

改性氧化石墨烯膜处理印染废水的能力与机理

孙炜鹏¹, 张海鹏¹, 刘欣², 陈爽^{1*}, 郭逢普¹

[1. 中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 青岛 266021; 2. 胜利石油管理局有限公司供水分公司, 山东 东营 257097]

摘要: 在 m [硫脲 (TU)] : m [氧化石墨烯 (GO)] = 1 : 2、pH=9、反应温度 80 °C、反应时间 60 min 的条件下制备了 TU 改性 GO 纳米片 (记为 TU-GO), 将 TU-GO 在聚醚砜 (PES) 微孔膜上沉积, 制备出 TU 改性 GO 膜 (记为 TU-GOM)。当 TU-GOM 在 PES 上的负载量为 238.73 mg/m² 时, 其对甲基橙 (MO)、罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB) 的截留率分别为 94.01%、87.07% 和 99.67%。为优化 TU-GO 对 RhB 的截留效果, 使用 TU 和氯化胆碱 (ChCl) 组成低共熔溶剂 (DES) 制备了改性氧化石墨烯膜 (DES-GOM)。在 m (TU) : m (ChCl)=1 : 2、改性温度 90 °C、改性时间 1 h 的最佳条件下, 制备的 DES-GOM 对 MO、MB 的截留率分别为 93.95%、99.24%, 对 RhB 截留率提升至 99.16%。采用 SEM、EDS、FTIR、XRD 及拉曼光谱对样品进行了表征, 对 TU 交联 GO 过程的还原机理和增稳机理进行了分析。

关键词: 氧化石墨烯膜; 硫脲; 低共熔溶剂; 氯化胆碱; 水处理技术

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1372-10

Ability and mechanism of modified graphene oxide membrane for treatment of printing and dyeing wastewater

SUN Weipeng¹, ZHANG Haipeng¹, LIU Xin², CHEN Shuang^{1*}, GUO Fengpu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266021, Shandong, China; 2. Water Supply Branch of Shengli Petroleum Administration Co., Ltd., Dongying 257097, Shandong, China)

Abstract: Thiourea (TU) modified graphene oxide (GO) nanosheets (named as TU-GO) were prepared under the conditions of m (TU) : m (GO)=1 : 2, reaction temperature 80 °C, and reaction time 60 min, and then deposited on polyether sulfone (PES) micropore membrane to obtain TU modified GO membrane (named as TU-GOM). When the loading capacity of TU-GOM on PES was 238.73 mg/m², the retention rates of Methyl Orange (MO), Rhodamine B (RhB) and methylene blue (MB) were 94.01%, 87.07% and 99.67%, respectively. Modified graphene oxide membrane (DES-GOM) was synthesized using TU and choline chloride (ChCl) as a deep eutectic solvent (DES) to further optimize the rejection rate of RhB. Under the optimum conditions of m (TU) : m (ChCl)=1 : 2, modification temperature of 90 °C and modification time of 1 h, the retention rates of the prepared DES-GOM for MO and MB were 93.95% and 99.24%, respectively, while that for RhB was increased to 99.16%. The samples were characterized by SEM, EDS, FTIR, XRD and Raman spectroscopy, followed by analysis on the reduction mechanism and stability enhancement mechanism of TU crosslinking GO process.

Key words: graphene oxide membranes; thiourea; deep eutectic solvents; choline chloride; water treatment technology

氧化石墨烯膜 (GOM) 等碳基材料具有出色的机械性能和稳定性, 在染料废水处理等领域有着广

阔的前景^[1-5]。GOM 由于石墨烯晶格的基面和边缘有各种含氧官能团 (如羟基、环氧基、羰基、羧基

等), 在水中具有良好的分散性。但纯净的 GOM 由于静电排斥, 很容易在水中崩解, 可以通过交联处理的方法将 GOM 变得稳定^[6-8]。

硫脲 (TU) 毒性低、不挥发, 还原能力温和, 还原过程安全, 是常用的交联剂^[9]。TU 的二胺结构可与氧化石墨烯 (GO) 相邻纳米片层的羧基发生脱水缩合形成稳定的化学键, 可去除 GO 中的部分含氧官能团, 缩小 GO 分子层间距^[10]。低共熔溶剂 (DES) 具有还原性, 可去除 GO 中的部分含氧官能团, 使 GO 功能化^[11-12]。MEHRABI 等^[13]将基于氯化胆碱 (ChCl) 和乙二醇的 DES 改性 GO 层状膜用于染料脱盐, 对原样、DES 改性 1、2 h 的 GO 纳米片进行 TEM 对比分析, 结果表明, 在 2 h 内, GO 纳米片的折叠和皱纹含量随着改性时间的增加而增加, DES 改性增加了 GO 纳米片的表面褶皱, 使纳米膜具有优异的透水性和分子截留能力。TU 中含有胺基, 是良好的氢键供体来源, ChCl 是常见的氢键受体来源^[14]。ChCl 作为 DES 具有高的可重复利用性, 添加水作为抗溶剂回收高温处理的上层清液, 进行旋蒸除水即可重复利用, 绿色环保^[15]。甲基橙 (MO)、罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB) 常用于造纸工业染蜡光纸、打字纸、有光纸等, 也可用于制造油漆、图画等颜料, 或腈纶、麻、蚕丝等织物以及麦秆、皮革制品的染色, 是市场常见的工业用高色度着色剂。

首先, 采用改进 Hummers 法制备氧化石墨, 超声操作得到稳定的 GO 分散液, 以 TU 为改性剂, 探究温度、TU 与 GO 质量比、反应时间、pH 对 TU 改性 GO 纳米片 (记为 TU-GO) 的影响; 接着, 通过真空辅助抽滤法制备 TU 改性氧化石墨烯膜 (记为 TU-GOM), 通过调节 TU-GO 分散液的质量浓度进而调节 TU-GOM 的厚度; 然后, 对制备的 TU-GOM 进行分离性能测试; 最后, 使用 TU 与 ChCl 组成 DES, 对 GOM 改性制备氧化石墨烯膜 (DES-GOM), 评估其渗透性及染料截留性能, 以期提高 GOM 对染料分子截留分离效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉 (325 目)、硫酸 (分析纯)、盐酸 (质量分数 36%)、KMnO₄ (分析纯)、NaNO₃ (分析纯)、TU (分析纯)、海藻酸钠 (SA, 分析纯)、鱼粉蛋白胨 (Peptone, 分析纯)、MO (分析纯)、MB (分析纯)、RhB (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 聚醚砜微孔膜 (PES, 0.22 μm); 实验用水为去离子水。

Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪、DXR 2xi 显微拉曼成像光谱仪, 美国 Thermo Fish Scientific

公司; PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪, 荷兰 PANalytical 公司; Gemini 500 扫描电子显微镜, 德国 Carl Zeiss 公司; 752N 紫外-可见光分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 TU-GOM 的制备

参考文献^[16]采用 Hummers 方法制备 GO, 略加改动。用去离子水配制 30 mL 质量浓度为 1 g/L 的 GO 分散液; 探讨 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$ 、分散液的 pH、反应温度、还原反应时间对 TU-GO 分散效果的影响, 在磁力恒温水浴锅中进行反应, 超声操作 30 min, 使分散液均匀分布。当分散液由亮黄色变为黑褐色后快速取出产物, 用去离子水洗涤、40 °C 烘箱中干燥 12 h 后得到 TU-GO 粉末。在去离子水中制备质量浓度为 1 g/L 的 TU-GO 分散液, 超声 30 min, 使 TU-GO 分散均匀。

