的观点认为由于正电荷与二维晶体的电子云相互作用而产生的传输势垒高度与氢同位素之间的质量无关,因而无法解释 Lozada-Hidalgo 等^[30,31]发现的氢同位素分离效应(~ 8 的质子/氘核选择比)。此外,化学气相沉积工艺(Chemical vapor deposition, CVD)在制备单层石墨烯的过程中会产生少量的原子尺度缺陷。虽然 Hu 等对实验条件进行了严格的控制,并发现 CVD 工艺和机械剥离法制备的单层石墨烯的导质子能力相同,但仍有部分工作^[32,33]将石墨烯的质子透过性归结为 CVD 石墨烯在制备过程中产生的本征缺陷。

由于质子的质量很小,其核量子效应(如零点能修正、量子隧穿效应等)对传输势垒的影响不容忽视,但其影响直至最近几年才引起重视。2017 年, Feng 等^[34]通过第一性原理路径积分分子动力学计算发现,在引入零点能修正后,核量子效应可使 300 K 下单层石墨烯的质子传输势垒下降 0.46 eV(图 1 f)。此外,石墨烯的氢化还可使碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化,从而阻止石墨烯对质子的化学吸附,使传输势垒进一步下降至 1 eV 以下(图 1 g)。在此基础上, Poltavsky 等^[35]进一步研究发现,在考虑核量子效应时,质子可以通过量子隧穿效应穿过石墨烯,而较重的同位素则遵循半经典传输路径。核量子效应使质子和氘核的阿伦尼乌斯活化能产生 0.5 eV 的显著差异,亦使二者的阿伦尼乌斯指前因子相差七个数量级,表现为室温下 ~ 16 的质子/氘核选择比,接近 Lozada-Hidalgo 等的实验数据^[31],从而解释了石墨烯对氢离子的同位素分离效应。另一方面, An 等^[36]通过第一性原理计算发现,在引入 Wentzel-Kramers-Brillouin 近似以考虑量子隧穿效应后,质子和氘核还可经 Stone-Wales 拓扑缺陷透过石墨烯。其传输势垒高度仍低于 1 eV,且在室温下具有 ~ 7 的质子/氘核选择比。这一理论同样解释了石墨烯的质子同位素分离效应,且相比上述氢化理论更为接近实验值^[31]。与空

位缺陷不同, Stone-Wales 缺陷属于拓扑缺陷,其会使石墨烯原始晶格中的六元环转变为两个对称的五元环和两个对称的七元环,虽然常见于 sp^2 杂化的碳原子体系,却难以在常用的拉曼光谱或“纳米气球”法中被检测到。值得注意的是,通过七元环的质子流是通过六元环的质子流的 10^6 倍,表明即使这种缺陷的浓度低至 0.000 1%,它仍将控制石墨烯中质子的传输过程。因而质子的同位素选择性对石墨烯晶格的尺寸极为敏感。

单层石墨烯薄膜对气相和液相均具有独特而优异的阻隔性。但是,高品质石墨烯的规模化生产受制于工艺复杂及高成本等问题,因而难以迈向实际应用。

3 多孔石墨烯薄膜及其选择透过性

3.1 多孔石墨烯

常用的膜分离海水淡化技术包括压力驱动的反渗透技术(Reverse osmosis, RO)和电压驱动的电渗析技术(Electrodialysis, ED)等。通过在单层石墨烯薄膜中引入不同形状、尺寸且具有特定官能团的纳米孔结构,理论上可对溶液中的分子和离子实现选择透过性,进而实现海水淡化。引入纳米孔的方法通常可分为物理方法和化学方法^[37]。物理方法包括聚焦电子束辐照、聚焦离子束辐照和离子轰击等;化学方法包括氧化蚀刻、等离子体蚀刻和紫外光照蚀刻等。物理方法可以通过控制辐照剂量对纳米孔的形貌和尺寸进行精准调控,从而对不同尺寸的分子产生选择透过性;而化学方法不仅可以通过控制蚀刻时间调控纳米孔尺寸,还可以在纳米孔的边缘镶嵌不同种类和数量的带电官能团,进而产生阳离子或阴离子选择透过性。通过调控纳米孔的尺寸与分布、官能团种类与数量以及石墨烯的堆叠层数可实现具有特定选择透过性的功能性薄膜的制备。

“自下而上”法是制备石墨烯薄膜的常用方法,可分为外延生长法与化学气相沉积法等^[38]。外延生长法通过高温加热或金属催化,使碳原子通过自组装重排或催化脱氢,以二维成核的形式在基底上沿其晶轴方向生成单层石墨烯^[39,40]。而化学气相沉积法则被认为是最有希望实现大面积石墨烯的批量化生产的方法,其通过高温裂解碳源气体,使碳原子沉积在衬底表面,从而得到

大面积的高品质单层石墨烯^[40,41]。

3.2 多孔石墨烯薄膜的选择透过性

通过在石墨烯上引入纳米孔并对其尺寸进行调控,可以实现对不同分子和离子的选择透过性,进而应用于RO海水淡化技术。分子动力学理论计算表明^[42],在单层石墨烯上引入纳米孔后,水中的NaCl可得到有效的筛除,同时溶剂水会以比现有RO膜高2~3个数量级的传输速率透过,且其脱盐率主要取决于孔径:水分子的直径约为0.32 nm,而海水中常见盐离子(Na⁺/K⁺/Cl⁻)的水合直径则通常约为0.7 nm。因此,当纳米孔的孔径大于水分子的直径而小于盐离子的水合直径时,就可以通过尺寸筛分效应在允许水分子透过的同时阻止离子透过,从而在外加压力大于渗透压差时使水分子逆盐浓度梯度流动,以实现海水淡化。

CVD工艺常用于制备大面积的单层石墨烯薄膜。Surwade等^[19]将常压CVD工艺制备的单层石墨烯悬浮于直径为5 μm的SiN基底上,并通过氧等离子体蚀刻引入亚纳米孔,从而实现了近100%的脱盐率,且其在40 °C下的水通量高达10⁶ g m⁻² s⁻¹(图2 a-b)。然而,该项工作的优异性能是建立于其微米级尺寸的基础之上,较小的有效面积可以保证石墨烯晶格的完美性,从而在得到超高脱盐率的同时保证其力学强度。但在实际应用时还需考虑大面积薄膜中的缺陷对选择透过性的影响。

为了研究大面积石墨烯薄膜的选择透过性,O'Hern等^[43]通过低压CVD工艺制备了面积约为25 mm²的单层石墨烯薄膜,并发现CVD工艺会向石墨烯引入极少量的本征缺陷(表现为直径在1~15 nm之间的纳米孔等),此外在基底转移过程中还会产生长度为~100~200 nm的裂痕。实验结果表明,所得的石墨烯薄膜可阻止Stokes-Einstein分子直径大于12 nm的分子通过(图2 c)。然而,基于尺寸筛分效应的物质分离技术对纳米孔的尺寸极为敏感。在利用CVD工艺制备大面积的单层石墨烯薄膜并在薄膜上引入纳米孔时,不仅会不可避免地引入额外缺陷、裂痕等而形成渗漏通道,还会诱发脆性断裂从而降低薄膜的力学性能,使其无法承受RO技术所需的高压条件。虽然Qin等^[44]和O'Hern等^[45]分别利用相转变成膜结合纳米颗粒填充的方法和原子层沉积

结合表面聚合的方法对本征缺陷和裂痕进行有效封闭,但所制石墨烯薄膜却因无法封闭小尺寸缺陷且难以对后续引入的纳米孔尺寸分布进行有效调控,从而对MgSO₄仅表现出70%的脱盐率(图2 d),且无法阻止尺寸更小的NaCl通过(表现为负的脱盐率)^[45]。

