

不同尺寸单层氧化石墨烯 用于膜蒸馏分离 H_2O/HDO

孙大鹏^{1,2}, 张鑫¹, 陈闽¹, 杨昊崑¹, 张国书^{2,*}, 徐赐刚^{1,*}

1. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621908; 2. 东华理工大学 核科学与工程学院, 江西 南昌 330013

摘要: 核电站运行产生的放射性氚化水(HTO)的处理涉及到 H_2O/HTO 分离难题。实验室研究常把无放射性 H_2O/HDO (氚化水)分离作为研究模型来代替 H_2O/HTO 分离。近年来, 基于多层氧化石墨烯(graphene oxide, GO)膜的膜蒸馏分离工艺显示出较好的 H_2O/HDO 分离效果, 但进一步提高分离性能仍需开发新型膜材料或结构。本工作采用不同横向尺寸单层 GO 制备聚四氟乙烯(PTFE)支撑的氧化石墨烯复合膜用于研究膜蒸馏分离 H_2O/HDO : (1) 选用两种不同横向尺寸的单层 GO 研究 GO 横向尺寸对膜的 H_2O/HDO 分离性能影响, 基于横向尺寸较小 GO 膜的渗透通量和分离因子分别可达 $0.944 L/(m^2 \cdot h)$ 和 1.043 , 整体分离性能比基于横向尺寸较大 GO 膜高; (2) 为结合不同横向尺寸单层 GO 的结构特点, 把不同横向尺寸单层 GO 混合制备复合膜, 当两种石墨烯质量比例为 $1:1$ 时, 所得 GO 复合膜的渗透通量可达 $0.806 L/(m^2 \cdot h)$, 比基于横向尺寸较大 GO 复合膜的渗透通量高, 而两者分离因子相近; (3) 对横向尺寸较大 GO 进行刻蚀处理, 可提高膜蒸馏分离 H_2O/HDO 性能。结果表明: 单层氧化石墨烯的横向尺寸可影响膜蒸馏分离 H_2O/HDO 性能; 基于横向尺寸较小单层氧化石墨烯或混合不同横向尺寸单层氧化石墨烯制备的膜具有较好的膜蒸馏分离 H_2O/HDO 性能; 并且刻蚀处理横向尺寸较大 GO 也可提高膜蒸馏分离 H_2O/HDO 性能。因此, 本工作可指导后续发展新型膜材料或膜结构以实现 H_2O/HDO 分离效果更好的膜蒸馏工艺, 为含 HTO 的放射性废水处理问题提供解决方案。

关键词: 膜蒸馏; 单层氧化石墨烯; 复合膜; H_2O/HDO 分离; 氚化水

中图分类号: TL941.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)02-0100-11

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2022059

Mono-Layered Graphene Oxide Nanoplatelets With Different Lateral Sizes for Membrane Distillation Separation of H_2O/HDO

SUN Da-peng^{1,2}, ZHANG Xin¹, CHEN Min¹, YANG Hao-wei¹, ZHANG Guo-shu^{2,*}, XU Ci-gang^{1,*}

1. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China;

2. School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: The treatment of tritiated water(HTO) produced during the operation of nuclear power plants involves the challenging process of H_2O/HTO separation, for which non-radioactive H_2O/HDO separation is usually used as a research model in laboratories.

收稿日期: 2023-06-01; **修订日期:** 2023-09-13

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2020YJ0204); 四川省人才项目(RCSQ201801); 中国工程物理研究院材料研究所重点研发计划项目(TP01201605); 江西省重点研发计划项目(20192ACB80006)

* **通信联系人:** 张国书, 徐赐刚

Recently, membrane distillation processes based on multi-layered graphene oxide membranes showed good performance for $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ separation, but further improvement still need developing novel membrane materials or structures. In view of this, mono-layered graphene oxide nanoplatelets with different lateral sizes were utilized to prepare PTFE supported graphene oxide composite membranes for $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ separation in membrane distillation: (1) two types of mono-layered graphene oxide nanoplatelets with different lateral sizes were chosen to investigate the impact of lateral size of mono-layered graphene oxide nanoplatelets on the performance of $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ separation. The graphene oxide membrane based on GO nanoplatelets with the smaller lateral size gives the permeation flux of $0.944 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and the separation factor of 1.043, and its overall separation performance is higher than that of graphene oxide membrane obtained with the larger lateral size of graphene oxide nanoplatelets; (2) mono-layered graphene oxide nanoplatelets with different lateral sizes were mixed in various mass ratios for the combination of their structural characteristics to prepare composite membranes. When the mixing mass ratio of the two sizes of graphene oxide nanoplatelets is 1 : 1, the resultant graphene oxide membrane exhibits permeation flux of $0.806 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, higher than that of the graphene oxide membrane prepared with the larger lateral size, and the separation factor of these two membranes is similar; (3) mono-layered graphene oxide nanoplatelets with the larger lateral size were etched to introduce in-plane pores. The resulted GO membrane gave enhanced $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ separation performance. These results demonstrate that the lateral size of mono-layered graphene oxide nanoplatelets can affect the performance of corresponding membranes for the separation of $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ in membrane distillation, and the membranes based on mono-layered graphene oxide nanoplatelets with smaller lateral size or mono-layered graphene oxide nanoplatelets with different lateral sizes mixed in a certain ratio has better performance for the separation of $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ in membrane distillation. Moreover, the separation performance of $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ in membrane distillation can also be improved by introducing in-plane pores to graphene oxide nanoplatelets. Therefore, this work can guide the development of novel membrane materials or structures to achieve better $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ separation performance in membrane distillation and provide solutions for the treatment of radioactive wastewater containing tritiated water.

Key words: membrane distillation; mono-layered graphene oxide; composite membrane; $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ separation; tritiated water

随着工业发展对能源需求的增加,核能的作用愈显重要^[1],但核电站运行时会产生大量放射性氘化水(HTO),排放这些废水前需进行去氘化处理以满足环保法规要求^[2]。去氘化处理涉及 $\text{H}_2\text{O}/\text{HTO}$ 分离的工艺。目前,大规模处理 HTO 的方式包括液相催化交换技术^[3]和电解催化交换联合技术^[4]等,但这些工艺能耗高、过程复杂^[5]。所以,有必要开发更简易有效、价格低廉的新型工艺。为降低风险和成本,常用无放射性的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离作为研究模型来代替 $\text{H}_2\text{O}/\text{HTO}$ 分离。

膜分离是一种高效节能的分离方法,由于工艺简单高效和便于操作,在工业上应用广泛^[6]。

目前,文献报道的膜分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 方式包括过滤、膜蒸馏以及吸附等^[7-9]。在过滤工艺中使用无支撑的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)膜分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 时,分离性能取决于氧化石墨烯片的横向尺寸和膜的厚度,并且厚膜可得到较高分离因子,但渗透通量较低^[10];比较两种不同横向尺寸的多层氧化石墨烯片时,发现基于横向尺寸较大的多层氧化石墨烯复合膜显示出更好的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离性能^[11]。膜蒸馏分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 的研究也表明基于横向尺寸较大($>5 \mu\text{m}$)的多层氧化石墨烯复合膜比基于横向尺寸小($0.5 \sim 5 \mu\text{m}$)的多层氧化石墨烯复合膜的分离效果更

