



Biến tính bề mặt màng TFC-PA bằng vật liệu α -MnO₂/UiO-66-NO₂ để cải thiện khả năng lọc của màng

Surface modification of TFC-PA membrane using α -MnO₂/UiO-66-NO₂ for enhancing filtration performance

Nguyễn Xuân Tân¹, Lê Thanh Sơn¹, Trịnh Xuân Đại^{1,*}

¹ Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, số 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

* Email: trinhxuandai@hus.edu.vn

ARTICLE

Received: 26/09/2025

Accepted: 17/12/2025

Published: 30/12/2025

Keywords:

Membrane modification;
MOF; filtration

ABSTRACT

In this study, α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA composite membranes were successfully synthesized by immobilizing α -MnO₂/UiO-66-NO₂ onto the outermost surface of polyamide selective layer of TFC-PA membrane during the interfacial polymerization process. The membranes were characterized using techniques such as XRD, ATR-IR, EDX, SEM and contact angle measurements. The filtration performance was evaluated using a 1000 ppm NaCl solution. Various factors affecting separation efficiency were also investigated, including polymerization time, temperature, oxide loading, and composite material content. The experimental results exhibited the successful synthesis of both α -MnO₂/UiO-66-NO₂ and the α -MnO₂/UiO-66-NO₂/PA membrane. The modified membrane possessed a water flux three times higher than the pristine membrane and over 8% increase in salt rejection. In addition, the modified membrane maintained a high selectivity after long time of filtration.

Giới thiệu chung

Công nghệ màng lọc là một trong những giải pháp tiên tiến, bền vững trong xử lý nước và các quá trình lọc trong công nghiệp. Trong số các loại màng lọc hiện nay, màng composite lớp mỏng polyamide (Thin film composite – polyamide, TFC-PA) đã trở thành lựa chọn phổ biến nhờ năng suất lọc cao, khả năng loại bỏ các muối và vi sinh vật hiệu quả, cùng với đặc tính cơ học và hóa học vượt trội. Cấu trúc điển hình của màng TFC-PA gồm ba lớp: lớp chọn lọc là polyamide được hình thành bằng phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha, lớp trung gian polysulfone đóng vai trò nâng đỡ và lớp nền polyester có chức năng ổn định cơ học toàn bộ màng [1,2]. Nhờ thiết kế đa lớp màng TFC-PA được ứng dụng rộng rãi trong hệ thống lọc nước lợ

(RO), xử lý nước thải, sản xuất nước tinh khiết và công nghiệp thực phẩm [3-5].

Tuy nhiên, một trong những thách thức lớn nhất khi sử dụng màng TFC-PA là hiện tượng khi các chất rắn lơ lửng hoặc các chất tan bị tích tụ trên bề mặt màng hoặc trong các lỗ xốp của màng, làm suy giảm đáng kể hiệu suất của quá trình lọc màng [6]. Trong đó, hiện tượng tắc nghẽn màng sinh học – sự phát triển của vi sinh vật và sự hình thành lớp biofilm trên bề mặt màng – là hiện tượng tắc màng phổ biến và khó kiểm soát nhất. Nhằm khắc phục hiện tượng trên, các nghiên cứu nhằm nâng cao khả năng lọc cho màng có tầm quan trọng đặc biệt và đang rất được quan tâm. Các giải pháp có thể áp dụng gồm: tiền xử lý dung dịch đầu vào, tối ưu các điều kiện vận hành, rửa làm sạch màng định kỳ hay sử dụng vật liệu màng lọc có khả

năng kháng tắc [7]. Dù vậy, các giải pháp trên thường không đủ để khắc phục một cách hiệu quả hiện tượng tắc màng. Khi màng bị tắc, năng suất lọc sẽ giảm đáng kể, buộc phải tiêu tốn thêm năng lượng để tăng áp suất vận hành nhằm duy trì năng suất lọc mong muốn. Trong trường hợp này, phương pháp rửa màng có thể được áp dụng để loại bỏ các tác nhân gây tắc và khôi phục năng suất lọc ban đầu. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, hiện tượng tắc màng là bất thuận nghịch và đến một mức độ nào đó thì buộc phải thay màng.

Một hướng tiếp cận đang được quan tâm nhiều hiện nay là biến tính bề mặt màng nhằm tạo ra lớp phủ có khả năng chống bám bẩn, kháng khuẩn và gia tăng tính ưa nước, từ đó hạn chế sự hấp phụ của chất bẩn và sự phát triển của vi sinh vật trên bề mặt màng. Các nghiên cứu gần đây đã cho thấy việc tích hợp các vật liệu chức năng như vật liệu nano vô cơ, polyme siêu ưa nước hoặc các phân tử sinh học lên bề mặt màng có thể cải thiện rõ rệt hiệu suất kháng tắc mà không làm suy giảm tính chọn lọc của màng [8].

