

二维碳基薄膜及其高分子复合材料的构筑和油水分离性能研究进展

谷金翠, 张磊, 张佳玮*, 陈涛*

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201

* 联系人, E-mail: zhangjiawei@nimte.ac.cn; tao.chen@nimte.ac.cn

2019-03-04 收稿, 2019-04-17 修回, 2019-05-17 接受, 2019-07-16 网络版发表

国家自然科学基金(51603216, 51803226)、海洋材料及相关技术重点实验室开放研究基金(2017K03)、中国科学院前沿科学与教育局(QYZDB-SSW-SLH036)、宁波市科技局(2018A610097)和宁波市科技专项基金(2016C50009)资助

摘要 随着环保意识的提高, 含油污水的净化已成为一个重要课题. 碳基(石墨烯、碳纳米管)薄膜材料, 尤其是高分子功能化的碳基薄膜材料为含油废水等环境污染问题的解决提供了有效途径. 本文综述了近年来高分子功能化碳基薄膜在污水处理方面的研究进展. 根据润湿性和功能不同, 将碳基薄膜材料分为超疏水性碳基薄膜材料、超亲水性碳基薄膜材料、Janus结构碳基薄膜材料、智能性碳基薄膜材料和多功能性碳基薄膜材料5个部分. 在每部分中, 详细讨论了设计策略、制备方法以及润湿性对含油废水分离性能的影响. 最后, 对高分子功能化碳基薄膜用作含油废水净化的发展前景和面临的挑战进行了综合讨论.

关键词 碳基薄膜, 高分子功能化, 油水分离, 润湿性

水是生命之源. 然而, 经济的快速发展给人们的生活带来许多便捷的同时也带来了日益突出的水污染等问题. 含油废水对生活环境和生态平衡有很大危害, 如何有效分离油污废水, 实现对其综合治理, 是目前污水治理的热点和难点之一^[1-4]. 含油废水处理的难易程度取决于油分的来源、成分以及存在形式^[5-7]. 常见的含油污水处理技术有物理法(重力法、离心法等)、化学法(絮凝法、盐析法等)、电化学法(电解法、电磁吸附法等)和生物法(活性污泥法、氧化塘法等). 这些传统的处理污水的方法存在效率低、二次污染、能耗高等问题^[8], 因此, 必须利用新材料对油水体系进行有效分离.

受自然界中具有自清洁功能的植物启发, 研究人员通过调控材料表面微观结构和表面能^[9-16]构建了具有仿生界面性能的油水分离材料, 包括: 超疏水性油水分离材料^[17-30]、超亲水性油水分离材料^[31-39]、Janus

结构油水分离材料^[40,41]、智能性油水分离材料^[42-49], 这些材料可以实现高效快速的油水分离. 在这些材料中, 膜分离材料可根据油水混合物中油珠的大小调节膜孔结构, 达到油水分离的效果. 与常规分离方法相比, 膜分离由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能, 又有高效、节能、环保、分子级过滤及过滤过程简单、易于控制等特征, 因此, 广泛应用于医药、生物、环保等领域, 产生了巨大的经济和社会效益, 已成为当今分离科学中最重要的手段之一^[50,51]. 近年来, 应用膜分离材料进行油水分离成为研究热点之一^[52,53]. 虽然膜分离材料已经取得了巨大进步, 但是由于大量乳化剂的存在, 导致水体中的油水体系非常稳定和复杂, 因此在分离油水乳液方面, 尤其是表面活性剂稳定的油水乳液方面依旧存在着一定挑战^[31,54]. 另外, 实际的污水成分十分复杂, 如含有致病细菌、有毒有机污染

引用格式: 谷金翠, 张磊, 张佳玮, 等. 二维碳基薄膜及其高分子复合材料的构筑和油水分离性能研究进展. 科学通报, 2019, 64: 2316-2331

Gu J C, Zhang L, Zhang J W, et al. Recent advance of two-dimensional carbon-based films and their polymer functionalized membranes for oil/water separation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 2316-2331, doi: 10.1360/N972019-00183

物、致癌性重金属等,导致即使油水分离之后,水也不适合排入水体系统。随着目前水质状况的恶化及环保意识的增强,对油水分离材料也提出了更高的要求。因此,加强对乳化油水分离材料的探索和研究,构建多功能的超浸润复合薄膜材料,同时实现油污废水乳液的分离和水质净化是当前亟待解决的关键技术问题,也是关系到人们生活、经济发展和环境安全的重要课题。

近几年,碳纳米管(CNTs)和石墨烯(GE)因具有多维性的孔隙结构、较大的比表面积以及较强的反应活性而备受关注。作为高效的分离材料,二者在污染水体的治理方面均具有广阔的应用前景^[55]。虽然目前已有的一些关于碳基材料在水体环境处理中的应用报道^[32],但大多集中在三维碳基吸附材料的构筑方面,而在碳基薄膜方面,尤其是高分子功能化碳基薄膜用于水处理方面的研究还少见报道。鉴于此,本文将着重介绍近年来高分子功能化二维碳基薄膜在结构设计、油水分离效率等方面的研究进展。根据润湿性和功能性的不同,主要分为5种类型的碳基薄膜材料(图1),包括:(1)超疏水性碳基薄膜材料;(2)超亲水性碳基薄膜材料;(3)Janus结构碳基薄膜材料;(4)智能性碳基薄膜材料;(5)多功能性碳基薄膜材料。文章最后将会对碳基薄膜目前面临的问题做进一步探讨。

1 超疏水碳基高分子复合薄膜材料及油水分离性能

受自然界植物启发^[10-12],研究人员通过调控材料表面形貌和表面能构建出一系列超疏水材料^[45-48]。但是,大部分超疏水材料存在吸附能力低、可回收性差、选择性低等问题。碳基材料(碳纳米管和石墨烯)作为一种新兴的水处理材料,由于其低密度、高孔隙率、高机械强度和疏水性能而备受关注^[43-45]。近年来,人们将表面化学能和粗糙度相结合设计出了一系列超疏水碳基薄膜材料,在油水分离方面取得了很大进步。结合氟代丙烯酸的低表面能和碳膜材料的微纳米结构,Asthana等人^[56]制备了一种具有超疏水性的碳基高分子复合薄膜材料,其可以有效分离矿物油和水的混合物(图2(a))。Yang等人^[57]报道了一种还原氧化石墨烯薄膜(图2(b), (c)),该薄膜不仅力学性能良好,还可吸附大量有机溶剂。通过调控氧化石墨烯(GO)的还原程度,可以实现对有机溶剂吸附量的可控调节。硅烷偶联剂可以与GO上丰富的官能团发生化学反应,在GO膜上键入有机基团后其表面能降低,从而提高氧化石墨烯膜

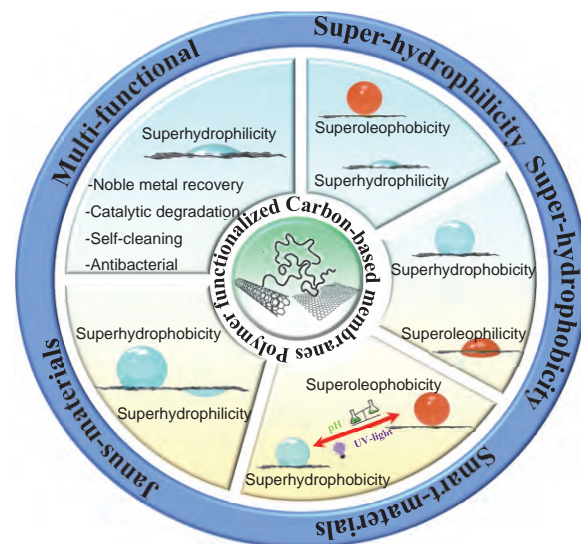


图1 (网络版彩色)碳基油水分离材料,包括:超疏水性碳基薄膜材料;超亲水性碳基薄膜材料;Janus结构碳基薄膜材料;智能性碳基薄膜材料;多功能性碳基薄膜材料

Figure 1 (Color online) Oil/water separation carbon-based membranes, including five parts: Superhydrophobic carbon-based separation membranes, superhydrophilic carbon-based separation membranes, Janus carbon-based separation membranes, smart carbon-based separation membranes and multi-functional carbon-based separation membranes

的疏水性。利用此性质,孔令学课题组^[58]制备了一种具有超疏水性质的氧化石墨烯/聚二甲基硅氧烷(GO/PDMS)薄膜材料(图2(d))。当油水混合物接触GO/PDMS薄膜时,水分子不能通过而油分子可以渗透(图2(e), (f))。这种薄膜不仅可以实现循环分离,还具有一定力学性能(图2(g))。在实际应用中,膜分离材料的稳定性也非常重要。一般情况下,可以通过与金属网或织物相结合的方式提高碳基薄膜材料的力学稳定性^[59]。Han课题组^[60]将热处理的GO喷射到织物的表面,再经过一步热还原方法,制备了一种超疏水性质的还原氧化石墨烯织物材料,该材料不仅可以进行油水混合的分离,还具有优异的稳定性。Chen课题组^[61]将金属丝网浸入到GO的溶液中,随后用氧气等离子体处理提高金属丝网的孔隙率,最后用一步热还原的方法制备了具有超疏水性质的还原氧化石墨烯金属网膜,其不仅可以有效分离油水混合物,还具有优异的耐高温、高湿和机械性能。

虽然目前已经制备出多种具有特殊浸润性的油水分离薄膜材料,但是大部分只能对油水混合物进行分离,不能对油水乳液,尤其是表面活性剂稳定的油水乳液进行有效分离。油水分离性能与材料界面密切相关,

