



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104411642 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201380022427. 5

(22) 申请日 2013. 03. 15

(30) 优先权数据

61/611, 067 2012. 03. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/031963 2013. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/138698 EN 2013. 09. 19

(71) 申请人 麻省理工学院

地址 美国马萨诸塞州

申请人 法赫德国王石油矿产大学

(72) 发明人 R·N·卡尼克 S·C·奥赫恩

M·S·H·布蒂利耶

C·A·斯图尔特 H·S·奥

N·G·哈德基康斯坦蒂诺

T·拉奥伊 M·A·阿蒂埃

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C02F 1/44(2006. 01)

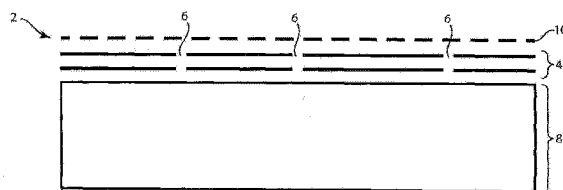
权利要求书2页 说明书14页 附图17页

(54) 发明名称

基于石墨烯的过滤器

(57) 摘要

公开了基于二维材料的过滤器、其制备方法和用途。该过滤器可以包括位于多孔基底上的至少一个活性层。该至少一个活性层可以包括固有的和/或有意形成的孔。在一些实施方案中,可以选择该多孔基底的流动阻力,以限制通过该至少一个活性层中的缺损和固有孔的流。



1. 过滤膜,其包括:
多孔基底;
位于该多孔基底上的至少一个活性层,其中该至少一个活性层包括孔,其中该多孔基底的流动阻力小于该至少一个活性层的流动阻力的约 10 倍。
2. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该至少一个活性层包含石墨烯和氧化石墨烯中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该多孔基底的流动阻力大于该至少一个活性层的流动阻力的约 0.0001 倍。
4. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该多孔基底的流动阻力大于该至少一个活性层的流动阻力的约 0.05 倍。
5. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该多孔基底的流动阻力小于该至少一个活性层的流动阻力的约 1 倍。
6. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中设定该孔的尺寸以提供对于所需液体或气体的选择性。
7. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该多孔基底包括聚合物、陶瓷和金属中的至少一种。
8. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该多孔基底包括过滤膜。
9. 根据权利要求 8 所述的过滤膜,其中该过滤膜选自自由纳滤膜、反渗透膜、超滤膜和半咸水过滤膜构成的组。
10. 根据权利要求 1 所述的过滤膜,其中该至少一个活性层是官能化的。
11. 根据权利要求 10 所述的过滤膜,其中用聚合物、螯合剂和大环物中的至少一种来官能化该至少一个活性层。
12. 过滤膜,其包括:
多孔基底;
位于该多孔基底上的第一活性层;
位于第一活性层上的第二活性层;和
在第一和第二活性层中形成的多个孔,其中该多个孔贯穿第一活性层和第二活性层。
13. 根据权利要求 12 所述的过滤膜,其中第一活性层和第二活性层包含石墨烯和氧化石墨烯中的至少一种。
14. 根据权利要求 12 所述的过滤膜,其中第二活性层覆盖第一活性层中存在的缺损。
15. 根据权利要求 12 所述的过滤膜,其中设定该多个孔的尺寸以提供对于所需液体或气体的选择性。
16. 根据权利要求 12 所述的过滤膜,其中该多孔基底包括聚合物、陶瓷和金属中的至少一种。
17. 根据权利要求 12 所述的过滤膜,其中该多孔基底包括过滤膜。
18. 根据权利要求 17 所述的过滤膜,其中该过滤膜选自自由纳滤膜、反渗透膜、超滤膜和半咸水过滤膜构成的组。
19. 根据权利要求 12 所述的过滤膜,其中第一活性层是官能化的。
20. 根据权利要求 19 所述的过滤膜,其中用聚合物、螯合剂和大环物中的至少一种来

官能化第一活性层。

21. 用于制备过滤膜的方法,该方法包括:

提供第一活性层;

在第一活性层中形成缺损;

选择性蚀刻该缺损,以在第一活性层中形成选定尺寸的孔。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中第一活性层包含石墨烯和氧化石墨烯中的至少一种。

23. 根据权利要求 21 所述的方法,进一步包括将第一活性层结合到多孔基底上。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中将第一活性层结合到多孔基底上于在第一活性层中形成缺损之前进行。

25. 根据权利要求 21 所述的方法,进一步包括提供位于第一活性层上的独立的第二活性层,和在第一活性层和第二活性层中同时形成缺损。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,进一步包括同时选择性蚀刻第一活性层和第二活性层,以形成贯穿第一和第二活性层的选定尺寸的孔。

27. 根据权利要求 21 所述的方法,其中该多孔基底的流动阻力小于第一活性层的流动阻力的约 10 倍。

28. 根据权利要求 21 所述的方法,其中该多孔基底的流动阻力大于第一活性层的流动阻力的约 1 倍。

29. 根据权利要求 21 所述的方法,其中该多孔基底的流动阻力小于第一活性层的流动阻力的约 0.0001 倍。

30. 根据权利要求 21 所述的方法,其中选择性蚀刻该缺损包括用硝酸、高锰酸钾、硫酸、氢等离子体和过氧化氢中的至少一种蚀刻该缺损。

31. 根据权利要求 21 所述的方法,其中在第一活性层中形成缺损包括以下中的至少一种:离子轰击第一活性层;用等离子体处理第一活性层;掺杂第一活性层;紫外-臭氧处理第一活性层;将该活性层化学气相沉积在包含抑制石墨烯生长的纳米晶粒的基底上;和将该活性层化学气相沉积在喷涂有纳米颗粒的基底上。

32. 根据权利要求 21 所述的方法,进一步包括官能化第一活性层。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中用聚合物、螯合剂和大环物中的至少一种来官能化第一活性层。

34. 过滤膜,其包括:

包含石墨烯或氧化石墨烯的活性层,其中该活性层的 H_2 渗透率大于约 $10^{-6} \text{mol}/\text{m}^2\text{-s-Pa}$ 。

35. 过滤方法,该方法包括:

提供活性层;

提供一定浓度的阻塞分子;和

改变该阻塞分子的浓度,以改变该活性层的渗透率。

36. 根据权利要求 35 所述的过滤方法,其中该活性层包含石墨烯或氧化石墨烯中的至少一种。

基于石墨烯的过滤器

背景技术

[0001] 很多工业和应用（例如水净化、化学合成、药物纯化、炼制、天然气分离和很多其他应用）都依赖于耗能的膜分离作为其工艺的主要组成部分。对液相和气相膜均具有高选择性和通量的膜需求在过去的几十年里已经使基于陶瓷和聚合物的膜有了很多改进。主要挑战之一是在保持高选择性的同时使通量最大化。典型地，提高通量率需要降低选择性。尽管几十年的研究使得开发了聚合或陶瓷膜，但在膜技术中进一步的进展很可能将依赖于能提供更好传输性质的新型膜材料。

[0002] 发明概述

[0003] 本发明人已经认识到提供包括能够结合到多孔基底的一个或多个石墨烯或氧化石墨烯的活性层的过滤膜的优点。活性层可以位于彼此之上，以使基底的未覆盖面积最小化，且也可以有利地通过覆盖其他活性层而减少它们中存在的缺损。过滤性质可以由活性层中存在的孔提供。进一步地，可以对多孔基底的流动阻力进行选择，以将通过石墨烯层中缺损的渗漏限制到通过石墨烯层的流动的预定部分。

[0004] 在一个实施方案中，过滤膜可以包括多孔基底和位于该多孔基底上的至少一个活性层。该至少一个活性层可以包括孔。进一步地，该多孔基底的流动阻力可以小于该至少一个活性层的流动阻力的约十倍。

[0005] 在另一实施方案中，过滤膜可以包括多孔基底和位于该多孔基底上的至少一个活性层。该至少一个活性层可以包括孔，且可以包含石墨烯和氧化石墨烯中的至少一种。进一步地，该多孔基底的流动阻力可以小于该至少一个活性层的流动阻力的约十倍。

[0006] 在又一实施方案中，过滤膜可以包括多孔基底和位于该多孔基底上的第一活性层。第二活性层可以位于第一活性层上。在第一和第二活性层中可以形成多个孔，该多个孔可以贯通第一活性层和第二活性层。

[0007] 在另一实施方案中，过滤膜可以包括多孔基底和位于该多孔基底上的第一活性层。第一活性层可以包含石墨烯和氧化石墨烯中的至少一种。第二活性层可以位于第一活性层上，且可以包含石墨烯和氧化石墨烯中的至少一种。在第一和第二活性层中可以形成多个孔，该多个孔可以贯通第一活性层和第二活性层。

[0008] 在又一实施方案中，用于制备过滤膜的方法可以包括：提供第一活性层；在第一活性层中形成缺损；和选择性蚀刻该缺损以在第一活性层中形成选定尺寸的孔。

[0009] 在另一实施方案中，用于制备过滤膜的方法可以包括：提供包含石墨烯和氧化石墨烯中至少一种的第一活性层；在第一活性层中形成缺损；和选择性蚀刻该缺损以在第一活性层中形成选定尺寸的孔。

[0010] 在又一实施方案中，过滤膜包括包含石墨烯或氧化石墨烯的活性层，其具有大于约 10^{-6} mol/m²-s-Pa 的 H₂ 渗透率。

[0011] 在另一实施方案中，过滤方法可以包括：提供活性层；提供一定浓度的阻塞分子；和改变阻塞分子的浓度以改变活性层的渗透率。

[0012] 应当认识到，前述概念和下面讨论的其他概念可以以任意适合的组合排列，因

为本发明在这方面没有限制。此外,从以下结合附图的描述,本发明前述的和其他的方面、实施方案和特征能够得到更充分的理解。

[0013] 附图简述

[0014] 附图并不意在按尺寸绘制。在附图中,在多幅附图中描绘的各相同的或近似相同的组件可能用类似的编号表示。为清楚起见,在每幅附图中可以不标出每个组件。在附图中:

[0015] 图 1 是复合石墨烯过滤膜的示意图;

[0016] 图 2 描绘了聚碳酸酯径迹蚀刻膜转移工序的代表性的流程图;

[0017] 图 3A 是在具有 $0.2\ \mu\text{m}$ 孔的聚碳酸酯径迹蚀刻膜上的双层石墨烯的示例性 SEM 图像;

[0018] 图 3B 是在第一石墨烯层中具有被第二层覆盖的裂缝的双层石墨烯的 SEM 图像;

[0019] 图 3C 是在一个石墨烯层中被另一石墨烯层覆盖的固有小孔的 STEM 图像;

[0020] 图 3D 是包括位于多孔聚碳酸酯支撑体上的一层化学气相沉积石墨烯的石墨烯膜的照片;

[0021] 图 3E 是包括各自在多孔聚碳酸酯支撑体上的堆叠的三个单独的化学气相沉积石墨烯层的石墨烯膜的照片;

[0022] 图 4A 是对于流过具有 $1.0\ \mu\text{m}$ 孔的聚碳酸酯径迹蚀刻膜上的多个石墨烯层,下游储槽中测得的氮气压力升高的图表;

[0023] 图 4B 是对于流过具有 $1.0\ \mu\text{m}$ 孔的聚碳酸酯径迹蚀刻膜上的多个石墨烯层,下游储槽中测得的氮气压力升高的图表;

[0024] 图 4C 是与具有 $0.2\ \mu\text{m}$ 孔的裸露聚碳酸酯径迹蚀刻膜相比,对于通过聚碳酸酯径迹蚀刻膜上的单石墨烯层的 Allura Red AC 压力驱动对流,流路池的下游腔中吸收率随时间升高的图表;

[0025] 图 4D 是通过裸露聚碳酸酯径迹蚀刻膜和具有不同数量的石墨烯层的裸露聚碳酸酯径迹蚀刻膜的氮气、氮气和六氟化硫的归一化流速的图表;

[0026] 图 5A 是晶格中具有缺损的单层石墨烯的 STEM 图像;

[0027] 图 5B 是晶格中具有缺损的单层石墨烯的 STEM 图像;

[0028] 图 5C 是晶格中具有缺损的单层石墨烯的 STEM 图像;

[0029] 图 5D 是用于测试膜性能的实验装置的示意图;

[0030] 图 5E 是将穿过裸露聚碳酸酯径迹蚀刻膜和具有单一低压化学气相沉积石墨烯层的聚碳酸酯径迹蚀刻膜的 KCl 的扩散传输与对覆盖 95% 的聚碳酸酯孔的无孔石墨烯层的预期值进行比较的图表;

[0031] 图 5F 是描绘对于各种分子的表观石墨烯覆盖面积的图表;

[0032] 图 5G 是膜对各种分子的渗透率和归一化渗透率的图表;

[0033] 图 6A 是石墨烯片内缺损的 STEM 图像;

[0034] 图 6B 是石墨烯片内缺损的 STEM 图像;

[0035] 图 6C 是石墨烯片内缺损的 STEM 图像;

[0036] 图 6D 是石墨烯片内缺损的 STEM 图像;

[0037] 图 6E 是石墨烯片内缺损的 STEM 图像;

- [0038] 图 6F 是石墨烯片内缺损的 STEM 图像；
- [0039] 图 6G 呈现了在石墨烯片内测得缺损的尺寸分布；
- [0040] 图 7A 是在分子动力学模拟中使用的具有 6 个单位的面积的石墨烯孔的示意图；
- [0041] 图 7B 是在分子动力学模拟中使用的具有 7 个单位的面积的石墨烯孔的示意图；
- [0042] 图 7C 是在分子动力学模拟中使用的具有 10 个单位的面积的石墨烯孔的示意图；
- [0043] 图 7D 是在分子动力学模拟中使用的具有 14 个单位的面积的石墨烯孔的示意图；
- [0044] 图 8 是由分子动力学模拟确定的分子通量相对于孔径的图表；
- [0045] 图 9A 是在经轰击和经氧化的石墨烯中的孔径分布的图表；
- [0046] 图 9B 是通过离子轰击然后氧化在石墨烯晶格中产生的孔（由箭头所示）的图像；
- [0047] 图 10A 是暴露于离子轰击的石墨烯层的测得的扩散传输相对于蚀刻时间的图表；
- [0048] 图 10B 是未经离子轰击的石墨烯层的测得的扩散传输相对于蚀刻时间的图表；
- [0049] 图 10C 是穿过暴露于离子轰击的石墨烯层的不同盐的归一化扩散速率相对于蚀刻时间的图表；
- [0050] 图 11A 是具有两个独立地堆叠在其上的石墨烯层的多孔基底的示意图；
- [0051] 图 11B 是在两个石墨烯层和基底中存在的重叠孔的放大图；
- [0052] 图 11C 是通过石墨烯层和基底的不同类型的流的示意图；
- [0053] 图 11D 是流动模型的示意图；
- [0054] 图 12 是呈现不同气体流速的测量值和预测值相对于石墨烯层数量的图表；
- [0055] 图 13 是呈现不同气体的流速比相对于石墨烯层数量的图表；
- [0056] 图 14A-14D 呈现了对于具有不同流动阻力的 $1\ \mu\text{m}$ 孔聚碳酸酯径迹蚀刻膜的 70% 石墨烯覆盖率, 预测流速相对于选择性孔阻力; 和
- [0057] 图 15A-15D 呈现了对于具有不同流动阻力的 10nm 孔聚碳酸酯径迹蚀刻膜的 90% 石墨烯覆盖率, 预测流速相对于选择性孔阻力。

