

文章编号: 1674-5566(2024)05-1292-07

DOI: 10.12024/jsou.20240104405

RGO/SiO₂复合膜的制备及其在海水淡化中的应用

刘璇¹, 黄朝^{1,2}

(1. 上海海洋大学 工程学院, 上海 201306; 2. 上海交通大学 薄膜与微细加工技术教育部重点实验室, 上海 200240)

摘要: 氧化石墨烯(GO)膜具有良好的分离性能,但其水渗透率低和稳定性差需要进一步改善。为此,采用水热法制备还原氧化石墨烯(RGO),利用二氧化硅(SiO₂)对RGO进行插层,然后通过真空抽滤法制备RGO/SiO₂复合膜。结果表明:SiO₂插层后在不损失截留率和稳定性的前提下进一步提高了水渗透率。当SiO₂(0.05 mg/mL)为3 mL时,RGO/SiO₂复合膜的纯水渗透率高达21.1 L/(m²·h·bar),约是纯GO膜的6倍,对Na₂SO₄的截留率约为83.7%。对不同盐的截留率顺序为R(Na₂SO₄) > R(MgSO₄) > R(NaCl) > R(MgCl₂)。因此,RGO/SiO₂复合膜在海水淡化方面有着一定的应用潜力。

关键词: 氧化石墨烯; 二氧化硅; 纳滤膜; 海水淡化

中图分类号: TQ 028.8 **文献标志码:** A

随着人口增长和工业的快速发展,水资源被不断地消耗和污染,这加剧了水资源的短缺^[1]。海水淡化是解决水资源短缺问题的关键之一,膜分离技术被广泛认为是海水淡化的有效方法,因为它能够将盐和其他杂质从海水中分离出来产生淡水,但膜分离技术有着膜的选择和设计要求高、膜面易破坏、选择性和通量之间的权衡等缺陷,因此膜分离技术的发展方向主要集中在提高膜的性能和稳定性、降低能源消耗和成本以及优化与其他工艺的整合^[2-4]。

近年来,二硫化钼(MoS₂)、金属有机骨架(MOFs)、共价有机框架(COFs)、MXene、氧化石墨烯(GO)等多种二维纳米材料被用于膜分离技术的研发^[5-7],并取得了优异的成果,氧化石墨烯作为典型的二维纳米材料同样也受到了研究者的广泛关注^[8]。

氧化石墨烯含有丰富的含氧官能团(例如-OH和-COOH),因而具有亲水性^[9-10],这使得它可以均匀地分散在纯水中或者其他有机溶剂中,从而降低制膜的难度^[11]。然而GO在水溶液中水分子和面内含氧官能团之间的氢键相互作用会阻碍水的传输并使得层间距增加,这种不稳定性降低了膜的选择性^[12]。交联的方法可以抑制溶

胀提高稳定性,其代价是降低水渗透率。为了解决这一矛盾,人们提出纳米材料嵌入的方法来调节层间距^[13]。DENG等^[14]将SiO₂嵌入GO纳米片调节层间距, SiO₂的嵌入有助于形成连续的横向水渗透通道从而提高水渗透率。但是GO膜间氧化区域的存在一定程度上会阻碍水的传输^[15],因此研究者们提出GO膜可以被还原为还原氧化石墨烯(RGO)膜,适当地还原会减少含氧官能团,在减小层间距的同时增加了水流通道的非氧化区域从而提高膜的稳定性、截留率、水渗透率^[16-17]。到目前为止已有多种方法可以用来还原,如紫外线还原、化学还原、热还原^[2]。其中,热还原中的水热还原氧化石墨烯由于简单、灵活和绿色而被广泛用于制备RGO膜^[18]。FAN等^[16]通过水热还原氧化石墨烯制备RGO膜,RGO纳米片的无序和缺陷,较少的含氧官能团和增强的疏水性促进了水分子在相对较小的层间空间中的传输,从而表现出更好的稳定性、水渗透率和截留率。

