



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110691756 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 02

(21) 申请号 201880029936.3

T.范德兰恩

(22) 申请日 2018.03.06

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110691756 A

专利代理师 张慧 彭昶

(43) 申请公布日 2020.01.14

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C01B 32/186 (2006.01)

2017900765 2017.03.06 AU

B01D 67/00 (2006.01)

2017905092 2017.12.20 AU

B01D 71/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.11.05

G23C 16/26 (2006.01)

G02F 1/44 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2018/050204 2018.03.06

(56) 对比文件

US 2012/0255899 A1, 2012.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/161116 EN 2018.09.13

Dong Han Seo et al..Single-step
ambient-air synthesis of grapheme from
renewable precursors as electrochemical
genosensor.《Nature Communications》.2017,
第1-9页.

(73) 专利权人 联邦科学及工业研究组织
地址 澳大利亚首都直辖区

审查员 尹晓琳

(72) 发明人 D.H.徐 S.皮内达 A.默多克
Z.J.韩 K.奥斯特里科夫 M.谢

权利要求书2页 说明书33页 附图42页

(54) 发明名称

可透性石墨烯和可透性石墨烯膜

(57) 摘要

连续的可透性石墨烯薄膜,其具有两层或更多层石墨烯且其中纳米通道或纳米孔延伸穿过所述膜。每个纳米通道由在所述两层或更多层相邻片材中相邻石墨烯晶粒的边缘失配之间的流体连通的一系列间隙组成,所述纳米通道提供从可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道。此外,包括被连续的可透性石墨烯薄膜覆盖的可透性支撑膜的膜及所述膜的制备方法。以及所述膜在例如水净化和脱盐中的用途。

1. 一种连续的可透性石墨烯薄膜,其包含各自形成纳米通道的两层或更多层连续的石墨烯,其中各层连续的石墨烯包含多个石墨烯晶粒和其中相邻不对齐石墨烯晶粒彼此重叠的重叠区域,其中各纳米通道位于相邻不对齐石墨烯晶粒的所述重叠区域处,所述纳米通道提供从所述连续的可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道。

2. 根据权利要求1所述的连续的可透性石墨烯薄膜,其包含2-10个层。

3. 一种可透性膜,其包含被根据前述权利要求任一项所述的连续的可透性石墨烯薄膜覆盖的可透性支撑膜。

4. 根据权利要求3所述的可透性膜,其进一步包括粘合剂。

5. 根据权利要求3或4所述的可透性膜,其中所述连续的可透性石墨烯薄膜具有0.7至3.7nm的厚度。

6. 根据权利要求3或4所述的可透性膜,其中所述连续的可透性石墨烯薄膜具有在0.34-3.0nm范围内的功能孔尺寸。

7. 根据权利要求3或4所述的可透性膜,其中所述膜是双组分膜,其中所述可透性支撑膜与所述石墨烯薄膜彼此相邻或彼此连接。

8. 根据权利要求3或4所述的可透性膜,其包含夹在两层连续的可透性石墨烯薄膜之间的可透性支撑膜,各连续的可透性石墨烯薄膜具有多个延伸穿过其中的纳米通道或纳米孔。

9. 根据权利要求3或4所述的可透性膜,其中所述可透性支撑膜是多孔聚合物膜。

10. 根据权利要求3或4所述的可透性膜,其中所述可透性支撑膜是市售的多孔聚合物MD膜蒸馏膜。

11. 一种制备根据权利要求1所述的连续的可透性石墨烯薄膜的方法,其包括以下步骤:将金属基底和过量的碳源在密封的周围环境中加热至由所述碳源产生含碳蒸气的温度,使得所述蒸气与所述金属基底接触;保持所述温度足以形成石墨烯晶格的时间;在减压下以减缓的冷却速率冷却样品一段延迟时间;并随后在减压下急骤冷却所述基底,形成所述连续的可透性石墨烯薄膜,其中所述减缓的冷却速率是比所述急骤冷却的冷却速率低的冷却速率。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述周围环境是大气压下的空气或真空。

13. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述金属基底是过渡金属基底。

14. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述金属基底是镍或铜。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述金属基底是镍,并且所述周围环境是大气压下的空气。

16. 根据权利要求14所述的方法,其中所述金属基底是铜,并且所述周围环境是在密封和加热前抽空的室。

17. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述碳源是生物质或衍生自生物质。

18. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述方法不使用原料气。

19. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述加热步骤采用富碳环境。

20. 根据权利要求11或12所述的方法,其中将所述金属基底和碳源加热到在650℃-900℃范围内的足以形成石墨烯晶格的温度。

21. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述减缓的冷却速率以5℃至10℃/分钟的

速率发生。

22. 根据权利要求11或12所述的方法,其中急骤冷却以25℃/分钟—100℃/分钟的速率发生。

23. 一种在支撑膜上制备沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜的方法,其包括在根据权利要求11至22任一项所述的基底上制备沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜;将所述薄膜与所述基底分离以提供游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜;和将所述游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜施加到所述支撑膜上。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中通过在酸性环境中溶解下面的金属基底使所述沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜与所述基底分离,以制造游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜。

25. 根据权利要求21或22所述的方法,其包括利用附着到所述游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜上的粘合剂的步骤。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中将附着到所述游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜上的所述粘合剂施加到所述支撑膜上。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中在将所述石墨烯薄膜施加到所述支撑膜上之后除去所述粘合剂。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中通过溶解除去所述粘合剂。

29. 根据权利要求25所述的方法,其中粘合剂是PMMA,并且该过程经由中间体PMMA结合可透性连续纳米通道石墨烯薄膜进行,并且所述PMMA层例如可以通过溶解除去,或其可以保留在最终产品中。

30. 一种纯化被污染物污染的进水的方法,其包括将所述进水提供至根据权利要求3至10任一项所述的可透性膜,使得所述进水接触作为进料侧的所述连续的可透性石墨烯薄膜;使水穿过所述可透性膜至滤液侧以提供滤液,并由此将所述污染物保留在所述进水侧。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述进水是工业废水或用于脱盐的水。

32. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述工业废水来自矿业、农业或材料加工。

33. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述污染物是表面活性剂、油或石油、或表面活性剂、油或石油产品的残余物。

34. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述膜的所述可透性石墨烯侧在宽pH范围内,例如从pH 2至pH 13保持电荷中性。

35. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述膜的所述可透性石墨烯侧是防污的。

36. 根据权利要求31所述的方法,其中所述污染物是水合离子或溶剂化离子。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中所述水合离子或溶剂化离子具有大于0.9nm³的半径。

38. 根据权利要求30所述的方法,其中所述进水是含无机物类和有机物类的用于脱盐的水。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述无机物类包括Na⁺和Cl⁻。

40. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述进水是海水。

41. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述进水是生理pH范围以外的酸性或碱性的。

可透性石墨烯和可透性石墨烯膜

发明领域

[0001] 本发明涉及可透性石墨烯薄膜(permeable graphene film)、可透性石墨烯膜(permeable graphene membrane)、用于制造所述薄膜和膜的方法以及其用途,特别是与水过滤相关的用途。特别地,本发明涉及可透性纳米多孔和纳米通道石墨烯。该可透性石墨烯薄膜可以通过单步骤工艺制备,该工艺包括在环境空气中的热方法,随后在真空下冷却,而不使用昂贵的原料气,并且其进一步可以使用可再生生物质作为碳源。该可透性石墨烯膜包含被本发明的连续的可透性石墨烯薄膜覆盖的可透性支撑膜。

背景技术

[0002] 石墨烯表现出独特的电子、光学、化学和机械性质。由于其极高的电子迁移率(电子在石墨烯中移动是在硅中的大约100倍快)、在可见光谱中非常低的吸收和相对的柔韧性与弹性(与无机物如氧化铟锡相比),支撑型水平石墨烯作为活性功能材料已经为许多领域带来革命性变化。例如,石墨烯潜在地可用于柔性、透明和可穿戴的电子设备,用于储能装置(例如燃料电池、超级电容器、光伏电池、锂离子电池等等),用于诊断和治疗用设备(例如生物传感器、生物电子设备、药物递送),用于水净化(例如使用点过滤膜)和用于催化(例如用以促进析氢反应)。控制石墨烯中的缺陷含量、微观结构和表面化学性质对最大化石墨烯在这些应用中的潜力而言将至关重要。

[0003] 石墨烯可以通过多种方法来制造。迄今为止,石墨烯的大量生产(这对于广泛的商业用途而言将是必需的)是少数通用工艺的目标,最尤其是:

[0004] • 机械研磨石墨并分散在溶液中,随后自组装。

[0005] • SiC的热石墨化。

[0006] • 化学气相沉积(CVD)到金属基底上。

[0007] 在这三种方法中,CVD到金属基底上是最有前途的,因为其产生足够高品质的石墨烯薄膜,以使得更充分地实现石墨烯的潜力。CVD还允许进行卷对卷石墨烯合成。

[0008] 制得的石墨烯的品质对其充当高性能材料的能力至关重要。高品质石墨烯具有来自理想的完美规则 sp^2 碳薄膜的最少量的缺陷,并且还非常薄,也就是说,制得的块体材料含有尽可能少的碳原子层。

[0009] 石墨烯的品质可以就其电子与光学性能来定量表示。少量缺陷导致非常低的薄膜电阻,其通常可为大约 $200 \Omega / sq$ 。石墨烯中的缺陷可减少平面内载流子传输,这会损害有效场发射、超快速传感和基于纳米电子器件的设备所需的有前途的性质。

[0010] 非常薄的薄膜,例如仅具有一个、两个或三个碳原子层的那些,是高度透明的,并具有高达97%的透射率,其可用于光学显示器。

[0011] 其它形式的较厚的薄膜和石墨烯(如晶粒和覆层)可用于其它情况,如催化和过滤。控制生长的石墨烯的厚度的能力是高度合意的。

[0012] 但是,CVD到金属基底上存在一些固有的限制。CVD设备本身是复杂且昂贵的。CVD耗费非常大量的能量,并且像目前使用的其它热方法一样,需要低压真空环境。这意味着存

在与CVD相关的大量资本成本以及持续的运行成本。此外,真空设备的成本随真空室的尺寸呈指数增加,这限制了制造商以经济有效的方式放大工艺的能力。

[0013] CVD还需要使用昂贵的高度纯化的原料气。使用气体如氢气进行基底钝化和使用甲烷与乙烯作为碳源气体还意味着还需要落实额外的危害防护。

[0014] CVD还需要大约数小时的相对较长的一段时间来进行生长、退火和冷却步骤。这种固有的要求意味着CVD不容易实现负担得起的石墨烯的快速大量生产。

[0015] 寻找石墨烯的新方法是非常活跃的努力领域,并且许多研究人员正在研究安全、廉价且易于放大的高品质石墨烯的合成路线。

[0016] 本申请人已经在他们早先的专利申请PCT/AU2016/050738中描述了一种石墨烯合成方法,其使得能够廉价地大量生产高品质石墨烯。

[0017] 改变石墨烯的形貌可能会产生额外的用途。一种特别合意的改变将是生产多孔石墨烯。已经设想了具有从石墨烯薄膜一侧通向另一侧的孔的石墨烯片材将具有用于空气净化(微粒、挥发性有机化合物过滤)、水净化(煤层气废水处理、矿山废水处理、重金属去除);液体-液体分离,如渗透、反渗透、脱盐、膜蒸馏、溶剂萃取和溶剂分离;空气净化、催化;储能装置;医疗设备(生物电子设备、药物递送)等等的巨大潜力。

[0018] 为了可以使用,需要以经济、可重现的方式制造多孔石墨烯。迄今为止,已经证实难以获得具有有用的孔结构且规模足以在商业上可用的高品质的多孔石墨烯。

[0019] 具有由一侧到另一侧的通道的石墨烯薄膜或层可能由于固有缺陷而意外地出现,所述固有缺陷例如是(i)在石墨烯转移过程中产生的那些[Suk,J.W.等人,ACS Nano 2011, 5,6916-6924]或(ii)由石墨烯在Cu上的CVD生长产生的那些[Li,X等人,Science 2009, 324,1312-1314]。这些多步骤方法涉及使用纯化气体、大量的真空处理和长时间的高温退火。这些缺陷是零星和分离的,并可能需要附加的聚合物化学来密封伴随的较大缺陷部位(即裂纹和裂缝)[Jain,T.等人,Nat Nano 2015,10,1053-1057;O'Hern,S.C.等人,Nano Letters 2015,15,3254-3260;O'Hern等人,ACS Nano 2012,6,10130-10138]。

[0020] 已经使用众多技术试图在石墨烯中产生孔。

[0021] 一种方法是离子轰击。这种方法限于非常小规模的工作,并且是需要超高真空条件的昂贵工艺[W02014152407;US20130270188;US 8894796;O'Hern,S.C.等人,Nano Letters 2014,14,1234-1241;Surwade,S.P.等人,Nat Nano 2015,10,459-464;Celebi,K.等人,Science 2014,344,289-292;Russo,C.J.;Golovchenko,J.A.,A.Proceedings of the National Academy of Sciences 2012,109,5953-5957]。

[0022] 还使用了紫外线蚀刻,但是形成的孔的密度非常低,并且存在宽的孔尺寸分布[Koenig,S.P.等人,Nat Nano 2012,7,728-732;Liu,L.等人,Nano Letters 2008,8,1965-1970;Huh,S.等人,ACS Nano 2011,5,9799-9806]。

[0023] 还使用了嵌段共聚物和纳米球(模板)光刻。这种方法非常复杂且是多步骤的,并且需要附加的光刻技术来小心地去除模板残余物,而不进一步破坏石墨烯[US 20140154464;Safron,N.S.等人,Advanced Materials 2012,24,1041-1045;Liang,X.等人,Nano Letters 2010,10,2454-2460;Jackson,E.A.;Hillmyer,M.A.,ACS Nano 2010,4, 3548-3553]。

[0024] 还使用了高压电脉冲,尽管这些也限于小规模生产并需要复杂的设置[Rollings,

R.C.等人,Nature Communications 2016,7,11408;Kuan,A.T.等人,Applied Physics Letters 2015,106,203109]。

[0025] 还使用了电子束光刻。除了是一种小规模方法之外,所使用的高能电子束还产生不期望的缺陷,如诱发的非晶化和碳原子在石墨烯上的沉积[US 20130309776;Garaj,S.等人,Nature2010,467,190-193;Merchant,C.A.等人,Nano Letters 2010,10,2915-2921;Garaj,S.等人,Proceedings of the National Academy of Sciences 2013,110,12192-12196;Schneider,G.F.等人,Nature Communications 2013,4,2619;Fischbein,M.D.,Drndić,M.,AppliedPhysics Letters 2008,93,113107]。

[0026] 用于制备纳米多孔石墨烯的现有技术全部在石墨烯薄膜的CVD合成后作为附加的后处理步骤进行,并因此包括其中所有的固有缺点,如需要使用纯化气体、大量的真空处理和长时间的高温退火。迄今为止所使用的技术还受困于多个缺点,如难以放大至工业可用尺寸的薄膜、高成本、高复杂性和在后续薄膜中缺乏一致性和控制。

[0027] 石墨烯潜在地可用作超薄膜,其具有原子级限定的纳米通道,该纳米通道的直径接近水合离子的直径。石墨烯的原始单层是标准气体(例如氦气)不可透的¹。在整个石墨烯晶格中引入选择性缺陷可以潜在地使得水分子能够渗透。如上所述,CVD石墨烯的合成后反应性处理的最新进展已经产生了潜在地适于水净化的原子级薄的可透性薄膜。^{2,3,4}但是,这些技术涉及一系列高度受控的、资源密集型和复杂的程序,其难以以高密度和大规模统一实施。由此,CVD石墨烯薄膜用于水净化和脱盐的能力仍然限于小规模示范(微米级)。²此外,尽管CVD合成在石墨烯薄膜的生长上提供了良好的控制,但该方法由于需要压缩气体和大量真空操作而仍然是一种昂贵的工艺。此外,CVD石墨烯的疏水性常常产生用于水净化膜的附加障碍。因此,这些技术挑战阻碍了CVD石墨烯薄膜用于水净化的商业可行性。⁵

[0028] 石墨烯具有作为水净化材料的潜力。对清洁水供应和工业废水的环境影响的关注使得水处理成为世界性问题,需要简单且有效的解决方案。

[0029] 用于水净化的重要技术是膜过滤,并且膜过滤的一个特别重要的子集是膜蒸馏,或者称为MD。膜蒸馏补充了工业反渗透工艺。使用不同的温度而不是跨膜压力,膜蒸馏在一系列盐浓度下实现了高滤除(rejection)同时保持通量。MD具有若干显著的缺点,即加热和保持进料水温度是能量密集型过程,并且MD膜无法处理各种各样的污染物混合物。^{7,9}近来,通过使用碳纳米管/聚合物复合材料作为在膜界面处局部产生热量的有效途径,已经解决了能量密集型过程的问题。¹⁰但是,MD和类似膜过滤过程的一些关键问题仍悬而未决。首先当在MD过滤过程中引入常见的化学或油基污染物时,膜表现出明显的结垢行为,这会迅速劣化膜性能并导致膜的不可逆劣化。^{11,12}MD运行过程中的此类结垢问题降低了水回收率,无法维持污染物滤除,提高了对严苛的化学清洗的需要,并使膜的使用寿命迅速缩短。其次,常规MD膜无法隔绝跨膜热传导,通常会导致低水蒸气通量,在长期运行过程中性能劣化,这仍然是另一重大挑战。¹³

[0030] 第三,已知目前没有膜在严苛(高盐、酸和/或碱浓度)条件下保持过滤性能。

[0031] 常规膜的此类局限性强调了需要新材料以实现能够应对这些挑战的防污膜。已经通过几种技术制造了改善的MD膜,如聚合物的相转化和静电纺丝。但是,这些方法中的大多数不能获得这样的防污膜:其在各种膜破坏性污染物的混合物下,在MD运行过程中展示高水蒸气通量和长期稳定性。^{14,15}

[0032] 尽管存在限制水蒸气通过的微小的固有孔,CVD石墨烯薄膜具有对MD应用而言有价值的众多理化性质。这些包括其良好的机械强度、热和化学稳定性、疏水性、原子级薄的厚度、和高平面外热阻(在Z方向上的热导率低)^{16,17}。近来,在膜中掺入石墨烯薄片已展示提高了水净化过程的性能。¹⁸但是,直到现在,2D石墨烯薄膜用于水净化的广阔前景与潜力仍未得到实现。

[0033] 本发明的一个目的是克服或改善现有技术的至少一个缺点,或提供可用的替代方案。

[0034] 在说明书通篇中对现有技术的任何讨论绝不应被认为是承认此现有技术是本领域众所周知的或构成本领域的公知常识的一部分。

[0035] 除非上下文明确地另行要求,在说明书与权利要求书通篇中,词语“包含(comprise,comprising)”等等应被解释为包含性含义,而不是排它性或穷举性含义;也就是说,解释为“包括但不限于”的含义。

[0036] 本发明

[0037] 概述

[0038] 在一个广义的方面,本发明提供了一种连续的可透性石墨烯薄膜,其具有提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道的纳米通道或纳米孔。该薄膜可以含有例如1-40层石墨烯。

[0039] 在另一广义的方面,本发明提供了一种连续的可透性石墨烯薄膜,其包含两层或更多层石墨烯和提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道的纳米通道或纳米孔。该薄膜可以含有例如2-40层石墨烯。

[0040] 更优选地,本发明提供了上文在广义方面中描述的连续的可透性石墨烯薄膜,其包含形成纳米通道的两层或更多层石墨烯,其中各纳米通道由在所述两层或更多层相邻片材中相邻石墨烯晶粒的边缘失配之间的流体连通的一系列间隙组成,所述纳米通道提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道。

[0041] 根据第一方面,本发明提供了一种连续的可透性石墨烯薄膜,其包含两层或更多层石墨烯,并且其中纳米通道延伸穿过所述薄膜,各纳米通道由在所述两层或更多层相邻片材中相邻石墨烯晶粒的边缘失配之间的流体连通的一系列间隙组成,所述纳米通道提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道。

[0042] 该间隙位于该石墨烯薄膜中的晶界交界处。

[0043] 所述两层或更多层可以优选包含2-40层石墨烯,或更优选2-10层石墨烯。

[0044] 如本文中所用的“连续的可透性石墨烯薄膜”是指包含孔或纳米通道的石墨烯薄膜,所述孔或纳米通道具有由该薄膜的一侧延伸至另一侧的开口(也就是说,所述孔或纳米通道提供穿过石墨烯薄膜z轴的流体通道)。该石墨烯薄膜允许具有任何合适的分子尺寸的气体透过或任何流体或物质在存在该孔或通道的位置处流过该薄膜。在多孔石墨烯的情况下,连续开口可以在一层或更多层片材中,例如在1-5层石墨烯片材中。对于纳米通道石墨烯,该开口为跨越2-10层或多达2-40层石墨烯片材的互连的连续通道形式。该通道通过石墨烯片材的失配堆叠产生。

[0045] 优选该间隙位于石墨烯薄膜的晶界附近。还优选的是,该纳米通道石墨烯薄膜具有0.37-3nm的功能孔尺寸。

[0046] 根据第二方面,本发明提供了一种可透性膜,其包含被连续的可透性石墨烯薄膜覆盖的可透性支撑膜,所述连续的可透性石墨烯薄膜具有多个延伸穿过其中的纳米通道。

[0047] 优选地,该连续的可透性石墨烯薄膜包含两层或更多层石墨烯,并且其中纳米通道延伸穿过所述连续的可透性石墨烯薄膜,各纳米通道包含在所述两层或更多层相邻片材中相邻石墨烯晶粒的边缘失配之间的流体连通的一系列间隙,所述纳米通道提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道。

[0048] 也就是说,本发明提供了一种可透性膜,其包含被第一方面的连续的可透性石墨烯薄膜覆盖的可透性支撑膜。

[0049] 所述两层或更多层石墨烯可以优选包含2-40层石墨烯,或更优选2-10层石墨烯。

[0050] 在一些实施方案中,所述连续的可透性石墨烯薄膜具有0.7至3.7nm的厚度,例如,所述连续的可透性石墨烯薄膜具有1.7nm的厚度。

[0051] 在一些实施方案中,所述连续的可透性石墨烯薄膜具有0.34-3.0nm范围内、优选0.34nm的功能孔尺寸。

[0052] 优选地,该可透性膜是双组分膜,其中可透性支撑膜与石墨烯薄膜彼此相邻或彼此连接。

[0053] 在替代的实施方案中,本发明提供了一种可透性膜,其包含夹在两层连续的可透性石墨烯薄膜之间的可透性支撑膜,各连续的可透性石墨烯薄膜具有多个延伸穿过其中的纳米通道或纳米孔。

[0054] 在又一替代的实施方案中,该膜还可以是复合膜,其中石墨烯薄膜混入该可透性支撑膜。

[0055] 优选地,该可透性支撑膜是多孔聚合物膜,例如,该可透性支撑膜是选自PTFE(聚四氟乙烯)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚乙烯和聚砜的多孔聚合物膜。但是,可以使用向石墨烯提供足够支撑的任何多孔膜或基底。

[0056] 该可透性支撑膜可以是市售多孔聚合物MD(膜蒸馏)膜,例如,该可透性支撑膜是孔尺寸为0.1 μm 或更大的市售多孔聚合物MD膜蒸馏膜。该市售多孔聚合物MD膜蒸馏膜还可以具有100-200 μm 的厚度。¹⁰

[0057] 根据第三方面,本发明提供了一种制备沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜的方法,其包括以下步骤:将金属基底和过量的碳源在密封的周围环境中加热至由该碳源产生含碳蒸气的温度,使得该蒸气与该金属基底接触;保持该温度足以形成石墨烯晶格的时间;在减压下以减缓的冷却速率冷却该样品一段延迟时间;并随后在减压下急骤冷却该基底,形成沉积的可透性纳米通道石墨烯。

[0058] 该方法可以进一步包括通过标准程序(如本文中公开的那些)分离所述可透性连续纳米通道石墨烯薄膜的步骤。

[0059] 如本文中所用的“延迟时间”是指在形成石墨烯晶格后冷却密封环境时允许沉积的石墨烯薄膜在该密封环境内部冷却的时间。

[0060] 优选地,该周围环境是大气压下的空气或真空。重要的是,不同于本领域中的大多数方法,本发明的方法不使用一种或更多种压缩气体。不需要原料气。如本文中所用的“原料气”包括通常在CVD方法中用于蚀刻、覆盖或用作碳源材料的任何纯化气体,并且该术语具体包括但不限于氢气、氩气、氮气、甲烷气、乙烷气、乙烯气和乙炔气。

[0061] 该金属基底可以是过渡金属基底,优选该金属基底是镍或铜,最优选镍。该金属基底可以为任何合适的形式,例如扁平的箔或线材。

[0062] 当该金属基底是镍时,该周围环境优选是大气压下的空气。优选地,该金属基底是纯度为99%及更高的镍,最优选该金属基底是多晶镍。

[0063] 或者,当该金属基底是铜时,该周围环境优选是在密封和加热前抽空的室。

[0064] 该碳源可以有利地为生物质或衍生自生物质或提纯的生物质。该生物质或提纯的生物质可以例如是长链甘油三酸酯(脂肪酸),如大豆油,或其可以是纤维素材料。可以使用可再生生物质。该碳源可以为任何形式,如液体或固体形式,通常认为液体是有利的。

[0065] 该方法不使用原料气。

[0066] 优选加热步骤采用富碳环境或碳过量的环境。优选在加热步骤过程中该金属基底与碳源均位于一个加热区中。

[0067] 优选该密封环境是惰性容器,如石英、玻璃或其它电介质耐热容器。最优选该密封环境包含在石英管中。

[0068] 优选将该金属基底和碳源加热到650℃-900℃范围内,如800℃或900℃的足以形成石墨烯晶格的温度。保持足以形成石墨烯晶格的温度一段适当的时间,理想地为0-3分钟。

[0069] 优选在加热区中保持加热,并且在冷却区中发生急骤冷却。优选在急骤冷却之前将石墨烯晶格由加热区转移到冷却区,以使延迟时间为零或接近零。

[0070] 优选地,通过将石墨烯晶格由加热区转移到真空下的冷却区而在减压下将该晶格急骤冷却。

[0071] 优选地,急骤冷却的速率为25℃/分钟-100℃/分钟。

[0072] 优选地,将石墨烯晶格由加热区转移到冷却区,以使延迟时间为1至5分钟。

[0073] 优选地,减缓的冷却速率以5℃至10℃/分钟的速率发生,更优选该减缓的冷却速率以10℃/分钟的速率在加热区中发生。

[0074] 该方法还可以进一步包括将沉积的石墨烯薄膜与基底分离以提供石墨烯薄膜的步骤。例如,该方法可以进一步包括从金属基底上移除或分离连续的可透性石墨烯薄膜以制造游离的连续的可透性石墨烯薄膜的步骤。

[0075] 在支撑膜上制备沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜的方法包括在根据第三方面的基底上制备沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜,从基底上分离该薄膜以提供游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜,和将所述游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜施加到支撑膜上。

[0076] 该方法还可以进一步包括从基底上分离沉积的石墨烯薄膜以提供石墨烯薄膜的步骤。该可透性或纳米可透性石墨烯薄膜可以通过任何常规手段来分离。

[0077] 该可透性或纳米可透性石墨烯薄膜可以通过任何常规手段来分离。例如,其可以通过在酸性环境中溶解该基底来与下方的金属基底分离。特别地,镍基底可以有利地溶解在H₂SO₄或HCl或FeCl₃中,或者铜基底可以溶解在任何前述溶剂或HNO₃中。

[0078] 该方法可以包括利用附着到游离的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜上的粘合剂的步骤。在石墨烯薄膜施加到支撑膜上之后,可以除去该粘合剂,或其可以在使用中保留。也就是说,最终产品包含沉积的可透性连续纳米通道石墨烯薄膜、粘合剂层和支撑膜。该粘

合剂层是可透的。

[0079] 例如,该连续的可透性石墨烯薄膜可以例如通过PMMA辅助工艺除去,以制造中间体PMMA结合石墨烯薄膜,其从下方的金属生长基底上移除。随后将PMMA结合石墨烯薄膜施加到支撑膜上。该PMMA层可以例如通过溶解来去除,或者其可以保留在最终产品中。

[0080] 如本文中所用的术语“分离(decouple,decouples,decoupling)”等等是指将形成的石墨烯从下方的基底上移除或提起以分离石墨烯薄膜。

[0081] 本发明提供了一种纯化被污染物污染的进水的方法,其包括将所述进水提供至根据本发明的可透性石墨烯薄膜,以使该进水接触作为进料侧的连续的可透性石墨烯薄膜,使水穿过该可透性膜至滤液侧以提供滤液,并由此将污染物保留在进水侧。

[0082] 该可透性石墨烯薄膜是纳米多孔石墨烯,或更优选地,纳米通道石墨烯,其包含两层或更多层石墨烯,并且其中纳米通道延伸穿过所述薄膜,各纳米通道由在所述两层或更多层相邻片材中相邻石墨烯晶粒的边缘失配之间的流体连通的一系列间隙组成,所述纳米通道提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道。该纳米多孔石墨烯薄膜或纳米通道石墨烯薄膜可以由常规膜基底支撑。

[0083] 根据第五方面,本发明提供了一种纯化被污染物污染的进水的方法,其包括将所述进水提供至根据本发明的可透性石墨烯薄膜或可透性膜,使得该进水接触作为进料侧的连续的可透性石墨烯薄膜,使水穿过该可透性膜至滤液侧以提供滤液,并由此将污染物保留在进水侧。

[0084] 优选地,该方法是膜蒸馏,并且相对于滤液在提高的温度下将进水提供至该可透性膜。

[0085] 在更优选的实施方案中,该方法是膜蒸馏,并且相对于滤液在提高的温度下将进水提供至该可透性膜,并且连续的可透性石墨烯薄膜用于将滤液侧与进水侧热绝缘。

[0086] 该进水可以含有一系列无机和有机物类,如,例如表面活性剂、油或石油、或表面活性剂、油或石油产品的残余物。无机物类的具体实例包括 Na^+ 和 Cl^- 。

[0087] 在一个实施方案中,该进水是工业废水或用于脱盐的水。例如,该工业废水可以来自矿业、农业或材料加工。

[0088] 在一个特别优选的实施方案中,该进水是海水,且该污染物是盐。本发明的可透性膜特别适于脱盐工艺,如反渗透,且更特别是膜蒸馏。

[0089] 该方法还适用于极高pH(高于pH 9至大约pH 13)或极低pH(基于pH 5至大约pH 2)的情况或其中该进水是生理pH范围(pH 5-9)之外的酸性或碱性的情况,但是将理解的是,该过滤方法适用于任何pH。

[0090] 在本发明的方法中,该膜的可透性石墨烯侧在宽pH范围内(如pH 2至pH 13或pH 3至10或pH 4至9)保持电荷中性。

[0091] 待过滤的污染物可以是水合离子或溶剂化离子。更特别地,待过滤的污染物是具有大于 0.9nm^3 的半径的水合离子或溶剂化离子。

[0092] 根据第六方面,本发明提供了一种分离含有水合离子或溶剂化离子的进料溶液的方法,其包括将所述进料溶液提供至根据本发明的可透性石墨烯薄膜或可透性膜,以使进水接触作为进料侧的连续的可透性石墨烯薄膜,使水穿过该可透性膜至滤液侧以提供滤液,并由此将水合离子或溶剂化离子保留在进水侧。

[0093] 在另一方面,本发明提供了一种连续的可透性石墨烯薄膜,其包含1-40层石墨烯并具有多个延伸穿过所述薄膜的孔或通道。

[0094] 优选该孔具有5-100nm的开口尺寸。优选地,孔密度在整个薄膜上是均匀的,并且更优选该孔密度为每 μm 50至220个孔。

[0095] 更特别地,在这方面,本发明提供了一种连续的可透性纳米多孔石墨烯薄膜,其包含1-5层石墨烯并具有多个延伸穿过所述薄膜的孔,该孔具有5-100nm的开口尺寸。

[0096] 本发明还提供了一种制备沉积的可透性纳米多孔石墨烯薄膜的方法,其包括以下步骤:将金属基底和过量的碳源在密封的周围环境中加热至由该碳源产生含碳蒸气的温度,使得该蒸气与金属基底接触,保持该温度足以形成石墨烯晶格的时间,和在减压下急骤冷却该石墨烯晶格以形成沉积的可透性纳米多孔石墨烯薄膜。

[0097] 优选在加热区中保持加热,并且在冷却区中发生急骤冷却。

[0098] 优选该周围环境是大气压下的空气或真空。最优选地,该周围环境是大气压下的空气。

[0099] 在一个实施方案中,该周围环境是大气压下的空气。尽管关于空气描述了本发明,如果需要的话,可以使用模拟空气作用的人工制备的气体或气体组合。此类人造气体组合可以在压力下用于模拟通过空气在环境压力下实现的效果。

[0100] 在另一实施方案中,该周围环境是在加热前抽空的室,优选小于1mm Hg。

[0101] 该金属基底可以是过渡金属基底,优选该金属基底是镍或铜,最优选为镍。该金属基底可以为任何合适的形式,例如扁平的箔或线材。

[0102] 如果该金属基底是镍,该周围环境是大气压下的空气。优选地,该金属基底是纯度为99%及更高的镍,最优选该金属基底是多晶镍。

[0103] 或者,该金属基底是铜,且该周围环境是在密封和加热前抽空的室。

[0104] 该碳源可以有利地为生物质或衍生自生物质或提纯的生物质。该生物质或提纯的生物质可以例如是长链甘油三酸酯(脂肪酸),如大豆油,或其可以是纤维素材料。可以使用可再生生物质。该碳源可以为任何形式,如液体或固体形式,通常认为液体是有利的。

[0105] 该方法不使用原料气。如本文中所用的“原料气”包括通常在CVD工艺中用于蚀刻、覆盖或用作碳源材料的任何纯化气体,并且该术语具体包括但不限于氢气、氩气、氮气、甲烷气、乙烷气、乙烯气和乙炔气。

[0106] 优选该加热步骤采用碳过量环境。优选在加热步骤过程中该金属基底与碳源均位于一个加热区中。

[0107] 优选该密封环境是惰性容器,如石英、玻璃或其它电介质耐热容器。最优选该密封环境包含在石英管中。

[0108] 优选将金属基底和碳源加热到650°C-900°C范围内,如800°C或900°C的足以形成石墨烯晶格的温度。保持足以形成石墨烯晶格的温度一段适当的时间,理想地为0-3分钟。

[0109] 优选地,急骤冷却的速率为25°C/分钟-100°C/分钟。

[0110] 优选地,通过将石墨烯晶格由加热区转移到真空下的冷却区而在减压下将该晶格急骤冷却。

[0111] 本发明提供了一种包含1-5层石墨烯的连续的可透性纳米多孔石墨烯薄膜,所述薄膜通过包括以下步骤的方法来制备:将金属基底和过量的碳源在密封的周围环境中加热

