



## Nghiên cứu chế tạo tấm xốp siêu kỵ nước ưa dầu trên cơ sở nano graphene ứng dụng xử lý dầu và dung môi hữu cơ

### Fabrication of the superhydrophobic and oleophilic graphene-based sponge for the treatment of oil- and organic solvent-contaminated wastewater

Trần Đức Lượng<sup>1,\*</sup>, Mai Lệ Quyên<sup>1</sup>, Phạm Thị Thu Mùi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường đại học điều dưỡng Nam Định

\*Email: Luongsinhhoa@gmail.com

#### ARTICLE INFO

Received: 10/2/2022

Accepted: 10/4/2022

Published: 15/4/2022

#### Keywords:

graphene; graphene sponge;  
 oleophilic; adsorption;  
 environmental treatment.

#### ABSTRACT

Graphene, a 2D nanomaterial, has been extensively studied and applied in many applications including, but not limited to, energy storage, environmental treatment, additives for paints, rubber, and composite, sensors, and electronic devices. In this work, graphene-based sponge was facilely fabricated by simply immersing melamine sponge into well-dispersed graphene nanoplatelets solution. The prepared graphene sponge revealed superhydrophobic and oleophilic properties in nature. The graphene-based sponge showed remarkable adsorption performance toward oils and organic solvents with the adsorption capacity ranging from 40 to 70 folds of sponge's weight. The sponge also exhibited high recyclability, which is considered as a promising material for the practical application.

#### Giới thiệu chung

Graphene là một vật liệu đơn lớp của những nguyên tử cacbon được sắp xếp chặt chẽ trong mạng tinh thể hình tổ ong 2 chiều (2D). Graphene được cuộn lại sẽ tạo nên dạng thù hình fullerene 0D, được quấn lại sẽ tạo nên dạng thù hình cacbon nanotube 1D, hoặc được xếp chồng lên nhau sẽ tạo nên dạng thù hình graphite 3D (Hình 5) [1]. Mặc dù chỉ mới bắt đầu phát triển từ năm 2004, nhưng với những tính chất ưu việt như đã nêu trên, vật liệu graphene đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới và đã được ứng dụng bước đầu vào trong các thiết bị của nhiều lĩnh vực khác nhau như công nghệ vi điện tử, vật liệu composite, cao su, mực in, cảm biến, tích trữ và chuyển hóa năng lượng... Nhiều phương pháp đã được

sử dụng để chế tạo nano graphene như phương pháp bóc tách hóa học, bóc tách cơ học, phương pháp lắng đọng bay hơi vật lý hay hóa học, phương pháp hummer [2].

Vật liệu xốp graphene là vật liệu dựa trên cơ sở tấm graphene 2D. Chúng được hình thành dựa trên việc xếp chồng các tấm graphene theo các hướng khác nhau, tạo nên cấu trúc graphene 3D vô định hình, hoặc có thể được phủ, bám dính trên phần khung cấu tạo nên các vật liệu dạng xốp như PU foam, Niken foam... [3]. Vì ở dạng cấu trúc xốp nên các một số tính chất của graphene như diện tích bề mặt, tính chất dẫn điện, dẫn nhiệt... có thể bị giảm, tuy nhiên không đáng kể. Nhưng với độ xốp cao, khối lượng riêng thấp, lỗ xốp có kích thước micromet cho phép các ion có thể hấp phụ và giải hấp nên xốp graphene lại là vật liệu

tiềm năng ứng dụng trong vật liệu hấp phụ: đây là một vật liệu đầy tiềm năng trong việc tách dầu và dung môi hữu cơ ra khỏi nước ô nhiễm [4-6].

