

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO CẶP MÀNG LỌC TÍCH ĐIỆN TRÁI DẤU TỪ GRAPHEN OXIT HẤP PHỤ ION Na^+ VÀ Cl^-

LÊ HỒNG QUÂN⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN CHI⁽¹⁾, CAO NHẬT LINH⁽¹⁾,
ĐỒNG VĂN KIÊN⁽¹⁾, NGUYỄN NHƯ HÙNG⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu nano graphene, với các đặc tính hóa lý độc đáo của chúng, là một sự lựa chọn có tiềm năng cao cho công nghệ lọc nước biển thành nước ngọt [1]. Vật liệu nano graphene có diện tích bề mặt cực kỳ cao, độ bền cơ học, độ dày nguyên tử, lỗ xốp nano và khả năng phản ứng đối với các chất gây ô nhiễm nước phân cực và không phân cực [2].

Màng graphene có thể được coi là màng lọc thẩm thấu ngược (RO) tối ưu, vì nó có tính chất cơ lý tốt hơn, mỏng hơn và có khả năng kháng hóa chất cao hơn so với các lớp hoạt tính polyamid trong màng RO tổng hợp dạng màng mỏng thông thường. Trên thực tế, lưu lượng nước qua màng tỷ lệ nghịch với độ dày của nó. Do đó, độ mỏng nguyên tử của graphene ($d \approx 0,34$ nm) có thể dẫn đến khả năng thẩm nước lớn hơn so với lớp hoạt tính polyamide trong màng mỏng composit ($d \approx 100$ nm) [3, 4, 5]. Ngoài ra, graphene có khả năng chống chịu với clo tốt hơn polyamid, đây là một lợi thế quan trọng trong việc cản trở sự bám bẩn của màng mà không bị phân hủy [5]. Graphene dưới dạng graphene oxit (GO) cho thấy các đặc tính kháng khuẩn, do đó làm giảm khả năng tạo màng sinh học, cải thiện tuổi thọ của màng và giảm sự tiêu thụ năng lượng của các quá trình lọc nước [6, 7].

Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh tồn tại một vài cơ chế vật lý khác nhau liên quan đến quá trình sàng lọc ion trong màng GO [8, 9]. Các cơ chế này bao gồm lực đẩy tĩnh điện giữa các ion và các nhóm chức năng tích điện giữa các tấm GO trong màng. Họ đã chỉ ra rằng việc loại bỏ ion giữa các tấm GO trong màng là do lực đẩy tĩnh điện (ảnh hưởng bởi điện tích bề mặt các tấm GO); và việc loại trừ kích thước hoạt hóa (ảnh hưởng bởi khoảng cách giữa các tấm GO). Do đó, kỹ thuật điện tích bề mặt của màng có thể đem đến các khả năng mới để tối ưu hóa tổng lượng muối được loại bỏ mà không làm giảm lưu lượng nước.

Trên cơ sở tổng quan như vậy, trong bài nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo cặp màng GO tích điện trái dấu có khả năng hấp phụ ion Na^+ và Cl^- trong dung dịch NaCl, định hướng ứng dụng lọc nước biển thành nước ngọt.