好^[12]。过滤和膜蒸馏分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 研究中使用的多层氧化石墨烯片横向尺寸在 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 或 $5\ \mu\text{m}$ 以上。氧化石墨烯复合膜选择性透过水蒸气的性能被认为与氧化石墨烯片的亲水部分和疏水部分有关,不同横向尺寸氧化石墨烯片的亲水部分和疏水部分的影响会有差异^[13],其它石墨烯复合膜分离工作也表明氧化石墨烯片的横向尺寸可影响离子的扩散过程^[14]。虽然氧化石墨烯已被用于 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离,但其横向尺寸相对较小,对基于横向尺寸较大($20\sim 30\ \mu\text{m}$)的氧化石墨烯复合膜的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离性能,至今尚未研究。值得指出的是,文献报道的氧化石墨烯复合膜大多使用多层氧化石墨烯片^[12,15],而单层氧化石墨烯片更易成膜^[16],因此选用后者更方便开展不同横向尺寸氧化石墨烯片相关的分离研究。

另一方面,对基于氧化石墨烯这类二维材料的膜,由于石墨烯片层之间的相互作用,当横向尺寸较大时会形成层状的叠层结构^[13,17]。为优化这类膜的分离性能,文献已报道了一些改进方法,包括利用金属离子^[15,18]、有机分子^[19] 和不同类型的大分子^[20] 来调节石墨烯复合膜的结构等^[15,18-20],而且,基于横向尺寸大于 $5\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯复合膜的膜蒸馏分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 工作表明,可通过将金属阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+})引入氧化石墨烯片层之间以调节膜结构来提高膜蒸馏过程中水的渗透通量和整体分离性能^[15]。因此,从调控基于单层氧化石墨烯复合膜的结构角度优化其分离性能是可行的。最近,文献[21]报道把结构单元类似的氧化石墨烯量子点和氧化石墨烯片一起混合,制成同源结构(homo-structure)复合膜,所得膜的分离性能与两种材料配比相关,可见把结构单元相同的材料混合制备氧化石墨烯复合膜的方式可较好结合两种材料的结构特点,并能调控氧化石墨烯复合膜的结构。类似地,横向尺寸不同的单层氧化石墨烯片结构单元相同,所带化学官能团类似,如果把这些单层氧化石墨烯混合制备氧化石墨烯复合膜,可结合各自的结构特点,并调控石墨烯复合膜的结构,有望优化氧化石墨烯复合膜的膜蒸馏 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离性能。但是,至今还没有类似的报道。另一方面,将孔隙丰富的带孔氧化石墨烯作为筛分单元,未经处理的氧化石墨烯作为流量调节单元,所得异质结构氧化石墨烯复合膜对于 HDO 的吸附具有更好效果,可实现更好的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离性能^[7];另外,可通过控制氧化石墨烯复合膜的通道来调

控膜的分离性能^[22]。

本工作拟采用不同横向尺寸单层氧化石墨烯片制备聚四氟乙烯(PTFE)支撑氧化石墨烯复合膜,并用于空气间隙膜蒸馏 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离工艺的研究,及通过对横向尺寸较大的单层氧化石墨烯片进行刻蚀处理引入孔洞并探究相应膜的分离性能。本工作可为深入理解氧化石墨烯的横向尺寸及相关膜结构对膜蒸馏 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离性能的影响提供较好实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

横向尺寸分别为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ (GO-01)和 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ (GO-02)的两种单层氧化石墨烯片由中国高希科技公司提供。商用聚四氟乙烯疏水膜($\phi 47\ \text{mm}$,孔径 $\approx 1\ \mu\text{m}$,孔隙率 $\approx 80\%$,Sterlitech Co.)作为氧化石墨烯复合膜的过滤膜和支撑膜。去离子水(电阻率 $>18\ \text{M}\Omega/\text{cm}$)用于配制特定 HDO 含量的原料水。

DX-2700BX 型 X 射线衍射仪,丹东浩元仪器有限公司;ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 ThermoFischer 公司;XG-CAMB3 型视频光学接触角测量仪,上海轩轶创析工业设备有限公司;3H-2000PM2 型全自动气体吸附分析仪,贝士德仪器科技(北京)有限公司。

1.2 PTFE 支撑的单层氧化石墨烯复合膜的制备

制备过程如下:将 $2.5\ \text{mg}$ GO-01 分散在去离子水中,搅拌后制成 $0.1\ \text{g/L}$ 分散液,然后将 GO-01 分散液用 PTFE 膜通过真空抽滤得到 PTFE 支撑的 GO-01 膜,命名为 GO-01-S 膜。用同样的方式制备 GO-02-S 膜。

1.3 不同横向尺寸单层氧化石墨烯复合膜的制备

用去离子水分别配制 $0.1\ \text{g/L}$ 的 GO-01 和 GO-02 分散液;控制两种单层氧化石墨烯总质量为 $2.5\ \text{mg}$,按 GO-01 与 GO-02 质量比分别为 $3:1$ 、 $1:1$ 、 $1:3$ 混合相应的分散液,搅拌 $5\ \text{min}$;将混合液通过真空抽滤制成 PTFE 支撑的氧化石墨烯复合膜,分别标记为 GO-1/2-3:1 膜、GO-1/2-1:1 膜和 GO-1/2-1:3 膜。

1.4 带孔单层氧化石墨烯及相应氧化石墨烯复合膜的制备

首先将 $100\ \text{mg}$ GO-02 手摇均匀分散在 $50\ \text{mL}$ 去离子水中,再加入 $5\ \text{mL}$ $w=30\%$ 的 H_2O_2 溶液, $50\ ^\circ\text{C}$ 加热搅拌后通过离心和去离子

水洗除 H₂O₂,再用乙醇漂洗,然后 60 ℃ 真空干燥。根据加热搅拌时长(1、3、5 h)把所得带孔氧化石墨烯分别标记为 GO-02-H1、GO-02-H3 和 GO-02-H5。

制备 PTFE 支撑的带孔氧化石墨烯复合膜的过程与上述过程类似:把带孔石墨烯分散于去离子水中,并过滤成膜,根据加热搅拌时长将相应的膜分别记作 HGO-02-S1、HGO-02-S3 和 HGO-02-S5。