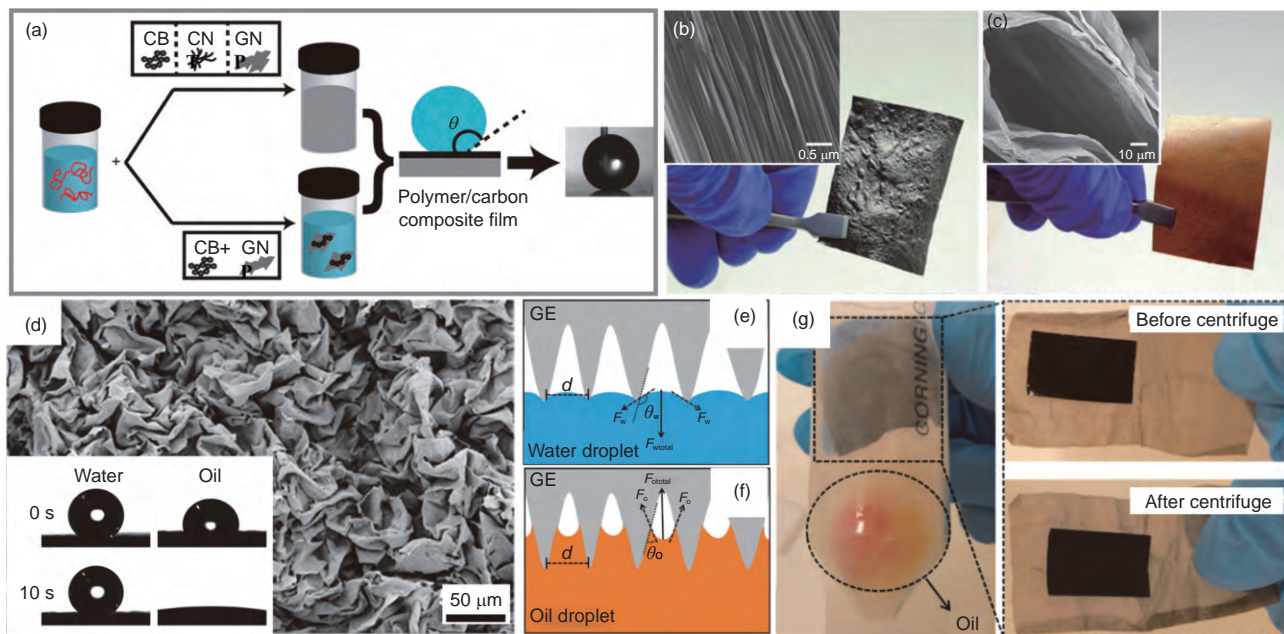


图2 (网络版彩色)超疏水性高分子刷功能化碳基薄膜的制备及油水混合物分离性能。(a) 聚氟代丙烯酸功能化碳基薄膜的制备过程^[56]。(b),(c) 氧化石墨烯薄膜及还原氧化石墨烯薄膜的图片及扫描电子显微镜(SEM)图^[57]。(d) GO/PDMS的SEM图和水及油在空气中的接触角。(e),(f) GO/PDMS薄膜表面的水和油渗透机理(θ_w 和 θ_o 分别为水和油在GO/PDMS表面的接触角, F_w 和 F_o 分别为水和油与GO/PDMS表面的界面张力, F_{wtotal} 和 F_{ototal} 分别为水和油在GO/PDMS薄膜界面的总界面张力)。(g) 油水分离前后GO/PDMS复合薄膜的照片^[58]

Figure 2 (Color online) The preparation of superhydrophobic polymer functionalized carbon-based membranes and their separation performance for oil/water mixture. (a) The preparation process of the polyfluoroacrylic acid functionalized carbon-based film^[56]. (b), (c) Photographs and SEM images of the graphene oxide film and reduced graphene oxide film, respectively^[57]. (d) SEM images of GO/PDMS film and the water and oil contact angle on the GO/PDMS film in air. (e), (f) The permeation mechanism of water and oil on the surface of the GO/PDMS film (θ_w and θ_o are the water and oil contact angles on the GE surface, F_w and F_o are the water and oil interfacial forces, F_{wtotal} and F_{ototal} are the resultant total interface forces within a curvature for water and oil, respectively). (g) Photograph of the GO/PDMS composite films before and after oil/water separation^[58]

因此设计出具有特殊浸润性的新材料是解决乳化油水分离的有效途径^[15]。碳基薄膜材料由于其孔径小、比表面积大,在油水乳液分离方面具有广泛的应用前景。靳健课题组^[8]将不同用量的3-(*N,N*-二甲基硬脂基铵)-丙磺酸盐、丙三醇、卡拉胶共同加入到单壁碳纳米管(SWCNT)的溶液中,通过减压抽滤,制备了一种SWCNT复合薄膜。由于卡拉胶的胶凝性质,该薄膜具有一定的自支撑能力。由于SWCNT本身的疏水性,该薄膜具有良好的疏水和亲油性能。通过调控SWCNT溶液的浓度和用量,可以实现薄膜的厚度和有效孔径的可控调节。在乳化油水分离实验中,SWCNT膜可以有效分离不同体系的油包水乳液,通量比普通滤膜高出2~3个数量级。自引发紫外光接枝聚合技术(SIPGP)是表面化学改性的一个重要手段,其将聚合物接枝层与基底之间以化学键形式紧密连接。与常规的聚合方法相比,其具有设备成本低、反应速度快等特点。利用SIPGP聚合技术的优势,本课题组^[62]将疏水性的聚苯乙烯(PS)接枝在CNTs薄膜上,在CNTs薄膜粗糙的微纳

米结构和聚苯乙烯本身的疏水性能的协同作用下,获得了超疏水的PS/CNTs复合薄膜材料(图S1(a))。该薄膜表现出超疏水性且具有一定的力学性能(图S1(b),(c)),其不仅可以分离油水混合物,更重要的是对油水乳液也具有很好的分离效果(图S1(d))。

从油水混合物的简单吸附到油水乳液的分离,超疏水碳基油水分离膜材料的研究已经取得了长足的进步。但是,大部分超疏水碳基膜材料面临化学稳定性差的问题。针对这个问题,Sue课题组^[53]首先利用1-萘甲醛和十八烷基胺制备了烷基-萘复合物,随后加入到*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和CNTs的混合溶液中,制备了具有超疏水性的NMP/CNTs纳米复合薄膜。所制备的薄膜可以高效分离油水乳液。另外,由于烷基-萘复合物的加入,还提高了膜材料的力学性能。1*H*, 1*H*, 1*H*, 2*H*-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTS)中含有大量的Si-O官能团,其可以与羟基化的碳纳米管之间形成较强的化学键,从而提高了碳纳米管之间的结合力。利用此特征,本课题组^[63]制备了一系列的PFDTS/CNTs薄膜,通

过调控PFDTs与CNTs的相对用量,结合CNTs薄膜表面的粗糙度和PFDTs的低表面能,最终实现了PFDTs/CNTs薄膜的超疏水性能(图S1(e)~(g)). 所获得的超疏水PFDTs/CNTs薄膜不仅可以高效、快速地分离不同体系的油水乳液. 更重要的是,其还具有较好的耐酸碱、耐高温低温和阻燃性能(图S1(h)~(k)),为油水分离材料的工业化制备奠定了理论基础. 利用硅氧烷与碳纳米管之间较强的化学作用, Hong课题组^[64]也制备了一种具有超疏水性的不锈钢网格/碳纳米纤维-单壁碳纳米管网膜材料/聚二甲基硅氧烷网膜材料,其不仅能抵抗物理损伤,还能抵抗酸性、生理盐水、有机物和生物附着环境. 在没有外力的情况下,其可以实现对不同乳液体系的高通量分离.

2 超亲水碳基高分子复合薄膜材料及油水分离性能

在进行油水分离的实际应用中,超疏水材料的抗污染性能较差,使用寿命会大大缩短^[65]. 具有超亲水性能的油水分离膜材料逐渐成为研究热点. 碳材料上丰富的含氧官能团为构筑具有亲水性的分离膜材料提供有利条件^[66]. 利用此特点,郭志光课题组^[67]将GO涂覆在具有不同孔径的不锈钢网格上,所得到的GO网格膜具有优异的亲水性. 在仅有重力的驱动下,可以实现油水混合物的快速分离(图S2(a)). Yoon课题组^[68]将GO溶液加入到二氧化硅和聚二烯丙基二甲基氯化铵的溶液中,通过调节各个成分的相对用量,制备了一种具有超亲水性的GO复合薄膜材料,实现了油水混合物的有效分离. 张永来课题组^[69]在具有可调孔径的铜网上涂敷GO,随后进行氧气等离子处理,从而制备了氧化石墨烯/铜网膜(GO@mesh)材料. 铜网的微纳结构与GO丰富的含氧官能团赋予了GO@mesh网膜良好的亲水性和水下疏油性(图S2(b)),从而实现油水混合物的快速分离.

氧化石墨烯优异的物理和化学性能也为油水乳液的高效分离提供了有效的解决途径. 利用减压真空抽滤技术, Yu课题组^[70]制备了一系列不同厚度的GO薄膜. 由于GO上丰富的官能团,所制备的GO薄膜具有超亲水和水下超疏油的性质,从而可以有效分离不同体系的油水乳液. 由于GO本身带有电负性,所制备的GO薄膜还具有抗污染性能. 虽然利用GO进行油水乳液分离取得一定进展,但是其化学稳定性受到了一定限制. 多巴胺分子上带有大量的酚羟基与氨基等官能团,在

一定的条件下,其可以通过自聚合在无机和有机物体表面形成很强的共价键和非共价键,因此其被广泛应用到膜表界面的性质调控. 经多巴胺修饰的界面,被赋予了新的活性位点,可以作为二次反应平台与含有氨基的物质进行迈克尔加成反应. 利用此特点,靳健课题组^[17]首先用多巴胺对单壁碳纳米管(SWCNT)进行修饰,通过真空过滤形成聚多巴胺/单壁碳纳米管(PDA/SWCNT)薄膜,随后进行聚乙烯亚胺功能化,得到单壁碳纳米管/聚多巴胺/聚乙烯亚胺(SWCNT/PDA/PEI)复合薄膜(图S2(c)). 由于大量氨基的存在,所获得薄膜具有超亲水和水下超疏油的性质. 该复合薄膜的微纳结构和超亲水性为有效分离油水乳液提供有利条件. 更重要的是,SWCNT/PDA/PEI复合薄膜还具有良好的化学稳定性和防污性能(图S2(d)~(f)). 经过乙醇、丙酮等常用有机溶剂中对其进行处理后,该薄膜依旧保持其高渗透通量和分离效率. 该工作为超薄薄膜的油水乳液有效分离提供了有效解决途径. 姜忠义课题组^[71]制备了一系列的聚乙烯亚胺@碳纳米管-均苯三甲酰氯(PEI@CNT-TMC)复合薄膜(图3(a)). 由于PEI上含有丰富的氨基基团,其与CNT之间形成了较强的共价键作用和氢键作用,能有效抑制CNT之间的团聚,保证PEI@CNT薄膜的均匀性. 在此基础上,其对PEI@CNT薄膜进行TMC修饰. 通过减压抽滤得到的PEI@CNT-TMC薄膜具有超亲水和水下超疏油的性质. 由于TMC发生水解,其产生的羧基与PEI上的氨基会发生缩合反应形成较强的共价键,因此PEI@CNT-TMC薄膜具有优异的力学性能. 更重要的是,由于大部分油污带有负电性,而TMC的水解会产生负电荷,从而有效提高了PEI@CNT-TMC薄膜的耐污染性能. 这项工作为实现具有高渗透通量、高机械强度和优异防污性能的碳基薄膜的制备提供了一种有效方法. 近期,姜忠义课题组^[72]还制备了一种聚(乙烯醇)@碳纳米管(PVA@CNT)薄膜材料(图3(b)). 由于PVA的自聚作用,从而赋予了PVA@CNT以优异的力学性能. 并且该薄膜的孔径、密度等都可以通过调节PVA的相对含量来实现. 由于PVA中含有大量的羟基基团,所以PVA@CNT具有良好的亲水性能. 仅在重力驱动的情况下,该PVA@CNT薄膜就可以实现对不同水包油乳液的高通量高效率分离. 另外,该薄膜在不同的酸碱环境下,表现出优异的抗污性能. 再次利用多巴胺的自聚和丰富的官能团,冯琳课题组^[73]报道了一种聚多巴胺@还原氧化石墨烯(PDA-RGO)薄膜材料. 首先,将GO溶液加入到多巴胺