2. THỰC NGHIỆM

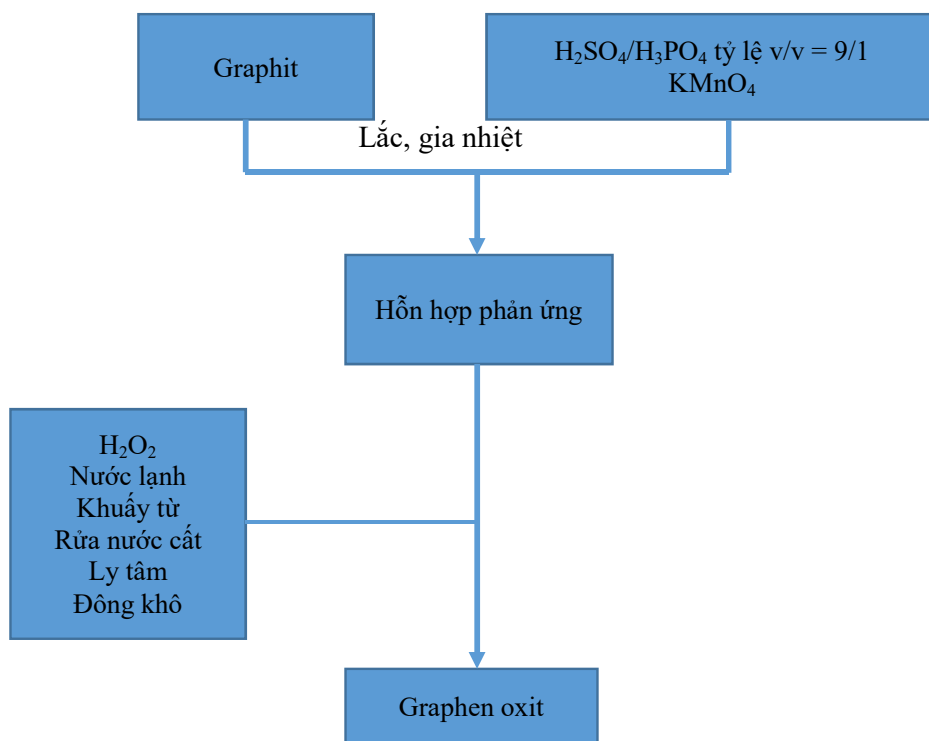
2.1. Nguyên vật liệu

- Graphit (99,9%, Hàn Quốc), KMnO_4
- Axit H_2SO_4 , H_3PO_4 , dung dịch H_2O_2 99%
- 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbo-diimid (EDC, 97%)
- Polyethyleneimine (PEI)
- Túi thẩm tách (MW 12000 ÷ 14000, Cellulose, Mỹ)
- Thuốc nhuộm huỳnh quang Rhodamine 6G, fluorescein natri (Fl-Na)

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp graphen oxit (n-GO)

GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummers sửa đổi [10]. Quy trình được trình bày tại hình 1.



Hình 1. Tổng hợp Graphen Oxit

Tổng hợp graphen oxit mang điện tích dương (p-GO)

Phân tán n-GO trong nước bằng máy khuấy siêu âm trong 60 phút. Sau đó, cho EDC được thêm vào dung dịch n-GO (50 ml, 2 mg.ml^{-1}), hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong khoảng 30 phút. Tiếp theo, bổ sung PEI (0,85 g) và được khuấy tiếp trong 180 phút. Sau đó, kết tủa được thu thập, phân tán trong nước và lọc bằng túi thẩm tách trong vòng 1 tuần để loại bỏ chất chưa phản ứng. Cuối cùng, bột p-GO thu được bằng phương pháp đông khô sử dụng máy đông khô FDU1000 [11,12].

Tổng hợp màng n-GO và p-GO

Màng n-GO và p-GO được chế tạo bằng cách lọc phân tán n-GO ($0,3 \text{ mg.ml}^{-1}$) và p-GO ($0,3 \text{ mg.ml}^{-1}$) qua màng lọc xenlulo axetat (đường kính 47 mm, kích thước lỗ $0,2 \mu\text{m}$). Sau khi lọc, màng n-GO và p-GO được làm khô trong tủ sấy ở 80°C trong 2 giờ. Sử dụng phép đo FTIR để xác định tính chất của vật liệu.

Thử nghiệm huỳnh quang xác định tính chất điện tích

Trước khi quan sát huỳnh quang, các màng thử nghiệm được ngâm riêng biệt trong dung dịch NaCl 3,5% có chứa thuốc nhuộm huỳnh quang Rhodamine 6G (R6G, tích điện dương, $0,1 \times 10^{-3}$ M) hoặc natri huỳnh quang (Fl-Na, tích điện âm $0,1 \times 10^{-3}$ M) trong 120 phút. Sau đó, các màng được rửa kỹ bằng nước để loại bỏ thuốc nhuộm không được hấp thụ [13]. Đặc tính huỳnh quang được đặc trưng bởi kính hiển vi huỳnh quang (Olympus IX-5).

Thế zeta của dung dịch n-GO và p-GO được đo bằng máy phân tích Malvern Zetasizer.