将 PES 完全浸入甲醇中 2 h, 用去离子水反复冲洗后固定在真空过滤装置中, 倒入最优条件下制备的 TU-GO 分散液, 于 0.098 MPa 压力下缓慢抽滤两次形成复合膜, 取下后于 40 °C 烘箱中静置 12 h, 得到 TU-GOM。

通过控制 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$ 调节 TU-GO 的交联与还原程度, 采用真空抽滤分别制备膜质量为 0.2 mg GOM, 将 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1$ 制备的膜分别命名为 TU-GOM1、TU-GOM2、TU-GOM3、TU-GOM4, 未经 TU 改性的 GO 制备的膜命名为 GOM0。

膜负载量通过式 (1) 进行计算:

$$ML = m/s \quad (1)$$

式中: ML 为膜负载量, mg/m²; m 为膜上 TU-GOM 的质量, mg; s 为 PES 底膜的面积, m²。

1.2.2 DES-GOM 的制备

将硫脲 (TU) 与氯化胆碱 (ChCl) 按 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl}) = 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1$ 放置于玻璃瓶内, 在 90 °C 下密封加热 1 h, 形成无色透明的 DES。真空辅助过滤法可以在真空负压作用下使氧化石墨烯纳米片自组装沉积在有机或无机底膜上, 形成氧化石墨烯膜层, 膜的厚度可由氧化石墨烯分散液的浓度及用量调控。通过真空辅助过滤法制备 GOM0, 在 90 °C 下将膜负载量为 0.2 mg GOM0 浸泡在 100 mL 配好的 DES 中, 分别反应 1、2 h 后取出, 用去离子水反复清洗至无 DES 残留, 在 60 °C 下烘干水分, 得到 DES-GOM。

由于制得的膜中负载物含量较少且厚度较薄, 用于 XRD、FTIR 等测试的材料为低共熔溶剂功能化的氧化石墨烯纳米片。制备方法为将 5 g 氧化石墨烯粉末置于 50 mL $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl}) = 1 : 2$ 的低共熔溶剂中于 90 °C 反应 1 h, 洗净后干燥, 得到

DES-GO。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 表征

FTIR 测试：采用溴化钾压片法，在 FTIR 上进行测试，波数范围为 4000~400 cm⁻¹，分辨率为 2 cm⁻¹。SEM 测试：测试 GO、TU-GOM 的微观表面结构、截面片层形貌及膜厚度。XRD 测试：扫描范围 2θ=5°~40°，激发波长(λ)=0.15418 nm，扫描速率为 10 (°)/min。Raman 测试：化学位移 50~3400 cm⁻¹，激发波长为 532 nm。EDS 测试：面扫对 TU-GOM 表面的 C、O、N、S 的分布进行检测。UV-Vis 吸收光谱测试：分别将质量浓度为 1 g/L GO、TU-GO 分散液稀释 20 倍，在 190~900 nm 范围内测其吸光度。

1.3.2 染料废水模型的建立

配制质量浓度为 10 mg/L 的 3 种染料 (MB、MO、RhB) 水溶液，3 种实验染料标准溶液均设置 6 个质量浓度梯度 (0、2、4、6、8、10 mg/L)，各取 6 支 10 mL 比色管 (编号 0#、1#、2#、3#、4#、5#)，依次盛装上述 6 个质量浓度的标准溶液。

用 1 cm 比色皿，以 0#管中去离子水为参比，用紫外-可见分光光度计，在 MB、MO、RhB 的最大吸收波长 (λ_{max})=662、461、560 nm 处测定吸光度。以染料质量浓度 (x) 为横坐标，以 0#管的溶液吸光度与各标准溶液的吸光度之差 (y) 为纵坐标绘制标准曲线。得到 MB 线性回归方程为 y=0.0963x-0.0085, R²=0.9997; MO 线性回归方程为 y=0.0337x-0.0020, R²=0.9997; RhB 线性回归方程为 y=0.0594x-0.0019, R²=0.9998。对 20 组质量浓度为 2.40~8.94 mg/L 的 MB、MO、RhB 实际染料废水样进行测定校准，测得结果的相对标准偏差在 0.6%~2.1%。

1.3.3 染料废水截留率的测试

进行染料废水截留率测试的自制过滤装置示意图如图 1 所示。实验装置由主体分离装置和真空泵两部分组成。用鸭嘴夹将 GOM 夹在原料液管与收集瓶之间。真空泵运转使收集瓶内成负压状态，染料液体在压差的作用下透过膜进入收集瓶内成为待测渗透液。压力差范围在 0~0.098 MPa 之间。

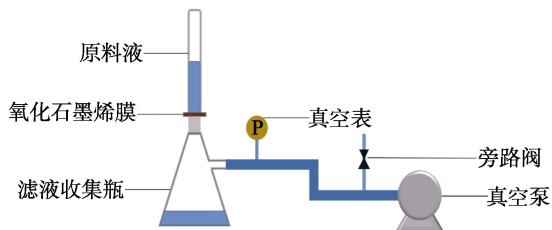


图 1 实验测试装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experiment device

1.3.4 染料废水吸光度测定

吸取不同处理深度下的渗透液 10 mL 于 10 mL 比色管中，用 1 cm 比色皿，以去离子水为参比，用紫外-可见分光光度计测量渗透液在不同染料的 λ_{max} 处的吸光度，根据各染料的标准曲线，计算渗透液中各染料的质量浓度，染料截留率通过式 (2) 计算：

$$R / \% = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

式中：R 为截留率，%；ρ₁ 为渗透液中染料的质量浓度，mg/L；ρ₀ 为原料液中染料的质量浓度，mg/L。

2 结果与讨论

2.1 TU-GOM 制备条件优化

2.1.1 不同 m(TU) : m(GO) 对 TU-GO 分散液吸光度的影响

在 pH=9、80 °C、反应时间为 30 min 的条件下，考察了不同 m(TU) : m(GO) 对 TU-GO 分散液吸光度的影响，结果见图 2。

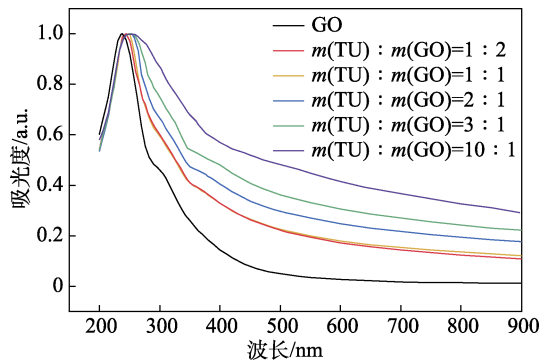


图 2 不同 m(TU) : m(GO) 下 TU-GO 分散液的吸光度
Fig. 2 Absorbance of TU-GO dispersions with different m(TU) : m(GO)