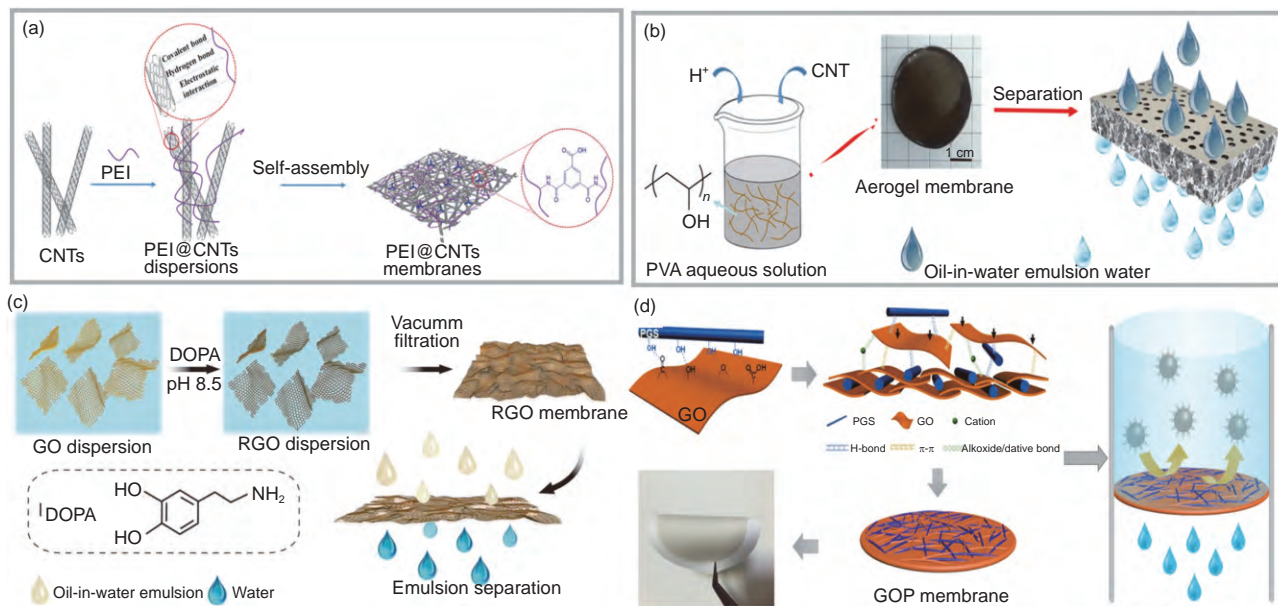


图3 (网络版彩色)超亲水性高分子刷功能化碳基薄膜材料的制备及其油水乳液分离性能。(a) PEI@CNTs复合薄膜的制备过程示意图^[71]。(b) PVA@CNT复合薄膜的制备过程示意图^[72]。(c) PDA/RGO复合薄膜的制备过程及油水分离性能示意图^[73]。(d) PGS与GO之间的化学作用力及PGS/GO薄膜用于油水乳液分离^[74]

Figure 3 (Color online) The preparation of superhydrophilic polymer functionalized carbon-based membranes and their oil/water emulsion separation performance. (a) The schematic diagram of the preparation process of the PEI@CNT composite membrane^[71]. (b) The schematic illustration for the fabrication of PVA@CNT membranes^[72]. (c) The diagrammatic Sketch of the design of the PDA/RGO membranes and its oil/water separation^[73]. (d) The schematic illustration of the chemical interaction force between PGS and GO, and its separation for oil/water emulsion^[74]

盐酸盐的三羟甲基氨基甲烷缓冲液中, 经过减压真空抽滤得到PDA/RGO薄膜材料(图3(c)). 所获得的PDA/RGO膜具有一定的自支撑能力并展现出超轻性能. 该PDA/RGO薄膜具有超亲水和水下超疏油性能, 进而可分离不同微纳米尺寸的表面活性剂稳定的水包油乳液. 更重要的是, PDA/RGO薄膜在不同的环境中均表现出优越的化学稳定性. 这也是首次以氧化石墨烯为原料制备超亲水油水分离膜材料, 为乳化水的净化提供了理论解决办法. 除聚合物外, 也可以用纳米粒子对氧化石墨烯进行功能化, 赋予薄膜材料以分离性能和抗污性能. 姜忠义课题组^[74]通过真空抽滤方法将palygorskite(PGS)纳米棒组装到GO上, 制备了GO/PGS复合薄膜(图3(d)). 通过改变PGS纳米棒与GO纳米片之间的夹层可以同时调节膜的通道结构和表面形貌. 此外, PGS纳米棒与GO纳米片之间的协同作用使得GO/PGS复合薄膜具有优异的水下超疏油性能和对不同油水乳液体系的防污性能. 除真空抽滤外, 溶胶-凝胶法也是一种复合过滤膜的设计方法. 通过改变反应体系的化学组成, 可以实现薄膜材料的粗糙度、孔隙结构和表面润湿性的可控调节. 利用PEI和GO之间较强的化学键作用, 张

林课题组^[75]制备了一种超亲水性质PEI/GO薄膜. 由于薄膜的厚度可以通过调节PEI的用量来实现, 所获得的薄膜可以实现油水乳液的大通量分离.

3 Janus结构碳基高分子复合薄膜材料及油水分离性能

超疏水薄膜能够实现油包水乳液的有效分离, 反之亦然. 然而, 不管是超疏水薄膜材料还是超亲水薄膜材料都只能实现一种模式的分离, 限制了其进一步的应用. Janus膜材料在界面处存在相反的特性, 如亲水/疏水性、极性/非极性、正电/负电等. 通过二者的协同合作, 可以实现液体在薄膜内的独特输运行为. 因此, Janus界面膜材料在油水分离方面展现出非常优异的应用前景, 这也为上述问题的解决提供了有效途径^[76-78]. 在上述工作中, 我们已经详细介绍SIPGP聚合技术的优势. 另外, 由于紫外光对材料的穿透力较弱, 因此聚合反应可严格地限定在材料的表面或亚表面进行, 不仅容易控制聚合物的接枝密度, 还不会损坏基底的本体性能, 并且可以控制反应只在单侧进行, 因而SIPGP聚合技术更适合于制备Janus结构薄膜材料. 利用SIPGP

聚合技术的优势,本课题组^[79]将具有疏水性PS接枝到CNTs薄膜的一侧,随后将膜翻转,将具有亲水性的聚甲基丙烯酸*N,N*-二甲基氨基乙酯(PDMAEME)接枝到CNTs薄膜的另一侧.在紫外光的激发下,苯乙烯单体和甲基丙烯酸*N,N*-二甲基氨基乙酯单体的双键被激发,形成新的自由基,从而引发聚合反应.通过调控单体聚合条件,从而制备了具有Janus结构的PS/CNTs/PDMAEME复合薄膜材料(图S3(a)).该薄膜具有截然相反的形貌和润湿性,这为实现可控性的乳化油水分离提供有效条件.所制备的PS/CNTs/PDMAEME复合薄膜中不仅可以高效分离表面活性剂稳定的油包水乳液,还可以分离表面活性剂稳定的水包油乳液(图S3(b)).

除上述在基底上下两侧非对称修饰以外,还可以通过在已经合成基底的基础上进行表面修饰获得两侧不同的物理和化学性质的薄膜材料.靳健课题组^[80]首先制备了具有亲水性的聚多巴胺功能化的PDA@SWCNTs薄膜材料,随后将具有疏水性的SCNTs溶液滴涂在PDA@SWCNTs薄膜上,从而构建了一种具有Janus结构的SWCNTs/PDA@SWCNTs复合薄膜材料(图S4(a)).通过调节操作压力,这种薄膜可以实现表面活性剂稳定的水包油乳液和油包水乳液的高通量和高效率分离.在施加压力较低的情况下,油包水乳液与膜的疏水-超亲油性表面层相接触,分散相水相被排斥,而连续油相很容易通过SWCNTs/PDA@SWCNTs薄膜(图S4(b), (c)).当通过膜的压力较大时,水包油乳液中的水相能够穿透SWCNTs/PDA@SWCNTs薄膜而油相则保持在膜上方,最后实现了表面活性剂稳定的水包油乳液分离(图S4(d), (e)).这种Janus结构SWCNTs/PDA@SWCNTs薄膜为实现乳化水/油体系的可控分离提供了有效途径.利用这种Janus结构薄膜材料的构筑方法,单宝天课题组^[81]将具有疏水性的CNTs薄膜沉积到具有亲水性的聚丙烯腈纳米纤维(PAN_{EN})薄膜上,首次制备了具有Janus结构的PAN_{EN}@CNTs膜材料(图S4(f)).在CNTs的用量较低时,其对PAN_{EN}的结构和润湿性没有任何影响,随着CNTs的用量的增加, PAN_{EN}膜的孔径逐渐减小.当CNTs用量达到一定程度时, PAN_{EN}和CNTs之间形成了互穿网络纳米结构,并表现出完全相反的润湿性. CNTs所沉积的PAN_{EN}膜的一侧表现出疏水和水下亲油性,而未沉积CNTs的PAN_{EN}膜一侧表现出超亲水和水下超疏油性(图S4(g), (h)).这种Janus结构PAN_{EN}@CNTs膜实现不同油水乳液体系快速分离

(图S4(i), (j)).更重要的是,在CNTs的协同作用下, PAN_{EN}@CNTs膜表现出优异的力学性能和化学稳定性.