Xác định tính chọn lọc điện tích của màng lọc

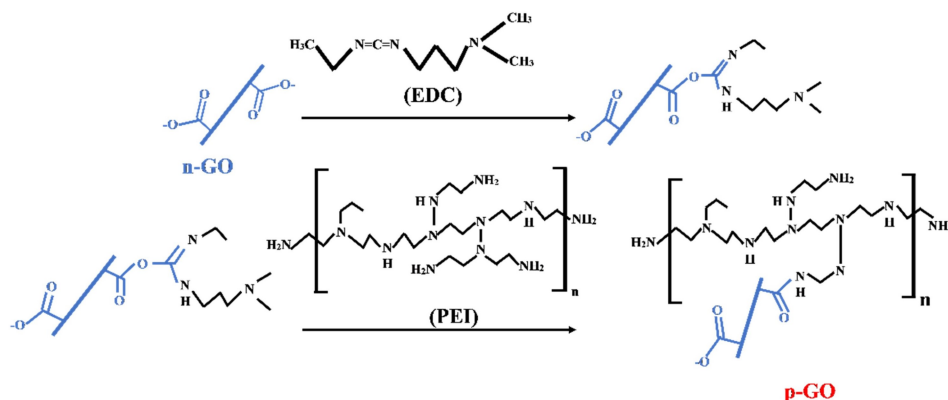
Tính chọn lọc điện tích được xác định bằng phương pháp ánh xạ quang phổ tia X (EDX) trên mặt cắt ngang của màng. Trước khi lập bản đồ EDX, các n-GO và p-GO được ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % trong 30 phút, và sau đó được rửa bằng nước khử ion để loại bỏ các ion không liên kết.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

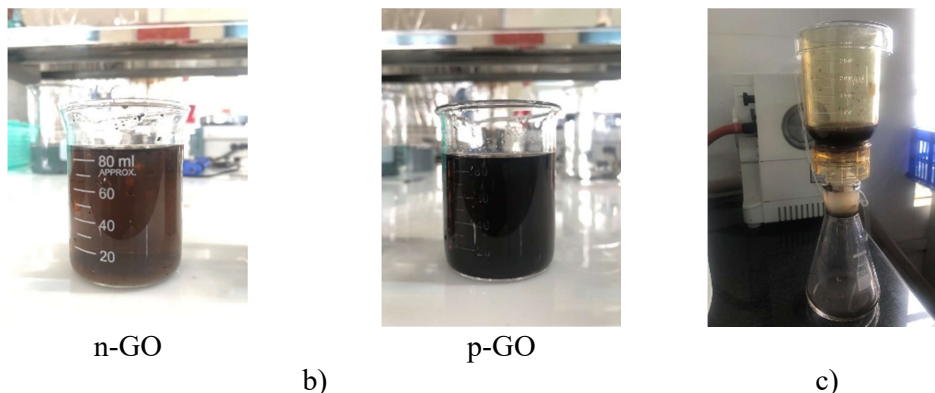
3.1. Điều chế n-GO và p-GO

Các tấm GO nguyên sinh tích điện âm (n-GO). Để thu được các tấm nano GO (p-GO) tích điện dương, các nhóm axit cacboxylic được chuyển đổi thành imidazolium được thế alkyl thông qua phản ứng hóa học hai bước. Vật liệu p-GO được tổng hợp bằng cách sử dụng thuốc thử hoạt hóa cacboxyl (EDC) để bắt đầu hình thành liên kết nhóm amin của PEI với nhóm chức (epoxy và cacboxyl) của GO dẫn đến sự hình thành liên kết C-N, thể hiện tại hình 2a. Hình 2b, trình bày dung dịch n-GO và p-GO ($0,3 \text{ mg.ml}^{-1}$) phân tán trong nước de ion.

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được sử dụng để mô tả đặc điểm của những thay đổi trong các nhóm chức trên tấm n-GO sau khi sửa đổi (Hình 3). Dải hấp thụ tại 1734 cm^{-1} (C=O) chuyển sang đến 1633 cm^{-1} (CO-NH), điều này xác nhận sự phân tán của các nhóm axit cacboxylic và sự hình thành các nhóm amin.

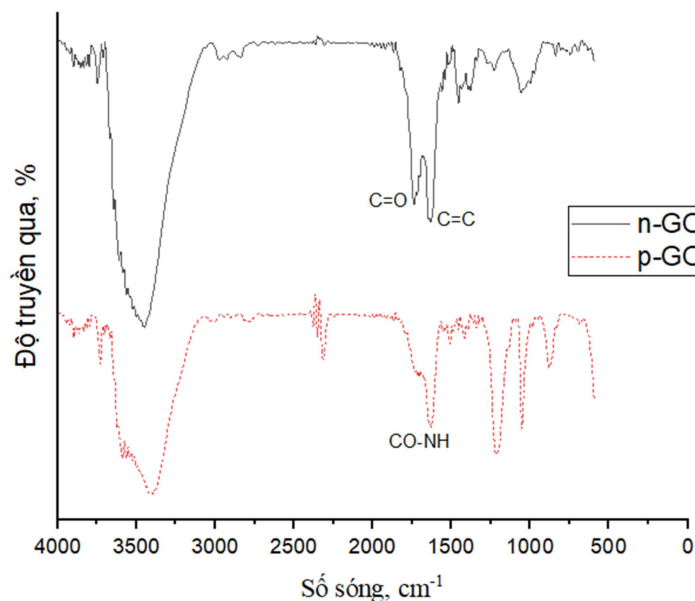


a)