从图 2 可见，GO 在 232 nm 处有一宽峰，是多个 π 键共轭时，π 电子向 π* 轨道跃迁的结果，可表示为 π → π*，GO 在 294 nm 附近有一肩峰，归因于羰基中未成键的孤对电子的 n → π* 跃迁。随着 TU 用量的增加，最大吸收波长 (λ_{max}) 从 232 nm 红移至 254 nm，λ_{max} 反映了氧化石墨烯中剩余芳香环的共轭程度，共轭程度越高，π 电子跃迁所需的能量越少，从而形成了更高的 λ_{max}，说明 TU 的用量对共轭结构的恢复起重要作用，TU 使部分芳香结构得以恢复。当 TU 比例不断增加时，在 360 nm 左右处的肩峰逐渐淡化直至消失，说明 TU 的比例与 C=O 的还原及未成键的孤对电子的 n → π* 跃迁起关键作用，是 TU-GO 还原过程的首要影响因素。

图 3 为不同 TU 和 GO 质量比制备的 TU-GO 分散液的照片。

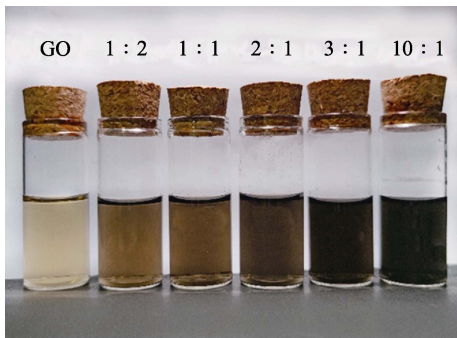


图 3 不同 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$ 下的 TU-GO 分散液的照片
Fig. 3 Photos of TU-GO dispersions with different $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$

从图 3 可见, 随着 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$ 的增大, 分散液的颜色逐渐加深。当 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) < 1 : 1$ 时, GO 发生轻度还原, TU-GO 仍能保持良好的分散性。当 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 1 : 1$ 时, TU 与 GO 纳米片的共价交联程度加强且 GO 还原程度加强, 纳米片团聚现象加重, 无法形成稳定的分散液。当 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 2 : 1$ 时, GO 与 TU 发生轻度交联, 在 GO 片层发生联结作用, 增强片层之间的牢固程度。结合 2.1.1 节 UV-Vis 吸收光谱分析, 选用 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 1 : 2$ 作为最佳 TU 和 GO 质量比。

2.1.2 反应 pH 对 TU-GO 分散液吸光度的影响

在 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 1 : 2$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 min 的条件下, 考察了不同反应 pH 对 TU-GO 分散液吸光度的影响, 结果见图 4。

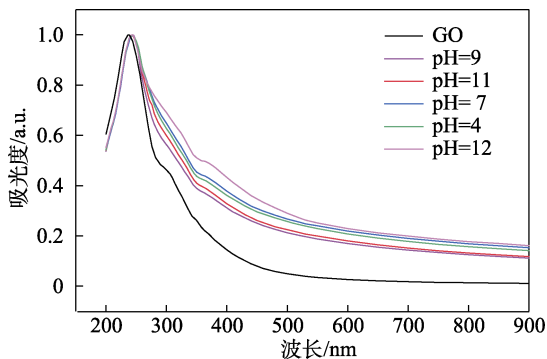


图 4 不同 pH 下 TU-GO 分散液的吸光度
Fig. 4 Absorbance of TU-GO dispersions at different pH

从图 4 可见, TU-GO 分散液的 λ_{max} 并未因 pH 的变化而变化, 说明在短时间反应过程中, λ_{max} 的红移与溶液酸碱度无关。pH 的变化短时间并不能影响 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, 难以改变石墨烯的共轭结构^[17]。

图 5 为不同 pH 下制备的 TU-GO 分散液的照片。

由图 5 可见, 当分散液由 pH=7 变为 pH=4 时, 分散液颜色变深, 说明 GO 的还原程度较强。而当分散液由 pH=7 变为 pH=11 时, 分散液的颜色变淡, 继续增大 pH, 分散液颜色继续加深, 当 pH=12 时, 分散液颜色深度超过 pH=4。这是因为, GO 表面含

有羟基、环氧基、羰基、羧基等多种官能团, 其水溶液呈负电性^[18-19], 可与 RhB、MB 等正电性离子发生静电和配位作用, 在碱性环境下的改性 GO 对染料的截留效果更优^[20-21]。结合紫外吸收光谱分析, 选取 pH=9 为后续实验条件。

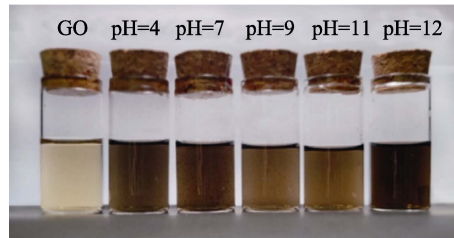


图 5 不同反应 pH 下的 TU-GO 分散液的照片
Fig. 5 Photos of TU-GO dispersions at different reaction pH

2.1.3 反应温度对 TU-GO 分散液吸光度的影响

图 6 为在 pH=9、 30 min 、 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 1 : 2$ 的条件下, 不同反应温度下 TU-GO 分散液的吸光度。

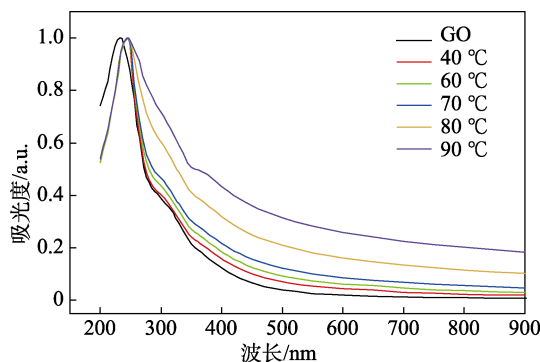


图 6 不同反应温度下 TU-GO 分散液的吸光度
Fig. 6 Absorbance of TU-GO dispersions at different reaction temperatures

从图 6 可见, 当使用 TU 在不同温度下改性 GO 时, λ_{max} 发生了不同程度的红移, 当反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, λ_{max} 从 232 nm 红移至 248 nm 。在 $270\sim 350\text{ nm}$ 的范围内, 吸光度随着反应温度的增加也随之增加, 表明 TU 还原后 GO 片内的共轭结构得以恢复, 相同数量的 TU-GO 样品保留了更多的芳环和更强的芳香性, 结构变得更有序。

图 7 为不同反应温度下 TU-GO 分散液的照片。

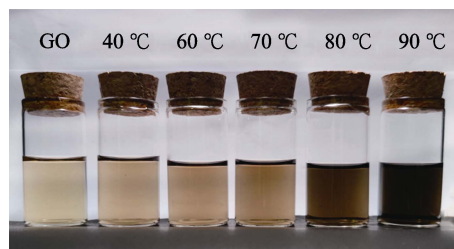


图 7 不同反应温度下的 TU-GO 分散液照片
Fig. 7 Photos of TU-GO dispersions at different reaction temperatures