为了克服这一问题,Kazemi等^[46]通过CVD工艺制备了大面积的单层石墨烯,随后将透射电子显微镜镍网基底作为多孔基底以提供力学支撑,并通过氧等离子体蚀刻引入纳米孔(图2 e-f)。当在石墨烯下先后附着孔径为6.5 μm的镍网基底和孔径为200 μm的硅孔衬底时,薄膜对NaCl的脱盐率最高可达76%(图2 g-h)。此时石墨烯的有效工作面积为2.77×10⁴ μm²,更是Surwade等所报道的1 413倍^[19]。Kazami等指出,合适的基底不仅可以改善石墨烯薄膜的力学强度,还可以增大离子的跨膜传输势垒,进而得到高的选择性。在选择基底时,首先要对其孔隙率进行调控;其次要确保基底和石墨烯之间具有良好的结合,不会轻易脱落;此外,基底的耐腐蚀性要好,且不会污染水源。随后,Yang等^[47]报道了一种由单壁碳纳米管增强的多孔石墨烯薄膜(图2 i-j),进一步证实了这一观点。在这种设计中,单层石墨烯薄膜所具有的高密度亚纳米孔可有效传输水分子,同时阻止溶质离子或分子通过,从而实现尺寸筛分效应决定的选择透过性。而且,通过与石墨烯之间的弱π-π堆积作用,高强度且相互交联的单壁碳纳米管将单层石墨烯薄膜物理分离为无数的微型岛状区域并充当微观支撑框架,从而确保石墨烯的结构完整性以阻止裂纹扩展和溶质泄漏。由此产生的复合膜具有较高的水通量和对盐离子及有机分子的高截留率,且在RO脱盐过程中最高可承受8~10 MPa的压力(图2 k-l)。这一设计思路为高效、节能且稳定的新型水处理技术的设计提供了可能。此外,Zhang等^[48]设计了一种圆筒结构的多孔石墨烯薄膜(图2 m-n),并通过大规模分子动力学模拟发现在被赋予合适的旋转角速度后,薄膜可对NaCl表现出近100%的脱盐率,且此时纳米孔的孔径介于2~4 nm之间,大于水合离子的直径。Zhang等将这一反常选择性归结为“时间尺度上的选择性”,即水合离子和水分子之间因质量差

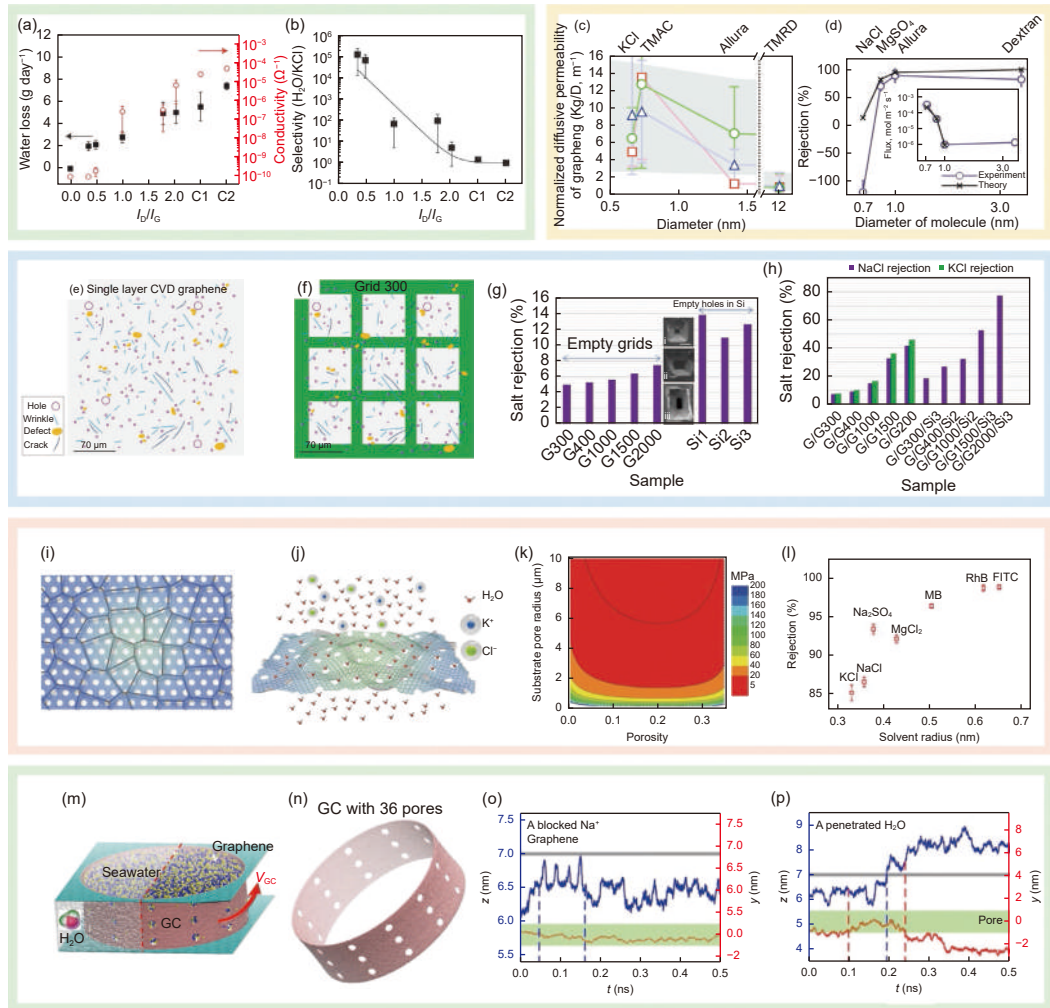


图 2 (a) 多孔石墨烯薄膜的离子电导率与 24 h 失水量对蚀刻时间的依赖关系, 对照组 C1 和 C2 分别为具有较大裂痕和完全破坏的石墨烯薄膜^[19]; (b) 水/盐选择比对 I_D/I_G 的依赖关系^[19]; (c) 归一化透过性表明, 与较小分子相比, 直径为 12 nm 的四甲基罗丹明标记葡聚糖 (TMRD) 分子的传输显著减弱。灰色区域表示连续介质模型预测结果^[43]; (d) 实验测得的截留率与摩尔通量 (插图)^[45]; (e) CVD 石墨烯上随机分布的裂纹、褶皱、孔洞和缺陷示意图^[46]; (f) 转移到 G300 透射电子显微镜镍网基底上的石墨烯片示意图^[46]; (g) 透射电子显微镜镍网基底和硅孔衬底的脱盐率, 插图自上而下分别为硅孔衬底 Si1、Si2 和 Si3 的场发射扫描电子显微镜照片, 比例尺分别为 100, 100 和 300 μm ^[46]; (h) 转移到透射电子显微镜镍网基底和硅孔衬底的石墨烯的脱盐率^[46]; (i) 复合膜的结构模型, 其中单层石墨烯薄膜被支撑在单壁碳纳米管网络上^[47]; (j) 基于尺寸筛分效应的复合式海水淡化膜的结构模型^[47]; (k) 经 10 s 氧化蚀刻后的薄膜所能承受的最大压力与石墨烯孔隙度和碳纳米管孔径的等高线图^[47]; (l) 复合膜对 KCl、NaCl、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、亚甲基蓝 (MB)、罗丹明 B (RhB) 和异硫氰酸荧光素 (FITC) 的截留率^[47]; (m) 圆筒结构的多孔石墨烯薄膜 (GC) 示意图, 其上有 36 个直径为 2 nm 的孔, 中间装有海水, 红色箭头表示角速度^[48]; (n) 圆筒结构的多孔石墨烯薄膜的三维视图^[48]; (o) 和 (p) 分别为 Na^+ 和水分子在 y (红色) 和 z (蓝色) 方向的运动轨迹^[48]