[0058] 发明详述

[0059] 本发明人认识到, 作为不可渗透的原子级厚度的材料, 石墨烯具有巨大的作为高渗透性、高选择性过滤膜的潜力。由于能够在单石墨烯片中产生埃级和纳米级的孔, 因此石墨烯可以具有有效且高效地选择性传输分子用于过滤的能力。如下面所详述的, 能够在石墨烯片的蜂窝状晶格中引入受控尺寸和密度的埃级和纳米级的孔。石墨烯中的这些孔可以在液体和气体分离方法中用作基于分子尺寸的过滤器。不希望被理论所束缚, 石墨烯的超薄厚度可以允许非常高的渗透率和对应的流速。进一步地, 与组织性较差的聚合膜相比, 在石墨烯的六边形晶格中保持纳米级和亚纳米级的孔的能力可以获得更有利的传输性质 (例如更好的选择性)。本发明人还认识到, 通过使用其他适合的二维材料 (例如六边形氮化硼、硫化钼、五氧化二钒及其他) 可以得到类似的益处。

[0060] 鉴于以上, 本发明人认识到了在支撑基底上提供至少一个活性层的优点。该至少一个活性层可以是石墨烯或氧化石墨烯。该活性层的过滤性质可以受到该活性层中存在的孔的支配。这些基于石墨烯的过滤膜可以与多种支撑基底相结合, 该支撑基底包括但不限于: 多孔陶瓷、多孔金属、聚合物织物、径迹蚀刻膜、纳滤膜、反渗透膜、超滤膜、半咸水过滤膜或任意其他适合的基底。此外, 在一些实施方案中, 控制活性层和下面基底的流动性质, 从而除坚固 (即耐缺损) 之外还提供高的通量和选择性。

[0061] 上述孔可以以任意数量的方式形成。例如,在活性层的形成过程中,可以产生固有孔(其在一些实施方案中可以被认为是缺损)。这些固有孔可以自然存在于活性层的化学气相沉积(CVD)中,或者可以在活性层的合成过程中通过控制活性层生长其上的基底来将它们引入。例如,铜基底可以用缺损形成图案、合金化或者具有涂覆在其表面上的纳米颗粒,以使得活性层在某些区域中可以不生长,从而在活性层中获得孔。在某些其他实施方案中,在合成过程中可以添加气体(例如氨气或氮气),以在CVD方法过程中产生孔或缺损。与固有孔不同,活性层在形成之后可以通过在该活性层中形成缺损和将该缺损选择性蚀刻到预选定尺寸,来在该活性层中引入有意产生的孔。例如,在一个实施方案中,使用聚焦离子束、等离子体(其中缺损可以以化学方式引入或通过用离子轰击活性层来引入)、气体团簇离子束轰击、紫外-臭氧处理、活性层的掺杂、在合成过程中在活性层中形成缺损或者任意其他适合的技术,在一个或多个活性层中形成缺损。此外,缺损可以在单一活性层、或位于活性层堆叠内的多个活性层中形成,因为本发明在这方面并无限制。在一个或多个活性层中形成缺损之后,将该活性层暴露于化学蚀刻剂或其他适合的蚀刻剂。活性层可以对应于任何适合的二维材料,包括石墨烯、氧化石墨烯、六边形氮化硼、硫化钼、五氧化二钒和其他。在一个具体实施方案中,已知用于蚀刻石墨烯的化学物质的实例包括但不限于浓硝酸、高锰酸钾和硫酸的混合物、氢等离子体和过氧化氢。与固有孔的无规分布和排列相比,主动产生的孔可以有利地产生贯通单一活性层或多个堆叠的活性层的孔,其中该孔从该活性层的一侧通到另一侧。进一步地,当这些孔在活性层堆叠中产生时,在各活性层中的孔可以与彼此基本上对齐。然而,无论该孔是以何种方式产生的,或者无论该孔是存在于单一活性层还是存在于活性层堆叠中,均可以对该孔的尺寸和形状进行控制以产生适于过滤特定尺寸 of 分子或颗粒的孔径。

[0062] 尽管上面已经公开了特定类型的孔和制备方法,但本发明并不限于此处公开的特定方法。相反,本发明应当被宽泛地解释为教导了在活性层使用所需尺寸的孔,以使用一个或多个活性层来提供过滤。

[0063] 由于过滤各种介质的所需应用,使通过过滤膜的渗漏最小化可能是适宜的。如下面所详述的,提供多个活性层可以有利地提高基底的覆盖面积,且可以减少通过单个活性层中缺损的流。更具体地,在将相同尺寸和形状 of 多个活性层放置在基底上时,其各自将无规地不对齐。然而,任何活性层都将以完全相同的方式不对齐是非常不可能的。因此,未被一个活性层覆盖的余下的基底的一些面积将可能会被随后放置的活性层覆盖。因此,在使用多个活性层时,可以减少基底未覆盖的面积。除上述之外,在使用多个活性层时,在任意给定的活性层中,大部分缺损将可能被相邻活性层的完好无损的部分所覆盖,使得通过活性层中缺损的流的减少。因此,提供多个相邻活性层可以通过减少基底未覆盖的面积和通过任意单个活性层中形成的缺损的流,来有利地减少通过过滤器的渗漏。

[0064] 除了通过提供多个活性层来减少渗漏之外,通过与活性层相比,在给定压力下改变气体或液体通过支撑基底的流速来限制渗漏也可以是有利的。更具体地,通过适当选择在给定压力下相对于活性层的流速的裸露支撑基底的流速,可以限制通过基底的任何未覆盖部分或活性层中的缺损的流。通常,裸露支撑基底的流速越高(例如基底的渗透率越高),渗漏量就越高。根据可容许的渗漏量,基底可以具有小于活性层的流速的约20倍、10倍、5倍或2倍的流速。

[0065] 不希望被理论束缚,某些分子可能会堵塞活性层中的孔。当孔被堵塞时,过滤膜的渗透率可能会大幅降低。可能堵塞孔的某些大分子包括例如有机大分子。据观察,当堵塞分子的浓度降低时,过滤孔重新打开,基本上恢复过滤膜的渗透率。因此,改变堵塞分子的浓度可以用作控制过滤膜的渗透率的可逆方法。

[0066] 现在转向附图,在一个实施方案中,复合膜 2 可以由单个或多个石墨烯堆叠层 4 的活性分离层构成,参见图 1。然而,应当理解,可以使用其他适合的二维材料(例如六边形氮化硼、硫化钼、五氧化二钒和其他)代替石墨烯或氧化石墨烯。活性分离层可以包括由多孔聚合物、陶瓷或其他支撑层 8 支撑的埃级或纳米级的孔 6。为了商业应用,提高膜的耐久性可能是适宜的,因此可以将任选的保护涂层 10 施加到石墨烯上以确保膜在重复操作和/或使用之后可以有效运行。多孔石墨烯层可以在空间上阻碍膜上游侧上的较大分子的传输,同时允许较小分子的传输。在选择性中,其他机理(例如静电和范德华相互作用)也可能起一定作用。除了上述之外,石墨烯层中孔的尺寸和密度能够对特定应用和待过滤的分子或颗粒的尺寸进行优化。

[0067] 因为石墨烯薄至原子级,因此流动阻力能够比其他膜低得多,使得渗透率高得多。此外,且如下面更详述的,多个石墨烯层能够单独形成并且一个堆叠在另一个之上以覆盖下面层中的缺损,混合物中大体积的所有组分都能流过这些缺损。尽管已经描述了多个石墨烯层或其他适合材料层直接置于相邻层上,但其中中间层位于石墨烯层之间的实施方案也是可行的。

[0068] 在一些实施方案中,石墨烯 4 中存在的孔可以官能化以提高该复合膜的选择性。例如,孔可以根据所需应用来官能化,以使得其是疏水的或亲水的。具体形式的官能化物可以包括但不限于:羧基、羟基、胺基、聚合物链(聚酰胺、聚乙二醇、聚酰胺等)、小分子、螯合剂、大环物和生物分子(例如冠醚、卟啉、杯芳烃、地拉罗斯(deferasirox)、喷替酸(pentetic acid)、去铁敏(deferoxamine)、DNA、酶、抗体等)。在一些实施方案中,上述官能化物以及其他适合的官能化物可以用于调节分子或颗粒通过石墨烯的传输。例如,且不希望被理论所束缚,15-冠-5 优先结合钠离子,因此可以调节其传输,或者其可以相应于钠离子的结合而调节其他离子或分子的传输;聚乙二醇可以优先仅传输小的亲水分子和离子;聚酰胺可以允许优先传输水。在可选的实施方案中,可以选择性仅官能化孔。例如,由于孔通常比石墨烯的表面更具反应性,所以根据孔的产生和处理方法,孔能够具有不同的化学基团。这些差异能够用于选择性仅官能化孔。因此,其中石墨烯的表面和/或孔官能化的实施方案是可行的。

[0069] 位于石墨烯之下的多孔基底可以为膜提供结构支撑,且可以通过多个石墨烯层的堆叠阻挡通过未堵塞的一个或多个石墨烯层中存在的缺损的流,或者以其他方式使其减少。这些缺损包括无意产生的裂缝、纳米级的孔以及由于材料的制备或操作产生的其他类型的缺损,这能够折中膜的选择性。多孔支撑体可以为通过石墨烯中存在大的缺损的区域的流提供阻力,以使得通过有意的孔的流可以仍然占通过复合膜的整个流的主要部分。例如,多孔支撑体可以是孔直径在 5nm-10 μm 范围内且孔长度(即支撑层厚度)在 1 μm -5mm 范围内的聚碳酸酯径迹蚀刻膜(图 3)。可选地,多孔支撑体可以是孔尺寸在 10nm-10 μm 范围内且厚度在 100 μm -10mm 范围内的陶瓷支撑体。进一步地,支撑体结构本身可以包括多个层。例如,聚碳酸酯层可以位于烧结钢多孔支撑体上。进一步地,应当理解,石墨烯可以

位于任意其他适合的膜或基底上。例如,可以使用不对称聚酰胺膜用于半咸水或海水的反渗透。在这种实施方案中,膜的孔尺寸可以小于 10 纳米或小于 1 纳米。

[0070] 膜具有流动阻力与石墨烯的近似匹配的多孔支撑体,以限制通过基底的缺损和未覆盖部分的渗漏,这可能是适宜的。可选地,可以选择多孔支撑体的流动阻力,以将通过基底的缺损和未覆盖部分的渗漏限制到通过石墨烯层的流的预定比例。因此,适当选择支撑基底的流动阻力可以确保通过有意产生的孔的流显著高于通过膜中缺损的流。在本文的语境中,由流动阻力限定的流速可以表示扩散传输、对流传输、动电学传输或任意其他适合的传输机理。对于渗析膜,可能涉及扩散传输和可能的动电学传输。对于压力驱动过的滤,可能涉及对流传输或努森传输 (Knudsen transport)。

[0071] 为了示例的目的,可以假设用于水过滤的石墨烯膜每平方米每单位施加压力允许 $X \text{ m}^3/\text{s}$ 的流速。也可以假设石墨烯位于在相同单位下允许 $10,000X$ 流速的支撑层上。如果石墨烯覆盖该支撑体面积的 99%,那么剩余 1%未覆盖面积可以允许 $1\% \times 10,000X$ 的流,这约为通过石墨烯的流的 100 倍。然而,如果支撑体允许在相同单位下 $2X$ 的流速,那么该 1%未覆盖面积将允许通过石墨烯的流的 $1\% \times 2X$ 、或约 2%的流。后一种情况显著减少了任何石墨烯未覆盖面积的影响。在一些实施方案中,将通过未覆盖区域的流的量限制到通过石墨烯的流的约 1% -10%之间可能是适宜的,不过更小百分比也是可行的。如果石墨烯覆盖基底的约 90%,那么基底可以具有石墨烯流速的约 0.1-1.0 倍。如果石墨烯覆盖基底的约 99%,那么基底可以具有石墨烯流速的约 1.0-10 倍。如果石墨烯覆盖催基底的约 99.5%,那么基底可以具有石墨烯流速的约 2.0-20 倍。根据膜的所需特征,基底可以具有小于石墨烯层流速的约 20 倍、10 倍、5 倍或 2 倍的流速。

[0072] 不希望被理论束缚,材料的流动阻力与通过该材料的流速成反比。因此,鉴于关于基底相对于一个或多个石墨烯层(仅包括选择性孔)或其他适合的活性层的流速的上述内容,也可以描述关于石墨烯和基底的相对流动阻力的关系。例如,在一个实施方案中,基底的流动阻力可以高于一个或多个石墨烯层(如果其仅具有选择性孔)或其他适合的活性层的流动阻力的约 0.0001 倍、0.001 倍、0.01 倍、0.05 倍、0.1 倍、0.2 倍、0.3 倍、0.4 倍、0.5 倍、0.6 倍、0.7 倍、0.8 倍、0.9 倍、1 倍、2 倍、3 倍、4 倍、5 倍、10 倍、100 倍或任意其他适合的倍数。此外,基底的流动阻力可以小于仅具有选择性孔的一个或多个石墨烯层或其他适合的活性层的流动阻力的约 100 倍、10 倍、5 倍、4 倍、3 倍、2 倍、1 倍、0.9 倍、0.8 倍、0.7 倍、0.6 倍、0.5 倍、0.1 倍、0.01 倍或任意其他适合的倍数。也可以使用上述上限和下限范围的组合(例如,基底可以具有对应于一个或多个石墨烯层或其他适合的活性层的流动阻力的约 0.05 至 1 倍之间的流动阻力;或者基底可以具有对应于一个或多个石墨烯层或其他适合的活性层的流动阻力的约 0.0001 倍至 10 倍之间的流动阻力)。

[0073] 类似的计算可以延伸到扩散传输或其他传输方式。因此,在某些实施方案中,支撑体可以确保石墨烯中的缺损将对膜的总体选择性具有微不足道的影响。进一步地,通过不使用具有比石墨烯显著更高的流动阻力的膜,可以保持复合膜的高渗透率。各种多孔支撑材料能够提供必须的支撑和阻力,包括聚合物织物、陶瓷支撑体、径迹蚀刻膜或任意其他适合的能够提供所需流动阻力并支撑石墨烯或其他活性层的多孔材料。在一些实施方案中,通过包括除了保护石墨烯之外还具有所需流动阻力特征的保护层,可以实现由于在与石墨烯或其他适合的活性层相邻的结构中提供所需流动阻力,而阻挡通过缺损的流的该功能。