为了在RGO膜高性能的基础上进一步提高水渗透率,采用水热法制备还原氧化石墨烯(RGO),使用二氧化硅(SiO₂)对其进行插层,然后通过真空抽滤法制备RGO/SiO₂复合膜。最后对

收稿日期: 2024-01-16 修回日期: 2024-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(51005145,51075258);上海市科学技术委员会项目(19DZ2254800)

作者简介: 刘璇(1975—),女,副教授,研究方向为高性能水处理材料开发及性能研究。E-mail: xliu@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

膜材料进行表征,并且从水渗透率、截留率和稳定性3个方面分析了膜的性能。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

石墨粉购自山东金利来(中国)有限公司。氯化镁(MgCl₂)、硫酸镁(MgSO₄)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na₂SO₄)购于中国国药化学试剂有限公司。二氧化硅(SiO₂)购于比斯利新材料(苏州)有限公司。所有的材料和试剂都以其原始形式使用,没有任何额外的纯化步骤。

1.2 RGO的制备

氧化石墨烯采用改进的 Hummers 法制备。

将 GO 分散在去离子水中以制备均匀的分散体(0.1 mg/mL),充分搅拌后倒入高压反应釜中,在 120 °C 的马弗炉中反应 9 h,然后冷却至室温,取出 RGO 分散液。

1.3 RGO/SiO₂复合膜制备

首先将 5 mL 的 RGO(0.1 mg/mL)加入到 100 mL 去离子水中,剧烈搅拌。随后,加入配置好浓度为 0.05 mg/mL 的 SiO₂ 分散液(分别为 1.5 mL、3.0 mL 和 4.5 mL),超声 10 min。最后采用真空过滤法抽滤到聚醚砜微孔滤膜上制备 RGO/SiO₂ 复合膜。所制备的膜分别表示为 RM1、RM2 和 RM3。RGO/SiO₂ 复合膜的制备过程如图 1。

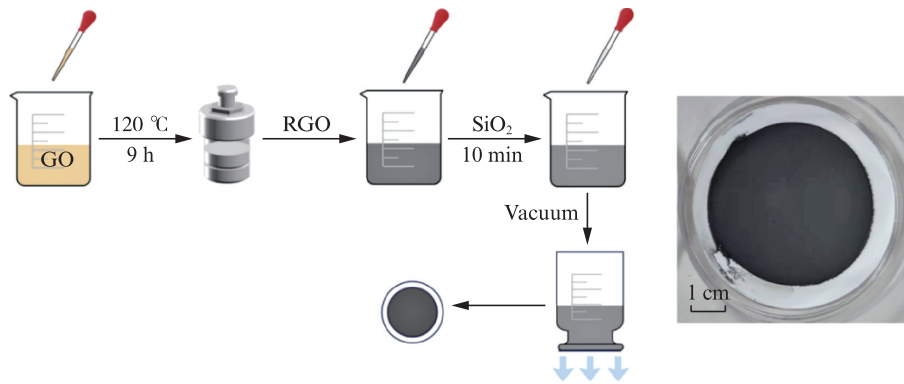


图 1 RGO/SiO₂复合膜的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of fabrication of RGO/SiO₂ composite membranes

1.4 膜的表征

采用扫描电镜(SEM, Gemini SEM7426, ZEISS, Germany)对膜的形貌进行表征,采用拉曼光谱仪(Raman, InVia Qontor, 英国 Renishaw 公司)对膜的结构进行分析,采用 X 射线衍射测试膜的层间间距(XRD, D8 ADVANCE, BRUKER, Germany),采用光学接触角测量仪(CA, DSA30, KRUSKA, Germany)来测量评估膜的亲水性,采用电导率仪(DDS-11A, 中国仪电科学仪器公司)测量盐溶液进料和渗透液的浓度。