Fig. 2 (a) Dependence of water loss after 24 h and ionic conductivity through the porous graphene membranes on etching time. Control groups C1 and C2 are controls with large tears or completely broken graphene membranes, respectively^[19]. (b) Water/salt selectivity as a function of I_D/I_G ratio^[19]. (c) Normalized permeability indicates that the transport of the 12 nm diameter tetramethylrhodamine dextran (TMRD) molecule was significantly attenuated compared to the smaller molecules. Gray region denotes results of continuum model prediction^[43]. (d) Experimentally measured rejection and molar flux (inset)^[45]. (e) Schematic diagram of randomly distributed features, e.g. cracks, wrinkles, pinholes, and defects on CVD graphene after transfer process over grids of different meshes^[46]. (f) Schematic of graphene sheet over transmission electro microscope grid G300^[46]. (g) Salt rejection of empty transmission electro microscope grids and empty Si holes. Insets, field emission scanning electron microscope images of Si holes Si1, Si2 and Si3 from top to bottom with scale bars of 100, 100 and 300 μm , respectively^[46]. (h) Salt rejection of graphene on the grids and graphene on grids on Si holes^[46]. (i) Structural model of the hybrid membrane with single-layer graphene nanomesh supported on single-wall carbon nanotube networks^[47]. (j) Structural model of the hybrid membrane for size exclusion desalination^[47]. (k) Contour plot of the maximum pressure versus porosity of graphene and pore radius of carbon nanotubes for hybrid membrane with 10 s O_2 plasma etching^[47]. (l) Rejection of the hybrid membrane for KCl, NaCl, Na_2SO_4 , MgCl_2 , methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), and fluorescein isothiocyanate (FITC)^[47]. (m) Schematic illustration of porous graphene cylinder (GC) of 36 pores with a diameter of 2 nm. Seawater is confined inside. The red arrow denotes the rotating velocity^[48]. (n) Three-dimensional view of porous graphene cylinder^[48]. (o) and (p) are the trajectories of sodium ions and water molecules in the y (red) and z (blue) directions, respectively^[48]. Reprinted with permission.

而引起的通过纳米孔的时间差(图 2 o-p)。理论分析表明,对孔隙率、孔径、膜厚和角速度的调控还可以进一步提升薄膜的选择性和透过性。这种由表面滑移诱导产生的新型物质分离机制绕过了传统的孔径限制,打破了渗透率和选择性之间的权衡,为高性能 RO 设备的设计提供了新的思路。

另一方面,将大量阴/阳离子选择透过性膜交替排列以组成多个极室,并在其两端施以直流偏压,可将海水分离为低盐度的淡水及高盐度的卤水,从而实现海水淡化。这种水处理方法即为 ED 技术。2008 年, Sint 等^[49]通过分子动力学模

拟指出,在单层石墨烯中,对纳米孔进行官能化处理即可调控其所携带的表面电荷,从而对具有不同电性的离子产生选择性。通过调控材料类型、纳米孔的尺寸与性质及官能团的结构和数量,可以优化薄膜的离子选择性和透过性。O'Hern 等^[50]在 CVD 单层石墨烯上通过离子轰击引入大量缺陷,随后通过氧化蚀刻使缺陷生长为带负电的亚纳米孔。电化学测量结果表明随着氧化蚀刻时间的增加,纳米孔会表现出从由静电相互作用主导的阳离子选择性转变为由空间尺寸筛分效应主导的分子选择性(图 3 a-b),证明了 Sint 等的计算结论。

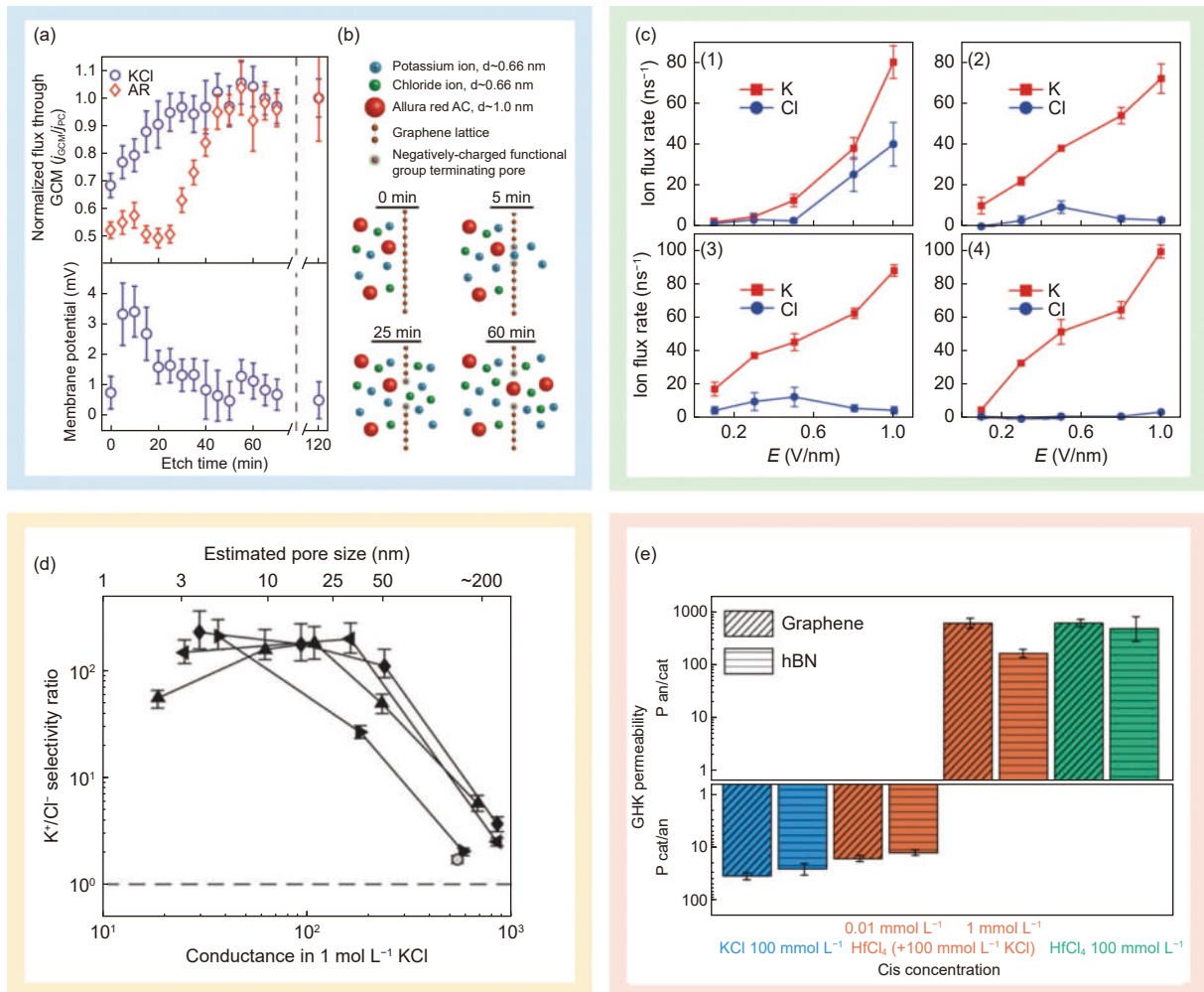


图 3 (a) 透过石墨烯薄膜的归一化溶质扩散通量与薄膜电势对蚀刻时间的依赖关系^[50]; (b) 不同选择性运输机制的示意图^[50]; (c) 通过半径为 0.5 nm 的石墨烯纳米孔的离子流速, 纳米孔的总带电量分别为 (1) 0 e, (2) 3 e, (3) 6 e, (4) 12 e^[7]; (d) K⁺/Cl⁻ 选择比对纳米孔尺寸的依赖关系^[51]; (e) 阴、阳离子选择比对引入的离子价态及离子浓度的依赖关系^[52]

Fig. 3 (a) Dependence of normalized diffusive flux of solutes through graphene membrane on etching time^[50]. (b) Schematic of different regimes of selective transport^[50]. (c) Ion flux rate passing through a graphene nanopore of 0.5 nm in radius. Total charge at the rim of nanopore is: (1) 0 e, (2) 3 e, (3) 6 e, and (4) 12 e, respectively^[7]. (d) Dependence of K⁺/Cl⁻ selectivity ratio on pore size^[51]. (e) Dependence of the selectivity between cations and anions on the valency and concentration of introduced ions^[52]. Reprinted with permission.