[0074] 不希望被理论束缚,且如下面更详述的,使用作支撑层的基底内材料的横向流(即以基本上垂直于越过支撑层的流的方向或在支撑体层自身的平面内的流)最小化,可以有助于使通过活性层中的缺损和支撑层的未覆盖部分的渗漏流最小化。例如,聚碳酸酯膜具有略呈圆柱形的孔,其能够有助于隔离石墨烯层中的缺损。类似地,具有薄的、与石墨烯相邻的高阻力层的不对称支撑基底也可以有助于使横向流最小化,条件是式该高阻力层的厚度与缺损尺寸相比较小,或者至少小于缺损之间的间距。

[0075] 存在用于精确控制石墨烯晶格中产生的孔尺寸的几种选择。这些包括但不限于:离子轰击、化学蚀刻、气体团簇离子束轰击、脉冲激光沉积、等离子体处理、紫外-臭氧处理和具有图案化缺损的铜上生长石墨烯。一旦孔产生后,其尺寸和形状能够进一步通过化学蚀刻进行精制。此外,合成的石墨烯中固有的缺损或孔能够用于过滤。这些孔可能是在化学气相沉积(CVD)石墨烯中天然生成的,或者可以通过控制石墨烯生长于其上的基底而在石墨烯合成过程中引入。例如,可以对用于CVD石墨烯的铜基底进行图案化,或者合金化,或者在生长石墨烯之前在其表面上涂覆纳米颗粒。在合成过程中可以添加气体(例如氨气或氮气),以在CVD方法过程中产生孔。进一步地,石墨烯中的无定形区域可以包含较高数量的孔,其能够用于过滤。

[0076] 实施例:制作复合膜

[0077] 因为有很多不同的可行方法可以用于将层状材料放置或形成在基体上,因此该装置可以以很多方式制备。此处,描述了方法100,其使用简单的压制程序,将具有少量孔和破缝的大面积石墨烯转移到具有200nm孔的聚碳酸酯径迹蚀刻膜(PCTEM, Sterlitech)上,参见图2。PCTEM通过用高能粒子辐照之后蚀刻聚碳酸酯膜来制备。PCTEM通常包括与相邻的孔分隔开的直孔。该孔可以是圆柱形的,但也可能是其他形状的(例如圆锥形的或弹头形状的)。此外,尽管该方法针对PCTEM进行描述,但也可以使用其他多孔基底。该转移程序可以包括所有后续的具体行为,或者在一些实施方案中可以仅使用所述行为的分组。在一个实施方案中,在102,提供使用低压化学气相沉积(LPCVD)在铜箔片上形成的石墨烯层,并切割到所需尺寸。应当理解,可以使用其他适合的形成技术提供所需的石墨烯层。在104,可以通过在铜蚀刻剂(过硫酸铵溶液,商品名称APS-100,获自Transene Co.)中蚀刻7分钟,然后在去离子(DI)水中冲洗,来将铜底面上的石墨烯部分除去。然后在106a,将新制备的样品放置在一片称量纸上,该称量纸可以再置于载玻片上。然后,在106b,可以将PCTEM光滑侧朝下地放在石墨烯上面。然后,在106c,可以将另一个载玻片放在PCTEM上面。为使PCTEM与石墨烯相适应,在106d,可以用玻璃移液管在适度指压下在顶部的载玻片上前后滚动。这种压制可以使PCTEM与石墨烯的轮廓相适应,将其粘合到石墨烯表面上。在压制之后,在106e,可以将顶部载玻片小心地移除,用它携带具有石墨烯的PCTEM和铜箔。为了从载玻片上除去具有石墨烯的PCTEM,在108,可以将具有石墨烯的PCTEM轻轻地放在位于第三载玻片顶上的DI水薄层上面。在110,来自DI水的表面张力可以使具有石墨烯的PCTEM轻轻脱离顶部载玻片,并可使其浮在表面上。然后在112,可以随后将具有石墨烯的PCTEM转移到APS-100上,以超过完全铜蚀刻5分钟。在蚀刻之后,在114,可以将PCTEM支撑的石墨烯转移到两个随后的DI水浴中以冲洗掉残余的蚀刻剂,在116,在1:1的水:乙醇浴中冲洗,并在118进行空气干燥。上述程序最终得到了在多孔PCTEM上的高品质石墨烯。

[0078] 通过重复上述程序的改进形式,并结合退火以结合石墨烯层,多个石墨烯层能够

独立地堆叠在彼此之上。例如,在 120,如上所述形成的石墨烯层可以压制到另一石墨烯层之上,然后类似地经过 104-118 处理以制备具有两个彼此堆叠的石墨烯层的结构 126。这样可以提高膜的整体性,因为一层中的裂缝和缺损可以被另一层覆盖。在压制两个石墨烯层接触之后,增加退火步骤 124 可以有助于生成层间 π 键,这可以提高第二层覆盖的品质。

[0079] 能够使用其他方法将石墨烯转移到多孔支撑体上。这些方法可以包括但不限于:在蚀刻掉铜的同时,使用牺牲聚合物层作为临时支撑体;使用作为粘合剂的溶剂的蒸发,直接转移到多孔支撑体上;和蚀刻掉铜中的孔,有效使铜成为多孔支撑体。此外,能够使用石墨烯的其他来源作为活性层,包括氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯和外延石墨烯(epitaxial graphene)。此外,如果小心控制,能够使用旋压(spinning)或真空过滤将一个或多个材料层沉积在多孔支撑基底上,以形成一个或多个石墨烯层或其他适合的活性层。

[0080] 实施例:PCTEM 上石墨烯的表征

[0081] 使用扫描电子显微镜(SEM)和扫描透射电子显微镜(STEM)图像以及气体传输和压力驱动水传输测量,来评价多孔聚碳酸酯支撑体上单石墨烯层和多石墨烯层的品质。PCTEM 上的石墨烯的 SEM 图像在 Helios Nanolab Dualbeam 600 中获取。图 3A 中呈现了 PCTEM 上的双层石墨烯的 SEM 图像的实例。在该图中,可以看见石墨烯下面的聚碳酸酯中 $0.2\ \mu\text{m}$ 的孔。较暗的孔 200 未被石墨烯覆盖。通过使用来自几个样品位置的图像,并计算石墨烯中其超过 20% 的面积未被覆盖的孔的数量,能够测定其上悬浮石墨烯的孔的百分比。基于在 PCTEM 上单层石墨烯的总计 $17257\ \mu\text{m}^2$ 面积的 15 个图像,估算被覆盖的孔与开放孔的比为 98.3%。类似地,基于在 PCTEM 上双层石墨烯的总计 $11464\ \mu\text{m}^2$ 面积的 10 个图像,估算被覆盖的孔与开放孔的比为 99.6%。

[0082] 为了提供具有亚纳米尺寸孔的石墨烯膜,以有效分离分子并可以控制允许通过该膜的分子尺寸,通过石墨烯中的固有缺损和通过支撑体中未覆盖的孔的分子流可以显著小于通过制造孔的流。为了生产具有足够小面积的固有缺损的膜,将多个石墨烯层堆叠,直至通过该没有有意产生的孔的膜的流速足够低为止。堆叠层覆盖其他层中缺损的能力显示在图 3B 和 3C 中。图 3B 显示了在被第二层覆盖的第一石墨烯层中的相对大裂缝 202 的 SEM 图像。图 3C 显示了使用 Nion UltraSTEM 200 像差校正的 STEM 得到的 STEM 图像。其显示在一个石墨烯层中具有几个碳环尺寸的小孔 204 被第二石墨烯层覆盖。这些图像证实了提供堆叠的多个石墨烯层能够降低石墨烯膜中未覆盖的固有裂缝以及孔的数量。图 3D 是包括位于具有 200nm 孔的多孔聚碳酸酯支撑体上的一个化学气相沉积石墨烯层的石墨烯膜的照片。图 3E 是包括位于具有 $1\ \mu\text{m}$ 孔的多孔聚碳酸酯支撑体上的分别堆叠的三个单独的化学气相沉积石墨烯层的石墨烯膜的照片。

[0083] 为了定量通过堆叠多个石墨烯层对石墨烯覆盖的提高,将通过 PCTEM 300 的气体的流速,与通过在层中有意产生亚纳米尺寸孔之前具有 $1\ \mu\text{m}$ 孔的 PCTEM 上具有单层 302、两层 304、三层 306、四层 308 和五层 310 石墨烯的膜的气体的流速进行比较。通过将不同的膜置于使用加压气筒维持在约 15psi 压力的上游腔和初始处于约 0psi 压力的下游储器之间,来测定气体流速。测定下游储器中的经时压力变化,并使用其确定通过该膜的摩尔流速。在分别的实验中,使用氮气和氦气作为供给气体。由该程序得到的测量值的实例呈现在图 4A 和 4B 中,其分别呈现了在几个小时和几分钟的时段内所测得的测量值。图 4C 中显示了通过在 $0.2\ \mu\text{m}$ 孔 PCTEM 312 上的单石墨烯层的 Allura Red AC 的压力驱动对流的类

似测量,其中观察到与通过裸露 PCTEM 314 相比,该大分子的流速降低了 95%。

[0084] 将氮气、氦气和六氟化硫 (SF_6) 通过包括单层 316、双层 318 和三层 320、四层 322 和五层 324 石墨烯的复合膜的流速,与其通过不含石墨烯的 PCTEM 326 的流速进行比较。结果绘制在图 4D 中。该数据显示使用单层石墨烯,通过未覆盖的孔和固有孔的流是显著的,对于这些气体分子而言,与裸露 PCTEM 相比流速降低了约 63%。然而,使用三层石墨烯,与裸露 PCTEM 相比流速降低了约 96%。此外,在使用五层石墨烯时,对于这些气体分子而言,与裸露 PCTEM 相比流速降低了约 99.3%。这证实了通过独立地堆叠石墨烯层,可以制造具有约 1cm^2 量级的面积的膜,其显著阻碍了气体的流动(据推测还有其他分子)。进一步地,对于该流速降低百分比,预测通过这些固有缺损的流与通过有意产生的孔的流相比将足够小,这可以使这些膜提供比现有膜分离技术可能实现的更高的选择性。

[0085] 实施例:通过石墨烯中固有孔的传输

[0086] 作为石墨烯膜选择性的概念的验证,测定了盐和有机染料分子通过 PCTEM 上单层石墨烯的固有缺损的传输。即使在有意产生孔的情况下,包含尺寸约 1nm 的固有缺损 400 的单层 LPCVD 石墨烯(获自 ACS Materials) 能够被开发作为用于小分子量有机分子的有效纳滤膜,参见图 5A-C。

[0087] 为了阐述孔的选择性,使用与大外部浴相连的 PermeGear Side-bi-side 扩散池 500,测定氯化钾 (MW 为 74.55g/mol)、四甲基氯化铵 (TMAC, MW 为 102g/mol)、Allura Red AC (MW 为 496g/mol) 和 Brilliant Blue R (BBR, MW 为 825g/mol) 的扩散,参见图 5D。外部浴确保了通过该膜的可忽略不计的对流传输,因为在两个扩散池腔之间的任何高度差都将会与外部浴的高度均衡。对于 KCl 和 TMAC 的测量,池的一侧包含盐溶液,另一侧包含 DI 水。为了计算扩散速率,使用 eDAQ IsoPod Conductivity 探针测定 DI 水浴中的电导率的变化速率。对于染料实验,池的一侧包含 0.5M KCl,另一侧包含溶解在 0.5M KCl 中的染料。添加 KCl 消除了由于在纯染料溶液中存在的高移动性反离子造成的电渗流。通过使用 Cary 60UV-Vis 分光光度计探测膜的 0.5M KCl 侧并收集作为时间函数的吸光率变化,来测定染料的扩散速率。

[0088] 图 5E 呈现了使用上述方法测试的,裸露 PCTEM 600 和覆盖有石墨烯的 PCTEM 602 的电导率相对于时间的变化。将该实验结果与约 95% 的覆盖面积 604 预测的电导率相对于时间的变化进行比较。如图表中所示例,覆盖有石墨烯的 PCTEM 的电导率相对于时间的变化位于裸露 PCTEM 和预测值之间。与之前发现的原始石墨烯不可渗透相反,观察到可观量的 KCl 传输通过 LPCVD 石墨烯。除上述之外,随着传输通过膜的颗粒尺寸增大,膜的表观覆盖率也随之增大,BBR 显示表观覆盖率为 93%,参见图 5F。此外,计算了膜的渗透率,发现盐颗粒容易扩散通过该膜,而有机染料的扩散速率要慢几个数量级。为了剔除颗粒尺寸的影响,将测得的石墨烯的渗透率 606 归一化 608 为 PCTEM 的渗透率,发现有机染料更容易被阻挡,参见图 6G。不希望被理论所束缚,这些结果表明未加改性的 LPCVD 石墨烯能够用作具有 ~450-800Da 的截留分子量 (molecular cutoff weight) 的纳滤膜。

[0089] 实施例:制得的石墨烯的表征

[0090] 本发明人认识到,石墨烯片内的固有缺损通常未受到很多制造商的良好控制。为了确定市售石墨烯内存在的缺损的典型尺寸分布,使用像差校正的 STEM 进行对石墨烯样品中孔的详细表征。在石墨烯样品中辨识出纳米级孔,参见图 6A-6E 中的箭头,高亮显示了

直径为 1nm 至 15nm 尺寸内变化的孔的代表性图像。图 6F 显示了在图中虚线之间的区域 610 内包括较高孔密度的样品的图像。如图 6G 中呈现的辨识到的孔的尺寸分布所示,石墨烯晶格内约 83% 的孔直径小于约 10nm。在图 5 中显示的其他石墨烯样品中,孔尺寸约为 1nm。对通过所表征的膜的传输的测量显示出与上述观察到的孔尺寸分布一致的尺寸选择性传输。

[0091] 实施例:模拟用于各种应用的孔尺寸

[0092] 对一种分子物类与另一种的选择性分离可能高度依赖于纳米多孔石墨烯中的孔尺寸。因此,孔尺寸的选择可以通过分子尺寸排除法提供高选择性。能够使用分子动力学模拟来测定对于特定过滤应用的最佳孔几何形状。为了验证这一程序,进行了甲烷 (CH_4) 和氢气 (H_2) 流出不同尺寸孔的参数研究,这与天然气加工相关。然而,类似的分析能够应用于任意具体分离系统,以确定在膜设计中使用的最佳孔几何形状。

[0093] 模拟了具有选定尺寸的孔的石墨烯片从抽空的容积中分离 CH_4 和 H_2 的混合物(各自分压为 1atm)。在该模拟的过程中计算大量的分子轨迹,以得到通过该纳米多孔石墨烯膜的传输速率的估计值。通过将各物类的分子穿越的总数除以模拟时间,来估算各物类通过石墨烯膜的平均通量。