1.5 膜的表征

使用 X 射线衍射仪收集 PTFE 支撑氧化石墨烯复合膜的 XRD 图谱,Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),收集步长为 0.01 $^\circ$ 。采用 XPS(Al K α ,1 486.6 eV)分析膜的化学组成。通过测试表面接触角来表征氧化石墨烯复合膜的表面亲水性/疏水性,每次测量时,使用微型注射器将 3 μL 去离子水滴到膜表面,并在液滴接触膜表面 10 s 后测量膜的接触角。通过对膜表面不同位置的 5 次测量值进行平均来获得膜的表面接触角,以确保数据的可靠性。通过 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积检测法分析带孔氧化石墨烯的孔隙结构。采用基于 V-SNOW 标准的同位素质谱(IRMS)测量原料水和膜蒸馏样品水的 H/D 丰度,分辨率为 0.05 mg/L。

1.6 空气间隙膜蒸馏分离

通过空气间隙膜蒸馏 (air-gap membrane distillation, AGMD)工艺测试 PTFE 支撑氧化石墨烯复合膜的 H₂O/HDO 分离性能。参照文献 [12],采用的膜蒸馏装置包含两块支撑板,支撑板中间有三层垫片,PTFE 支撑氧化石墨烯复合膜和冷凝板分别放置在两个垫片之间,其中聚丙烯泡沫支撑块和冷却金属板接触。膜的有效面积约为

10.18 cm²。膜蒸馏工艺中 PTFE 支撑膜表面作为疏水表面接触温度高的原料水,使用 HDO 中 D 质量浓度约为 700 mg/L。原料水和冷却水回路的水流速分别为 5 mL/min 和 21 mL/min。原料水温度为 43~45 ℃,冷却水温度为 21~22 ℃。原料水和渗透水(产品水)每 2 h 采样一次,对同一实验周期收集 5 个样品。按式(1)、(2)进行分离因子(α)和渗透通量(J)的计算。

$$\alpha = \frac{A_A(D)/A_A(H)}{A_B(D)/A_B(H)} \tag{1}$$

其中: $A_A(D)$ 、 $A_A(H)$ 分别为原料水的 D 丰度和 H 丰度; $A_B(D)$ 、 $A_B(H)$ 分别为渗透水的 D 丰度和 H 丰度。

$$J = \frac{V}{At} \tag{2}$$

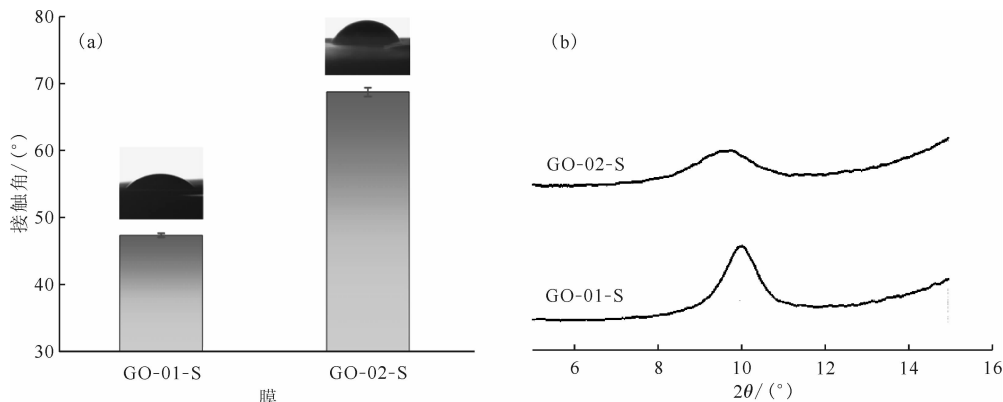
其中: V , t 时间内收集的渗透水体积,mL; A ,膜的有效面积,cm²。

2 结果与讨论

2.1 单层氧化石墨烯复合膜的表征和性能

氧化石墨烯片横向尺寸差异所带来的直接体现是制成相应膜需要的抽滤时间不同,相对而言,制备 GO-01-S 膜的抽滤时间更短 [23]。

接触角是衡量物体表面亲水性/疏水性的一个重要指标,膜的亲水性与膜分离性能相关 [24]。氧化石墨烯的边缘含有大量亲水性含氧官能团,如羟基、环氧基和羧基 [25]。GO-01-S 和 GO-02-S 膜的表面接触角和 XRD 图谱示于图 1。由图 1(a)可知:GO-01-S 膜和 GO-02-S 膜的接触角分别为 47.4 $^\circ$ 和 68.9 $^\circ$,均小于 90 $^\circ$,表明这两个膜表面均



表面接触角为膜表面不同位置 5 次测量的平均值(下同)
图 1 GO-01-S 和 GO-02-S 膜的表面接触角(a)和 XRD 图谱(b)

Fig.1 Surface contact angles(a) and XRD patterns(b) of GO-01-S and GO-02-S membranes

是亲水性的;相对而言,GO-01-S膜的表面接触角更低,说明GO-01-S膜亲水性更好,这可能是由于GO-01横向尺寸较小,含有更多的亲水官能团^[26]。

PTFE支撑氧化石墨烯复合膜的层间距可根据XRD图谱计算。由图1(b)可知:GO-01-S膜(0 0 1)特征峰值为 10.02° ,通过布拉格公式计算得到的层间距为 $8.82 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$),而GO-02-S膜(0 0 1)特征峰值为 9.70° ,对应的层间距为 $9.11 \text{ \AA}$ 。比较而言,GO-01-S膜的层间距较小,这与文献^[11]结果一致。造成这两种膜层间距不同的原因是单层氧化石墨烯片之间存在较强 $\pi-\pi$ 相互作用^[27],抽滤成膜过程会影响膜的形态,横向尺寸不同导致真空成膜时氧化石墨烯片之间的作用力大小不同,从而影响所得氧化石墨烯复合膜的层间距^[28]。

为深入了解两种单层氧化石墨烯复合膜的元素组成,并获得不同元素化学状态的详细信息,对膜进行了XPS表征。图2(a)、(b)分别为GO-01-S膜与GO-02-S膜的C 1s谱图,拟合后三个主峰位于 284.8 、 286.8 、 288.5 eV ,分别对应C—C/C=C、C—O和C=O/O—C=O键^[15]。GO-01-S膜的这3个模拟峰对应的峰面积比例为 32.79% 、 56.93% 和 10.28% ,而GO-02-S膜相应比例为 35.79% 、 61.12% 和 3.08% 。与GO-02-S膜相比,GO-01-S膜中C—O峰和C=O/O—C=O峰的峰面积比例更高,这意味着GO-01-S膜中含氧官能团占比更高,这与图1(a)显示的亲水性表征结果相符^[29]。

在膜蒸馏分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 工艺中,水蒸气的输运主要包含2部分:(1)水蒸气通过PTFE支撑膜部分;(2)水蒸气通过氧化石墨烯膜部分^[15]。通过氧化石墨烯复合膜部分时可能涉及3步:(1)水