Trong thời gian gần đây, những nghiên cứu về tính kỵ nước ưa dầu của vật liệu xốp 3D đã thu hút nhiều sự chú ý vì khả năng ứng dụng cao trong việc hấp phụ dầu và dung môi hữu cơ từ nước. Một phương pháp dễ dàng để thu được vật liệu này là biến các vật liệu xốp bằng vật liệu kỵ nước như polydimethylsiloxan (PDMS) [7], lauryl methacrylat, ống nanocarbon (CNT), và graphene khử oxit rGO. rGO là dẫn xuất của vật liệu graphene [8], với các tính chất độc đáo, nó có thể tạo ra bề mặt siêu kỵ nước và ưa dầu bằng cách thay đổi cấu trúc và hình thái học của miếng xốp. Bên cạnh đó, độ cứng cơ học, tính ổn định nhiệt cao, đặc tính siêu nhẹ và chống cháy cũng làm cho rGO trở thành ứng cử viên sáng giá để biến tính vật liệu bọt xốp. Ví dụ nhóm các nhà khoa học Zhu đã chế tạo xốp melamine phủ rGO bằng các ép/nhả xốp trong dung dịch graphene oxit và đun nóng ở 180 °C trong 6h [9]. Nhóm Zhao et al. báo cáo một loại xốp có thể tái chế bằng cách nhúng xốp vào dung dịch GO và NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH trong 3h và sấy chân không ở 30°C trong 24h. Tuy nhiên, các quy trình biến tính xốp bằng rGO và GO có nhược điểm là tốn thời gian và phức tạp, xốp sau chế tạo có độ ổn định kém, không phù hợp trong sản xuất quy mô công nghiệp. Vì vậy cần tìm ra một phương pháp chế tạo vật liệu xốp/graphene có thể khắc phục các vấn đề trên, đáp ứng được khả năng sản xuất hàng loạt cho các ứng dụng quy mô lớn.

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã tiến hành chế tạo Graphene sponge bằng phương pháp nhúng phủ, đưa vật liệu graphene nanoplatelets bám dính trên nền xốp melamin, tạo ra vật liệu mới có tính kỵ nước và ưa dầu, có tiềm năng ứng dụng lớn trong việc xử lý dầu và dung môi hữu cơ.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Thực nghiệm

#### Hóa chất

Graphene được mua từ công ty cổ phần công nghệ nano ứng dụng, oleum SO<sub>3</sub>, Ethanol glycol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, poly dimethyl siloxane (PDMS), dầu xe máy, dầu đậu, dầu DOP, và dầu mazut, toluene, acetone, ethylene glycol, vật liệu mút xốp.

#### Thực nghiệm chế tạo tấm xốp graphene

Đầu tiên, các miếng xốp sẽ được làm sạch bằng acetone và nước cất trong bể rung siêu âm. Sau đó đem đi sấy ở 100°C trong 2h. Sau khi khô hoàn toàn, các miếng xốp này sẽ được nhúng trong dung dịch GNPs/ethanol rồi đem rung siêu âm trong 30 phút, tiếp đó các miếng xốp được lấy ra rồi đem sấy trong 2h. Quá trình nhúng phủ được lặp lại cho đến khi GNPs đạt tỉ lệ 10% khối lượng miếng xốp. Cuối cùng mẫu được nhúng trong dung dịch PDMS/xylene (0,5mg/ml) rồi đem sấy khô trong 6h để tạo thành lớp kết dính cho graphene và miếng xốp.

#### Nghiên cứu khả năng hấp thụ dầu và dung môi hữu cơ

Trong nghiên cứu này, khả năng hấp thụ của graphene đối với một số loại dầu và dung môi hữu cơ bao gồm: ethanol, acetone, ethylene glycol, toluene, dầu DOP, dầu diesel, dầu mazut và dầu xe máy được đánh giá chi tiết. Sự hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ phòng bằng cách ngâm Graphene sponge trong dung môi rồi lấy ra đem cân. Khối lượng của Graphene sponge được cân trước khi kiểm tra độ hấp phụ. Sau khi hấp phụ bão hòa, Graphene sponge đã được lấy ra ngay và cân để xác định khối lượng.