从图 7 可见, 随着反应温度的升高, 分散液的

颜色逐渐加重,由淡黄色逐渐变为黑褐色。分散液的分散性随温度的升高而减弱,当温度 $<80^{\circ}\text{C}$ 时,分散液仍具备良好的分散性;而当反应温度 $>80^{\circ}\text{C}$ 后,TU-GO 发生团聚,在水中的分散性变差,无法形成稳定的分散液。张子龙^[22]在 GO 对 RhB 等物质的吸附热力学分析中得出:改性 GO 对 RhB 等染料的吸附过程均符合 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H > 0$,说明两者对 RhB 等染料的吸附均属于自发且吸热过程;此外, ΔG 均在 $-20\sim 0$ kJ/mol 范围内,说明吸附过程属于物理吸附^[23-24]。适当提高 GO 温度有利于改性 GO 对染料的吸附截留效果。结合紫外光谱分析,选取 80°C 作为反应最佳温度。

2.1.4 反应时间对 TU-GO 分散液吸光度的影响

图 8 为在 $\text{pH}=9$ 、 80°C 、 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})=1 : 2$ 的条件下,不同反应时间下 TU-GO 分散液的吸光度。

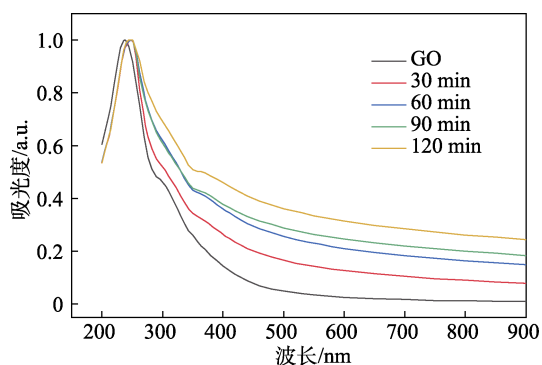


图 8 不同反应时间下 TU-GO 分散液的吸光度

Fig. 8 Absorbance of TU-GO dispersion at different reaction times

从图 8 可见, TU-GO 分散液吸光度随反应时间的变化状态,反应时间的加长(30~90 min)使 GO 还原程度加强, λ_{max} 发生红移。但当反应时间从 90 min 增长至 120 min 时, λ_{max} 并未发生明显变化,在高波长区域吸光度有所增加。这证明了反应时间对部分含氧官能团的还原有一定限度。

图 9 为不同反应时间的 TU-GO 分散液照片。

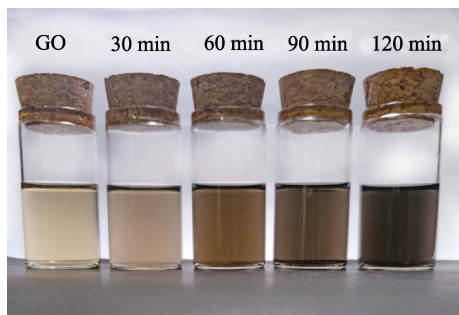


图 9 不同反应时间的 TU-GO 分散液照片

Fig. 9 Photos of TU-GO dispersions at different reaction times

从图 9 可见,随着反应时间的延长,分散液颜

色加深,部分含氧官能团除去,交联程度加强^[25],分散性逐渐变差。当反应时间为 60 min 时,GO 在 TU 作用下发生轻度还原,有轻微团聚现象。结合紫外吸收光谱分析,选取 30 min 为最佳反应时间。

综上,制备 TU-GO 分散液的最优反应参数为 $\text{pH}=9$ 、 80°C 、 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})=1 : 2$ 、30 min。

2.2 TU-GOM 铺展性能与对染料废水的截留率分析

2.2.1 TU-GOM 铺展性能

图 10 为不同 TU-GOM 数码照片。



从左至右依次代表 TU-GOM0、TU-GOM1、TU-GOM2、TU-GOM3、TU-GOM4 5 张膜,下同

图 10 TU-GOM 数码照片

Fig. 10 Digital images of TU-GOM

从图 10 可见,随着 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$ 的增大,还原程度加强,膜的颜色加深。当 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) \geq 2 : 1$ 后, TU-GO 无法在 PES 底膜上良好铺展,膜表面出现裂痕,有底膜显露出来, TU-GOM1、TU-GOM2 已经保证具备良好的性能。

2.2.2 TU-GOM 对染料废水截留率的分析

MB 原液及经 PES、TU-GOM1 后渗透液的 UV-Vis 吸收光谱如图 11 所示。

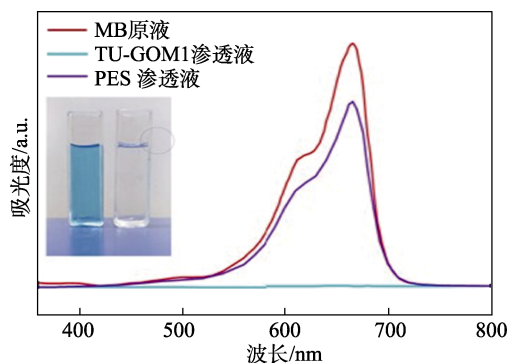


图 11 MB 原液及经过 PES、TU-GOM1 后渗透液的 UV-Vis 吸收光谱[插图为原液(左侧)、TU-GOM1 过滤后滤液(右侧)照片]

Fig. 11 UV-Vis absorption spectra of methylene blue feed and penetrating fluids after PES and TU-GOM1 [Inset is photos of feed (left) and penetrating fluid after TU-GOM1 (right)]

从图 11 可知, MB 原液在 662 nm 处具有最大吸光度。MB 原液经 PES 底膜过滤后,滤液吸光度下降很小,整体趋势未改变, PES 对 MB 的吸附作

用不大。TU-GOM1 对染料分子的截留起主导作用, 原液呈现出淡蓝色, 而使用 TU-GOM1 处理后的渗透液呈无色透明, 表明 TU-GOM1 对原液中的 MB 呈现出出色的去除效果。

表 1 为不同负载量的 TU-GOM1 对 3 种染料的截留率效果。

表 1 不同负载量的 TU-GOM1 对染料的截留效果
Table 1 Rejection effect of dyes by TU-GOM1 with different loading

| ML/(mg/m ²) | R/% | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| | MO | MB | RhB |
| 238.73 | 94.01 | 99.67 | 87.01 |
| 397.88 | 95.21 | 99.86 | 95.78 |
| 795.77 | 96.10 | 99.90 | 98.48 |

从表 1 可见, 随着膜负载量的增加, 3 种染料的截留率均进一步提升, 膜厚度的增加延长了物质传输的路径, 有利于纳米孔道对染料的截留。当膜负载量 ≥ 397.88 mg/m² 后, TU-GOM 可以实现对不同电荷的染料均有 95% 以上的截留率。当膜负载量为 238.73 mg/m² 时, 其对 MO、RhB、MB 的截留率分别为 94.01%、87.07%、99.67%。相对分子质量为 479.01 的 RhB 截留率小于相对分子质量为 327.33 的 MO, 说明染料分子化学结构的对称性也会对过滤产生影响, RhB 接近于中心对称, 受不饱和键的影响, 原子排布更为集中, 不同方向进入膜孔道时长度接近一致, 通过概率更大^[26-27]。带正电荷 MB 截留效果最高, MB 与氧化石墨烯电性相反, 主要受电荷作用影响, 将 MB 分子截留在膜表面^[28-29]。GOM 对染料的分离机制为物理截留、静电作用、物理吸附等共同作用的结果^[30]。