蒸气经过PTFE支撑膜后从石墨烯片之间的孔隙或缺口进入氧化石墨烯膜;(2)水蒸气在氧化石墨烯膜内部石墨烯片层间的传输;(3)水蒸气从石墨烯片之间孔隙或缺口脱离氧化石墨烯膜^[13,30]。对各PTFE支撑的氧化石墨烯复合膜而言,由于使用的支撑膜是符合商业质量监控的PTFE膜,PTFE膜整体性能可认为几乎相同,因此膜性能差异主要来源于氧化石墨烯膜部分。用两种不同横向尺寸单层氧化石墨烯制备的GO-01-S和GO-02-S的膜蒸馏分离 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 的渗透通量结果(取5个样品的平均值,下同)示于图3(a),GO-01-S膜渗透通量为 $0.944 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,远大于GO-02-S膜的渗透通量($0.576 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。与GO-02-S膜相比,GO-01-S膜使用的是横向尺寸较小($3\sim 5 \mu\text{m}$)的单层氧化石墨烯,会有更多的缺陷或孔隙,这些缺陷或孔隙更有利于水蒸气进入和离开氧化石墨烯膜^[31],虽然GO-02片层之间的疏水部分有利于水蒸气输运,但总体上水蒸气输运较慢^[14]。因此,GO-01-S膜的渗透通量比GO-02-S膜的渗透通量更高,这与文献^[32]报道的氧化石墨烯片横向尺寸极大影响纳米通道的性能类似。

通过式(1)计算得出GO-01-S膜的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离因子(取5个样品的平均值,下同)为 1.043 ,而GO-02-S膜的 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离因子为 1.026 (图3(b))。当水蒸气通过PTFE支撑膜时,起到 $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ 分离作用的包括蒸气压同位素效应(vapour pressure isotope effect)和扩散效应(diffusion effect),其中扩散效应起主要作用^[9]。当水蒸气通过单层氧化石墨烯膜部分时,除了蒸气压同位素效应和扩散效应,还应考虑吸附和解吸效应^[7]。由于单层氧化石墨烯膜内部存在孔隙和

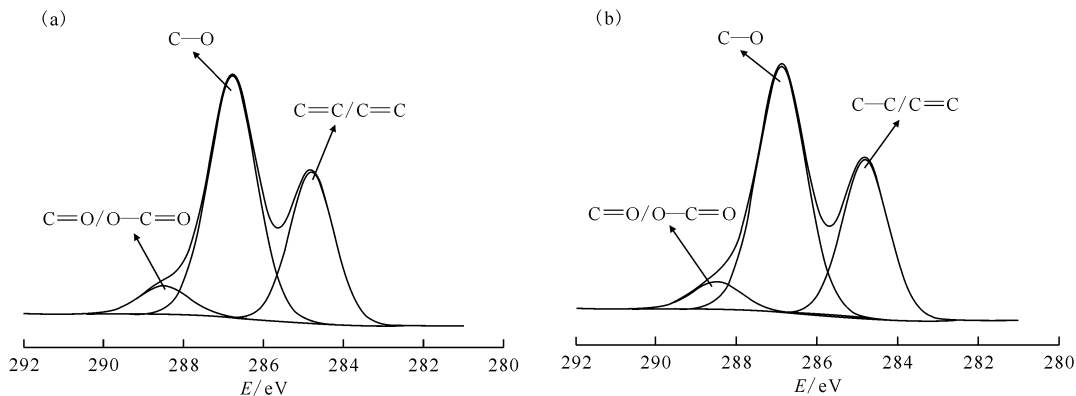


图2 GO-01-S膜(a)和GO-02-S膜(b)的XPS图谱
Fig. 2 XPS spectra of GO-01-S membrane(a) and GO-02-S membrane(b)

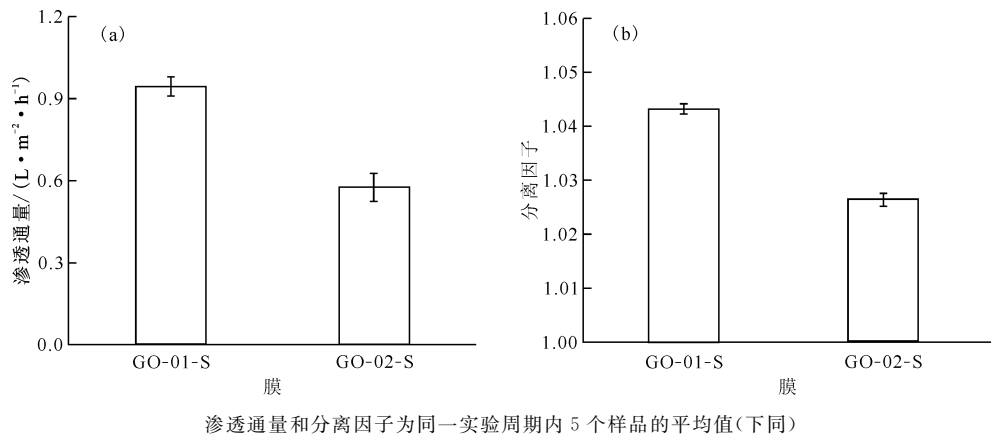


图 3 GO-01-S 膜与 GO-02-S 膜的渗透通量(a)和分离因子(b)

Fig. 3 Permeation flux(a) and separation factor(b) of GO-01-S membrane and GO-02-S membrane

亲水性官能团,在水蒸气扩散透过石墨烯复合膜过程中会形成氢键,由于氢键强度受零点能(ZPE)等核量子效应的影响使得 HDO 的氢键强度比 H₂O 的氢键强度大,因此 HDO 吸附更强,解吸更慢,从而影响 H₂O 和 HDO 的分离^[33]。综合图 3 的结果,可推测扩散效应对这两种膜分离 H₂O/HDO 起主要作用,蒸气压同位素效应、吸附/解吸的效应应该也存在,但贡献相对更小^[33]。

2.2 单层氧化石墨烯复合膜的表征和性能

不同氧化石墨烯复合膜的表面接触角示于图 4(a)。由图 4(a)可知:GO-1/2-3 : 1、GO-1/2-1 : 1 和 GO-1/2-1 : 3 膜的接触角分别为 51.6°、52.1°和 65.6°,这可能是随着 GO-01 的含量降低,使得复合膜中的亲水官能团减少,导致复合膜表面接触角增大^[21],不过这些膜的接触角均小于 90°,因此均是亲水性的。这些单层氧化石墨烯复合膜的 XRD 衍射图示于图 4(b)。由图 4(b)可

知:GO-1/2-3 : 1 膜、GO-1/2-1 : 1 膜和 GO-1/2-1 : 3 膜的(0 0 1)特征峰值分别为9.96°、10.52°和 9.80°,根据布拉格公式计算得到层间距对应为 8.87、8.44 Å 以及 9.02 Å,与 GO-01-S 膜和 GO-02-S 膜(图 1(b))相比,这些复合膜(0 0 1)特征峰有所偏移。当 GO-1 与 GO-2 质量比例为 1 : 1 时,所得膜层间距最小。