Trong số các vật liệu được ứng dụng để biến tính màng, các oxit kim loại ở kích thước nano như ZnO, CuO và đặc biệt là α -MnO₂ đang nổi lên như các vật liệu tiềm năng nhờ đặc tính kháng khuẩn, hoạt tính xúc tác và khả năng tạo gốc tự do (ROS) trong môi trường nước [9]. α -MnO₂ bao gồm các cấu trúc kênh [2 x 2] và [1 x 1] mở rộng dọc theo trục của tinh thể của một đơn vị tứ diện. Chúng được tạo thành từ hai chuỗi bát diện MnO₆ có chung cạnh với nhau. Ưu điểm của dạng cấu trúc này là có cấu trúc kênh dẫn phù hợp cho sự xâm nhập của các ion như Na⁺, K⁺, NH₄⁺, ..., diện tích bề mặt lớn và chứa nhiều tâm oxi hoạt động, giúp tiêu diệt vi khuẩn và hạn chế hình thành biofilm. Theo nghiên cứu của Chen, nhóm tác giả đã phát triển màng PVDF biến tính với nano-MnO₂ kết hợp ozon hóa tại chỗ để kiểm soát khả năng chống bám bẩn sinh học của màng. Màng chứa 1 wt % nano-MnO₂ giúp kéo dài chu kỳ làm sạch gấp 2,7 lần so với màng không có nano-MnO₂ [10].

Bên cạnh đó, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs – Metal Organic Frameworks) là nhóm vật liệu mới có cấu trúc tinh thể ba chiều được hình thành từ các ion kim loại và ligand hữu cơ, với diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao và có thể điều chỉnh cấu trúc [11]. Một trong những đại diện tiêu biểu của vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) là UiO-66-NO₂, một dẫn xuất chứa nhóm nitro thuộc họ UiO-66, có thành phần kim loại trung tâm là ion Zr₄⁺. Vật liệu này được đánh giá cao nhờ độ bền nhiệt và độ bền hóa học vượt trội, trong khi các nhóm chức nitro (-NO₂) gắn trên bề mặt góp phần tăng độ ưa nước của vật liệu và cải thiện sự tương tác

giữa bề mặt màng và dung dịch nước [12]. Các vật liệu MOF có độ bền cao trong môi trường nước như ZIF-8, UiO-66-NO₂ và MIL-101 đang nhận được nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực biến tính màng lọc. Trong nghiên cứu của Jing và cộng sự [13], vật liệu nền polyethersulfone (PES) đã được phủ lên bề mặt ZIF-8 bằng lớp polyamide được tổng hợp lên trên để tạo thành màng TFC, sự hiện diện của ZIF-8 trên màng nền cho thấy năng suất lọc đạt 2,22 L.m⁻².h⁻¹ và hiệu suất loại bỏ muối NaCl lên tới 94,2 %. Górriz và cộng sự đã tổng hợp thành công màng MIL-101/PA thể hiện độ thấm nước đạt 1,0 ± 0,7 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ cùng với hiệu suất loại bỏ 90,9 ± 1,2 % đối với thuốc nhuộm acridine orange (AO, 265 Da) [23]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chủ yếu tập trung khai thác vai trò của MOFs đơn lẻ nhằm cải thiện năng suất lọc, trong khi khả năng kháng tắc – yếu tố then chốt quyết định đến tuổi thọ của màng chưa được quan tâm.

