

离子化氨基酸对氧化石墨烯膜渗透汽化过程中水选择性渗透的影响

董淑蕊, 赵 笛, 赵 静, 金万勤

(南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816)

摘要: 在氧化石墨烯(GO)膜通道内引入离子化基团, 可通过静电作用吸附更多的水分子, 有望实现更高效的水分子渗透。研究采用真空抽滤方法将离子化的碱性氨基酸赖氨酸(Lys)引入 GO 膜内, 通过共价交联制备出 Lys(Na⁺)-GO 复合膜。赖氨酸分子两端的氨基与 GO 可交联形成 C-N 共价键, 从而对膜结构进行调控使其更加规整有序, 并将离子化羧酸根引入氧化石墨烯通道中。相比于未离子化的赖氨酸, 离子化的赖氨酸中荷负电的羧酸根通过静电作用提高了与水分子的作用力, 增强了膜的亲水性。通过物理结构和化学结构调控的协同作用, 面向不同的水/醇分离体系, Lys(Na⁺)-GO 复合膜的渗透通量和分离因子得到同时提升。在 40 °C 下, 对质量分数 90% 的乙醇/水、正丁醇/水以及异丙醇/水体系进行渗透汽化测试, Lys(Na⁺)(10)-GO 膜(抽滤溶液中 Lys(Na⁺)与 GO 的质量比为 10)的渗透通量分别达到 882、2461 和 1127 g/(m²·h), 渗透侧水的质量分数分别达到 95.38%、99.11%和 99.42%。

关键词: 氧化石墨烯膜; 离子化氨基酸; 亲水改性; 水/醇分离; 渗透汽化

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effect of Ionized Amino Acid on the Water-selective Permeation through Graphene Oxide Membrane in Pervaporation Process

DONG Shurui, ZHAO Di, ZHAO Jing, JIN Wanqin

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Introduction of ionized groups into the channels of graphene oxide (GO) membrane can adsorb more water molecules through electrostatic interaction, which is expected to achieve more efficient water-selective permeation. In this work, a vacuum filtration method was adopted to introduce the ionized basic amino acid lysine (Lys) into the GO membrane to obtain the Lys(Na⁺)-GO composite membrane through covalent crosslinking. The terminal amino groups in Lys covalently crosslink GO through forming C-N covalent bond, thus regulating the membrane structure to make it more orderly. Meanwhile, the ionized carboxylate groups are introduced into GO channels. Compared with unionized lysine, the negatively charged carboxylate in ionized lysine increases the interaction with water molecules, and improves the membrane hydrophilicity. Through synergistic effect of tuning physical structure and chemical

收稿日期: 2021-06-04; 收到修改稿日期: 2021-08-17; 网络出版日期: 2021-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(51972169, 22038006, 91934303); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(TAPP)

National Natural Science Foundation of China (51972169, 22038006, 91934303); Topnotch Academic Programs Project of Jiangsu Higher Education Institutions (TAPP)

作者简介: 董淑蕊(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: dsr@njtech.edu.cn

DONG Shurui (1998-), female, Master candidate. E-mail: dsr@njtech.edu.cn

通信作者: 赵 静, 副研究员. E-mail: zhaojingmem@njtech.edu.cn

ZHAO Jing, associate professor. E-mail: zhaojingmem@njtech.edu.cn

structure of GO channels, Lys(Na⁺)-GO composite membranes achieve the simultaneous enhancement of permeation flux and separation factor for the separation of different water/alcohol mixtures. For the pervaporation separation of ethanol/water, *n*-butanol/water and *i*-propanol/water mixtures at 40 °C with alcohol concentrations of 90%, the Lys(Na⁺)(10)-GO membrane (mass ratio of Lys(Na⁺) to GO in the extract solution at 10) shows permeation flux of 882, 2461 and 1127 g/(m²·h) with water content reaching 95.38%, 99.11% and 99.42%, respectively.

Key words: graphene oxide membrane; ionized amino acid; hydrophilic modification; water/alcohol separation; pervaporation

在工业生产中,从有机溶剂中除去水是各种应用(如高纯度溶剂生产、溶剂循环利用和反应强化)中必不可少的过程^[1-2]。与传统的分离方法(如共沸精馏和分子筛吸附等)相比,渗透汽化作为膜分离技术,在从有机溶剂中分离水方面具有突出的优势,例如能耗低,成本低,占地面积小和环境友好等等^[3]。

氧化石墨烯(GO)膜作为代表性的二维材料膜,在渗透汽化脱水过程中显示出广阔的应用前景^[4]。GO 纳米片的单原子厚度和微米级横向尺寸有助于其堆叠和自组装形成有序的二维层间通道^[5-7]。GO 纳米片上的非氧化区域允许单层水分子几乎无摩擦的流动,类似于水通过 CNT 传输的情况,具有较低的传质阻力。在前期工作中,我们通过真空辅助自组装技术在陶瓷中空纤维支撑体上成功制备了 GO 膜,并将其应用于渗透汽化脱水过程中^[8]。然而,由于 GO 纳米片的亲水性和较弱的层间相互作用,纯 GO 膜在液体环境中易发生溶胀,进而造成分离因子急剧下降。为了提高 GO 膜的分离因子和稳定性,通常利用 GO 纳米片上的大量含氧官能团(例如羟基、羧基和环氧基^[9-10])通过强相互作用(例如共价键、静电相互作用和阳离子- π 相互作用^[11-13]等)实现层间交联并控制膜在运行过程中的层间距。