至由该碳源产生含碳蒸气的温度,使得该蒸气与金属基底接触,保持该温度足以形成石墨烯晶格的时间,和随后在减压下急骤冷却该石墨烯晶格以形成沉积的可透性纳米多孔石墨烯薄膜。

[0112] 在另一方面,本发明提供了一种连续的可透性石墨烯薄膜,其具有提供从该可透性石墨烯薄膜的一个面到另一个面的流体通道的纳米通道和纳米孔。该薄膜可以含有例如1-40层石墨烯。

[0113] 本发明还提供了一种可透性膜,其包含被连续的可透性石墨烯薄膜覆盖的可透性支撑膜,所述连续的可透性石墨烯薄膜具有延伸穿过其中的多个纳米通道和纳米孔。

[0114] 附图简述

[0115] 图1A显示了本发明的纳米多孔可透性石墨烯的截面图。

[0116] 图1B显示了适于制备本发明的可透性膜的纳米通道可透性石墨烯的结构的截面图。

[0117] 图2显示了用于制备本发明的纳米多孔和纳米通道可透性石墨烯的设备。

[0118] 图3A显示了用于制备本发明的纳米多孔可透性石墨烯的时间和温度曲线。

[0119] 图3B显示了用于制备本发明的纳米通道可透性石墨烯的时间和温度曲线。

[0120] 图4A和4B分别显示了结晶畴的生长和石墨烯片材的边缘失配。

[0121] 图5显示了本发明的纳米通道石墨烯的TEM,特别确定了石墨烯片材的边缘失配,(a)标度为50nm,(b)标度为10nm。

[0122] 图6显示了各种石墨烯的生长参数,包括适于制备本发明的可透性膜的纳米通道可透性石墨烯。

[0123] 图7显示了对于不同的管式炉尺寸形成石墨烯的不同最小前体量。

[0124] 图8.可透性石墨烯薄膜合成及其经由膜蒸馏用作防污水脱盐膜的示意图。该示意图(a)例示了使用多晶Ni基底经由环境空气CVD工艺由可再生来源(如大豆油)合成可透性石墨烯。将合成的可透性石墨烯薄膜湿法转移至市售PTFE基MD膜用于水脱盐测试。据信,通过独特的石墨烯特征(如石墨烯畴与晶界的重叠)能够实现水净化和脱盐的机制(b)。此外,CVD石墨烯的疏水性和平面外热阻性质用作形成防污长期通量稳定的MD膜方面的有利特征。

[0125] 图9.使能够进行水蒸气的渗透和水脱盐与净化的可透性石墨烯薄膜的特性。可透性石墨烯薄膜中的几个纳米观特征使得能够进行水渗透和脱盐。使用SEM研究了石墨烯薄膜的微观形态,揭示了(a)低倍率和(b)高倍率下PTFE膜上的石墨烯薄膜。观察到石墨烯薄膜表面上的许多波纹,并且石墨烯薄膜的高透明性使人们可以观察到下方的PTFE膜。(c)低倍率下的TEM图像以及相应的(d)亮场和(e)暗场图像显示了许多小的石墨烯畴,其中许多粗黑线对应于晶界的重叠,其形成了用于水蒸气通过的通道。

[0126] 图10.在可透性石墨烯薄膜中形成纳米通道的重叠畴的详细的TEM表征。(a)在可透性石墨烯薄膜中形成延伸的纳米通道的重叠的畴边界(较暗的对比区域)的TEM图像。SAED模式(以及补充信息中的相关线轮廓)证实标记的区域为(b)旋转轴为 29.5° 的单层石墨烯,(c)形成 $\sim 250\text{nm}$ 宽的纳米通道的重叠畴,(d)旋转轴为 -7.6° 和 25.1° 的乱层双层石墨烯。较暗的对比区域被证实为重叠的取向错误的石墨烯畴边界或纳米通道,这是由于单层到双层的转变和在该特征任一侧相应的旋转轴的偏移。插图显示了具有等效畴旋转但纳米

通道宽度窄的重叠畴边界的代表性图。

[0127] 图11. 可透性石墨烯薄膜的附加结构特征。石墨烯薄膜的附加表征揭示了其粗糙的表面质地和厚度的变化。这些特征有利于产生用于水蒸气渗透的瓶颈区域。多个纳米结晶畴的存在表明存在众多用于水蒸气渗透的通道。(a) 沉积在云母基底上的石墨烯薄膜的边缘的AFM形貌图像; 图像左手侧的暗区是云母基底; 较亮的区域是石墨烯薄膜, 并且亮斑很可能是来自湿法转移过程的残余物。(b) AFM图像(a)的相对高度直方图。0nm高度附近的高窄峰代表云母基底, 较宽的分布代表石墨烯薄膜, 并且高达18nm高度的尾部最有可能代表湿法转移过程残余物。(c, d) ID/IG和I2D/IG的强度比的拉曼光谱映射分析。

[0128] 图12. 市售MD膜和可透性石墨烯基膜在不同污染环境(高浓度盐水、含有高浓度SDS的盐水、含有高浓度矿物油的盐水)中的脱盐性能的比较。市售PTFE基MD膜和可透性石墨烯基膜的水蒸气通量和脱盐性能。(a) 市售PTFE基MD膜和(b) 可透性石墨烯基膜在DCMD过程中72小时, 以 $70\text{g L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液为进料。(c) 市售PTFE基MD膜和(d) 可透性石墨烯基膜, 以 $70\text{g L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液和 1mM 十二烷基硫酸钠(SDS)为进料。这些DCMD测试的流速在进料和渗透物流中均保持为 6L h^{-1} 。在DCMD过程中的(e) 市售PTFE基MD膜和(f) 可透性石墨烯基膜, 进料溶液含有 1g L^{-1} 矿物油以及 $70\text{g L}^{-1}\text{NaCl}$ 和 1mMNaHCO_3 , 在DCMD过程中持续48小时。进料温度和渗透物温度分别为 60°C 和 20°C 。这些DCMD测试的流速在进料和渗透物流中均保持为 30L h^{-1} 。本结果展示, 可透性CVD石墨烯基膜表现出强的防污性质, 同时能够实现快速水蒸气渗透和良好的脱盐率。

[0129] 图13. 用来自悉尼港的未经处理的海水比较市售MD膜和可透性石墨烯基膜的脱盐性能。使用来自悉尼港地区的未经处理的海水的膜蒸馏性能。(a) 市售PTFE基MD膜和(b) 可透性石墨烯基膜在DCMD过程中72小时的水蒸气通量和脱盐性能。进料温度和渗透物温度分别为 60°C 和 20°C 。进料和渗透物流中所有DCMD测试的流速均保持在 30L h^{-1} 。本结果再次展示了可透性石墨烯薄膜的强的防污性质, 以及在长运行时间内高且稳定的水蒸气通量。此外, 保持了稳定的100%的脱盐率。

[0130] 图14. 揭示可透性石墨烯和市售MD膜的表面特征与形态的附加的SEM图像。揭示在由聚四氟乙烯(PTFE)聚合物组成的市售MD膜顶部的大面积均匀覆盖的石墨烯、市售PTFE基MD膜/可透性石墨烯交界的SEM图像、以及原始PTFE基MD膜的SEM。(a) PTFE膜上的可透性石墨烯薄膜的大面积低倍率图像。显然, 存在许多波纹状结构。(b) 石墨烯和PTFE膜之间的边界。(c) PTFE膜的较高倍率SEM图像, 微孔网状结构是清楚的。

[0131] 图15. 揭示用于膜测试的少层-多层石墨烯薄膜中晶界的重叠的附加的TEM图像。揭示在Cu TEM格栅上的大面积石墨烯的TEM图像, (红色箭头)指向的TEM图像上的暗线表示石墨烯晶界的失配重叠区域。

[0132] 图16. 具有纳米通道的主要为单层或双层石墨烯的TEM图像。合成了具有纳米通道的单层至双层石墨烯, 以清楚地展示存在石墨烯畴边界的重叠。较暗的对比区域的条带代表纳米通道(红色箭头)。

[0133] 图17. 在蕾丝碳TEM格栅上主要为单层或双层石墨烯的低倍率TEM图像的拼接(montage)。显示较暗对比度的延长线并在(b)中用红色突出的区域是石墨烯片材的折叠或重叠的畴边界(纳米通道), 这可以通过SAED分析来证实。多层也可以作为具有较暗对比度和限定的尖角边缘的区域看到。

[0134] 图18.可透性石墨烯的光学透射光谱。转移后从载玻片上获取可透性石墨烯薄膜的光学透射率。采样面积为 2cm^2 。85%的透射率表明了少层至多层石墨烯薄膜。

[0135] 图19.从可透性石墨烯样品的选定区域中获取的单个拉曼光谱。拉曼光谱表明存在多层石墨烯,其中石墨烯的层数有变化。

[0136] 图20.用于水脱盐和净化的测试设置。测试在连续交叉流动系统中进行,其中将可透性石墨烯薄膜放置在进料侧和渗透物侧之间。

[0137] 图21.用盐水、SDS/盐水混合物和矿物油/盐水混合物对原始PTFE膜进行重复MD实验。所有结垢实验重复两次以证明原始PTFE基膜性能的可重复性。(a、b)展示了用盐水(70gL^{-1} 的NaCl)的重复实验,(c、d)展示了用SDS/盐水混合物(1mM SDS/ 70gL^{-1} 的NaCl)的重复实验。结果显示观察到膜性能的快速劣化。类似地,(e、f)展示了使用矿物油/盐水混合物(1gL^{-1} 矿物油与 70gL^{-1} 的NaCl和 1mMNaHCO_3)的重复实验。结果显示,观察到水蒸气通量显著降低,以及随着TOC水平提高,在48小时内脱盐率降低至85~90%,这表明油通过膜。

[0138] 图22.用盐水、SDS/盐水混合物和矿物油/盐水混合物对可透性石墨烯膜进行重复MD实验。所有结垢实验重复两次以证明可透性石墨烯基膜性能的可重复性。(a、b)展示了用盐水(70gL^{-1} 的NaCl)的重复实验,(c、d)展示了用SDS/盐水混合物(1mM SDS/ 70gL^{-1} 的NaCl)的重复实验。结果显示了稳定的水通量,以及对72小时的MD运行实现了>99.9%的脱盐率。类似地,(e、f)展示了用矿物油/盐水混合物(1gL^{-1} 矿物油与 70gL^{-1} 的NaCl和 1mMNaHCO_3)的重复实验。在这种情况下,还监测了渗透水的TOC,以显示48小时MD运行中的脱油率。结果显示,观察到水蒸气通量略微降低,以及48小时内脱盐率>99.9%且脱油率稳定。

[0139] 图23.可透性石墨烯在不同的交叉流下和采用不同进料温度的膜性能。为了研究影响可透性石墨烯基膜中水蒸气传输的因素,改变了不同的工艺参数,如(a)供水的交叉流速率和(b)进水温度,以查看水蒸气渗透的变化。结果显示,水蒸气通量随着水流的交叉流速率的提高而提高。类似地,随着进水温度的提高,水蒸气通量也提高。在所有情况下,在整个MD运行持续过程中,可透性石墨烯基膜的渗透物侧都保持稳定的水蒸气通量。所有测试都使用盐溶液(70gL^{-1} 的NaCl)进行。

[0140] 图24.用矿物油/盐水混合物和SDS/盐水混合物的市售PVDF基MD膜的测试。另一种广泛使用的MD膜是PVDF基MD膜(Durapore)。在(a)矿物油/盐水混合物和(b)SDS/盐水混合物下进行了市售PVDF基膜测试,以证明针对低表面张力液体的结垢问题不仅限于PTFE基MD膜,而是MD膜的普遍问题。结果显示,对于两种情况(a)矿物油/盐水混合物和(b)SDS/盐水混合物均观察到显著的通量降低,以及脱盐率降低,这表明在短暂的MD运行时间内膜失效。

[0141] 图25.用于实验的矿物油/盐水混合物以及粒度分布和含有矿物油/盐水混合物的可透性石墨烯的测试后照片。(a)显示了实验中使用的矿物油/盐水混合物的照片,人们可以看到已经形成了稳定的油乳液。(b)显示了油尺寸分布曲线,其显示油内容物大多数为1至 $3\mu\text{m}$ 的尺寸,以及少数内容物具有78nm至180nm的尺寸。(c)是可透性石墨烯的测试后照片。经过48小时的过滤测试,在石墨烯薄膜的表面上可见大量的油内容物。

[0142] 图26.120小时的采用收集自悉尼港的海水的可透性石墨烯的长期膜性能。用收集自悉尼港的海水进行了长期(120小时,5天)膜性能测试,以证明可透性石墨烯基膜的实际应用和长期稳定性。结果显示,通过可透性石墨烯,在MD运行120小时内实现了稳定的水通量以及>99.9%的稳定脱盐率,揭示了可透性石墨烯作为防污长期稳定的膜材料的优异能

力。

[0143] 图27.可透性石墨烯薄膜的AFM形貌测量。云母基底上的石墨烯薄膜的截面轮廓从图3a中提取。AFM形貌测量表明可透性石墨烯薄膜的表面是粗糙的,这反映为石墨烯薄膜高度在0.7nm至3.7nm范围内变化。湿法转移残余物为几纳米高。可透性石墨烯薄膜的粗糙表面为水蒸气渗透创造了有利的形态。

[0144] 图28.在MD膜中混入可透性石墨烯的附加益处。显示了具有高进水温度(进水温度为90℃)的MD实验。在MD运行的4小时内记录渗透的蒸气通量和膜表面的进料温度以及渗透的蒸气温度。所有测试都使用盐溶液(70g L⁻¹的NaCl)进行。然后在MD运行时间内计算实际进水的温度差和渗透的蒸气通量。首先,(a)水蒸气通量曲线显示原始PTFE膜的润湿行为,在4小时内展示出水蒸气通量的急剧增加,该膜在高进料温度下未能保持稳定的性能。但是,当混入可透性石墨烯薄膜时,在MD运行持续过程中保持了高且稳定的水蒸气通量,这证明可透性石墨烯基膜在高温梯度下的优异的膜稳定性,这可以潜在地拓宽MD工艺的稳定运行温度窗口。(b)显示了对原始PTFE膜和可透性石墨烯基膜记录的实际温差。结果显示,与原始PTFE膜相比,可透性石墨烯在MD运行持续过程中能够保持更高的温度梯度,证明了在MD工艺中使用石墨烯薄膜的潜在的热益处。

[0145] 图29.可透性石墨烯/PTFE膜和原始PTFE膜的机械强度测量。为了研究混入可透性石墨烯后膜的机械强度的变化,对(a)原始PTFE膜和(b)混入可透性石墨烯后进行了机械强度测试。结果显示,当混入可透性石墨烯薄膜时,膜的机械强度略微改善。与大块(120μm厚)PTFE膜相比,由于可透性石墨烯薄膜的薄的性质(几nm厚),改善程度很小。

[0146] 图30.可透性石墨烯薄膜/PTFE膜和市售PTFE膜的接触角测量。上:石墨烯/PTFE膜。CA 81.3+/-0.51°。下:仅PTFE膜。CA 131.32+/-8.63°。显示可透性石墨烯薄膜比PTFE膜更具亲水性。

[0147] 图31.在SDS/盐水混合物下对测试后样品进行拉曼分析。为了定性显现SDS对原始PTFE膜和可透性石墨烯表面的不同吸附行为,对在SDS/盐水混合物下测试的测试后(72小时)样品进行了拉曼分析。(a、b)显示了(a)原始PTFE膜和(b)可透性石墨烯/PTFE膜的测试后样品的一部分。(c、d)显示了测试后(c)原始PTFE膜和(d)可透性石墨烯/PTFE膜的单个拉曼光谱。随后,为了定性验证吸附行为的差异,对测试后(e)原始PTFE膜和(f)可透性石墨烯/PTFE膜样品进行了SDS峰强度的拉曼区域映射(Raman areal mapping)。结果显示,与可透性石墨烯/PTFE膜的情况相比,观察到原始PTFE膜的SDS峰强度明显更高。这些发现表明,SDS在原始PTFE膜上的吸附明显更高,并且揭示了SDS分子与PTFE膜表面和可透性石墨烯表面之间的不同的吸附相互作用。

[0148] 图32.可透性石墨烯和原始PTFE膜的ζ电位测量。ζ电位测量显示,在变化的pH条件下由2-4mV附近的几乎平的线所示,本发明的石墨烯薄膜在变化的pH条件下表现出几乎可以忽略不计的电荷(电荷中性)。原始PTFE膜在变化的pH条件下显示负表面电荷。

[0149] 图33.将1cm²的可透性石墨烯集成到PTFE膜上的成本分析(US\$)。

[0150] 图34.用作进料溶液的轻质原油和矿物油之间关键理化性质的比较。

[0151] 图35.来自悉尼港的海水的组成分析。

[0152] 详述

[0153] 本发明涉及一种低成本、高效的纳米多孔和纳米通道石墨烯,并涉及由这些石墨

烯制备的膜,特别是适于水过滤和净化(包括水脱盐)的膜。该石墨烯薄膜在周围空气环境中以单步骤快速热方法合成,并可以使用可再生形式的生物质——大豆油作为前体。该方法不需要任何压缩气体。更重要的是,该方法中开发的石墨烯不涉及任何合成后处理以便在石墨烯薄膜中产生用于输送水的纳米孔。

[0154] 相反,本发明的膜的石墨烯层表现出微观结构特征的独特组合,这使得水蒸气能够渗透并促进其在需要疏水性膜的脱盐过程——如膜蒸馏(MD)中的有利性能。

[0155] 反渗透(RO)和MD是借此可净化水的技术——从实际意义上来讲,这些是脱盐方法。二者均涉及盐水或其它类型的盐溶液与膜接触,并从膜的滤液侧收集脱盐水(理想地为饮用水)。

[0156] RO是压力驱动的过程,其中施加的压力用于抵消盐水进料侧的高渗透压和纯滤液侧的低渗透压之间的天然流动梯度。由于施加到RO膜上的高压,它们特别容易受到污染和阻塞。实现和维持必要的高操作压力也是复杂的,并需要大量能量。使用RO膜对水进行脱盐还会导致产生例如具有非常高浓度的NaCl的渗余物溶液。这些超浓缩的盐溶液对环境非常有害,并在处置方面带来显著的难题。

[0157] 相反,MD是热驱动的过程,并产生必须进行处置的溶液,该溶液本身可能对环境有害。在这种情况下,使用热量而不是压力来抵消渗透压差。MD可以在相对低的温度下运行,该温度例如盐溶液可以通过简单的太阳能加热实现的温度类型。以不产生大量盐分极高的物质的此类方式运行MD系统也是可行的。

[0158] 在MD中,水蒸气穿过膜。因此,除了要求膜是疏水性的之外,该方法另外对膜的化学性质相对不敏感,但是孔尺寸是重要的,因为必须不允许不合意的物类通过该膜。

[0159] MD是一种快速兴起的技术,其特别有望用于海水、工业废水和获自反渗透(RO)和各种脱盐工艺的盐水的处理(脱盐和净化)。⁷在MD过程中,水净化由跨越多孔和疏水性的膜的蒸气压力梯度来驱动。这种情形是由热进料溶液和渗透物流的平行流动造成的,其中水蒸气在膜的热进料侧的界面处形成,并被输送到相对的冷渗透物侧。⁸

[0160] MD过程的关键有利特征包括:几乎与进料溶液盐度无关的水生产,和滤除大部分非挥发性成分(如溶解的盐、有机物、胶体)的潜力(该技术具有在单个过滤过程中产生干净的水的潜力)以及利用低品位废热来驱动该过程的能力。这些优点使得MD能够成为各种水处理应用中零液体排放脱盐和净化过程的有前途的绿色技术。⁹

[0161] 本发明的可透性膜由设置在常规MD膜上的可透性石墨烯层形成。该可透性石墨烯层具有由受控的边缘失配形成的纳米通道。各层之间的边缘失配允许水进入石墨烯片材之间的平面空间,所述石墨烯片材间隔大约0.34nm——意外发现地非常适于小的物类(如水)通过同时滤除较大物类(如水合离子或更大的分子)的间距。该石墨烯层经由非键合相互作用保留在MD膜上,不需要其它机制来保持粘附。该MD膜具有比石墨烯更大的孔,并因此不参与较大物类的滤除,其作用是为原子级薄的石墨烯层提供机械支撑。

[0162] 因此,石墨烯层的形态对本发明的成功至关重要。本发明利用申请人早先的申请PCT/AU2016/050738中公开的石墨烯合成的基础方法作为起点,其内容通过引用并入本文。

[0163] 已经发现,通过小心地控制沉积室中游离碳的密度,并通过以受控的预定温度曲线在真空下冷却沉积材料,可以控制所得石墨烯的形态。

[0164] 用于形成本发明的简单的纳米多孔石墨烯和本发明的纳米通道石墨烯二者的方

法直到退火过程结束为止均具有相同的通用步骤,区别出现在冷却步骤。

[0165] 已经发现,通过小心地控制沉积室中游离碳的密度,并通过以受控的预定温度曲线在真空下冷却沉积材料,可以控制所得石墨烯的形态,以制造多孔或纳米多孔形式的石墨烯,这二者均具有用作过滤器或可透性膜的优异潜力。

[0166] 在一种类型的形态中,本发明的石墨烯薄膜为1-5层厚,并具有直接跨越该1-5层石墨烯的大约5-100nm宽度的孔,即该孔分别为5-100nm宽和1-5个石墨烯层深。这在本文中被称为“纳米多孔石墨烯”。该结构例示在图1a中。

[0167] 在另一类型的形态中,该石墨烯薄膜为2层或更多层(例如2-10层)的石墨烯,且可透性由纳米通道提供。这在本文中被称为“纳米通道石墨烯”。该纳米孔在结构上比简单的孔更复杂,但是来源于沉积过程中对简单孔的修饰。在图1b中例示了纳米通道区域的横截面。

[0168] 不希望受理论束缚,据信在退火阶段过程中,石墨烯开始在金属基底上在多个成核位置处形成,并开始形成单个的离散的纳米结晶畴。这些畴的取向可以对齐或可以不对齐。这些参见图4a。随着这些纳米晶体各自在退火阶段过程中生长,其边缘向外移动,如箭头所示。最终,纳米结晶畴开始相互侵入。如果所述畴恰好是对齐的,那么单个纳米结晶畴将以称为“完美拼接”的方式接合。在发生完美拼接的情况下,两个离散的纳米结晶畴将形成单个纳米结晶畴。每个纳米结晶畴都生长成大约100nm至500nm的尺寸。

[0169] 由于在每个连续的石墨烯中形成了石墨烯的纳米结晶区,纳米通道产生了。每个后续石墨烯层都具有其自己的纳米结晶区,并且在连续薄膜的失配层的一些位置上的后续覆盖导致建立了曲折的纳米通道路径,其跨越2-10层石墨烯。

[0170] 但是,如果所述畴不对齐,或换言之‘失配’,并且晶体继续生长,那么纳米结晶畴之一将自身覆盖在另一畴上。图4b例示了失配的石墨烯畴的生长。该石墨烯片材相隔大约0.37nm。

[0171] 在本发明中,一旦停止石墨烯退火,并施加真空,石墨烯下方的系统中的夹带气体通过石墨烯薄膜被抽出。随后有孔的石墨烯的“快速冷却”导致回收了简单的多孔石墨烯。

[0172] 在本发明的另一方面,纳米多孔石墨烯,直到形成孔为止的机制必定是相同的,但是,在高温下发生的延迟阶段不会“快速冻结”该多孔石墨烯结构,而是相反,允许一些持续的生长反应。结晶畴的有限的再生长导致5nm至100nm的孔被石墨烯片材填充,并在晶界区域附近形成失配边缘。以这种方式,按照图1b,经该薄膜的所有层形成具有紧邻的失配边缘的区域。

[0173] 水分子,例如能够在石墨烯层之间的通道中通过,并且也可以在失配边缘处通过。如果在相邻层中存在失配,水分子也可以穿过该层。失配区域越接近,分子穿过石墨烯层必须采取的曲折路径越短。在本发明中,由于预先形成的孔,该纳米通道石墨烯在紧邻的所有层中具有失配。

[0174] 该纳米通道石墨烯的通道尺寸因此在0.37nm(石墨烯片材的通常的堆叠距离)和最高大约3nm之间,并且初始数据表明该纳米多孔石墨烯充当0.37-3nm的膜。

[0175] 此外,通过控制这一缓慢的冷却阶段,还可以控制石墨烯片材厚度。例如,冷却越慢,片材越厚,且石墨烯的重叠(overlap and overlapping)也越少。

[0176] 特别适用于制备可透性过滤膜的石墨烯形态是具有2层或更多层(例如2-10层)石

石墨烯的石墨烯薄膜,其中可透性由纳米通道提供。这在本文中被称为“纳米通道石墨烯”。纳米通道区域的横截面例示在图1b中。

[0177] 如上所述,形成纳米多孔和纳米通道石墨烯材料的初始步骤是相同的。现在参照纳米通道石墨烯材料描述所述步骤。本发明的方法在烘箱中在密封容器(1)中进行。一般配置例示在图2中。

[0178] 通常,容器(1)是惰性管,例如由石英、氧化铝、氧化锆或类似物制成的管。选择容器尺寸以便与涂布的基底相对兼容,也就是说,使容器中死空间的量最小化是合意的。

[0179] 该烘箱可以是适于将该容器加热至大约800℃的温度的任何类型的烘箱。发现一种类型的合适的烘箱是热CVD炉(OTF-1200X-UL,MTI Corp),其适合加热管状容器。合适的管状容器的一个实例是长度为100cm和直径为5cm的石英管。

[0180] 本发明的方法涉及将生长基底(2)和碳源(3)彼此相对紧靠地放置在容器中。可以将它们直接放置到管中,或更通常在放置到管中之前,放置在惰性坩埚(4)(如氧化铝坩埚)中。随后将该容器密封并放置在烘箱中,或者放置在烘箱中并密封。当金属是镍时,不需要气体抽空或冲洗,并且在该方法开始时密封容器中的气氛为空气。普通机械密封就会足够了。不需要密封该容器以承受显著的压力差。

[0181] 该金属基底(金属箔或金属线材)和碳源彼此相邻放置。确切的距离并非关键,只要基底和碳源二者均在加热区内。由于来自碳源的蒸气的快速热膨胀,整个加热区的蒸气浓度将相当一致。如果需要的话,可以施加一定程度的真空以帮助前体在加热区内流动。

[0182] 碳源和基底在该容器内的定位应使得当容器在烘箱中时碳源和基底二者同时在加热区(5)中。

[0183] 该基底是金属基底,最合意地为过渡金属基底,例如镍基底。发明人已经确定,使用纯度高于99.5%的镍几乎没有获得优势。99.9%或更高纯度的镍适用于本发明,但其并不产生超出99.5%或99%纯的镍的明显优势,99.5%或99%纯的镍可以以更高纯度材料成本的一小部分获得。

[0184] 该基底(2)可以相当薄。一种类型的合适的基底是多晶Ni箔(25μm,99.5%)或还有多晶Ni箔(25μm,99%)。

[0185] 不希望受理论束缚,据信,Ni充当将烃物类分解成对石墨烯合成必不可少的更小构建单元的催化剂。

[0186] 可以使用其它过渡金属,但要进行微小的改变。例如,虽然镍在环境气氛条件下是可用的基底,但是通过在该方法开始时抽空管中的任何环境空气,铜可以用作生长石墨烯的基底。该方法的其余部分另外是相同的。但是,无论哪种基底,本发明的方法避免使用现有技术方法中所要求的昂贵的压缩气体。

[0187] 存在空气似乎没有不利地影响镍基底的使用,但是,在不存在任何气体(即没有空气)的情况下,铜基底提供了更多石墨烯畴的生长。在此类情况下,需要调节碳的量以补偿氧气的缺席,氧气否则将与可用的碳发生反应。更容易发生竞争性氧化反应的基底将有利地在要求额外的抽空步骤的条件下反应。

[0188] 在冷却后,移除基底(2),并分析在其上生长的石墨烯(6),包括通过TEM显微术分析。

[0189] 该碳源可以是在环境压力下、在200-650℃之间的温度下提供挥发性碳的材料的

任何来源。例如,未加工形式的动物或植物脂肪均已被发现是可用的。

[0190] 一种特别有用的碳源是生大豆油,其是式 $C_{18}H_{36}O_6$ 的甘油三酸酯。可以使用更丰富的生物质和工业副产物,例如纤维素材料。本发明人已经确定不需要使用高度纯化的材料作为碳源。

[0191] 已经发现,为了获得本文中描述的石墨烯的纳米通道形式,需要在沉积室中产生预先确定的“略微富碳或富碳”环境。发现沉积室中每单位体积的碳摩尔量是重要的参数。为了形成纳米通道石墨烯薄膜,发现必须产生比形成申请人早先提交的PCT/AU2016/050738中的简单石墨烯薄膜所需的环境略微更富碳的沉积环境。但是,要避免所述室被碳过饱和,因为那将导致非常厚的石墨烯。

[0192] 以下计算参考大豆油和 $0.00196m^3$ 的室来解释如何计算该室内的碳量和适于制备本发明的多孔和纳米多孔石墨烯薄膜的富碳环境的范围。

[0193] 首先,必须计算在使用大豆油的生长过程中反应器中的耗氧量。油降解成碳,但大部分转化为二氧化碳,二氧化碳在本发明的条件下无法反应以产生石墨烯。

[0194] 碳过量以形成简单的石墨烯薄膜

[0195] 对 $0.00196m^3$ 的室以实验确定了形成简单的几层石墨烯薄膜所需的作为碳源的大豆油(在环境温度下为液体)的最佳量为 $0.14mL$ 。 $0.14mL$ 可以被认为对该室限定了“碳中性”环境,即既不是那么贫碳以致导致金属氧化,也没有足够富碳以允许形成多孔或纳米多孔石墨烯。

[0196] 使用大豆油的平均密度($0.917g\ mL^{-1}$)和平均化学组成(亚油酸-52%、油酸-25%、棕榈酸-12%、亚麻酸-6%、硬脂酸-5%),计算出在生长室中初始存在 $\sim 0.0081mol$ 的C和 $\sim 0.0151mol$ 的H。通过大豆油提供的氧的量为大约 $\sim 0.0001mol$,因此可以忽略不计。

[0197] 在镍的情况下采用的环境空气过程意味着需要考虑沉积室中的氧,因为这将参与大豆油的热降解。大豆油的这种分解将是复杂的过程,产生大量分子片段,这些片段通过不同的反应途径消耗 O_2 。

[0198] 可能的燃烧反应包括:

[0199] $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 1C对 $1O_2$ -- (1)

[0200] $4CH_3 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ 1C对 $1.75O_2$ -- (2)

[0201] $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$ 1C对 $2.5O_2$ -- (3)

[0202] $4C_2H_5 + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O$ 1C对 $3.25O_2$ -- (4)

[0203] $2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ 1C对 $3.5O_2$ -- (5)

[0204] $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 仅消耗 O_2 -- (6)

[0205] 使用该生长室尺寸和STP条件,计算出存在 $0.0168mol$ 的 $O_2(g)$ 。此外,还注意到在环境空气过程中涉及的温度下, CO_2 不发生进一步分解。

[0206] 如果仅通过C的反应消耗 O_2 (上面的反应(1)),那么 O_2 将略微过量,其剩余量为 $0.0087mol$ 。但是,所有其它反应途径都具有更高的 O_2 消耗率。例如,如果仅通过 C_2H_5 的反应消耗 O_2 (上面的反应(3)),那么所有 O_2 都将被消耗,而C将过量,其剩余量为 $0.0035mol$ 。所有这些反应路径都将可能继续进行,并因此 O_2 的组合消耗将在室中产生过量的C。实验中使用的碳源的量—— $0.14mL$ 的大豆油——足以恰好消耗生长室中的 O_2 ,产生过量的C,由此可以形成本发明的石墨烯。用于形成最佳石墨烯的过量可以定量为每 $0.00196m^3$ $0.0035\ mol\ C$,

或每升0.00179mol C过量,即每升0.00179mol C可用于石墨烯沉积。

[0207] 碳过量以形成可透性石墨烯薄膜

[0208] 为了形成纳米多孔和纳米通道可透性石墨烯两者,发现需要过量大豆油,为每0.00196m³大约0.15或0.19ml。超过0.14ml的该额外的0.01-0.05ml的大豆油直接归于可用于沉积的碳,因为室内的氧大部分被0.14mL大豆油的基本量所消耗。

[0209] 大豆油主要是C₁₈油,其具有大约278的加权平均MWT。0.14mL大豆油对应于大约0.008摩尔碳,因此额外的0.01mL将向沉积室中增加额外的大约0.0006摩尔碳,且额外的0.02mL将向沉积室中增加额外的0.0012摩尔碳。

[0210] 由此,使用0.15mL将导致每0.00196m³0.0041 (0.0035+0.0006) 摩尔的碳,或每升0.00209摩尔过量C。

[0211] 使用0.19mL将导致每0.00196m³0.0059 (0.0035+0.0024) 摩尔的碳,或每升0.003摩尔过量C。

[0212] 由此,应当使用的碳环境包含每升大约0.002mol C过量碳——每升室体积大约0.0018至0.003mol过量C。表1和2提供了根据所用管的长度计算前体量的指南。

[0213] 本领域技术人员将理解,不同的碳源(如不同的油组合物)将导致石墨烯生长所需的不同前体量。类似地,不同的室尺寸对石墨烯生长将需要不同的前体量,但是本文中解释的原理将使得能够计算出正确的前体量。

[0214] 形成纳米多孔石墨烯的方法

[0215] 将碳源与基底和加热源一起环境温度下密封在室中。这在图3B中在点A处显示。

[0216] 炉温随后经20-30分钟的时间段升高至大约800℃ (B)。在(ab)处显示的典型升温速率为25-35℃/min。在升温阶段(~300℃-350℃)过程中,前体汽化,并且大豆油中的长碳链开始经由热离解分解成气态碳构建单元。本领域技术人员将理解,精确的离解温度将基于碳源前体材料的化学与物理性质而不同。同时,气态碳构建单元在整个管内并朝向Ni箔生长基底扩散。随着炉中温度逐渐升高到800℃,碳前体进一步分解为更简单的碳单元,从而在金属基底表面上生成石墨烯。此外,随着温度升高,Ni中的碳溶解度提高,并且碳构建单元开始溶解到Ni主体中。从500℃开始,发生石墨化过程,其中碳原子开始以sp²构型排列它们自己。从500℃到800℃,石墨烯晶格成型。

[0217] 观察到石墨烯形成从650℃发生,尽管从大约800℃获得最佳品质的石墨烯(在低缺陷方面)。

[0218] 一旦达到所需温度,使该炉保持在该温度下,例如800℃(对于99.5%纯度的Ni箔持续10~15min)以使得能够进行生长。石墨烯晶粒在该退火过程中长大。退火时间(bc)可以通过使用较低纯度的薄膜来缩短。例如,如果使用99%纯度的Ni箔,退火时间可以缩短至大约3分钟。