Hình 2. a- Sơ đồ phản ứng điều chế p-GO từ n-GO; b - Dung dịch phân tán n-GO và p-GO ($0,3 \text{ mg.ml}^{-1}$); c - Tạo màng GO bằng thiết bị lọc hút chân không

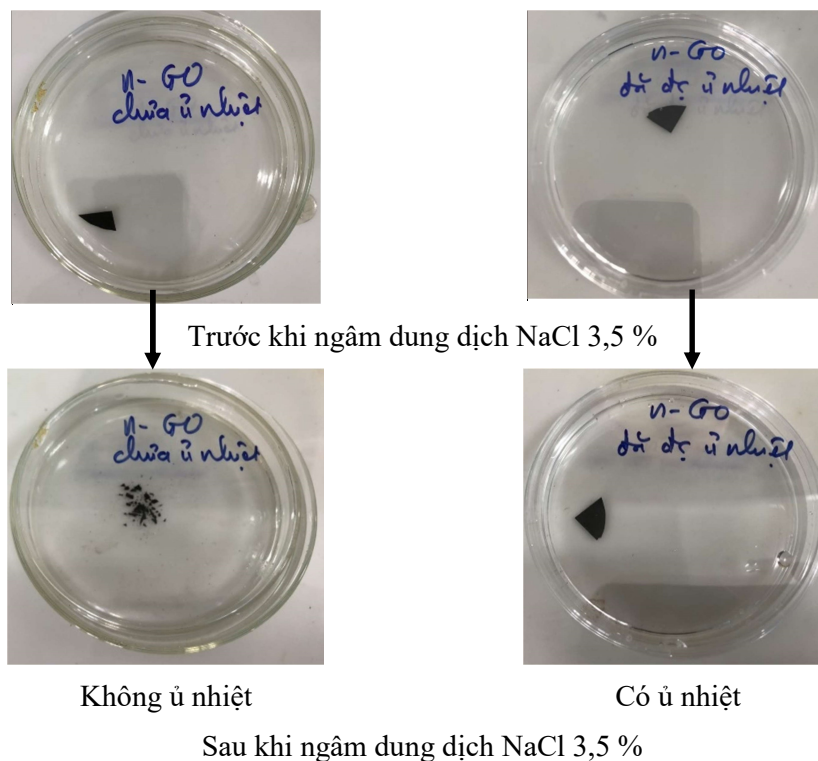
Các màng n-GO và p-GO được chế tạo thông qua quá trình tự lắp ráp theo hướng dòng chảy của dung dịch (hình 2c). Độ dày của chúng có thể được điều chỉnh dễ dàng bằng cách kiểm soát lượng GO trong quá trình lọc.



Hình 3. Phổ FTIR của n-GO và p-GO

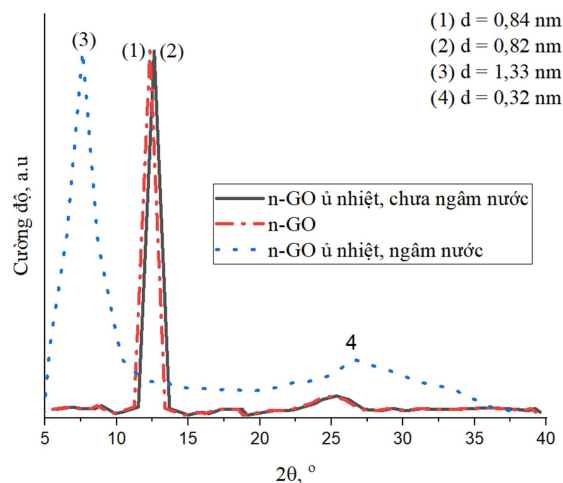
3.2. Ổn định màng GO

Các màng GO thu được bằng cách lọc phân tán, có tính ưa nước. Sau khi ngâm vào dung dịch NaCl 3,5 %, chúng sẽ phồng lên trong vài phút, và cuối cùng phân tán lại trong dung dịch NaCl 3,5 % (hình 4). Vì vậy, trước khi sử dụng, các màng GO cần được ủ nhiệt ở 80°C trong 24 giờ. Các màng GO được xử lý cho thấy sự ổn định trong nước ngọt và dung dịch NaCl 3,5 %.