[0094] 对具有四种不同孔尺寸的单层石墨烯膜进行模拟,以研究膜渗透率对孔尺寸的依赖性。图 7A-D 中呈现了面积分别为 6、7、10 和 14 个六边形晶格单元的孔的示意图。图 8 中对于 H_2 700 和 CH_4 702 描绘了相对于孔尺寸的通过石墨烯膜的相应分子通量。

[0095] 该模拟证实在具有较大孔的膜中对于两种物类性能都得到提高。随着孔尺寸降低,观察到与氢气相比,对甲烷的渗透降低更大。这种两种物类不同的传输速率证实了,对于孔尺寸范围存在分子尺寸排除效应。此外,如图 8 中所示,6 个单位和更小的孔尺寸对于 H_2 是不可渗透的,而 10 个单位和更小的孔尺寸对于 CH_4 是不可渗透的。这些结果表明,10 单位的孔尺寸是最佳的:能够实现具有优良选择性的所需物类的高渗透性,因为该孔足够大以使 H_2 能以足够大的通量通过,且该孔足够小以使 CH_4 不能透过。 H_2 通过具有 2.5% 孔覆盖率的石墨烯片(相当于孔尺寸 10 个单位每 $3\text{nm} \times 3\text{nm}$ 面积)的估算通量为约 $5 \times 10^{25} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。对于 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的片,这转化为流速为约 0.85mol/s ,这足够高以至于在商业上是可行的。将这种渗透速率与下表 1 中其他类型的膜材料进行比较。如表中所述,由分子动力学估算的石墨烯膜的估计 H_2 渗透率约为 $8.5 \times 10^{-4} \text{mol/m}^2 \text{s-Pa}$ 。即使假设 1μ 厚的膜,那么 23.8Barrer 聚苯乙烯膜仅具有 $7.3 \times 10^{-9} \text{mol/m}^2 \text{s-Pa}$ 的流速。进一步地,在 473K 时,所列的常规材料中最高的渗透速率为通过溶胶凝胶程序制备的氧化铝的 $50 \times 10^{-8} \text{mol/m}^2 \text{s-Pa}$ 。因此,该石墨烯膜可以提供比其他常规材料提供的高几个数量级的 H_2 渗透率。在一些实施方案中,该复合石墨烯膜可以提供高于约 $10^{-6} \text{mol/m}^2 \text{s-Pa}$ 、 $10^{-5} \text{mol/m}^2 \text{s-Pa}$ 或 $10^{-4} \text{mol/m}^2 \text{s-Pa}$ 的 H_2 渗透率。

[0096]

膜类型	H ₂ 渗透率/渗透性	选择性 H ₂ /CH ₄
聚砜	12.1 Barrer	30.3
聚苯乙烯	23.8 Barrer	29.8
聚甲基丙烯酸甲酯	2.4 Barrer	4.0
聚偏氟乙烯	2.4 Barrer	1.8
由高温大气压 CVD 制备的改性 Vycor	在 873K 时 1.8×10^{-8} mol/m ² -s-Pa	23000-27000
由溶胶-凝胶程序制备的氧化铝	在 473K 时 50×10^{-8} mol/m ² -s-Pa	5000
石墨烯膜 MD 估算值	8.5×10^{-4} mol/m ² -s-Pa	--

[0097] 实施例：产生孔的方法

[0098] 在一个实施方案中，产生受控尺寸和密度的孔的方法可以包括离子轰击然后化学蚀刻。不希望被理论束缚，假设根据石墨烯被轰击的角度、轰击能量和入射离子的尺寸，离子轰击能够在石墨烯晶格中产生单个、两个和多个空位。然而，这些缺损可能不会产生可渗透的孔。为了进一步控制由该缺损生成孔，使用化学氧化剂对石墨烯进行蚀刻。对于用过硫酸铵以及硫酸和高锰酸钾的混合物进行的蚀刻呈现了结果。尽管使用了特定的蚀刻剂，但其他基于酸的蚀刻剂和氧化剂都能够用于该功能，包括例如过氧化氢或优先在缺损或边缘处蚀刻石墨烯的任意其他化学物质。不希望被理论束缚，据信蚀刻剂在晶格的高反应性无序区域处（包括颗粒边缘和由轰击造成的缺损位置）以比在原始晶格处快得多的速率侵蚀石墨烯。这可以使得很多晶格孔均匀分布在石墨烯层上。进一步地，可以通过所用蚀刻剂的类型和蚀刻剂施加的时长来控制孔的尺寸。然后能够使用采用该方法制备所得到的孔将分子传输通过膜。

[0099] 为了证实这一效果，将石墨烯样品在 Helios Nanolab DualBeam600 中以 1kV 电势和 $\sim 10^{13}$ 离子/cm² 的密度用镓离子照射，然后在过硫酸铵溶液 (APS-100) 中蚀刻 5h。为了评价轰击和蚀刻的效果，将该样品在 Nion UltraSTEM 200 中拍照以为孔 800 成像，参见图 9B。观察到的有效孔径的分布呈现在图 9A 中。发现经离子轰击和蚀刻的石墨烯具有约 1.1% 的孔密度，平均孔径为约 0.32nm。

[0100] 实施例：成核和生长

[0101] 图 10A 和 10B 呈现了对于经过离子轰击的石墨烯层和未经过离子轰击的石墨烯层，HCl 通过石墨烯膜的扩散传输作为蚀刻时间的函数的比较结果。图 10A 呈现了经过离子轰击的单石墨烯层 900 相对于蚀刻时间的扩散传输，以及包括来用于比较的目的的裸露聚碳酸酯膜 902。该单石墨烯层使用化学气相沉积法生长，并位于聚碳酸酯膜上。在试验之前，将该石墨烯层在 Helios Nanolab DualBeam 600 中以 8kV 的电压、 10^{13} 离子/cm² 和 52° 的入射角，用镓离子进行轰击。然后将该膜安装在类似于上面图 5D 中所示的流动池中，来测定蚀刻前的传输性质与形成的原样石墨烯层进行比较。在初始表征之后，将该膜暴露于硫酸和高锰酸钾的混合物 (12.5% H₂SO₄ 和 3.75mM KMnO₄ 以 1:1 体积比混合) 中，然后测定传输性质。蚀刻和测定过程交替进行，以得到作为蚀刻时间函数的该膜的传输性质。如图

10A 中所示例, HCl 的扩散传输作为蚀刻时间的函数而升高, 在较长时间时处于平稳。这一平稳值与没有石墨烯的支撑聚碳酸酯膜 902 类似。不希望被理论束缚, 据信观察到的平稳值对应于石墨烯变得对 HCl 可渗透。

[0102] 与上述相反, 在不对石墨烯层进行离子轰击的情况下进行该实验时, 没有观察到 HCl 的扩散传输的统计学显著的变化, 参见图 10B。不希望被理论束缚, 据信这一行为是由于在石墨烯层中并不存在如上面经离子轰击的石墨烯层的情况那样的大量缺损所致。

[0103] 图 10C 显示了在如上面参照图 10A 所述的, 进行离子轰击之后, 作为蚀刻时间的函数的 HCl、KCl 和 Allura Red 染料的传输速率。在蚀刻石墨烯之前, 各种盐的传输速率由其值进行归一化。看到最初任何盐的传输都没有提高。在一定蚀刻时间之后, HCl 的传输升高, 而 KCl 和 Allura Red 染料保持相对没有变化。不希望被理论束缚, 据信该结果是由于在化学蚀刻过程中孔的受控生长所致, 而且该孔的受控生长能够引起通过该膜的选择性传输, 可能是因为该孔允许 H^+ 离子通过, 然后通过建立膜电势还使 Cl^- 离子通过缺损或未覆盖的孔。

[0104] 鉴于以上, 且不希望被理论束缚, 离子轰击在石墨烯层中诱发缺损, 可以对石墨烯层进行选择性蚀刻以在一个或多个石墨烯层内提供所需尺寸的孔。然而, 能够在一个或多个石墨烯层中引入缺损的任何适合的方式都可以使用。例如, 可以使用等离子体 (其中缺损可以以化学方式或通过用离子轰击石墨烯来引入)、紫外-臭氧处理或其他适合的方法, 在一个或多个石墨烯层中引入所需缺损。进一步地, 蚀刻一个或多个石墨烯层以控制孔尺寸的方法可以用优先在缺损和边缘处蚀刻石墨烯以可控提高孔尺寸的任何化学物质进行。

[0105] 实施例:膜流动模型

[0106] 图 11A-11C 示意性地示例了可能通过包括第一石墨烯层 1000、第二石墨烯层 1002 和多孔基底 1004 的膜的不同类型的流。假设在膜的一侧提供大物类 1006 和小物类 1008, 在膜的各层内孔的排列会影响通过该膜的两种物类的选择性和流动。例如, 在膜的裸露区域 1010 中, 在石墨烯层 1000 和 1002 中都存在的缺损与多孔基底 1004 中的孔对齐。因此, 小物类和大物类 1006 和 1008 都能自由流过该基底的孔, 仅受到基底自身的流动阻力。类似地, 在基底的一部分上的一个石墨烯层中可能存在未被其他石墨烯层覆盖的缺损, 如 1012 处所示。因此, 大物类和小物类 1006 和 1008 仍可以能够通过膜的该部分, 但将会经受基底的流动阻力和该单石墨烯层的缺损阻力。在 1014 处, 在第一和第二石墨烯层 1000 和 1002 中的缺损彼此以及与可能再次允许两种物类流过膜的多孔基底 1004 的孔对齐。然而, 通过基底的该部分的物类的流将会受到基底以及两个石墨烯层中缺损的流动阻力。

[0107] 与上述非选择性缺损相反, 且如图 11C 中所示, 膜还可能包括部分 1016, 该部分包括在第一和第二石墨烯层 1000 和 1002 中有意形成的孔 1018, 其与基底 1004 的相应孔对齐。设定该孔的尺寸, 以在较大物类 1006 和较小物类 1008 之间提供选择性, 如图中所示。在这种位置中, 流动阻力将会是两个石墨烯层中选择性孔的阻力以及基底的阻力的组合。应当指出, 选择性孔也可以形成在仅被单石墨烯层覆盖的膜的一部分中 (未示出)。除了不包括较大物类 1006 之外, 这种位置中的流动阻力将会是通过单石墨烯层的选择性孔的阻力以及基底的阻力的组合。

[0108] 图 11D 中显示了在膜内存在的流动阻力的代表性模型。该模型包括基底未覆盖部分、被单石墨烯层覆盖的基底的部分和被两个石墨烯层覆盖的基底的部分的并联阻力。应

当理解,该模型能够延伸到任意数量的石墨烯层,描述两个石墨烯层仅用于示例的目的。与基底未覆盖部分相关的流动阻力由 R_s 表示,其是通过裸露基底的流动阻力。对于被单石墨烯层覆盖的基底部分的流动阻力描述为,相当于石墨烯层(包括非选择性孔)的流动阻力的阻力 R_{IL} 和相当于在石墨烯层中形成的选择性孔的流动阻力的 R_{SP} 的并联组合。 R_{IL} 和 R_{SP} 彼此并联,但与基底阻力 R_s 串联排列,以模拟通过包括在基底上面单石墨烯层的膜的部分的整个流动。类似地,对于被两个石墨烯层覆盖的基底部分的流动阻力描述为,相当于两个堆叠石墨烯层的流动阻力的阻力 R_{2L} 和相当于在石墨烯层中形成的选择性孔的流动阻力的 R_{SP} 的并联组合,与基底阻力 R_s 串联。不希望被理论所束缚,基底阻力相对于被石墨烯层覆盖的膜的部分的阻力的并联排列,有助于解释其可以对匹配如上所述的基底和石墨烯层的阻力有利的原因。如下面实施例中更详述的,使用上述模型来模拟通过与具有不同孔尺寸的基底相关的一个或多个石墨烯片的流动,以示例即使在石墨烯中存在非选择性缺损时,基底孔尺寸对所得到的过滤器选择性的影响。

[0109] 鉴于以上,支撑基底能够用于帮助使通过石墨烯中不期望的非选择性缺损的渗漏最小化。对于扩散渗透的情况,通过聚碳酸酯的扩散阻力与通过石墨烯的扩散阻力类似(在 10 倍范围内)。因此,聚碳酸酯膜可以用于控制过度渗漏,且还可以提供选择性。对于压力驱动的流,使支撑结构的阻力基本上与石墨烯层的阻力相匹配可能是适宜的。同时,为了剔出不适宜的缺损的影响,多孔支撑体可以具有尺寸小于该不适宜的缺损的尺寸的孤立的孔,或者具有厚度小于该不适宜的缺损的尺寸的薄高阻力层。如果那是不可能的,那么该薄层的孤立孔尺寸可以可选地小于缺损之间的平均间距,不过其他实施方案也可能是可行的。

[0110] 实施例:流动模拟

[0111] 进行氦气、氮气和六氟化硫通过多孔聚碳酸酯支撑体上的石墨烯的传输模拟,并与测定的数据点进行比较,参见图 12 和 13。对于该模拟,测定气体通过聚碳酸酯的流速,同时使用 Monte Carlo 模拟计算通过石墨烯的流速。基于由图 6A-6G 中所示的 STEM 得到的数据模拟石墨烯中的固有孔。注意这些孔是非选择性的。假设石墨烯覆盖了聚碳酸酯支撑体的一定比例。重叠的石墨烯层使得孔被石墨烯或被另一孔覆盖。然后,在石墨烯样品上无规轰击分子,如果其中心位于孔面积(减去其动力学半径)内,那么假设其通过。已知理想的气体通量和聚碳酸酯孔阻力,计算各气体的流速。然后,假设石墨烯具有均匀分布的选择性孔,这带来一定的渗透性。这种渗透性取决于孔密度和通过该孔的传输,并随着模拟的参数而变化。假设通过选择性孔的六氟化硫流为氦气的 15,000 分之 1,计算氦气和六氟化硫的选择性。图 12 和 13 显示了各种数量的独立堆叠石墨烯层的模拟结果。

[0112] 对图 14A-14D 进行类似的模拟,假设具有 $1\ \mu\text{m}$ 孔的基底具有 70% 的石墨烯覆盖率。图 15A-15D 还显示类似的模拟,假设具有 10nm 孔的基底具有 90% 的石墨烯覆盖率。对具有 PCTEM 基底阻力的 1 倍至 10,000 倍范围内的不同量的流动阻力的石墨烯层堆叠进行上述模拟。假设选择性孔阻力(渗透率的倒数)为 $10^{22}\text{mol/Pa}\cdot\text{s/孔}$ 且孔密度为 10^{12}cm^{-2} 。如图表中所示例, $1\ \mu\text{m}$ 支撑体孔尺寸与其他模拟相比,获得低选择性,且由于聚碳酸酯支撑体的阻力实质提高到更接近匹配石墨烯(仅具有选择性孔)的阻力,所以仅提供了一些选择性。不希望被理论所束缚,这是因为 $1\ \mu\text{m}$ 的孔尺寸过大,以至于由于其直径大于缺损之间的间距,而不能将缺损的作用侧向剔出。实际上,缺损和选择性孔彼此并联,并与聚碳酸