[0219] 为了形成本发明的纳米多孔石墨烯,使用略微富碳的环境如上所述进行该过程,直到退火步骤C完成为止。该退火步骤在大气压下进行(即除了密封该管之外不进行压力控制)。一旦退火完成,立即从加热区(通常为烘箱)中移除该样品,并移至施加真空的冷却区,并在施加真空的情况下以每分钟大约20-30℃、更通常每分钟大约25℃的速率(或在不损坏设备的情况下尽可能快速地)急骤冷却样品。在该步骤过程中,在冷却开始之前从管中移除未消耗气体并停止石墨烯生长。由于快速冷却,片材厚度为1-5层石墨烯。孔尺寸为5-

100nm。

[0220] 形成纳米通道石墨烯的方法

[0221] 为了形成纳米通道石墨烯,使用富碳环境如上所述进行该过程,直到退火步骤完成为止。

[0222] 如之前,炉温随后经20-30分钟的时间段升高至大约800°C (B)。在(ab)处显示的典型升温速率为25-35°C/min。

[0223] 一旦达到所需温度,使该炉保持在该温度下,例如800°C (对于99.5%纯度的Ni箔持续10~15min)以使得能够进行生长。该退火过程进行一段退火时间(bc)。

[0224] 以上过程中的退火步骤在大气压下进行(即除了密封该管之外不进行压力控制)。该过程参照图3B描述。一旦在(C)处完成退火,则采用延迟步骤(cd),但是在(D)处开始急骤冷却之前。

[0225] 在通常为大约1至5分钟的该延迟步骤过程中,将热源关闭,并在(C)处施加真空,但是基底和室保留在原位。这段时间内的冷却速率为大约10°C/分钟,更有益地为大约0~10°C/分钟。

[0226] 延迟(cd)阶段的时间长度决定了纳米通道结构的确切性质。一旦延迟阶段完成(在D处),将该室从烘箱中移除并在施加真空的情况下令其以大约20-30°C/分钟、更通常大约25°C/分钟的速率(或在不损坏设备的情况下尽可能快速地)急骤冷却(de)至室温。

[0227] 较慢的冷却速率还导致较厚的石墨烯,通常为2-10层,通道尺寸为0.37-3nm。

[0228] 在图6中对一系列石墨烯总结了生长条件,包括可用于本发明的膜的不透性石墨烯、纳米多孔石墨烯和纳米通道石墨烯。

[0229] 形成含有纳米通道和纳米孔二者的石墨烯的方法

[0230] 上文详细描述了可透性石墨烯的形成机理。已经注意到,如果在生长的早期阶段中止形成纳米通道石墨烯的过程,有可能获得具有纳米孔和纳米通道二者的石墨烯薄膜。如对纳米通道石墨烯所述,允许生长过程持续地越久,纳米通道形成的程度越大,并且在石墨烯中获得孔的可能性越低。

[0231] 形成可透性石墨烯的机理

[0232] 不希望受理论束缚,据信在退火阶段过程中,石墨烯开始在金属基底上在多个成核位置处形成,并开始形成单个的离散的纳米结晶畴。这些畴的取向可以对齐或可以不对齐。这些参见图4a。随着这些纳米晶体各自在退火阶段过程中生长,其边缘向外移动,如箭头所示。最终,纳米结晶畴开始相互侵入。如果所述畴恰好是对齐的,那么单个纳米结晶畴将以称为“完美拼接”的方式接合。在发生完美拼接的情况下,两个离散的纳米结晶畴将形成单个纳米结晶畴。每个纳米结晶畴都生长成大约100nm至500nm的尺寸。

[0233] 由于在每个连续的石墨烯中形成了石墨烯的纳米结晶区,纳米通道产生了。每个后续石墨烯层都具有其自己的纳米晶体区,并且在连续薄膜的失配层的一些位置上的后续覆盖导致建立了曲折的纳米通道路径,其跨越2-10层石墨烯。

[0234] 但是,如果所述畴不对齐,或换言之“失配”,并且晶体继续生长,那么纳米结晶畴之一将自身覆盖在另一畴上。图4b例示了失配的石墨烯畴的生长。该石墨烯片材相隔大约0.37nm。

[0235] 在本发明中,一旦停止石墨烯退火,并施加真空,石墨烯下方的系统中的夹带气体

通过石墨烯薄膜被抽出。随后有孔的石墨烯的“快速冷却”导致回收了简单的多孔石墨烯。

[0236] 如上所讨论的,水分子,例如能够在石墨烯层之间的通道中通过,并且也可以在失配边缘处通过。如果在相邻层中存在失配,水分子也可以穿过该层。失配区域越接近,分子穿过石墨烯层必须采取的曲折路径越短。在本发明中,由于预先形成的孔,该纳米通道石墨烯在紧邻的所有层中具有失配。

[0237] 该纳米通道石墨烯的通道尺寸因此在0.37nm(石墨烯片材的通常的堆叠距离)和最高大约3nm之间,并且更详细地显示在下文中的保留数据表明该纳米多孔石墨烯充当0.37-3nm的膜。

[0238] 此外,通过控制这一缓慢的冷却阶段,还可以控制石墨烯片材厚度。例如,冷却越慢,片材越厚,且石墨烯的重叠也越少。

[0239] 存在空气似乎没有不利地影响镍基底的使用,但是,在不存在任何气体(即没有空气)的情况下,铜基底提供了更多石墨烯畴的生长。在此类情况下,需要调节碳的量以补偿氧气的缺席,氧气否则将与可用的碳发生反应。更容易发生竞争性氧化反应的基底将有利地在要求额外的抽空步骤的条件下反应。

[0240] 在冷却后,移除基底(2),并分析在其上生长的石墨烯(6),包括通过TEM显微术分析。

[0241] 可透性石墨烯基膜和水蒸气渗透穿过重叠晶界的机理

[0242] 可透性石墨烯膜通过上文和其它地方更详细描述的环境空气CVD工艺生长,⁶并随后湿法转移到市售聚四氟乙烯(PTFE)MD膜上。该过程描述在图8(a部分)中。不同于传统的CVD法,环境空气石墨烯合成技术不需要任何昂贵和爆炸性的纯化压缩气体。^{19,20}石墨烯生长的来源用低成本、安全和可再生的生物来源(如大豆油)代替。环境空气CVD工艺使得能够在多晶Ni基底上生长具有高密度纳米结晶晶界的连续石墨烯薄膜,所述晶界合意地作为水蒸气可透性通道。随后将该石墨烯湿法转移到常规的支撑市售PTFE MD膜上。可以使用PMMA辅助转移,并在水净化中测试该石墨烯基膜之前除去PMMA(参见表S1成本分析)。⁶图8(b部分)展示了新提出的在CVD石墨烯薄膜中的水渗透机理。先前的研究表明,水渗透通过CVD石墨烯中的孔进行,所述孔在能量密集的、不可放大的过程中在生长后生成。^{2,21,22,23}与之相反,本发明证明了少层到多层纳米结晶CVD石墨烯薄膜(其具有充当有效的水蒸气渗透通道的重叠晶界)使得能够获得鲁棒的防污脱盐膜。该膜可以同时滤除盐分以及破坏水载污染物,如表面活性剂和油。

[0243] 可透性石墨烯薄膜的结构性质和特征

[0244] 通过扫描电子显微术(SEM)和透射电子显微术(TEM)分析了石墨烯薄膜的形态和结构性质(图9和图14)。从在低倍率和高倍率下拍摄的SEM图像中明显看出,转移的石墨烯薄膜均匀涂布PTFE膜(图9a-b)。石墨烯薄膜显示与膜表面相符,如由在部分可见的下方膜上面的石墨烯薄膜中的可见皱纹所示。此外,表征了石墨烯薄膜内的畴尺寸、畴取向和厚度的分布。在低倍率TEM中识别了连续的几层石墨烯薄膜,其具有随机取向的、重叠的堆叠石墨烯层,其通常显示指示单结晶度的六边形形态(图9c)。亮场(图9d)和暗场(图9e)TEM成像表明,基础的几层石墨烯是具有错误取向的畴(在~200nm至600nm范围内)的多晶,由畴边界处的对比度的变化和在石墨烯畴中存在莫尔条纹(周期性条纹)来指示。重要的是,观察到样品的多个区域中的畴边界略有重叠——这些充当了水分子通过的潜在通道(图15a-

b)。²⁴根据TEM图像对比,这些通道有大约10nm的重叠并且沿晶界的长度延伸大约400nm-1 μ m。通道高度是石墨烯的层间距,具体而言,对于本实验中在镍上生长的乱层CVD石墨烯层而言,该值为0.34nm。²⁵这些纳米通道的高分辨率TEM和选区电子衍射(SAED)分析由于多层厚度和与所选区域的孔尺寸相比的小的通道宽度而受到限制。

[0245] 为了提供可透性石墨烯中存在纳米通道的确凿证据,合成了具有较宽纳米通道的主要为单层或双层石墨烯的样品。可以看到具有变化的通道长度 $>1\mu\text{m}$ 和变化的通道宽度 $>100\text{nm}$ 的更暗的对比纳米通道(图10a和图16、图17)。更宽的纳米通道的SAED是可能的,并证实存在重叠的畴边界,而不是石墨烯薄膜的褶皱或皱纹。特别地,图10展示了由于单层区域(图10a左侧)和乱层双层区域(图10a右侧)区域的取向错误的重叠,在 $2.5\mu\text{m}$ 的长度上形成了 $\sim 250\text{nm}$ 宽的纳米通道。较暗的对比区域证实为重叠的、取向错误的石墨烯畴边界(或纳米通道),这是由于单层到双层的过渡以及在该特征任一侧的相应旋转轴上的偏移(在单层侧为 29.5° (图10b),且在乱层双层侧为 -7.6° 和 25.1° (图10d))(参见图10a的插图,其为显示畴的相对旋转的示意图)。值得注意的是,尽管纳米通道的存在可以使用由环境空气CVD工艺生长的主要为单层或双层石墨烯薄膜来证实,但是,与少层至多层石墨烯相比,这些样品是易碎和劣质的膜。理想的可透性少层石墨烯薄膜的独特形态,即具有大量晶界的亚微米多晶晶粒的高密度,以及产生纳米通道的失配的石墨烯边界的重叠,将产生多个通道以有效输送水蒸气。

[0246] 通过拉曼光谱映射和原子力显微术(AFM)进一步检查了石墨烯薄膜的结构性质(图11)。观察到该多层石墨烯薄膜在整个表面上连续生长,具有厚度变化的区域。石墨烯薄膜的AFM形貌成像显示厚度范围为 0.7nm 至 3.7nm (~ 2 至10个石墨烯层),且平均薄膜厚度为 1.7nm (图11a-b)。湿法转移过程可能会在石墨烯表面上产生污染物(例如PMMA残余物和Fe粒子)。此外,测量石墨烯薄膜的透射率以检查平均薄膜厚度。在 550nm 处观察到85%的透射率(图18)。拉曼表征表明该石墨烯是少层多晶薄膜。进行ID/IG和I2D/IG强度比的拉曼光谱映射(其显示了石墨烯薄膜的缺陷分布和相对厚度分布)以确定薄膜中的缺陷和厚度均匀性(图11c-d和图19)。在石墨烯的拉曼光谱中存在三个不同的峰,即,特征无序峰,其来自于 $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 处的 sp^2 碳中的缺陷(D带);石墨峰,其来自于 $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 处的 sp^2 碳的面内振动E2g模式(G带);和二阶2D带,其来自于 $\sim 2670\text{cm}^{-1}$ 处的六方碳网络的三维平面间堆叠。²⁶ID/IG的强度比为0.1-0.3,而I2D/IG的强度比为0.6-1(图11c-d)。该无序含量可以归因于缺陷,通过分析G峰,其来自于晶界相互作用。I2D/IG强度比表明该薄膜由少层石墨烯组成,薄膜厚度从2至10个原子层不等。这些表征与通过TEM和其它表征确定的石墨烯薄膜的结构良好吻合。

[0247] 用于含有结垢污染物的水脱盐和来自悉尼港的海水脱盐的石墨烯基膜

[0248] 可透性石墨烯基膜(石墨烯/PTFE基MD膜)的性能使用一系列溶液混合物(其含有存在表面活性剂、矿物油的高盐分溶液)和收集自悉尼港的真实海水通过直接接触MD(DCMD)来进行。测量水蒸气通量和脱盐率以表征通过石墨烯膜对水的净化。可透性石墨烯基膜的性能相对于市售PTFE MD膜(Ningbo Changqi,厚度为 $120\mu\text{m}$,孔尺寸为 $0.4\mu\text{m}$)为基准。该测试在图20中例示的连续并流交叉流动系统中进行。

[0249] 使用NaCl进料溶液(70g/L NaCl,典型的盐水浓度),可透性石墨烯基膜和市售PTFE膜均表现出类似的脱盐率,在运行72小时后达到99.9%。与原始PTFE基MD膜相比,对可透性

石墨烯基膜观察到相对较高的水蒸气通量(图12a-b)。此外,为了探索可透性石墨烯基膜中水蒸气渗透的控制因素,将该膜在不同的水流交叉流速率下和在通过提高进水温度产生的不同温度梯度下进行测试(图21)。结果显示,随着水流的交叉流速率的提高,观察到水蒸气通量的系统性提高(图21a)。类似地,随着温度梯度提高,观察到水蒸气通量的系统性提高(图21b),揭示了水的交叉流速率和温度梯度均为控制水蒸气经由可透性石墨烯渗透的重要因素。此外,在两种情况下,在不同的交叉流和在不同的温度梯度下,可透性石墨烯基膜在MD运行的整个持续时间中表现出稳定的水蒸气通量。

[0250] 在MD分离过程中,低表面张力的液体(即含有表面活性剂如十二烷基硫酸钠(SDS)的盐溶液)在MD膜中引起有害的孔结垢和/或润湿,这导致膜性能显著劣化(参见图22)。^{27,28}因此,为了探索可透性石墨烯基膜在此类含有有害污垢的溶液混合物下的容量,在含有表面活性剂(如SDS)的盐溶液下对原始PTFE膜和可透性石墨烯基膜二者进行了测试。对处理盐水/SDS进料溶液($70\text{gL}^{-1}\text{NaCl}$ 与 1mM SDS)的原始PTFE基MD膜而言,显著结垢一目了然,并且水通量经44小时从 $40\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 下降至 $8\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ (图5c)。此外,观察到脱盐率由100%显著降低至95%。相反,可透性石墨烯基膜在类似的运行条件下,在MD运行72小时内展示出稳定且高的水蒸气通量($50\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)和稳定的脱盐率(100%)(图12d)。

[0251] 还对可透性石墨烯基膜进行了测试,其中包含高浓度的油化合物——这是另一种常见污染物,其会在广泛使用的MD膜(如市售可得的PTFE和PVDF基MD膜)中引起显著的润湿和结垢问题(图12e-f并参见图22)。当处理盐水/矿物油(用于实验的乳液混合物及其油尺寸分布参见图23a-b,和图34)进料溶液(1gL^{-1} 矿物油与 70gL^{-1} 的 NaCl 和 1mM 的 NaHCO_3)时,对原始PTFE基MD膜而言,显著结垢一目了然(图12)。这由经48小时水通量从 $50\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 迅速劣化至 $19\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 以及膜的脱盐能力从100%显著降低至89%所示。与之相反,可透性石墨烯基膜优于市售PTFE基MD膜,在类似条件下MD运行48小时,展示了明显改善的脱盐率(100%至99.9%)和水蒸气通量保持率($52\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 至 $39\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)(图12)。尽管在MD运行后在石墨烯表面上可见大量的油,但本结果表明,不同于市售PTFE基MD膜的情况,在可透性石墨烯基膜中膜表面的润湿或结垢微不足道。重复所有实验以证明本发明膜的可重现性能。在重复实验过程中,经48小时对渗透水流中的总有机碳(TOC)水平进行了监控(以检查脱油率)(参见图22e-f)。结果显示,在MD运行的48小时内实现了稳定的有机碳滤除,揭示了经由可透性石墨烯基膜的稳定的脱油率。此外,所有重复实验揭示,本发明的可透性石墨烯基膜在盐水和含有膜结垢污染物(如表面活性剂和油)的盐水下表现出可重现的、稳定的、防污性质,以及优异的脱盐率和脱油率。总体而言,使用可透性石墨烯的本发明MD展示证明了能够实现液体的无昂贵的多阶段预处理的、直接膜基水净化的潜力,所述液体含有常规膜无法输送的破坏性水载污染物的混合物。

[0252] 使用可透性石墨烯基膜对来自悉尼港的海水进行脱盐

[0253] 为了证明可透性石墨烯基膜在真实脱盐情况下的实际适用性,用未经处理的真实海水进料(总溶解固体为 34.2gL^{-1})进行了水脱盐测试(图13)。真实海水收集自悉尼港,NSW,澳大利亚(参见表S3海水的分析)。海水收集站对家庭环境和正在进行的工业活动极为重要。结果显示,市售PTFE基MD膜在处理未经处理的海水时会结垢,在72小时内水蒸气通量连续降低($40\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 至 $20\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$),且脱盐率略微降低(100%至99%)(图13)。相反,可透性石墨烯基膜在脱盐率方面表现出优异的性能(100%),同时保持72小时内的高水蒸气通量

($50\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 至 $46\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)和长期稳定性,在真实海水脱盐中,在 4cm^2 的可透性石墨烯基膜上每天处理 $0.4\sim 0.5\text{L}$ 海水。此外,为了证明可透性石墨烯基膜在真实海水进料下的长期稳定性,测试了延长的MD运行持续时间(120小时)的膜性能(参见图26)。结果显示,在MD运行的120小时内,观察到了稳定的水蒸气通量,以及99.99%的优异脱盐率,证明了可透性石墨烯基膜的优异的长期稳定性。此外,即使在用真实海水(其具有多种组分)的MD的长时间运行下,对于可透性石墨烯基膜而言,浓差极化效应也微不足道。总体而言,本结果表明,本发明的源自环境空气的CVD石墨烯薄膜是用于MD的有前途的活性材料,并展示了其中可以将疏水性CVD石墨烯薄膜应用于水净化的有前途的应用。此外,本发明的工作证实了在解决膜水净化中的关键问题方面应用新型2D纳米材料的协同效应。

[0254] 与市售PTFE基MD膜相比,本发明的膜表现出相对高的穿过石墨烯膜的水蒸气通量。这表明在该石墨烯薄膜中存在允许水蒸气以快速流动输送的众多潜在区域。不同于先前的研究(其中后处理技术会在石墨烯表面产生纳米孔),本发明人在本发明的少层石墨烯微观结构中没有观察到传统意义上的纳米孔。而是观察到具有众多石墨烯晶界的多层石墨烯薄膜,这些石墨烯晶界是由小的畴尺寸和具有失配的石墨烯晶界的相邻石墨烯晶粒的众多重叠区域造成的。

[0255] 由失配和重叠的石墨烯畴产生的这些纳米通道似乎有助于水蒸气的快速输送。³⁰使用MDS证实了水分子通过此类重叠的石墨烯畴输送的可能性,并且这进一步验证了观察到的穿过该石墨烯基膜的有效水输送。近来,已证明在水输送中使用石墨烯的另一有利优点,在于当水或水蒸气在石墨烯片材之间输送时产生最小阻力。³¹此外,多种表征(即AFM、SEM和TEM)显示本发明的多孔石墨烯薄膜在微观区域上的层数会因取向错误、重叠和亚微米尺寸晶粒而具有变化。近来的研究显示,此类结构性质促进了石墨烯薄膜的变形(即起皱)。^{30,32}此类纳米观起皱将提高本发明的多孔石墨烯薄膜的表面粗糙度,并产生理想的表面结构(即纳米观瓶颈部位)以促进水蒸气进入和快速渗透。

[0256] 通过可透性石墨烯产生的热绝缘效果和可透性石墨烯基膜的机械强度

[0257] 膜蒸馏中需要考虑的另一重要方面是热传导。常规MD膜的主要缺点是其无法在热进料和冷渗透物侧之间在整个膜上提供热绝缘。¹³经由膜连续失去热量会导致低水蒸气通量,并且在长的运行时间内会降低水蒸气通量,这是MD膜中尚未解决的问题之一。^{16,17,33}石墨烯是具有高的热导率各向异性的二维纳米材料,其中由于石墨烯晶格中的 sp^2 键合在X-Y方向上观察到高导热性,并在Z方向上观察到由弱范德华相互作用引起的不佳的导热性,这是用于MD应用的有利特征。^{16,17,34,35}为了探索在膜蒸馏膜中混入可透性石墨烯薄膜的热益处,进行了实验来测量水通量和膜进料侧的温度以及渗透的蒸气温度,以计算在高温度梯度($\Delta T=70^\circ\text{C}$)下的实际温差,从而清楚地看到小的膜区域中的热绝缘效果,并将其与原始PTFE MD膜进行比较(图28)。如期望的那样,高进水温度产生较低的液体入口压力,这导致市售PTFE MD膜的膜劣化,因为在MD过程的短暂持续时间内水蒸气通量迅速增加。而可透性石墨烯基膜即使在高的进水温度下也表现出稳定的水蒸气通量(图28a)。

[0258] 更重要的是,与原始PTFE膜相比,可透性石墨烯基膜能够保持稳定且更高的实际温度梯度(图28b),为可透性石墨烯薄膜的热绝缘效果提供了实验证据,并还展示了使用可透性石墨烯增加MD方法的稳定操作温度窗口的潜力。

[0259] 膜的另一重要特性是其机械强度。与原始PTFE膜相比,本发明的可透性膜显示在

混入可透性石墨烯后的机械强度略为改善(图29)。

[0260] 石墨烯膜的防污性质

[0261] 表面能在MD膜的防污和防润湿性质中起关键作用,理想的MD膜是高度疏水性的(即高水接触角)。尽管本发明的石墨烯基膜是适度疏水的(接触角为 81.3°),但与市售PTFE基MD膜的高疏水性表面(接触角为 131.3°)相比,它们表现出明显优异的防污和防润湿能力(图30)。由此,存在将会防止污染物分子阻塞或附着至水蒸气通道的附加因素。为了更好地理解本发明的可透性石墨烯薄膜的防污性质,进行了吸附能模拟以研究污染粒子(如SDS)与晶界处的纳米通道之间的相互作用。计算显示,一个SDS分子在晶界上的吸附能 E_{ad} 为 -2.36eV ,且 H_2O 的吸附能为 -0.12eV ,这表明石墨烯与污染物分子之间的相互作用是弱物理吸附。对化学结构与SDS类似的分子(例如矿物油)预期具有类似的吸附能。此外,由于连续进水的流动提供的动能,克服了污染物在石墨烯表面上的弱物理吸附。

[0262] 为了通过实验验证SDS与本发明的石墨烯表面之间的弱物理吸附行为,使用SDS/盐水混合物用原始PTFE膜和可透性石墨烯基膜重复实验72小时,随后在没有任何清洁过程的情况下将样品干燥,并使用拉曼光谱进行分析。已知SDS具有清晰且独特的拉曼峰,对SDS拉曼强度进行区域映射,以找出原始PTFE膜和可透性石墨烯表面上的SDS吸附的相对差异(图31)。结果显示,对可透性石墨烯表面观察到明显较低的SDS拉曼强度,通过实验揭示了与原始PTFE膜相比,石墨烯表面与SDS之间的相互作用较弱,增强了吸附能模拟。

[0263] 虽然在一些石墨烯应用(即高速电子设备等等)中存在多晶的、失配的石墨烯畴和晶界是不利的,但本发明的结果表明,此类形态对于水净化应用是有利的,并提供了促进水蒸气的快速渗透及其有效滤除污染物的关键优点。

[0264] 由此,在没有任何合成后孔设计的情况下,本发明的可透性膜在处理高盐分水(即 70g L^{-1} 的NaCl)时展示出高水通量(对 4cm^2 为 $\sim 50\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$,最多每天 $\sim 0.5\text{L}$)、优异的脱盐率(99.9%),并通过滤除常见的水载污染物而具有出色的防污性质。

[0265] 在极端pH和盐水条件下的性能

[0266] 水处理是许多不同行业,包括矿业、农业和材料加工的重要部分。来自这些来源的水以众多不同的步骤进行处理,但是在某些时候它们总是涉及反渗透步骤。该步骤对于从溶液中除去溶解的盐至关重要。在 1551kPa 的施加压力和 0.034M 的进料NaCl浓度下,典型的RO膜规格要求流量为 $44.6\text{Lm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,脱除率为99.5%。在RO步骤之前,必须对水进行处理以确保膜不会因存在有机物或其它污染物而结垢。即使一旦已去除了潜在的污垢,当存在极端pH溶液或盐度时,问题依然存在。

[0267] 作为RO的替代,膜蒸馏不需要压力梯度,而是依靠温度梯度来产生水通量。可以使用废热源来产生该温度梯度。即使滤液盐浓度变化,MD工艺仍保持通量,但是通量不如RO高,且该工艺仍被视为处于初级阶段。此外,MD还受困于结垢和pH问题。膜在极端pH下难以操作,并且相对于中性条件,该方法在这些条件下明显不那么有效。复合聚胺膜已经在1和13的pH下使用。在 1000kPa 下,在RO模式下由 0.034M NaCl进料实现的最佳通量为 $16\text{Lm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,NaCl的脱除率高达85%。

[0268] 为了改善以多种模式运行的膜的性能,已经测试了2D材料。渗透过程中石墨烯基膜已经显示能够滤除溶液中的多种盐。氧化石墨烯和石墨烯粉末已成功地混入膜中,报道的最佳性能为正向渗透模式,使用 7500kPa 的渗透压,NaCl脱除率为97%,水通量为 $0.5\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

$^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 其中进料NaCl浓度为0.1M。具有生长后孔生成的化学气相沉积生长的石墨烯也已被探索用作膜材料。亚纳米半径水合离子的滤除仍遥不可及, 对于半径大于0.9nm³的水合离子, 表现最好的膜实现了最低90%的脱除。经修饰或未经修饰的CVD生长的2D材料未显示是在MD模式下运行的有效膜。据本申请人所知, 没有石墨烯基膜显示出在恶劣条件下工作。此外, 目前不存在能够经受恶劣条件并保持性能、水通量和脱盐水平、工业可应用的时间量的膜。

[0269] 将根据本发明的方法制备的可透性纳米通道石墨烯湿法转移(如经由PMMA辅助湿法转移过程)至广泛使用的MD膜, 如聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)MD膜上。

[0270] 利用粘合剂材料(如PMMA)使得可透性石墨烯能够用于其它化学不耐受的膜基底(如PVDF膜), 其中从可透性石墨烯中去除粘合剂限制其可以使用的支撑膜的范围。

[0271] 已经令人惊讶地发现, 在PTFE支撑膜上的可透性纳米通道石墨烯是用于极端pH水的有效纯化膜, 该膜不仅会滤除溶剂化盐离子, 而且会滤除 H_3O^+ 和 OH^- 溶剂化离子, 这使我们可以获得中性的pH水作为渗透物, 而不管进水的极限pH范围如何。

[0272] 此外, 在化学耐受性较低的PVDF支撑膜上使用PMMA粘合剂/石墨烯的类似膜致使通过化学鲁棒的可透性石墨烯来保护该支撑膜。

[0273] 通过扫描电子显微术(SEM)分析了本发明的可透性纳米通道石墨烯薄膜的表面特征。通过低倍率SEM和高倍率SEM二者看到转移的可透性石墨烯薄膜均匀地涂布在支撑PTFE膜上。高倍率SEM图像揭示具有石墨烯晶界的小纳米级石墨烯畴。

[0274] 所用石墨烯薄膜具有低厚度变化、低缺陷、良好的结构品质、含多晶石墨烯畴的多层石墨烯薄膜。

[0275] 过滤测试后的可透性石墨烯薄膜样品的TEM和扫描TEM(STEM)分析为其作为有效净化膜的优异能力提供了进一步证据。用过的石墨烯膜含有非常少量的盐残余物, 这表明了防污性质。对于存在的最少的盐残余物, 这些可以是纳米粒子或不均匀的表面沉积物。在极少数情况下, 盐残余物会沿着重叠畴的长度累积, 这表明水传输的机理是通过石墨烯膜的可透性纳米通道。

[0276] 比较PTFE MD膜和可透性石墨烯/PTFE膜用于净化极端pH水的膜性能

[0277] 为了证明可透性石墨烯在净化含有溶剂化盐离子的极端pH水的水混合物的能力, 制备了一系列溶液混合物, 其包含含有0.1M的硫酸的盐溶液(35g/L)和含有0.1M氢氧化钠的盐溶液(35g/L)。通过调节硫酸和氢氧化钠溶液的量, 对酸性进水将进水的pH调节为pH 2, 且对于碱性进水将进水的pH调节为pH 13。随后通过直接接触MD进行可透性石墨烯/PTFE MD膜测试。在测试期的72小时内, 持续监控水蒸气通量、脱盐率和pH。类似地, 为了比较, 进行了原始PTFE MD膜的性能测试。

[0278] 采用酸性进料溶液(35g/L NaCl/0.1M H_2SO_4 , pH 2)的膜测试显示, 化学耐受的原始PTFE膜在72小时测试后保持其结构完整性和机械稳定性。但是, 在72小时内观察到pH逐渐降低, 在72小时结束时pH达到6.0, 并且脱盐率降低。更重要的是, 膜结垢是明显的, 因为在72小时内水蒸气通量由 $23 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 持续降低至 $17 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。在72小时测试后, PTFE膜的SEM分析显示该膜的部分孔阻塞。此外, 在测试后, 该膜的照片还显示出相对于原始PTFE膜潜在的损坏或表面性质变化的迹象。与酸性进料溶液接触的膜在72小时测试结束时显示出深黑色。但是, 当在PTFE膜上混入可透性石墨烯时, 对72小时运行而言, 保持了稳定的中性pH渗

透物,并观察到99.9%的稳定脱盐率和 $25\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 的稳定水通量。这表明本发明的膜具有防污性、优异的脱盐能力和优异的 H_3O^+ 滤除能力。当用碱性进料溶液($35\text{gL}^{-1}\text{NaCl}/0.1\text{M NaOH}$, pH 13)测试膜时,原始PTFE膜表现出pH提高,在72小时结束时pH达到7.5,并且脱盐率从99.9%降低至97%。在碱性溶液的情况下,膜性能从48小时附近开始急剧下降,这与表现出膜性能逐渐降低的酸性溶液的情况不同。更重要的是,在碱性溶液的情况下,膜结垢更为明显,这从通量曲线显而易见,其中在72小时内观察到水蒸气通量从 $23\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 持续下降至 $12\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。PTFE膜的测试后SEM分析显示出72小时后膜的明显的孔阻塞。像酸性进水实验那样,就降低的物理稳定性和膜变色而言,膜还显示出可能损坏最初的原始PTFE膜的迹象。但是,当在PTFE膜上混入可透性石墨烯薄膜时,对72小时运行而言,观察到稳定的中性pH、优异且稳定的脱盐率(99.9%)和稳定的水通量($25\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)。不同于未改性的PTFE膜,本发明的纳米通道石墨烯膜显示出优异的防污性质、脱盐能力和 OH^- 滤除能力。在144小时的测试后(72小时的酸性过滤,接着是12小时的清洁,接着是72小时的碱性溶液),纳米通道石墨烯膜显示出良好的结构完整性,在石墨烯的表面上积累了大量的盐。总体而言,在具有极端pH(pH 2和pH 13)的水混合物的情况下,即使化学耐受的PTFE的净化能力在72小时内也会明显降低,而本发明的可透性石墨烯薄膜在MD运行144小时内提供了优异的、防污的、稳定的、长期的膜性能,使得可透性石墨烯薄膜成为有前途的候选者,其可以使得能够对低和高pH的苛性化学或采矿废水进行单步骤、多阶段的自由净化。

[0279] 比较PVDF MD膜和含有PMMA粘合剂的可透性石墨烯基膜用于净化极端pH水的膜性能

[0280] 为了证明可透性石墨烯在不同支撑膜上的更广泛的适用性,使用PMMA粘合剂,因为其通常用作石墨烯湿法转移的粘合剂。在这种情况下,不必去除粘合剂,这使得能够利用其它广泛使用但耐化学性较差的PVDF MD膜作为PMMA粘合剂/纳米通道石墨烯的支撑层。在可透性石墨烯中利用粘合剂使其能够更广泛地集成到其它类型的聚合物基膜中。

[0281] 使用相同的极端pH水的混合物($35\text{gL}^{-1}\text{NaCl}/0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$, pH 2和 $35\text{gL}^{-1}\text{NaCl}/0.1\text{M NaOH}$, pH13)经72小时对对比PVDF膜和复合PVDF/PMMA/本发明的纳米通道石墨烯膜进行MD测试。在测试期的72小时内持续监控水蒸气通量、脱盐率和pH。但是,在剧烈的膜故障的情况下,在72小时前停止实验。

[0282] 采用酸性进料溶液($35\text{gL}^{-1}\text{NaCl}/0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$, pH 2)的膜测试显示,原始PVDF MD膜的性能在短暂的运行期(10小时)内显著劣化。在10小时后,膜的结构完整性丧失,其中坚硬的膜变软并且不能保持其形状。更重要的是,其作为溶剂化离子的滤除层和pH去除的作用在短时间段内失效。观察到pH迅速降低,在10小时结束时pH达到3.5,并且脱盐率降低至61%。在这种情况下,水蒸气通量在10小时内从 $23\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 迅速提高至 $140\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$,揭示了PVDF膜在其与酸性进料溶液接触时的潜在损坏或表面性质变化的迹象。但是,当在PVDF膜上混入含有PMMA粘合剂的可透性石墨烯薄膜时,获得了稳定的中性pH,并对72小时运行观察到99.9%的优异的稳定脱盐率和 $20\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 的稳定的平均水通量($20.5\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 至 $19.8\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)。这再次揭示了含有粘合剂的可透性石墨烯薄膜的防污性质、优异的脱盐能力和优异的 H_3O^+ 滤除能力。与不含PMMA粘合剂的可透性石墨烯的情况相比,观察到水蒸气通量从 $25\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 略微下降至 $20\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。类似地,用碱性进料溶液($35\text{gL}^{-1}\text{NaCl}/0.1\text{MNaOH}$, pH 13)对膜进行测试。原始PVDF MD膜在短运行时间段(20小时)内表现出明显的性能劣化。再次观察到pH迅速

提高,在20小时结束时pH达到9.6,以及脱盐率从99.9%迅速降低至53%。如同酸性进料溶液的情况,水蒸气通量在20小时内从 $23\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 迅速提高至 $72\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 。PVDF膜还显示出表面性质变化的迹象,因为其丧失其结构完整性,并观察到严重的变色。但是,当在PTFE膜上混入含有PMMA粘合剂的可透性石墨烯薄膜时,获得了稳定的中性pH,并对72小时运行观察到99.9%的优异的、稳定的脱盐率和 $21\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 的稳定的平均水通量($20.5\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 至 $21\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$),再次揭示了含有粘合剂的可透性石墨烯薄膜的防污性质、优异的脱盐能力和优异的 OH^- 滤除能力,这与原始PVDF膜的情况不同。