Sự kết hợp giữa α -MnO₂ và UiO-66-NO₂ tạo nên một hệ vật liệu oxit kim loại – MOFs có nhiều ưu điểm nổi bật. Trong đó, oxit α -MnO₂ nổi bật với khả năng diệt khuẩn mạnh góp phần ức chế hình thành lớp màng sinh học trên bề mặt màng [9]. Trong khi đó, UiO-66-NO₂ là một MOF có cấu trúc kênh nano xốp, diện tích bề mặt riêng lớn (970 m².g⁻¹) [16] cùng tính ưa nước cao, giúp cải thiện khả năng thấm nước qua màng. Mặt khác, khi tích hợp α -MnO₂ lên bề mặt màng PA thường dễ phát sinh các khuyết tật do sự khác biệt của bản chất hóa học giữa oxit vô cơ và nền polymer. Sự có mặt của MOFs UiO-66-NO₂ trong hệ composite đóng vai trò như một cầu nối tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình giữ α -MnO₂ trên màng PA thông qua các tương tác Mn–O...Zr hình thành qua cầu oxy hoặc tương tác phối trí yếu giữa các tâm kim loại chưa bão hòa. Các tương tác này giúp cố định hiệu quả các hạt α -MnO₂ lên bề mặt UiO-66-NO₂. Tương tự, khi UiO-66-NO₂ được tích hợp vào lớp PA có thể tạo ra liên kết hydrogen giữa các nhóm chức phân cực như –OH, –NO₂, –COO⁻ với nhóm –CONH⁻/–NH⁻ trong lớp PA, giúp tăng cường độ tương thích và gắn kết tốt hơn với ma trận polymer [20-22]. Nhờ đó, lớp phủ α -MnO₂/UiO-66-NO₂ trên bề mặt màng TFC-PA được kỳ vọng có thể tạo ra một hàng rào chống bám bẩn hiệu quả, không chỉ nâng cao hiệu suất lọc mà còn có khả năng kéo dài tuổi thọ của màng trong quá trình vận hành.

Với những lý do trên, nghiên cứu này được thực hiện nhằm biến tính bề mặt màng TFC-PA bằng vật liệu α -MnO₂/UiO-66-NO₂, để tìm được các thông số tối ưu để tổng hợp màng, cùng với đó đánh giá độ ưa nước, năng suất lọc của màng. Kết quả nghiên cứu kỳ vọng sẽ cung cấp hướng đi mới trong việc phát triển các

loại màng lọc có hiệu suất cao và tuổi thọ lâu dài, phục vụ cho các ứng dụng trong xử lý nước sạch, tái sử dụng nước thải và các quy trình công nghiệp cần độ tinh khiết cao.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Zirconium (IV) chloride ($ZrCl_4$, Sigma-Aldrich, > 99,9%), 2-Nitroterephthalic acid ($H_2BDC-NO_2$, Acros Organics > 98%), Potassium permanganate ($KMnO_4$), Hydrochloric acid (HCl, 37%), Ethanol (C_2H_5OH , 96%), N,N-Dimethylformamide (DMF, Wako Chemical Industries Ltd, > 99%), Polysulfone (PSf), m-Phenylenediamine (MPD, > 99%), Triethylamine (TEA), 1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride (TMC, > 98%) (Shanghai Maklin Biochemical Co.,Ltd), n -hexan (C_6H_{12} , 96% , Merck). Tất cả hóa chất được sử dụng trực tiếp, không qua tinh chế.

Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu UiO-66- NO_2

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66- NO_2 được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi, cụ thể như sau: Hòa tan hỗn hợp gồm 0,22 gam $H_2BDC-NO_2$ và 0,3 gam $ZrCl_4$ được hòa tan trong 60 mL DMF chứa 0,46 mL nước deion làm chất điều biến. Sau đó, dung dịch được chuyển vào bình cầu đáy tròn và phản ứng ở 90 - 100 °C trong 18 giờ. Sản phẩm sau phản ứng được ly tâm, rửa bằng ethanol và sấy khô thu được tinh thể UiO-66- NO_2 dạng bột màu trắng.

Tổng hợp vật liệu $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2$

Vật liệu $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2$ được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt. Quy trình tổng hợp $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2$ có hàm lượng 2% $\alpha-MnO_2$ được thực hiện như sau: 0,5 g UiO-66- NO_2 được phân tán trong 20 mL nước cất, sau đó lần lượt bổ sung 1,16 mL $KMnO_4$ 0,1 M và 1,38 mL HCl 0,25 M, siêu âm trong 10 phút. Hỗn hợp phản ứng được chuyển vào autoclave và gia nhiệt trong ở 120 °C trong 18 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 100 °C trong thời gian 24 giờ, thu được bột $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2$ có màu xám. [17]

Tổng hợp màng Polysulfone (PSf)

Màng nền polysulfone được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp đảo pha. Polysulfone (PSf) được hòa tan trong dung môi DMF ở 60 °C để thu được dung dịch tạo màng có nồng độ 15 % (w/v). Sau đó, dung dịch được cán trên tấm kính phẳng với độ dày 150 μm

trước khi nhúng vào nước cất để hình thành màng. Màng thu được sẽ được rửa nhiều lần bằng nước cất và bảo quản trong nước cất ở nhiệt độ phòng.