Hình 4. Thử nghiệm sự ổn định của màng GO trong dung dịch NaCl 3,5 %

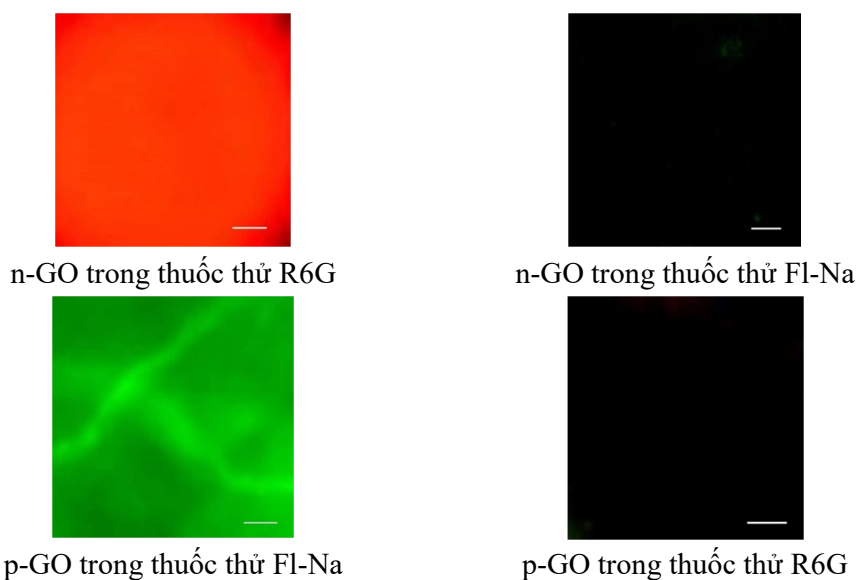
Quá trình ủ nhiệt tạo ra sự khuếch tán theo hướng nhiệt của các nguyên tử oxy trên các tấm GO, tạo thành các vùng được khử oxy (ưa nước) mở rộng và các vùng kỵ nước [14]. Hình 5, trình bày giản đồ XRD mẫu n-GO trước ủ nhiệt, sau khi ủ nhiệt có và không ngâm nước, tốc độ quét 6 deg.min^{-1} , khoảng quét từ $5 \div 40 \text{ deg}$. Có thể thấy, giản đồ XRD của n-GO phù hợp với các nghiên cứu trước đây với đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 12,5^\circ$, khoảng cách giữa các lớp GO thu được khoảng 0,84 nm. Khi ủ nhiệt nhẹ mẫu n-GO, có sự dịch chuyển nhẹ của đỉnh nhiễu xạ sang góc $2\theta = 13^\circ$, cùng với khoảng cách giữa các lớp thu hẹp xuống 0,82 nm. Nhưng sau khi ngâm nước, có sự thay đổi khác biệt được tìm thấy. Đầu tiên, đỉnh nhiễu xạ dịch chuyển từ góc $2\theta = 13^\circ$ sang vị trí $2\theta = 7,5^\circ$ tương ứng với sự gia tăng khoảng cách giữa các lớp, mở rộng từ 0,82 nm đến 1,33 nm. Thứ hai, xuất hiện đỉnh nhiễu xạ rộng hơn ở góc $2\theta = 26^\circ$, với khoảng cách giữa các lớp khoảng 0,32 nm, đỉnh nhiễu xạ này giống như đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của graphite (than chì). Chính cấu trúc giống như than chì này sẽ giúp ổn định màng GO ưa nước mà không làm mất đi các kênh nano lỏng trong cấu trúc màng. Kết quả này cho thấy sự phù hợp với khẳng định của các nghiên cứu trước về việc quá trình ủ nhiệt tạo ra sự khuếch tán theo hướng nhiệt của các nguyên tử oxy trên các tấm GO, tạo thành các vùng được khử oxy (ưa nước) mở rộng và các vùng kỵ nước [14]. Với khoảng cách giữa các lớp của màng GO khoảng 1,33 nm, cho phép vận chuyển hầu hết các ion nhỏ ngâm nước, chẳng hạn như Na^+ hay Cl^- .