酯孔串联。与此相反,10nm 的聚碳酸酯支撑体孔由于聚碳酸酯支撑体阻力更高而显然具有提高的选择性。同样,不希望被理论束缚,这是因为 10nm 的孔尺寸足够小,以至于其能将缺损横向剔出,即缺损与聚碳酸酯孔串联,其与与聚碳酸酯孔串联的选择性孔并联。因此,呈现的结果显示,使用 10nm 聚碳酸酯孔,使用更多石墨烯层,使用聚碳酸酯支撑体的一定流动阻力,得到了更好的选择性。尽管包括 1nm 孔的基底相对于包括 1 μ m 孔尺寸的基底性能更好,但是包括具有任意适当尺寸的孔(包括 1 μ m 尺寸的孔)的基底的实施方案都可以使用。

[0113] 尽管已经结合各种实施方案和实施例描述了本发明,但本发明并不意在限于这些实施方案或实施例。相反地,如本领域技术人员将认识到的,本发明包括各种替代方式、改进和等效方式。因此,上述说明书和附图仅是示例的方式。

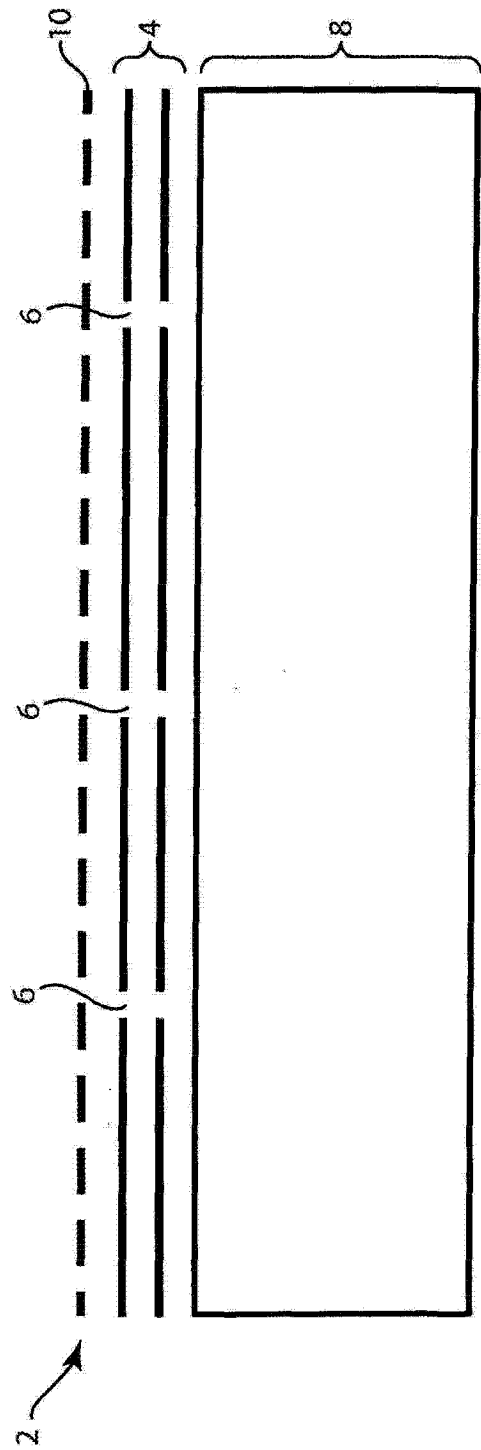


图 1

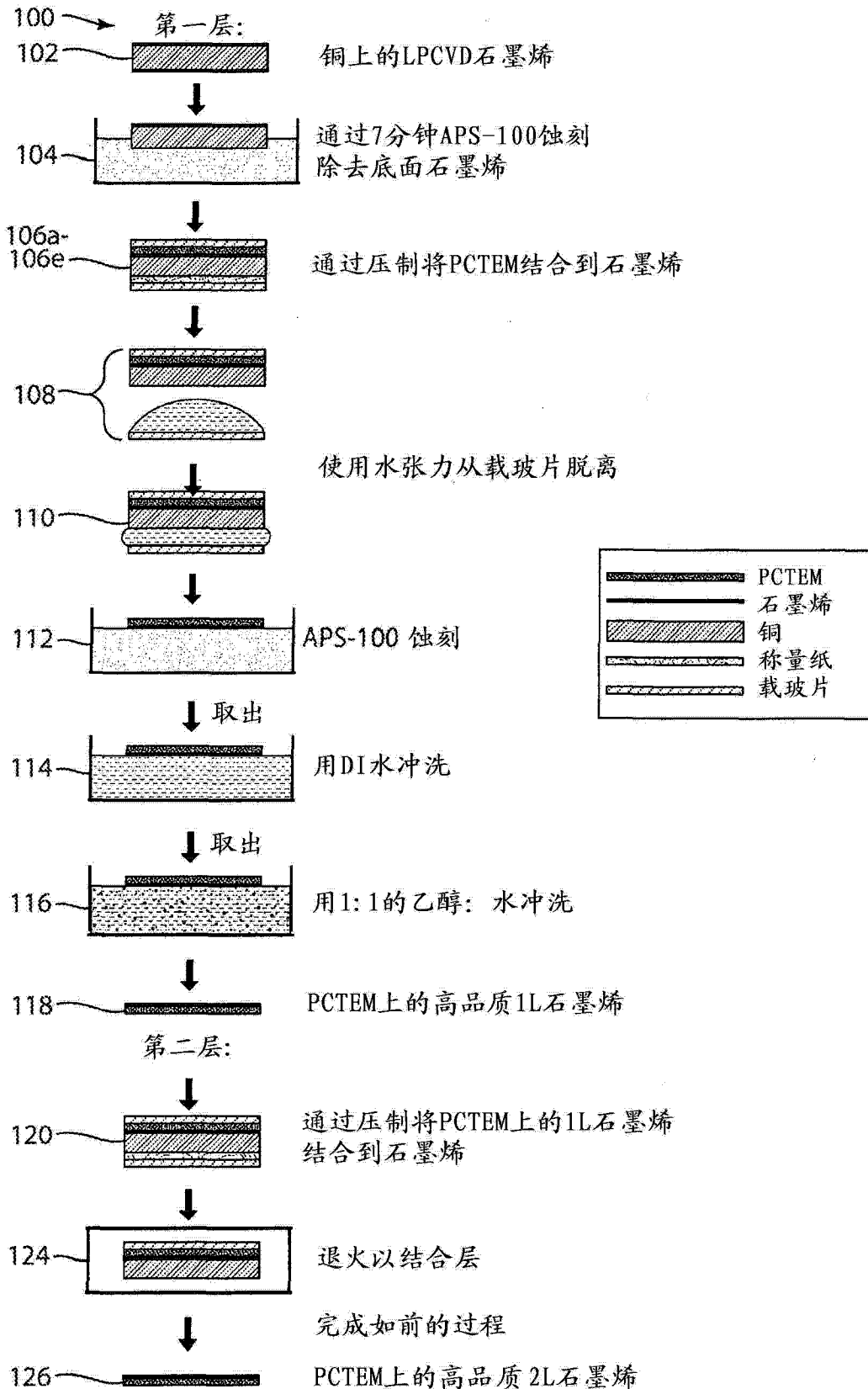


图 2

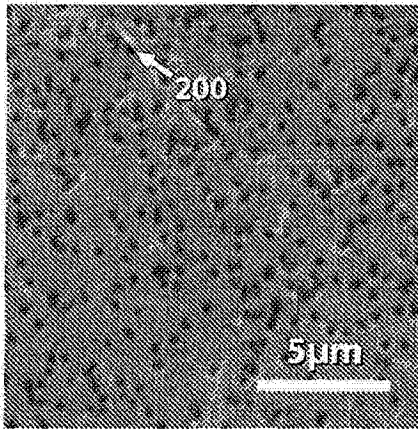


图 3A

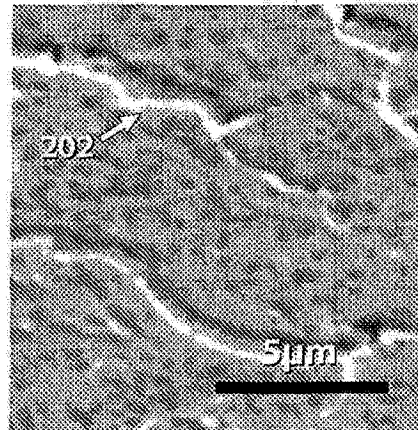


图 3B

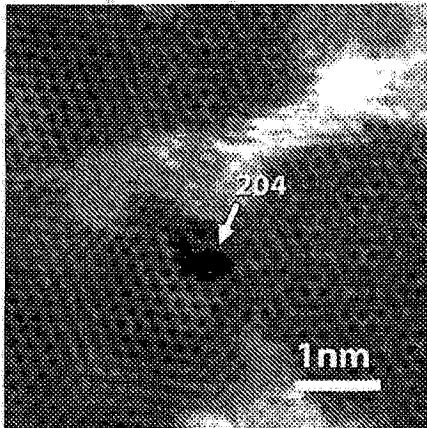


图 3C

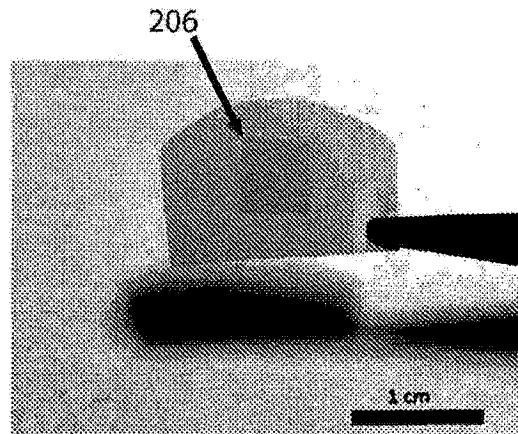


图 3D

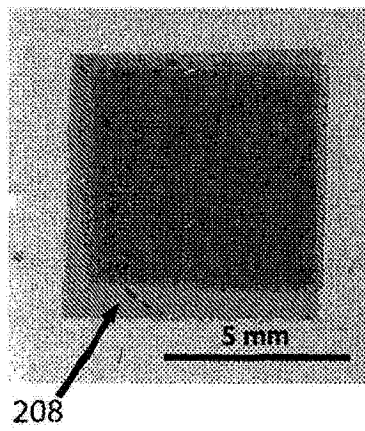