此外,分子动力学模拟表明^[7],即使在尺寸远大于离子的水合半径的情况下,石墨烯中带负电的纳米孔在外加电场的作用下仍可对 Cl⁻表现出 ~ 100% 的截留率,且其薄膜阻抗比传统离子交换膜低两个数量级(图 3 c)。这一选择性机制来源于由纳米孔上携带的表面电荷与电解质溶液之间的静电相互作用主导的唐南排斥效应,即纳米孔上的表面负电荷会吸引溶液中的阳离子而排斥阴离子,从而导致二者在薄膜附近和体相之间的浓度差异,使阳离子优先通过薄膜。这一反常现象随后被 Rollings 等^[51]通过实验证实:通过氧化蚀刻得到的纳米孔可有效区分单价阴、阳离子,且在孔径为 20 nm 时仍可保持 ~ 10² 的 K⁺/Cl⁻ 选择比(即两种离子的有效扩散系数之比,图 3 d)。随后, Caglar 等^[52]发现多价离子的加入可以使二维薄膜上的纳米孔发生电荷反转,使其从阳离子选择性变为阴离子选择性(图 3 e)。这一发现有望使多孔石墨烯同时应用于 ED 过程中的阴、阳离子选择膜,拓宽了石墨烯在 ED 领域的应用范围。

综上所述,通过物理或化学方法,可以在石墨烯层内引入不同形状、尺寸和官能团的纳米孔结构,并赋予其对水溶液中溶质分子或离子的优异选择性,进而将其用于海水淡化和污水处理等领域。其中,ED 技术的脱盐性能主要取决于纳米孔的表面电荷与溶液中带电离子之间的静电相互作用,而受石墨烯上纳米孔尺寸影响较小。相比之下,基于尺寸筛分效应的 RO 技术通常对纳米孔的尺寸要求极为严格,少量大尺寸纳米孔即可产生大量渗漏,从而显著降低盐离子的截留率。然而,由于目前大面积石墨烯薄膜的合成多依赖于 CVD 工艺,而该工艺不仅耗时较长、成本较高,又会不可避免地引入少量本征缺陷,使薄膜无法有效阻止溶质通过,且其在转移基底、打孔等后处理过程中又会引入额外缺陷和褶皱等,导致薄膜机械强度的大幅下降。这些问题与挑战阻碍了石墨烯在海水淡化领域的应用。因此,应当通过优化气流速率、选用缺陷浓度低且表面足够光滑的铜基底等方法改善 CVD 工艺的品质。还可以通过优化二维材料打孔技术以避免引入额外缺陷,并同时提高对孔径

分布及孔密度分布的控制。另外还应探索合适的支撑物以进一步提高薄膜的力学强度和脱盐率,从而进一步发掘大规模多孔石墨烯薄膜在海水淡化领域的应用潜力。

4 层状氧化石墨烯薄膜及其选择透过性

4.1 氧化石墨烯

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)是一种石墨烯衍生物,其在石墨烯原始晶格的表面及边缘镶嵌有大量含氧官能团,从而使碳原子的杂化方式发生变化,形成在 sp³ 碳基体上生长大量 sp² 杂化碳构型、团簇的新型结构^[53]。若用化学处理、热处理、紫外光处理等方法对 GO 进行还原,则可减少含氧官能团数量,进而得到还原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, rGO)^[54]。目前,一般通过改进的 Hummers 法^[55]制备 GO。该方法具有操作简单、制备成本低和可规模化生产的优点,被认为是实现 GO 产业化的最佳方法之一。

具有二维纳米通道的层状 GO 薄膜(Lamellar graphene oxide membrane, LGOM)可通过“剥离-重建”策略得到(图 4 a)^[17,37]。由于 GO 表面带有的部分亲水含氧官能团(如羟基、羧基等)在电离后会带负电,因此超声处理可以使粉状 GO 因层间的库伦斥力而被分散在水中,并形成单层或多层 GO 纳米片,此即“剥离”步骤。之后,通过抽滤法、滴涂法或旋转喷涂法等对 GO 纳米片进行液相成膜,即可得到大面积的 LGOM,此即“重建”步骤。在“重建”步骤中,GO 纳米片之间通过相互堆叠形成官能化的二维纳米通道网络。此时物质运输主要通过二维纳米通道网络完成,次者通过 GO 纳米片的本征缺陷/孔洞实现^[9,56]。纳米通道的高度为薄膜层片之间的层间距,因而合理调整层间距即可赋予 LGOM 对不同物质的选择透过性。此外,由于片层间的氢键和范德华作用力使薄膜具有足够的力学强度,因而可以形成无需依靠支撑物的自支撑薄膜。