1.5 膜性能测试

实验中,膜的有效面积约为 3.14 cm²,采用错流装置对膜的水渗透率和截留率进行评估。所有测试均在室温下进行,采用盐溶液(浓度为 1×10⁻³)在 1 bar 下测试过滤性能,同时,每个实验在相同条件下至少测量 3 次,并计算其平均值。水渗透率 J [L/(m²·h·bar)] 和截留率 R (%) 分别根据公式(1)和公式(2)计算:

$$J = \frac{V}{A\Delta tP} \quad (1)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: V 为渗透水量, L; A 为有效膜面积, m²; Δt 为过滤时间, h; P 为膜表面压力, bar; C_p 为渗透液浓度; C_f 为进料液浓度。

2 结果

2.1 膜的表征

通过 SEM 对膜的表面形貌进行了表征,如图 2 所示。从图可以看出,还原后的 RGO 膜相对于 GO 膜褶皱增加,这是因为还原后缺陷的增加从而使得褶皱增加,还原后恢复的 sp² 结构域会使膜变得光滑,但缺陷带来的褶皱是大于恢复的 sp² 结构域带来的光滑,因此还原后膜的褶皱有所增加。从图 2b~2e 可以看出,随着 SiO₂ 含量的增加,膜表面的 SiO₂ 粒子越来越多。

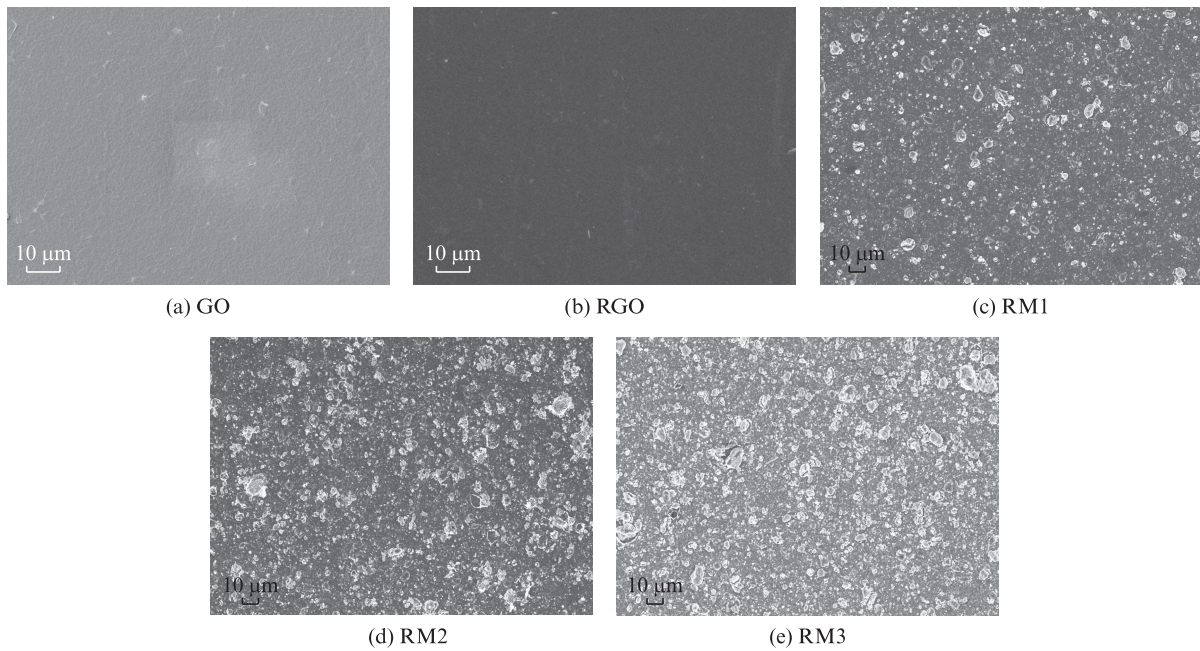


图2 SEM图像
Fig. 2 SEM images

为了进一步分析膜的结构,对膜进行了拉曼光谱分析(图3)。纳米片的无序和缺陷(如褶皱、折叠、孔隙和边缘)由D带与G带的强度比(I_D/I_G)决定,该强度比与 sp^2 杂化碳结构域的平均尺寸成反比^[19]。其中D带是由于GO的结构缺陷和有序,而G带则是因为 sp^2 杂化碳畴的平面内振动^[20]。GO、RGO、RM1、RM2和RM3的 I_D/I_G 分别为0.79、0.99、1.05、1.06和1.08。RGO相对于GO的 I_D/I_G 值明显增加,表明由于形成了许多较小的 sp^2 碳畴,RGO中的无序度和缺陷增加,这与SEM分析结果一致。当加入 SiO_2 后 I_D/I_G 值也在增加,表明其加入后导致无序度或者缺陷增加。