图 3E

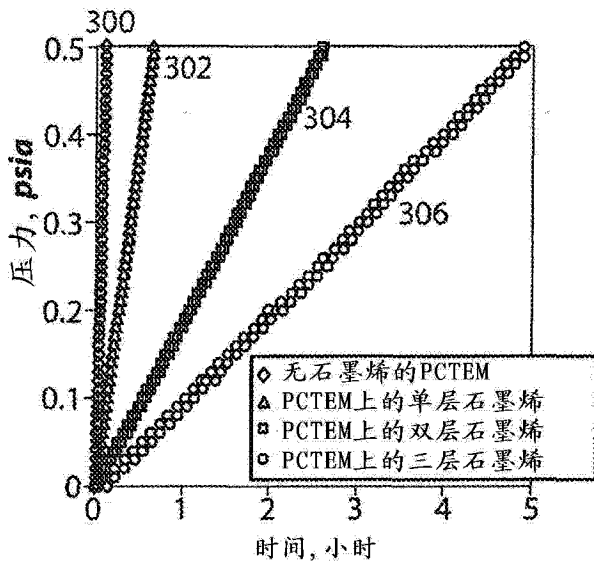


图 4A

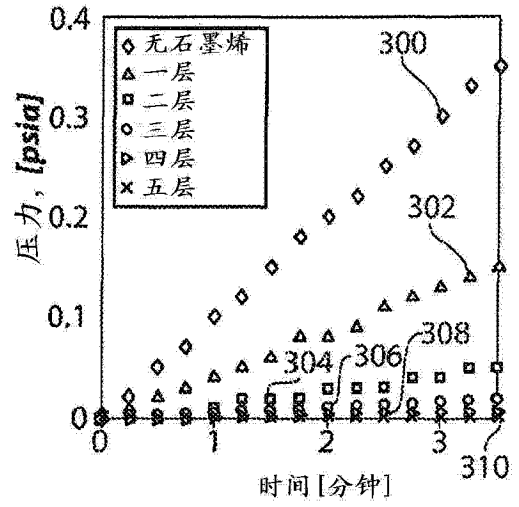


图 4B

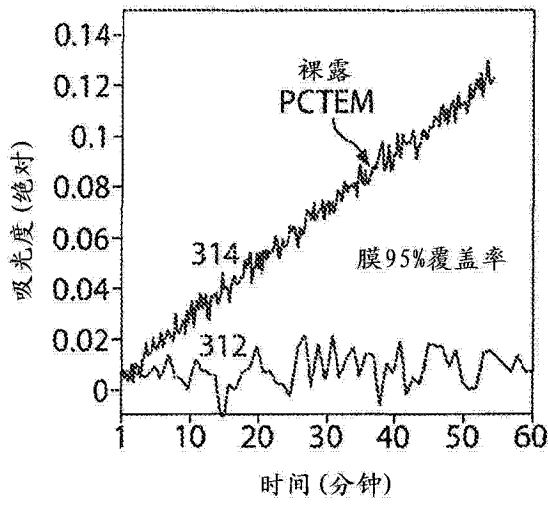


图 4C

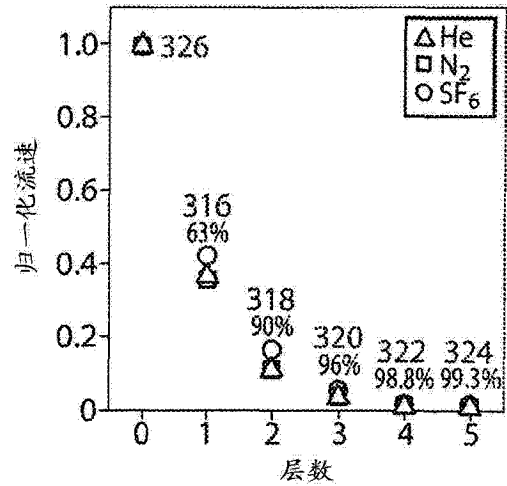


图 4D

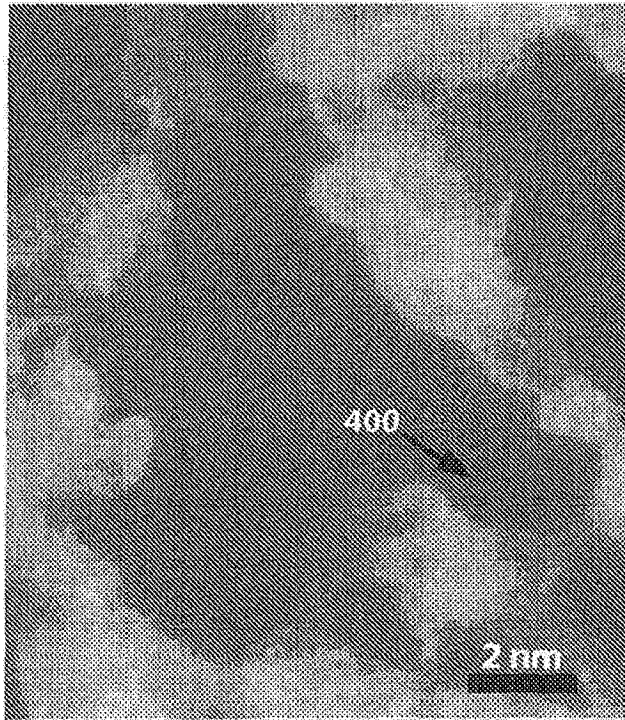


图 5A

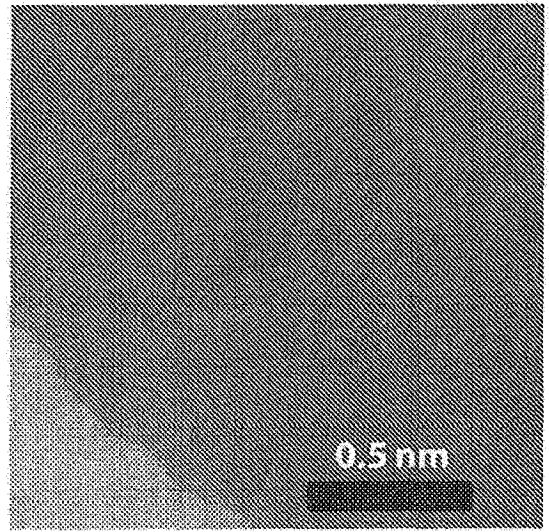


图 5B

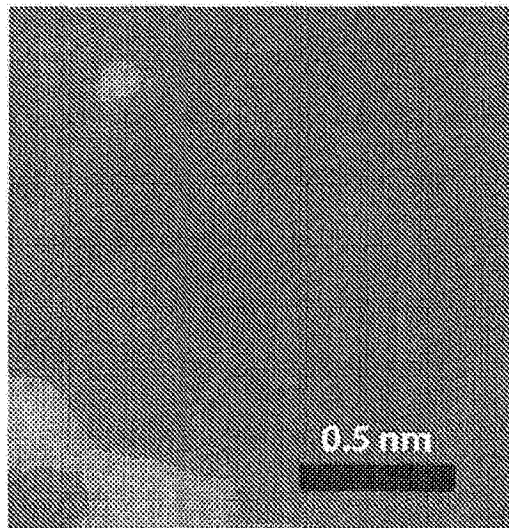


图 5C

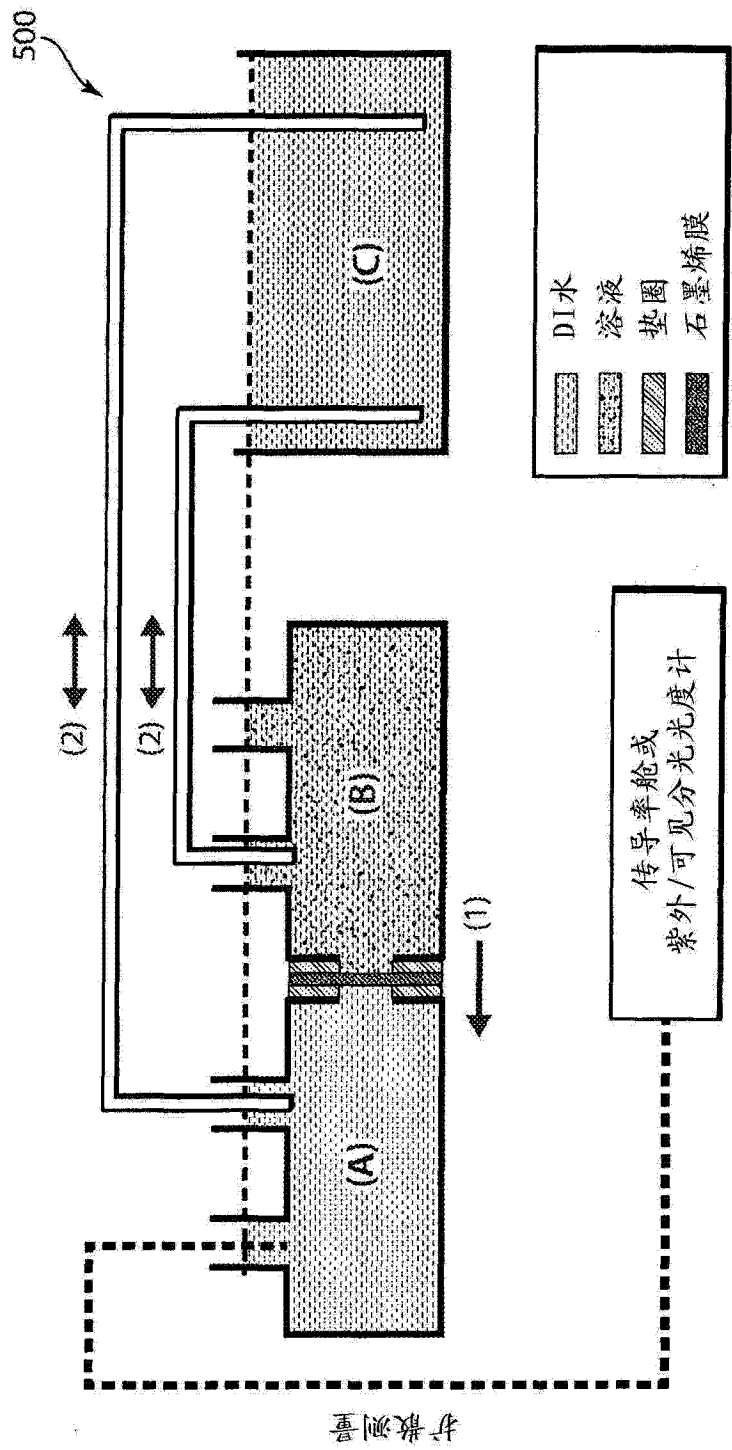


图 5D

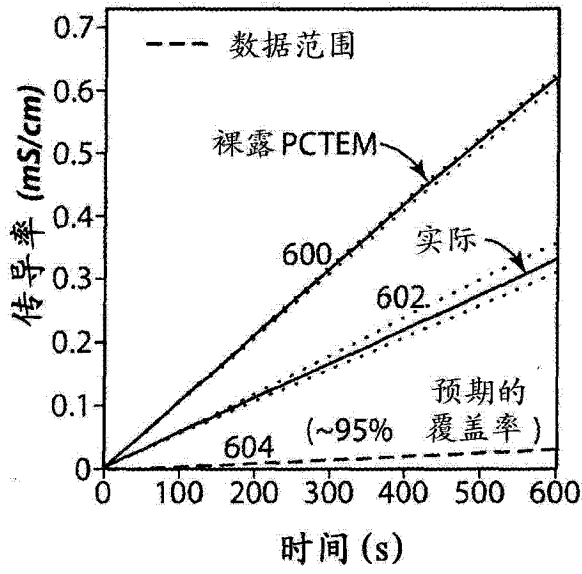


图 5E

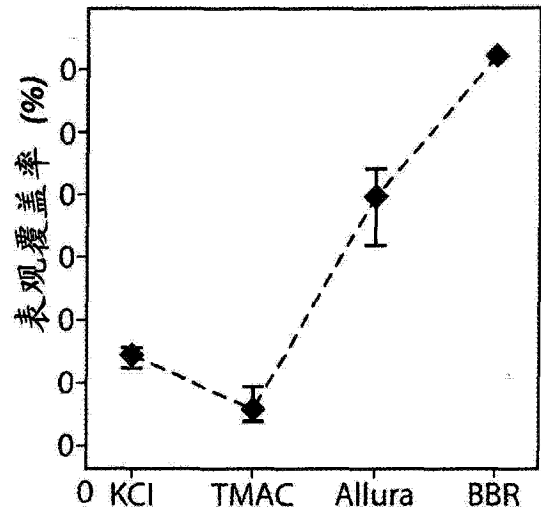


图 5F

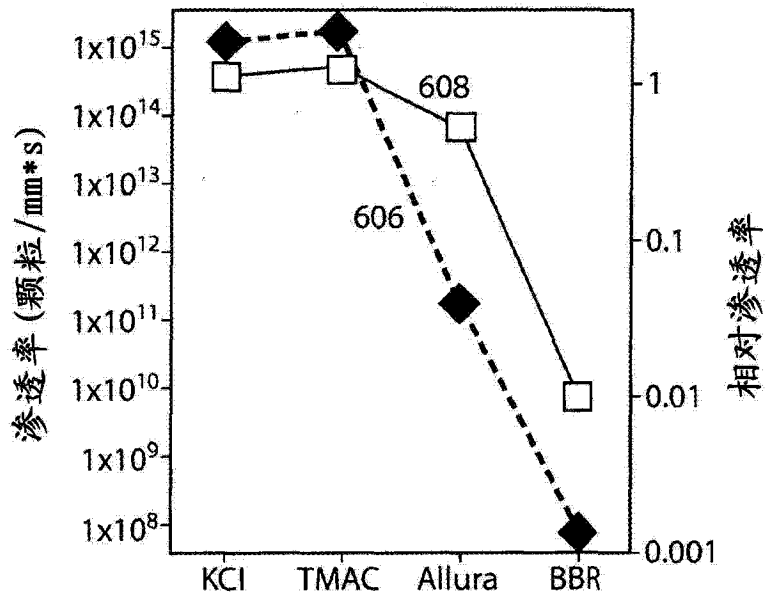


图 5G

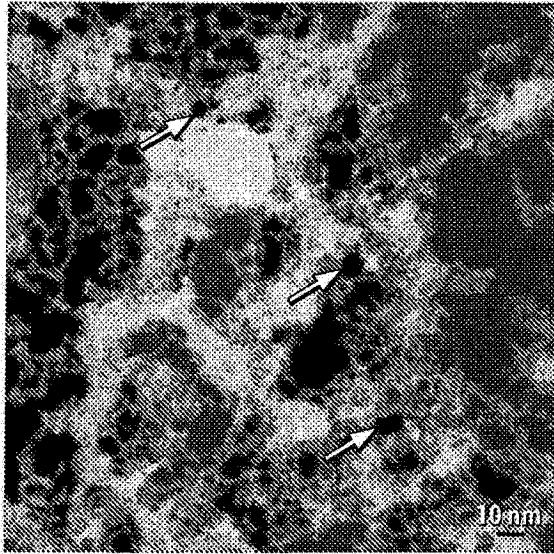


图 6A

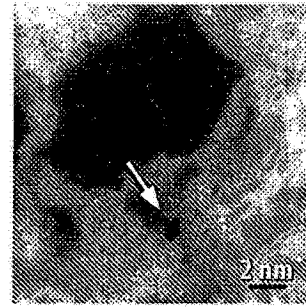


图 6B

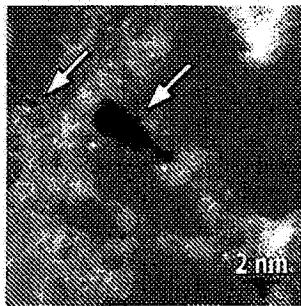


图 6C