除了控制 GO 层间通道的尺寸外,调控 GO 层间通道的化学结构也是促进 GO 膜中分子选择性传递的有效策略。本课题组基于氨基聚乙二醇分子将大量醚键引入 GO 通道中,通过与水分子形成氢键促进水的选择性吸附,使水/乙醇分离因子提高 2.7 倍。从用于水分子选择性分离的大量亲水性聚合物膜的研究中,可以推断亲水基团的类型是影响水选择性渗透的关键因素之一。相比于非离子基团的氢键作用,离子基团可通过静电作用吸附更多的水分子,提高膜的亲水性。聚电解质聚合物(例如壳聚糖和海藻酸钠)由于存在离子基团,通常比非离子型聚合物(如聚乙烯醇)具有更高的分离性能。因此,在氧化石墨烯膜通道内引入离子化基团可能实现更高效的

水分子渗透。

本工作采用碱性氨基酸——赖氨酸来增加氧化石墨烯通道内的离子化基团数量。赖氨酸上的胺基与 GO 上的环氧基可发生共价反应,以实现层间交联。非离子型-COOH 通过离子交换过程转化为离子型-COO⁻。通过不同的水/醇混合物研究 GO 层间离子化基团对水选择性渗透的影响。离子化基团使 GO 膜对水的亲和力更高,对醇的排斥力更强,同时提升 GO 膜的渗透通量和分离因子。

1 实验方法

1.1 实验材料

GO(1~5 μm)购自南京吉仓纳米科技有限公司(中国南京),是采用典型的改进 Hummers 方法制备的。赖氨酸(Lys)购自上海阿拉丁生化技术有限公司。氢氧化钠购自西陇科学股份有限公司。所有有机溶剂包括乙醇、正丁醇和异丙醇均购自无锡亚盛化工有限公司。平板状的聚丙烯腈(PAN)超滤膜(MWCO: 100 kDa)购自山东蓝景膜技术与工程有限公司。实验中使用去离子水,所有化学药品均为分析纯。

1.2 GO 复合膜的制备

取适量的 Lys 加水配制成 1 mg·mL⁻¹ 的 Lys 溶液,随后加入等摩尔量的 NaOH,使 Lys 分子中的羧基充分离子化,得到 Lys(Na⁺)溶液。取一定量的氧化石墨烯分散液加去离子水稀释,超声处理 20 min 后,向其中加入一定量的 Lys 或 Lys(Na⁺)溶液,在 30 °C 水浴锅内搅拌 1 h,得到 Lys-GO 和 Lys(Na⁺)-GO 抽膜溶液。具体反应过程如图 1 所示。

取大小合适的聚丙烯腈(PAN)支撑体放置于抽滤装置中,将配制好的抽膜溶液倒入滤杯中进行抽滤。抽滤完成后将膜放入鼓风干燥箱中 60 °C 热处理 2 h,得到 Lys-GO 和 Lys(Na⁺)-GO 复合膜。根据 Lys 或 Lys(Na⁺)溶液不同的加入量,将制备的膜

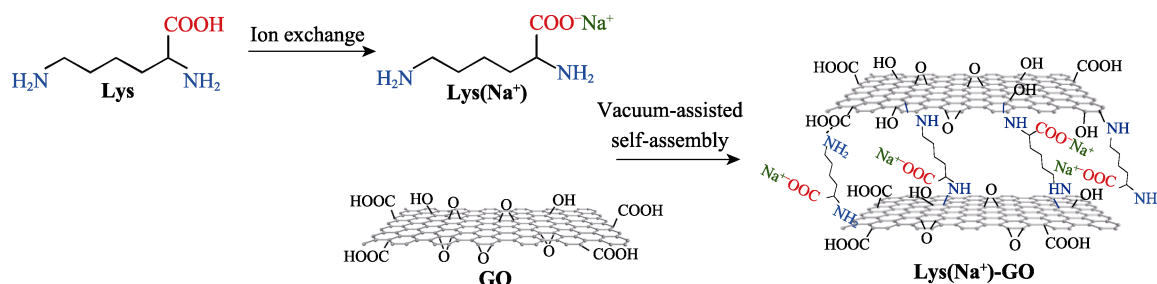


图1 氧化石墨烯膜中引入离子化氨基酸的过程示意图

Fig. 1 Schematic of introducing ionized amino acids into graphene oxide membranes

命名为 Lys(*X*)-GO 或 Lys(Na⁺)(*X*)-GO, *X* 表示抽膜溶液中 Lys/Lys(Na⁺) 与 GO 的质量比, *X* 取值为 5, 10, 15 和 20。

1.3 纳米片及复合膜表征

使用原子力显微镜(AFM, XE-100, Park SYSTEMS, Korea)表征氧化石墨烯原料的片层尺寸。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi Limited, S-4800, Japan)表征制备的膜表面和断面形貌, 测试条件: 室温、高真空度、工作电压为 5 kV, 测试样品经喷金处理。通过测量断面 SEM 照片中至少十个不同位置并取平均值来确定膜厚度。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, Miniflex 600, Japan)对制备的膜进行物相分析, 测试条件: 室温, 衍射范围 $5^\circ \leq 2\theta \leq 14^\circ$, 步长 0.05° , 扫描速率 0.2 s/step。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250, USA)分析制备膜的化学组成, 进而对氨基酸与 GO 之间的反应机理进行分析。通过水接触角测试仪(A100P, MAIST Vision Inspection & Measurement Co., Ltd)测试制备膜表面水接触角的大小, 用于表征膜的亲水性。