为了分析 SiO_2 插入后对膜层间距的影响,对其进行了XRD分析,见图4a。从图可以看出随着 SiO_2 量的增加衍射峰位置向较低的角度移动,这表明 SiO_2 的嵌入增加了膜的平均层间距,这有利于提高膜的水渗透率。还原后会使得GO的含氧官能团减少,降低其亲水性,膜的亲水性与其渗透性能密切相关。如图4b通过接触角(Contact angle, CA)来评估膜的亲水性,还原后接触角从 46.1° 增加到了 82.7° 。由于 SiO_2 是亲水的,所以随

着 SiO_2 的增加接触角不断降低,RM3接触角为 71.3° 。这些结果表明改性后的膜仍具有亲水性。

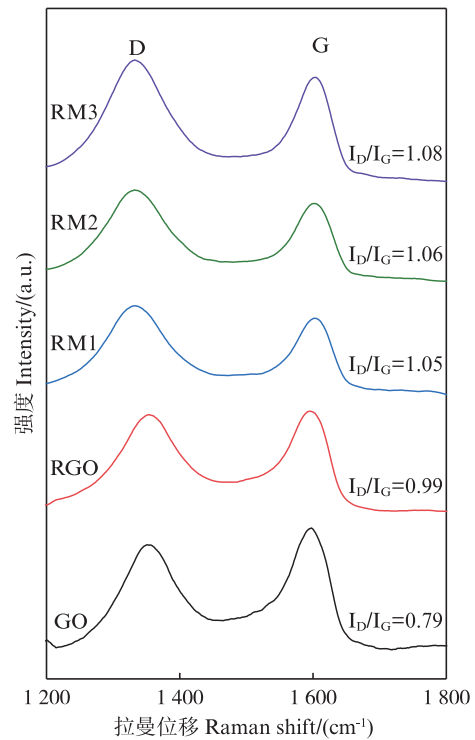


图3 GO、RGO、RM1、RM2和RM3的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectroscopy of GO、RGO、RM1、RM2 and RM3

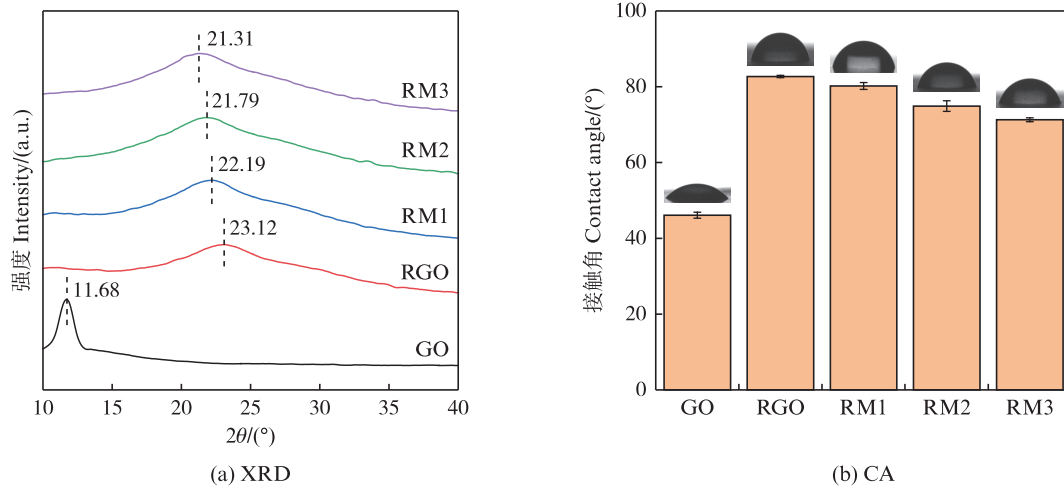


图4 GO、RGO、RM1、RM2、RM3的XRD和接触角
Fig. 4 XRD and contact angle of GO, RGO, RM1, RM2, RM3

