

双金属交联氧化石墨烯膜的 XPS 表征

XPS-056

摘要：海藻酸钠（SA）和金属离子交联可提升氧化石墨烯膜稳定性和有机物截留率，通过 XPS 研究了不同配位金属的氧化石墨烯膜，从机理上揭示双金属交联氧化石墨烯膜的化学键合状态，揭示其抗溶胀性能和高通量分离机理。

关键词：氧化石墨烯 盐湖提锂 化学态 XPS

技术特点：

- ❖ GCIS 多模式团簇离子枪，可以以温和模式对敏感材料进行深度分析，降低化学态损伤。
- ❖ 无阴影荷电中和技术保证高分辨率数据的采集，精确确定表面元素化学态。

锂作为 21 世纪能源金属，其盐湖卤水提取技术备受关注。然而，传统溶剂萃取法残留的溶解性有机物（如 TBP、磺化煤油）会降低锂产品品质并威胁生态环境。氧化石墨烯（GO）膜虽在废水处理中展现出高通量潜力，但其层间易溶胀、结构稳定性差的问题严重限制了在高盐、强腐蚀性卤水中的应用。海藻酸钠（SA）和金属离子交联可提升 GO 膜稳定性和有机物截留率，但 SA 和金属离子间的配位

机制还不清楚。

X 射线光电电子能谱（XPS）是一种表面敏感的分析技术，能够提供材料表面及近表面的元素组成、化学态和电子结构信息。在本文中，XPS 被用于解析双金属离子（ Sr^{2+} 和 Fe^{3+} ）协同交联的氧化石墨烯 / 海藻酸钠（GO/SA-SF）复合膜的化学键合状态，揭示其抗溶胀性能和高通量分离机理。

实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra⁺）



图 1 岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激 发 源：单色化 Al 阳极（Al K α 1486.69 eV）

X 射 线 电 压：15 kV

通 能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫 描 步 长：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

将氧化石墨烯分散于去离子水中，超声处理形成均匀分散液。向 GO 分散液中加入海藻酸钠 (SA) 溶液，磁力搅拌 12 小时，通过氢键和范德华力形成 GO/SA 混合溶液。将混合溶液在 0.22 μm 聚醚砜 (PES) 基膜上真空抽滤，室温干燥过夜，获得 GO/SA 复合膜 (厚度约 400 nm)。将 GO/SA 膜在 SrCl₂ 溶液中进行 4 小时浸泡处理，形成 GO/SA-Sr 膜。将 GO/SA-Sr 膜在 FeCl₃ 溶液中进行 4 小时浸泡处理，获得 GO/SA-SF 复合膜。

将 GO、GO/SA、GO/SA-Sr、GO/SA-SF 膜剪裁为 1×1 cm² 样品，固定在胶带上进行 XPS 分析。测试前在真空干燥箱 (10⁻⁶ Torr) 中预处理 24 小时，去除表面吸附物。

1. C 1s 与 O 1s 谱分析

C 1s 谱:

图 2a-d 分别是 GO、GO/SA、GO/SA-Sr、GO/SA-SF 膜表面和刻蚀后界面处的 C 1s 谱。膜表面和界面处均存在 C-C/C=C (~284.6 eV)、C-O (~286.6 eV)、C=O (~288.2 eV) 组分，表明表面和界面存在含氧官能团。GO/SA-SF 膜表面 C-O-C (环氧基) 峰强度显著降低，可能因为双金属离子 (Sr²⁺/Fe³⁺) 与环氧基发生配位作用，导致环氧基开环生成羟基 (-OH)。

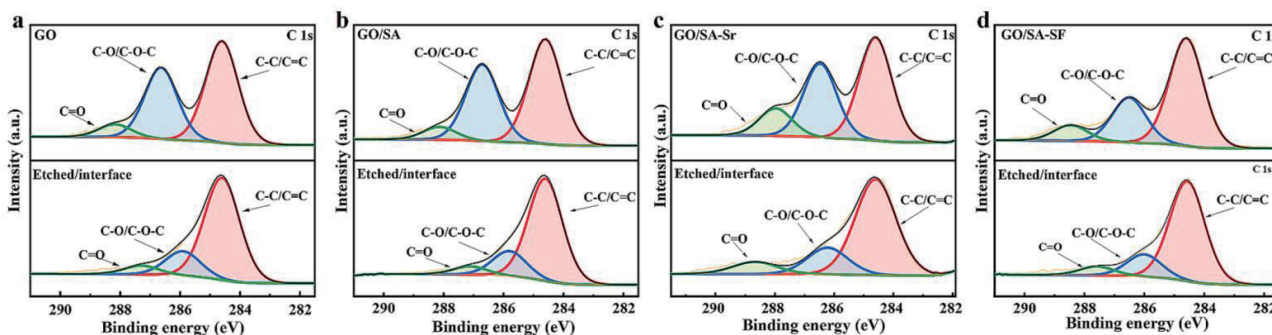


图 2 GO (a)、GO/SA (b)、GO/SA-Sr (c)、GO/SA-SF (d) 膜表面和刻蚀后界面处的 C 1s 谱

O 1s 谱:

图 3g-h 分别是 GO/SA-Sr、GO/SA-SF 膜表面和刻蚀后界面处的 O 1s 谱。膜表面均存在金属 -O 键 (~530.7 eV)，刻蚀后金属 -O 键谱峰均增强，证实膜内部形成稳定的金属 -O 键，金属离子配位可以增强分离膜的抗溶胀性能。