4.2 层状氧化石墨烯薄膜的选择透过性

2012 年, Nair 等^[57]由旋转喷涂法制备得到亚微米厚度的 LGOM,并发现其对于液体、蒸气及包括氦气在内的各类气体分子均不透过,但却

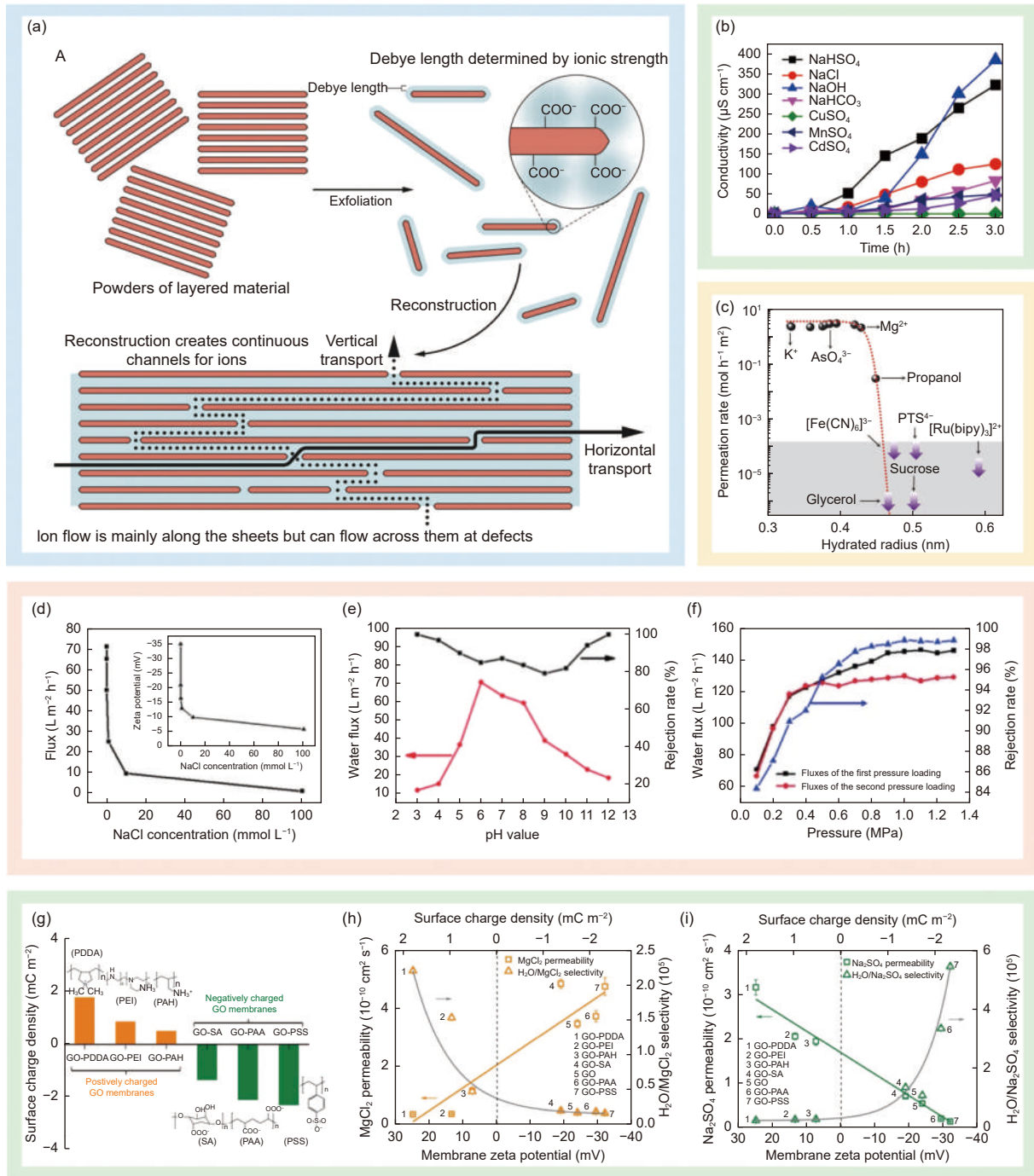


图 4 (a) 由“剥离-重建”策略制备的具有二维纳米通道的 LGOM 的示意图^[17]; (b) 不同离子化合物在 LGOM 中的渗透过程^[59]; (c) 溶质通量对溶质水合半径的依赖关系, 灰色区域表示其渗透行为在至少持续 10 天的测量过程中未被观察到^[60]; 水通量分别对 (d) NaCl 浓度、(e) pH 和 (f) 压力的依赖关系^[64]; (g) 根据 Gouy-Chapman 理论, 由测量的薄膜 zeta 电位计算得到的 LGOM 表面电荷密度, 插图为带有可电离官能团的表面聚电解质的分子结构^[67]; (h) MgCl₂ 透过性和 H₂O/MgCl₂ 选择比及 (i) Na₂SO₄ 透过性和 H₂O/Na₂SO₄ 选择比对薄膜 zeta 电位和表面电荷密度的依赖关系^[67]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of lamellar graphene oxide membranes with 2D nanochannels made by the exfoliation-reconstruction strategy^[17]. (b) The penetration processes of different ionic compounds through LGOMs^[59]. (c) Dependence of the permeation rate of solutes on hydrated radius of solutes. The gray area indicates no permeation could be detected during measurements lasting for at least 10 days^[60]. (d), (e) and (f) Dependence of water flux on NaCl concentration, pH value and pressure, respectively^[64]. (g) Surface charge density of surface-charged GO membranes calculated from the measured membrane zeta potentials based on Gouy-Chapman theory. Inset, molecular structures of the surface polyelectrolytes with ionized functional groups^[67]. (h) MgCl₂ permeability and H₂O/MgCl₂ selectivity, (i) Na₂SO₄ permeability and H₂O/Na₂SO₄ selectivity of surface-charged LGMO with various zeta potentials and surface charge density^[67]. Reprinted with permission.

允许气态水分子在层间的纳米通道中进行无阻碍扩散,且水的扩散速率比氦气高约 10 个数量级。理论分析与分子动力学模拟表明,GO 纳米片间的官能团(如纳米片表面的羟基、环氧基,以及边缘的羧基、羰基等)通过撑挡相互堆叠的 GO 纳米片起到扩大层间距的作用,使未被氧化的区域相互交联形成二维石墨烯纳米通道网络。此后, Sun 等^[58]通过同位素标记法,发现液态水和离子可在 LGOM 的纳米通道中超快透过,且其扩散系数比体相高 4~5 个数量级,表明 LGOM 在液相物质分离领域具有显著的应用优势。

Sun 等^[59]进一步探索了 LGOM 在溶液中的选择透过性。对于 Na^+ , 其与电离后含氧官能团之间的静电吸引和化学相互作用使其可以快速的穿过薄膜。对于重金属离子(如 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+})和大分子有机物,其与官能团之间因过渡金属配位键及各种弱相互作用(如静电相互作用、 π - π 堆积等)而产生紧密结合,宏观上表现为被薄膜完全阻挡。盐离子渗透液的电导率随时间呈现先缓慢再迅速增长的趋势(图 4 b),表明虽然 GO 纳米片的原始层间距(~ 0.8 nm)阻碍了水合离子的跨膜运输,但层状薄膜的层间距会随着 GO 的溶胀而逐渐打开,最终使其得以通过。此外,渗透液电导率对阴离子的依赖性表明,不同的阴离子与电离后的官能团之间的相互作用会通过改变层间距(如 OH^-)、官能团的电离程度(如 HSO_4^-)或经化学反应产生气体(如 HCO_3^-)的方式影响阳离子的跨膜运输性能。2014 年, Joshi 等^[60]进一步系统地研究了 LGOM 对水溶液中不同溶质的选择透过性,发现 LGOM 可过滤所有水合半径大于 0.45 nm 的溶质分子(图 4 c)。此外, LGOM 在有机溶剂中也展现出了优异的选择性,对在甲醇中溶解的小分子的截留率高达 99.9% 以上^[61]。以上研究表明, LGOM 可通过尺寸筛分效应、弱相互作用以及化学反应等对不同溶质表现出优异的选择性,同时对溶剂表现出极高的透过性,因而可以对液相中的不同物质进行快速且高效的分离。

然而,由 Joshi 等^[60]的研究结果可知,若直接将 LGOM 用于海水淡化,则其无法有效阻挡一价或二价离子及小分子的渗漏(表现为 $\sim 60\%$ 以下

的脱盐率)^[62,63]。因此,有必要通过多种方式对 LGOM 的选择透过性进行调控,进而使其满足实际应用的要求。Huang 等^[64]发现,减小盐浓度、使 pH 接近中性及加压均可以显著提升 LGOM 的水通量,而增大或减小 pH 则可以使其脱盐率提升至 $\sim 100\%$ (图 4 d-f)。此外,外加电场可以通过影响离子迁移过程而对 LGOM 的离子选择性与透过性进行调控,而外加磁场的引入可以使 GO 纳米片得到更有序的堆叠,从而单向提升离子的透过性^[65]。

除对外界条件进行控制外,还可以通过调控 LGOM 的内在性质以优化其性能。Sun 等^[66]将单层氧化钛(Titania, TO)纳米片插入 LGOM 的片层间。经弱紫外线还原后得到的 rGO/TO 薄膜将离子渗漏降低至未经还原的 GO/TO 薄膜的 5% 以下,同时还对溶剂水保有 $\sim 60\%$ 的跨膜运输能力。Zhang 等^[67]通过在 LGOM 表面浸涂不同的聚合物电解质提高薄膜的表面电荷密度(图 4 g),从而加强了薄膜表面与离子之间的静电相互作用。所得的成品薄膜可拒绝 95% 以上的 MgCl_2 及 Na_2SO_4 通过(图 4 h-i),使 LGOM 对单价及多价离子的选择性得到有效提升。

如前所述,当水作用于 LGOM 时,GO 纳米片会因部分含氧官能团的电离而带负电,层间的静电排斥作用使层间距逐渐扩大,从而产生溶胀现象。虽然在溶胀初期二维通道的层间距会被打开,使物质得以更为快速地通过,但在溶胀后期水分子会进一步侵入纳米通道中的空隙并破坏其结构,造成选择性的下降^[68]。这是由于当大量水分子侵入 GO 纳米片上的氧化区域时,原本通过氢键直接相连的含氧官能团会与水分子形成额外的、由水分子主导的氢键网络,使原有的大量水分子插入到含氧官能团之间,进而使 LGOM 的层间距逐渐扩大^[69]。因此,在将 LGOM 应用于海水淡化之前,还需克服其在水溶液中的稳定性问题。这里需要注意的是,通过 X 射线衍射实验及布拉格方程求出的 GO 纳米片的层间距是纳米通道的高度与纳米片层的厚度之和。因此通常以层间距减去单层石墨烯的厚度(~ 0.34 nm)的方式估计纳米通道的高度。三者概念不同,有必要进行区分。

针对层间距稳定性问题, Abraham 等^[70] 通过物理限制的方法, 将 LGOM 封装在环氧树脂中 (图 5 a), 使 GO 纳米片的层间距减小至最低 0.64 nm 并在环氧树脂的限制下保持稳定, 从而可以有效区分一价和二价离子 (图 5 b)。值得注意的是, 缩小的层间距虽然对水通量的影响不甚

显著, 却使离子在进入纳米通道时发生部分去水解, 从而增大传输势垒, 严重限制了其通量 (图 5 c)。另一方面, Mi^[6] 提出可以通过部分还原 GO 或建立片层间的共价键键合等化学方法克服层间斥力, 使纳米通道的宽度缩小至 0.3-0.7 nm, 以满足海水淡化的需要 (Na^+ 的水合半径

