[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201710303

www.whxb.pku.edu.cn

离子精确“装订”氧化石墨烯膜可用于离子筛分

刘忠范

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Ion Sieving in Graphene Oxide Membranes *via* Precise Cationic "Binding"

LIU Zhongfan

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: zfliu@pku.edu.cn

水合离子精确控制氧化石墨烯膜的层间距

(a)示意图; (b)氧化石墨烯膜在各种盐溶液浸泡后的层间距; (c)利用 KCl 控制后再加入其他盐的层间距。

层状堆叠的(氧化)石墨烯膜具有超薄、高水流量、节能等特点,人们期望它可以用于海水的脱盐和污水净化、气体和离子分离、生物传感、质子导体、锂电池和超级电容等领域¹⁻³。显然,将石墨烯膜中的片层有序化并精确的控制其片层间距离,是其在这些应用中的关键。然而,对像纸一样的石墨烯纳米片(只有纸厚度的万分之一),非常难

以操控,特别是,期望精确控制石墨烯片层间距到一纳米并且精度达一埃,其困难可想而知。更具挑战的是,氧化石墨烯膜在水溶液中还会发生溶胀导致分离性能和控制效果的严重衰减⁴。

为此,研究者曾经付出了诸多的努力,包括利用纳米技术操控⁵、膜间修饰小分子等技术⁴,但依然不能如愿。最近,中国科学院上海应用物理研究

所方海平团队、上海大学吴明红团队、南京工业大学金万勤团队和浙江农林大学学者多方合作,提出并实现了用离子自身来精确控制石墨烯膜的层间距,并展示了该膜出色的离子筛分性能。该研究工作近期已在 *Nature* 上发表⁶。该工作的关键是溶液中水合阳离子与石墨烯片上的芳香环之间存在强水合离子- π 作用的新理论^{7,8}。在溶液中,由于离子的水合,阳离子与芳香环之间的离子- π 作用被普遍认为比较小甚至可以忽略不计⁹。考虑到溶液中的多离子效应和石墨烯片上的多苯环结构,他们提出了水合阳离子与石墨烯之间依然存在强的相互作用^{7,8},这样水合离子会较强地吸附上下两片氧化石墨烯片,进而控制石墨烯膜的内的片层间距⁶。而不同大小的水合离子相当于不同大小的“桥墩”,对应于不同的层间距。上海光源的 X 射线小角散射(BL16B1)、精细吸收谱(BL14W1)以及紫外等表征手段证明了该相互作用的存在。在实验中,他们成功实现并观测到石墨烯膜与不同的离子溶液作用后确有特定的层间距,这样的间距可以小到 1 nm 左右,而不同离子对应的间距差异小于一埃;当石墨烯膜与水合直径小的离子结合后,具有更大水合直径的离子就难以进入该膜。因此,通过离子选择可以实现对石墨烯膜的层间距达一埃的精确控制。他们还设计制备了一系列水合离子控制的多孔陶瓷支撑的石墨烯复合膜,从实验上实现了不同离子间的精确筛分;对于具有最小水合直径的钾离子,由于钾离子的水合层较弱,进入石墨烯膜后水合层发生形变,导致特别小的层间距。这样,经过钾离子溶液处理的石墨烯膜能阻止水合钾离

子自身的进入,有效截留盐溶液中包括钾离子本身在内的所有离子,同时还能维持水分子通过。

这些发现也为其它二维材料在分离膜领域的研究提供了新思路。

References

- (1) Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2007**, *448* (7152), 457. doi: 10.1038/nature06016
- (2) Joshi, R. K.; Carbone, P.; Wang, F. C.; Kravets, V. G.; Su, Y.; Grigorieva, I. V.; Wu, H. A.; Geim, A. K.; Nair, R. R. *Science* **2014**, *343* (6172), 752. doi: 10.1126/science.1245711
- (3) Elimelech, M.; Phillip, W. A. *Science* **2011**, *333* (6043), 712. doi: 10.1126/science.1200488
- (4) Sun, P.; Wang, K.; Zhu, H. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (12), 2287. doi: 10.1002/adma.201502595
- (5) Abraham, J.; Vasu, K. S.; Williams, C. D.; Gopinadhan, K.; Su, Y.; Cherian, C. T.; Dix, J.; Prestat, E.; Haigh, S. J.; Grigorieva, I. V.; et al. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (6), 546. doi: 10.1038/NNANO.2017.21
- (6) Chen, L.; Shi, G. S.; Shen, J.; Peng, B. Q.; Zhang, B. W.; Wang, Y. Z.; Bian, F. G.; Wang, J. J.; Li, D. Y.; Qian, Z.; et al. *Nature* **2017**, *550*, 380. doi: 10.1038/nature24044
- (7) Shi, G. S.; Liu, J.; Wang, C. L.; Song, B.; Tu, Y. S.; Hu, J.; Fang, H. *P. Sci. Rep.* **2013**, *3* (3), 3436. doi: 10.1038/srep03436
- (8) Shi, G.; Shen, Y.; Liu, J.; Wang, C. L.; Wang, Y.; Song, B.; Hu, J.; Fang, H. *P. Sci. Rep.* **2014**, *4* (4), 6793. doi: 10.1038/srep06793
- (9) Mahadevi, A. S.; Sastry, G. N. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (3), 2100. doi: 10.1021/cr300222d