Tổng hợp màng $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Màng $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được tổng hợp thông qua quá trình trùng hợp bề mặt phân cách pha. Trước hết, màng PSf được ngâm trong dung dịch A (pha nước) chứa 2% (w/v) MPD và 2% (w/v) triethylamine trong 4 phút. Sau đó, sử dụng dòng khí N_2 để loại bỏ dung dịch dư. Tiếp theo, dung dịch B (pha n-hexan) chứa 0,15 % (w/v) TMC và x % (w/v) $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2$ được đưa lên bề mặt màng trong t giây. Màng sau đó được sấy ở T °C trong 5 phút và bảo quản trong nước cất.

Các thông số x (% w/v), t (giây), T (°C) là các thông số cần được khảo sát.

Xác định các đặc trưng của vật liệu, màng

Vật liệu, các màng tổng hợp được xác định đặc trưng bằng các phương pháp:

Nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Empyrean (PANalytical) với tia phát xạ Cu- $K\alpha$ có bước sóng $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, góc quét $2\theta = 5 - 50^\circ$ và tốc độ quét 0,006 °/s; Phổ hồng ngoại phản xạ ATR-IR trên thiết bị FTIR Affinity - 1S (Shimadzu) trong vùng số sóng từ 400-4000 cm^{-1} ; Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Empyrean (PANalytical); Phương pháp SEM được chụp trên thiết bị FE-SEM (Hitachi S-480); Phương pháp đo góc tiếp xúc được thực hiện trên thiết bị Phoenix 300 Touch.

Trong đó, các mẫu bột được làm khô ở 100 °C còn mẫu màng được làm khô ở 60 °C trong 3 giờ trước khi tiến hành các phương pháp đặc trưng.

Đánh giá khả năng lọc của màng

Khả năng lọc của màng $\alpha-MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được thực hiện trên thiết bị lọc "Sterlitech HP4750 High Pressure Stirred Cell" tại nhiệt độ $25 \pm 5^\circ C$. Dung dịch được khuấy liên tục trên bề mặt màng trong quá trình lọc bằng con khuấy từ với 300 vòng/phút để tránh sự phân cực nồng độ trên màng.

Đầu tiên, màng được cắt thành hình tròn có đường kính $d = 4,7 \text{ cm}$, lắp vào thiết bị lọc và nén ở áp suất 5 bar. Sau giai đoạn ổn định 30 phút với nước cất, dung dịch NaCl 1000 ppm (pH= 7) được sử dụng làm dung dịch khảo sát. Lấy dịch lọc ở các thời gian khác nhau (20 phút/lần). Dịch lọc lấy ra được xác định thể tích và độ dẫn điện.

Năng suất lọc và độ chọn lọc là hai thông số quan trọng để đặc trưng cho hiệu suất lọc của màng.

Năng suất lọc xác định theo công thức sau:

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right]$$

Trong đó: V - Thể tích dịch lọc (L); S - Diện tích bề mặt màng (m²); t - Thời gian lọc (h).

Độ chọn lọc xác định theo công thức sau:

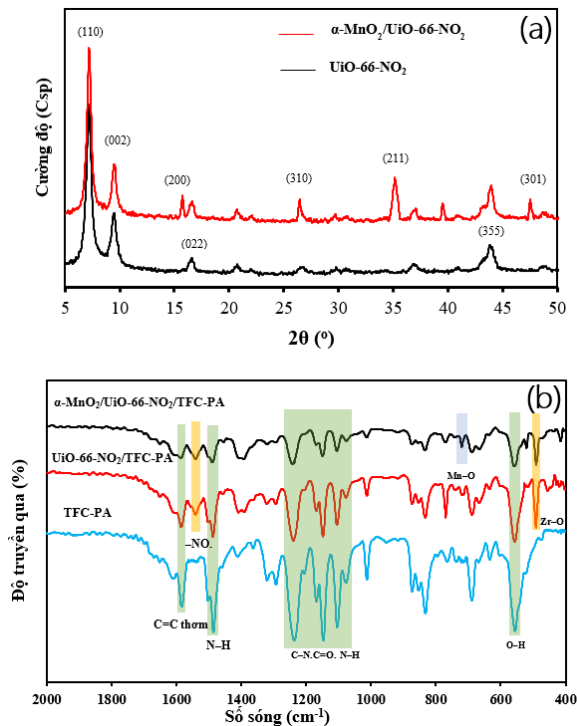
$$\varphi = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 [\%]$$

Trong đó: C_o - Nồng độ dung dịch ban đầu (ppm); C - Nồng độ dung dịch sau khi lọc (ppm).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu, đặc trưng màng

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66-NO₂ và α-MnO₂/UiO-66-NO₂ được thể hiện ở Hình 1a. Từ giản đồ, ta có thể thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của họ khung hữu cơ kim loại UiO-66-NO₂ chẳng hạn như các đỉnh tại 2θ bằng 7,26°; 9,76°; 16,7° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (111), (002), (022). Bên cạnh đó, cũng thấy được các đỉnh đặc trưng của vật liệu α-MnO₂ tại các đỉnh 15,78°; 26,46°; 35,14°; 39,46° tương ứng với các mặt phẳng (200); (310); (211) và (301) [14].