虽然Janus结构碳基薄膜用于乳化油水分离方面取得一定的进步,但是,大部分膜材料是通过排斥作用实现分离.这就要求膜的孔径要足够小才能使一种成分通过而另一种成分被阻隔,从而大大降低油水乳液的分离速率.另一方面,受到被排斥的成分很容易在膜上堆积形成阻挡层,阻碍其进一步分离^[82].为了解决这个问题,徐志康课题组^[83]将氨基化(带有正电荷)或者羧基化(带有负电荷)的CNTs溶液抽滤到具有疏水性的聚丙烯滤纸(MPPM)上,通过调控CNTs的相对用量,从而构建了一系列具有不同厚度的Janus结构CNTs/MPPM薄膜材料.与上述分离机制不同的是,通过调控CNTs上的电荷种类和带电量等,可以实现其对水包油体系的破乳功能.当CNTs/MPPM薄膜中CNTs层较厚时,连续相水分子可以通过CNTs/MPPM薄膜而非连续相油滴不能通过.当在CNTs/MPPM薄膜上CNTs的厚度足够低时,由于油滴和MPPM均具有疏水性,在二者的相互作用下,破乳之后的油滴会通过MPPM而水分子被阻隔,从而实现了水包油乳液的有效分离.与通过排斥作用实现分离的Janus膜材料相比,这种具有破乳功能的膜材料的孔径是可以调节的.在不影响分离效率的前提下,孔径越大,分离通量越高.这些工作为油水乳液的分离提供了一个切实可行的方法.

4 智能性碳基高分子复合薄膜材料及油水分离性能

具有Janus结构的高分子功能化碳基薄膜可以实现水包油乳液和油包水乳液的有效分离,但是这种Janus结构在被油液污染或破坏后不容易恢复.随着表面化学和高分子科学的发展,科研人员开发了一系列刺激响应性高分子材料.通过改变外界环境,如酸性、热、光等,刺激响应性高分子的构型和构象能够随之发生变化,进而其润湿性也发生相应改变^[84-86].利用刺激响应性高分子的智能响应性和碳基薄膜材料的微纳米结构及易于修饰的特点,靳健课题组^[84]报道了一种具有光热响应的金纳米棒/聚(*N*-异丙基酰胺-共丙烯酸酰胺)功能化单壁碳纳米管薄膜(AuNRs/PNIPAm-co-AAm)/SWCNT(图4(a)).由于聚多巴胺上丰富的氨基和双酚结构,其可吸附于多种材料表面.利用此特征,首先将多巴胺加入到单壁碳纳米管的溶液体系中,形成聚多巴胺/碳纳米管(PDA/SWCNT)溶液.随后,将PDA/

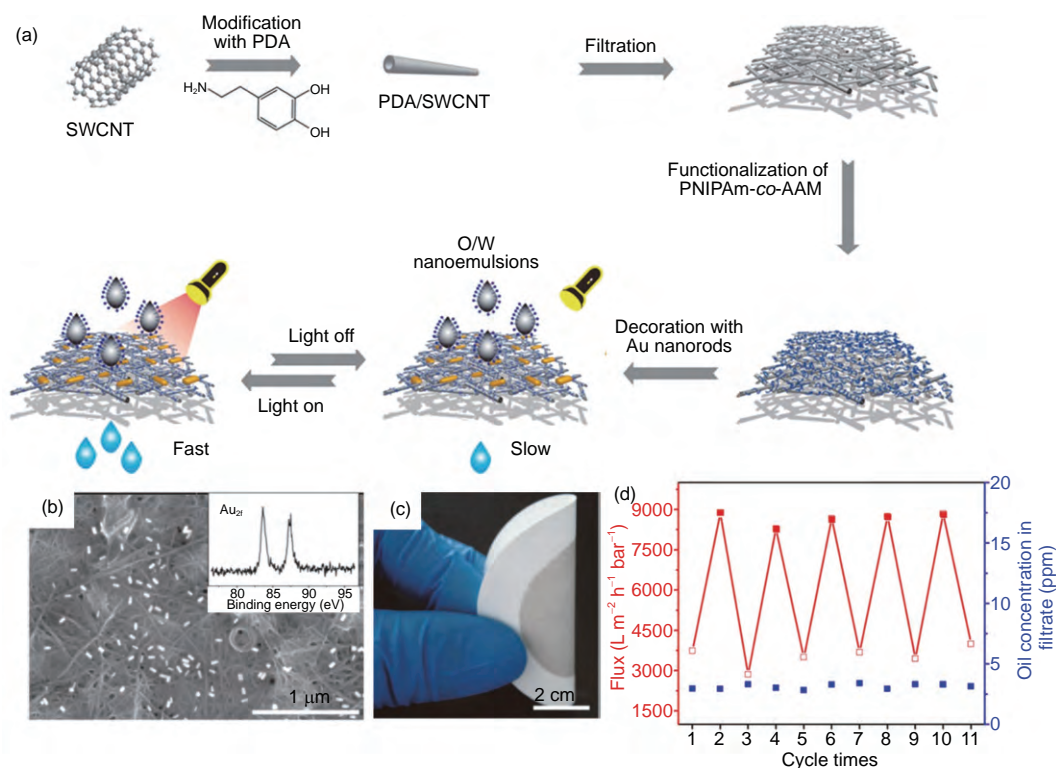


图4 (网络版彩色)智能性高分子刷功能化碳基复合薄膜材料的制备示意图及油水乳液分离性能。(a) AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT薄膜的制备过程示意图^[85]。(b) AuNRs负载pNIPAm-co-AAm/SWCNT薄膜的SEM图和X射线光电子能谱(XPS)。(c) AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT薄膜对折弯曲图。(d) AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT薄膜在无光照和有光照下对水包油乳液的分离速率和分离效率

Figure 4 (Color online) Diagrammatic sketch of the preparation of the smart polymer functionalized carbon-based membranes and its separation performance for oil/water emulsions. (a) Schematic description for the construction of the AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT ultrathin membrane^[85]. (b) The SEM and the XPS of the AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT membrane. (c) The digital photograph of the AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT membrane after being bent. (d) The separation flux and the efficiency of the AuNRs/pNIPAm-co-AAm/SWCNT membrane under light off and light on

SWCNT溶液加入PNIPAm-co-AAm溶液中, 由于迈克尔加成反应, PNIPAm-co-AAm可以很容易地修饰到SWCNT膜的表面和内部。最后, 向PNIPAm-co-AAm/SWCNT溶液中加入金纳米棒(AuNRs), 由于PNIPAm-co-AAm和AuNRs之间存在着共价键, AuNRs很容易负载到碳管薄膜的表面而不易脱落(图4(b)), 最终制备了AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT薄膜。得到的复合薄膜具有一定的力学强度, 在经过多次弯曲后, 薄膜仍保持原来的形貌而没有裂痕(图4(c))。另外, 将抽滤得到的复合薄膜置于丙酮溶液中, 由于基底被溶解, 就可以得到独立支撑的碳管复合薄膜, 有利于薄膜向其他基底的进一步转移。所制备的SWCNT复合薄膜可以用于光控性乳化油水分离。由于外界温度的不同, AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜表现出不同的润湿性。当温度低于PNIPAm-co-AAm的最低临界溶解温度(LCST), PNIPAm-co-AAm聚合物链呈现伸展状态, AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜表现出亲水

性质。在光照条件下, 由于AuNRs吸收光并将热量传给PNIPAm-co-AAm, 导致聚合物链塌缩状态和AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜的亲水性减弱。在无光照的情况下, AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜的孔径较小, 水的黏度较大, 水分子与SWCNT复合膜的摩擦力较大, 导致AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜对油水乳液的分离速率较小。在光照情况下, 温度升高, AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜的孔径变大, 水的黏度也相应降低, 水分子与SWCNT复合膜的摩擦力也相对减弱, 最后使得AuNRs/PNIPAm-co-AAm/SWCNT复合薄膜对油水乳液的分离速率变大(图4(d))。该工作为乳化油水分离的可控调节提供了理论基础。除光响应以外, 科研人员也尝试构筑了其他响应方式的高分子功能化碳基薄膜^[85,86]。Montemagno课题组^[85]通过原子转移自由基聚合技术将具有气体响应的PDMAEMA接枝到碳纳米管的表面上, 随后抽滤成膜, 制备了PDMAEMA/CNTs薄膜。当通入

CO₂气体时, PDMAEMA聚合物链发生质子化, PDMAEMA/CNTs薄膜表现出超亲水的性质, 所得到的PDMAEMA/CNTs薄膜可以有效分离水包油乳液; 通入N₂后, PDMAEMA聚合物链去质子化, 导致PDMAEMA/CNTs薄膜的亲水性减弱, 所得的PDMAEMA/CNTs薄膜可以实现油包水乳液的有效分离。

5 多功能性碳基高分子复合薄膜材料及油水分离性能

从油水混合物的简单吸附到油水乳液的高效分离, 油水分离材料的研究已经取得了很大进步。但我们也注意到水污染呈现日益恶化的趋势, 尤为严重的是水在被油所污染的同时, 常常含有害细菌、有毒有机小分子、致癌性重金属离子等多种成分, 导致即使油水分离之后, 水也不适合排入水体系统。如何综合处理组分复杂的油污废水, 让分离后的油更纯、水更净, 甚至回收再利用废水中的有用资源, 是目前污水治理的热点和难点之一。因此, 十分必要开发一种有效、普适的设计方法来构建多功能的超浸润复合材料, 同时实现油污废水乳液的分离和水质净化^[87]。利用碳基薄膜材料优异的物理化学性能, 对其进行高分子功能化, 随后进行功能性纳米粒子负载, 为上述问题的解决提供了有效解决途径。

5.1 自清洁性能

近年来, 光催化材料由于其光照下可以去除水溶性污染物而备受关注^[88]。其中, 二氧化钛(TiO₂)由于其无毒、化学稳定的特性, 被认为是降解有机污染物方面最理想光催化材料之一^[89]。然而, 由于TiO₂光生电子-空穴对容易重组, 并且其带隙较宽, 导致其光催化性能十分有限^[90], 限制了其在水处理方面的进一步应用。研究发现, 将GO与TiO₂协同, 不仅可以拓宽二氧化钛的吸光光谱范围, 还可以有效抑制光生电子-空穴的重组, 提高光子利用效率^[90]。鉴于此, Sun课题组^[91]设计了一种GE-TiO₂薄膜, 其孔径<100 nm, GE薄片像桥梁一样将两个TiO₂连接在一起, 这对水包油乳液的分离至关重要(图5(a), (b))。该薄膜呈现出超亲水和水下超疏油的性能(图5(c), (d))。由于GE-TiO₂薄膜亲水性和纳米级孔径的存在, 水很容易通过GE-TiO₂膜而油滴被排斥(图5(e))。该膜不仅具有极高的分离效率(>99.9%), 而且还具有良好自清洁性能(图5(f))。除TiO₂外, 石墨化氮化碳(g-C₃N₄)作为一种新型的无金属光催化剂, 由于其