GO-1/2-3 : 1、GO-1/2-1 : 1 和 GO-1/2-1 : 3 膜的渗透通量示于图 5(a)。如图 5(a)所示,其分别为 0.621、0.806、0.605 L/(m²·h)。与图 3 相比,这些复合膜的渗透通量均比 GO-02-S 膜的渗透通量高;另一方面,比较不同混合比例的单层氧化石墨烯复合膜,GO-1/2-1 : 1 膜的渗透通量最大,再结合图 4,GO-1/2-1 : 1 膜的结构更有利于水蒸气的渗透。

GO-1/2-3 : 1、GO-1/2-1 : 1 和 GO-1/2-1 : 3 膜的分离因子示于图 5(b)。由图 5(b)可知:GO-

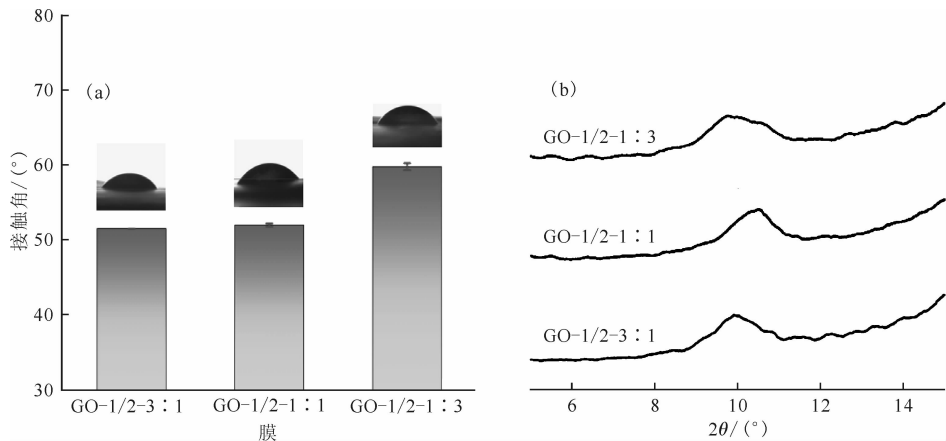


图 4 GO-1/2-3 : 1、GO-1/2-1 : 1 和 GO-1/2-1 : 3 膜的表面接触角(a)和 XRD 图谱(b)

Fig. 4 Surface contact angles(a) and XRD patterns(b) of GO-1/2-3 : 1, GO-1/2-1 : 1 and GO-1/2-1 : 3 membranes

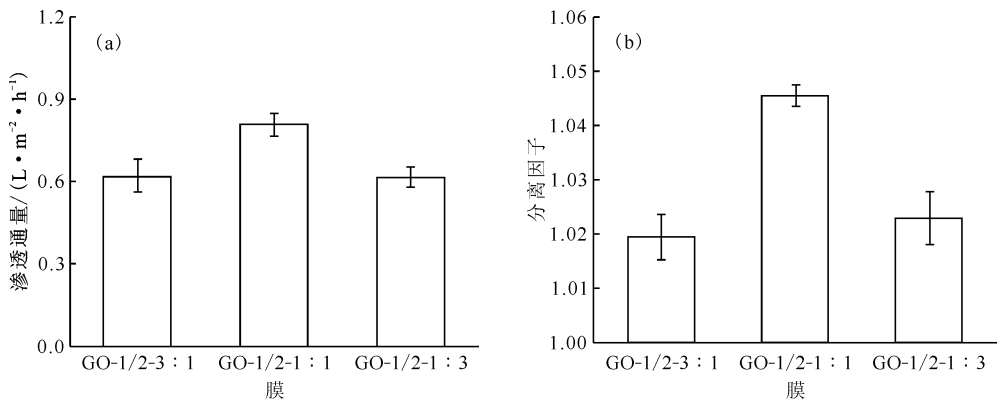


图5 GO-1/2-3 : 1、GO-1/2-1 : 1 和 GO-1/2-1 : 3 膜的渗透通量(a)和分离因子(b)

Fig. 5 Permeation fluxes(a) and separation factors(b) of GO-1/2-3 : 1, GO-1/2-1 : 1 and GO-1/2-1 : 3 membranes

1/2-3 : 1、GO-1/2-1 : 1 和 GO-1/2-1 : 3 膜的 H_2O/HDO 分离因子分别为 1.020、1.045 和 1.022。与图 3 相比,GO-1/2-1 : 1 膜的分离因子比 GO-01-S 膜和 GO-02-S 膜的分离因子都高,可见复合膜中加入含有较多亲水官能团的 GO-01 后吸附/解吸效应也促进了 H_2O/HDO 分离,而 GO-1/2-3 : 1 膜和 GO-1/2-1 : 3 膜的分离因子略低于 GO-2-S 膜,因为这些膜的渗透通量较低,而蒸汽压同位素效应和吸附/解吸效应虽存在,但影响不是很大。另一方面,比较不同单层氧化石墨烯复合膜,GO-1/2-1 : 1 膜的分离因子最大,主要原因是扩散效应的贡献更大,因为 GO-1/2-1 : 1 膜具有较大的渗透通量。

2.3 不同带孔氧化石墨烯对膜分离性能的影响

为研究不同带孔氧化石墨烯对膜分离 H_2O/HDO 性能影响,使用 H_2O_2 溶液对横向尺寸较大的 GO-02 材料进行刻蚀处理,以引入更多的缺陷和孔隙^[34]。不同带孔氧化石墨烯的孔隙结构通过

BET 进行分析,结果示于图 6(a)。由图 6(a)可知:利用 N_2 吸附-解吸等温线测定 GO-02、GO-02-H1、GO-02-H3 以及 GO-02-H5 材料的比表面积分别为 38.14、170.83、156.69、142.07 m^2/g ,说明刻蚀后的带孔氧化石墨烯比未刻蚀处理的氧化石墨烯有更大的比表面积,但比表面积并不随处理时间线性增加,可能原因是在干燥处理过程中,由于使用了乙醇,带孔氧化石墨烯的干燥过程可能涉及孔相关反应,造成比表面积减小^[35],或不同处理时间所得带孔氧化石墨烯孔径分布不同有关。在 2~130 nm 内 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)孔径分布示于图 6(b)。由图 6(b)可知:特别是在 3~5 nm,带孔氧化石墨烯的孔径分布明显不同,而材料的孔隙结构和结合位点差异对同位素选择性筛分有影响^[36]。

HGO-02-S1、HGO-02-S3 和 HGO-02-S5 膜的表面接触角以及 XRD 图谱示于图 7。由图 7(a)可知: HGO-02-S1 膜、HGO-02-S3 膜以及 HGO-02-