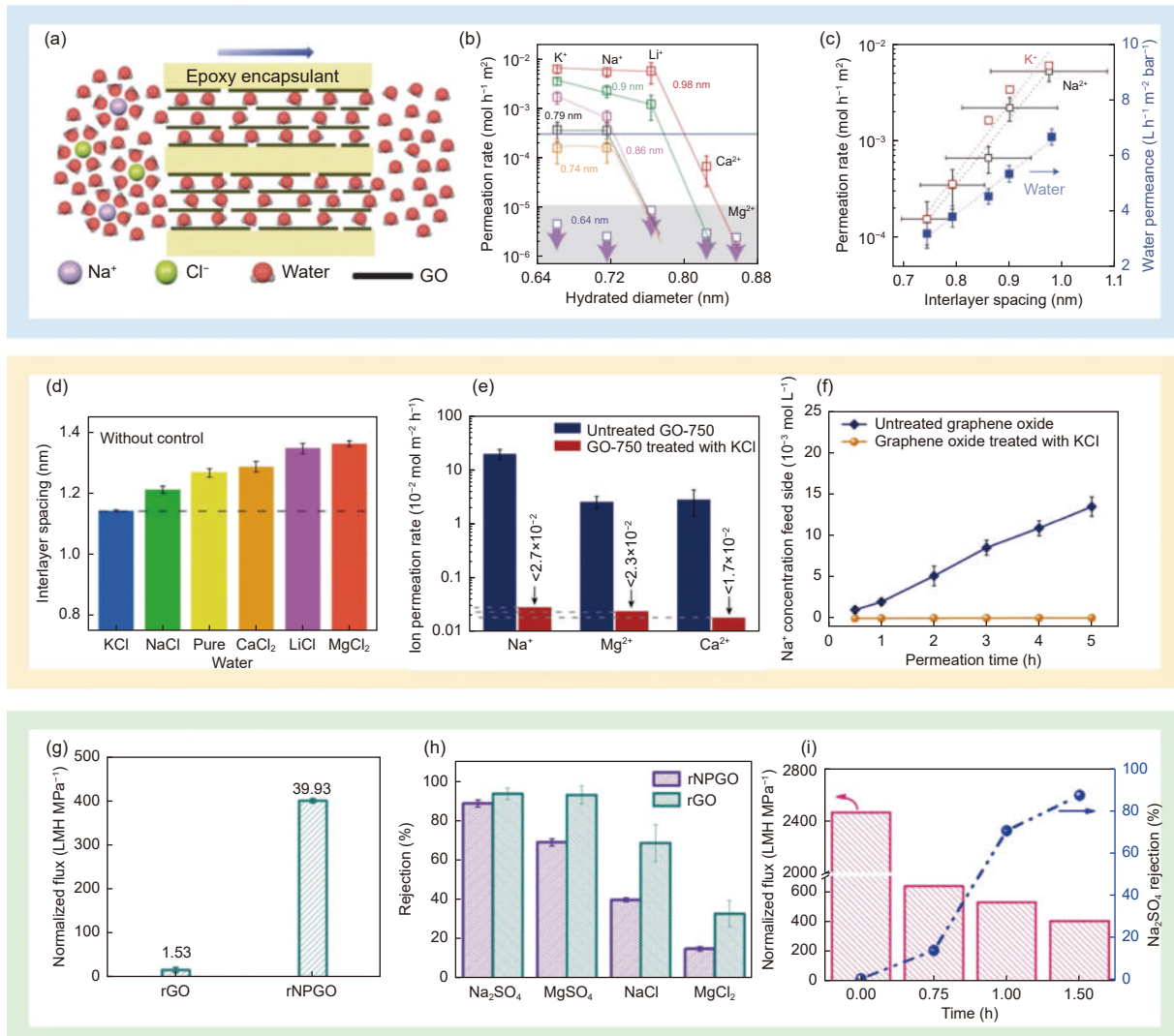


图 5 (a) 离子和水沿石墨烯平面方向渗透的示意图^[70]; (b) 溶质通量对溶质水合半径和 LGOM 层间距的依赖关系, 灰色区域表示其在至少持续 5 天的测量过程中未被观测到^[70]; (c) K^+ 、 Na^+ 和水通量对 LGMO 层间距的依赖关系^[70]; (d) 经纯水或各种浓度为 0.25 mol L^{-1} 的盐溶液浸泡的 LGOM 层间距^[71]; (e) Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在未经处理和经 KCl 处理后的 LGOM 中的通量, 虚线表示不同阳离子的检测限^[71]; (f) Na^+ 在未经处理 ($71.84 \pm 6.75 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) 和经 KCl 处理后 ($0.48 \pm 0.07 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) 的 LGOM 中的流速, LGOM 的厚度为 280 nm ^[71]; 层状 rGO 薄膜及多孔层状 rGO 薄膜的 (g) 归一化水通量及 (h) 脱盐率^[54]; (i) 多孔层状 rGO 薄膜性能对热处理时间的依赖关系^[54]

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the direction of ion/water permeation along graphene planes^[70]. (b) Dependence of the permeation rate of solutes on hydrated radius of solutes and interlayer spacing of LGOMs. The gray area indicates no permeation could be detected during measurements lasting for at least 5 days^[70]. (c) Dependence of permeation rates of K^+ and Na^+ and water permeation on interlayer spacing of LGOMs^[70]. (d) Interlayer spacings for LGOMs immersed in pure water or in various 0.25 mol L^{-1} salt solutions^[71]. (e) Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} permeation rates of untreated and KCl-treated LGOMs. Dashed lines indicate the detection limit of the different cations^[71]. (f) Na^+ permeation rates of untreated LGOMs ($71.84 \pm 6.75 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) and KCl-treated LGOMs ($0.48 \pm 0.07 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) with a thickness of about 280 nm ^[71]. (g) Normalized water permeability and (h) salt rejection of lamellar rGO and nanoporous rGO (rNPGO) membranes^[54]. (i) Dependence of the performance of the resultant lamellar nanoporous rGO membranes on the thermal treatment time^[54]. Reprinted with permission.

为 0.36 nm)。Chen 等^[71] 通过盐溶液浸泡的方式在 GO 纳米层片间插入 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 并通过阳离子- π 相互作用使层间距稳定至 1.1 nm 左右(图 5 d), 所得的薄膜可以有效阻挡水合半径比插入离子更大的其他离子通过(图 5 e-f)。然而, 这一工作中所插入的离子与 GO 纳米片的配位强度均较弱, 不能有效缩减层间距。另一方面, 具有强配位的过渡金属离子(如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 和 Pb^{2+} 等)又会对净化后的水资源造成污染, 因而难以得到实际应用。Li 等^[54] 通过热还原 GO 纳米片的方法减少其上含氧官能团的数量, 从而起到减小并稳定层间距的作用。为了弥补这一过程对水通量造成的损失, 又通过 H_2O_2 氧化的方式引入面内纳米孔(平均直径 ~ 3 nm, 孔密度为 $2.89 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)以缩短纳米通道的长度, 从而使水通量相比原始 rGO 提升 26 倍(图 5 g)。然而, 介孔的引入会导致层间距的扩大, 进而使脱盐率发生不同程度的下降(图 5 h)。此外, 随着热还原时间的增加, 薄膜的水通量与脱盐率呈现相反的变化趋势, 也表现出选择性与透过性之间的矛盾关系(图 5 i)。

基于上述分析, 相比单层石墨烯薄膜, “剥离-重建”策略使 LGOM 具有易于规模化生产的优势。在制备过程中, GO 纳米片相互堆叠, 其官能团相互交联聚集, 形成错综复杂的二维纳米通道网络, 极大地加速了水分子和不同尺寸溶质分子或离子的传输速率。然而, LGOM 在水中发生的溶胀现象会导致物质分离性能的大幅下降, 严重制约了其实际应用, 而对层间距的精准控制又是一项极其困难的工作。因此, 克服在湿度条件下的溶胀现象、保证界面处物理化学性质的稳