1.4 渗透汽化实验

实验使用不同的水/醇混合物进行渗透汽化实验, 用于研究引入的离子化氨基酸对制备的 GO 复合膜水分子选择性分离过程分离效率的影响。

研究采用实验室自制的渗透汽化装置。将制备的膜装入平板式不锈钢渗透汽化组件中并密封, 有效膜面积为 2.27 cm^2 。料液罐内的进料液为质量浓度 90% 的乙醇/水溶液, 料液经蠕动泵在料液罐和膜组件间进行循环流动, 流量控制在 $60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。通过在渗透侧使用真空泵抽真空形成跨膜压差来提供渗透驱动力, 真空度一般保持在 250 Pa 以下。通过膜的蒸汽经液氮冷凝收集到冷阱内。用分析天平测量收集到的液体渗透物的质量。通过气相色谱仪(SP-6890, 山东鲁南)来分析进料侧和渗透侧的组分组成。一般用通量 *J* 以及分离因子 α 来衡量膜的渗透汽化分离性能, 而渗透汽化分离指数 PSI 是综合考虑通量和分离因子, 对膜的渗透汽化分离性能进行

评价的参数。它们的计算公式如下:

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{P_W/P_A}{F_W/F_A} \quad (2)$$

$$\text{PSI} = J(\alpha - 1) \quad (3)$$

其中, *Q* 是在 *t*(h) 时间间隔内收集的渗透物质量(g), *A* 是有效膜面积(m^2)。 *P* 和 *F* 分别是渗透侧和进料侧的水(下标为 W)或醇(下标为 A)的质量分数。

水和醇分子跨膜传递过程的驱动力(Δp)可通过以下公式计算:

$$\Delta p = p_{i0} - p_{i1} = \gamma_{i0} x_{i0} p_{i0}^{\text{sat}} - p_{i1} \quad (4)$$

其中, p_{i0} , p_{i1} 是组分 *i* 在进料侧或渗透侧的蒸汽分压(kPa), 由于膜后侧抽真空, 渗透侧基本上处于完全真空的状态, 因此 p_{i1} 近似于 0, γ_{i0} 是原料液中组分 *i* 的活度系数, x_{i0} 是原料液中组分 *i* 的摩尔分数, p_{i0}^{sat} 是纯组分 *i* 在标准状况下的饱和蒸汽压。

2 结果与讨论

2.1 GO 纳米片及复合膜的形貌

利用 AFM 表征用于制备膜的 GO 纳米片。GO 纳米片的横向尺寸约为 $2 \mu\text{m}$ (图 2(a)), 从高度分布(图 2(b))测得的纳米片厚度约为 0.85 nm, 说明纳米片已充分剥离。图 2(c~h)分别为 GO, Lys(10)-GO 和 Lys(Na⁺)(10)-GO 膜的表面和断面形貌。插入 Lys 或 Lys(Na⁺)后, GO 膜表面上的典型褶皱得以保留, 且从断面形貌中仍可看到 GO 纳米片堆叠形成的层状结构, 说明 Lys 和 Lys(Na⁺)对 GO 膜结构的影响较小。由断面照片测量可发现膜厚度从 93 nm 略微增大到 117 nm。以上结果证明, 尽管存在插层材料 Lys 和 Lys(Na⁺), 但复合膜的主体材料仍然是 GO。根据 XPS 结果计算 Lys(Na⁺)(10)-GO 膜中的 Lys(Na⁺)实际质量分数为 10.7%。此外, 与 GO 和 Lys(10)-GO 膜相比, Lys(Na⁺)(10)-GO 膜表面没有明显晶体沉淀, 表明赖氨酸溶液中加入的 NaOH 已完全消耗。

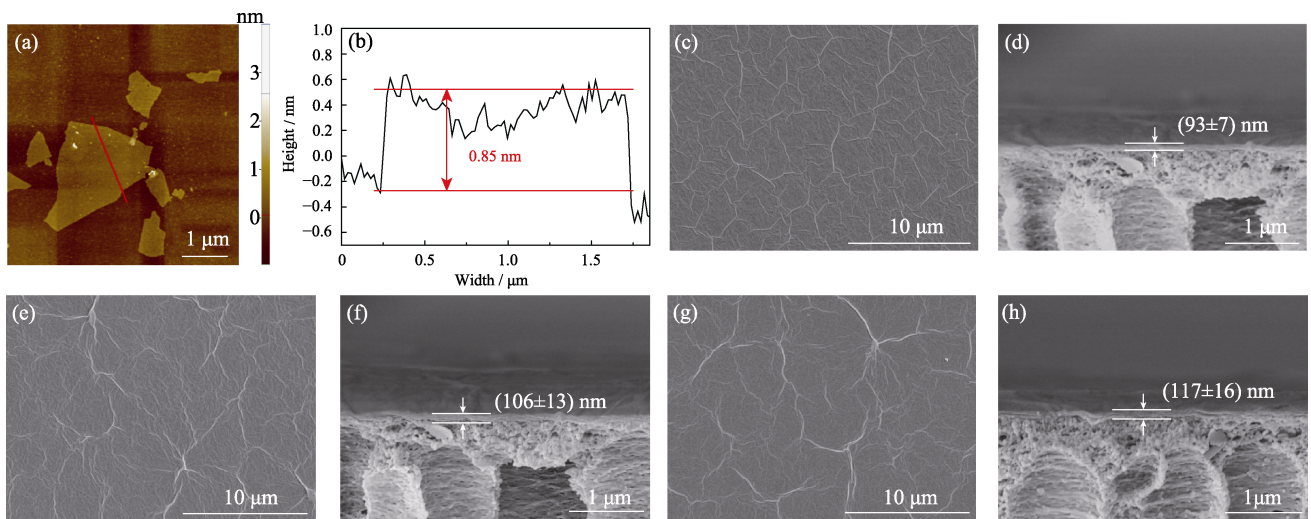


图 2 GO 纳米片的 AFM 照片(a)和高度轮廓(b); (c, d)GO 纯膜, (e, f) Lys(10)-GO 和 (g, h) Lys(Na⁺)(10)-GO 膜的表面和横截面的 FESEM 照片