[0283] 为了研究下方的膜的结构完整性,将石墨烯薄膜从PVDF支撑膜上剥离。基础PVDF膜在酸性和碱性进水过滤72小时后保持其结构完整性,并且是机械稳定的。更重要的是,没有观察到基础膜的变色,其中本发明的可透性石墨烯充当了化学耐受性较低的PVDF膜的极佳保护层。总体而言,在具有极端pH(pH 2和pH 13)的水混合物的情况下,含有粘合剂的可透性石墨烯薄膜除保护化学稳定性低的基础膜之外,还充当了优异的、防污的、pH中和的、长期稳定的膜。

[0284] 通过化学稳定的可透性石墨烯薄膜保持支撑膜的性质

[0285] 为了进一步研究可透性石墨烯作为支撑膜的保护层的作用,进行了一系列接触角测量,以确定膜表面性质的变化。MD工艺要求膜表面具有高度疏水性,以使水蒸气有效通过,这是PTFE和PVDF膜广泛用于MD工艺的原因。原始PTFE膜表现出高度疏水的表面,这由膜表面上形成具有 131° 的高接触角的球形液滴显而易见。但是,在MD运行72小时后,在用酸性进料溶液测试后接触角降低至 96° ,且在用碱性进料溶液测试后接触角降低至 107° ,这通过圆顶形水滴来证实。但是,当混入可透性纳米通道石墨烯时,石墨烯的接触角在测试后保持不变,其下方的PTFE膜的表面性质也保持不变,其显示出接触角为 121° 的清晰的球形水滴。为了暴露下方的PTFE基底,必须小心地从基底上刮去石墨烯。由于粘附力强,无法完全去除石墨烯,这可能解释了与其原始表面性质的细微差别。这些实验清楚地证实了可透性石墨烯的化学稳定性以及在保持基础膜表面性质方面的作用。

[0286] 在PVDF膜的情况下已经观察到类似效果。原始PVDF膜表现出具有 141° 的高接触角的高度疏水的表面。但是,在用酸性和碱性进料溶液测试10小时和20小时后,PVDF膜的接触角急剧降低,用酸性进水测试后降至 103° ,且用碱性进料溶液测试后降至 64° 。这通过膜表面上存在圆顶形水滴而不是原始的更球形的液滴来证实。但是,当混入含有粘合剂的可透性石墨烯时,测试后接触角测量显示,用酸性进料溶液测试后为 139° ,且用碱性进料溶液测试后为 127° ,并也在膜表面上保留了球形水滴外观。这些结果增强了含有粘合剂的可透性石墨烯在保持化学耐受性较差的PVDF膜的表面性质方面的作用。如同上文的PTFE膜的情况,在使用酸性和碱性水混合物进行测试之前和之后,含有粘合剂的可透性石墨烯的表面性质也得以保持。通过在PTFE上的可透性纳米通道石墨烯样品上进行拉曼区域映射ID/IG比证明了石墨烯的化学稳定性。在测试之前和之后均观察到0.1至0.3的类似的ID/IG比值,揭示了在用酸性或碱性进料溶液测试后,本发明的可透性石墨烯薄膜的结构性质是稳定的。总体而言,这些测量结果显示了化学稳定的可透性石墨烯作为优异的膜本身的重要作用,以及其在保持化学稳定性较差的膜的膜表面性质中的作用。

[0287] 不希望受理论束缚,据信有效滤除进水流中的溶剂化离子发生在石墨烯层的晶界重叠处,其允许水通过,但不允许溶剂化离子或较大的物类通过。我们本发明的纳米通道石

墨烯薄膜的多晶性质意味着存在大量这样的晶界,这导致了可用的水分子通量。

[0288] 石墨烯样品的测试后SEM分析显示,面向酸性和碱性溶液的石墨烯表面覆盖有盐粒子。但是,面对膜侧的膜表面显示出非常干净的石墨烯表面,在其表面上没有任何盐的迹象,这通过石墨烯表面上的钠离子的EDX映射得到了强化。这表明溶剂化离子滤除一定是发生在纳米通道石墨烯薄膜的表面。为了进一步研究以下假设:纳米通道由晶界的重叠产生,纳米通道石墨烯薄膜形成了有效的水通道和脱盐层,在具有重叠晶界的区域进行了TEM分析和EDX映射。

[0289] 测试后样品的TEM分析显示出在大面积的石墨烯薄膜上有许多具有晶界重叠的区域。在存在晶界重叠的区域中,沿晶界观察到盐的严重累积,并且通过晶界重叠处钠离子的EDX映射揭示了重叠区域,这为这些边界重叠或失配充当溶剂化离子滤除位点以及水通过区域的假设提供了有力的实验证据。在酸性和碱性环境中长时间的运行MD工艺后,还观察到可透性纳米通道石墨烯表面上的其它金属盐的痕迹,据信这是由于加热进料溶液所用的金属合金加热元件的缓慢溶解引起的。

[0290] 通过可透性石墨烯进行的稳定的、防污的pH去除

[0291] 本发明人还已发现使用具有纳米通道的多层石墨烯作为有效的防污膜的其它许多重要的有利特征,所述多层石墨烯在苛刻的酸性和碱性条件下是稳定的,并可以滤除溶剂化盐离子以及 H_3O^+ 和 OH^- 离子。尽管存在一些可以承受此类严苛pH条件的过滤膜,但那些膜在长时间的暴露后仍会遭受损害,可表现出不佳的脱盐率,并且无法在渗透物流中获得中性pH水。

[0292] 本申请人的实验显示,即使是化学耐受的PTFE MD膜也无法中和极端酸性或碱性溶液的进料溶液的pH,其中长时间的运行会导致最终膜性能劣化。为了进一步研究本发明的石墨烯薄膜中和渗透物流处的pH的能力,通过实验进行了X射线衍射光谱(XRD)测量,并使用分子动力学模拟研究了酸性和碱性进料溶液中的溶剂化物类与本发明的纳米通道石墨烯薄膜之间的相互作用。进行了PTFE膜上的可透性纳米通道石墨烯的XRD测量,以确定过滤前和过滤后石墨烯薄膜的D间距。本发明的可透性纳米通道石墨烯薄膜的D间距的变化可忽略不计,这解释了水渗透通道的优异的膜稳定性。

[0293] 分子动力学模拟(MDS)证实了本发明提出的通过石墨烯的重叠晶粒的水传输机理、可透性纳米通道石墨烯基膜在酸性和碱性环境中的防污性能和水合离子物类的滤除。

实施例

[0294] 比较实施例1-非多孔石墨烯薄膜

[0295] 该实施例如申请人的共同未决的PCT/AU2016/050738中所述,并列出了制备简单的高品质石墨烯薄膜的“基础”工艺。

[0296] 石墨烯的生长在热CVD炉(OTF-1200X-UL,MTI Corp)中进行。使用石英管。多晶Ni箔($25\mu\text{m}$,99.5%或99%,AlfaAesar)用作生长基底。

[0297] 将两个氧化铝坩埚装载到石英管中。一个坩埚含有碳源,其为0.15-0.25mL大豆油。另一个坩埚容纳正方形(10cm^2)的Ni箔生长基底。将这两个坩埚紧靠放置在石英管中。定位该管,以使两个坩埚均在炉的加热区内。随后将石英管的开口端密封。

[0298] 将炉温升至 800°C ($30^\circ\text{C}/\text{min}$),接着对99.5%纯度的Ni箔在该温度下保持15分钟,

并对99%纯度的Ni箔在800℃下保持3分钟,以形成石墨烯晶格。晶格形成后,立即将生长基底从加热区移至冷却区,以使得能够以受控的速率(50-100℃/min)冷却,以允许石墨烯晶格从金属基底中偏析,形成沉积的石墨烯。

[0299] 保持管中的压力在环境压力下。在整个生长过程中,不向石英管中引入附加的气体。

[0300] 一旦冷却至环境温度,将该基底从管中取出,并如下文所述使用常规技术分析原样生长的石墨烯薄膜。可见光谱透射率为94.3%。此外,拉曼光谱指示形成了具有相对低比例的缺陷并且非常薄(三层或更少层薄膜)的石墨烯。这些特性表明获自该方法的该石墨烯是高品质的。

[0301] 使用聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)辅助的石墨烯转移。将46mg/mL的PMMA(M_w 996,000)旋涂在Ni箔上的原样生长的石墨烯上(3000rpm下1分钟)。随后将该样品在露天下干燥12小时。随后,在30分钟内将下方的Ni箔溶解在1M $FeCl_3$ 中。PMMA/石墨烯薄膜随后浮到表面上。用去离子水将其洗涤数次。接着,将PMMA/石墨烯从去离子水浴中取出并转移到玻璃基底上。随后用丙酮溶解PMMA,并用去离子水反复洗涤样品。然后将玻璃上的分离的石墨烯用于后续的显微术和电学表征。这种转移方法适用于根据本发明制得的所有可透性石墨烯薄膜。

[0302] 比较实施例2-厚度受控的无孔石墨烯

[0303] 如实施例1所述进行石墨烯生长,其中修改石墨烯的量和冷却速率。使用石英管。多晶Ni箔(25 μ m,99.5%或99%)用作生长基底。

[0304] 将两个氧化铝坩埚装载到石英管中。一个坩埚含有碳源,另一个坩埚容纳Ni箔生长基底。将这两个坩埚紧靠放置在石英管中。定位该管,以使两个坩埚均在炉的加热区内。随后将石英管的开口端密封。

[0305] 将炉温升至800℃(30℃/min),随后在99.5%纯度的Ni箔上在该温度下保持15分钟,并对99%纯度的Ni箔在800℃下保持3分钟,以允许石墨烯晶格形成。

[0306] 在生长步骤后,立即将生长基底从加热区移至冷却区,并以受控的速率冷却。

[0307] 保持管中的压力在环境压力下。在整个生长过程中,不向石英管中引入附加的气体。一旦冷却至环境温度,则将基底从管中取出并进行分析。

[0308] 发明实施例3-纳米多孔石墨烯

[0309] 在石墨烯薄膜中具有纳米尺寸孔的石墨烯薄膜的单步骤环境空气生长

[0310] 多孔石墨烯薄膜的生长在具有石英管的热CVD炉(OTF-1200X-UL,MTI Corp)中进行。多晶Ni箔(25 μ m,99.5%或99%,Alfa Aesar)用作生长基底。将两个氧化铝坩埚装载到石英管中,其中一个坩埚容纳前体(0.15~0.16mL大豆油),且另一个容纳Ni箔生长基底。将这两个坩埚放置在该炉的加热区中,并将石英管的开口密封。接着,将炉温升至800℃(30℃/min),随后在800℃下退火3分钟。在退火阶段过程中,保持管中的压力在大气压下。在退火步骤后,立即从加热区中取出该生长基底以使得能够进行快速冷却(25℃/min),从加热区中取出样品后立即从该室中除去石英管内部的所有空气,并使样品在真空下在冷却区中冷却。在整个生长过程中,没有向石英管中引入压缩气体。

[0311] 可透性石墨烯合成:多晶纳米通道石墨烯的无压缩气体的、环境空气CVD

[0312] 纳米可透性石墨烯薄膜的生长在具有石英管的热CVD炉(OTF-1200X-UL,MTI

Corp) 中进行。多晶Ni箔(25 μ m, 99%, Alfa Aesar) 用作生长基底。实验图示显示在图2中。将两个氧化铝坩埚装载到石英管中, 其中一个坩埚容纳前体(0.17mL大豆油), 且另一个容纳Ni箔生长基底。将这两个坩埚放置在该炉的加热区中, 并将石英管的开口密封。石墨烯的生长随着逐渐加热和快速骤冷的温度曲线来进行。首先, 将炉温升至800 $^{\circ}$ C (30 $^{\circ}$ C/min), 随后在800 $^{\circ}$ C下退火3分钟。在退火阶段过程中, 保持管中的压力在大气压下。在整个加热阶段中(200至800 $^{\circ}$ C), 通过使这种累积的气体经由该管的排气排出, 在石英管中保持大气压。通过使前体蒸发产生的气体能够循环, 在该管中产生受控的气体环境。在加热阶段后, 石英管内的压力稳定在大气压下。在整个生长过程中, 没有向石英管中引入附加的气体。此类生长过程导致形成多晶的、少层至多层的具有大量晶界的石墨烯片材。

[0313] 在退火步骤后, 将石英管内的所有空气从该室中移除, 并在真空下冷却样品一端延迟时间。在该延迟时间后, 将样品自加热区快速冷却, 以便偏析均匀和连续的石墨烯薄膜。由于前体材料的蒸发和热膨胀, 在管内观察到小的压力累积。但是, 将冷却速率控制在较慢的冷却速率(23-20 $^{\circ}$ C/min)。通过在从加热区中取出样品的过程中引入延迟来产生较慢的冷却速率。样品移动到冷却区中的延迟产生了纳米结晶畴, 多层石墨烯(2至10层), 在石墨烯片材之间具有失配石墨烯重叠。此类失配重叠在石墨烯中产生了纳米可透性。在整个生长过程中, 没有向石英管中引入压缩气体。

[0314] TEM显微照片显示了具有许多晶界的多层石墨烯(纳米结晶石墨烯)(所述晶界以TEM图像中的细黑线表示), 其中在石墨烯薄膜中的许多失配重叠区域(TEM图像中更深的线)代表在石墨烯层之间存在可透性通道。

[0315] 为了进行进一步TEM分析以证实经由环境空气CVD工艺、经由石墨烯畴边界的重叠的形成而存在纳米通道, 通过使用0.155ml的较低前体量同时保持其它方案相同来合成更薄的石墨烯薄膜(主要是单层至双层)。

[0316] 石墨烯的转移

[0317] 采用聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)辅助的石墨烯转移。简而言之, 将46mg/mL的PMMA(Mw 996,000Sigma Aldrich)旋涂到在Ni箔上的原样生长的石墨烯上(3000rpm下1分钟)。随后将该样品在露天下干燥12小时, 或在块加热器(blockheater)上在80 $^{\circ}$ C下干燥10分钟。随后, 按需在30-120分钟内将下方的Ni箔溶解在1M FeCl₃中。PMMA/石墨烯薄膜随后浮到表面上。用去离子(DI)水将其洗涤数次。接着, 将PMMA/石墨烯从DI水浴中取出并转移到膜基底上。随后用丙酮溶解PMMA, 并用DI水冲洗样品。

[0318] 为了制备PMMA粘合剂/可透性石墨烯/PVDF膜, 将PMMA/可透性石墨烯样品从DI水浴中取出并转移到PVDF膜基底上, 并用DI水洗涤数次, 并在使用前干燥。类似地, 为了制备在PTFE膜上的可透性石墨烯, 在取出PMMA/可透性石墨烯后, 将其转移到PTFE膜上, 随后用丙酮溶解PMMA。在使用前将样品在露天下干燥。用DI水冲洗样品。市售PTFE膜(Ningbo changqi PTFE膜)用于制备可透性石墨烯/PTFE膜。为了合成PMMA粘合剂/可透性石墨烯/PVDF膜, 使用静电纺丝法制造PVDF膜。

[0319] 显微术和微观分析

[0320] 使用在514nm处用Ar激光激发并具有大约1 μ m²的探测光斑尺寸的Renishaw inVia光谱仪实施拉曼光谱法。采用Budget Sensors TAP150A1-G悬臂(fR=123kHz, Q=1745和k=2.1Nm⁻¹, 自由空气振幅=100nm, 反馈设定=70%)用以间断接触(“轻敲”)模式运行的

Asylum Research MFP-3D AFM获得原子力显微术(AFM)图像。使用由Image Metrology A/S生产的Scanning Probe Image Processor(SPIPTM)软件进行图像分析。使用在200kV下操作的JEOL2200FS TEM显微镜进行能量过滤透射电子显微术(TEM)。用Olympus BX51光学显微镜获得光学图像。使用Varian Cary 5000UV-Vis分光光度计获得透射率测量值。使用2cm²的石墨烯面积,并在300-400nm至800nm的波长范围内记录光谱。

[0321] 膜蒸馏设置

[0322] 使用闭环实验室规模膜测试设备进行直接接触膜蒸馏(DCMD)(图20)。膜池由丙烯酸塑料制成以最小化至周围环境的热损失。流道刻在组成进料半池和渗透物半池的两个丙烯酸块中。每个通道为0.3cm深、2cm宽和2cm长;并且总活性膜面积为4cm²。进料和馏出物溶液的温度由两个加热器/冷却器(Polyscience, IL, USA)控制,并由插在膜池入口和出口处的温度传感器连续记录。进料流和馏出物流均通过两个齿轮泵同时循环。同时向进料和馏出物二者施加30Lh⁻¹的相同的交叉流速率(对应于9cm s⁻¹的交叉流速度)以便最小化跨越MD膜的压差。通过具有数据记录仪的电子天平(Mettler Toledo, OH, USA)记录馏出物罐的重量变化。DCMD测试单元中使用的所有管道都覆盖有绝缘泡沫以最小化热损失。

[0323] 用于盐水膜蒸馏的实验方案

[0324] MD结垢实验分别使用以下四种类型的盐水和盐水与污染物的混合物来进行:70g L⁻¹NaCl溶液、70g L⁻¹NaCl溶液与1mM十二烷基硫酸钠(SDS)、70g L⁻¹NaCl溶液与1g L⁻¹矿物油和1mMNaHCO₃(油乳液通过使用模块化均质器在20,000rpm的速度下剧烈混合30分钟制备)和真实的海水。在表S2的补充信息中列出了矿物油和轻质原油之间的比较。

[0325] 分别使用四升和一升的进料体积和馏出物体积。在所有实验中,入口进料溶液温度为60℃;而馏出物入口流的温度为20℃。对每个实验使用新的膜样品。通过数字天平连续记录水蒸气通量。每5分钟通过电导仪(HQ14d, Hach, CO)测量馏出物的电导率。所有进料溶液通过DCMD处理72小时,除了矿物油测试的情况(其进行48小时)和用真实海水进料证明长期稳定性的情况(其进行120小时)。使用TOC/TN分析仪(TOC-VCSH, Shimadzu, Kyoto)分析总有机碳(TOC)。膜表面电荷通过SurPASS电动分析仪(Anton Paar CmbH, Graz, Austria)测量。使用Fairbrother-Maastin方法从测得的流动电位计算膜表面的ζ电位。所有的流动电位测量都在背景电解质溶液(即10mM KCl)中进行。在使用盐酸(0.5M)或氢氧化钾(0.5M)进行pH滴定之前,背景溶液还用于完全冲洗池。膜的表面能是通过使用具有公知的表面张力的三种不同液体(两种极性和一种非极性)测量接触角,采用利弗席兹范德华(非极性)方法和路易斯酸-碱(极性)方法来计算的。³⁶市售PVDF MD膜(Durapore, 孔尺寸为0.45μm, 厚度为280μm)实验以与PTFE膜情况相同的实验方案进行。

[0326] 用于酸性水和碱性水的膜蒸馏的实验方案

[0327] 使用添加盐水混合物的2种类型的具有高pH(pH 13)和低pH(pH 2)的水进行实验。通过向35g L⁻¹NaCl溶液中添加1M硫酸以达到pH 2来制备酸性溶液(pH 2)。类似地,通过向35g L⁻¹NaCl溶液中添加1MNaOH溶液来制备碱性溶液(pH 13)。

[0328] 分别使用四升和一升的进料体积和馏出物体积。在所有实验中,入口进料溶液温度为40℃;而馏出物入口流的温度为20℃。通过数字天平连续记录水蒸气通量。每5分钟通过电导仪(HQ14d, Hach, CO)测量馏出物的电导率。所有进料溶液通过DCMD处理72小时,除了原始PVDF膜(其中电导率和通量显著提高)。对所有实验使用新鲜的样品,除了可透性石墨

烯/PTFE膜测试,其中首先发生在酸性水混合物下的72小时测试。测试后,将样品用DI水清洗数次,之后在碱性水混合物下测试72小时。

[0329] 结论

[0330] 由此,可以看出,本发明提供了具有多个孔和通道的高品质纳米多孔或纳米通道石墨烯,其能够充当膜或过滤器,以及具有诸如能够使用可再生的低品质生物质、大气压下的空气和较低的温度且无需后处理过程来形成孔的优点。

[0331] 本发明允许经由热化学气相沉积在周围空气环境中进行高品质石墨烯薄膜的合成。没有真空室意味着本发明的方法可以高度放大。根据本发明的环境空气合成有利于流线型集成到大规模石墨烯生产设施中,如工业生产所需的卷对卷或批量处理。

[0332] 本发明允许在没有任何纯化的压缩原料气(例如甲烷、氢气、氩气、氮气等等)的情况下进行热基合成,所述原料气是昂贵和/或高度爆炸性的。本发明的合成技术不需要任何纯化的原料气,而是可以利用便宜得多的碳源材料(如可再生生物质)作为合成石墨烯薄膜的前体。尤其是,这使得本发明的方法能够在技术上是可持续的,并且还比目前可用的方法明显更便宜和更安全。

[0333] 本发明方法由此是安全的、环境友好的和资源有效的石墨烯合成技术。

[0334] 参考文献

[0335] 1.Bunch JS等人,Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets.Nano Letters 8,2458-2462(2008)。

[0336] 2.Surwade SP等人,Water desalination using nanoporous single-layer graphene.Nature Nanotechnology 10,459-464(2015)。

[0337] 3.Garaj S,Hubbard W,Reina A,Kong J,Branton D,Golovchenko JA.Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane.Nature 467,190-193(2010)。

[0338] 4.Abraham J等人,Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes.Nature Nanotechnology 12,546-550(2017)。

[0339] 5.Sun P,Wang K,Zhu H.Recent Developments in Graphene-Based Membranes: Structure,Mass-Transport Mechanism and Potential Applications.Advanced Materials 28,2287-2310(2016)。

[0340] 6.Seo DH等人,Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor.Nature Communications 8,14217(2017)。

[0341] 7.Drioli E,Ali A,Macedonio F.Membrane distillation:Recent developments and perspectives.Desalination 356,56-84(2015)。

[0342] 8.Curcio E,Drioli E.Membrane Distillation and Related Operations—A Review.Separation&Purification Reviews 34,35-86(2005)。

[0343] 9.Tijing LD,Woo YC,Choi J-S,Lee S,Kim S-H,Shon HK.Fouling and its control in membrane distillation—A review.Journal of Membrane Science 475,215-244(2015)。

[0344] 10.Dudchenko AV,Chen C,Cardenas A,RolfJ,Jassby D.Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and

desalinationprocesses.NatNano 12,557-563(2017) .

[0345] 11.Lee J,Boo C,Ryu WH,Taylor AD,Elimelech M.Development of Omniphobic Desalination Membranes Using a Charged Electrospun Nanofiber Scaffold.ACS Appl Mater Interfaces 8,11154-11161(2016) .

[0346] 12.Lu X,Peng Y,Ge L,Lin R,Zhu Z,Liu S.Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation.Journal of Membrane Science 505,61-69(2016) .

[0347] 13.Camacho L等人,Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications.Water 5,94(2013) .

[0348] 14.Lin S,Nejati S,Boo C,Hu Y,Osuji CO,Elimelech M.Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation.EnvironmentalScience&TechnologyLetters 1, 443-447(2014) .

[0349] 15.Boo C,Lee J,Elimelech M.Omniphobic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Desalination of Shale Gas Produced Water by Membrane Distillation.Environmental Science&Technology 50,12275-12282(2016) .

[0350] 16.Pop E,Varshney V,Roy AK.Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications.MRSBulletin 37,1273-1281(2012) .

[0351] 17.Jung H等人,High Through-Plane Thermal Conduction of Graphene Nanoflake Filled Polymer Composites Melt-Processed in an L-Shape Kinked Tube.ACS Applied Materials&Interfaces 7,15256-15262(2015) .

[0352] 18.Woo YC等人,Graphene/PVDF flat-sheet membrane for the treatment of RO brine from coal seam gas produced water by air gap membrane distillation.Journal of Membrane Science 513,74-84(2016) .

[0353] 19.Ruan G,Sun Z,Peng Z,Tour JM.Growth of Graphene from Food,Insects, and Waste.ACS Nano 5,7601-7607(2011) .

[0354] 20.Sun Z,Yan Z,Yao J,Beitler E,Zhu Y,Tour JM.Growth of graphene from solid carbon sources.Nature 468,549-552(2010) .

[0355] 21.O' Hern SC等人,Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes.Nano Letters 14,1234-1241(2014) .

[0356] 22.Rollings RC,Kuan AT,Golovchenko JA.Ion selectivity of graphene nanopores.Nature Communications 7,11408(2016) .

[0357] 23.Jain T等人,Heterogeneous sub-continuum ionic transport in statistically isolated graphene nanopores.NatureNanotechnology 10,1053-1057 (2015) .

[0358] 24.Dong J,Wang H,Peng H,Liu Z,Zhang K,Ding F.Formation mechanism of overlapping grain boundaries in graphene chemical vapor deposition growth.ChemicalScience 8,2209-2214(2017) .

[0359] 25.Garlow JA,Barrett LK,Wu L,Kisslinger K,Zhu Y,Pulecio JF.Large-Area

Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition. *Scientific Reports* 6,19804(2016) .

[0360] 26. Niyogi S 等人, Spectroscopy of covalently functionalized graphene. *Nano Letters* 10,4061(2011) . 27. Lin S, Nejati S, Boo C, Hu Y, Osuji CO, Elimelech M. Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation. *Environ Sci Technol Lett* 1,443-447(2014) .

[0361] 28. Oschmann N, Nghiem LD, Schäfer AI. Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membranes in greywater recycling. *Desalination* 179,215-223 (2005) .

[0362] 29. Liu Y, Yakobson BI. Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology. *Nano Letters* 10,2178-2183(2010) .

[0363] 30. Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science* 335,442-444(2012) .

[0364] 31. Kim K, Lee Z, Regan W, Kisielowski C, Crommie MF, Zettl A. Grain Boundary Mapping in Polycrystalline Graphene. *ACS Nano* 5,2142-2146(2011) .

[0365] 32. Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* 287,2-18(2012) .

[0366] 33. Harb M 等人, The c-axis thermal conductivity of graphite film of nanometer thickness measured by time resolved X-ray diffraction. *Applied Physics Letters* 101,233108(2012) .

[0367] 34. Fugallo G, Cepellotti A, Paulatto L, Lazzeri M, Marzari N, Mauri F. Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths. *Nano Letters* 14,6109-6114(2014) .

[0368] 35. Maphutha S, Moothi K, Meyyappan M, Iyuke SE. A carbon nanotube-infused polysulfone membrane with polyvinyl alcohol layer for treating oil-containing waste water. *Scientific Reports* 3,1509(2013) .

[0369] 36. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 77,3865-3868(1996) .