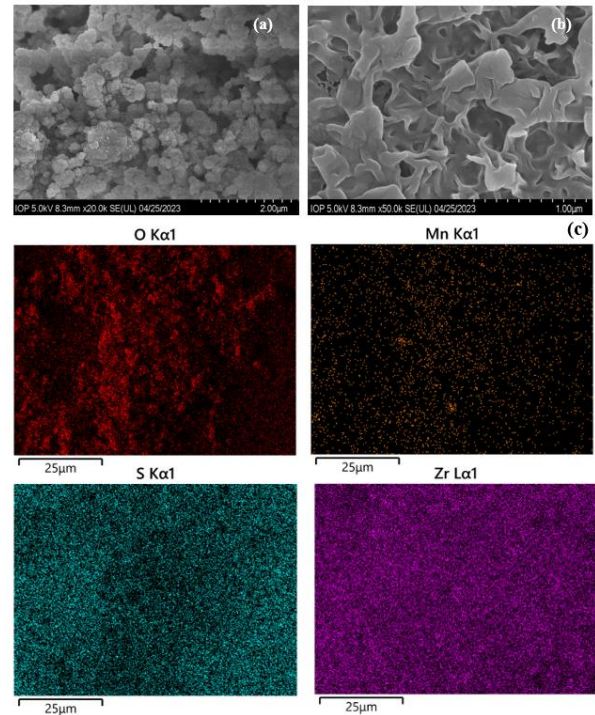


Hình 1: (a) Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66-NO₂ và α-MnO₂/UiO-66-NO₂, (b) Phổ ATR-IR của màng TFC-PA; UiO-66-NO₂/TFC-PA và màng α-MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Trong Hình 1b, với phổ ATR-IR của TFC-PA, có thể thấy các đỉnh tại các số sóng 1583,63 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết N-H của nhóm amin và 1652,1 cm⁻¹ của C=C trong vòng thơm, các dao động của nhóm C-N-C và C=O hay N-H tương ứng là 1104 cm⁻¹; 1320,3 cm⁻¹; 1293,3 cm⁻¹ [15].

Với phổ ATR-IR của UiO-66-NO₂/TFC-PA cũng có những đỉnh tại các số sóng đặc trưng cho màng TFC-PA như số sóng 1583,63 cm⁻¹ đặc trưng cho N-H của amin, vòng thơm 1652,1 cm⁻¹, C=O và C-N-C (1100-1350 cm⁻¹). Thấy rằng các đỉnh 490,9 cm⁻¹; 769,63 cm⁻¹ và 1541,05 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Zr-O và nhóm chức -NO₂ [15]. So với phổ của TFC-PA, phổ của UiO-66-NO₂/TFC-PA bị dịch chuyển một chút về bước sóng thấp hơn. Nguyên nhân của sự thay đổi này có thể do các nhóm -NO₂ trong cấu trúc của vật liệu UiO-66-NO₂ gây ra, làm suy yếu các liên kết C=O và C=C tương ứng.

Trong phổ ATR-IR của α-MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA, cũng thấy các đỉnh của các nhóm chức trên đặc trưng cho màng TFC-PA và UiO-66-NO₂. Ngoài ra, ta còn thấy thêm các dao động tại 713,51 cm⁻¹ của liên kết Mn-O [20].

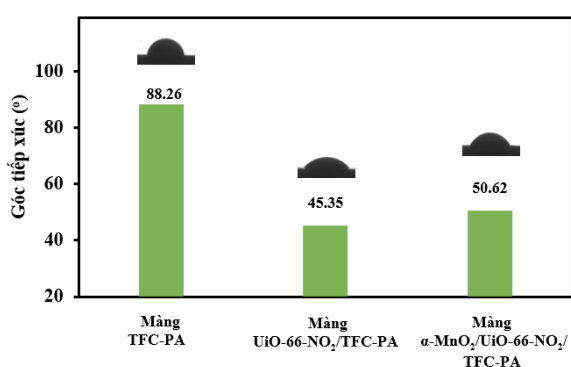


Hình 2: (a) Ảnh SEM vật liệu α-MnO₂/UiO-66-NO₂, (b) Ảnh SEM màng TFC-PA, (c) Bản đồ phân bố các nguyên tố O, Mn, S, Zr của màng α-MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Từ ảnh SEM của vật liệu α-MnO₂/UiO-66-NO₂ (Hình 2a), có thể khẳng định đã điều chế được các hạt vật liệu α-MnO₂/UiO-66-NO₂. Ảnh SEM của màng TFC-PA