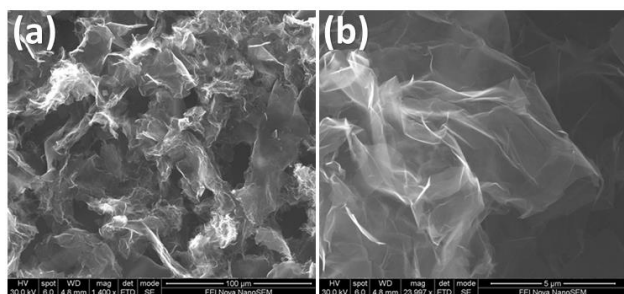
#### Đánh giá khả năng thu hồi và tái sử dụng của tấm xốp graphene

Aceton và toluen được sử dụng trong thí nghiệm này. Sự hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách nhúng Graphene sponge vào cốc có chứa dung dịch aceton hoặc toluen trong đến khi đạt dung lượng hấp phụ bão hòa. Khối lượng của Graphene sponge được cân trước và sau khi kiểm tra độ hấp phụ. Sau đó Graphene sponge đã hấp phụ được làm khô ở 100 °C trong 4 giờ để loại bỏ hoàn toàn các dung môi hữu cơ. Quá trình "hấp phụ và tái chế" được lặp lại trong 5 chu kỳ.

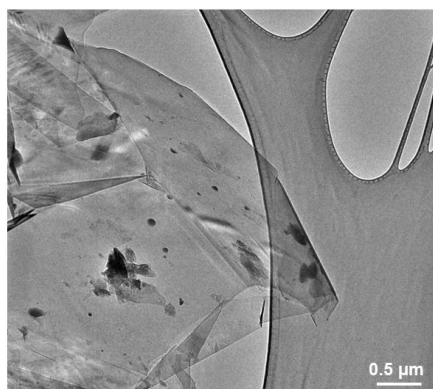
## Kết quả và thảo luận

Graphene nanoplateletes ảnh trái, là chất bột màu xám đen, không còn ánh kim, có tỉ trọng khối nhỏ đạt khoảng 0,015 g/ml. Ở hình 1a, với độ phân giải thấp, cấu trúc của GNPs có hình dạng nhẵn, gợn sóng với kích thước ngang từ 10-50 μm, điều đó chứng tỏ rằng GNPs chỉ gồm vài lớp graphene. Hình ảnh với độ phân giải cao, hình 1b, các lớp GNPs gần như trong suốt đối với chùm electron, chứng tỏ rằng GNPs gồm dưới 40 đơn lớp graphene. Hình ảnh TEM cũng cho thấy tấm

graphene tương đối mỏng có hình dạng nhăn và gợn sóng như tấm lụa (Hình 2).

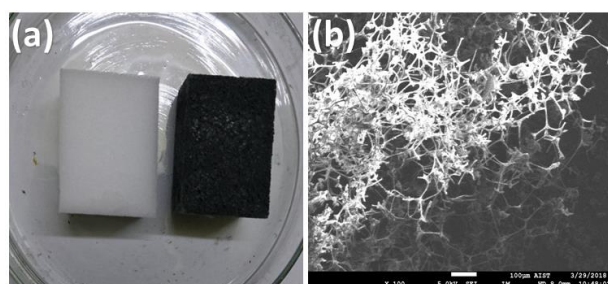


Hình 1: Hình ảnh SEM của nano graphene đa lớp ở độ phân giải thấp (a) và độ phân giải cao (b)