具有良好的可见光响应性、易制备性、较高的化学热稳定性等而备受关注^[93]。实验证明, 将半导体光催化剂与纳米片层相结合可以有效抑制光生电子-空穴对的重组, 提高光催化性能。鉴于此, 姜忠义课题组^[92]将TiO₂和g-C₃N₄@TiO₂嵌入GO纳米薄片, 制备了二维结构的GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜(图5(g))。GO纳米薄片上的羧基与g-C₃N₄纳米薄片上的氨基相互作用形成了排列良好的层结构。通过调控g-C₃N₄@TiO₂中g-C₃N₄纳米片的相对含量, 可以调节GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜的层间距离和表面形貌。结合TiO₂亲水性和纳米结构, 制备的GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜具有超亲水性和水下超疏油性能。随着TiO₂相对用量增加, 膜的孔隙尺寸变大, 渗透通量升高。然而GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜的厚度也依次变大, 因此渗透通量存在最大值(图5(h))。g-C₃N₄@TiO₂的光催化作用使GO/g-C₃N₄@TiO₂具有优异的防污性能和自清洁能力(图5(i))。经自然光照射后, GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜的润湿性可以恢复。GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜的高渗透通量和自然光驱动自清洁性能为构建新型水净化薄膜材料提供了一种有效途径。

5.2 抗菌杀菌性能

虽然膜分离材料为含油污水的处理提供了一条有效的途径, 但由于致病性细菌的存在, 即使经过油水体循环分离, 水已经不能正常使用。银纳米颗粒(AgNPs)作为一种商业化的纳米材料, 由于其具有破坏细胞膜和DNA复制从而导致微生物细胞失活的作用, 被认为是最有前途的广谱抗菌药物之一^[94]。通过自由基聚合技术, 本课题组^[95]制备了聚丙烯酸功能化的碳纳米管(PAA-CNTs)薄膜, 随后在PAA-CNTs薄膜上进行AgNPs原位负载, 从而制备了Ag/PAA-CNTs复合薄膜(图6(a))。由于碳纳米管薄膜的微纳结构和聚丙烯酸的亲水性, 所获得的Ag/PAA-CNTs膜具有超亲水性-水下超疏油的性质, 可有效分离表面活性剂稳定的水包油乳液, 通量可达3000 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹。更重要的是, 所负载的AgNPs直接与蛋白中的巯基相互作用, 诱导细菌蛋白失活, 赋予Ag/PAA-CNTs膜优异的杀菌性能(图6(b), (c))。

5.3 催化降解性能

油/水污染物中通常存在可溶性有机化合物, 对生态系统造成严重破坏, 因此十分必要在油/水乳液分离的同时实现水中有机污染物的降解^[90]。将适当的光催

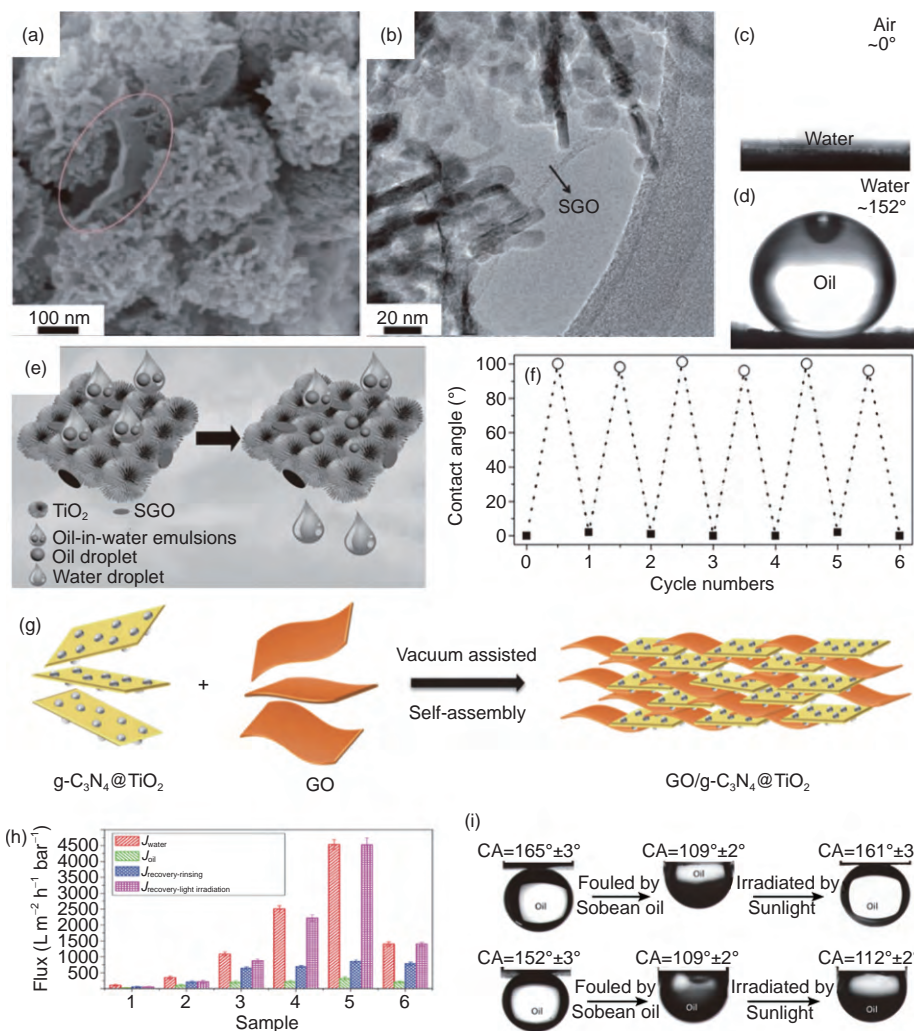


图5 (网络版彩色)具有自清洁和油水乳液分离性能的碳基高分子复合薄膜材料。(a) GE-TiO₂薄膜的SEM图^[91]。(b) GE-TiO₂薄膜的透射电子显微镜(TEM)图。(c),(d) GE-TiO₂薄膜在空气中水的接触角和在水中油的接触角(WCA)。(e) GE-TiO₂薄膜的油水分离过程示意图。(f)紫外线照射前后GE-TiO₂薄膜的接触角变化图。(g) GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜的制备过程示意图^[92]。(h) GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜的分离通量。(i)油污再次光照下,GO/g-C₃N₄@TiO₂薄膜(上)和GO膜的水下油的接触角(下)

Figure 5 (Color online) Carbon-based membranes with the ability of self-cleaning and oil-in-water emulsion separation. (a) SEM image of the GE-TiO₂ membrane^[91]. (b) TEM image of GE-TiO₂ membrane. (c), (d) The WCA in air and the oil CA underwater of the GE-TiO₂ membrane. (e) Schematic illustration of the GE-TiO₂ membrane for oil/water separation. (f) WCA change of the GE-TiO₂ membrane before and after UV irradiation. (g) The schematic illustration of the preparation of GO/g-C₃N₄@TiO₂ membranes^[92]. (h) The permeation flux of the GO/g-C₃N₄@TiO₂ membranes. (i) Oil CA underwater after being fouled by oil and subsequently irradiation by light of GO/g-C₃N₄@TiO₂ membrane (up) and GO membrane (down)

化剂(如g-C₃N₄或AuNPs等)与超亲水膜结合起来是一种切实可行的方法。利用聚多巴胺优异的黏附性能和亲水性官能团,余宗学课题组^[96]构筑了一种还原氧化石墨烯/聚多巴胺/石墨氮化碳薄膜(RGO/PDA/g-C₃N₄)。g-C₃N₄与GO之间存在着共轭作用,通过调节g-C₃N₄的相对用量,可以实现氧化石墨烯的层间距和润湿性的可控调节,进而实现RGO/PDA/g-C₃N₄薄膜对于油水乳液的可调性分离。更重要的是,所制备的RGO/PDA/g-C₃N₄可以同时实现油水乳液分离和水溶性有机小分子

的催化降解。由于RGO/PDA/g-C₃N₄具有较大的比表面积和丰富的氨基及羟基基团,再结合有机小分子与氧化石墨烯片层之间、g-C₃N₄片层之间的π-π共轭效应,因此,水溶性有机分子很容易被吸附到RGO/PDA/g-C₃N₄薄膜表面。当含有水溶性有机小分子的油水乳液通过RGO/PDA/g-C₃N₄薄膜时,由于RGO/PDA/g-C₃N₄的亲水性,非溶性有机分子被阻隔到薄膜上层,而水溶性有机小分子则随着水分子渗透到薄膜的内部。在可见光激发下,g-C₃N₄会产生空穴电子对,进而引发有机

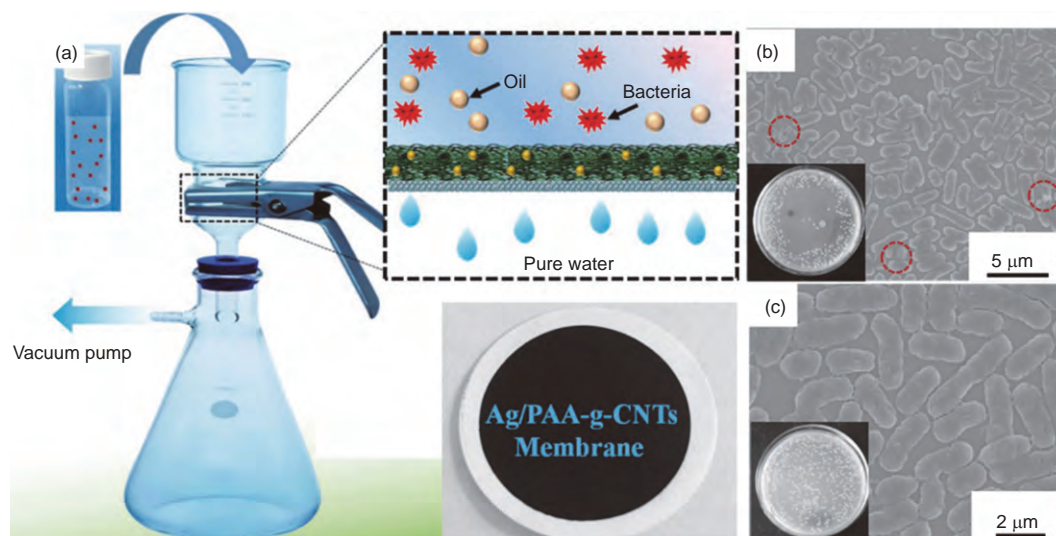


图6 (网络版彩色)具有抗菌和油水分离性能的碳基高分子复合薄膜材料。(a) Ag/PAA-CNTs 薄膜用于乳化油水分离性能和抗菌性能示意图。(b), (c) 经过Ag/PAA-CNTs 薄膜过滤后, 大肠杆菌的SEM形貌图和培养皿照片^[95]
Figure 6 (Color online) Carbon-based membranes with the ability of antibacterial and oil-in-water emulsion separation. (a) Schematic illustration of the application of Ag/PAA-CNTs membrane for water/oil separation and antibacterial effect. (b), (c) SEM images and photographs of *E. coli* cells before and after filtrating for Ag/PAA-CNTs membrane^[95]