负载量与膜厚度呈正比关系。膜厚增加会增加传质阻力, 造成更大的操作压差^[31-32]。为在低膜负载量下提高对 RhB 的截留效果, 需要对 GOM0 进行 DES 改性。

2.3 DES-GOM 制备与对染料的截留性能分析

2.3.1 DES-GOM 制备条件的优化

图 12 为不同 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})$ 制备的 DES 数码照片。

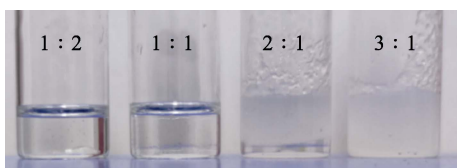


图 12 不同 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})$ 低共熔溶剂的照片

Fig. 12 Photos of deep eutectic solvents with different $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})$

从图 12 可见, 当 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})=1 : 2$ 和 $1 : 1$ 时, 混合物在 90 °C 下为透明的液体; 当 $m(\text{TU}) :$

$m(\text{ChCl})=2 : 1$ 时, 混合物呈固液混合状, $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})$ 的上升使 DES 的熔点提升。当继续增加至 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})=3 : 1$ 时, 混合物以固体的形式存在。这说明氢键供体 (TU) 与氢键受体 (ChCl) 的质量比直接影响了 DES 的熔点。

选取 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})=1 : 2$, 在透明玻璃瓶内 90 °C 密封加热 1 h 后形成的 DES 作为改性 GOM0 的溶剂。

2.3.2 DES-GOM 对染料的截留性能分析

取 $m(\text{TU}) : m(\text{ChCl})=1 : 2$ 形成的 DES 100 mL 于两烧杯中, 作为对膜负载量 0.2 mg GOM0 的改性溶剂, 对改性反应时长为 1 和 2 h 的膜分别命名为 DES-GOM1 和 DES-GOM2, 对其分离 MO、RhB、MB 的性能进行了测试, 结果见图 13。

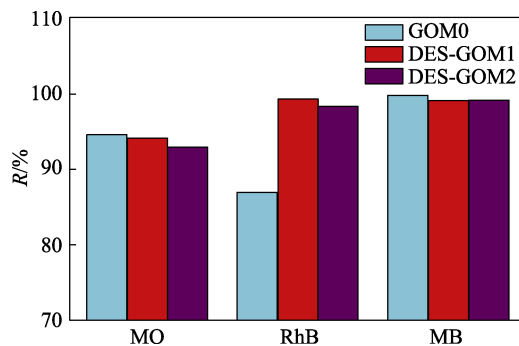


图 13 GOM0、DES-GOM1 和 DES-GOM2 对 3 种染料的截留率

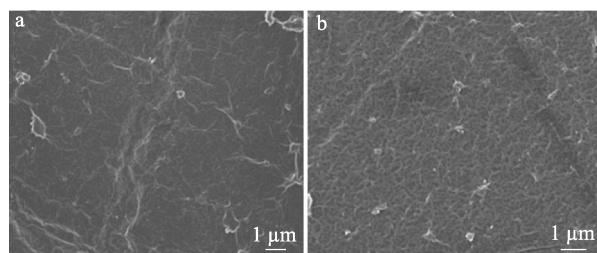
Fig. 13 Rejection rates of dyes of GOM0, DES-GOM1 and DES-GOM2

从图 13 可见, DES-GOM 未影响 TU-GOM1 对 MO、MB 原有的高截留率, 对 RhB 截留率由 87% 提升至 99%。当改性时间为 1 h 时, DES-GOM1 对多种染料均有良好的截留性能, 其中, 对 MO、MB 的截留率分别为 93.95%、99.24%, 对 RhB 的截留率提升至 99.16%。改性后的 DES-GOM, 对印染废水 3 种主要成分展现了较高的截留效果, 满足国家标准 GB/T 4287—2012 要求

2.4 GOM0 和 TU-GOM 的表征

2.4.1 SEM 分析

图 14 为 GOM0 及 TU-GOM1 的表面 SEM 图。



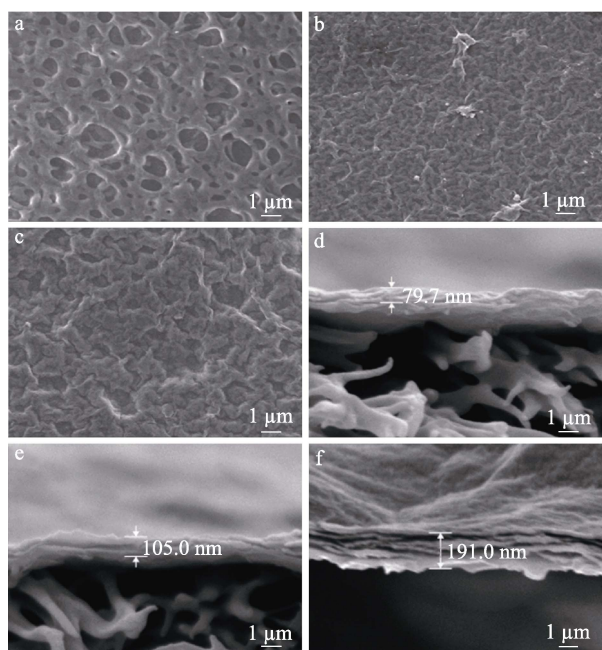
a—GOM0; b—TU-GOM1

图 14 膜的表面 SEM 图

Fig. 14 Surface SEM images of membranes

从图 14 可见, TU-GOM1 比 GOM0 表面更光滑, 纳米片褶皱明显减少。TU 的加入改变了 GO 纳米片的三维结构, 原本弯曲的 GO 纳米片在 TU 的交联下变得平整, 部分含氧官能团的丧失同时也减弱了官能团之间的不对称作用力, 从而使膜表面更加平滑^[33-34]。

为保证成膜的均匀性, 选用质量浓度为 2 mg/L 的分散液进行成膜实验。取 $m(\text{TU}) : m(\text{GO}) = 1 : 2$, 分别制成膜负载量为 0.1、0.2、0.5 mg/m² 的纳米复合膜, 其表面及截面 SEM 图见图 15。

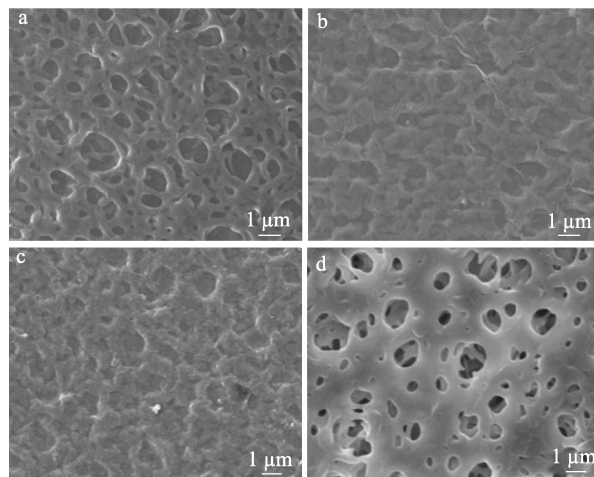


a、d—负载量为 0.1 mg/m²; b、e—负载量为 0.2 mg/m²; c、f—负载量为 0.5 mg/m²
图 15 不同负载量膜表面 (a~c) 及截面 (d~f) SEM 图
Fig. 15 Surface (a~c) and cross-section (d~f) SEM images of membranes with different loadings