Hình 2: Hình ảnh TEM của nano graphene đa lớp

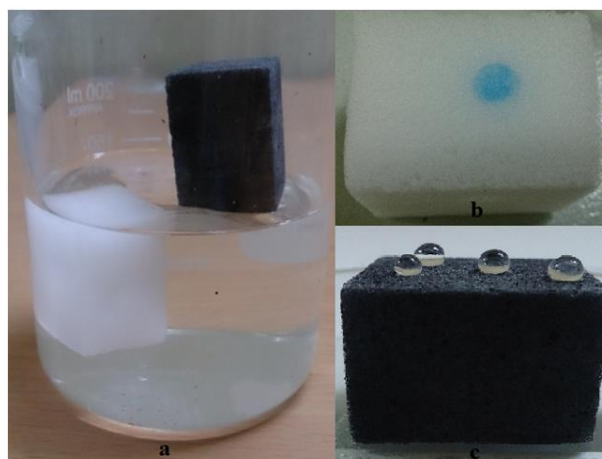
Dưới đây là hình ảnh quang học và ảnh SEM của vật liệu Graphene sponge (hình 3). Vật liệu này có màu đen nhám trên bề mặt, graphene trong cấu trúc có độ đồng đều và bám dính cao. Trên ảnh SEM với độ phân giải 100 μm ta cũng có thể thấy được các lớp graphene bám trên bề mặt các sợi xốp này.



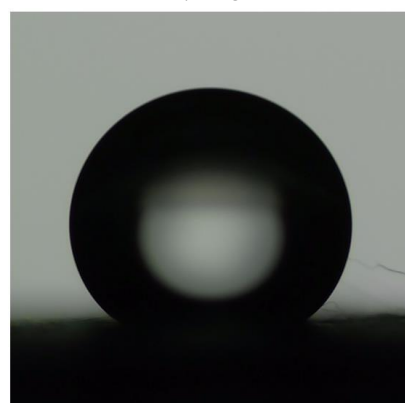
Hình 3. Hình ảnh quang học (a) và ảnh SEM của tấm xốp graphene (b)

Vật liệu Graphene sponge có tính thấm ướt trái ngược hoàn toàn so với vật liệu xốp nguyên bản. Miếng xốp nguyên bản là vật liệu ưa nước với khả năng thấm nước rất tốt, vật liệu này chìm hẳn dưới nước, còn vật liệu Graphene sponge thì hoàn toàn không thấm nước, nổi hẳn lên phía trên bề mặt (hình 4a). Khi ta nhỏ những giọt nước lên bề mặt vật liệu xốp nguyên bản thì những hạt nước nhanh chóng bị hấp phụ (hình 4b)

còn khi nhỏ lên trên bề mặt Graphene sponge thì các hạt nước tạo thành hình cầu với góc tiếp xúc lớn (hình 3c), điều này chứng tỏ vật liệu này có khả năng kỵ nước rất tốt. Hình 5 mô tả hình ảnh giọt nước trên bề mặt tấm graphene sponge, góc tiếp xúc nước đo đạc được vào khoảng 155°, cho thấy bản chất siêu kỵ nước của tấm graphene sponge.

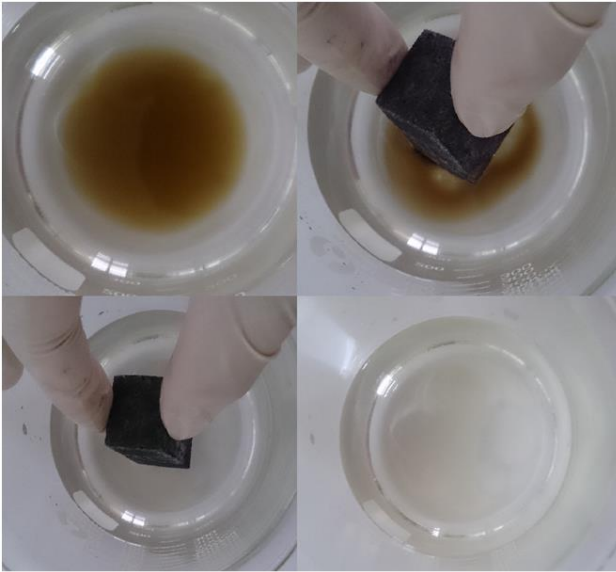


Hình 4: (a) So sánh khả năng thấm ướt của tấm xốp chứa graphene và tấm xốp nguyên bản, (b-c) góc thấm ướt của tấm xốp nguyên bản và Graphene sponge