Hình 5. Giảm đồ XRD mẫu n-GO trước ủ nhiệt, sau ủ nhiệt có và không ngâm nước

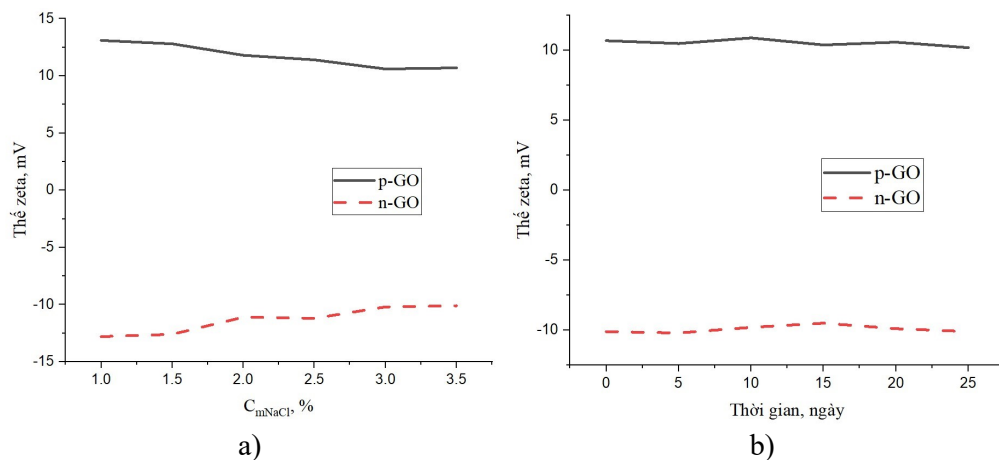
3.3. Tính chất điện và tính chọn lọc điện tích của màng

Hình ảnh huỳnh quang trên các phần riêng biệt của màng n-GO và p-GO được trình bày tại hình 6. Các phần n-GO và p-GO hiển thị các tín hiệu huỳnh quang rõ ràng từ R6G hoặc FI-Na tương ứng, cho biết các đặc tính phản điện tích. Thuốc nhuộm R6G mang điện tích dương hấp thụ vào màng n-GO và phát ra huỳnh quang màu đỏ tươi, ngược lại R6G không hấp thụ vào màng p-GO, do đó không phát ra tín hiệu huỳnh quang, thể hiện màu đen. Tương tự, đối với thuốc nhuộm FI-Na mang điện tích âm, hấp thụ vào màng p-GO và thể hiện tín hiệu huỳnh quang màu xanh lá, FI-Na không hấp thụ vào màng n-GO, do đó không phát ra tín hiệu huỳnh quang, thể hiện màu đen.



Hình 6. Tín hiệu huỳnh quang các mẫu n-GO, p-GO (Thước đo 10 μm)

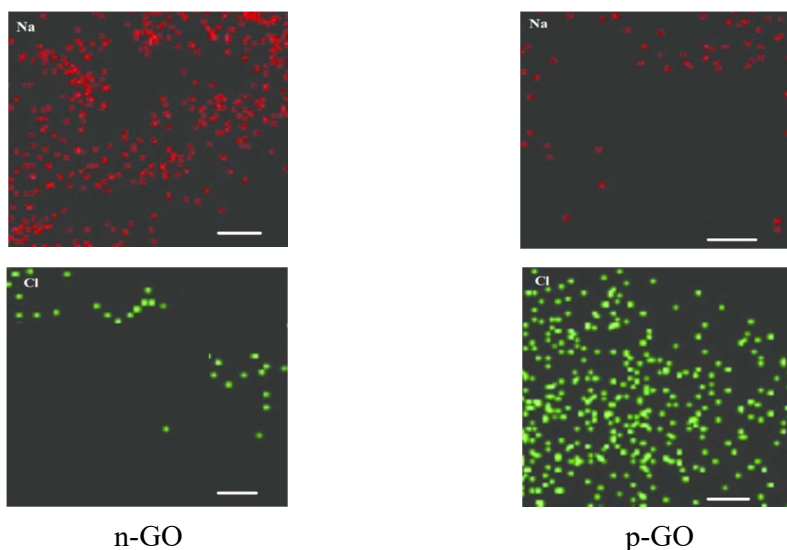
Độ ổn định điện thế của n-GO và p-GO được kiểm tra thông qua điện thế zeta của nó trong dung dịch NaCl ở các nồng độ khác nhau và theo thời gian ngâm (hình 7). Kết quả cho thấy độ ổn định điện thế của n-GO và p-GO, điều đó chứng tỏ n-GO và p-GO giữ được các đặc tính điện tích trong dung dịch NaCl.



Hình 7. Thế zeta của n-GO và p-GO.