小分子的降解。将表面接枝分子刷和层层组装技术相结合, 也是一种构建多级复合薄膜的方法。通过自由基聚合反应, 本课题组^[97]制备了具有微纳米结构的聚苯乙烯@金纳米粒子复合微球(PS@AuNPs), 随后将其负载到PAA-CNTs薄膜上。由于真空抽滤技术, PS@AuNPs复合微球紧密堆积并均匀分布在PAA-CNTs薄膜的界面和内部, 从而获得了CNTs/PS@AuNPs复合薄膜材料(图S5(a))。由于聚丙烯酸的亲水性, 所获得CNTs/PS@AuNPs复合薄膜具有超亲水和水下超疏油的性质(图S5(b))。将含有水溶性有机小分子的油水乳液体系通过CNTs/PS@AuNPs薄膜时, 油相被上层CNTs薄膜阻隔, 水相则通过微球间弯曲孔道穿过下层复合微球薄膜, 从而实现油水分离功能(图S5(c), (d))。水相绕流经过微球孔道的同时, 水相中有机污染物与孔道内壁上的高密度金纳米颗粒充分接触, 被快速催化分解, 实现快速有效催化降解水中有机污染物。该工作首次同时实现了油水乳液分离和催化降解水溶性有机污染物, 处理通量达到 $3500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, 催化效率最高可达 92.6%, 并具有良好的力学和催化稳定性, 可多次重复使用(图S5(e), (f))。在此工作的基础上, 本课题组^[98]再次利用钯纳米粒子(PdNPs)和铂纳米粒子(PtNPs)光催化性能, 构建了一种具有多层结构的PAA-CNTs/Pd@Pt/PAA-CNTs复合薄膜。与上述工作不同的是, 由于在Pd@Pt/PAA-CNTs复合薄膜层的上方加入亲

水性的PAA-CNTs薄膜层, 从而保证Pd@Pt复合纳米粒子在循环分离后不从PAA-CNTs/Pd@Pt/PAA-CNTs复合薄膜上脱落。实验也证明了Pd@Pt复合纳米粒子紧密地嵌入到CNT网络内部并均匀分布在CNTs薄膜上, 有利于提高PAA-CNTs/Pd@Pt/PAA-CNTs复合薄膜的催化性能。所得PAA-CNTs/Pd@Pt/PAA-CNTs复合薄膜具有超亲水性和水下超疏油性, 可有效分离多种表面活性剂稳定的水包油乳液, 同时分解水溶性有机污染物。循环实验再次证明了PAA-CNTs/Pd@Pt/PAA-CNTs复合薄膜优异的耐污染性能。上述两项工作实现了高分子功能化碳基薄膜材料用于乳化油水分离和有机小分子的催化降解, 将为水质净化工作提供有力的理论依据。

5.4 贵金属回收性能

工农业生产和生活中会产生大量废水, 往往含有贵金属离子等有害污染物, 不仅会对环境造成严重的破坏, 也造成了资源的浪费。如何有效分离油污废水, 并从中选择性回收和循环利用废弃的贵金属资源, 对维护生态环境和推动经济的可持续发展具有重要的意义。本课题组^[99]合成了一种新型含有酰肼基团的亲水性高分子(PAH), 并将其共价接枝在CNTs表面, 制备出具有超亲水和水下超疏油性的CNTs/PAH复合薄膜(图7(a), (b))。通过系统研究CNTs表面高分子的结构、官能团含

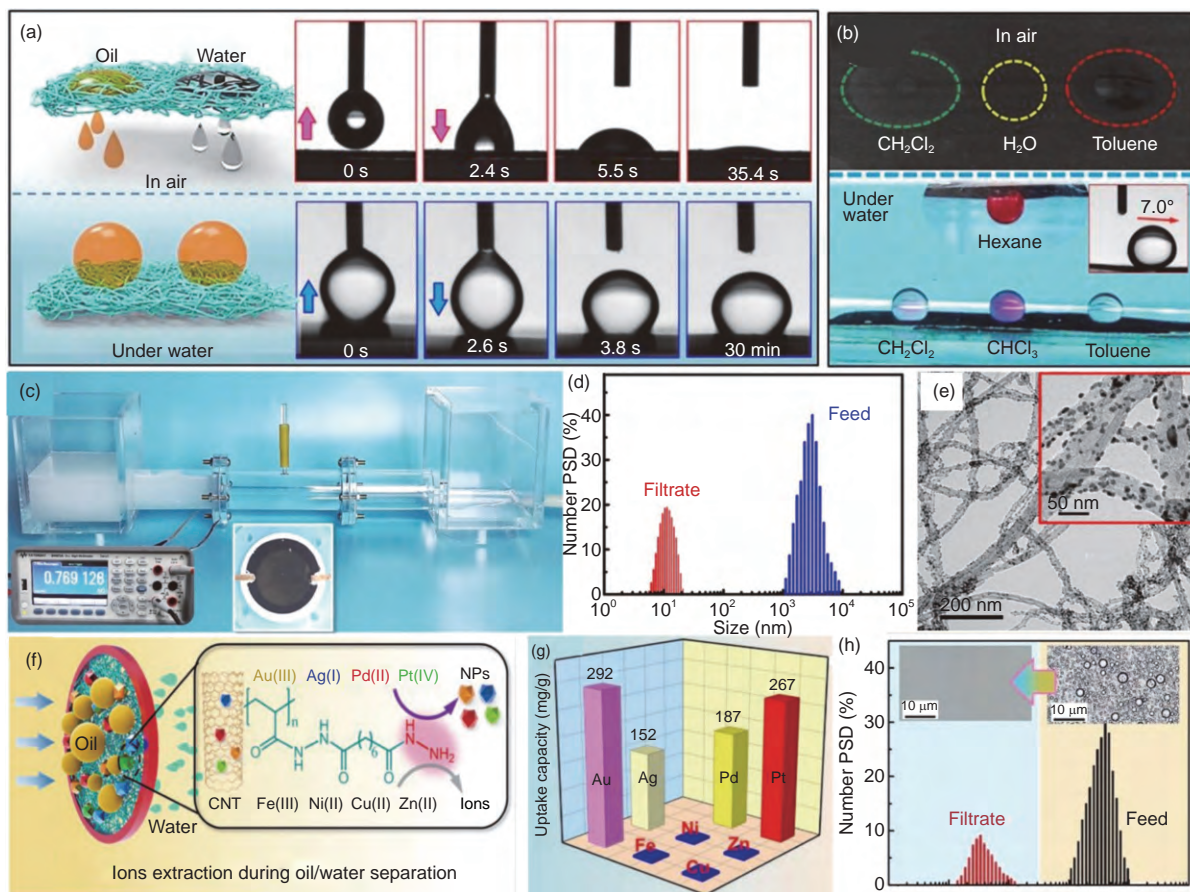


图7 (网络版彩色)具有重金属回收和油水乳液分离性能的碳基高分子复合薄膜材料。(a),(b) CNT/PAH薄膜在空气中水及油的润湿性和在水中油的润湿性。(c) CNT/PAH薄膜用于水包油乳液分离和Au离子的提取照片。(d) 油水乳液分离前后油滴的粒径分布。(e) 经CNT/PAH薄膜还原得到Au NPs负载CNT/PAH薄膜SEM形貌图。(f),(g) CNT/PAH薄膜对不同金属纳米粒子的提取示意图和提取量。(h) 负载Au NPs后CNTs/PAH薄膜用于乳化油水分离前后乳液的照片和粒径分布^[99]

Figure 7 (Color online) Carbon-based membranes with the ability of noble metals recover and oil-in-water emulsion separation. (a), (b) The wettability of the CNTs/PAH membranes for water and oil in air, and the oil wettability of the CNTs/PAH membranes underwater. (c) Photograph of the separation of the CNTs/PAH membrane for oil-in-water emulsion separation and the extraction of Au ions. (d) The sizes distribution of oil droplets before and after oil-in-water separation. (e) SEM image of the CNTs/PAH hybrid membrane after extracting AuNPs. (f), (g) Schematic illustration of selective recovery of different metal ions and the uptake capacity of hybrid membrane for metal ions. (h) The optical micrographs and sizes distribution of oil droplets before and after the separation of CNTs/PAH membrane for oil-in-water emulsions after AuNPs being extracted^[99]

量、薄膜微观结构等, 协同利用聚酰胺高分子刷的亲水性、选择还原性以及碳管薄膜的微孔结构, 不仅可以有效分离表面活性剂稳定的油水乳液(图7(c), (d)), 同时还可以直接从油水乳液中选择性回收贵金属离子, 并将其还原成纳米粒子原位负载于碳管表面(图7(e)). 由于还原电位引起的降低速率不同, 所获得的贵金属纳米颗粒具有不同尺寸和吸收能力, 因此所获得的CNTs/PAH复合薄膜对金属离子的吸收具有选择性. 例如: 大量的小尺寸贵金属纳米粒子, 如AgNPs, PtNPs, PdNPs以AuNPs在表面生成, 而Cu²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺则没有被还原成相应的纳米粒子(图7(f), (g)). 另外, 粒径

小于10 nm贵金属纳米粒子具有良好的催化功能, 可以进一步用于催化分解水中的有机污染物(图7(h)), 从而达到“以污治污”、综合治理油污废水的目的.