从图 15a~c 可知, 底膜的孔道结构随着膜负载量的增加而被逐渐覆盖, 形成褶皱堆积的纳米片。由图 15d~f 可知, 3 种负载量规格的膜厚度分别为 79.7、105.0、191.0 nm, 证实了堆积纳米片的量 (即分散液的质量浓度和用量) 与膜厚成正比的理论。

图 16 为 TU-GOM1、TU-GOM2、TU-GOM4 和 PES 的 SEM 图。

从图 16 可见, PES 底膜表面光滑, 且密布的均匀孔道。TU-GOM4 因 $m(\text{TU}) : m(\text{GO})$ 过高, 导致 TU-GO 团聚严重、堆积混乱, 膜表面变得粗糙, 无法组装得到高效的分离膜。 sp^3 杂化导致 GO 纳米片在表面及片层间含有较多含氧官能团, 产生更多褶皱, 为传输提供了更多更宽的纳米通道^[35]。较低比例的 TU 与 GO 发生的交联反应使部分氧化官能团脱落, 纳米片褶皱减少, 光滑度增加^[36]。



a—TU-GOM1; b—TU-GOM2; c—TU-GOM4; d—PES
图 16 TU-GOM 和 PES 的 SEM 图
Fig. 16 SEM images of TU-GOM and PES

2.4.2 TU-GOM1 的 EDS 分析

图 17 为 TU-GOM1 的 EDS 图。

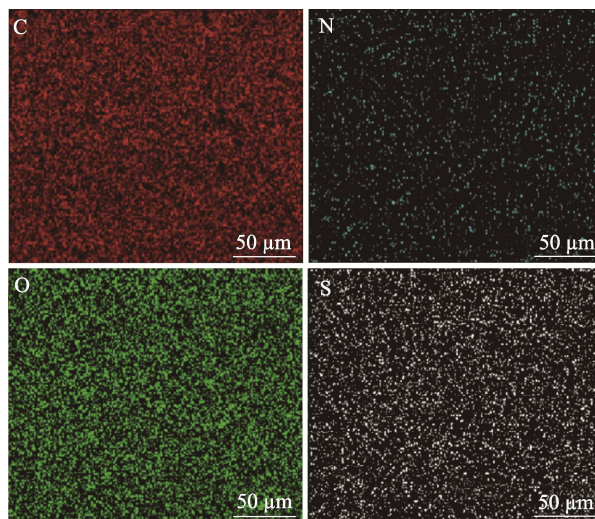


图 17 TU-GOM1 表面的 C、O、N、S 元素分布
Fig. 17 EDS mapping of C, O, N and S on the surface of TU-GOM1

从图 17 可见, TU-GOM1 中存在 C、O、N、S 元素。膜表面 C、O 来源于 GO, S、N 元素来源于 TU, 结合 TU 交联 GO 机理, 表明 TU 以交联剂的形式存在膜中。

2.5 DES-GO 表征

2.5.1 XRD、FTIR 分析

图 18 为 DES-GO 的 XRD、FTIR 谱图。

由图 18a 可见, GO 在 $2\theta = 10.70^\circ$ 处出现强的衍射峰, 归属于氧化石墨烯(001)面面, 对应 d 值 0.83 nm。而 DES-GO 则在 $2\theta = 10.58^\circ$ 处出现衍射峰, 2θ 减少了 0.12° , 表明层间距增至 0.84 nm。纳米片层间距的增加是由于在 DES 功能化后引入了新官能团^[37]。由图 18b 可知, DES-GO 在 3431 cm^{-1} 处出现

—C—OH 基团和吸附水 $\nu(\text{O—H})$ 的典型吸附带; 1724 cm^{-1} 处为羰基和羧基的吸收峰; 1625 cm^{-1} 处为 sp^2 石墨域内 C=C 键的伸缩振动峰, 说明改性后的 GO 恢复了部分石墨域^[37]。此外, 与 GO 相比, DES-GO 的 FTIR 光谱中在 1035 、 1464 cm^{-1} 处为改性后表现出的 C—N 特征峰。证明共晶溶剂使 GO 纳米片插入部分含氮官能团。在 2923 和 2850 cm^{-1} 处出现 C—H/N—H 的伸缩振动峰, 印证了改性 GO 的成功制备。

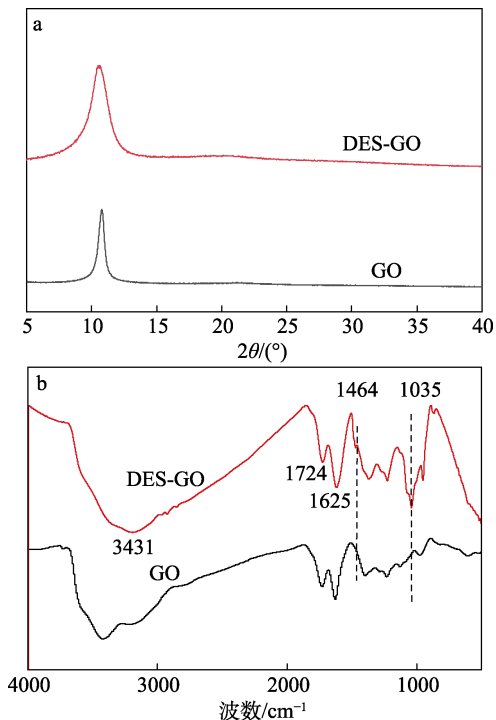


图 18 DES-GO 的 XRD 谱图 (a) 和 FTIR (b) 谱图
Fig. 18 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of DES-GO

2.5.2 DES 改性氧化石墨烯 Raman 光谱分析

图 19 为 GO 与 DES-GO 的拉曼光谱。

从图 19 可见, 与 GO 类似, DES-GO 在 1350 及 1590 cm^{-1} 处分别有两个强吸收峰, 即 D 带和 G 带。经过计算 DES-GO 的 I_D/I_G (D 峰和 G 峰强度比)

为 0.96 , 略高于 GO ($I_D/I_G=0.93$), 其未形成更大的缺陷, 仍保留 GO 的部分结构及官能团。二维波段 2D 通常用于表征石墨烯层数, DES-GO 的 2D 拉曼位移红移至 2900 cm^{-1} 附近, 这是由于 DES 与 GO 发生反应导致 GO 层数的变化。