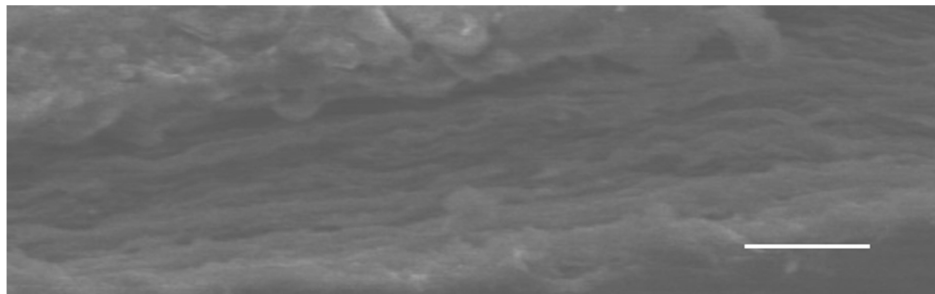
- a) Trong các nồng độ dung dịch NaCl khác nhau ;
b) Theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3.5%

Sau khi ngâm màng n-GO và p-GO trong dung dịch NaCl 3,5 %, tiến hành phân tích EDX sự phân bố phần tử trên mặt cắt ngang của màng (hình 8). Kết quả cho thấy, màng n-GO thể hiện tính chọn lọc cation, hấp phụ mạnh mẽ các ion Na^+ và loại bỏ các ion Cl^- . Ngược lại, màng p-GO hấp phụ hàm lượng ion Cl^- cao hơn nhiều so với ion Na^+ , cho thấy tính chọn lọc anion.



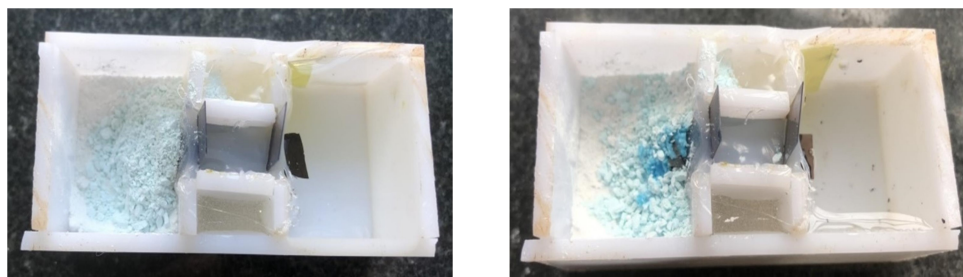
Hình 8. Bản đồ phân bố phần tử EDX trên mặt cắt ngang của màng n-GO và p-GO sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % (thang đo, 10 μm)

Hình 9, trình bày ảnh SEM mặt cắt ngang của màng GO, có thể thấy hình dạng của màng bao gồm các lớp xếp chồng lên nhau.



Hình 9. Ảnh SEM mặt cắt ngang của màng GO (Thang đo 5 μm)

Chúng tôi tiến hành kiểm tra khả năng vận chuyển nước qua màng. Hình 11, trình bày thí nghiệm, ngăn chứa nước và ngăn chứa bột CuCl_2 khan được nối với nhau bằng tấm màng n-GO hoặc p-GO. Sau khoảng 10 phút, quan sát thấy màu của bột CuCl_2 khan chuyển từ trắng sang xanh, chứng tỏ sự xâm nhập của nước và tạo ra $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Có thể kết luận rằng, nước đi qua màng GO tại các kênh được tạo bởi các lớp xếp chồng lên nhau như được thể hiện trên hình 10.



Hình 10. Thử nghiệm vận chuyển nước qua màng GO

4. KẾT LUẬN

Cặp màng Graphene oxide (GO) tích điện trái dấu (n-GO tích điện âm và p-GO tích điện dương) có tính chọn lọc cation hoặc anion hiệu quả và có khả năng vận chuyển nước theo chiều ngang của màng. Màng n-GO thể hiện tính chọn lọc cation, hấp thụ mạnh mẽ các ion Na^+ và loại bỏ các ion Cl^- . Màng p-GO hấp thụ hàm lượng ion Cl^- cao hơn nhiều so với ion Na^+ , cho thấy tính chọn lọc anion. Các đặc tính điện tích của màng n-GO và p-GO đều giữ ổn định và duy trì trong dung dịch NaCl ở các nồng độ khác nhau và các khoảng thời gian ngâm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shahin Homaeigohar, Mady Elbahri, *Graphene membranes for water desalination*, NPG Asia Materials, 2017, **9**:1-16.
2. S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlassiouk, R. R. Unocic., G. M. Veith, Sheng Dai 6, S. M. Mahurin, *Water desalination using nanoporous single-layer graphene*, Nat. Nanotechnol, 2016, **10**:459-464.