Fig. 2 (a) AFM image and (b) height profile of GO nanosheet, and FESEM images of the surface and cross-section of (c, d) pristine GO, (e, f) Lys(10)-GO, and (g, h) Lys(Na⁺)(10)-GO membranes

2.2 GO 复合膜的化学组成和微观结构

对 GO 和 Lys(Na⁺)-GO 膜进行 XPS 表征以研究 Lys(Na⁺)和 GO 之间的反应并确定复合膜的化学组成。

如图 3(a)所示, GO 纯膜在结合能为 284.8、286.9、287.6 和 289.0 eV 的特征峰, 分别对应 C-C, C-O, C=O 和 COOH。四个峰分别占总 C1s 峰的 54.83%, 31.66%, 10.22%和 3.29%。引入 Lys(Na⁺)后, 在 C1s 光谱中 286.0 eV 的结合能处出现一个新的 C-N 峰, 其比例约为 16.79%。同时, C-O 峰的比例从 31.66%降低到 24.68%。上述结果共同表明, Lys(Na⁺)上的胺基和 GO 上的环氧基之间发生了亲核取代反应。此外, 由于从 Lys(Na⁺)中额外引入了羧基, 因此 C=O 和 COOH 峰的强度略有增加。

通过 XRD 对干/湿状态下的 GO 复合膜的物理结构进行表征。利用布拉格定律和 2θ 值计算复合膜的层间距, 数据列于图 4。湿态测试是在 XRD 表征之前将膜在室温下浸入水/乙醇混合物中 24 h。如图

4(a)所示, 在干燥状态下, 掺入 Lys 或 Lys(Na⁺)后, GO 的特征峰移向较低的 2θ 值, 对应于更大的层间距, 这是由于 Lys 或 Lys(Na⁺)撑开了膜层使层间距增大。比较图 4(a)和图 4(b)可以发现, 由于膜在液体环境中溶胀, 所有膜在湿态下均显示出更大的层间距。图 4(c)列出了不同膜在干态和湿态下层间距的差异。尽管 Lys 和 Lys(Na⁺)上的亲水基团促进水吸附到 GO 层间通道中, 但 Lys-GO 和 Lys(Na⁺)-GO 膜与 GO 纯膜相比均显示出较小的干-湿态层间距, 表明共价交联在某种程度上抑制了膜溶胀。随着 Lys(Lys(Na⁺))与 GO 的质量比增大到 20, 干态和湿态之间层间距的差异开始增大而不是保持减小趋势(图 4(c))。这种现象可能是由于胺/环氧比例过大, 导致 Lys 或 Lys(Na⁺)分子的两个胺基中可能只有一个胺基发生共价交联反应, 从而削弱了交联效果。相比之下, Lys(Na⁺)-GO 膜的干-湿态层间距差比 Lys-GO 膜小, 这可能是由于加入 NaOH 会影响赖氨酸溶液和抽滤溶液的 pH,