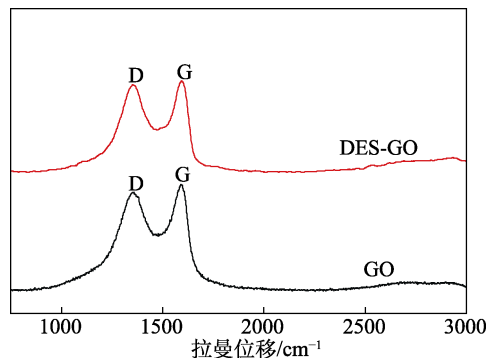
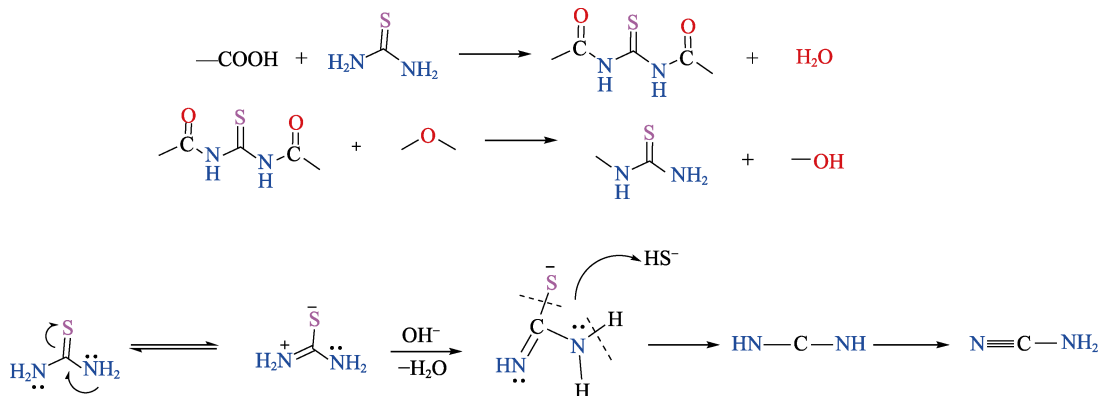
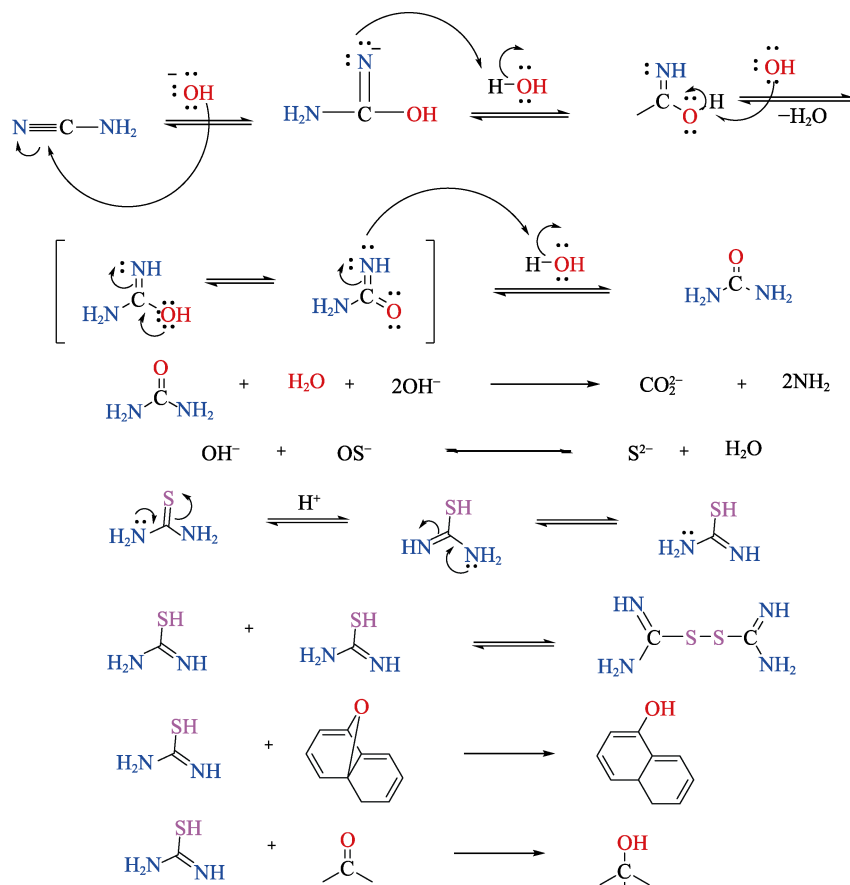


图 19 GO 与 DES-GO 的拉曼光谱
Fig. 19 Raman spectra of GO and DES-GO

2.6 TU 交联 GO 机理分析

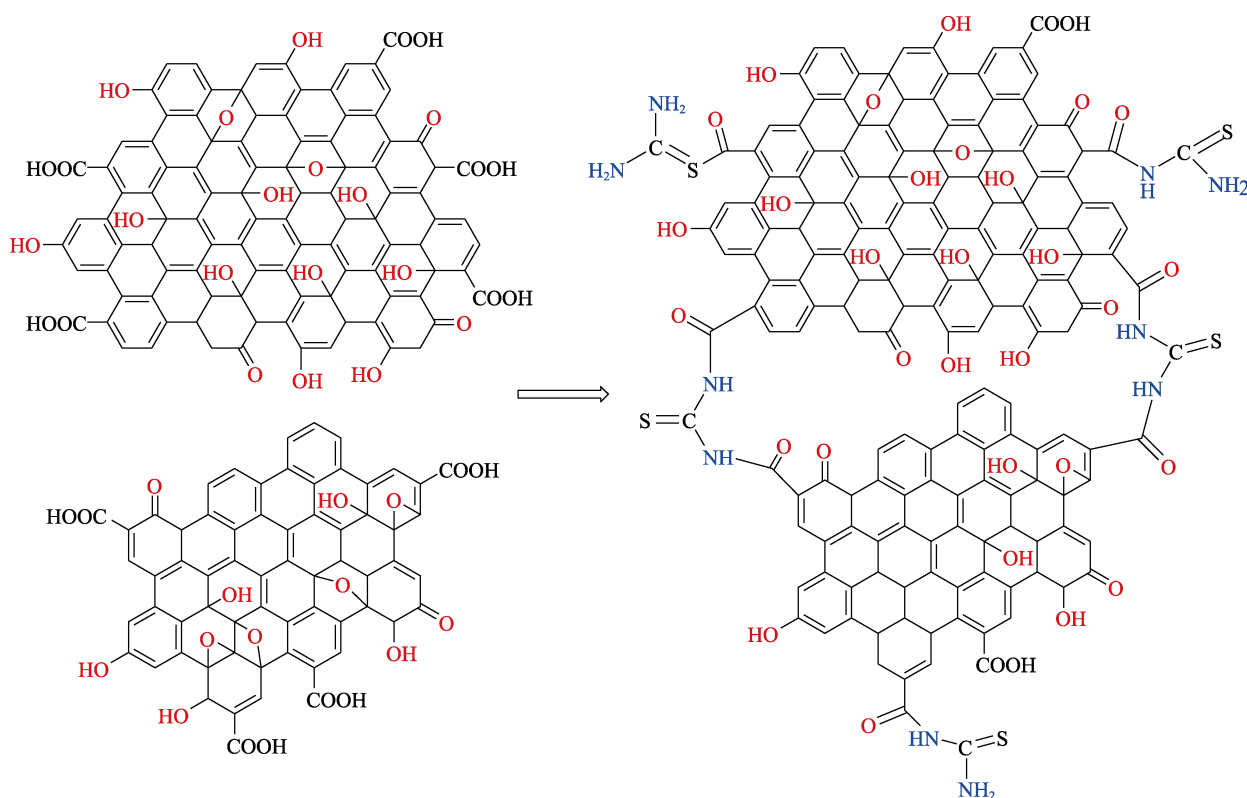
TU 具有碳硫键和二胺结构, 具备温和的还原能力, 目前已作为有效还原剂使用。如下所示, 在还原改性 GO 中, 还原机制与二胺和 C=S 键有关。改性反应中 C=S 键的断裂及电子的转移有助于去除 GO 中部分含氧官能团。此外, 二胺结构可以与位于 GO 表面的环氧基团发生环化-脱除反应, 而 GO 片边缘的羧基可与 TU 分子中二胺结构发生缩合脱氧, 从而降低 GO 的含氧量^[38]。TU 在碱性环境中易发生水解反应, 而在酸性中性环境中则可保持稳定。在碱性条件下, 部分 TU 在 OH⁻ 的作用下完成脱硫, 生成尿素及硫离子, 硫离子具有极强的还原性, 可还原 GO 的含氧官能团。而在弱碱性的环境下, 由于产生的硫离子较少, 对 GO 的还原能力有限, 随着 pH 的增大, GO 的还原程度进一步提升。而在酸性环境下易发生异构化形成硫醇, 硫醇的核心基团巯基 (—SH) 具有还原性及强亲核性, 能通过亲核加成反应打开环氧, 进而还原 GO。