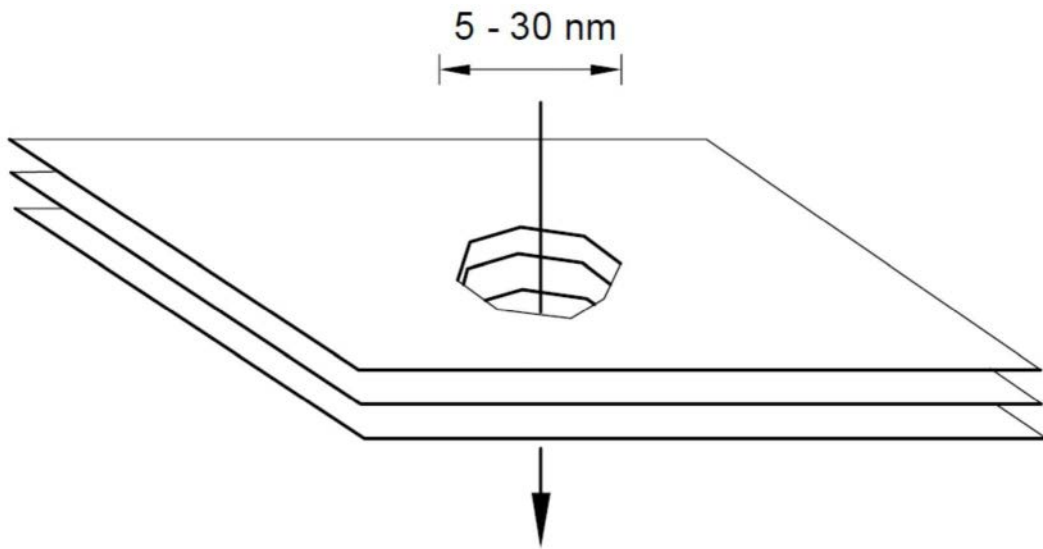


图1A

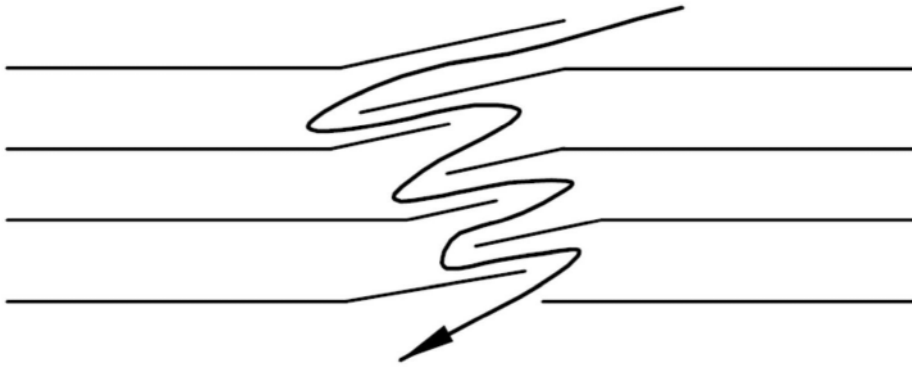


图1B

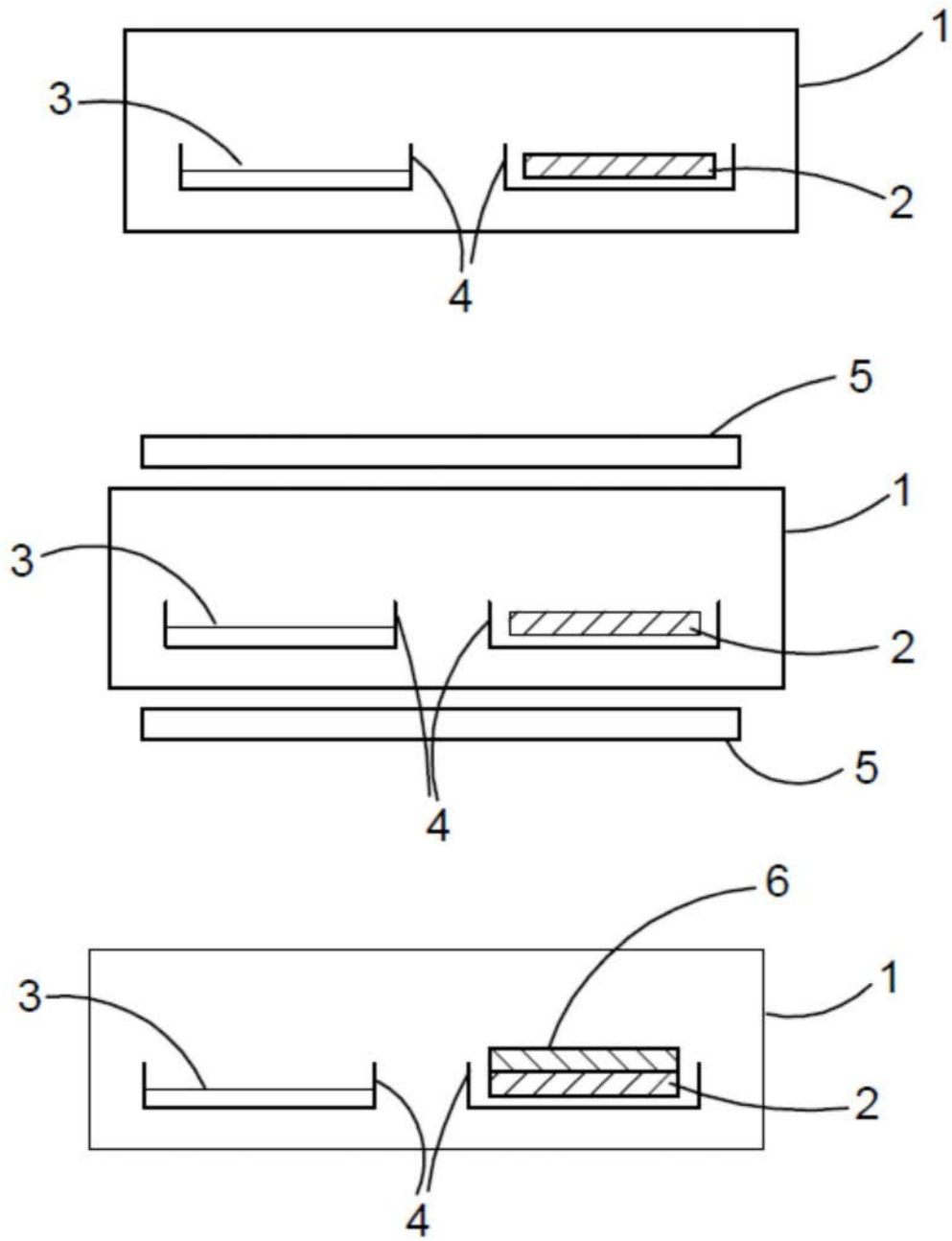


图2

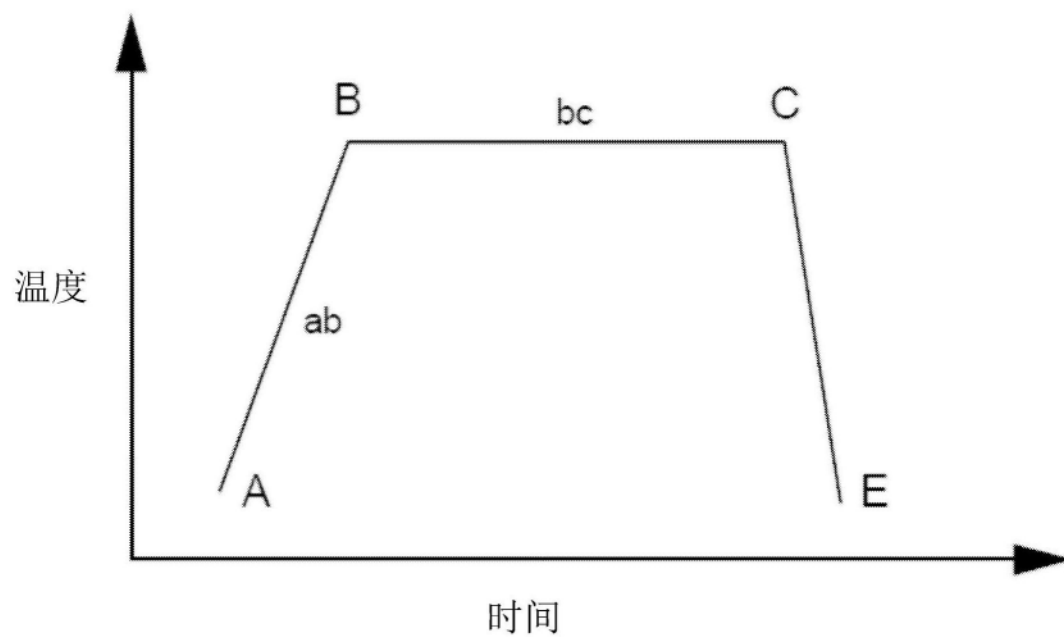


图3A

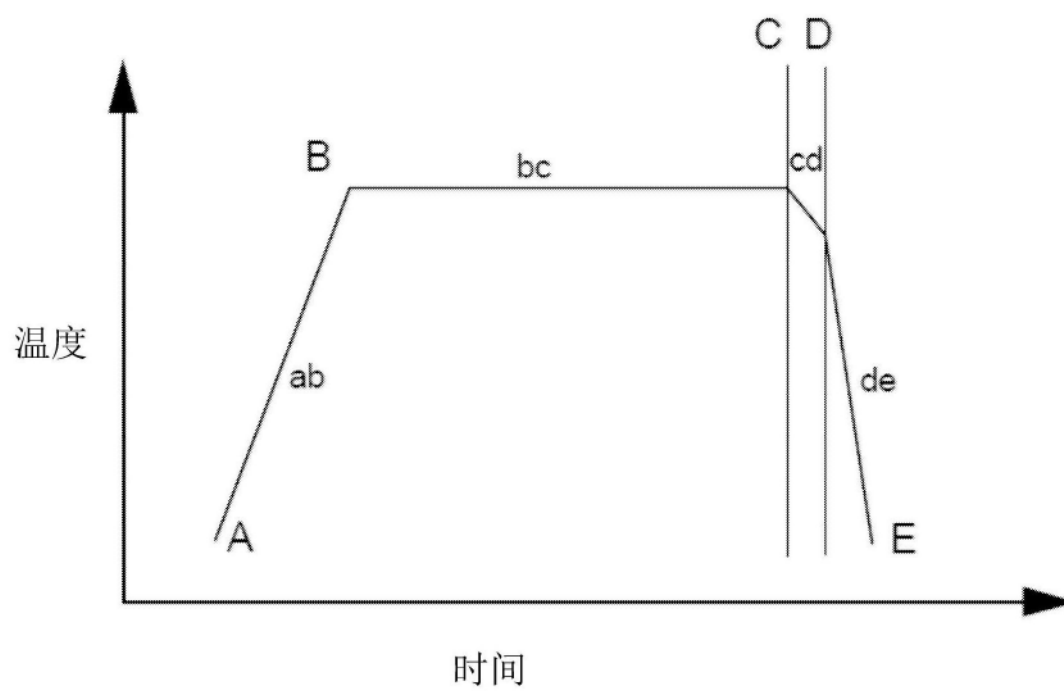


图3B

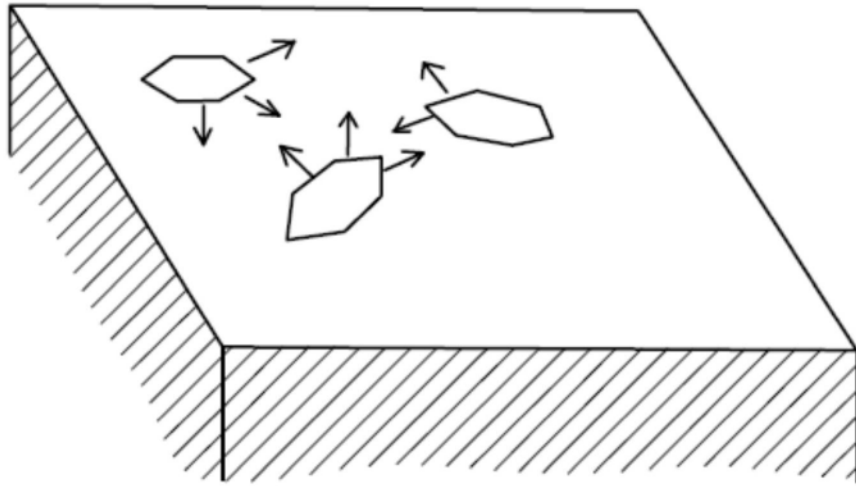


图4A

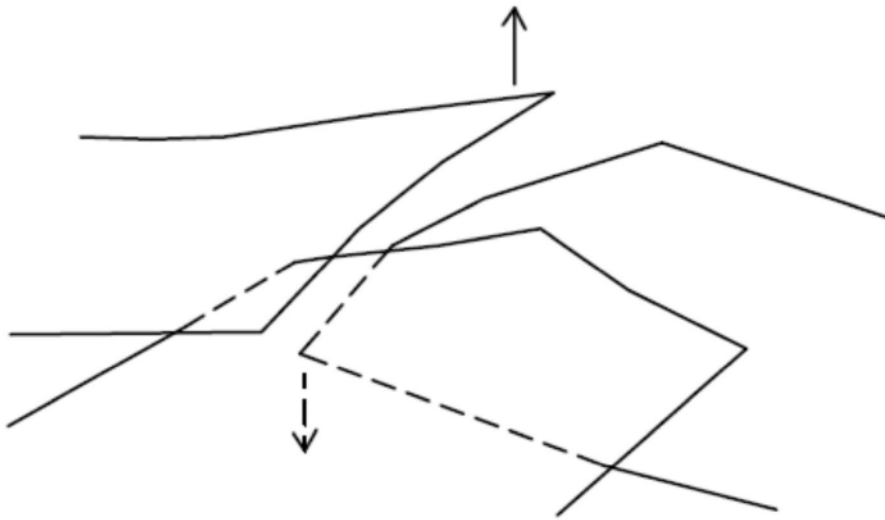


图4B

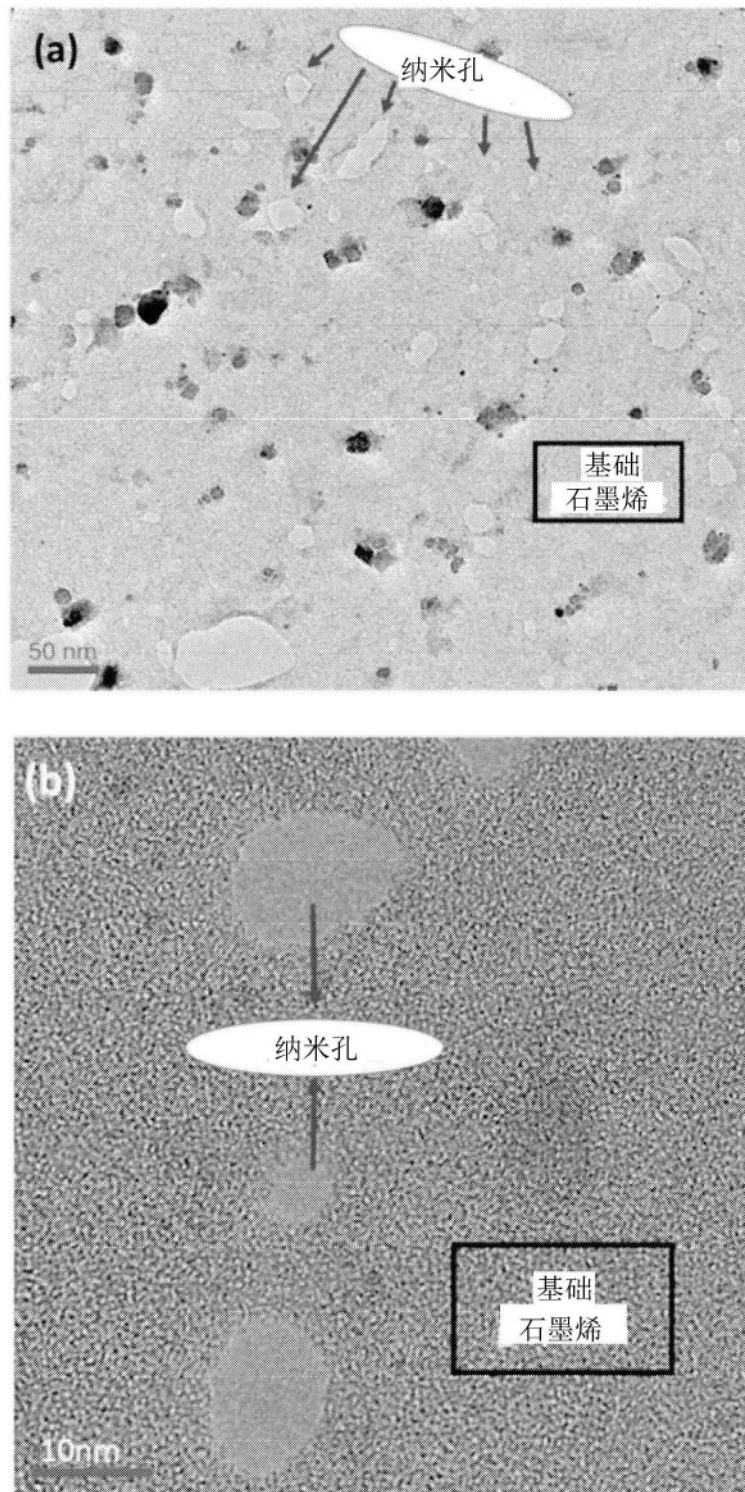
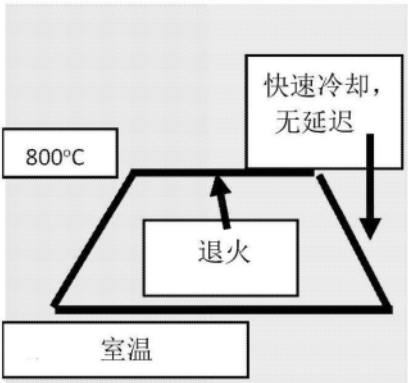
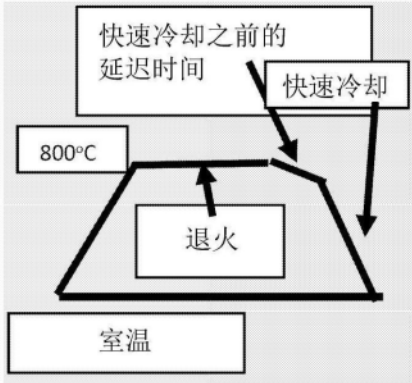


图5

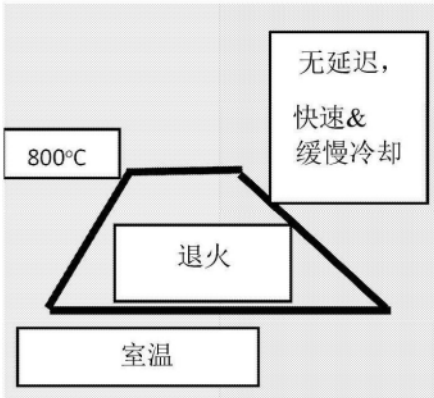
度量	具有孔(5nm-100nm)的石墨烯薄膜	具有通道(<3nm)的石墨烯薄膜	不具有孔的石墨烯薄膜
前体量	略微富碳 (对 2 英寸直径*100 cm 长的管为 0.15-0.16 ml)	富碳 (对 2 英寸直径*100 cm 长的管为 0.17-0.19 ml)	(对 2 英寸直径*100 cm 长的管为 0.15-0.25 ml)
退火温度	800℃	800℃	800℃
退火环境	空气	空气	空气
退火时间	0 至 3 分钟	3 分钟	3-15 分钟
快速冷却之前所用的延迟时间	0 分钟	1 至 5 分钟	0 分钟
冷却环境	真空	真空	空气
加热曲线	(A)	(B)	©



(A)



(B)



(C)

图6

管直径(管长度恒定为 1m)	石墨烯生长的最小前体量
2 英寸	0.15 ml
3 英寸	0.35 ml
4 英寸	0.62 ml
5 英寸	0.96 ml

图7

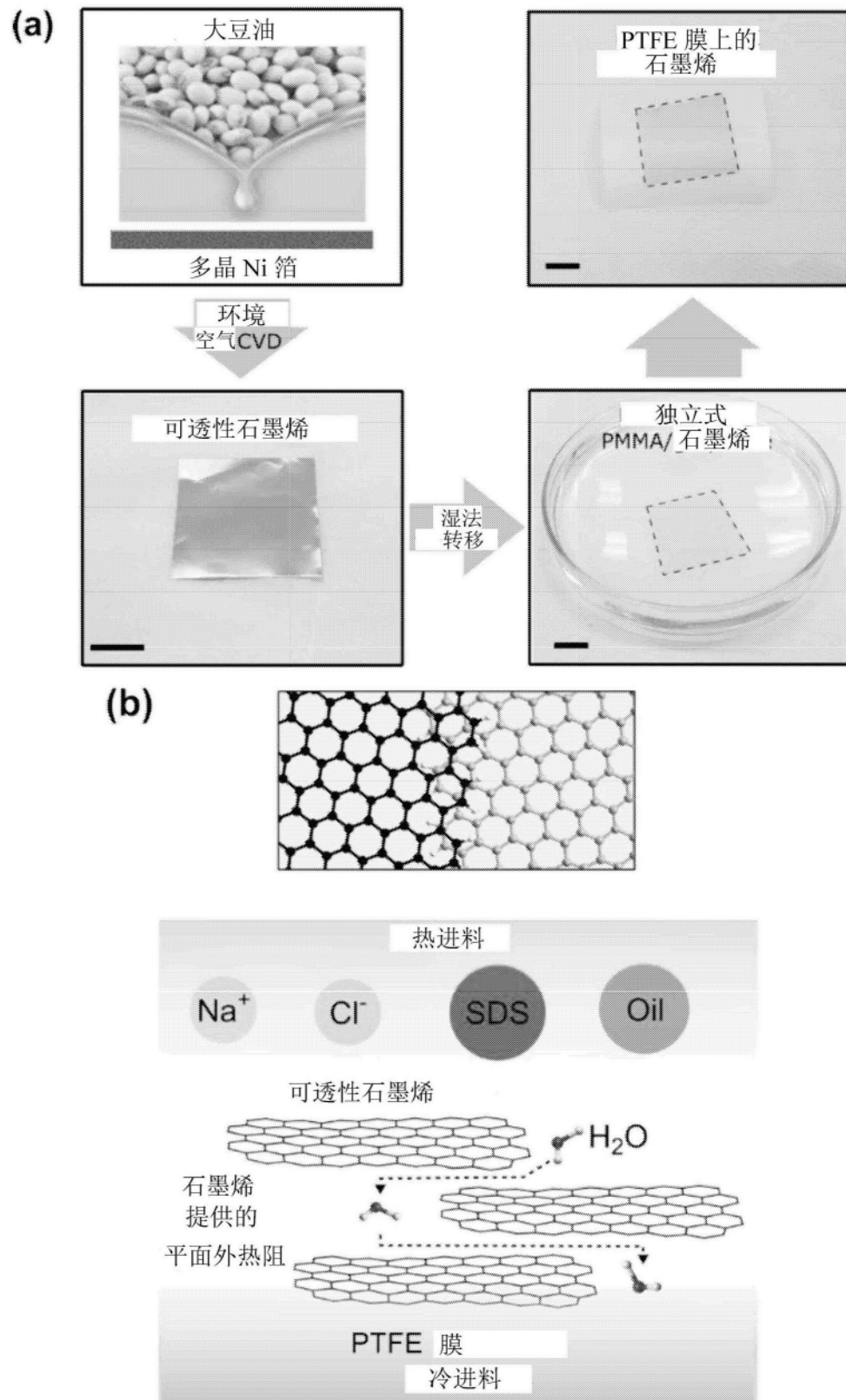
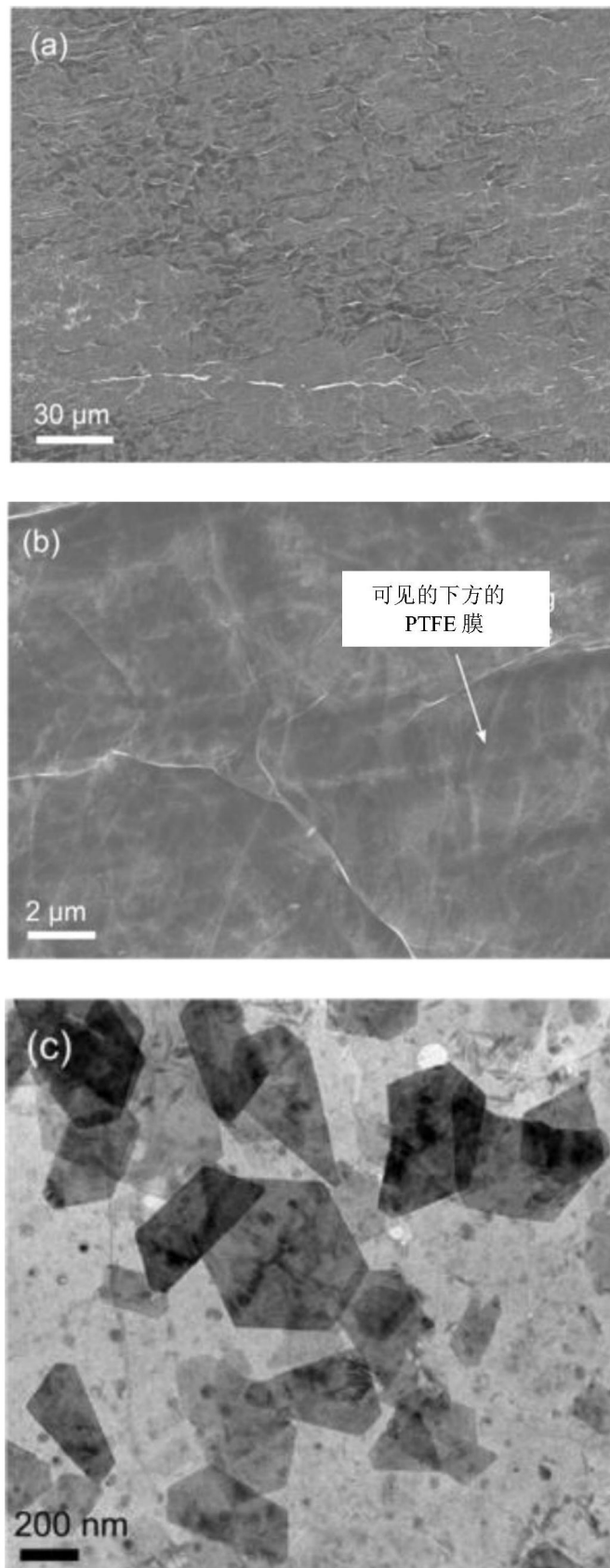


图8



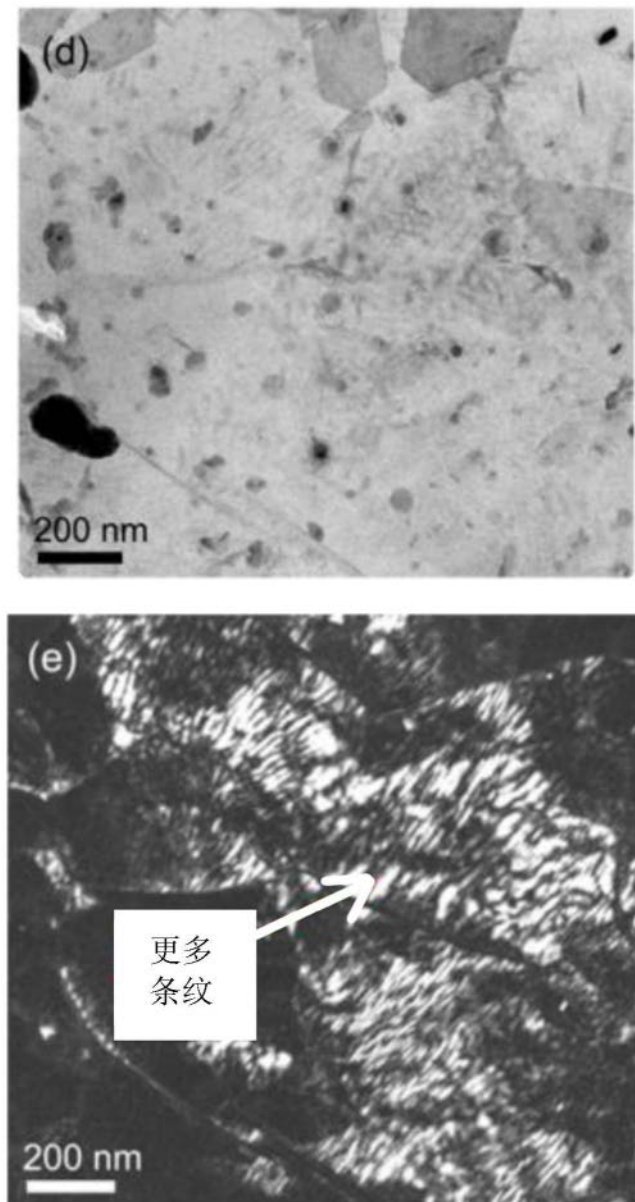


图9

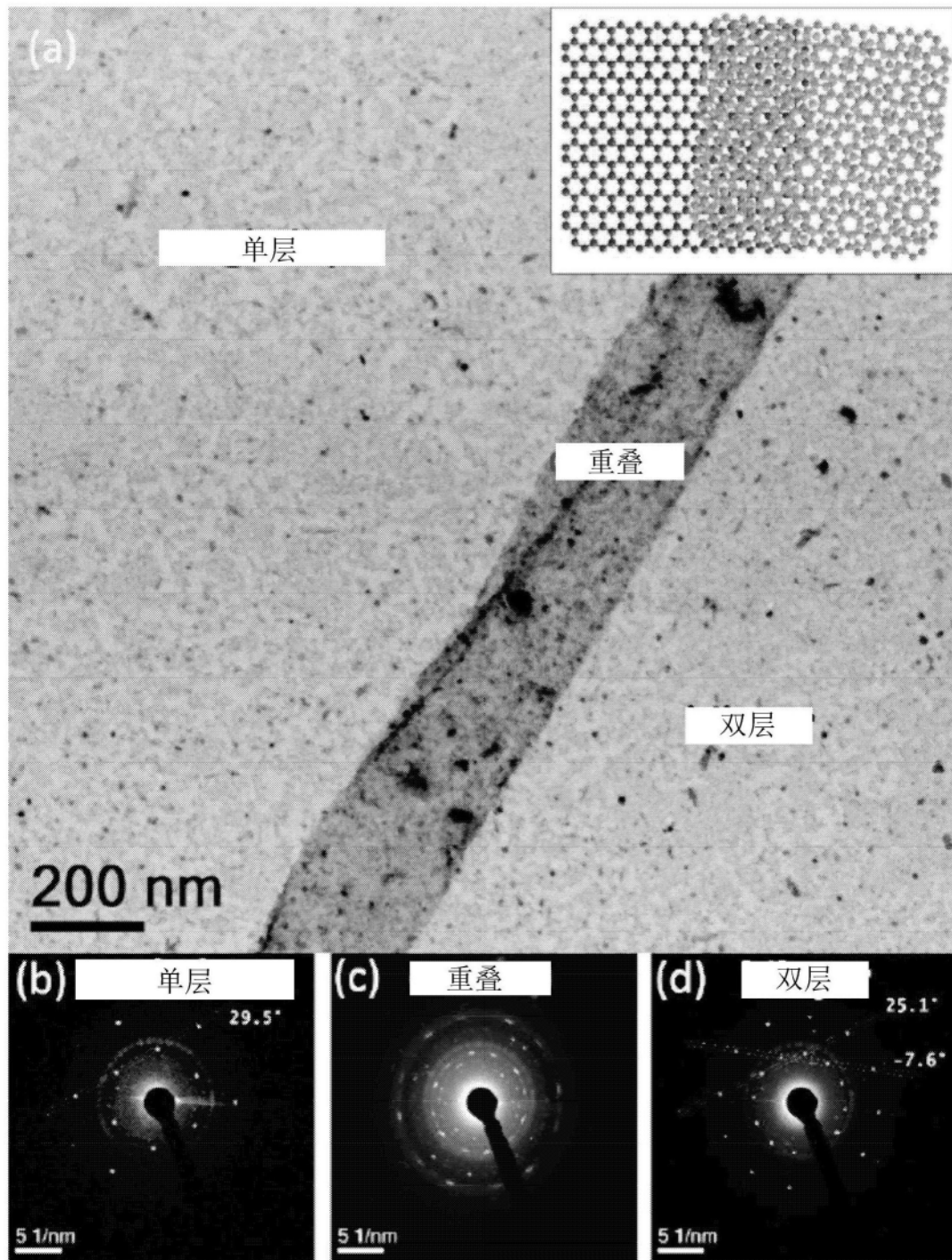
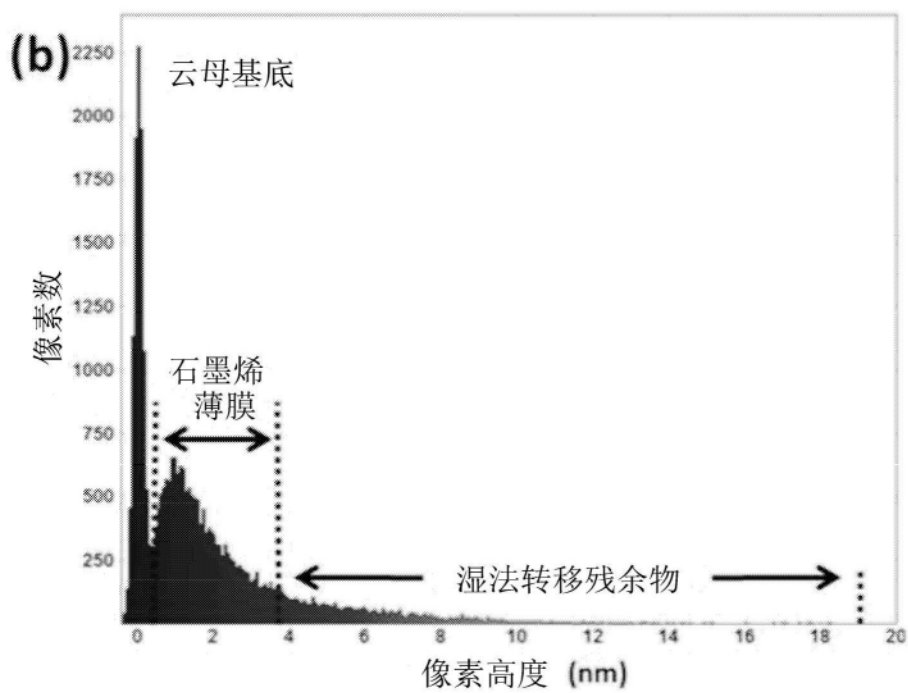
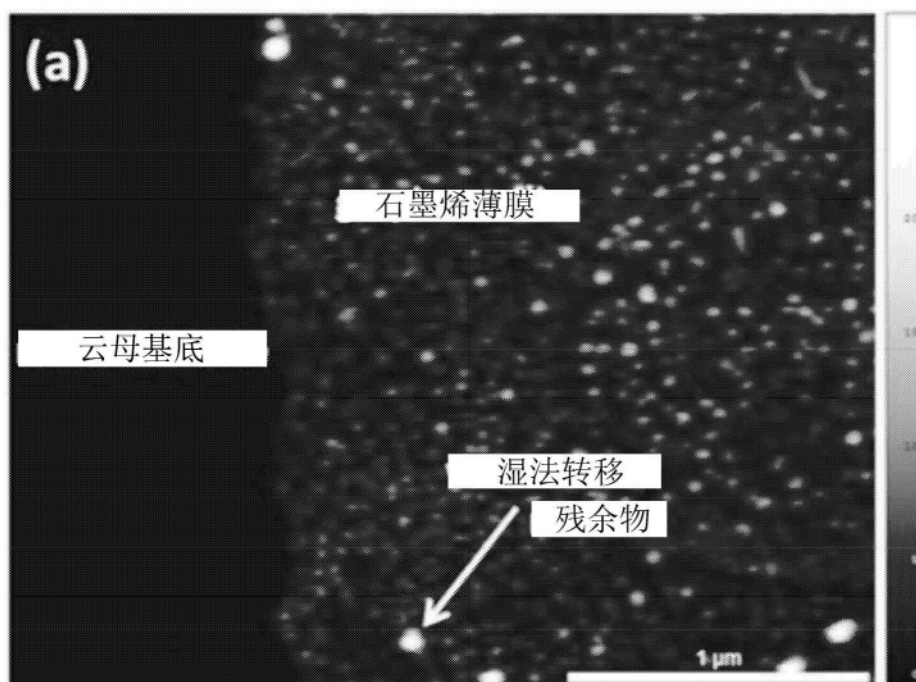