Hình 5: Hình ảnh giọt nước trên bề mặt của tấm graphene sponge

Hình 6 miêu tả hình ảnh quang học của quá trình hấp phụ hỗn hợp dầu / nước của Graphene sponge. Rõ ràng là Graphene sponge hấp phụ rất hiệu quả dầu xe máy trong nước. Khi Graphene sponge được đưa vào tiếp xúc với vết dầu loang (màu nâu) trong nước, lượng dầu này đã bị hấp phụ hoàn toàn gần như ngay lập tức khi tiếp xúc, lượng dầu này có thể thu lại được bằng cách vắt cơ học, Graphene sponge sau đó có thể được sử dụng cho lần hấp phụ kế tiếp. Điều này cho thấy rõ ràng rằng Graphene sponge có thể được sử dụng như một chất hấp phụ có chọn lọc để loại bỏ dầu và dung môi hữu cơ khỏi nước.



Hình 6: Khả năng hấp phụ dầu của tấm xốp graphene.

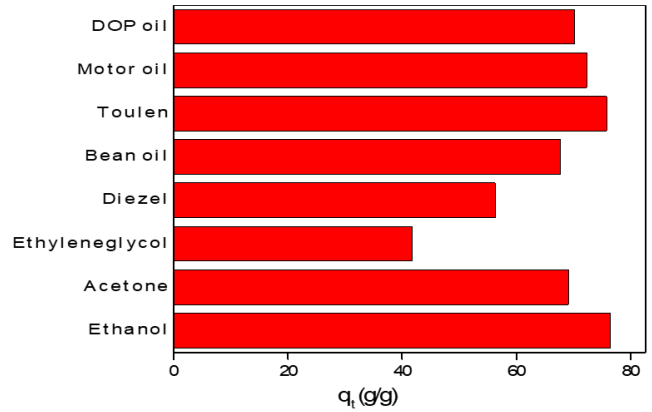
Để chứng minh thêm điều này, chúng tôi đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của Graphene sponge cho một số loại dầu và dung môi hữu cơ khác, bao gồm dầu bơm, dầu diesel, dầu DOP, dầu xe máy, dầu đậu, dầu mazut, ethanol, toluen, acetone, và ethylene glycol. Khả năng hấp phụ được xác định theo công thức sau:

$$q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

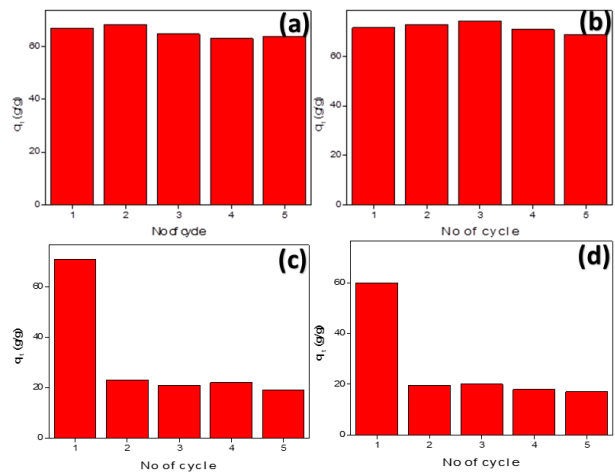
Trong đó  $q_t$  là khả năng hấp phụ (g/g),  $m_0$  là trọng lượng của Graphene sponge trước khi hấp phụ (g) và  $m_t$  là trọng lượng của Graphene sponge sau khi hấp phụ.

Đồ thị dưới đây là kết quả đo dung lượng hấp phụ của Graphene sponge đối với một số loại dầu và dung môi hữu cơ (Hình 7). Kết quả cho thấy Graphene sponge có khả năng hấp phụ rất tốt, dung lượng hấp phụ đạt từ 40 đến 70 lần khối lượng mẫu với thời gian hấp phụ gần như ngay lập tức ở nhiệt độ phòng.