3. Wei Chen, Shuyu Chen, Tengfei Liang, Qiang Zhang, Zhongli Fan, Hang Yin, Kuo Wei Huang, Xixiang Zhang, Zhiping Lai, Ping Sheng, *High-flux water desalination with interfacial salt sieving effect in nanoporous carbon composite membranes*, Nat. Nanotechnol, 2018, **13**:345-350.
4. J. Safaei, P. Xiong, G. Wang, *Progress and prospects of two-dimensional materials for membrane-based water desalination*, Materialstoday advances, 2020, **8**:451-462.
5. R. K. Joshi, P. Carbone, F. C. Wang, V. G. Kravets, Y. Su, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim, R. R. Nair, *Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes*, Materials Science, 2014, **343**:752-754.
6. Liang Chen, Guosheng Shi, Jie Shen, Bingquan Peng, Bowu Zhang, Yuzhu Wang, Fenggang Bian, Jiajun Wang, *Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing*, Nat. Nanotechnol, 2017, **76**:380-383.
7. Lili Wang, Qi Wen, Pan Jia, Meijuan Jia, Diannan Lu, Xiaoming Sun, Lei Jiang, Wei Guo, *Light-Driven active proton transport through ohotoacid- and ohotobase-doped janus graphene oxide membranes*, Advanced materials, 2019, **31**:245-233.
8. Zhenkun Zhang, Wenhao Shen, Lingxin Lin, Mao Wang, Ning Li, Zhifeng Zheng, Feng Liu, Liuxuan Cao, *Vertically transported graphene oxide for high-performance osmotic energy conversion*, Advances science, 2020, **7**:1-8.
9. H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, B. D. Freeman, *Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity*, Science, 2017, **356**:1-10.
10. Paulchamy, Arthi, Lignesh, *A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial*, J Nanomed Nanotechnol, 2015, **6**:253-257.
11. Jinzhao Ji, Qian Kang, Yi Zhou, Yaping Feng, Xi Chen, Jinying Yuan, Wei Guo, Yen Wei, Lei Jiang, *Osmotic power generation with positively and negatively charged 2d nanofluidic membrane pairs*, Advanced functional materials, 2016, **6**:1-8.
12. Liangzhu Feng, Xianzhu Yang, Xiaoze Shi, Xiaofang Tan, Rui Peng, Jun Wang, Zhuang Liu, *Polyethylene glycol and polyethylenimine dualfunctionalized nano-graphene oxide for photothermally enhanced gene delivery*, Nano-micro small, 2013, **9**:1-9.
13. Ivan Vlassiouk, P. Y. Apel, S. N. Dmitriev, Ken Healy, Z. S. Siwy, *Versatile ultrathin nanoporous silicon nitride membranes*, proc. Nat. Acad. Sci., 2009, **50**:21039-21044.
14. V. K. Priyank, M. B. Neelkanth, Sefaattin Tongay, Junqiao Wu, M. B. Angela, C. G. Jeffrey, *Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation*, Nat. Chem., 2014, **6**(2):151-158.

SUMMARY

RESEARCH ON THE FABRICATION OF GRAPHENE OXIDE MEMBRANES WITH OPPOSITE CHARGES THAT ADSORB SODIUM IONS AND CHLORIDE IONS

In this research, we fabricate pairs of oppositely charged graphene oxide (GO) membranes (negatively charged n-GO and positively charged p-GO) with efficient cation or anion selectivity. The fabricated primary GO membrane carries a negative charge (n-GO). The positively charged p-GO membrane was prepared by ultrasonic stirring with polyethyleneimine. The electrical properties of the n-GO and p-GO films were examined based on a fluorescence electron microscope and zeta potentials in NaCl solution at different concentrations and times. The results show that the zeta potential of n-GO and p-GO both stabilize and maintain their charge properties in NaCl solution. The good ion selectivity of n-GO and p-GO was determined by X-ray spectroscopy (EDX) mapping.

Keywords: *Graphene oxide, polyethyleneimine, hấp phụ ion, thế zeta.*

Nhận bài ngày 05 tháng 7 năm 2022

Phản biện xong ngày 04 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ *Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

Liên hệ: Lê Hồng Quân

Phòng Độ bền Nhiệt đới, Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới
Việt - Nga

30 Nguyễn Thiện Thuật, Nha Trang, Khánh Hòa

Điện thoại: 0984.400.436; Email: quanttndvn@gmail.com