6 总结和展望

本文全面总结了高分子功能化碳基薄膜在水质净化方面的最新研究进展. 经过科研工作者多年的共同努力, 碳基油水分离膜材料领域的研究取得了很大进步. 但是, 在其实际适用性方面依然存在着很大挑战: (1) 规模化制备问题. 目前获得的油/水分离的碳基薄膜的尺寸较小, 并不适用于工业规模的高通量和高纯

度的大量含油废水的连续分离。(2) 膜污染问题。在大多数实验中, 纯油被用作分离油/水污水系统的模型, 但这些轻油与实际的高黏度和高密度油污染物不同, 这将阻止孔隙和坍塌表面结构并导致碳基膜的结垢。另外, 被截留的其他组分也会在膜表面和内部发生吸附、堵塞, 形成不可逆沉积, 其渗透通量会随使用时长的积累而呈现下降趋势, 需要频繁反复冲洗, 这提高了工业应用的复杂性。(3) 稳定性差问题。大多数碳基薄膜的力学性能较低并且其微/纳米粗糙度和润湿行为在

多次油/水分离过程后很容易被不可逆转的破坏, 导致无法重复性分离。(4) 功能性单一问题。含油废水成分十分复杂, 其不仅含有油还含有其他多种成分。然而, 目前大多数碳基薄膜仅适用于在实验室中分离油/水混合物或油水乳液, 但不适用于从海水中去除真正的油污染物, 因此, 具有实际应用的多功能性的碳基薄膜的构筑将是未来进一步研究的重要主题。希望在大家的共同努力下, 将碳基薄膜真正应用到含油废水处理工作中, 减轻对自然环境带来的负担。

参考文献

- 1 Wang B, Liang W, Guo Z, et al. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: A new strategy beyond nature. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 336–361
- 2 Ge J, Zhao H Y, Zhu H W, et al. Advanced sorbents for oil-spill cleanup: Recent advances and future perspectives. *Adv Mater*, 2016, 28: 10459–10490
- 3 Li F R, Wang Z R, Zhao X Z, et al. Selective superwettability: Flexible, durable, and unconditioned superoleophobic/superhydrophilic surfaces for controllable transport and oil-water separation. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 70136
- 4 Cao G, Zhang W, Jia Z, et al. Dually pretreated underwater superoleophobic and under oil superhydrophobic fabric for successive separation of light oil/water/heavy oil three-phase mixtures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 36368–36376
- 5 Vidyasagar A, Handore K, Sureshan K M. Soft optical devices from self-healing gels formed by oil and sugar-based organogelators. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8021–8024
- 6 Gupta S, Tai N H. Carbon materials as oil sorbents: A review on the synthesis and performance. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 1550–1565
- 7 Ma Q, Cheng H, Fane A G, et al. Recent development of advanced materials with special wettability for selective oil/water separation. *Small*, 2016, 12: 2186–2202
- 8 Shi Z, Zhang W, Zhang F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films. *Adv Mater*, 2013, 25: 2422–2427
- 9 Feng L, Zhang Z Y, Zhu D, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2012–2014
- 10 Kollari Gowda R H, Abraham S, Montemagno C D. Antifouling cellulose hybrid biomembrane for effective oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 29812–29819
- 11 Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Oil-water separation: A gift from the desert. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1500650
- 12 Zhang Y L, Xia H, Kim E, et al. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. *Soft Matter*, 2012, 8: 11217–11231
- 13 Yuan L, Dai J, Fan X, et al. Self-cleaning flexible infrared nanosensor based on carbon nanoparticles. *ACS Nano*, 2011, 5: 4007–4013
- 14 Chen Z, Dong L, Yang D, et al. Superhydrophobic graphene-based materials: Surface construction and functional applications. *Adv Mater*, 2013, 25: 5352–5359
- 15 Zhu J, Hsu C M, Cui Y, et al. Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning. *Nano Lett*, 2010, 10: 1979–1984
- 16 Wei Y, Qi H, Gong X, et al. Specially wettable membranes for oil-water separation. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800576
- 17 Gao S J, Zhu Y Z, Zhang F, et al. Superwetting polymer-decorated SWCNT composite ultrathin films for ultrafast separation of oil-in-water nanoemulsions. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2895–2902
- 18 Wang X L, Pan Y M, Liu X H, et al. Facile thermally impacted water-induced phase separation approach for the fabrication of skin-free thermoplastic polyurethane foam and its recyclable counterpart for oil-water separation. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 635
- 19 Peng H, Wang H, Wu J, et al. Preparation of superhydrophobic magnetic cellulose sponge for removing oil from water. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 832–838
- 20 Xu L, Xiao G, Chen C, et al. Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7498–7504
- 21 Zhu H, Chen D, An W, et al. A robust and cost-effective superhydrophobic graphene foam for efficient oil and organic solvent recovery. *Small*, 2015, 11: 5222–5229
- 22 Li J, Li J, Meng H, et al. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic

- liquids. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2934–2941
- 23 Zeng X, McCarthy D T, Deletic A, et al. Silver/reduced graphene oxide hydrogel as novel bactericidal filter for point-of-use water disinfection. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 4344–4351
- 24 Cheng Q Y, An X P, Li Y D, et al. Sustainable and biodegradable superhydrophobic coating from epoxidized soybean oil and ZnO nanoparticles on cellulosic substrates for efficient oil/water separation. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11440–11450
- 25 Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Adv Mater*, 2013, 25: 2554–2560
- 26 Zhou X, Zhang Z, Xu X, et al. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7208–7214
- 27 Zhu Q, Chu Y, Wang Z, et al. Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5386–5393
- 28 Zhao Y, Miao X, Lin J, et al. A hierarchical and gradient structured supersorbent comprising three-dimensional interconnected porous fibers for efficient oil spillage cleanup. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9635–9643
- 29 Wang Z X, Lau C H, Zhang N Q, et al. Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2650–2657
- 30 Wang F, Lei S, Xue M, et al. Superhydrophobic and superoleophilic miniature device for the collection of oils from water surfaces. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6344–6351
- 31 Guan L Z, Zhao L, Wan Y J, et al. Three-dimensional graphene-based polymer nanocomposites: Preparation, properties and applications. *Nanoscale*, 2018, 10: 14788–14811
- 32 Luo Z Y, Chen K X, Wang Y Q, et al. Superhydrophilic nickel nanoparticles with core-shell structure to decorate copper mesh for efficient oil/water separation. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 12685–12692
- 33 Luo Z Y, Lyu S S, Wang Y Q, et al. Fluorine-induced superhydrophilic Ti foam with surface nanocavities for effective oil-in-water emulsion separation. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 699–707
- 34 Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, 489: 133–136
- 35 Huang K T, Yeh S B, Huang C J. Surface modification for superhydrophilicity and underwater superoleophobicity: Applications in antifog, underwater self-cleaning, and oil-water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 21021–21029
- 36 Zhang E, Cheng Z J, Liu Y, et al. Anti-corrosive hierarchical structured copper mesh film with superhydrophilicity and underwater low adhesive superoleophobicity for highly efficient oil-water separation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13411–13417
- 37 Liu Z, Qin D, Zhao J, et al. Efficient oil/water separation membrane derived from super-flexible and superhydrophilic core-shell organic/inorganic nanofibrous architectures. *Polymers*, 2019, 11: 974–987
- 38 Lin X, Chen Y, Liu N, et al. *In situ* ultrafast separation and purification of oil/water emulsions by superwetting TiO₂ nanocluster-based mesh. *Nanoscale*, 2016, 8: 8525–8529
- 39 Wang Z J, Lehtinen M, Liu G J, et al. Universal Janus filters for the rapid separation of oil from emulsions stabilized by ionic or nonionic surfactants. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12892–12897
- 40 Song Y Y, Zhou J J, Wang S T, et al. Hydrophilic/oleophilic magnetic Janus particles for the rapid and efficient oil-water separation. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802493
- 41 Che H, Huo M, Peng L, et al. CO₂-responsive nanofibrous membranes with switchable oil/water wettability. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8934–8938
- 42 Fu Y, Jin B, Zhang Q, et al. pH-induced switchable superwettability of efficient antibacterial fabrics for durable selective oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 30161–30170
- 43 Yang J, Loh X J, Li Z B, et al. pH-responsive poly(dimethylsiloxane) copolymer decorated magnetic nanoparticles for remotely controlled oil-in-water nanoemulsion separation. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 40: 1800013
- 44 Gao S J, Shi Z, Zhang W B, et al. Photoinduced superwetting single-walled carbon nanotube/TiO₂ ultrathin network films for ultrafast separation of oil-in-water emulsions. *ACS Nano*, 2014, 8: 6344–6352
- 45 Li F R, Wang Z R, Zhao X Z, et al. Flexible, durable, and unconditioned superoleophobic/superhydrophilic surfaces for controllable transport and oil-water separation. *Adv Funct Mater* 2018, 28: 201706867
- 46 Xue B, Gao L, Hou Y, et al. Temperature controlled water/oil wettability of a surface fabricated by a block copolymer: Application as a dual water/oil on-off switch. *Adv Mater*, 2013, 25: 273–277
- 47 Fang W, Liu L, Guo G. Tunable wettability of electrospun polyurethane/silica composite membranes for effective separation of water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Chem Eur J*, 2017, 23: 11253–11260
- 48 Liu N, Cao Y, Lin X, et al. A facile solvent-manipulated mesh for reversible oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 12821–12826
- 49 Zhu Y Z, Wang J L, Jin J, et al. Zwitterionic nanohydrogel grafted PVDF membranes with comprehensive antifouling property and superior cycle stability for oil-in-water emulsion separation. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804121