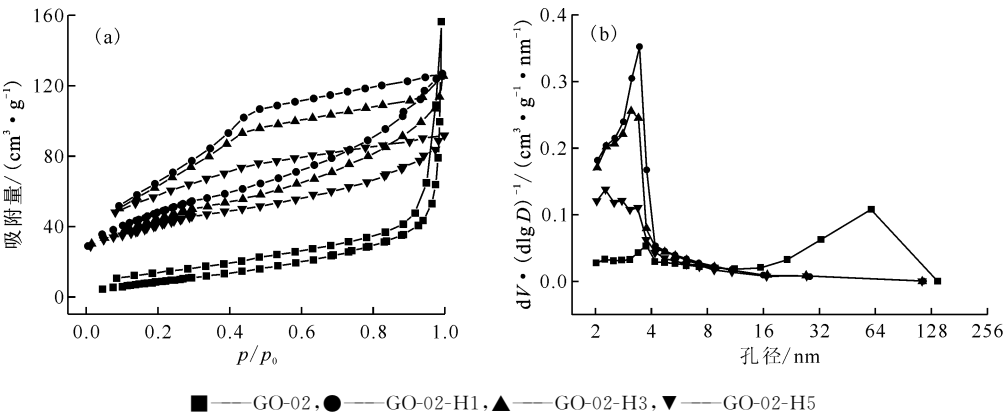


图6 GO-02、GO-02-H1、GO-02-H3 和 GO-02-H5 的 BET(a)以及 BJH 图(b)

Fig. 6 BET(a) and BJH(b) diagrams of GO-02, GO-02-H1, GO-02-H3 and GO-02-H5

S5膜的接触角分别为60.4°、47.1°和41.2°,与GO-02-S膜相比,用带孔氧化石墨烯制备的膜亲水性更好,这与文献[37]结果相似。随着刻蚀处理时间的增加,氧化石墨烯所带官能团数量增加,进而增强了膜亲水性^[26,38]。由图7(b)可知:HGO-02-S1膜、HGO-02-S3膜以及HGO-02-S5膜的(0 0 1)特征峰分别为9.76°、9.77°以及10.46°。HGO-

02-S1膜与HGO-02-S3膜的(0 0 1)特征峰值与GO-02-S膜的特征峰值接近,相对而言,HGO-02-S5膜的特征峰值与GO-01-S膜的特征峰值接近,说明不同带孔氧化石墨烯复合膜结构不同,导致层间距不同^[39]。

HGO-02-S1膜、HGO-02-S3膜和HGO-02-S5膜XPS全扫描光谱示于图8(a)。O和C的特征峰

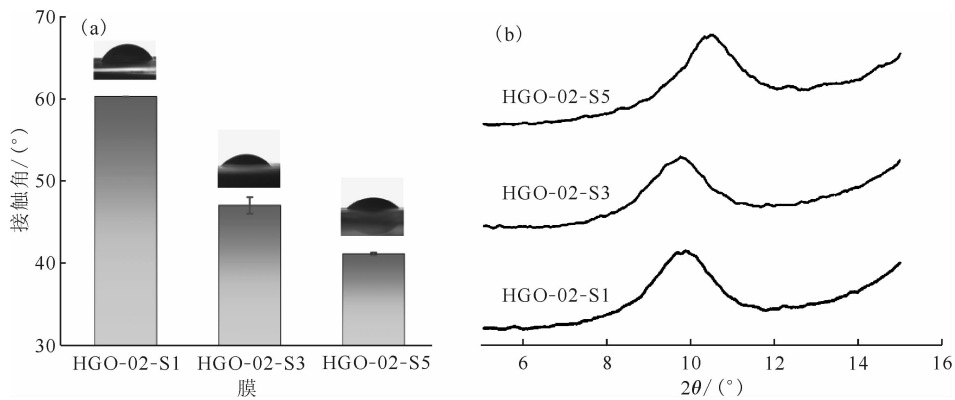


图7 HGO-02-S1、HGO-02-S3和HGO-02-S5膜的表面接触角(a)和XRD图谱(b)

Fig. 7 Surface contact angles(a) and XRD patterns(b) of HGO-02-S1, HGO-02-S3 and HGO-02-S5 membranes

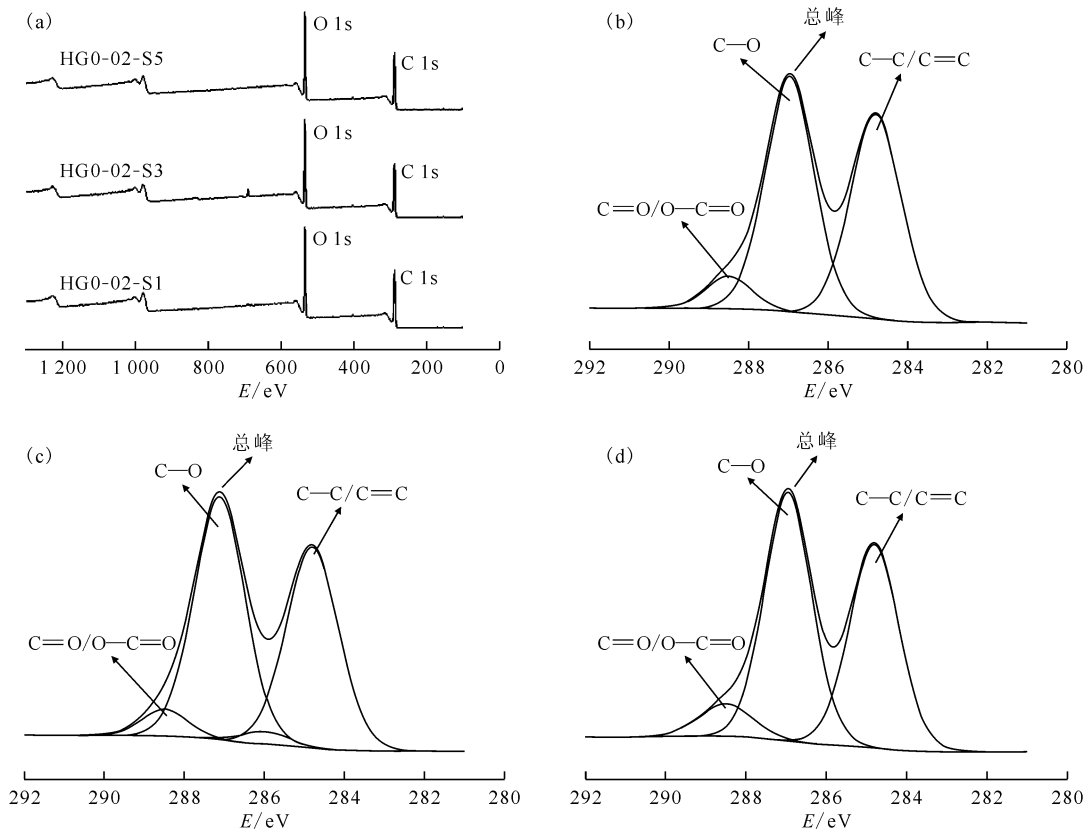


图8 不同膜的XPS全谱(a),HGO-02-S1膜(b)、HGO-02-S3膜(c)和HGO-02-S5膜(d)的高分辨率C 1s谱

Fig. 8 XPS spectra(a) of different membranes, high resolution C 1s of HGO-02-S1 membrane(b), HGO-02-S3 membrane(c), and HGO-02-S5 membrane(d)