(Hình 2b) cho thấy bề mặt vật liệu có cấu trúc xốp rõ rệt với các lỗ rỗng phân bố không đều. Hình thái xốp này phù hợp với màng PA, giúp tăng khả năng thấm nước và diện tích bề mặt. Không quan sát thấy hiện tượng nứt vỡ hay kết tụ, cho thấy cấu trúc ổn định và phù hợp trong màng TFC-PA.

Hình 2c thể hiện bản đồ phân bố nguyên Zr; O; S; Mn trong thành phần vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ đưa lên bề mặt màng. Có thể thấy các nguyên tố Mn, Zr, O đã được phủ trên bề mặt màng PA khá đồng đều. Đối với nguyên tố S có trong màng nền PSf ta thấy được sự phân bố dày đặc. Chứng tỏ rằng, ta đã tổng hợp thành công vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ và đã đưa vật liệu thành công lên màng TFC-PA.



Hình 3: Góc tiếp xúc của màng TFC-PA; UiO-66-NO₂/TFC-PA và $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Kết quả trên Hình 3 cho thấy bề mặt màng sau khi phủ lớp vật liệu UiO-66-NO₂ và $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ đã trở nên ưa nước hơn với góc tiếp xúc giảm mạnh, từ 88,26° của màng TFC-PA xuống còn 50,62° cho màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$.

Đối với màng UiO-66-NO₂/TFC-PA, do UiO-66-NO₂ là vật liệu có tính ưa nước cao, góc tiếp xúc của màng giảm xuống còn 45,35° so với màng không có vật liệu. Khi có mặt MnO₂ nên góc tiếp xúc của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ tăng nhẹ [18,19]. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi quá trình tổng hợp $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ trong autoclave, các tinh thể MnO₂ được hình thành và phân bố trên bề mặt vật liệu UiO-66-NO₂, dẫn đến việc che phủ một phần bề mặt UiO-66-NO₂ làm giảm tính ưa nước của bề mặt màng.

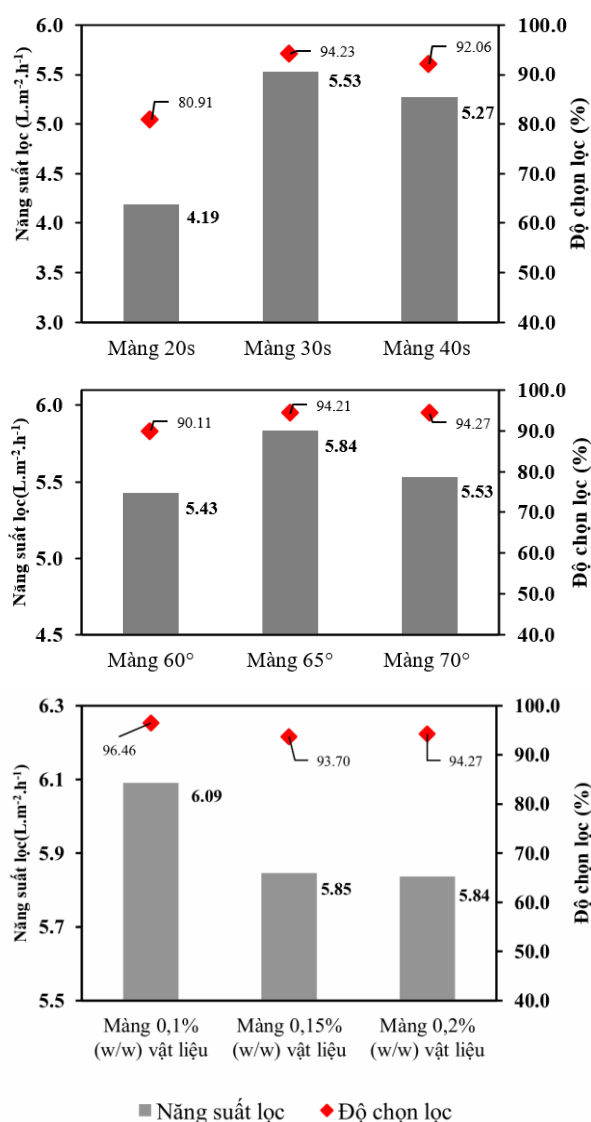
Khảo sát kết quả lọc của màng

Ba đồ thị trên Hình 4 biểu diễn sự ảnh hưởng của ba yếu tố: thời gian trùng hợp, nhiệt độ sấy màng và hàm lượng vật liệu biến tính $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ đến hiệu suất lọc và độ chọn lọc của màng TFC-PA.