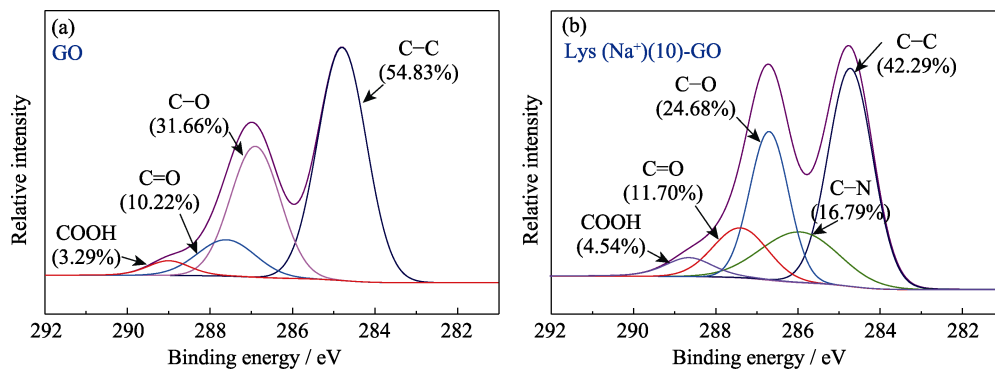


图 3 (a)GO 和(b)Lys(Na⁺)(10)-GO 膜的 C1s XPS 光谱

Fig. 3 C1s XPS spectra of (a) GO and (b) Lys(Na⁺)(10)-GO membranes

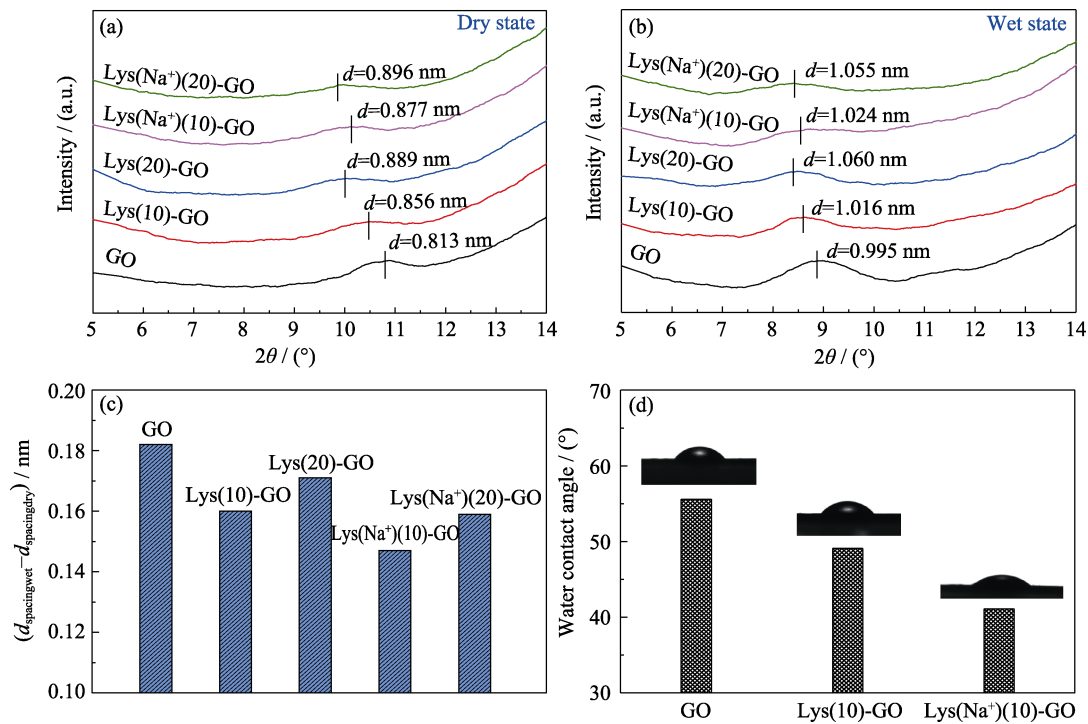


图4 (a)干燥状态和(b)湿润状态的GO、Lys(10)-GO和Lys(Na⁺)(10)-GO膜的XRD图谱;
(c)不同膜在干态和湿态下的层间距差异;(d)GO纯膜、Lys(10)-GO和Lys(Na⁺)(10)-GO膜与水的接触角
Fig. 4 XRD patterns of GO, Lys(10)-GO and Lys(Na⁺)(10)-GO membranes in (a) dry state and (b) wet state,
(c) differences in the interlayer spacing of different films in dry and wet states and (d) water contact angle
of pristine GO, Lys(10)-GO and Lys(Na⁺)(10)-GO membranes

从而促进赖氨酸与GO之间的反应并赋予GO复合膜更高的交联度。

2.3 GO复合膜的亲水性

掺入Lys或Lys(Na⁺)后膜表面亲水性的演变如图4(d)所示。由于GO纳米片上存在大量极性基团(图3(b)),GO纯膜显示出亲水特性,水接触角为55.6°。对于Lys-GO膜,额外引入的羧基与赖氨酸中未反应的氨基通过氢键赋予其更多的水吸附位置,从而提高了膜表面亲水性,使水接触角降至49.1°。离子化的Lys膜可进一步提高亲水性(水接触角为41.1°),这可归因于离子交换后Lys(Na⁺)-GO膜中的离子化羧酸根(-COO⁻)通过静电作用与水分子相互作用,而不是通过氢键作用。相比之下,静电作用比氢键具有更低的方向性,因此吸附了更多的水分子并具有更高的水亲和力。

2.4 GO复合膜的分性能

通过在40℃下对乙醇/水混合物(90/10,质量比)进行渗透汽化脱水实验,研究Lys和Lys(Na⁺)质量含量对Lys-GO和Lys(Na⁺)-GO复合膜渗透汽化性能的影响。如图5所示,随着Lys和Lys(Na⁺)与GO的质量比从0增加到20,两种复合膜的变化趋势一致,都是通量持续减小,渗透液中水浓度先增大后减小。这是因为掺入少量Lys或Lys(Na⁺)时,通

过Lys与GO的共价交联可将膜结构调控得更加规整,且Lys/Lys(Na⁺)有利于提高膜的亲水性,从而有利于膜吸附水分子并快速通过水通道。但同时,掺入的Lys和Lys(Na⁺)分子会占据一部分传质通道体积,使渗透分子可通过的有效通道体积减小,从而导致通量减小。继续增加Lys和Lys(Na⁺)的量会导致氨基过量,影响交联反应的效果,从而出现只有一端的氨基与环氧基反应,膜结构规整度下降,同时有效通道体积减小,因此通量减小,渗透液中水分子浓度降低。

在Lys:GO和Lys(Na⁺):GO质量比相同的情况下,Lys(Na⁺)-GO复合膜比Lys-GO复合膜具有更高的通量及渗透液水浓度,这也证明Lys上的羧基离子化之后,与水分子之间的作用力更强,膜的亲水性提高,增强了膜对水分子的吸附性能,从而使得通量增加,增强对水分子的选择性。