2.2 膜性能测试

通过错流装置测试膜的纯水渗透率,如图5a。RGO膜相对于GO膜的纯水渗透率从3.89 L/(m²·h·bar)提高到15.2 L/(m²·h·bar),部分还原后水渗透率的增加可归因于疏水性非氧化sp²结构域的改善和更少的含氧官能团增加了无摩擦水流通道的。当插入SiO₂后,RM1、RM2和RM3的纯水渗透率分别增加到18.8、21.1和25.6 L/(m²·h·bar),这是由于SiO₂的加入有助于形成连续的横向水渗透通道和调控层间距,从而提高水渗透率。如表1所示,RM1、RM2、RM3纯水渗透率的多重比较中P值均小于0.05,所以这3组膜有统计学上的显著差异。图5b显示了RGO、RM1、RM2和RM3膜对Na₂SO₄溶液的截留率和水渗透率。其中RM1、RM2和RM3截留率分别为80.2%、83.7%和81.3%,RM2的水渗透率为18.6 L/(m²·h·bar),这些结果表明插入SiO₂后在不影响截留率的情况下增加了水渗透率,综合水渗透率和截留率权衡RM2膜被用作后面实验的代表性分离膜。

图5c显示了RM2膜对不同种类盐的截留率和水渗透率,在不同盐中水渗透率没有明显变化。截留率则按R(Na₂SO₄) > R(MgSO₄) > R(NaCl) > R(MgCl₂)顺序降低,这个顺序是因为唐南排斥效应和空间位阻效应。膜的排斥率由其离子与计数离子的价态之比决定,Na₂SO₄、MgSO₄、NaCl和MgCl₂的共离子与计数离子的化合价分别为2、1、1和0.5^[4],其中MgSO₄的水化半径大于NaCl,所以RM2对不同盐的截留率顺序为R

(Na₂SO₄) > R(MgSO₄) > R(NaCl) > R(MgCl₂)。与其他膜相比,RGO/SiO₂膜具有较高的分离性能(如表2所示)。膜的长期稳定性在实际应用中非常重要,如图5d所示,RM2膜在Na₂SO₄溶液经过长达25 h的测试中,其水渗透率和截留率没有明显的变化,这证明了膜微观的稳定性。

此外,如图6所示,RM2膜在pH为2、7和12的溶液中浸泡30 d没有明显变化。图7显示了GO、RGO和RM2膜在超声作用下的稳定性,在超声的前30 s内GO膜逐渐被破坏,2 min后完全脱落。相比之下,RGO和RM2膜在前2 min内几乎没有变化,这进一步证明了膜的稳定性。

3 结论

在本次研究中,通过水热法制备还原氧化石墨烯(RGO),使用二氧化硅(SiO₂)对其进行插层,然后通过真空抽滤法制备RGO/SiO₂复合膜。RGO的无序、缺陷和较少的含氧官能团有助于提高膜的水渗透率、稳定性和截留率,SiO₂的加入有助于形成连续的横向水渗透通道和调控层间距,在不损失截留率和稳定性的同时进一步提高水渗透率。实验表明,在5 mL RGO(0.1 mg/mL)中添加3.0 mL SiO₂(0.05 mg/mL)所制备的膜性能最优,其纯水渗透率高达21.1 L/(m²·h·bar),约为纯GO膜的6倍,对Na₂SO₄的截留率约为83.7%,对不同盐的截留率顺序为R(Na₂SO₄) > R(MgSO₄) > R(NaCl) > R(MgCl₂)。在长达25 h的过滤测试中,M2膜的水渗透率和截留率没有明显的变化,这证明了该膜的稳定性,该膜在不同