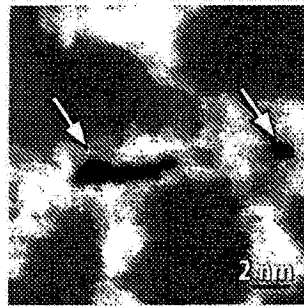


图 6D

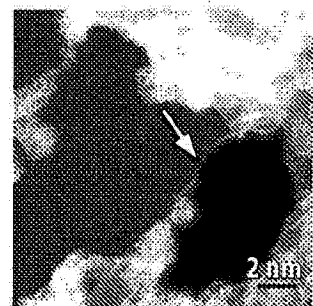


图 6E

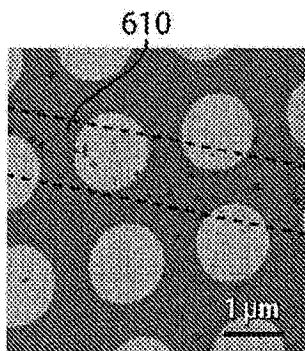


图 6F

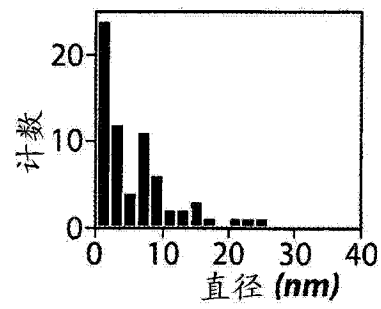


图 6G

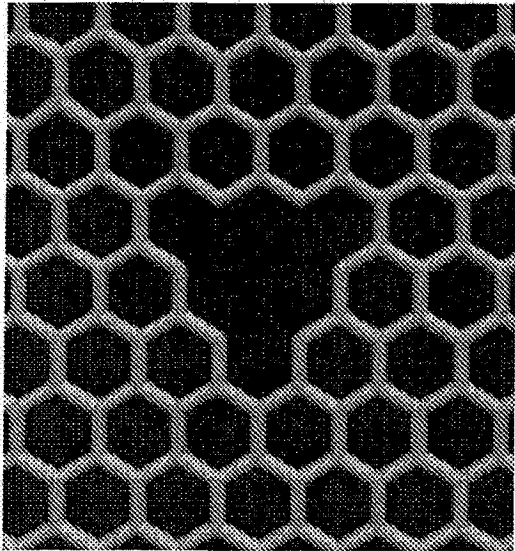


图 7A

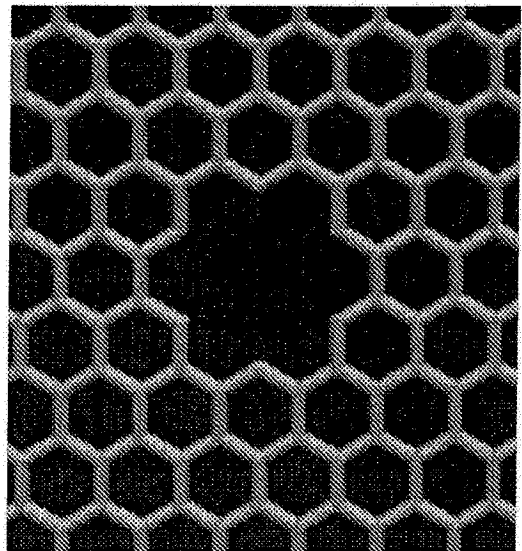


图 7B

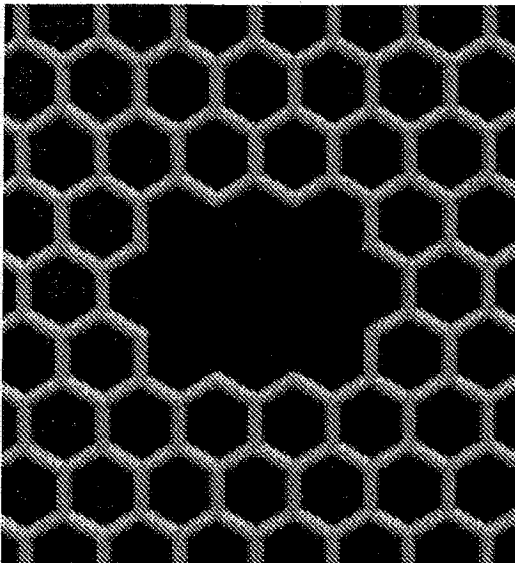


图 7C

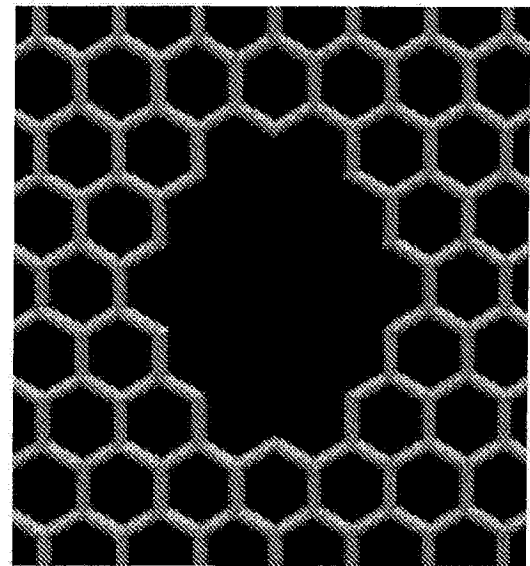


图 7D

分子通量相对于孔尺寸绘图

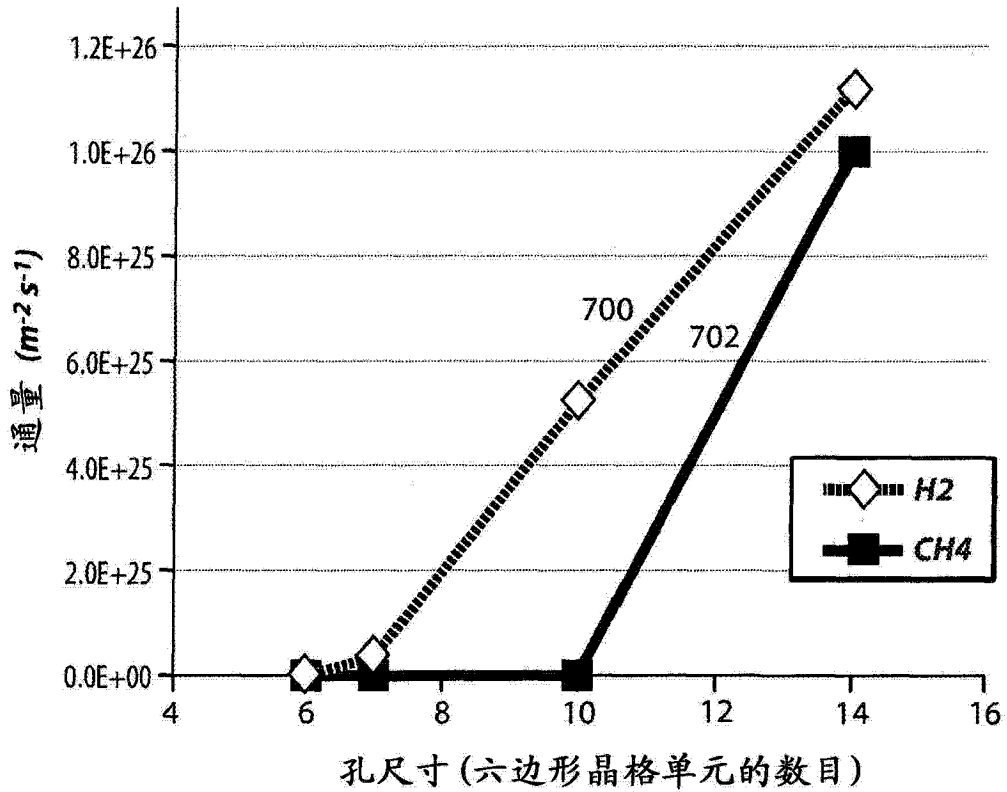


图 8

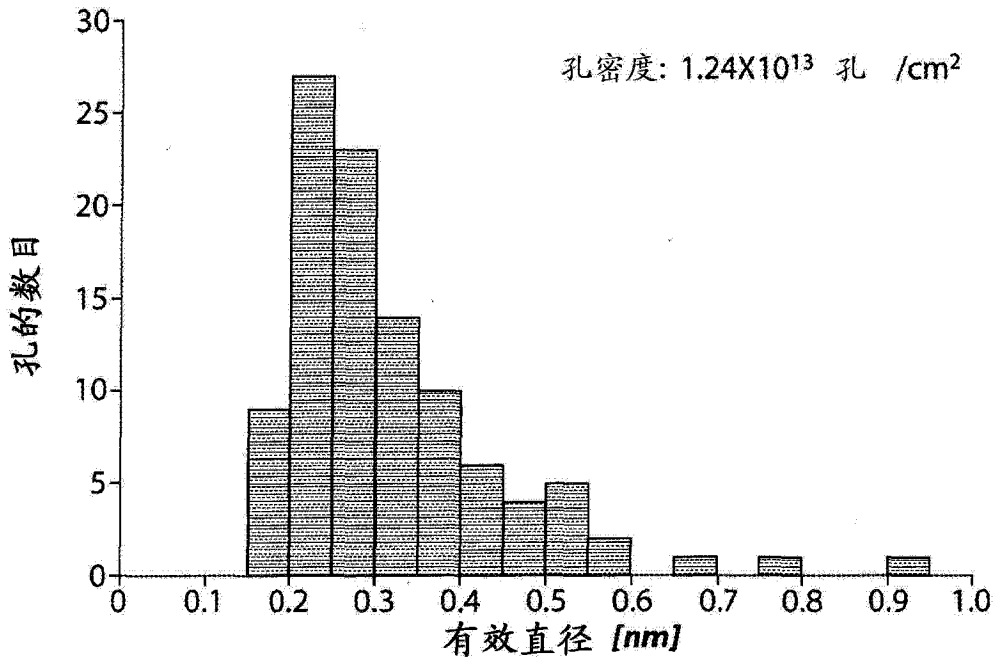


图 9A

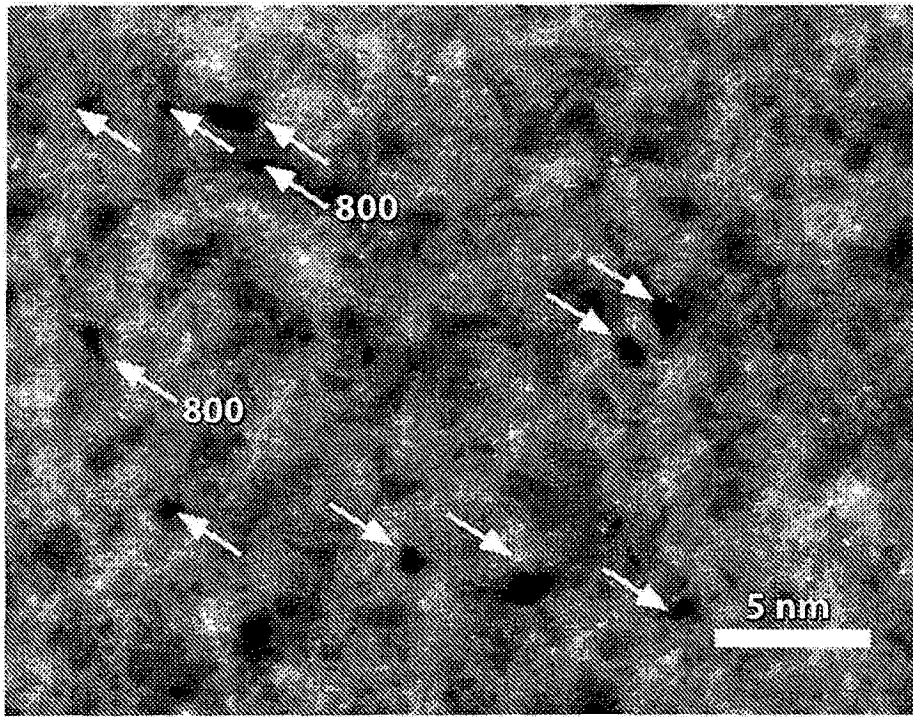


图 9B

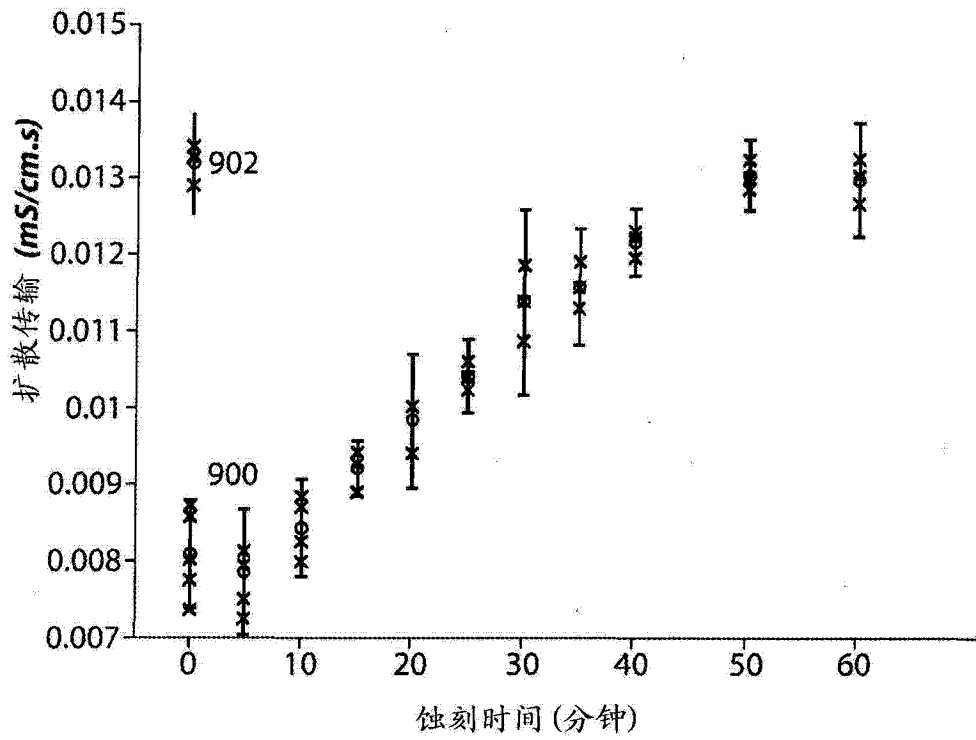


图 10A

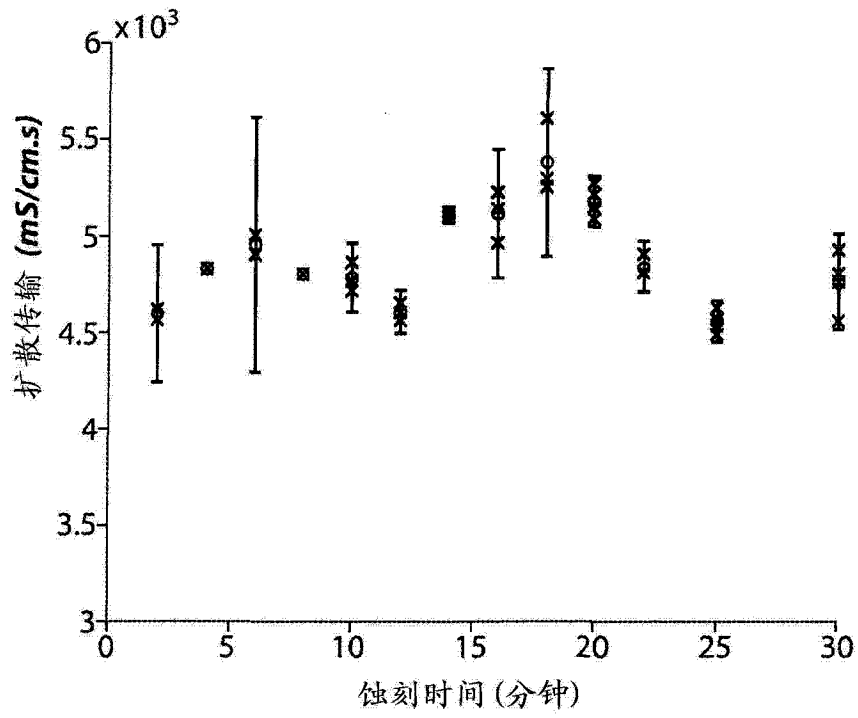


图 10B

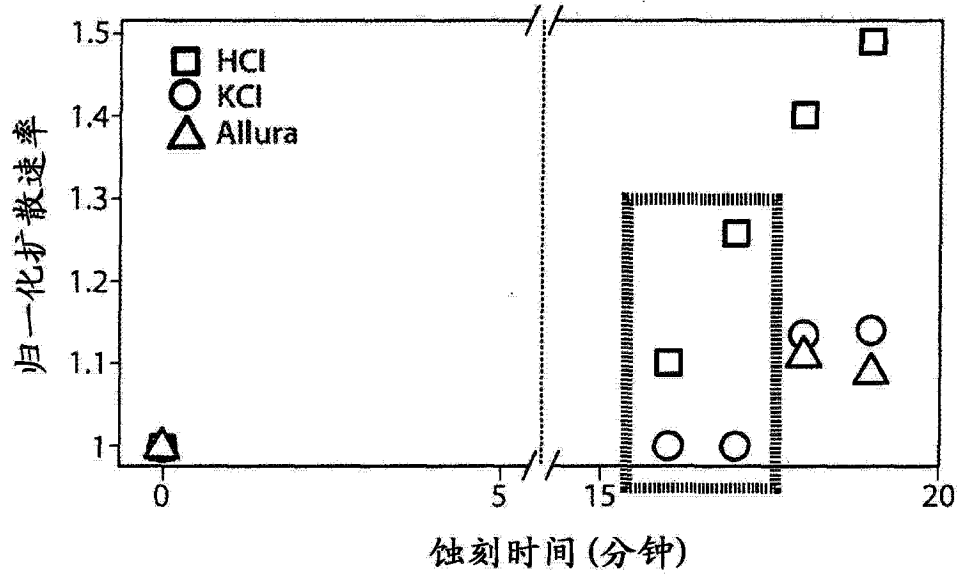