图10



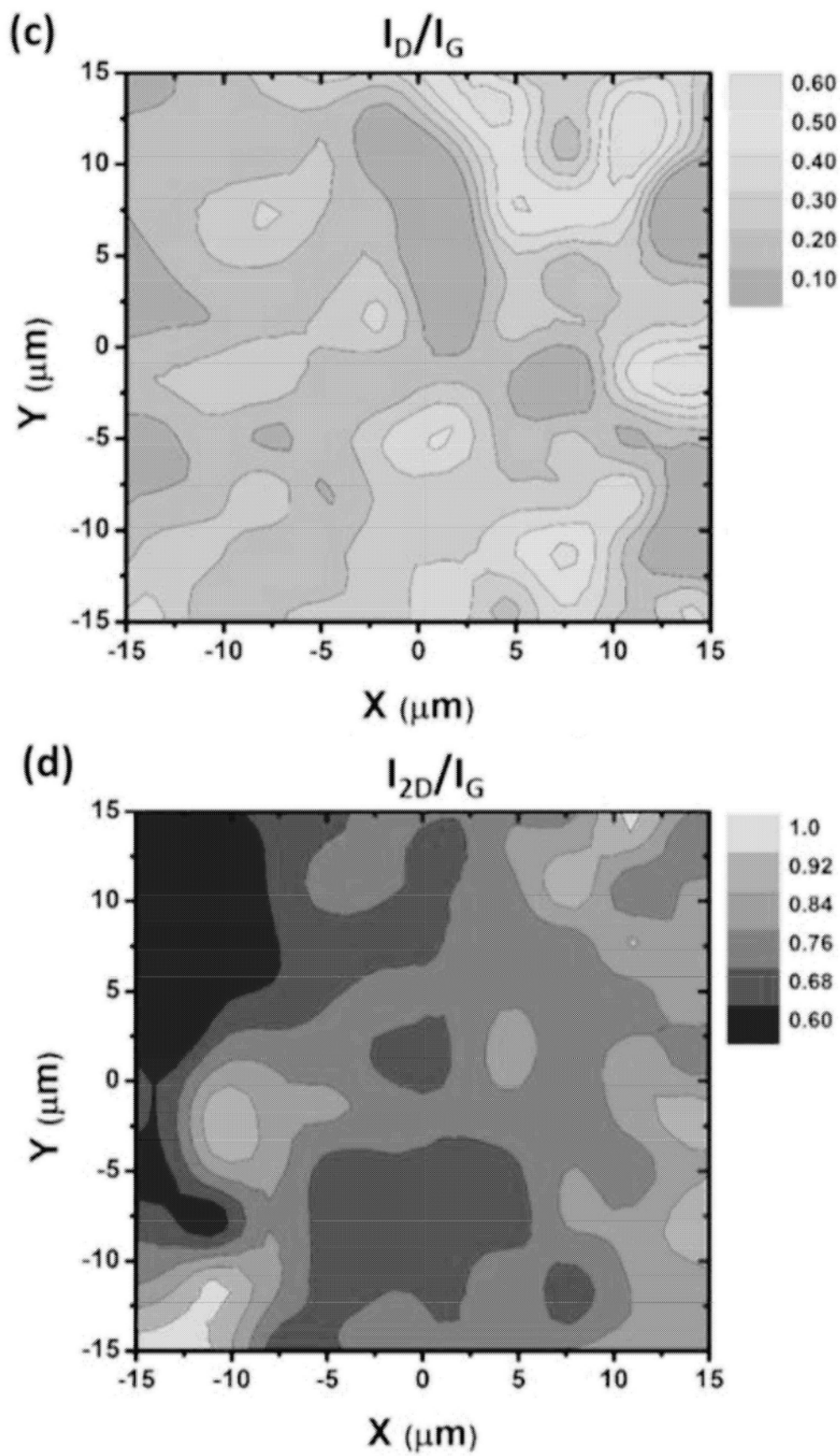
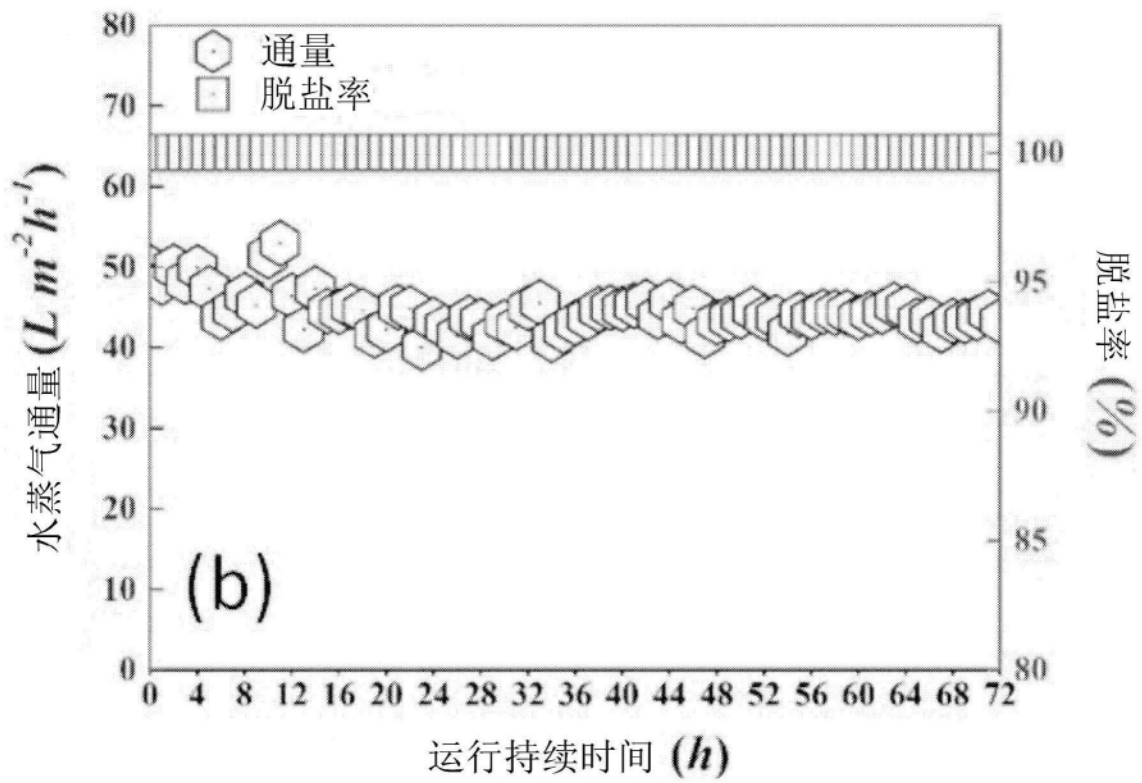
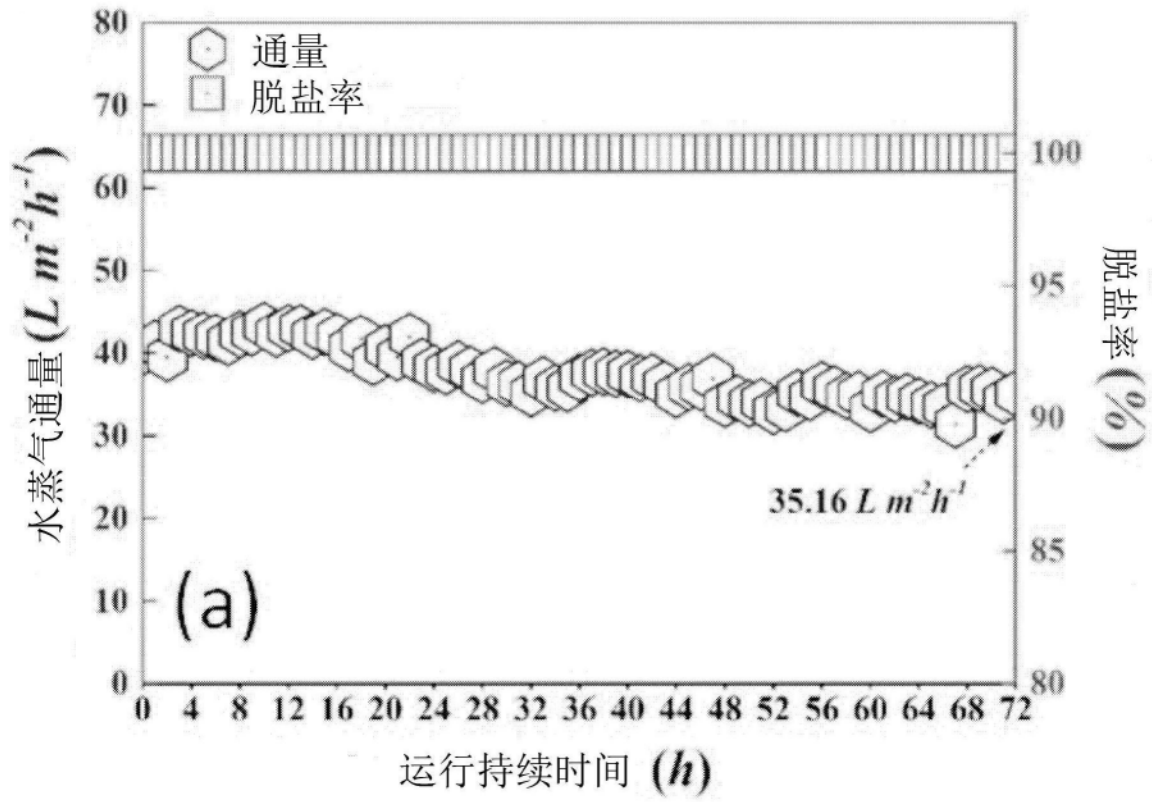
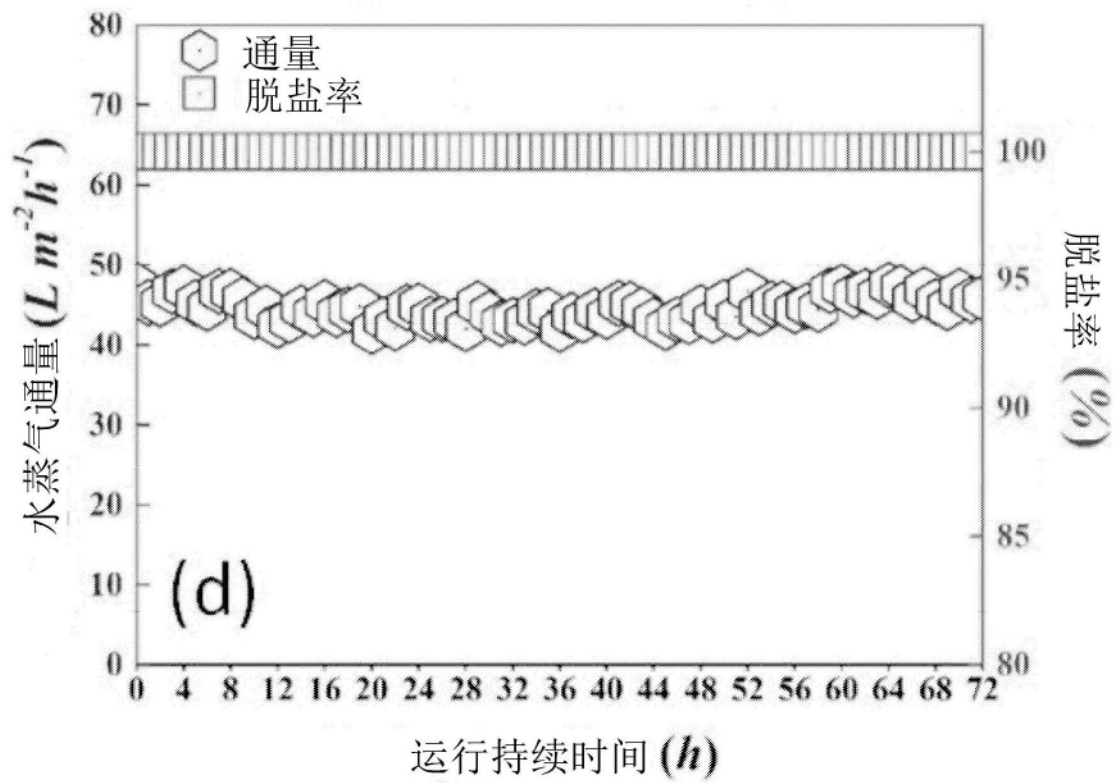
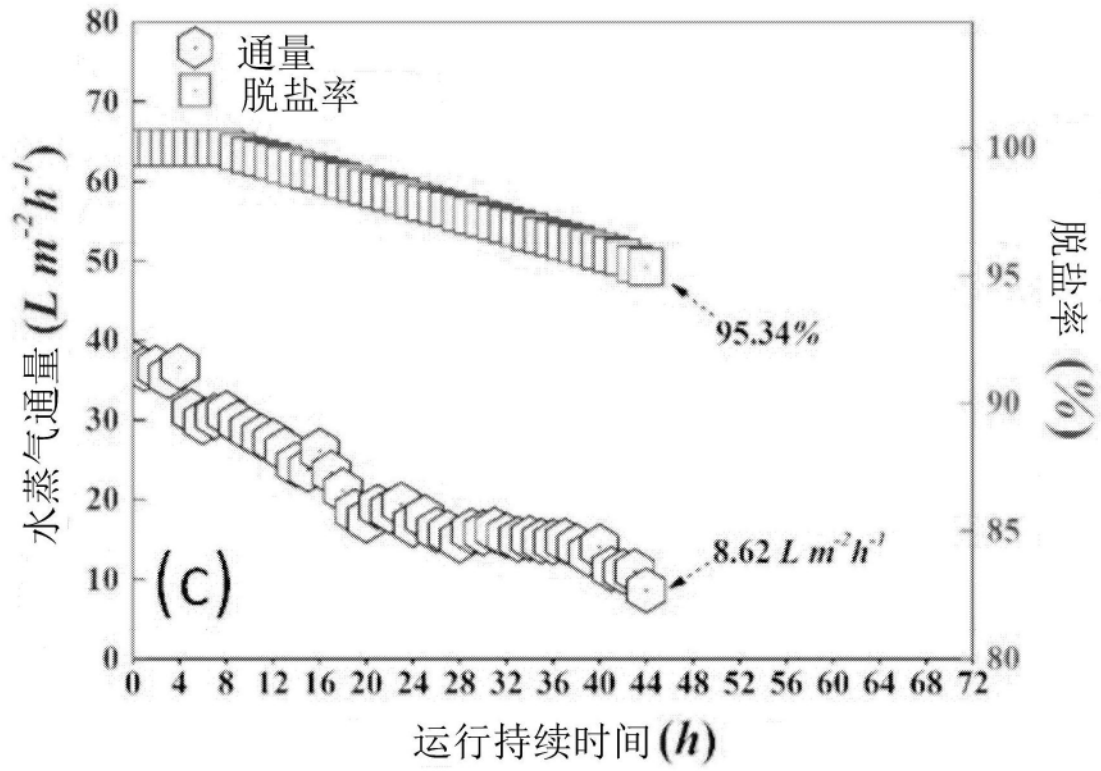