pH下浸泡和超声中都没有明显变化,这又一次证明了膜的稳定性。RGO/SiO₂复合膜因高水渗透率提高了过滤的效率,优异的稳定性可以长时间

稳定运行而不受影响,良好的截留率可以有效去除盐离子,因此,该复合膜在海水淡化方面有着巨大的应用潜力。

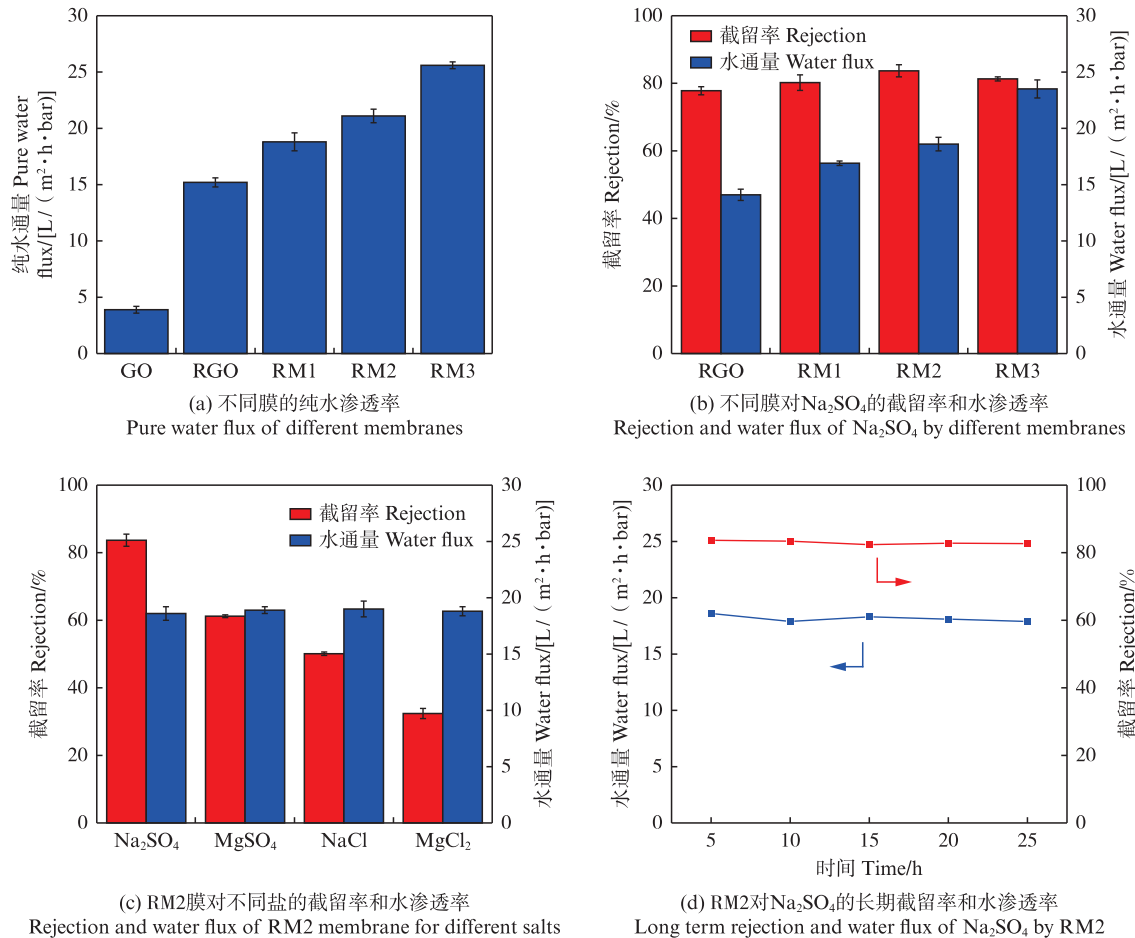


图5 膜的分离性能

Fig. 5 Separation performance of membrane

表1 RM1、RM2、RM3纯水渗透率的多重比较
Tab. 1 Multiple comparisons of pure water flux between RM1, RM2 and RM3