- 50 Chen F, Lu Y, Parkin P, et al. Oil/water separation: Table salt as a template to prepare reusable porous PVDF-MWCNT foam for separation of immiscible oils/organic solvents and corrosive aqueous solutions. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1702926
- 51 Meng F N, Zhang M Q, Ding K, et al. Cell membrane mimetic PVDF microfiltration membrane with enhanced antifouling and separation performance for oil/water mixtures. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 3231–3241
- 52 Liu X, Xu Y, Ben K, et al. Transparent, durable and thermally stable PDMS-derived superhydrophobic surfaces. *Appl Surf Sci*, 2015, 339: 94–101
- 53 Huang T C, Li P, Sue H J, et al. Highly efficient oil-water separators based on dual superhydrophobic and superoleophilic properties of multiwall-carbon nanotube filtration films. *RSC Adv*, 2016, 6: 12431–12434
- 54 Jiang Y, Biswas P, Fortner J D. A review of recent developments in graphene-enabled membranes for water treatment. *Environ Sci-Water Res Technol*, 2016, 2: 915–922
- 55 Yin Y, Li H, Zhu L, et al. A durable mesh decorated with polydopamine/graphene oxide for highly efficient oil/water mixture separation. *Appl Surf Sci*, 2019, 479: 351–359
- 56 Asthana A, Maitra T, Poulikakos D, et al. Multifunctional superhydrophobic polymer/carbon nanocomposites: Graphene, carbon nanotubes, or carbon black? *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 8859–8867
- 57 Yang S, Kang J H, Park C R, et al. Preparation of a freestanding, macroporous reduced graphene oxide film as an efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9427–9432
- 58 Feng C F, Yi Z F, Kong L X, et al. Superhydrophobic and superoleophilic micro-wrinkled reduced graphene oxide as a highly portable and recyclable oil sorbent. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 9977–9985
- 59 Shin J H, Heo J H, Jeon S, et al. Bio-inspired hollow PDMS sponge for enhanced oil-water separation. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 494–501
- 60 Gong T, Kim J, Woo J Y, et al. Fabrics coated with hot-iron-treated graphene oxide for a self-cleaning and mechanically robust water-oil separation material. *RSC Adv*, 2017, 7: 25796–25802
- 61 Chen J, Li K, Zhang H, et al. Highly efficient and robust oil/water separation materials based on wire mesh coated by reduced graphene oxide. *Langmuir*, 2017, 33: 9590–9597
- 62 Gu J, Xiao P, Chen J, et al. Robust preparation of superhydrophobic polymer/carbon nanotube hybrid membranes for highly effective removal of oils and separation of water-in-oil emulsions. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 15268–15272
- 63 Gu J, Xiao P, Huang Y, et al. Controlled functionalization of carbon nanotubes as superhydrophobic material for adjustable oil/water separation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4124–4128
- 64 Lin X D, Choi M, Hong J, et al. Cobweb-inspired superhydrophobic multiscaled gating membrane with embedded network structure for robust water-in-oil emulsion separation. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3448–3455
- 65 Chen Y, L. Wang N, Jiang L, et al. A Co_3O_4 nano-needle mesh for highly efficient, high-flux emulsion separation. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 12014–12019
- 66 Han Y, Xu Z, Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3693–3700
- 67 Dong Y, Li J, Shi L, et al. Underwater superoleophobic graphene oxide coated meshes for the separation of oil and water. *Chem Commun*, 2014, 50: 5586–5589
- 68 Yoon H, Na S H, Choi J Y, et al. Gravity-driven hybrid membrane for oleophobic-superhydrophilic oil-water separation and water purification by graphene. *Langmuir*, 2014, 30: 11761–11769
- 69 Liu Y Q, Zhang Y L, Sun H B, et al. Bioinspired underwater superoleophobic membrane based on a graphene oxide coated wire mesh for efficient oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 20930–20936
- 70 Huang Y, Wang L, Yu M, et al. Ultrafiltration membranes with structure-optimized graphene-oxide coatings for antifouling oil/water separation. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2: 1400433
- 71 Liu Y, Su Y, Cao J, et al. Synergy of the mechanical, antifouling and permeation properties of a carbon nanotube nanohybrid membrane for efficient oil/water separation. *Nanoscale*, 2017, 9: 7508–7518
- 72 Liu Y, Su Y, Guan J, et al. Asymmetric aerogel membranes with ultrafast water permeation for the separation of oil-in-water emulsion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 26546–26554
- 73 Liu N, Zhao M, Wei Y, et al. Ultralight free-standing reduced graphene oxide membranes for oil-in-water emulsion separation. *J Mater Chem A*, 2015, 42: 20113–20117
- 74 Zhao X, Su Y, Liu Y, et al. Free-standing graphene oxide-palygorskite nanohybrid membrane for oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 8247–8256
- 75 Huang T F, Zhang L, Gao C J, et al. Sol-gel fabrication of a non-laminated graphene oxide membrane for oil/water separation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19517–19524
- 76 Fujii S, Kappal M, Butt H J, et al. Soft Janus colloidal crystal film. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9809–9813
- 77 Zhang H, Hao R, Jackson J K, et al. Janus ultrathin film from multi-level self-assembly at air-water interfaces. *Chem Commun*, 2014, 50: 14843–14846

- 78 Yun J, Khan F A, Baik S. Janus graphene oxide sponges for high-purity fast separation of both water-in-oil and oil-in-water emulsions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 16694–16703
- 79 Gu J, Xiao P, Chen J, et al. Janus polymer/carbon nanotube hybrid membranes for oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 16204–16209
- 80 Hu L, Gao S, Zhu Y, et al. An ultrathin bilayer membrane with asymmetric wettability for pressure responsive oil/water emulsion separation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23477–23482
- 81 Jiang Y, Hou J, Xu J, et al. Switchable oil/water separation with efficient and robust Janus nanofiber membranes. *Carbon*, 2017, 115: 477–485
- 82 Yang H C, Hou J, Chen V, et al. Janus membranes: Exploring duality for advanced separation. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13398–13407
- 83 An Y P, Yang J, Yang H C, et al. Janus membranes with charged carbon nanotube coatings for deemulsification and separation of oil-in-water emulsions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 9832–9840
- 84 Hu L, Gao S, Ding X, et al. Photothermal-responsive single-walled carbon nanotube-based ultrathin membranes for on/off switchable separation of oil-in-water nanoemulsions. *ACS Nano*, 2015, 9: 4835–4842
- 85 Abraham S, Kumran S K, Montemagno C D, et al. Gas-switchable carbon nanotube/polymer hybrid membrane for separation of oil-in-water emulsions, *RSC Adv*, 2017, 7: 39465–39470
- 86 Hu J W, Li H F, Dong J F, et al. Development of highly efficient oil-water separation carbon nanotube membranes with stimuli-switchable fluxes. *ACS Omega*, 2018, 3: 6635–6641
- 87 Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Adv Mater*, 2012, 24: 229–251
- 88 Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7520–7535
- 89 Ghosh S, Manna L. The many “facets” of halide ions in the chemistry of colloidal inorganic nanocrystals. *Chem Rev*, 2018, 118: 7804–7864
- 90 Huang J, Lai Y, Wang L, et al. Controllable wettability and adhesion on bioinspired multifunctional TiO₂ nanostructure surfaces for liquid manipulation. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 18531–18538
- 91 Dong X, Cheng F. Recent development in exfoliated two-dimensional g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic applications. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23642–23652
- 92 Gao P, Liu Z, Sun D D, et al. The efficient separation of surfactant-stabilized oil–water emulsions with a flexible and superhydrophilic graphene–TiO₂ composite membrane. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14082–14088
- 93 Liu Y, Su Y, Guan J, et al. 2D heterostructure membranes with sunlight-driven self-cleaning ability for highly efficient oil-water separation. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706545
- 94 Xiu Z, Zhang Q, Puppala H L, et al. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. *Nano Lett*, 2012, 12: 4271–4275
- 95 Gu J, Xiao P, Zhang L, et al. Construction of superhydrophilic and under-water superoleophobic carbon-based membranes for water purification. *RSC Adv*, 2016, 6: 73399–73403
- 96 Li F, Yu Z, Shi H, et al. A Mussel-inspired method to fabricate reduced graphene oxide/g-C₃N₄ composites membranes for catalytic decomposition and oil-in-water emulsion separation. *Chem Eng J*, 2017, 322: 33–45
- 97 Zhang L, Gu J, Song L, et al. Underwater superoleophobic carbon nanotubes/core-shell polystyrene@Au nanoparticles composite membrane for flow-through catalytic decomposition and oil/water separation. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10810–10815
- 98 Yan L K, Zhang G, Chen T, et al. Robust construction of underwater superoleophobic CNTs/nanoparticles multifunctional hybrid membranes via interception effect for oily wastewater purification. *J Mater Sci*, 2019, 569: 32–40
- 99 Zhang L, Zha X, Zhang G, et al. Designing a reductive hybrid membrane to selectively capture noble metallic ions during oil/water emulsion separation with further function enhancement. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10217–10225

补充材料

图S1 超疏水性高分子刷功能化碳基薄膜材料的制备及其油水乳液分离性能

图S2 超亲水性高分子刷功能化碳基薄膜材料的制备及其油水分离性能

图S3 具有Janus结构的高分子刷功能化碳基复合薄膜

图S4 具有Janus结构的高分子刷功能化碳基复合薄膜的制备及其乳化油水分离性能

图S5 具有催化降解和油水分离性能的碳基高分子复合薄膜材料

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “二维碳基薄膜及其高分子复合材料的构筑和油水分离性能研究进展”

Recent advance of two-dimensional carbon-based films and their polymer functionalized membranes for oil/water separation

Jincui Gu, Lei Zhang, Jiawei Zhang* & Tao Chen*

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

* Corresponding authors, Email: zhangjiawei@nimte.ac.cn; tao.chen@nimte.ac.cn

Oily water treatment has become an urgent task in our daily life because of the environmental and economic demands. Traditionally, gravity separation, flotation and filtration are used to separate oil/water mixtures successfully, but these methods have some drawbacks, including energy waste, low efficiency and secondary environmental pollution. In recent years, advanced materials with superwetting property involving superhydrophobic/superoleophilic separation materials, superhydrophilic and under-water superoleophobic separation materials, Janus separation materials, smart separation materials with switchable wettability emerge as a new research direction to address these problems. Because of the convenient separation and low-energy consumption, membrane separation material shows great advantages over conventional separation materials, which has a promising choice in the area of oily water treatment. Despite all these progress, most of the membranes separation materials are suffered from several limits for separating surfactant-stabilized oil/water emulsions and surfactant-free oil/water emulsions with micron or nanometer size, which may bring long-term damage to the natural environment. Furthermore, due to the presence of various harmful substances involving organic solvents, bacterial, heavy metal ions in real sewage system, the water pollution has become more serious and thus the resultant water phase is not suitable to put into the water system even after several separation cycles. From this perspective, to construct novel separation membrane materials with multifunction, good separation efficiency, high recyclability and convenient separation process for the separation of oil/water emulsions is passionately desired.

Carbon-based (graphene and carbon nanotubes) membranes materials, especially polymer-functionalized carbon-based membrane materials, have gained increasingly attentions attributing to their outstanding physical and chemical properties, therefore are considered as an important choice for the separation of oily wastewater. Until now, there are tremendous advances on the carbon-based materials for oil/water separation, but most of them are focused on the development of three dimensional carbon-based separation materials, whereas the carbon-based membranes which play an important role on the treatment of oily wastewater have been almost neglected. Based on these, the research progress of polymer modified carbon-based films in wastewater treatment in recent years is reviewed in this paper. According to wettability and functions, the carbon-based membranes are divided into five parts: (1) Superhydrophobic carbon-based separation membranes, (2) superhydrophilic carbon-based separation membranes, (3) Janus carbon-based separation membranes, (4) smart carbon-based separation membranes, and (5) multi-functional carbon-based separation membranes. In each part, the influences of design routes, preparation methods and wetting behaviors on the separation efficiency of oily wastewater are discussed in detail. Finally, the development prospects and challenges of carbon-based membranes used for oil-containing wastewater purification are comprehensively discussed.

carbon-based film, polymer brush functionalization, oil/water separation, wetting behavior

doi: 10.1360/N972019-00183