图11





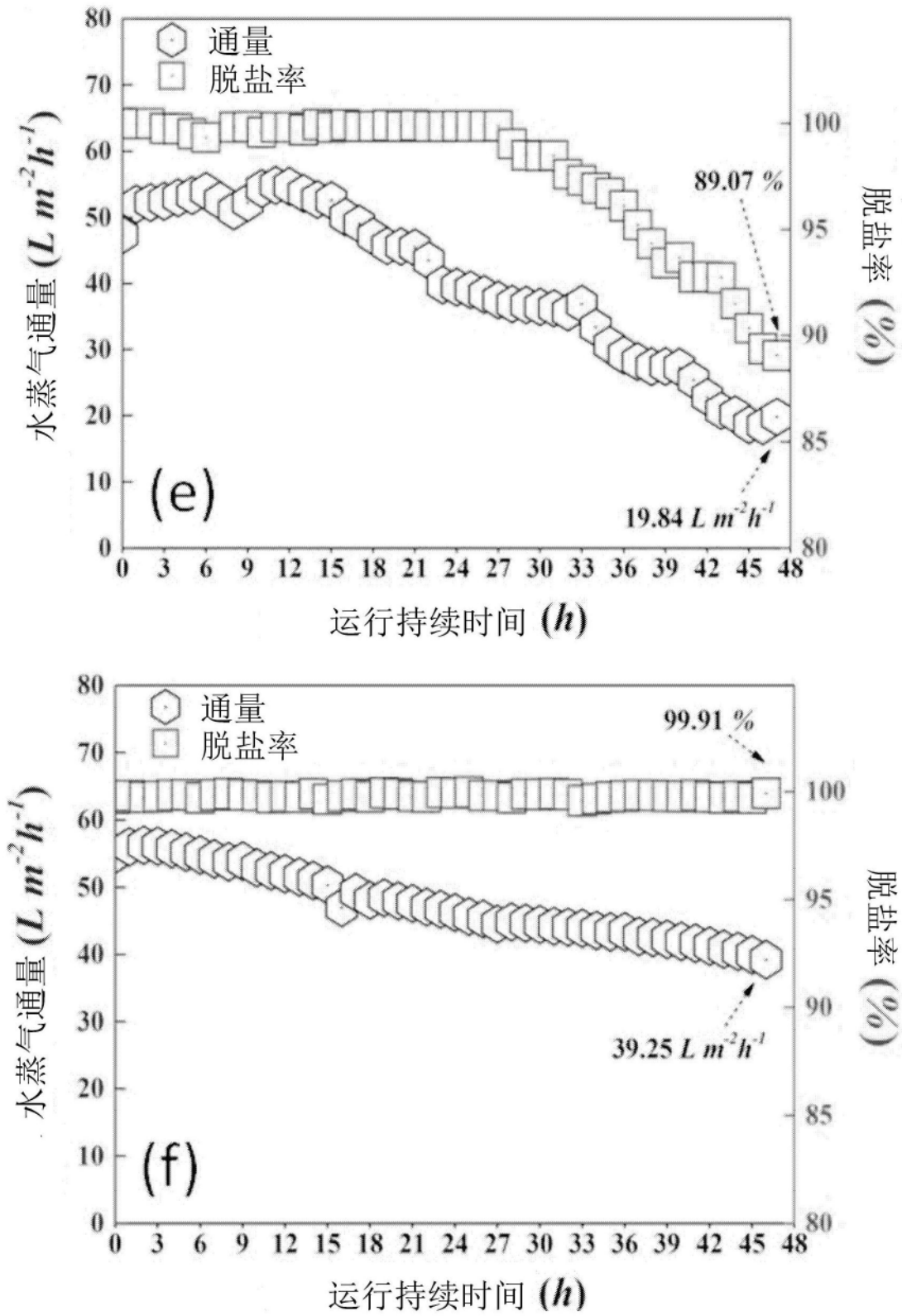


图12

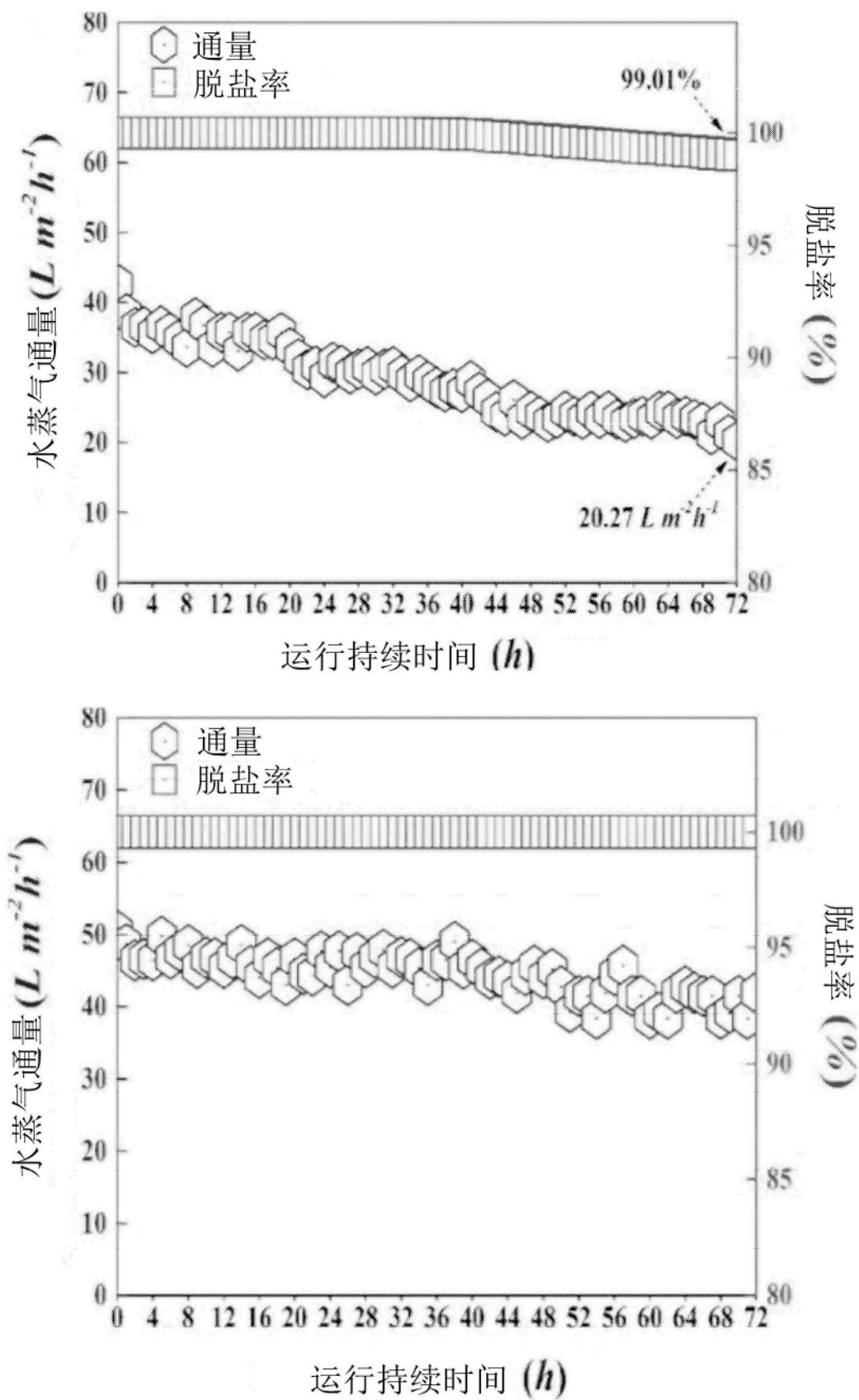


图13

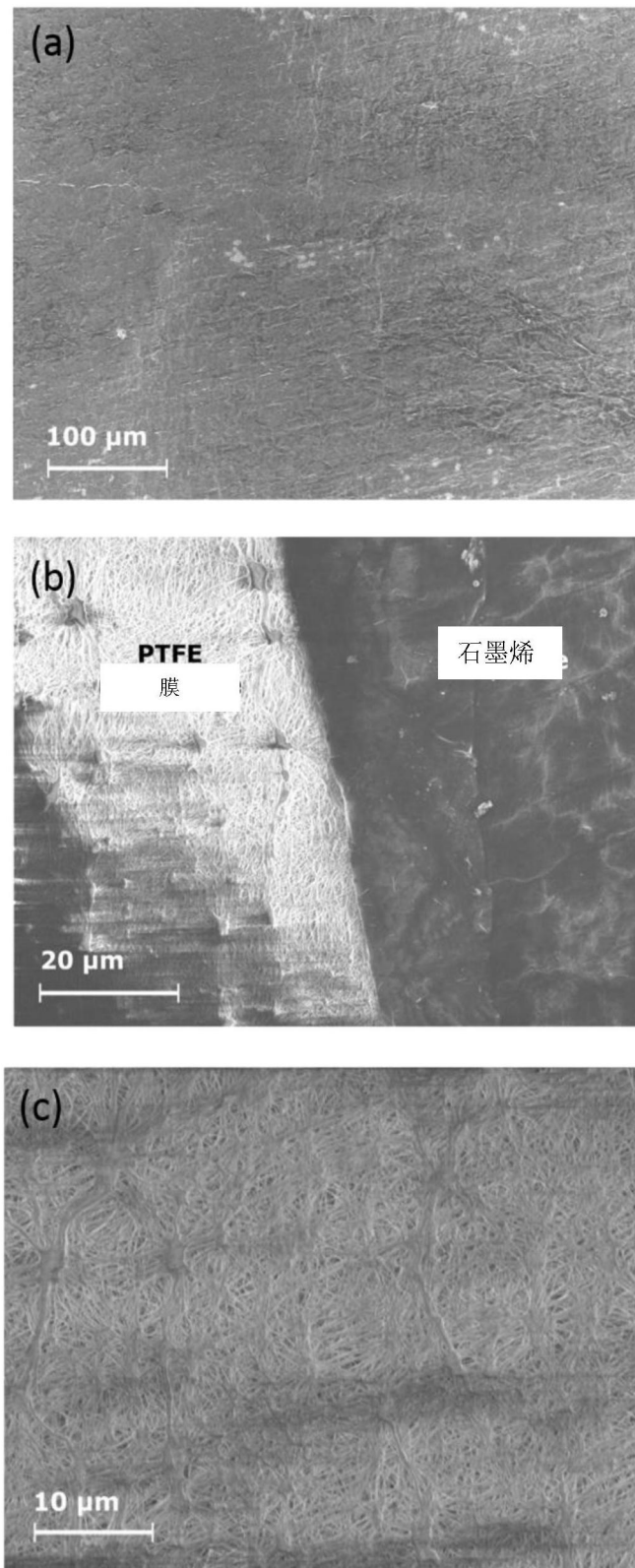


图14

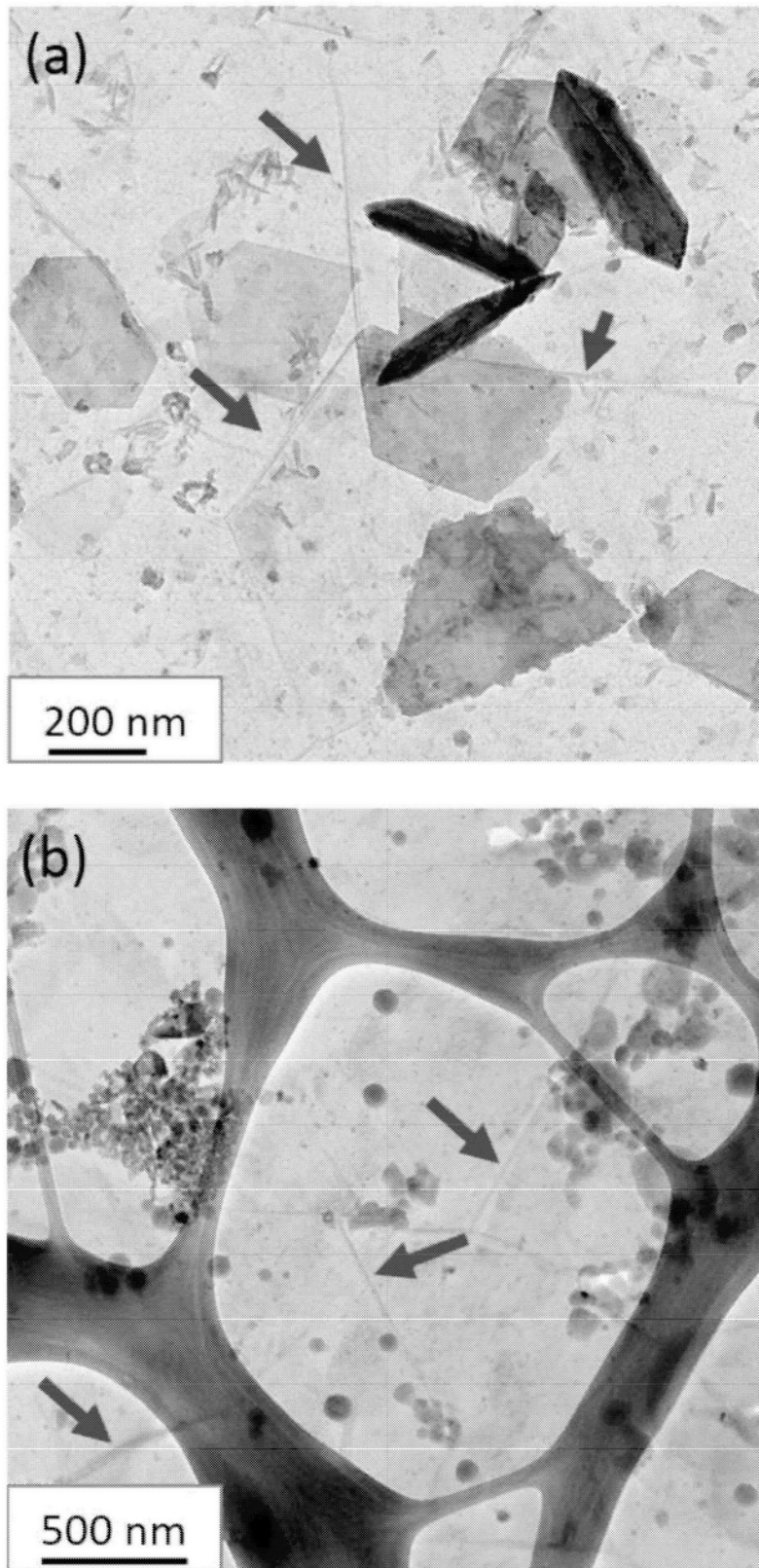


图15

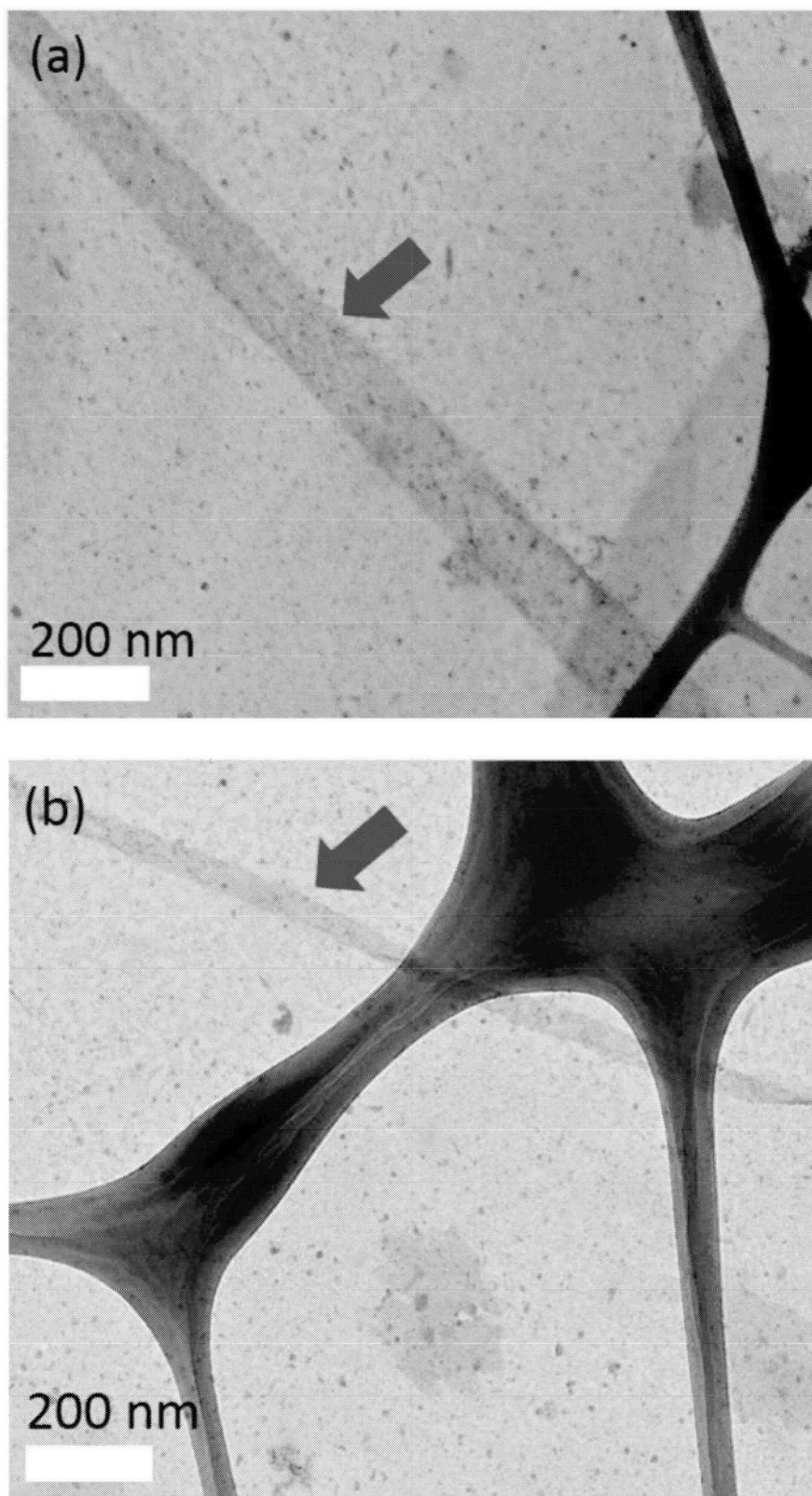


图16

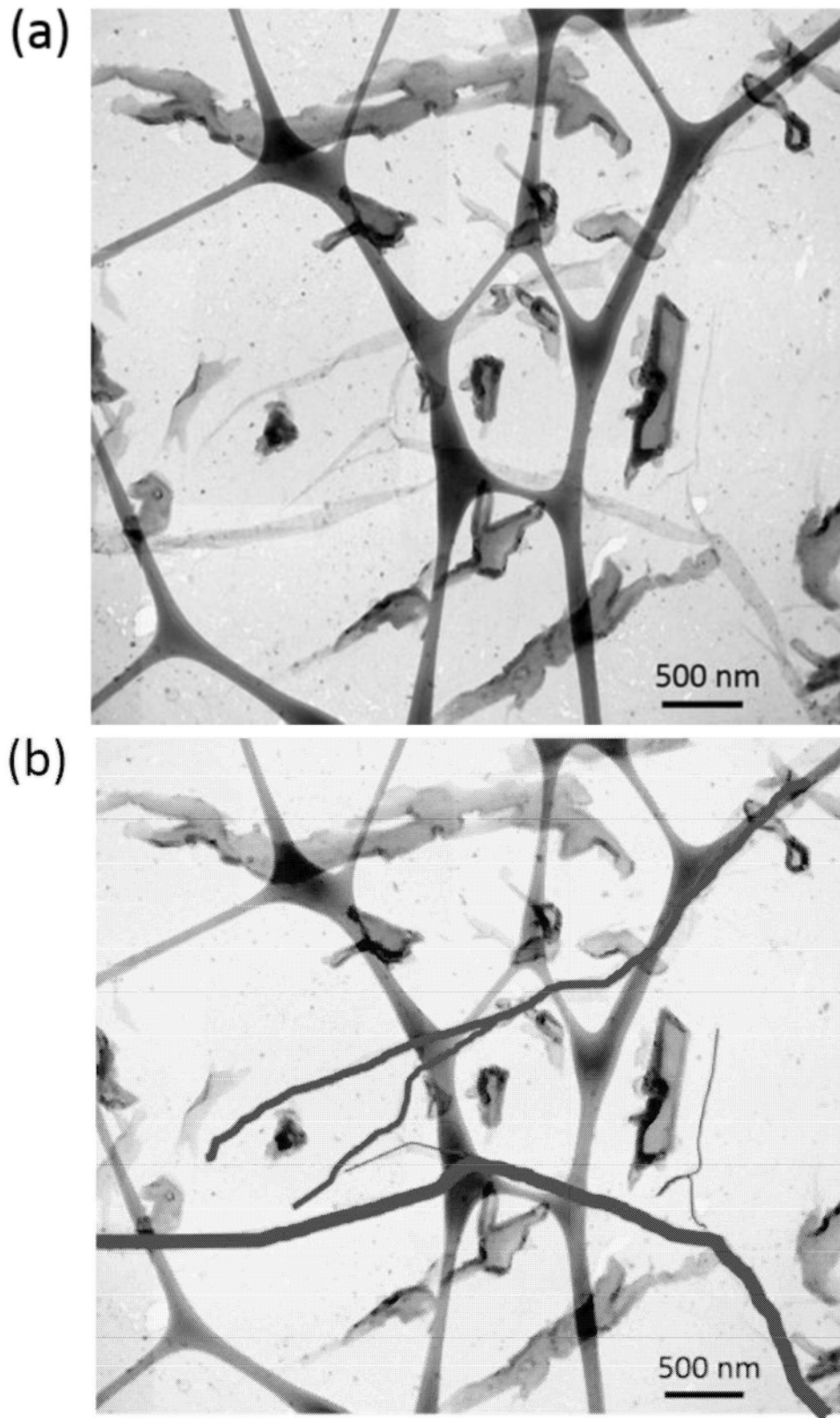


图17

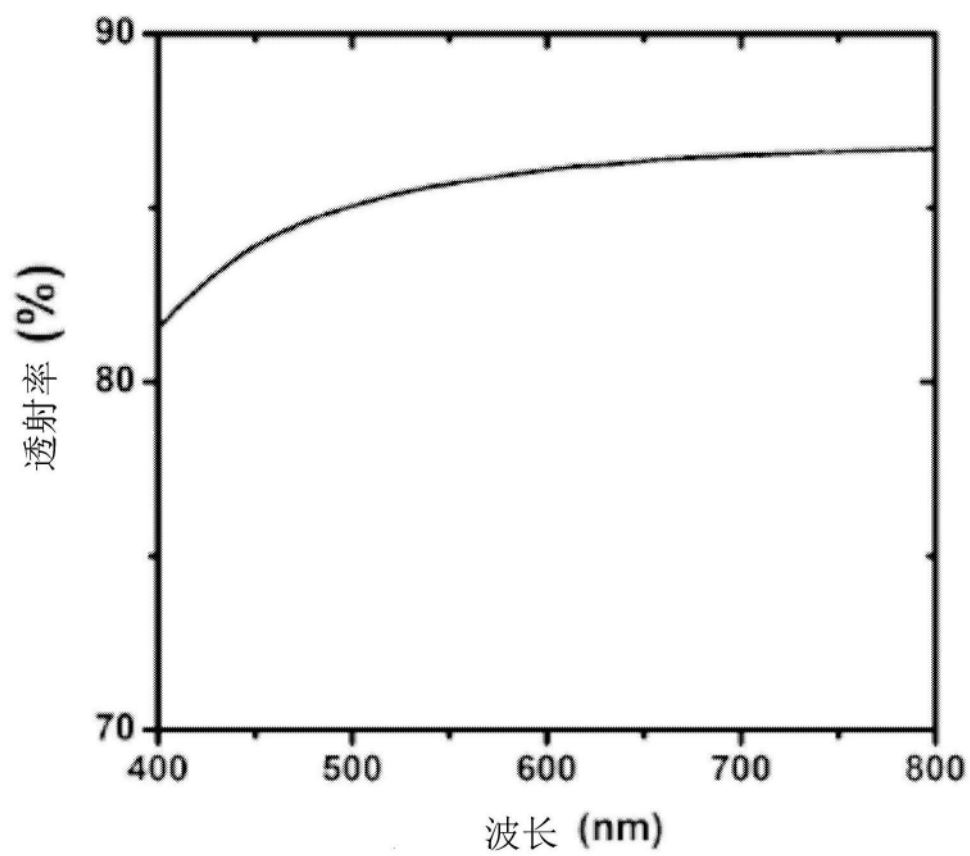


图18

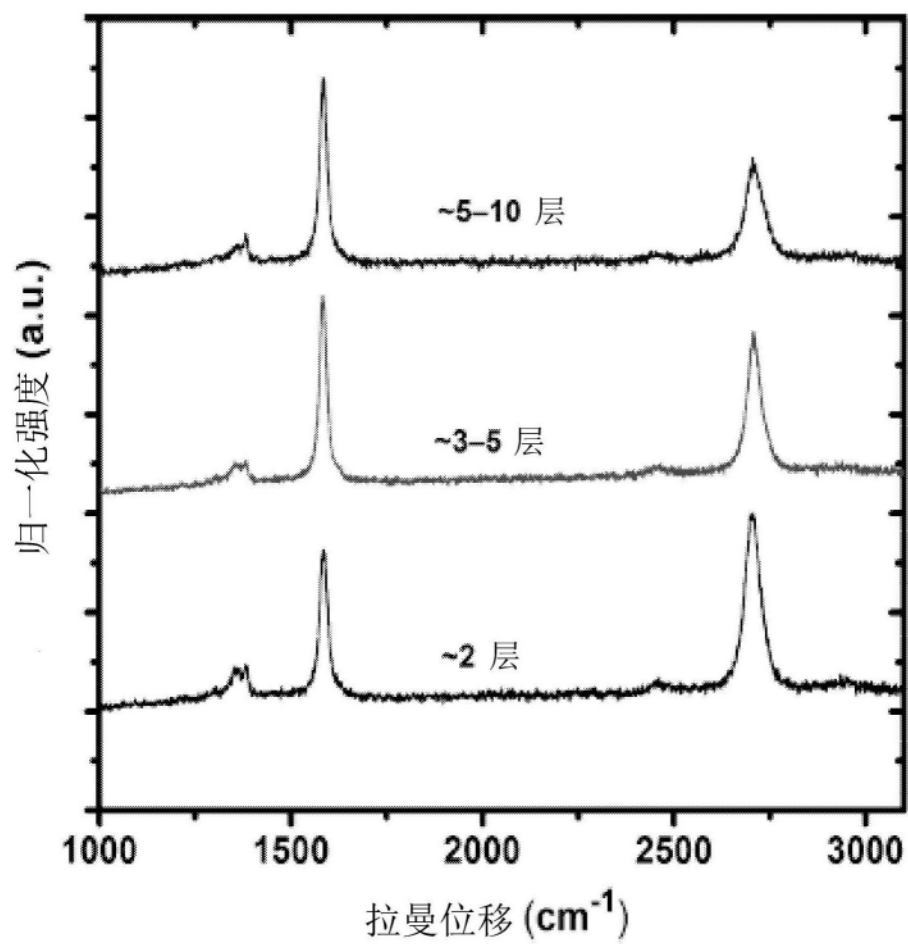


图19

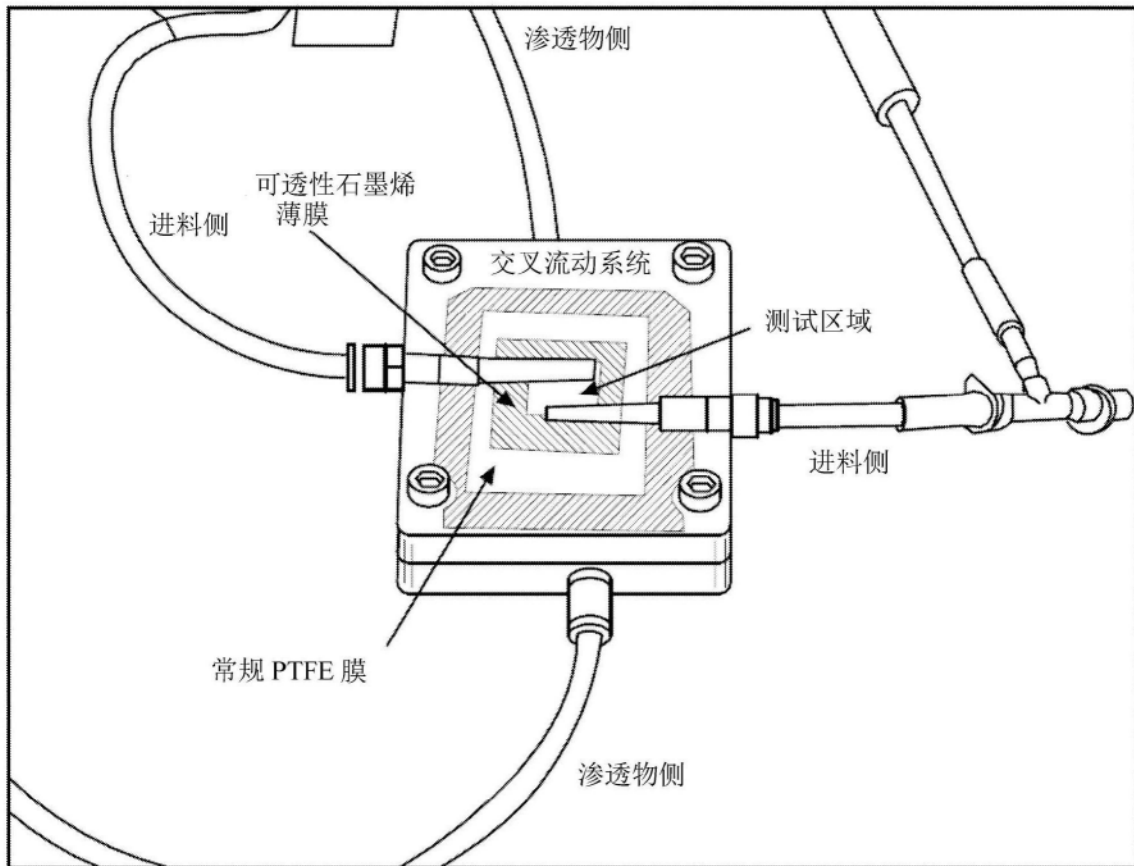
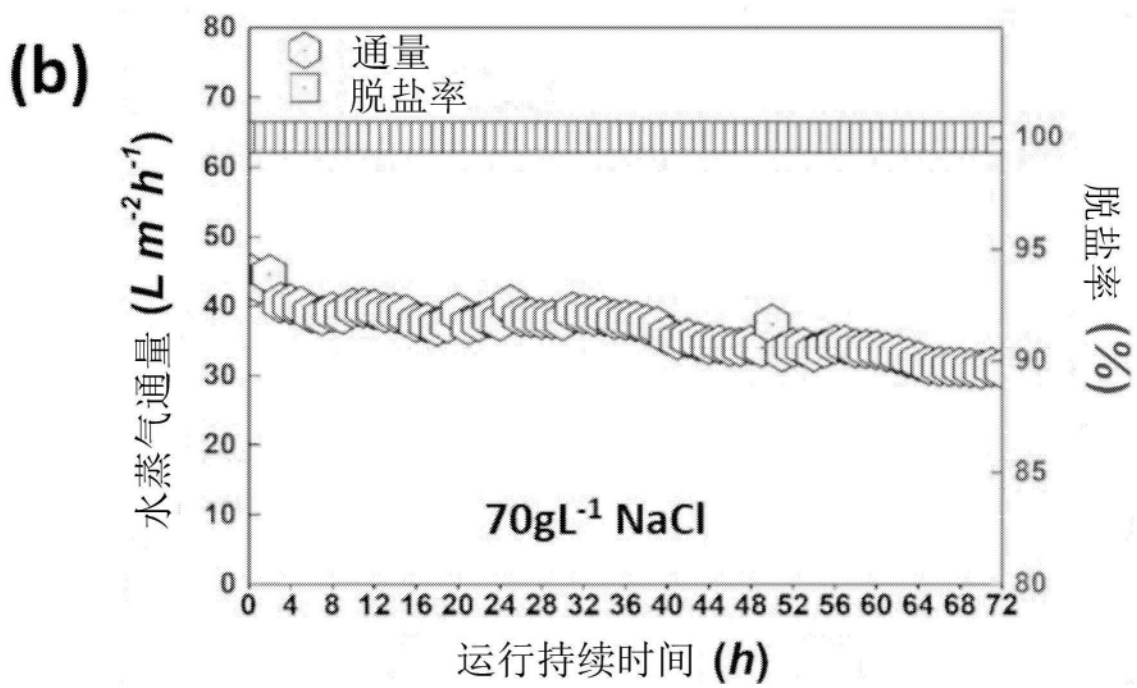
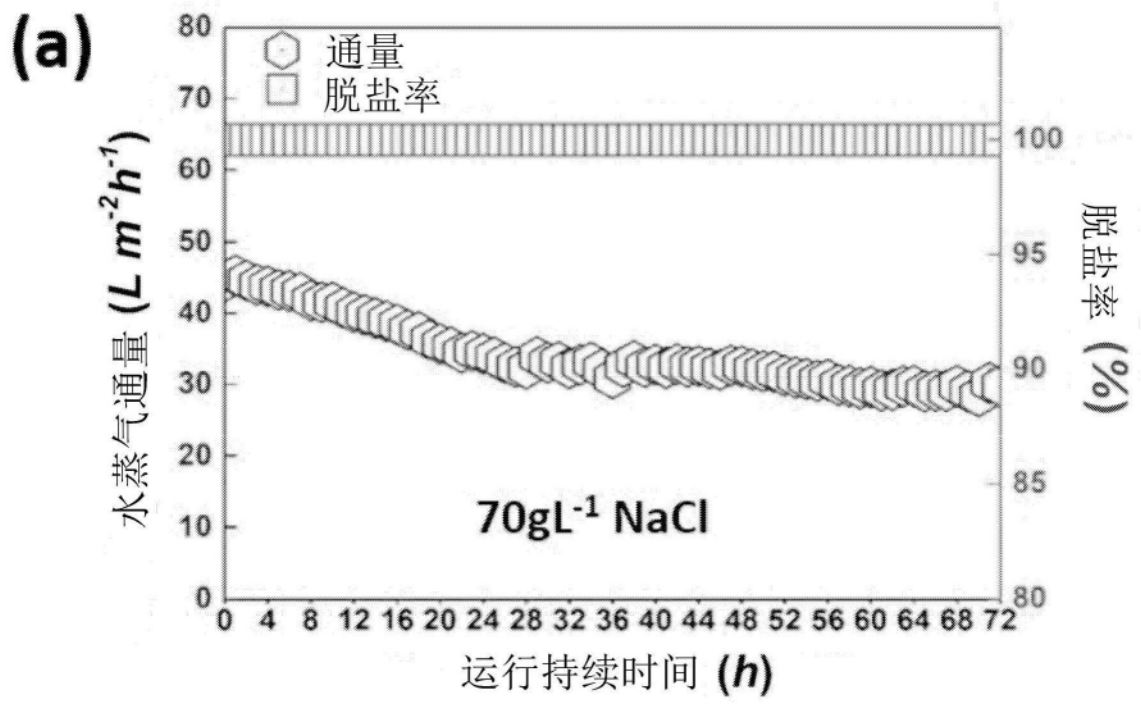
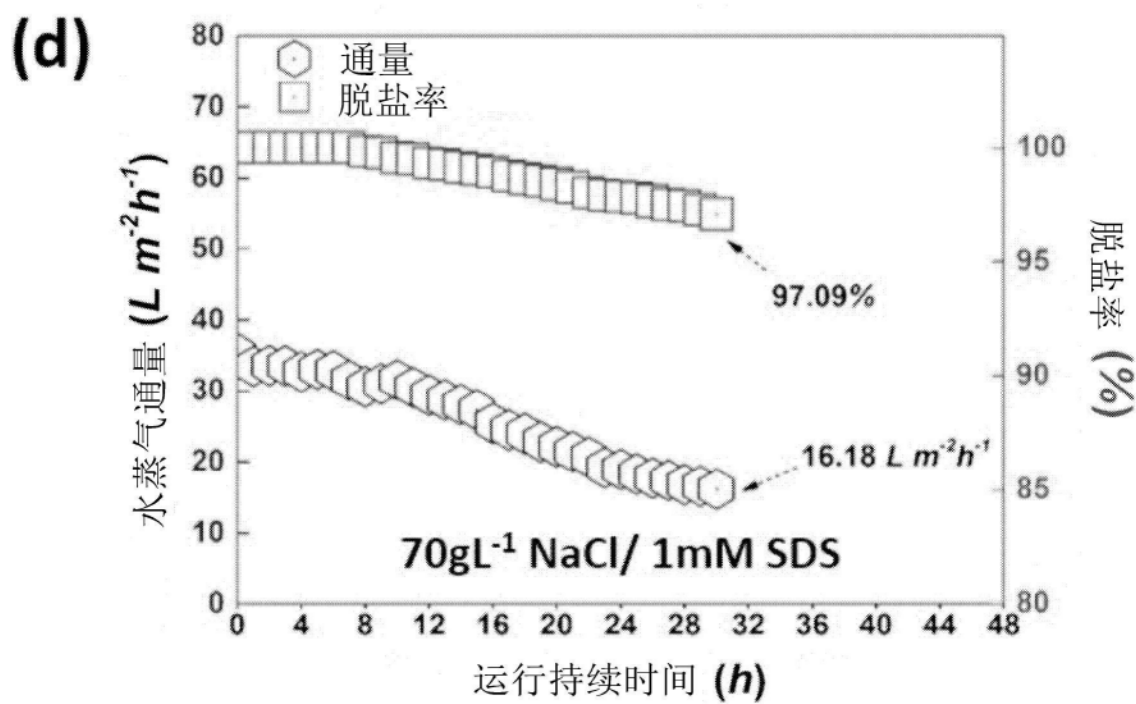
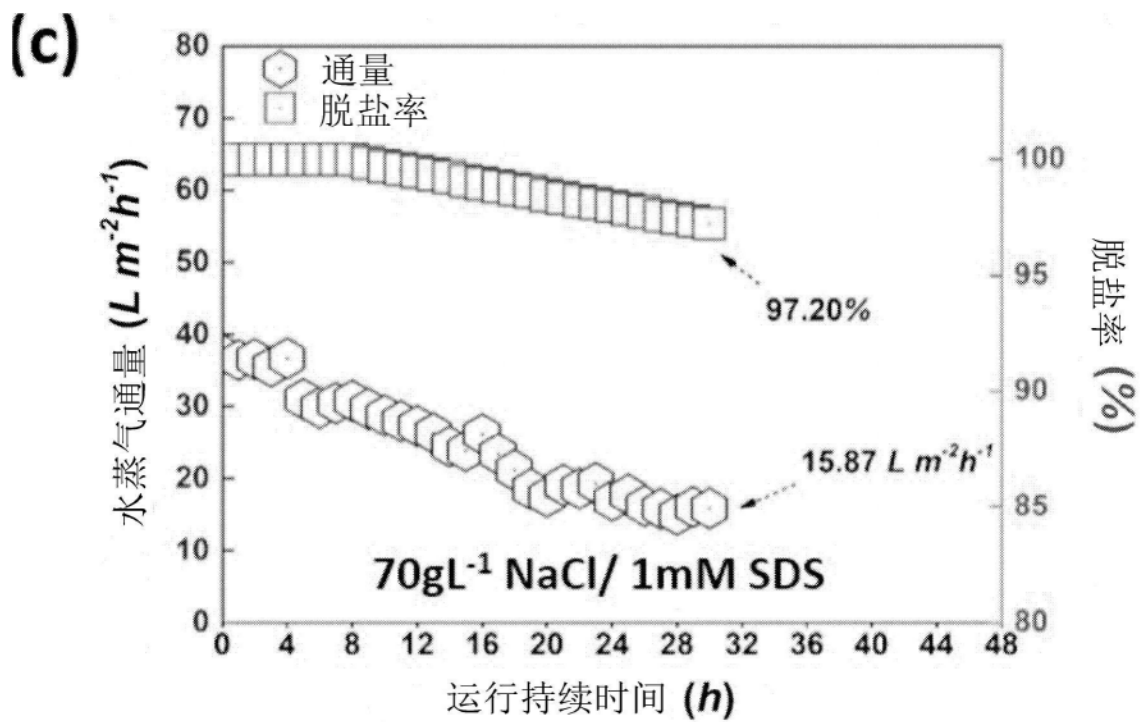


图20





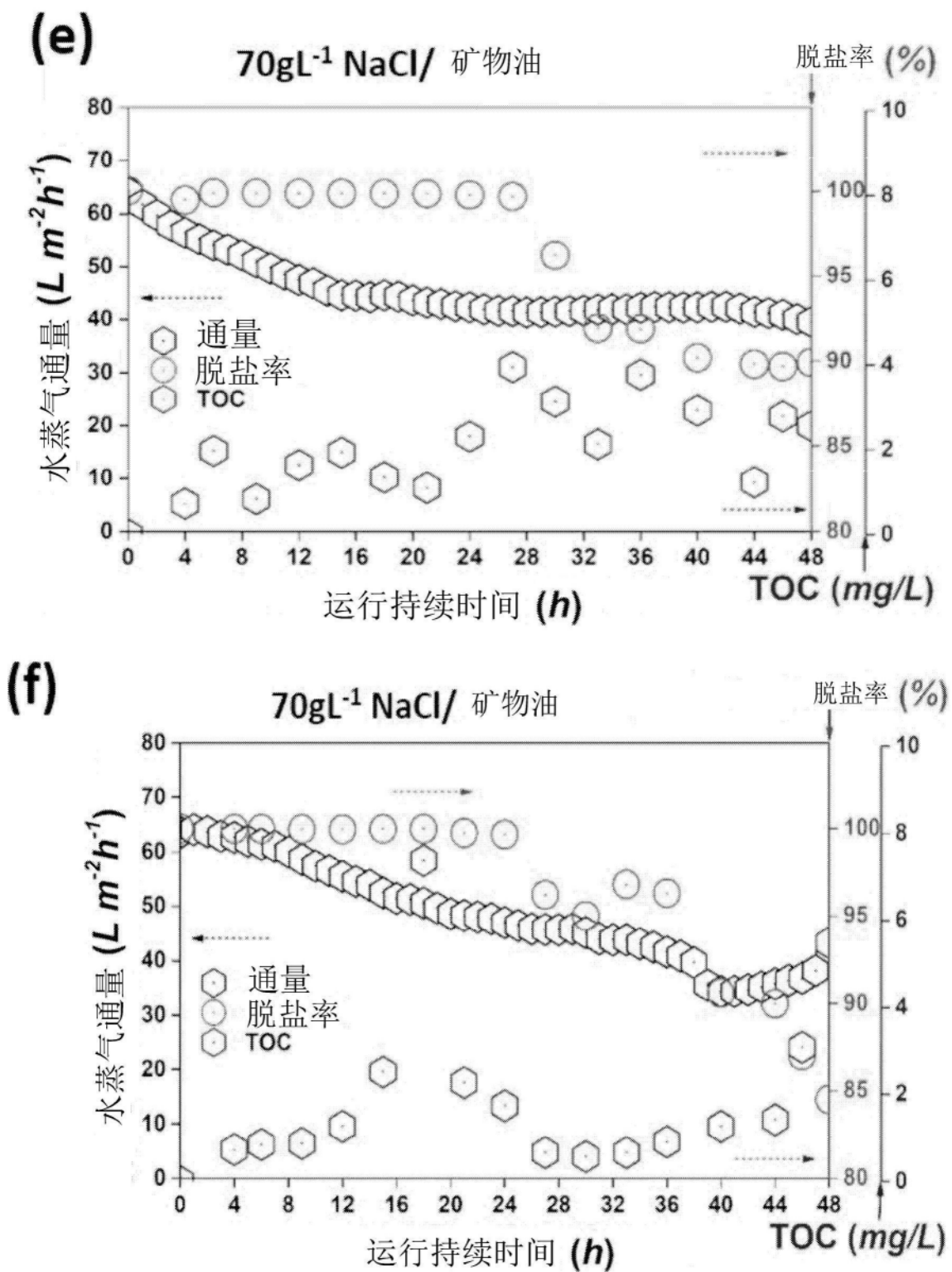
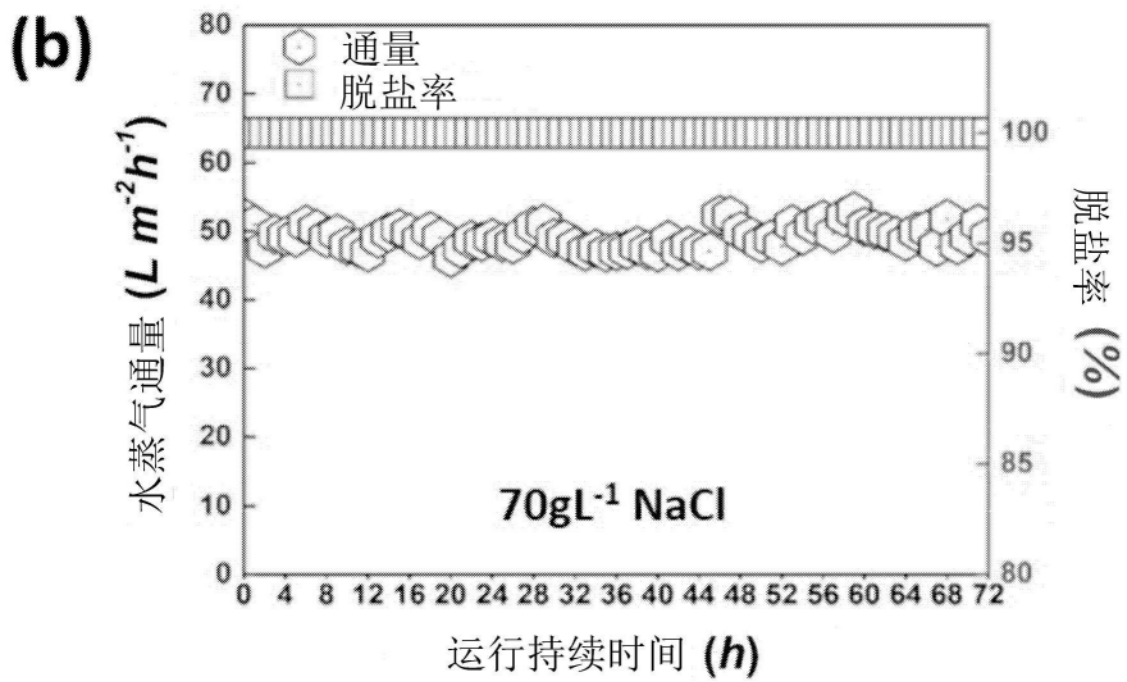
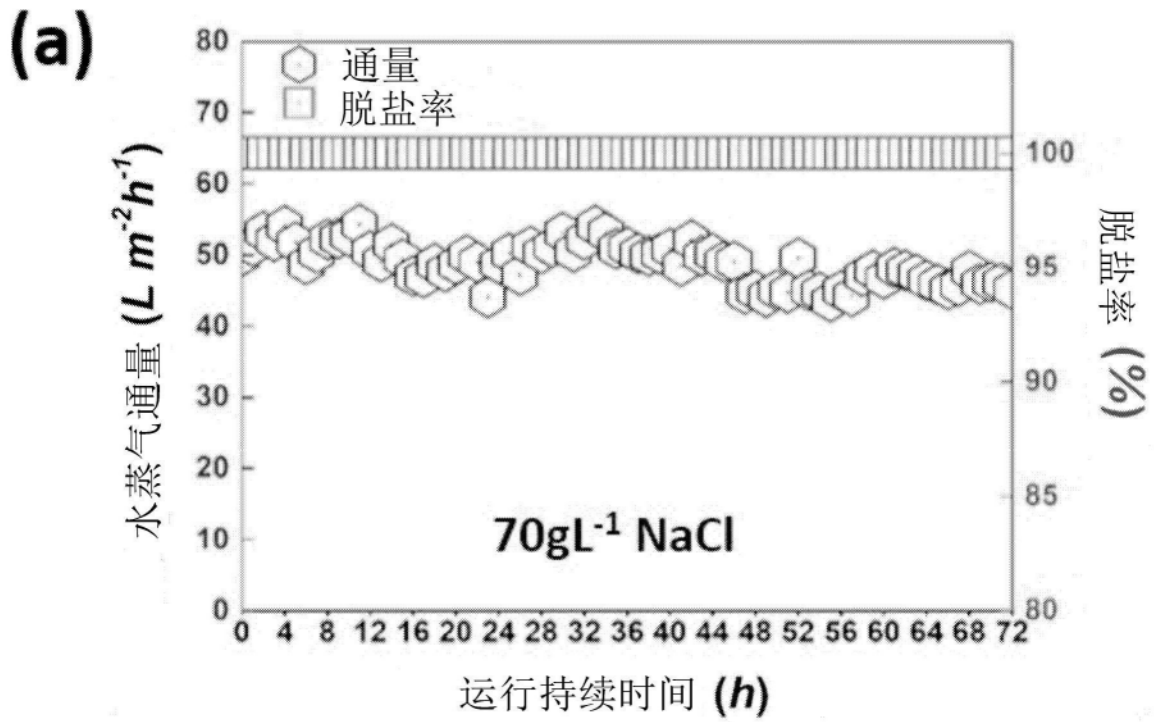
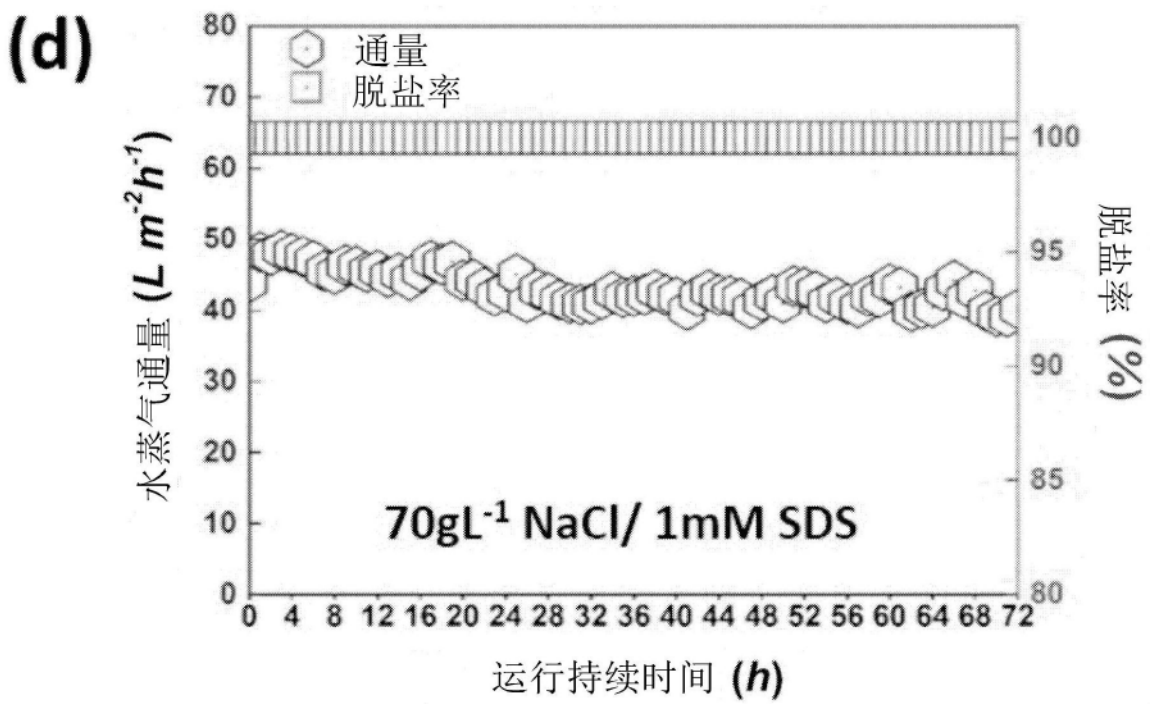
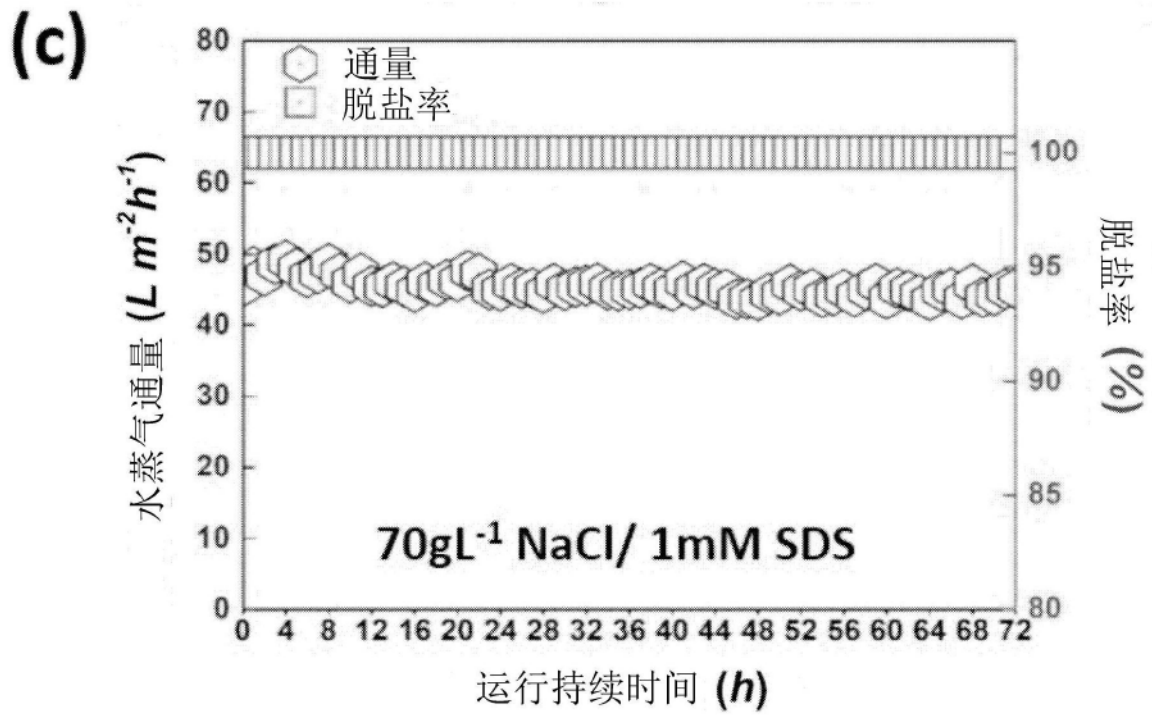


图21





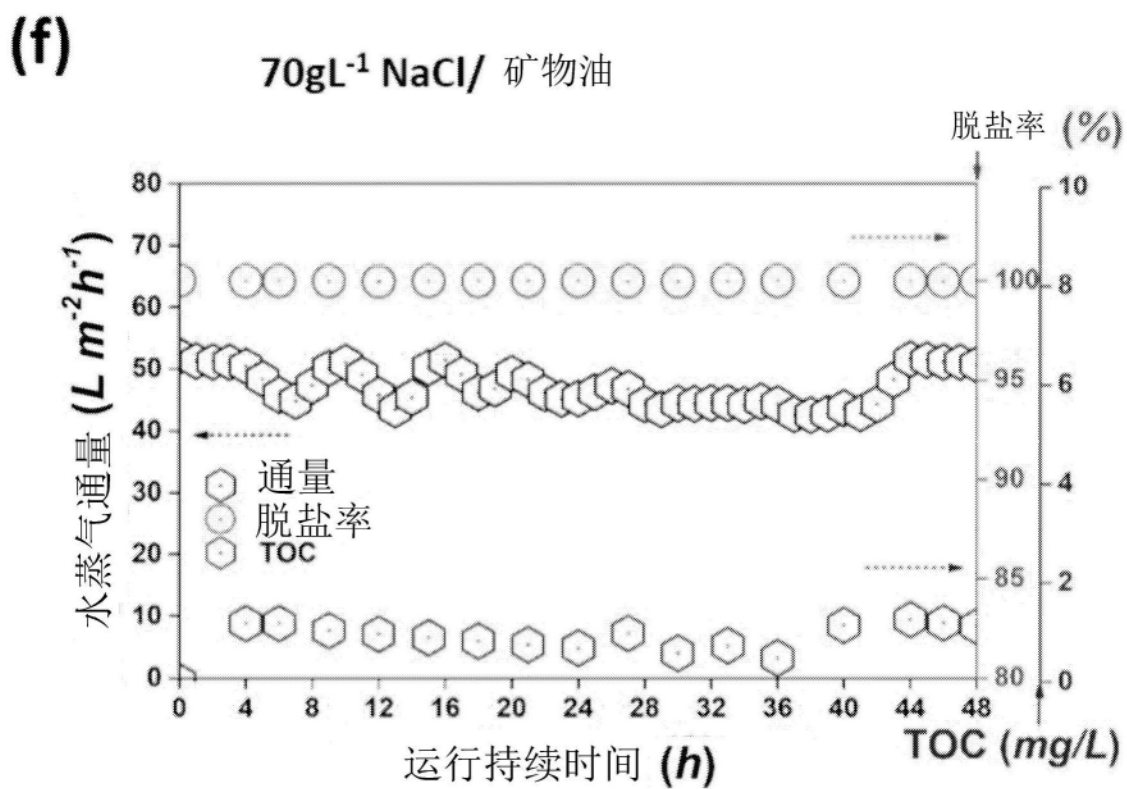
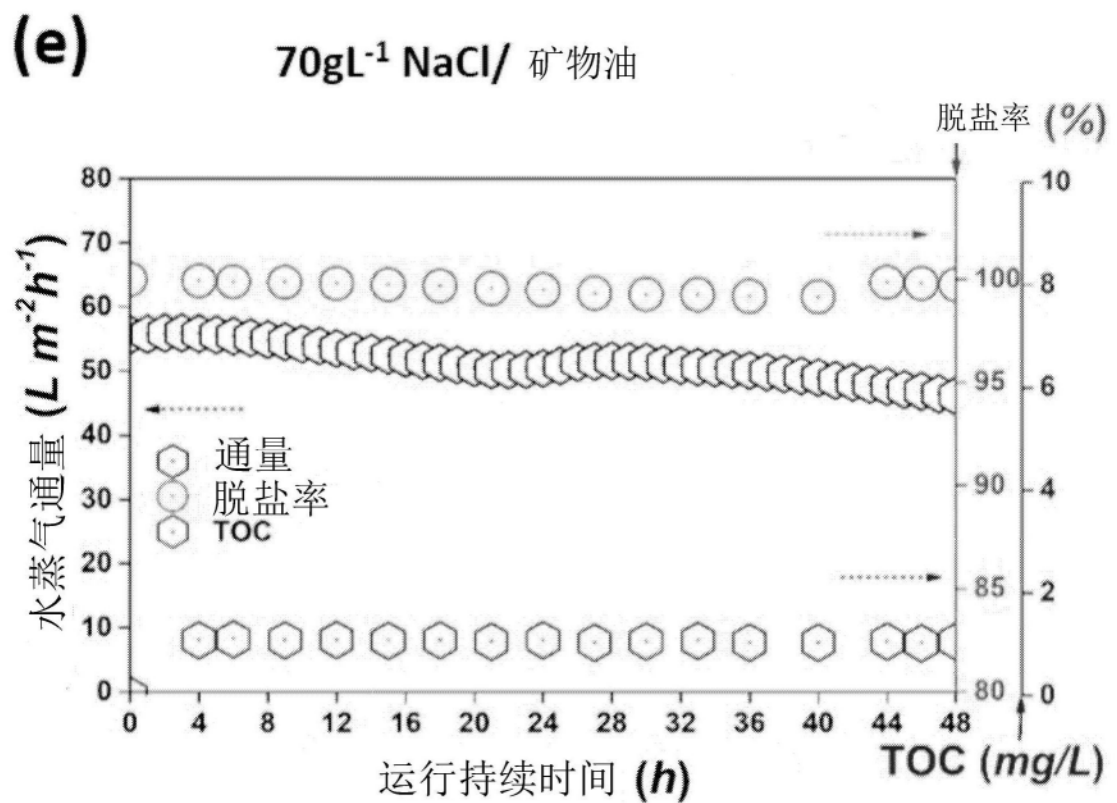