Tukey's 多重比较测试 Tukey's multiple comparisons test	均值差异 Mean Diff	95% CI 的差异 95% CI of diff	调整后的 P Adjusted P value
RM1 vs RM2	-2.300	-3.527~-1.073	0.002 9
RM1 vs RM3	-6.800	-8.027~-5.573	<0.000 1
RM2 vs RM3	-4.500	-5.727~-3.273	<0.000 1

表2 RGO/SiO₂膜与文献中报道的其他膜的分离性能比较
Tab. 2 Comparison of the separation performance of the RGO/SiO₂ membrane with other membranes reported in the literature

膜 Membranes	截留率 Rejection	水渗透率 Water flux/[L/(m ² ·h·bar)]
PEI/GO/MXene ^[21]	Na ⁺ :55%,Mg ²⁺ :78%	9.5
GO/MoS ₂ ^[18]	Na ₂ SO ₄ :65.2%,MgSO ₄ :26.5%	10.2
MRGO ^[22]	Na ₂ SO ₄ :~90%	~3
RGO/SiO ₂	Na ₂ SO ₄ :83.7%,MgSO ₄ :61.2%	21.1

注:PEI(聚乙烯亚胺),MoS₂(二硫化钼),MRGO(温和退火还原氧化石墨烯膜)。

Notes: PEI(polyethylenimine), MoS₂(Molybdenum disulfide), MRGO(mild annealing reduced GO membrane).

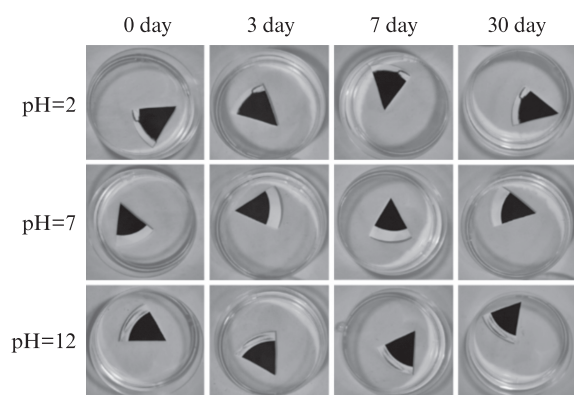


图6 RM2膜在不同pH与不同浸泡时间的稳定性测试

Fig. 6 Stability test of RM2 membrane at different pH values and soaking time

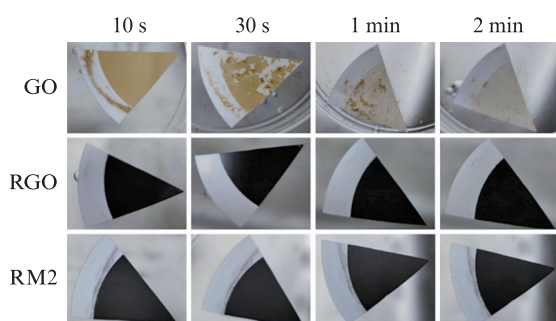


图7 超声作用下GO、RGO和RM2膜的稳定性

Fig. 7 Stability of GO, RGO and RM2 under ultrasound

参考文献:

- [1] ABDULLAH N, YUSOF N, LAU W J, et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 76: 17-38.
- [2] WANG S, LIANG S S, CHEN L, et al. Realizing ultrahigh nanofiltration performance based on small flake reduced graphene oxide membranes [J]. *Desalination*, 2022, 528: 115601.
- [3] SHAH I A, BILAL M, ALMANASSRA I W, et al. A comprehensive review of graphene oxide-based membranes for efficient dye removal from water sources [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125277.
- [4] PARSAMEHR P S, ZAHED M, TOFIGHY M A, et al. Preparation of novel cross-linked graphene oxide membrane for desalination applications using (EDC and NHS)-activated graphene oxide and PEI [J]. *Desalination*, 2019, 468: 114079.
- [5] ALKHOZAAM A, QIBLAWEY H. Synergetic effects of dodecylamine-functionalized graphene oxide nanoparticles on antifouling and antibacterial properties of polysulfone ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102120.
- [6] LIU Y, ZHAO Y C, ZHANG X B, et al. MoS₂-based membranes in water treatment and purification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130082.
- [7] LIU X, GUO Y Q, ZHANG C R, et al. Preparation of graphene oxide/4A molecular sieve composite and evaluation of adsorption performance for Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120400.
- [8] ZHANG P, GONG J L, ZENG G M, et al. Novel "loose" GO/MoS₂ composites membranes with enhanced permeability for effective salts and dyes rejection at low pressure [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574: 112-123.
- [9] HUNG W S, LIN T J, CHIAO Y H, et al. Graphene-induced tuning of the *d*-spacing of graphene oxide composite nanofiltration membranes for frictionless capillary action-induced enhancement of water permeability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (40) : 19445-19454.
- [10] LIU X, ZHOU Z, DAI H Z, et al. Controlling interlayer spacing of GO membranes via the insertion of GN for high separation performance [J]. *Membrane Water Treatment*, 2023, 14(3): 107-114.
- [11] LIU T, YANG B, GRAHAM N, et al. Trivalent metal cation cross-linked graphene oxide membranes for NOM removal in water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 31-40.
- [12] WANG X, MAO Y F, SHEN X, et al. Advances and prospects in graphene oxide membranes for seawater salt ion sieving and rejection [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125216.
- [13] HOU R T, HE Y, YU H, et al. Intercalation of N-doped graphene into graphene oxide-based membranes to improve their overall nanofiltration performance [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 775: 138657.
- [14] DENG H H, ZHENG Q W, CHEN H B, et al. Graphene oxide/silica composite nanofiltration membrane: Adjustment of the channel of water permeation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278: 119440.
- [15] ZHANG Q, QIAN X T, THEBO K H, et al. Controlling reduction degree of graphene oxide membranes for improved water permeance [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63 (12): 788-794.
- [16] FAN X T, CAI C B, GAO J, et al. Hydrothermal reduced graphene oxide membranes for dyes removing [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116730.
- [17] JOHRA F T, JUNG W G. Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 1911-1914.

- [18] HUANG H H, JOSHI R K, DE SILVA K K H, et al. Fabrication of reduced graphene oxide membranes for water desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 12-19.
- [19] ZHAO Y J, LI C, FAN X Y, et al. Study on the separation performance of the multi-channel reduced graphene oxide membranes [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 384: 279-286.
- [20] YANG E, 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.
- [21] ZHAO X, CHE Y A, MO Y H, et al. Fabrication of PEI modified GO/MXene composite membrane and its application in removing metal cations from water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119847.
- [22] LI Y, YUAN S, XIA Y, et al. Mild annealing reduced graphene oxide membrane for nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601: 117900.

Preparation and application of RGO/SiO₂ composite membranes in seawater desalination

LIU Xuan¹, HUANG Chao^{1,2}

(1. *College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China*; 2. *Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication of Ministry of Education, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: Graphene oxide (GO) membranes have good separation performance, but their low water flux and poor stability need further improvement. For this reason, this paper employs a hydrothermal method to prepare reduced graphene oxide (RGO), and utilizes silicon dioxide (SiO₂) to intercalate RGO, and then prepares RGO/SiO₂ composite membranes by vacuum filtration. The results show that SiO₂ intercalation further improves the water flux without loss of rejection and stability. When SiO₂ (0.05 mg/mL) is 3 mL, the pure water flux of the RGO/SiO₂ composite membrane is as high as 21.1 L/(m²·h·bar) which is about 6 times of that of the pure GO membrane, and the retention rate of Na₂SO₄ is about 83.7%. The order of rejection for different salts was R(Na₂SO₄) > R(MgSO₄) > R(NaCl) > R(MgCl₂). Therefore, the RGO/SiO₂ composite membrane has a certain potential for application in desalination.

Key words: graphene oxide; silica; nanofiltration membrane; desalination