Đối với các ứng dụng thực tế của Graphene sponge trong việc loại bỏ dầu và dung môi hữu cơ, điều quan trọng là đánh giá khả năng tái chế của Graphene sponge và khả năng thu hồi của dầu hấp phụ và dung môi hữu cơ. Hình 8 minh họa việc tái sử dụng Graphene sponge để hấp phụ các dung môi hữu cơ như acetone và toluen lên đến 5 chu kỳ. Các tấm Graphene sponge sau khi hấp phụ sẽ được làm khô ở 100 °C trong 4 giờ và được sử dụng lại cho chu kỳ kế tiếp.



Hình 7: Khả năng hấp phụ dầu của tấm xốp graphene đối với các loại dầu và dung môi ở nhiệt độ phòng. Sau 5 chu kỳ hấp phụ, dung lượng hấp phụ của Graphene sponge đối với acetone và toluen gần như không thay đổi, còn với 2 loại dầu là diesel và dầu xe máy thì dung lượng hấp phụ giảm đi đáng kể, nguyên nhân này là do không thể loại bỏ hoàn toàn dầu ra khỏi Graphene sponge bằng phương pháp vắt thông thường, dẫn đến giảm dung lượng hấp phụ. Kết quả này cho thấy Graphene sponge có độ bền cao trong việc xử lý các loại dung môi hữu cơ, còn đối với các loại dầu đối với việc tách dầu hoàn toàn ra khỏi Graphene sponge có thể sử dụng chưng cất hoặc ngâm trong dung môi hữu cơ. Nghiên cứu đang được tiến hành và sẽ công bố trong thời gian tới.



Hình 8: Khả năng tái chế của tấm xốp với (a) acetone, (b) Toluene, (c) Diesel, và (d) Dầu động cơ

## Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công vật liệu graphene và đặc biệt đã chế tạo thành công bọt xốp graphene với tính chất kỵ nước và ưa dầu, cải thiện khả năng hấp phụ so với vật liệu xốp nguyên bản. Graphene sponge thể hiện khả năng hấp phụ tốt

đối với dầu và các dung môi hữu cơ với dung lượng hấp phụ khoảng 40 đến 70 lần trọng lượng riêng, thời gian hấp phụ nhanh ngay ở nhiệt độ phòng, cao hơn nhiều so với các chất hấp phụ hiện nay. Ngoài ra Graphene sponge không chỉ có khả năng hấp phụ cao đối với dầu và dung môi hữu cơ mà còn có khả năng tái chế và khả năng thu hồi tốt. Các kết quả này cung cấp cái nhìn quan trọng cho việc sử dụng graphene ứng dụng cho việc xử lý nước bị ô nhiễm chứa dầu và dung môi hữu cơ.

### Tài liệu tham khảo

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* 6 (2007) 183 - 191.
2. ALLEN, Matthew J., TUNG, Vincent C., et KANER, Richard B. *Chemical reviews* 110 1 (2010) 132-145.
3. Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z., & Zhang, J. *Energy & Environmental Science* 7 5 (2014) 1564-1596.
4. Zhao, J., Ren, W., & Cheng, H. M. *Journal of Materials Chemistry* 22 38 (2012) 20197-20202.
5. La, D. D., Truong, T. N., Pham, T. Q., Vo, H. T., Nguyen, T. A., Nadda, A. K., ... & Nguyen, D. D. *Nanomaterials* 10 5 (2020) 877.
6. La, D. D., Nguyen, T. A., Nguyen, T. T., Ninh, H. D., Thi, H. P. N., Nguyen, T. T., ... & Nguyen, D. D. *Sustainability* 11 24 (2019) 7228.
7. T.Wu, M.Chen, L. Zhang, X.Xu, Y.Liu, J.Yan, W.Wang, J.Gao. *J. Mater. Chem. A* 1 26 (2013) 7612-7621.
8. S. J.Yang, J. H.Kang, H.Jung, T.Kim, C. R.Park, J. *Mater. Chem. A* (2013) 9427-9432.
9. Ruihan Wu, Yitong Bai, Zhu Ming, Linyun Chen, Hua Yang, Sheng-Tao Yang and Jianbin Luo. *Journal of Bioresources and Bioproducts* (2017) 61-66.