通过比较复合膜的PSI(图5(b))可知,当Lys(Na⁺)与GO质量比为10时,Lys(Na⁺)(10)-GO复合膜的性能最佳。

为了证明离子化基团在促进水选择性渗透方面的普遍性,实验使用Lys(10)-GO和Lys(Na⁺)(10)-GO膜进行不同水/醇混合物(313 K, w(水)/w(醇)=10/90)的渗透汽化实验(图6)。与Lys(10)-GO膜相比,

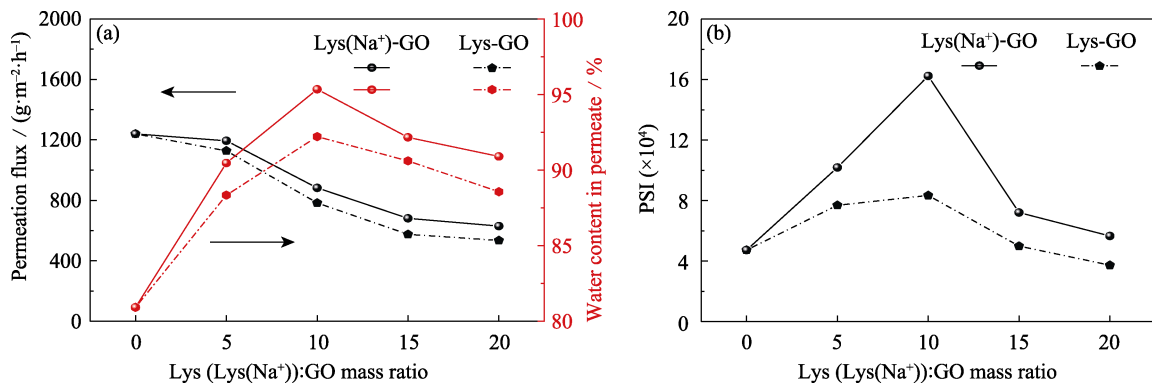


图 5 具有不同 Lys(Lys(Na⁺)):GO 质量比的复合膜的(a)渗透通量、分离因子和(b)PSI
Fig. 5 (a) Permeation flux, separation factor and (b) PSI of composite membranes with different mass ratios of Lys(Lys(Na⁺)) to GO

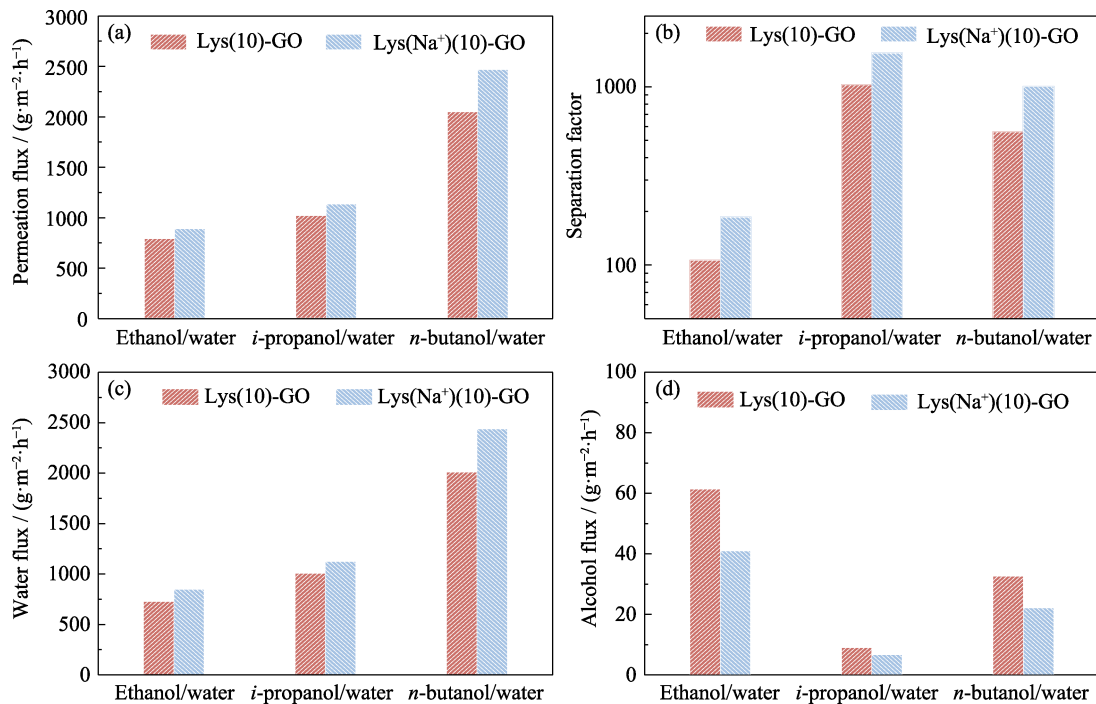


图 6 Lys(10)-GO 和 Lys(Na⁺)(10)-GO 膜分离不同水/醇混合物的分离性能

Fig. 6 Separation performance of Lys(10)-GO and Lys(Na⁺)(10)-GO membranes for separating different water/alcohol mixtures
(a) Permeation flux; (b) Separation factor; (c) Water flux; (d) Alcohol flux