图 10C

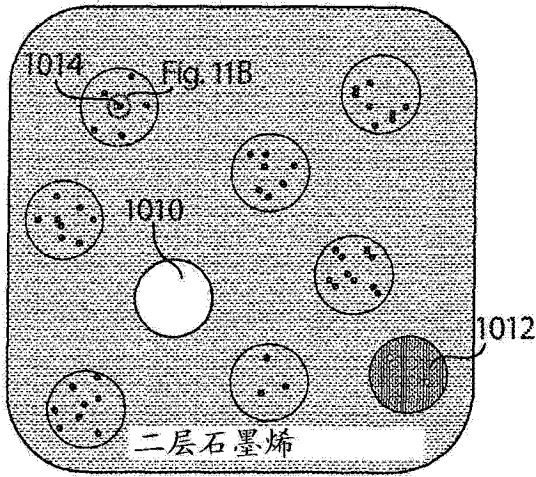


图 11A

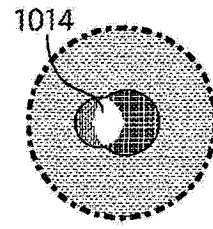


图 11B

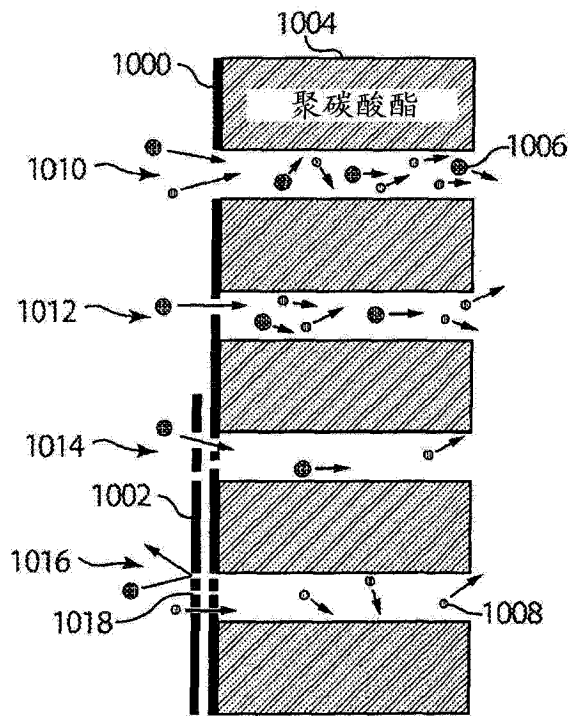


图 11C

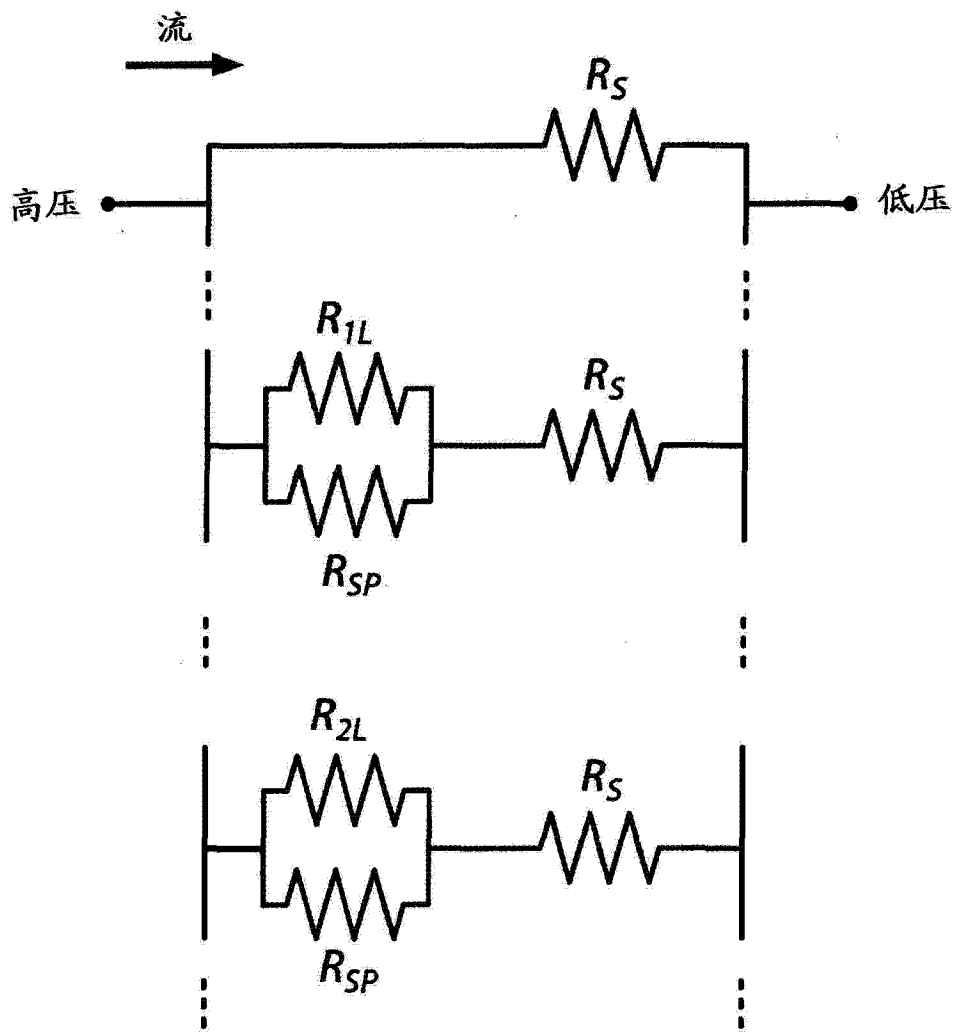


图 11D

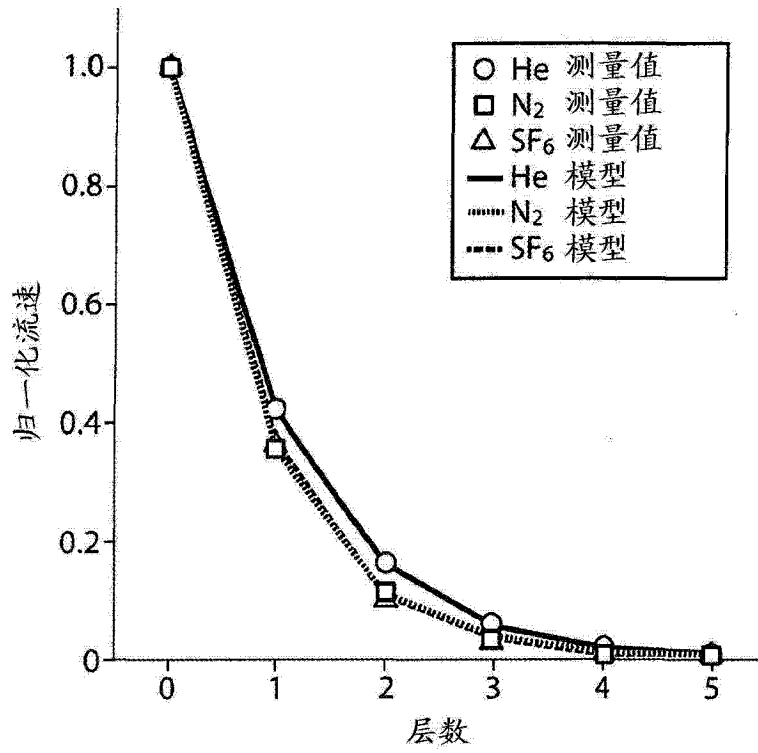


图 12

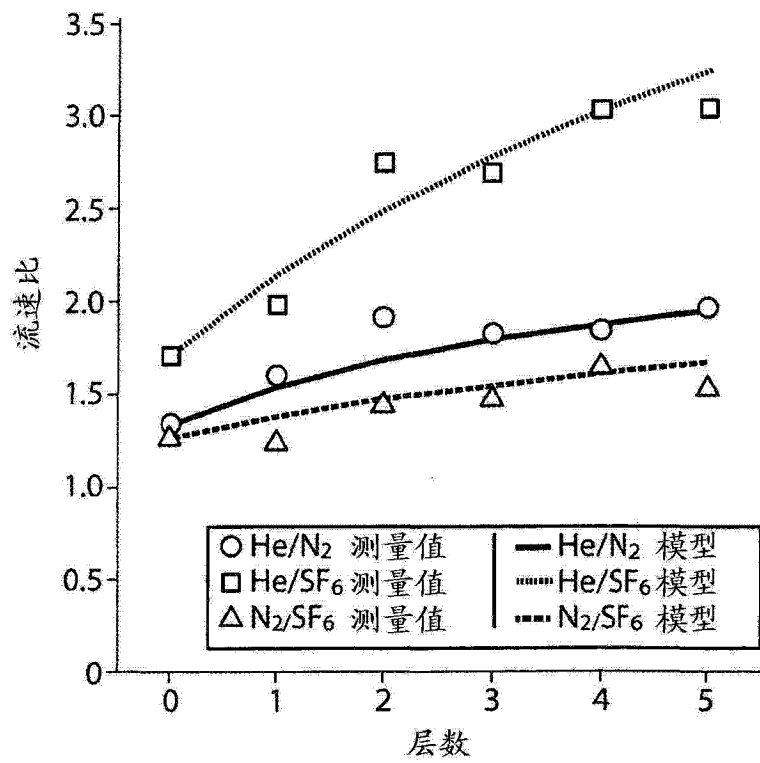


图 13

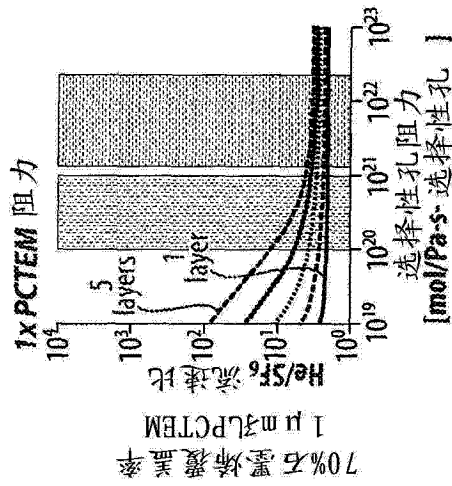


图 14A

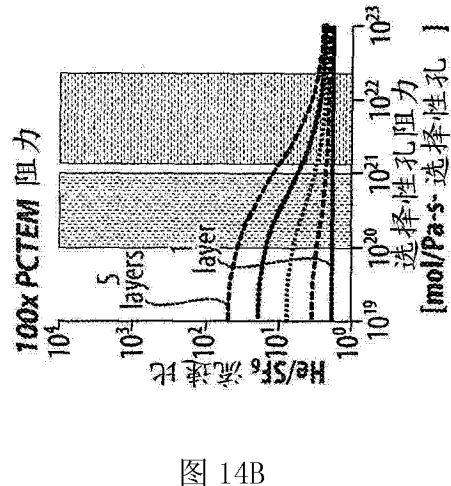


图 14B

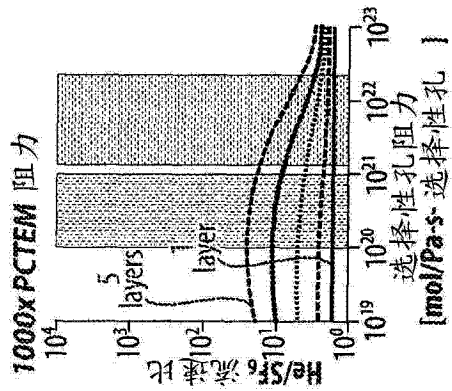


图 14C

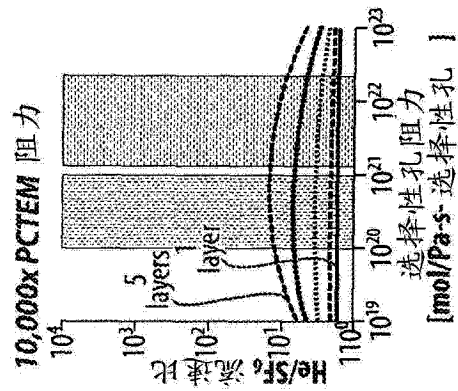


图 14D

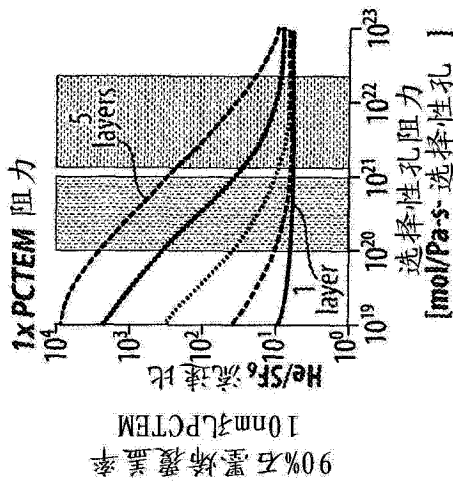


图 15A

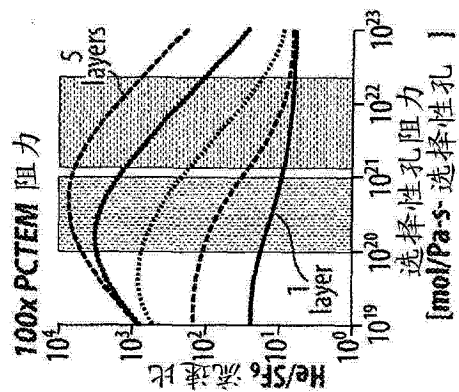


图 15B

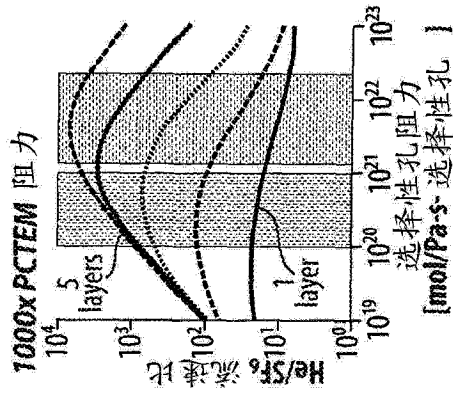


图 15C

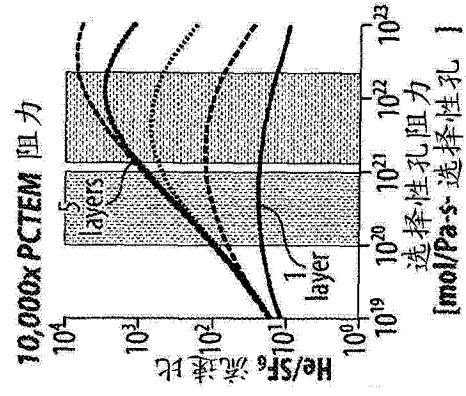


图 15D