定、实现对层间距在亚纳米尺度下的精准调控, 最终克服选择性与透过性方面的矛盾, 将是 LGOM 在海水淡化领域应用亟需解决的难点。

5 结论与展望

对纳米孔 RO 膜、纳米孔 ED 膜及 LGOM 各项性质的横向对比如图 6 所示。对于单层石墨烯, 其具有极限单原子厚度和优异的物相分离性能, 可有效阻隔原子和分子的跨膜渗透。然而, 制备高品质石墨烯所需的机械剥离法因产率极为低下而严重制约其大规模生产与应用。另一方面, 通过高能辐照或化学蚀刻等方法引入不同尺寸和形状的官能化孔洞, 可使经机械剥离法或“自下而上”法制备的单层石墨烯对不同的物质产生选择透过性, 从而实现高效的 RO 或 ED 海水淡化技术。溶解-扩散模型^[72] 认为, 石墨烯薄膜的厚度与透过性呈反比关系, 因此其理论上具有最大限度的透过性。然而, 在实际生产中, CVD 工艺在石墨烯中引入的极少量原子尺度本征缺陷虽然很难被一般检测技术(如拉曼光谱^[19] 等)发现, 却会对其离子选择性产生严重影响, 进而使脱盐率大幅降低, 无法满足实际需求。此外, 由于 RO 技术对工作压力有一定要求, CVD 工艺引入的本征缺陷、晶界、褶皱以及在后续基底转移过程中引入的额外裂痕等对石墨烯力学强度的劣化影响也不容忽视。

对于层状氧化石墨烯薄膜, 其一般采用“剥离-重建”策略制备得到。薄膜中各纳米片间通过相互堆叠形成官能化的纳米通道, 使其具有双向传质性(即水平、垂直方向)和选择透过性, 因而在海水淡化领域具有极大的应用潜力。丰富的

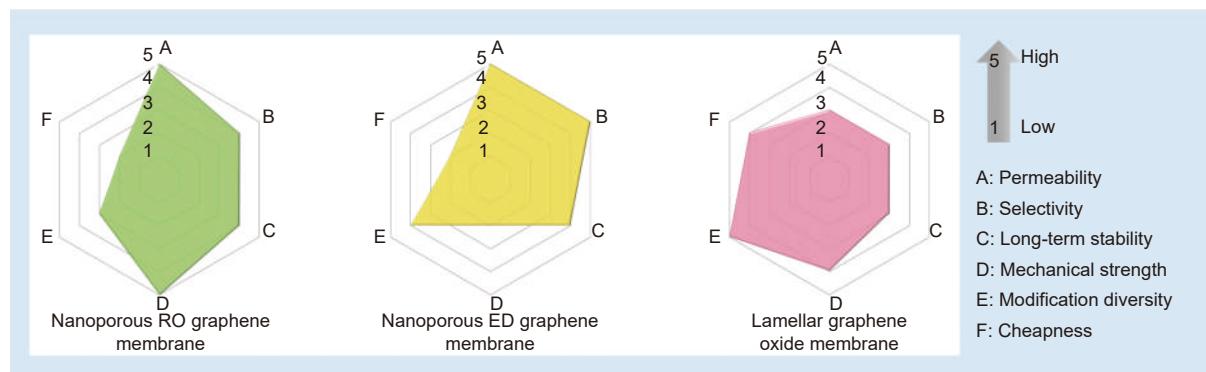


图 6 (左)纳米孔 RO 石墨烯薄膜、(中)纳米孔 ED 石墨烯薄膜及(右)LGOM 的性能对比

Fig. 6 Performance comparison for (left) nanoporous RO graphene membrane, (middle) nanoporous ED graphene membrane and (right) LGOM.

化学改性潜力、可调控的层间距和易于制备的特性使其成为目前最具大规模应用前景的石墨烯薄膜材料。由于层内相互堆叠,单个纳米片的本征缺陷得到有效封闭,因此溶液主要通过GO纳米片间相互堆叠形成的三维纳米通道网络进行超快输运。然而,GO中包含的亲水官能团使其层间距在服役过程中因溶胀而逐渐扩大至最大 $6\sim 7\text{ nm}^{[68]}$,在提高水通量的同时极大地降低了离子选择性。因此,如何在精准调控层间距的同时,仍能保证其在长时间、高压工作条件下的持续选择透过性,将是未来石墨烯薄膜在海水淡化领域应用的研究的重点。综上所述,未来石墨烯及其衍生物在海水淡化领域的应用应从以下几方面着力开展突破:

(1)探究机理,建立模型。液态水和离子与纳米孔或GO纳米层片之间的多元物理或化学相互作用极为复杂。然而,目前对石墨烯基薄膜选择透过性的研究仍处于初级阶段。虽然已有研究表明,在纳米通道中水分子可通过双层或三层微冰晶的形式实现快速移动^[73],但石墨烯的超快物质输运现象的本质尚未明晰。因此,需要进一步探究其物质输运机理并建立相关理论模型,为优化改性奠定理论基础。

(2)改进工艺及检测方法,提高长期稳定性。相比业已商业化的聚酰胺复合膜,石墨烯基薄膜中的水分子和盐离子均可实现超快输运,从而使其透过性比现有RO膜高出数个数量级。然而,本征缺陷和溶胀现象极大地降低了石墨烯基薄膜的选择性,使其无法有效阻挡盐离子的通过。因此,对于单层石墨烯薄膜,需要开发新型缺陷修复技术及工艺、优化现有CVD工艺或寻找合适的支撑物,以使其兼具高力学强度、高选择性和高透过性。还应注重开发新型材料表征技术,以有效检测CVD生长过程中产生的原子尺度本征缺陷。对于层状氧化石墨烯薄膜,需要探索在长时间循环或长期服役条件下抑制GO溶胀的新策略,以延长成品膜的服役时间,降低使用成本。此外,应进一步优化石墨烯打孔技术以避免引入额外缺陷,并同时提高对孔径及孔密度分布的可控性,从而保证高离子选择性。

(3)进一步降低制备成本,实现批量生产。纳米材料合成制备的高成本一直是制约其实际应用的一大因素。对于石墨烯基薄膜,虽然原料

来源(如甲烷和石墨等)相对广泛、成本相对较低,但其合成、后处理等步骤通常颇为耗时且无法保证良品率。因此,对于单层石墨烯薄膜,在低温下实现大面积高品质石墨烯的快速制备以及新型洁净基底转移技术的开发将是今后的研究重点。对于层状氧化石墨烯薄膜,虽然使用石墨作为原材料可以显著降低GO纳米片的制造成本,但目前对于实际应用来说仍过于昂贵。此外,当使用纳米颗粒或纤维作为交联剂以稳定层间距时,还必须解决家用水领域的使用安全和健康问题^[11]。

总之,石墨烯基海水淡化薄膜的研究才刚刚起步。相信随着纳米科学与技术的发展,石墨烯的大规模、批量化生产终将会得以实现,从而凭借其特有的高选择性与高透过性,为海水淡化行业带来革命性的进步。

致谢

感谢国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项(2018YFE0124500);国家自然科学基金项目(51972190);广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队项目(2017BT01N111)的支持。

参考文献

- [1] Mekonnen M M, Hoekstra A Y. Four billion people facing severe water scarcity[J]. *Science Advances*, 2016, 2(2): e1500323.
- [2] Deshmukh A, Boo C, Karanikola V, et al. Membrane distillation at the water-energy nexus: Limits, opportunities, and challenges[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1177-1196.
- [3] Sharqawy M H, Lienhard J H, Zubair S M. Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 16(1-3): 354-380.
- [4] Mayor B. Growth patterns in mature desalination technologies and analogies with the energy field[J]. *Desalination*, 2019, 457: 75-84.
- [5] Jones E, Qadir M, Van Vliet M T H, et al. The state of desalination and brine production: A global outlook[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 657: 1343-1356.
- [6] Mi B. Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 740-742.
- [7] Zhao S, Xue J, Kang W. Ion selection of charge-modified large nanopores in a graphene sheet[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(11): 114702.
- [8] Babu P, Nambiar A, He T, et al. A review of clathrate hydrate based desalination to strengthen energy-water nexus[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8093-8107.