对于所有水/醇混合物, 离子化的 Lys(Na⁺)(10)-GO 膜均显示出更高的渗透通量和分离因子。

对不同水/醇混合物的分离, Lys(10)-GO 和 Lys(Na⁺)(10)-GO 膜表现出相似的趋势(图 6): (1)渗透通量和水通量: 水/正丁醇>水/异丙醇>水/乙醇; (2)分离因子: 水/异丙醇>水/正丁醇>水/乙醇; (3)醇通量: 水/乙醇>水/正丁醇>水/异丙醇。可以从渗透驱动力、醇分子竞争吸附和水-醇相互作用等方面分析水通量的影响因素。首先, 渗透通量与分子传递的驱动力成正比。虽然水/醇混合物在相同的温度和浓度下被分离, 但是水分子在每种混合物中具有不同的活度系数, 导致驱动力变化(水在乙醇、异丙醇和丁醇中的驱动力分别为 2.932、3.105 和 3.502 kPa)。

三种水/醇混合物的水传递驱动力遵循水/正丁醇>水/异丙醇>水/乙醇的趋势。其次, 醇分子的疏水性随碳原子的增加而增强, 造成醇在亲水性 GO 膜中的吸附减少。在渗透汽化过程中, 醇吸附与水吸附竞争。因此, 吸附少量疏水性的正丁醇更有利于水渗透。再者, 乙醇显示出与水最强的耦合作用, 所得的水-乙醇分子簇会阻碍水的选择性渗透。在水/正丁醇分离中, 上述因素的共同作用导致 Lys(Na⁺)(10)-GO 膜具有最高的水通量和渗透通量(2461 g/(m²·h))。对于不同醇类分子, 乙醇分子具有最大的传递驱动力, 最小的分子尺寸, 以及最强的膜-醇相互作用和醇-水耦合作用, 因此具有最高的醇通量和最低的分效率。

表1 用于水/醇混合物渗透汽化脱水膜的性能总结

Table 1 Summary of the performance of membranes for pervaporation dehydration of water/alcohol mixtures

Membrane	Feed solution	Temperature/°C	Permeation flux/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	Separation factor	PSI (×10 ⁵)	Reference
Lys(Na ⁺)(10)-GO	90% <i>n</i> -butanol	40	2461	1005	24.7	This work
1%IL-GO-PEBA	98% <i>n</i> -butanol	35	478.3	26.7	0.12	[14]
GO-PMDTT	85% <i>n</i> -butanol	40	973	99	0.95	[15]
PDMS-PhTMS/PVDF	85% <i>n</i> -butanol	60	850	1174	9.97	[16]
ZIF-8@PPy30/PDMS	95% <i>n</i> -butanol	40	564.8	70.2	0.39	[17]
Lys(Na ⁺)-GO	90% <i>i</i> -propanol	40	1127	1543	17.4	This work
GO-GTA	85% <i>i</i> -propanol	40	700	1800	12.6	[18]
PC-0	88% <i>i</i> -propanol	40	844	711	5.99	[19]
PVA-b-NaY	90% <i>i</i> -propanol	35	5.12	2690	0.14	[20]
Lys(Na ⁺)-GO	90% ethanol	40	882	186	1.63	This work
ZIF-8@GO	95% ethanol	40	443.8	22.2	0.09	[21]
PVA- GO	90% ethanol	40	137	263	0.36	[22]
PEGDA-GO	90% ethanol	40	700	70	0.48	[23]
CaGO	90% ethanol	40	430	141	0.6	[24]
GO/ceramic	90% ethanol	40	430	335	1.43	[25]
AZIF-8@PDMS-7 MMM	95% ethanol	40	585.6	17.7	0.10	[26]

但是, 异丙醇和正丁醇的通量并不遵循相同的规则。具有较小分子尺寸和较高驱动力的异丙醇显示出较低的通量, 这可归因于分子形状的差异: 正丁醇是一种线性分子, 其宽度参数为 0.200 nm, 而异丙醇具有一个侧基甲基, 宽度参数为 0.234 nm。实验结果表明, 超低的异丙醇通量使得渗透物中的水质量分数高达 99.42% (水/异丙醇分离因子为 1543)。基于 GO 的复合膜在水选择性分离过程中显示出广阔的应用前景。表 1 总结了最近报道的 GO 膜对不同水/醇混合物的渗透汽化脱水性能。考虑到操作条件对膜结构和分子传递特性的显著影响, 选择并比较了在相似温度和进料浓度下的性能数据。由于离子化基团优先吸附水分子, 并对醇分子有抑制作用, Lys(Na⁺)(10)-GO 膜在水/正丁醇、水/异丙醇和水/乙醇混合物中表现出优异的渗透通量和分离因子。

3 结论

研究采用离子化的 Lys 调控 GO 膜结构并对通道进行亲水改性, 研究了引入离子化 Lys 对制备的 Lys(Na⁺)-GO 复合膜形貌结构及亲水性的影响, 并将复合膜应用于不同醇/水体系的渗透汽化脱水测试, 探究其在醇类回收方面的潜力, 具体结论如下:

1) 赖氨酸 Lys(及 Lys(Na⁺)) 上的氨基与 GO 上的环氧基共价交联形成 C-N 共价键, 对膜结构进行调

控使其更加规整有序。同时 Lys 上的羧基离子化形成 -COO⁻, 增强了膜与水分子之间的静电作用力, 提高了复合膜的亲水性。通过二者的协同作用, 促进膜选择性吸附水分子并利用二维水传输通道快速使水分子通过, 从而增强了复合膜的醇/水分离性能。

2) 在制备的复合膜中, Lys(Na⁺)(10)-GO 复合膜分离性能最佳。在 40 °C 下, 对质量分数 90% 的乙醇/水、正丁醇/水以及异丙醇/水体系进行渗透汽化测试, 渗透通量分别达到 882、2461 和 1127 g/(m²·h), 渗透侧水的质量分数分别达到 95.38%、99.11% 和 99.42%。