Ở biểu đồ thứ nhất, khi tăng thời gian trùng hợp từ 20 giây lên 30 giây, năng suất lọc của màng tăng mạnh từ

4,19 lên 5,83 L.m⁻².h⁻¹, đồng thời độ chọn lọc cải thiện rõ rệt từ 89,91 % lên 94,23 %. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lên 40 giây, hiệu suất giảm còn 5,27 L.m⁻².h⁻¹, cho thấy màng có thể trở nên dày hơn làm giảm lưu lượng nước qua.

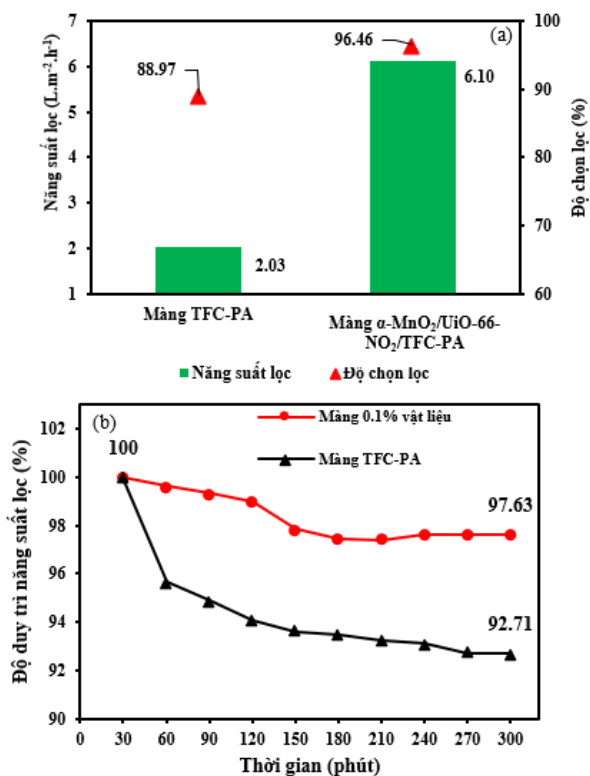
Biểu đồ thứ hai chỉ ra rằng với nhiệt độ trùng hợp 65 °C tạo điều kiện hình thành cấu trúc màng tối ưu, cho năng suất cao nhất (5.84 L.m⁻².h⁻¹) và độ chọn lọc đạt 94,21 %. Khi sấy ở nhiệt độ thấp hơn (60 °C), cấu trúc màng có thể chưa hoàn thiện do chưa hình thành đủ các liên kết chéo, còn ở nhiệt độ cao hơn (70 °C), có thể xuất hiện sự nứt vỡ hoặc xảy ra nhiều khuyết tật không đồng đều trong lớp màng, làm giảm hiệu suất.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp, nhiệt độ sấy màng và hàm lượng vật liệu đến tính năng lọc của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Biểu đồ cuối cùng cho thấy việc gia tăng hàm lượng vật liệu biến tính không phải lúc nào cũng đem lại hiệu quả tốt hơn. Cụ thể, hàm lượng 0,1 % (w/v) cho hiệu

suất lọc cao nhất ($6,09 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) và độ chọn lọc đạt 96,46 %. Tuy nhiên, khi tăng lên 0,15 % và 0,2 %, hiệu suất và độ chọn lọc đều giảm, cho thấy hiện tượng kết tụ vật liệu hoặc sự phân bố không đồng đều có thể gây trở ngại cho quá trình lọc. Tóm lại, điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp màng với: thời gian 30 giây, nhiệt độ $65 \text{ }^\circ\text{C}$ và hàm lượng vật liệu biến tính 0,1 % (w/v).