此外, TU 中的二胺结构还可与 GO 中的羧基反应使 GO 片层发生交联形成稳定的化学键, 而新产生的化学键键能高于氢键及范德华力, 可使 GO 纳

米片层之间作用力增强, 可抵抗 GO 纳米片层的静电排斥。因此, 可使 GO 纳米片在水溶液及其他极性溶剂中保持良好的稳定性, 交联示意图如下。



3 结论

本文通过对 GO 进行 TU 交联与 DES 功能化改性, 得到了改性后的 DES-GOM, 对其相关性能进行了考察。(1) 采用改进 Hummers 法制备了氧化石墨, 超声操作后得到稳定的 GO 分散液。经过 TU 改性后, 通过真空辅助抽滤法制备了 TU-GOM。由于物理孔径截留、静电作用及吸附的共同作用, 当膜负载量为 238.73 mg/m² 时, 其对 MO、RhB、MB 的截留率分别为 94.01%、87.07%、99.67%; 当膜负载量 \geq 397.88 mg/m² 时, TU-GOM 可以实现对不同电荷的染料均有 95% 以上的截留率。

(2) 使用 TU 与 ChCl 在 90 °C 下组成的 DES 对 GOM0 进行改性。改性后的 GO 纳米片层间距略微增大。当改性时间为 1 h 时, DES-GOM 对多种染料均有良好的截留性能。DES-GOM1 对 MO、MB 的截留率分别为 93.95%、99.24%, 对 RhB 的截留率提升至 99.16%。

参考文献:

- [1] MORADIHAMEDANI P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: A review[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79(1): 1-29.
- [2] SRINIVASAN A, VIRARAGHAVAN T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(10): 1915-1929.
- [3] LI W, MU B N, YANG Y Q. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 277: 157-170.
- [4] NARAYAN R, KIM J E, KIM J Y, *et al.* Graphene oxide liquid crystals: Discovery, evolution and applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(16): 3045-3068.
- [5] PALERMO V, KINLOCH I A, LIGI S, *et al.* Nanoscale mechanics of graphene and graphene oxide in composites: A scientific and technological perspective[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(29): 6232-6238.
- [6] HOU Y G (侯永刚), LYU S H (吕生华), ZHANG J (张佳), *et al.* Preparation and formation mechanism of graphene oxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(4): 559-567.
- [7] LIU Y Z, LI Y F, YANG Y G, *et al.* Reduction of graphene oxide by thiourea[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 11(11): 10082-10086.
- [8] EMMA L S, ANDREW P A, KARL S R. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060-11108.
- [9] WU J X, LIANG Q H, YU X L, *et al.* Deep eutectic solvents for boosting electrochemical energy storage and conversion: A review and perspective[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(22): 2011102.
- [10] SU P C, WANG F, LI Z J, *et al.* Graphene oxide membranes: Controlling their transport pathways[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15319-15340.
- [11] LIU Q, SUN W, YUAN T, *et al.* Green and cost-effective synthesis of flexible, highly conductive cellulose nanofiber/reduced graphene oxide composite film with deep eutectic solvent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118514.
- [12] WADEKAR P H, KHOSE R V, PETHSANGAVE D A, *et al.* One-pot synthesis of sulfur and nitrogen co-functionalized graphene material using deep eutectic solvents for supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(14): 3326-3335.
- [13] MEHRABI N, LIN H, AICH N. Deep eutectic solvent functionalized graphene oxide nanofiltration membranes with superior water permeance and dye desalination performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128577.
- [14] LI L F (李利芬). Extraction, modification and degradation of lignin with choline chloride-based deep eutectic solvents[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2015.
- [15] YANG A L (杨爱丽). Preparation and adsorption properties of composite adsorbent graphene oxide-chitosan[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2018, 47(5): 1583-1588.
- [16] FAN L L, LUO C N, SUN M, *et al.* Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 103: 523-529.
- [17] KASNAVIA T, VU D, SABATINI D A. Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection[J]. *Ground Water*, 1999, 37(3): 376-381.
- [18] MAJI S K, PAL A, PAL T. Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 811-820.
- [19] MI Q (牟倩). Thiolization of azido molecules and GO[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University (西南交通大学), 2015.
- [20] SELVAM P P, PREETHI S, BASAKARALINGAM P, *et al.* Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1/2): 39-44.
- [21] ZHAO J, REN W, CHENG H. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20197-20202.
- [22] ZHANG Z L (张子龙). Adsorption of hexavalent chromium and Rhodamine B by (oxidized) graphene/montmorillonite functional materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2015.
- [23] CHENG Z L, LI Y X, LIU Z. Study on adsorption of Rhodamine B on graphene oxide/Y-type zeolite nanocomposites[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 140(1): 245-252.
- [24] SAHAR J, NAEEM A, FAROOQ M, *et al.* Kinetic studies of graphene oxide towards the removal of Rhodamine B and Congo red[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 101(9): 1258-1272.
- [25] SHAO W J, MA Y X, JIN P S, *et al.* Removal of Hg(II) and methylene blue from single aqueous solution by ethylenediamine modified magnetic graphene oxide nanocomposites[J]. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 2021, 23(5/6): 386-396.
- [26] HOU J K, CHEN Y B, SHI W X, *et al.* Graphene oxide/methylene blue composite membrane for dyes separation: Formation mechanism and separation performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505(C): 144-155.
- [27] RAGHAVAN N, SIVALINGAM Y, VENUGOPAL G. Graphene oxide as a dye effluent adsorbent: Adsorbed graphene oxide as an efficient supercapacitor electrode material[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(8): 270-277.
- [28] TIAN J P, YANG C, YANG J P, *et al.* The correlated effects of polyetheramine-functionalized graphene oxide loading on the curing reaction and the mechanical properties of epoxy composites[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(7): 832-847.
- [29] LIN H, GONG K, YING W, *et al.* CO₂-philic separation membrane: Deep eutectic solvent filled graphene oxidenanoslits[J]. *Small*, 2019, 15(49): 1904145.