参考文献:

- [1] ZHAO J, HE G W, LIU G H, *et al.* Manipulation of interactions at membrane interfaces for energy and environmental applications. *Progress in Polymer Science*, 2018, **80**: 125–152.
- [2] HUA D, CHUNG T S, SHI G M, *et al.* Teflon AF2400/Ultem composite hollow fiber membranes for alcohol dehydration by high-temperature vapor permeation. *AIChE Journal*, 2016, **62(5)**: 1747–1757.
- [3] PRIHATININGTYAS I, BRUGGEN B V D. Nanocomposite pervaporation membrane for desalination. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, **164**: 147–161.
- [4] LIANG F, LIU Q, ZHAO J, *et al.* Ultrafast water-selective permeation through graphene oxide membrane with water transport promoters. *AIChE Journal*, 2020, **66(2)**: e16812.
- [5] DAI L, XU F, HUANG K, *et al.* Ultrafast water transport in two-dimensional channels enabled by spherical polyelectrolyte brushes with controllable flexibility. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60(36)**: 19933–19941.
- [6] NAIR R R, WU H A, JAYARAM P N, *et al.* Unimpeded permeation

- of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, **335**(6067): 442–444.
- [7] WANG M, PAN F, YANG L, *et al.* Graphene oxide quantum dots incorporated nanocomposite membranes with high water flux for pervaporative dehydration. *Journal of Membrane Science*, 2018, **563**: 903–913.
- [8] SONG Y, LI R, PAN F, *et al.* Ultrapervaporative graphene oxide membranes with tunable interlayer distances via vein-like supra-molecular dendrimers. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(31): 18642–18652.
- [9] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(1): 228–240.
- [10] LIU L, MA Q, CAO J, *et al.* Recent progress of graphene oxide-based multifunctional nanomaterials for cancer treatment. *Cancer Nano*, 2021, **12**: 18.
- [11] SUN P, ZHU M, WANG K, *et al.* Selective ion penetration of graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 2013, **7**(1): 428–437.
- [12] CHOWDHURY I, MANSUKHANI N D, GUINEY L M, *et al.* Aggregation and stability of reduced graphene oxide: complex roles of divalent cations, pH, and natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(18): 10886–10893.
- [13] SUN P, ZHENG F, ZHU M, *et al.* Selective trans-membrane transport of alkali and alkaline earth cations through graphene oxide membranes based on cation- π interactions. *ACS Nano*, 2014, **8**(1): 850–859.
- [14] TANG W, LOU H, LI Y, *et al.* Ionic liquid modified graphene oxide-PEBA mixed matrix membrane for pervaporation of butanol aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 2019, **581**: 93–104.
- [15] MANSHAD S, ISLOOR A M, NAWAWI M G M, *et al.* Pervaporation dehydration of bio-fuel (*n*-butanol) by dry thermal treatment membrane. *Materials Research Express*, 2020, **7**(6): 065001.
- [16] LEE J Y, LEE J S, LEE J. High performance and thermally stable PDMS pervaporation membranes prepared using a phenyl-containing tri-functional crosslinker for *n*-butanol recovery. *Separation and Purification Technology*, 2020, **235**: 116142.
- [17] XU L, LI S, MAO H, *et al.* An advanced necklace-like metal organic framework with an ultrahighly continuous structure in the membrane for superior butanol/water separation. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(19): 11853.
- [18] HUA D, RAI R K, ZHANG Y, *et al.* Aldehyde functionalized graphene oxide frameworks as robust membrane materials for pervaporative alcohol dehydration. *Chemical Engineering Science*, 2017, **161**: 341–349.
- [19] ACHRI D, RACHIPUDI P, NAIK S, *et al.* Polyelectrolyte complex membranes made of chitosan—PSSAMA for pervaporation separation of industrially important azeotropic mixtures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, **78**: 383–395.
- [20] KURSUN F. Application of PVA-b-NaY zeolite mixture membranes in pervaporation method. *Journal of Molecular Structure*, 2020, **1201**: 127170.
- [21] ZHU T, XU S, YU F, *et al.* ZIF-8@GO composites incorporated polydimethylsiloxane membrane with prominent separation performance for ethanol recovery. *Journal of Membrane Science*, 2020, **598**: 117681.
- [22] ZHAO D, JI Y F, LIU G P, *et al.* Facilitated water-selective permeation via PEGylation of graphene oxide membrane. *Journal of Membrane Science*, 2018, **567**: 311–320.
- [23] CASTRO-MUNOZ R, BUERA-GONZALEZ J, DE LA IGLESIA O, *et al.* Towards the dehydration of ethanol using pervaporation cross-linked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide membranes. *Journal of Membrane Science*, 2019, **582**: 423–484.
- [24] GUAN K, LIU Q, ZHOU G, *et al.* Cation-diffusion controlled formation of thin graphene oxide composite membranes for efficient ethanol dehydration. *Science China Materials*, 2019, **62**(7): 925–935.
- [25] CHENG X, CAI W, CHEN X, *et al.* Preparation of graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite membrane and pervaporation performance for ethanol dehydration. *RSC Advances*, 2019, **9**(27): 15457–15465.
- [26] ZHU T, LE YU X, YI M, *et al.* Facile covalent crosslinking of zeolitic imidazolate framework/polydimethylsiloxane mixed matrix membrane for enhanced ethanol/water separation performance. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**(33): 12664–12676.