分别位于533 eV和286 eV。为研究不同带孔氧化石墨烯的信息,对三种膜的C 1s高分辨光谱进行了分析,结果示于图8(b)~(d)。由图8(b)~(d)可知:带孔氧化石墨烯的三个主峰分别位于284.8、286.9、288.5 eV,分别对应C—C/C=C、C—O以及C=O/O—C=O峰;HGO-02-S1的主峰面积比例分别为47.11%、42.38%、10.51%,HGO-02-S3的主峰面积比例分别为49.17%、44.82%、6.01%,HGO-02-S5的主峰面积比例分别为42.81%、46.68%、10.51%,比较而言,HGO-02-S5膜含氧官能团较多^[40],这与图7(a)结果相符。

HGO-02-S1、HGO-02-S3和HGO-02-S5膜的渗透通量和分离因子示于图9。由图9(a)可知:HGO-02-S5膜的渗透通量为0.989 L/(m²·h),高于HGO-02-S3膜的0.928 L/(m²·h)和HGO-02-S1膜的0.905 L/(m²·h),与未经处理的GO-02-S膜相比渗透通量提高了72%。如上所述,造成膜渗透通量不同的原因与膜的亲水性、孔隙率和层间距有关^[41-42]。基于带孔单层氧化石墨烯的

HGO-02-S5膜更具亲水性,而亲水性有利于渗透通量增加^[43];带孔氧化石墨烯上孔隙增加也有助于提高膜的渗透通量^[44];而层间距变化对渗透通量的影响较小。

由图9(b)可知:HGO-02-S1膜、HGO-02-S3膜和HGO-02-S5膜的分离因子分别为1.039、1.042和1.039,这些带孔氧化石墨烯复合膜比未经处理的GO-02-S膜分离因子都高。这可能是由于H₂O₂处理造成更多的孔隙与缺陷,并引入更多亲水官能团,这些结构改变可提高H₂O/HDO分离因子^[45];而对于这些不同带孔氧化石墨烯复合膜,分离因子近乎相同。

结合图9(a)和(b)的数据,在分离因子相近的情况下,HGO-02-S5膜的渗透通量更大,整体H₂O/HDO分离性能更好,甚至比基于横向尺寸较小单层氧化石墨烯的GO-01-S膜的分离性能更好,可见这种在单层氧化石墨烯结构上引入孔洞的方式也是一种可提高其分离性能的方式。

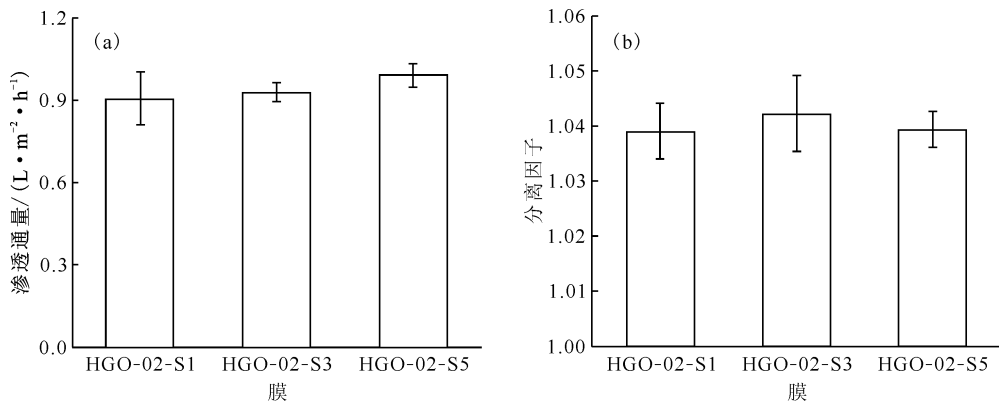


图9 HGO-02-S1、HGO-02-S3和HGO-02-S5膜的渗透通量(a)和分离因子(b)

Fig. 9 Permeation fluxes(a) and separation factors(b) of HGO-02-S1, HGO-02-S3 and HGO-02-S5 membranes

3 结论

采用不同横向尺寸单层氧化石墨烯制备PTFE支撑氧化石墨烯复合膜,研究横向尺寸对膜蒸馏H₂O/HDO分离性能影响,得出以下结论。

(1) 基于横向尺寸较小氧化石墨烯复合膜的渗透通量和分离因子分别为0.944 L/(m²·h)和1.043,整体分离性能比基于横向尺寸较大氧化石墨烯复合膜的高;

(2) 混合不同横向尺寸单层氧化石墨烯制备PTFE支撑的氧化石墨烯复合膜,当两种石墨烯

质量比为1:1时,所得石墨烯复合膜的渗透通量和分离因子分别达到0.806 L/(m²·h)和1.045,均比基于横向尺寸较大氧化石墨烯的膜性能好。

(3) 刻蚀处理横向尺寸较大单层氧化石墨烯所得膜的渗透通量与分离因子均有所增加。

这些结果表明:单层氧化石墨烯的横向尺寸或孔隙率均影响膜蒸馏H₂O/HDO分离性能,基于横向尺寸较小单层氧化石墨烯复合膜或不同横向尺寸单层氧化石墨烯复合膜的膜蒸馏H₂O/HDO分离性能较好。

本工作有助于后续发展新型膜材料或膜结构以实现 H₂O/HDO 分离性能更高的膜蒸馏工艺,促进含氟化水的放射性废水高效处理工艺的开发。

致谢:感谢邓舜杰博士提供 XRD 测试帮助。

参考文献:

- [1] Mathew M D. Nuclear energy: a pathway towards mitigation of global warming[J]. *Prog Nucl Energ*, 2022, 143: 104080.
- [2] Zhao C, Wang G, Zhang M, et al. Transport and dispersion of tritium from the radioactive water of the Fukushima Daiichi nuclear plant[J]. *Mar Pollut Bull*, 2021, 169: 112515.
- [3] Ionita G, Bucur C, Spiridon I, et al. An assessment on hydrogen isotopes separation by liquid phase catalytic exchange process[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305(1): 117-126.
- [4] Sugiyama T, Asakura Y, Uda T, et al. Hydrogen isotope separation by combined electrolysis catalytic exchange under reduced pressure[J]. *Fusion Sci Technol*, 2005, 48(1): 132-135.
- [5] Sood S K, Sisingh R A P, Kveton O K. Removal and immobilization of tritium from Ontario Hydro's nuclear generating stations[J]. *Fusion Technol*, 1985, 8(2P2): 2478-2485.
- [6] Li J, Zhou X, Wang J, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks(COFs) for membrane separation: a mini review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(34): 15394-15406.
- [7] Liang J, Zhang X, Liu T, et al. Macroscopic heterostructure membrane of graphene oxide/porous graphene/graphene oxide for selective separation of deuterium water from natural water[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(49): 2206524.
- [8] Chmielewski A G, Zakrzewska-Trznadel G, Miljevic N R, et al. Investigation of the separation factor between light and heavy water in the liquid/vapor membrane permeation process[J]. *J Membr Sci*, 1991, 55(3): 257-262.
- [9] Zakrzewska-Trznadel G, Chmielewski A G, Miljevic N R. Separation of protium/deuterium and oxygen-16/oxygen-18 by membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 1996, 113(2): 337-342.
- [10] Sevigny G J, Motkuri R K, Gotthold D W, et al. Separation of tritiated water using graphene oxide membrane, PNNL-24411[R]. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2015.
- [11] Mohammadi A, Daymond M R, Docoslis A. Graphene oxide membranes for isotopic water mixture filtration: preparation, physicochemical characterization, and performance assessment[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(31): 34736-34745.
- [12] Wen M, Chen M, Ren G K, et al. Enhancing the selectivity of hydrogen isotopic water in membrane distillation by using graphene oxide[J]. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118237.
- [13] 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.
- [14] Gao J, Feng Y, Guo W, et al. Nanofluidics in two-dimensional layered materials: inspirations from nature[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(17): 5400-5424.
- [15] Li R, Guan D, Wen M, et al. Tuning interlayer spacing of graphene oxide membrane to enhance its separation performance of hydrogen isotopic water in membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 304: 122382.
- [16] Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(29): 3693-3700.
- [17] Zhang N, Qi W, Huang L, et al. Review on structural control and modification of graphene oxide-based membranes in water treatment: from separation performance to robust operation[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(6): 1348-1360.
- [18] Yu W, Yu T (Yet), Graham N. Development of a stable cation modified graphene oxide membrane for water treatment[J]. *2D Mater*, 2017, 4(4): 045006.
- [19] Qian Y, Zhang X, Liu C, et al. Tuning interlayer spacing of graphene oxide membranes with enhanced desalination performance[J]. *Desalination*, 2019, 460: 56-63.
- [20] Putz K W, Compton O C, Palmeri M J, et al. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(19): 3322-3329.
- [21] Zhao G, Hu R, Zhao X, et al. High flux nanofiltration membranes prepared with a graphene oxide homo-structure[J]. *J Membr Sci*, 2019, 585: 29-37.
- [22] Huang K, Liu G, Jin W. Vapor transport in graphene oxide laminates and their application in

- pervaporation[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2017, 16: 56-64.
- [23] Nie L, Goh K, Wang Y, et al. Realizing small-flake graphene oxide membranes for ultrafast size-dependent organic solvent nanofiltration[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(17): eaaz9184.
- [24] Wei X, Cao S, Hu J, et al. Graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite polyamide nanofiltration membrane for dyeing-printing wastewater treatment[J]. *Polym Adv Tech*, 2021, 32(2): 690-702.
- [25] Deng H, Huang J, Qin C, et al. Preparation of high-performance nanocomposite membranes with hydroxylated graphene and graphene oxide[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 40: 101945.
- [26] Suhas D P, Aminabhavi T M, Jeong H M, et al. Hydrogen peroxide treated graphene as an effective nanosheet filler for separation application[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(122): 100984-100995.
- [27] Zhang N, Qi W, Huang L, et al. Review on structural control and modification of graphene oxide-based membranes in water treatment: from separation performance to robust operation[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(6): 1348-1360.
- [28] Kim S, Ou R, Hu Y, et al. Non-swelling graphene oxide-polymer nanocomposite membrane for reverse osmosis desalination[J]. *J Membr Sci*, 2018, 562: 47-55.
- [29] Li J L, Kudin K N, McAllister M J, et al. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(17): 176101.
- [30] Chen B, Jiang H, Liu X, et al. Molecular insight into water desalination across multilayer graphene oxide membranes[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(27): 22826-22836.
- [31] Saidi P, Béland L, Daymond M. Graphene oxide membranes for water isotope filtration: insight at the nano- and microscale[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 26864-26873.
- [32] Ding J H, Zhao H R, Ji D, et al. Ultrafast molecular sieving through functionalized graphene membranes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(9): 3896-3904.
- [33] Ching K, Baker A, Tanaka R, et al. Liquid-phase water isotope separation using graphene-oxide membranes[J]. *Carbon*, 2022, 186: 344-354.
- [34] Chen X, Feng Z, Gohil J, et al. Reduced holey graphene oxide membranes for desalination with improved water permeance[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(1): 1387-1394.
- [35] Gong C, Acik M, Abolfath R M, et al. Graphitization of graphene oxide with ethanol during thermal reduction[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(18): 9969-9979.
- [36] Berger A, Ciardi G, Sidler D, et al. Impact of nuclear quantum effects on the structural inhomogeneity of liquid water[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2019, 116(7): 2458-2463.
- [37] Li Y, Zhao W, Weyland M, et al. Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(14): 8314-8323.
- [38] Mao L, Park H, Soler-Crespo R A, et al. Stiffening of graphene oxide films by soft porous sheets[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 3677.
- [39] Wu T, Wang Z, Lu Y, et al. Graphene oxide membranes for tunable ion sieving in acidic radioactive waste[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(7): 2002717.
- [40] Palaniselvam T, Valappil M O, Illathvalappil R, et al. Nanoporous graphene by quantum dots removal from graphene and its conversion to a potential oxygen reduction electrocatalyst via nitrogen doping[J]. *Energ Environ Sci*, 2014, 7(3): 1059.
- [41] Song J, Deng Q, Huang M, et al. Carbon nanotube enhanced membrane distillation for salty and dyeing wastewater treatment by electrospinning technology[J]. *Environ Res*, 2022, 204: 111892.
- [42] Remanan S, Padmavathy N, Ghosh S, et al. Porous graphene-based membranes: preparation and properties of a unique two-dimensional nanomaterial membrane for water purification[J]. *Sep Purif Rev*, 2021, 50(3): 262-282.
- [43] Intrichom W, Roy S, Humoud M, et al. Immobilization of graphene oxide on the permeate side of a membrane distillation membrane to enhance flux[J]. *Membr*, 2018, 8(3): 63.
- [44] Kang J, Choi Y, Kim J P, et al. Thermally-induced pore size tuning of multilayer nanoporous graphene for organic solvent nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2021, 637: 119620.
- [45] Rehman F, Memon F H, Bhatti Z, et al. Graphene-based composite membranes for isotope separation: challenges and opportunities[J]. *Rev Inorg Chem*, 2022, 42(4): 327-336.