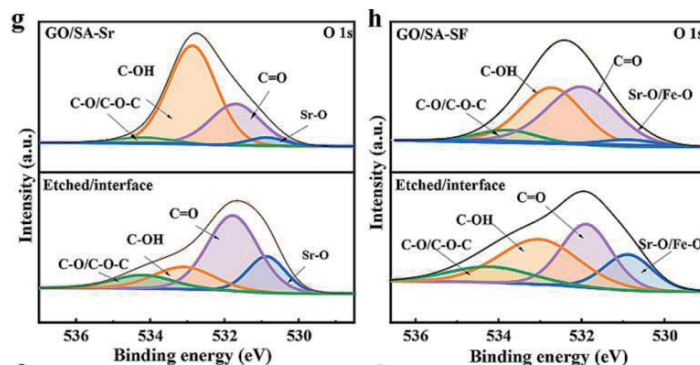


图 3 GO/SA-Sr (g)、GO/SA-SF (h) 膜表面和刻蚀后界面处的 O 1s 谱

2. Na 元素替代机制

Na 1s 谱:

图 4i 是 GO/SA 和 GO/SA-SF 膜表面的 Na 1s 谱, 从图中可以看出, GO/SA 膜中检测到 Na^+ (1071.5 eV), 而 GO/SA-SF 膜中 Na^+ 信号消失 (全谱见图 4j), 证实在 GO/SA-SF 膜中, $\text{Sr}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 通过更强的配位作用取代了 SA 中的 Na^+ , 形成稳定的离子交联网络。

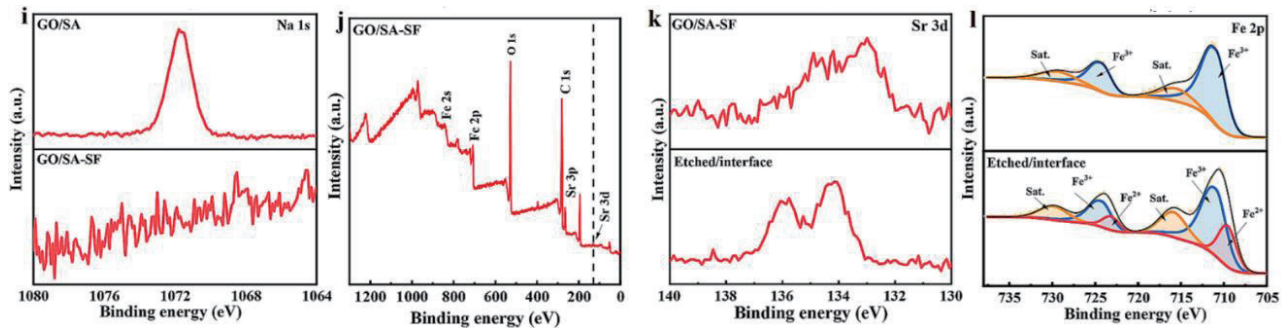


图 4 (i) GO/SA 和 GO/SA-SF 膜表面的 Na 1s 谱; (j) GO/SA-SF 膜表面的 XPS 全谱; GO/SA-SF 膜表面和刻蚀后界面处的 Sr 3d (k) 和 Fe 2p (l) 谱

3. 金属离子配位验证

Sr 3d 与 Fe 2p 谱:

图 4k-l 分别是 GO/SA-SF 膜表面和刻蚀后界面处的 Sr 3d 和 Fe 2p 谱。Sr 3d 结合能位于 134.2 eV, 对应 Sr^{2+} 与 SA 的 G 嵌段和 GO 羧酸根的配位。Fe 元素存在 Fe^{2+} (709.6 eV) 和 Fe^{3+} (711.5 eV) 两种价态, 表明 Fe^{3+} 部分还原为 Fe^{2+} , 同时与 SA 的 M/G 嵌段及 GO 的含氧基团形成配位结构。

Sr^{2+} 优先与 SA 的 G 嵌段和 GO 的羧酸根结合, 形成四配位结构; Fe^{3+} 进一步与 SA 的 M/G 嵌段、GO 的含氧基团及石墨区域 (通过阳离子 $-\pi$ 作用) 结合, 形成六配位结构。双金属协同作用优化了层间纳米通道的尺寸, 同时提升机械稳定性, 实现膜结构稳定性和分离性能的协同提升。

■ 结论

XPS 分析揭示了 GO/SA-SF 膜中 Sr^{2+} 和 Fe^{3+} 的分级配位机制: Sr^{2+} 通过羧酸根交联稳定 GO 层间结构; Fe^{3+} 通过多齿配位和阳离子 $-\pi$ 作用增强层间相互作用; 金属离子替代 Na^+ 形成致密网络, 抑制溶胀并提升亲水性。

这些结果为复合膜的超高通量 ($21130 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) 和长期稳定性 (90 天酸碱耐受) 提供了化学层面的理论支撑。XPS 作为关键表征手段, 成功解析了材料结构与性能的构效关系, 为新型膜材料设计提供了重要参考。

更多信息请参考文章: Dual metals co-intercalated graphene oxide membrane with outstanding permeability and molecule selectivity for the high-salinity brine treatment^[1]

■ 参考文献

[1] M. Xie et al. Chemical Engineering Journal 505 (2025) 159490

岛津应用云