图22

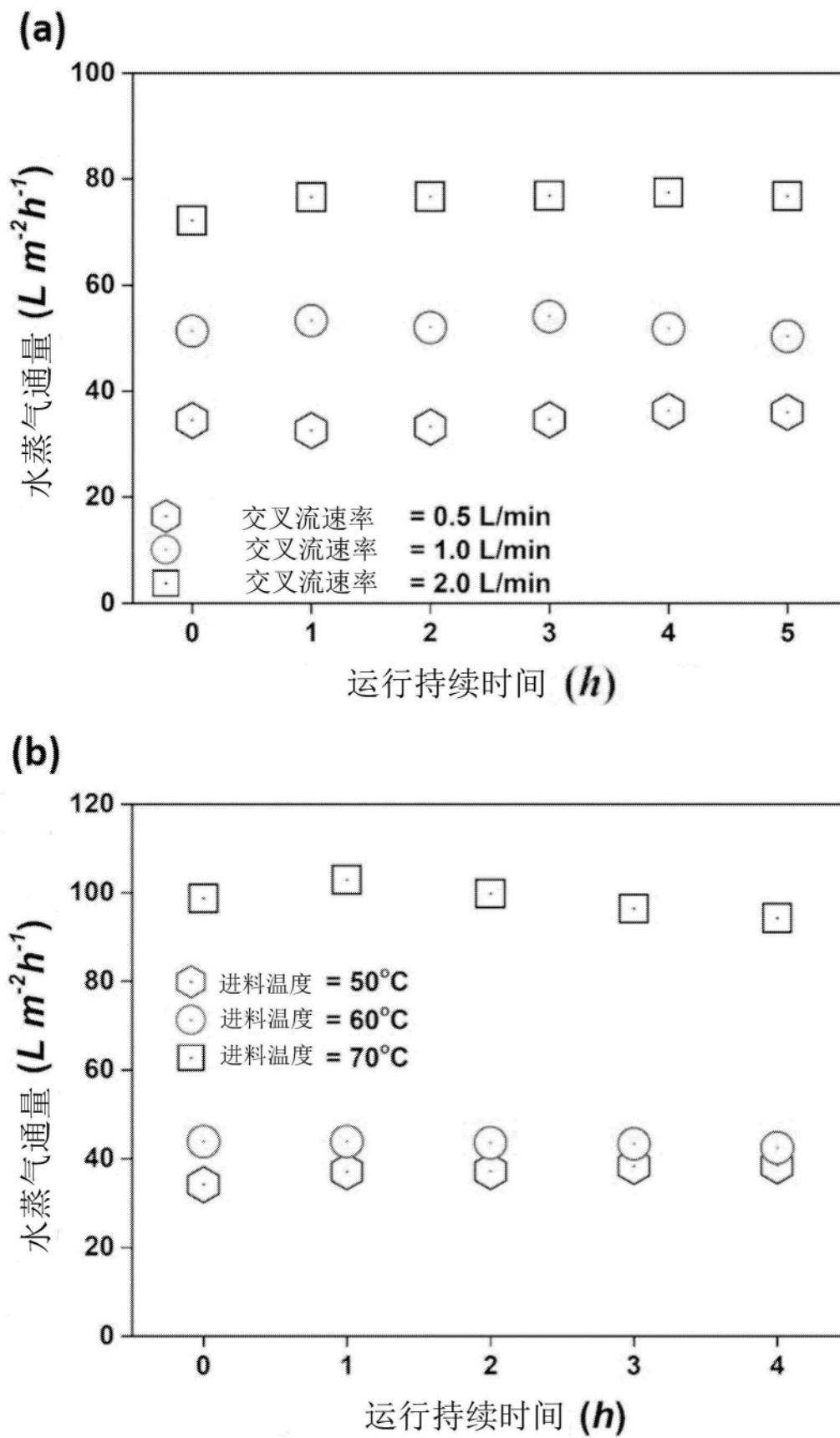


图23

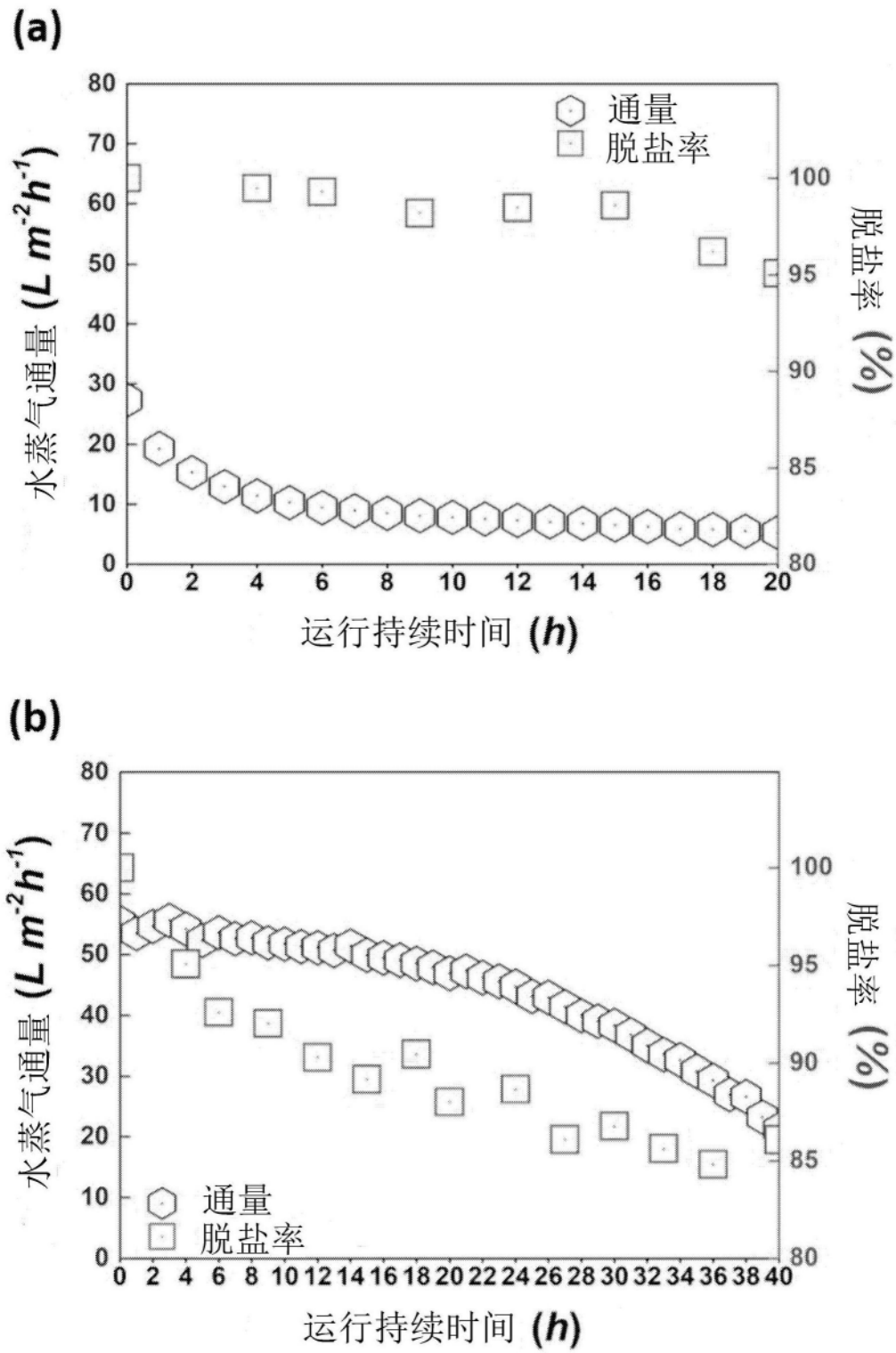


图24

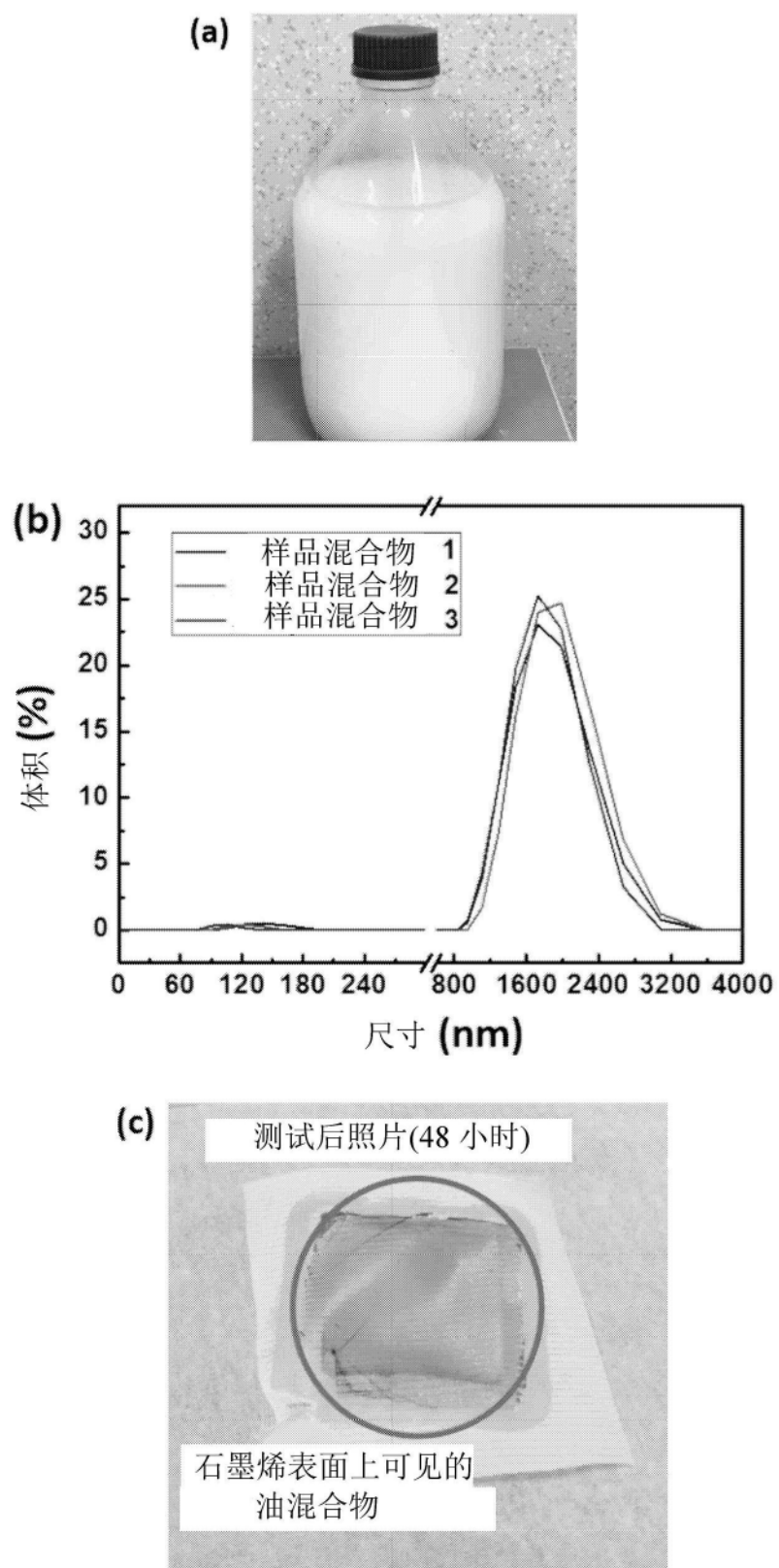


图25

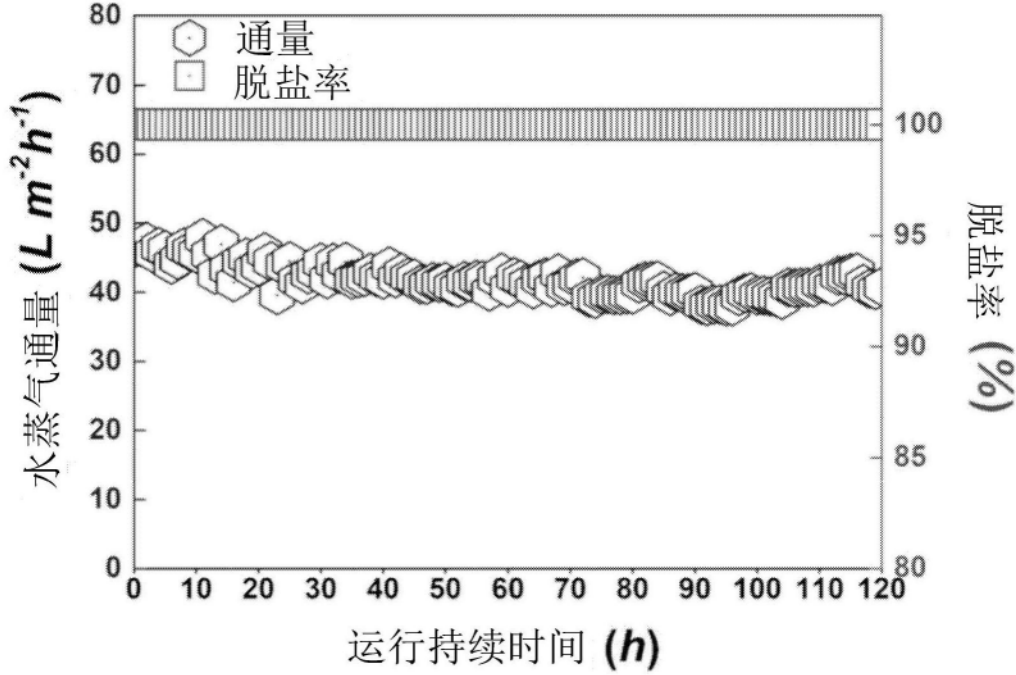


图26

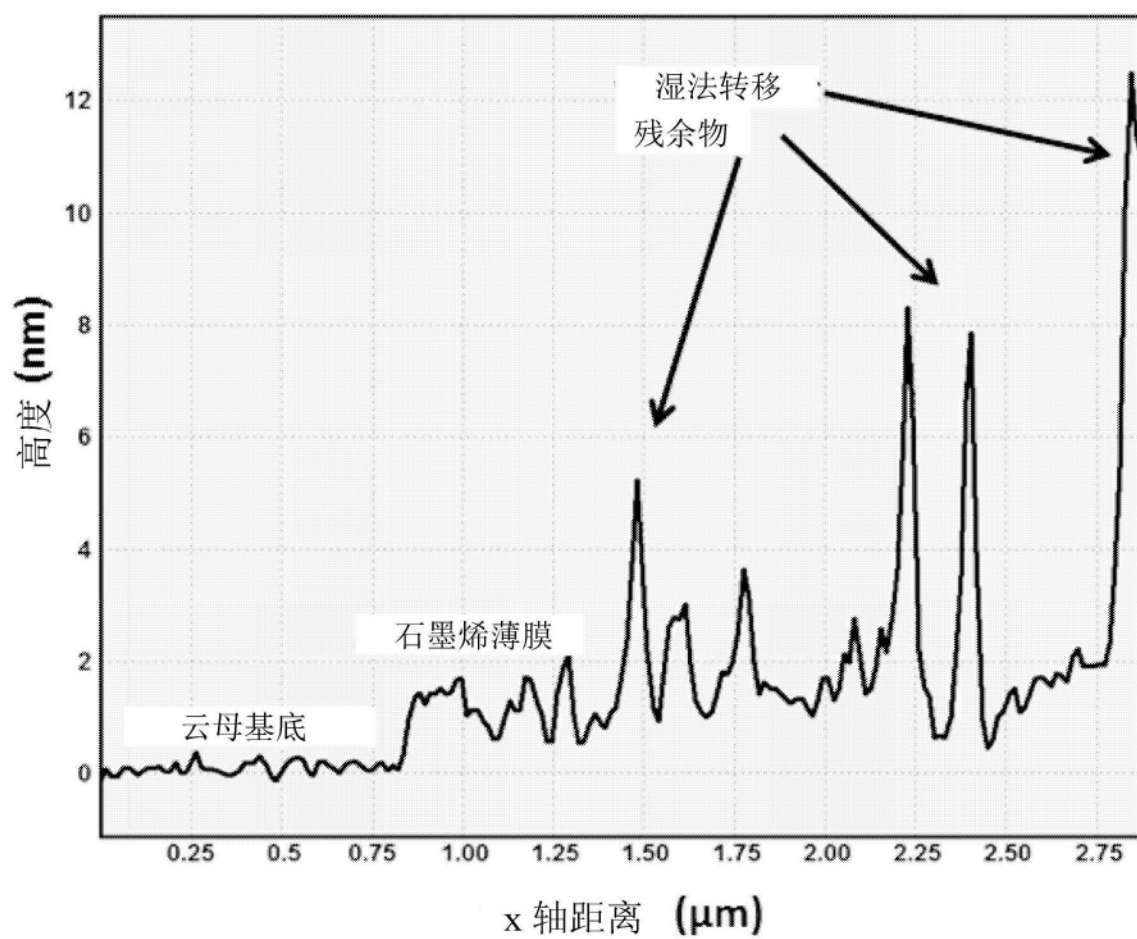


图27

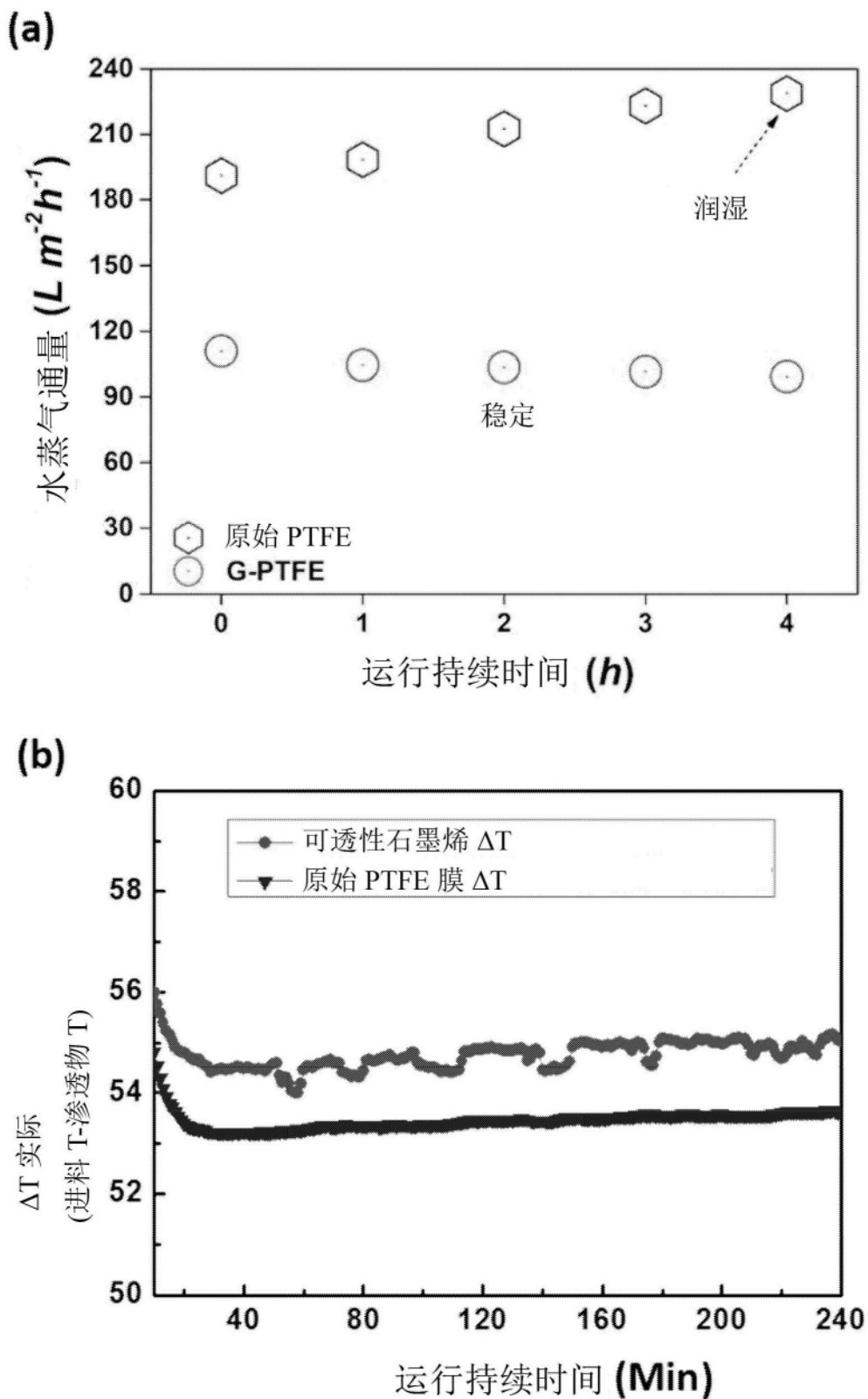


图28

(a)原始 PTFE 膜			
	最大载荷/屈服下的 拉伸应力(MPa)	断裂时的拉伸应力 (MPa)	最大载荷时的伸长量 (mm)
1	0.0173	0.0173	0.3802
2	4.2587	1.7707	6.1550
3	0.0173	0.0173	0.0000
4	0.0173	0.0173	0.0722
5	4.9027	3.2920	5.9447
6	2.9880	0.5187	5.0476
7	0.0173	0.0173	0.0225
8	0.0173	0.0173	0.0049
9	3.4893	0.3933	5.3870
10	2.5053	0.0173	5.9303
11	3.2747	0.8227	3.6886
12	0.0173	0.0173	1.4635

(b)可透性石墨烯/PTFE 膜			
	最大载荷/屈服下的 拉伸应力(MPa)	断裂时的拉伸应力 (MPa)	最大载荷时的伸长量 (mm)
1	6.1733	1.9320	4.1050
2	2.6307	0.0173	4.0473
3	4.3667	2.7733	6.1297
4	3.8210	0.1600	4.8313
5	0.0173	0.0173	0.3795
6	0.0173	0.0173	0.2305
7	0.0173	0.0173	0.4552
8	5.0827	3.4720	4.9973
9	4.2773	4.0080	5.3467
10	1.0013	1.0013	1.6386
11	2.0213	0.1787	4.5721
12	2.1293	1.7173	4.9556

图29

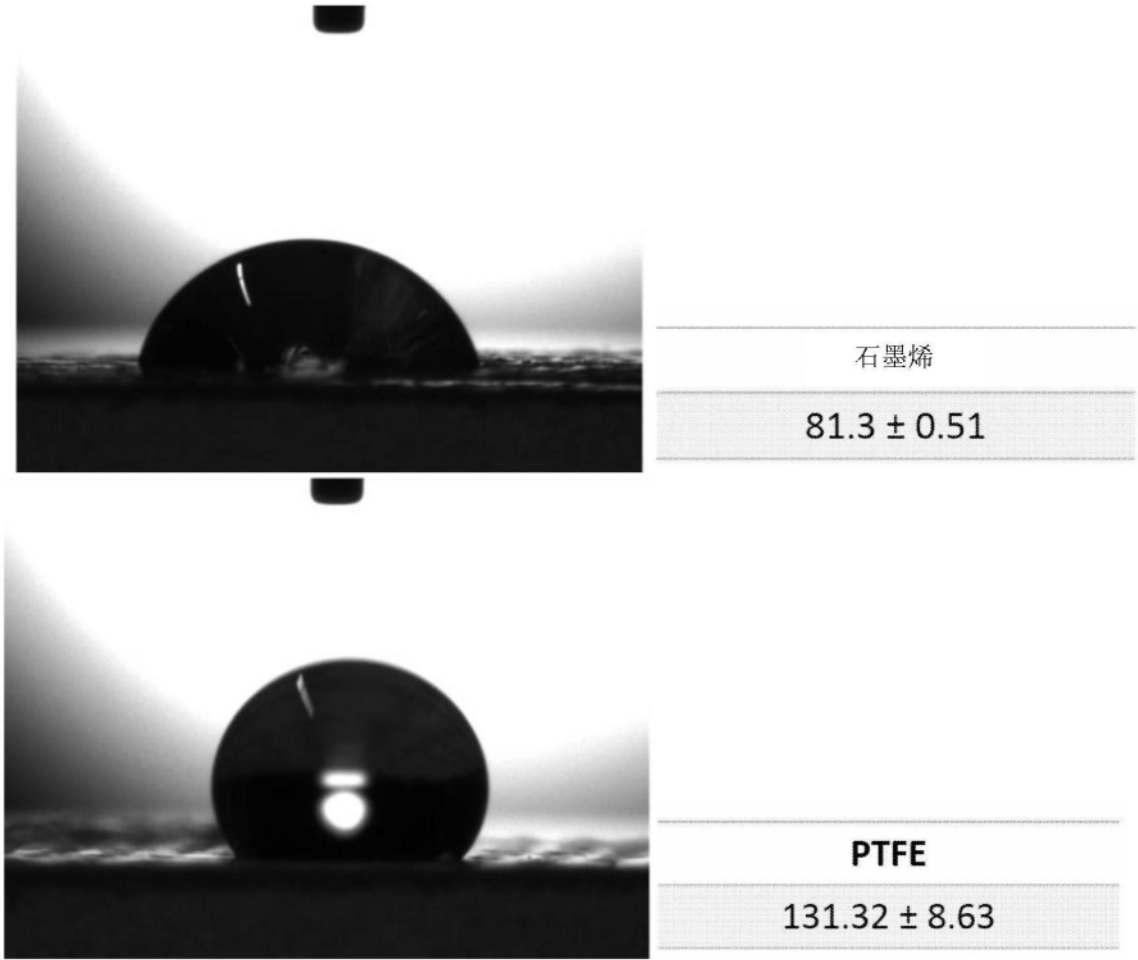


图30

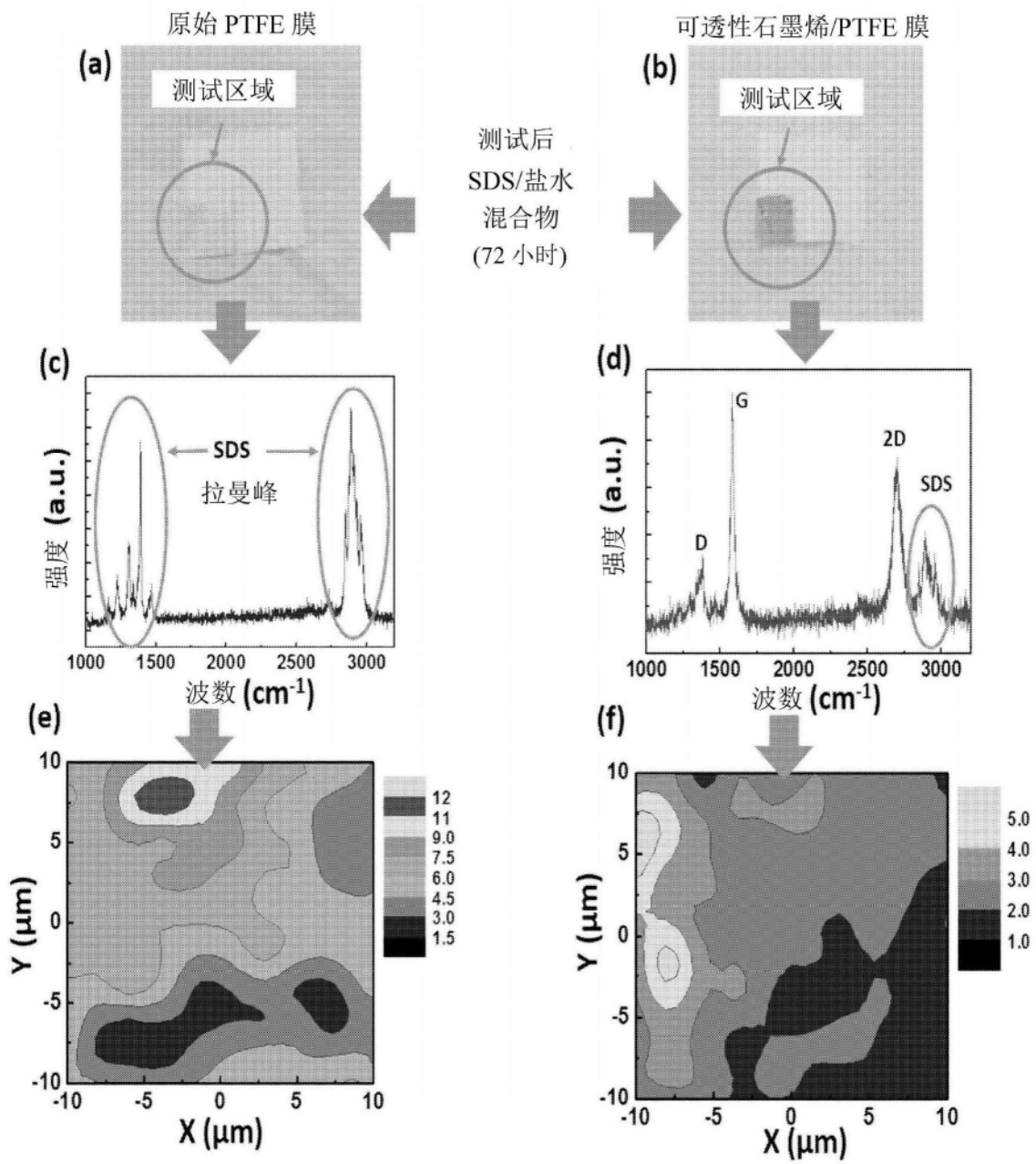


图31

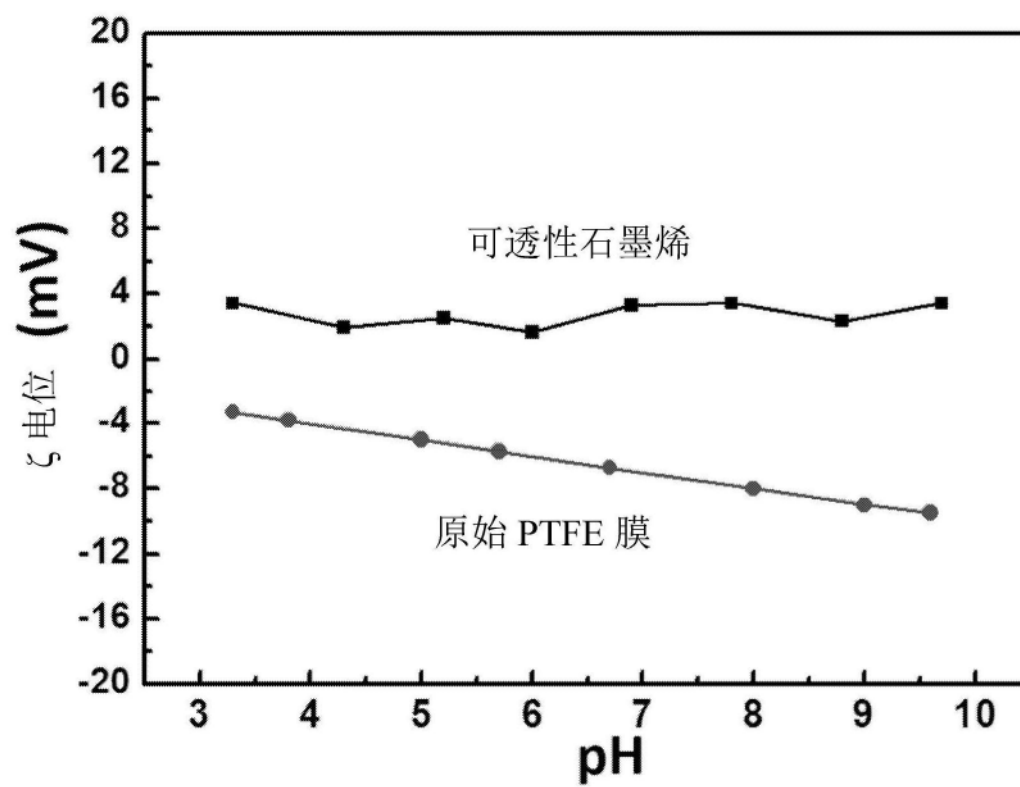


图32

成本分解	可透性石墨烯
前体材料	对于 9 cm ² 样品 所用大豆油 0.17 mL 每次运行\$0.00025
生长基底	Ni (25μm, 99%, Alfa Aesar 9cm ²) \$0.35
炉加热的电力	总计 29 分钟 \$0.33 (每次运行)
真空泵运行	29 分钟为\$0.051 (每次运行)
转移用化学品	PMMA (Sigma Aldrich) FeCl ₃ (Sigma Aldrich) 丙酮(Septone) \$0.1, \$0.35, \$0.1
台式加热器运行	30 分钟为\$0.04
对 9 cm ² 的估计成本	\$1.32
估计成本(每 cm ²)	\$0.15

图33

规格	轻质原油	矿物油 (Fork w2.5 摩托车油)
密度(kg/L)	0.825	0.827
粘度(mm ² /s)	5.96	6.74

图34

参数	海水	参数	海水
pH	8.19 ± 0.00	硫酸盐(mg/L SO ₄ ²⁻)	2,964.57 ± 4.42
电导率(mS/cm)	56.73 ± 0.01	氯化物/硫酸盐比	6.91 ± 0.07
总溶解盐(TDS, mg/L)	38,576.12 ± 3.83	总大肠杆菌(cfu/100 ml)	<1
浊度	0.20 ± 0.02	大肠杆菌粪便细菌(cfu/100 ml)	<1
TOC (mg/L)	16.12 ± 1.33	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.014 ± 0.002
SUVA ₂₅₄ (L/mg.m)	0.0867 ± 0.004	铝(mg/L)	0.011 ± 0.001
碱度(mg/L CaCO ₃ 当量)	120.52 ± 1.16	砷(mg/L)	<0.001
水硬度(mg/L CaCO ₃ 当量)	6,461.23 ± 2.49	镉(mg/L)	<0.001
磷酸盐(mg/L P)	0.007 ± 0.000	铬(mg/L)	0.003 ± 0.000
硝酸盐(mg/L N)	0.007 ± 0.001	亚硝酸盐(mg/L N)	<0.001
氨(mg/L N)	0.039 ± 0.004	铜(mg/L)	0.021 ± 0.003
钠(mg/L)	12,501.21 ± 12.47	铁(mg/L)	0.312 ± 0.011
钾(mg/L)	405.20 ± 1.35	锰(mg/L)	0.005 ± 0.000
钙(mg/L)	417.23 ± 2.16	镍(mg/L)	<0.001
镁(mg/L)	1,316.75 ± 3.79	铅(mg/L)	<0.001
钠吸收率(SAR)	67.60 ± 2.62	锌(mg/L)	<0.001
氯化物(mg/L)	20,505.33 ± 34.30	硅(mg/L)	2.35 ± 0.29

图35