- [9] Deng J, You Y, Bustamante H, et al. Mechanism of water transport in graphene oxide laminates[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(3): 1701-1704.
- [10] Kucera J. Biofouling of polyamide membranes: fouling mechanisms, current mitigation and cleaning strategies, and future prospects[J]. *Membranes*, 2019, 9(9): 111.
- [11] Lee K P, Arnot T C, Mattia D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 370(1-2): 1-22.
- [12] Di Vincenzo M, Tiraferri A, Musteata V E, et al. Biomimetic artificial water channel membranes for enhanced desalination[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(2): 190-196.
- [13] Homaeigohar S, Elbahri M. Graphene membranes for water desalination[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(8): e427.
- [14] Mogg L, Zhang S, Hao G P, et al. Perfect proton selectivity in ion transport through two-dimensional crystals[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4243.
- [15] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2458-2462.
- [16] Johnson D J, Hilal N. Can graphene and graphene oxide materials revolutionise desalination processes?[J]. *Desalination*, 2021, 500: 114852.
- [17] Koltonow A R, Huang J. Two-dimensional nanofluidics[J]. *Science*, 2016, 351(6280): 1395-1396.
- [18] Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Nanoporous graphene as a reverse osmosis membrane: Recent insights from theory and simulation[J]. *Desalination*, 2015, 366: 59-70.
- [19] Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiuk I V, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 459-464.
- [20] Xu W L, Fang C, Zhou F, et al. Self-assembly: A facile way of forming ultrathin, high-performance graphene oxide membranes for water purification[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 2928-2933.
- [21] Sun Y, Li S, Zhuang Y, et al. Adjustable interlayer spacing of ultrathin mxene-derived membranes for ion rejection[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591: 117350.
- [22] Li H, Ko T-J, Lee M, et al. Experimental realization of few layer two-dimensional MoS₂ membranes of near atomic thickness for high efficiency water desalination[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8): 5194-5204.
- [23] Kidambi P R, Chaturvedi P, Moehring N K. Subatomic species transport through atomically thin membranes: present and future applications[J]. *Science*, 2021, 374(6568): eabd7687.
- [24] Wang L, Williams C M, Boutlier M S H, et al. Single-layer graphene membranes withstand ultrahigh applied pressure[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 3081-3088.
- [25] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [26] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, et al. Ultrastrong adhesion of graphene membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(9): 543-546.
- [27] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Graphene: A perfect nanoballoon[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(19): 193107.
- [28] Miao M, Nardelli M B, Wang Q, et al. First principles study of the permeability of graphene to hydrogen atoms[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(38): 16132.
- [29] Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang F C, et al. Proton transport through one-atom-thick crystals[J]. *Nature*, 2014, 516(7530): 227-230.
- [30] Lozada-Hidalgo M, Hu S, Marshall O, et al. Sieving hydrogen isotopes through two-dimensional crystals[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 68-70.
- [31] Lozada-Hidalgo M, Zhang S, Hu S, et al. Scalable and efficient separation of hydrogen isotopes using graphene-based electrochemical pumping[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15215.
- [32] Achtyl J L, Unocic R R, Xu L, et al. Aqueous proton transfer across single-layer graphene[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6539.
- [33] Walker M I, Braeuninger-Weimer P, Weatherup R S, et al. Measuring the proton selectivity of graphene membranes[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(21): 213104.
- [34] Feng Y, Chen J, Fang W, et al. Hydrogenation facilitates proton transfer through two-dimensional honeycomb crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(24): 6009-6014.
- [35] Poltavsky I, Zheng L, Mortazavi M, et al. Quantum tunneling of thermal protons through pristine graphene[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(20): 204707.
- [36] An Y, Oliveira A F, Brumme T, et al. Stone-wales defects cause high proton permeability and isotope selectivity of single - layer graphene[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(37): 2002442.
- [37] Cai X, Luo Y, Liu B, et al. Preparation of 2D material dispersions and their applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(16): 6224-6266.
- [38] Li Y, Chopra N. Progress in large-scale production of graphene. part 2: vapor methods[J]. *JOM*, 2015, 67(1): 44-52.
- [39] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [40] Wintterlin J, Bocquet M-L. Graphene on metal surfaces[J]. *Surface Science*, 2009, 603(10-12): 1841-1852.
- [41] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [42] Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3602-3608.

- [43] O'Hern S C, Stewart C A, Boutilier M S H, et al. Selective molecular transport through intrinsic defects in a single layer of cvd graphene[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 10130-10138.
- [44] Qin Y, Hu Y, Koehler S, et al. Ultrafast nanofiltration through large-area single-layered graphene membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9239-9244.
- [45] O'Hern S C, Jang D, Bose S, et al. Nanofiltration across defect-sealed nanoporous monolayer graphene[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3254-3260.
- [46] Kazemi A S, Hosseini S M, Abdi Y. Large total area membrane of suspended single layer graphene for water desalination[J]. *Desalination*, 2019, 451: 160-171.
- [47] Yang Y, Yang X, Liang L, et al. Large-area graphene-nanomesh/carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration[J]. *Science*, 2019, 364(6445): 1057-1062.
- [48] Zhang Z, Li S, Mi B, et al. Surface slip on rotating graphene membrane enables the temporal selectivity that breaks the permeability-selectivity trade-off[J]. *Science Advances*, 2020, 6(34): eaba9471.
- [49] Sint K, Wang B, Král P. Selective ion passage through functionalized graphene nanopores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(49): 16448-16449.
- [50] O'Hern S C, Boutilier M S H, Idrobo J C, et al. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1234-1241.
- [51] Rollings R C, Kuan A T, Golovchenko J A. Ion selectivity of graphene nanopores[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11408.
- [52] Caglar M, Silkina I, Brown B T, et al. Tunable anion-selective transport through monolayer graphene and hexagonal boron nitride[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 2729-2738.
- [53] Wang S, Dong Y, He C, et al. The role of sp^2/sp^3 hybrid carbon regulation in the nonlinear optical properties of graphene oxide materials[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(84): 53643-53652.
- [54] Li Y, Zhao W, Weyland M, et al. Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8314-8323.
- [55] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [56] Su P, Wang F, Li Z, et al. Graphene oxide membranes: controlling their transport pathways[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15319-15340.
- [57] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. *Science*, 2012, 335(6067): 442-444.
- [58] Sun P, Liu H, Wang K, et al. Ultrafast liquid water transport through graphene-based nanochannels measured by isotope labelling[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(15): 3251-3254.
- [59] Sun P, Zhu M, Wang K, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 428-437.
- [60] 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.
- [61] Jian M, Qiu R, Xia Y, et al. Ultrathin water-stable metal-organic framework membranes for ion separation[J]. *Science Advances*, 2020, 6(23): eaay3998.
- [62] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [63] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [64] 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.
- [65] Sun P, Zheng F, Wang K, et al. Electro- and magneto-modulated ion transport through graphene oxide membranes[J]. *Scientific Reports*, 2015, 4(1): 6798.
- [66] Sun P, Chen Q, Li X, et al. Highly efficient quasi-static water desalination using monolayer graphene oxide/titania hybrid laminates[J]. *NPG Asia Materials*, 2015, 7(2): e162.
- [67] Zhang M, Guan K, Ji Y, et al. Controllable ion transport by surface-charged graphene oxide membrane[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1253.
- [68] Zheng S, Tu Q, Urban J J, et al. Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution: characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6440-6450.
- [69] Medhekar N V, Ramasubramanian A, Ruoff R S, et al. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: structure and mechanical properties[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2300-2306.
- [70] Abraham J, Vasu K S, Williams C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(6): 546-550.
- [71] Chen L, Shi G, Shen J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550(7676): 380-383.
- [72] Geise G M, Park H B, Sagle A C, et al. Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369(1-2): 130-138.
- [73] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, et al. Square ice in graphene nanocapillaries[J]. *Nature*, 2015, 519(7544): 443-445.