Hình 5: So sánh (a) tính năng lọc của màng TFC-PA, màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ và (b) độ duy trì năng suất lọc muối của 2 màng

Hình 5a thể hiện năng suất lọc, độ chọn lọc của 2 màng. Với màng biến tính cho hiệu suất lọc cao hơn rõ rệt ($6,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) so với màng TFC-PA ($2,03 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), đồng thời năng suất lọc cũng tăng đáng kể từ 88,79% lên 96,46%. Điều này có thể lý giải bởi sự hiện diện của các hạt $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ góp phần làm tăng tính ưa nước của bề mặt màng, qua đó giảm trở lực thẩm nước và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển nước. Đồng thời, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ có thể điều chỉnh cấu trúc lớp polyamide, tạo điều kiện thuận lợi cho dòng thẩm mà vẫn duy trì độ chọn lọc của màng. Ở Hình 5b, cho thấy, sau 5 giờ vận hành, độ duy trì năng suất lọc của màng biến tính cao hơn rõ rệt so với màng nền, với giá trị lần lượt là 97,63% và 92,71%. Điều này chứng tỏ màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ có khả năng lọc ổn định hơn trong quá trình vận hành, chủ yếu nhờ hạn chế sự hình thành màng sinh học trên bề mặt màng. Từ đó, làm chậm

<https://doi.org/10.62239/jca.2025.066>

quá trình tắc màng và góp phần duy trì năng suất lọc ổn định theo thời gian.

Các kết quả trên cho thấy việc tích hợp vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ lên màng TFC-PA không chỉ nâng cao tính năng tách lọc mà còn cho thấy tiềm năng cải thiện độ ổn định vận hành của màng sau biến tính.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ cũng như màng biến tính $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$. Các kỹ thuật như XRD, ATR-IR, EDX, SEM, đo góc tiếp xúc đã được sử dụng để đánh giá đặc trưng của vật liệu, màng tổng hợp. Màng tối ưu với thời gian trùng hợp màng 30 giây, sấy ở $65 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 5 phút với hàm lượng vật liệu là 0,1 % (w/v). Màng sau biến tính có năng suất lọc gấp 3 lần so với màng nền và độ chọn lọc tăng 8,42 %. Ngoài ra, Màng mang vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ có góc tiếp xúc giảm đáng kể (giảm 1,74 lần), giúp màng trở nên ưa nước hơn, từ đó giúp ổn định độ duy trì năng suất lọc của màng trong 300 phút lọc.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.23.77

Tài liệu tham khảo

- R.G. Sudak, in: M.C. Porter (Ed.), Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, New Jersey, 1990, pp. 260–305.
- R. Rautenbach, Lib. Technol. Rep., 25 (1989) 5–11.
- Y.J. Lim, K. Goh, Desalination, 599 (2025) 118451. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118451>
- D.R. Kandel, D. Kwak, Sep. Purif. Technol., 359 (2024) 130254. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130254>
- X. Luo, L. Jiang, J. Hazard. Mater., 465 (2023) 133059. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133059>
- C.Y. Tang, Q. She, W.C. Lay, R. Wang, A.G. Fane, J. Membr. Sci., 354(1-2) (2010) 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.059>
- F.Z. Slimane, F. Ellouze, N. Ben Amar, Environ. Eng. Res., 24(2) (2018) 298–308. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.165>
- B. Khorshidi, T. Thundat, B. Fleck, M. Sadrzadeh, Sci. Rep., 6 (2016) 22069. <https://doi.org/10.1038/srep22069>
- S.O. Ogunyemi, M. Zhang, Y. Abdallah, Front. Microbiol., 11 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.588326>

10. X. Chen, X. Zhao, J. Ma, J. Xu, J. Wang, Q. He, H. Yu, *Sci. Total Environ.*, 755 (2021) 142568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142568>
11. H. Li, J. Shi, J. Li, J. Zhang, H. Yu, X. Wang, *Green Energy Environ.*, 9 (2024) 1650–1665. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.06.003>
12. J. Winarta, B. Shan, S.M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, *Cryst. Growth Des.*, 20(3) (2020) 1347–1362. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>
13. J. Wang, X. Zhao, H. Qu, J. Xu, J. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 615 (2023) 156181. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156181>
14. V. Sannasi, K. Subbia, *Mater. Sci. Mater. Electron.*, 31 (2020) 17120–17132. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04272-z>
15. E. Otal, M. Kim, M. Calvo, L. Karvonen, C. Sierra, J. Hinestroza, *Chem. Commun.*, 52(40) (2016) 6665–6668. <https://doi.org/10.1039/C6CC02319C>
16. H.T. Dinh, N.T. Tran, D.X. Trinh, *J. Anal. Methods Chem.*, 2021 (2021) 5512174. <https://doi.org/10.1155/2021/5512174>
17. M. Zhou, X. Zhang, S. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 115(4) (2011) 1398–1402. <https://doi.org/10.1021/jp106652x>
18. X. Tang, Y. Luo, Z. Zhang, W. Ding, D. Liu, J. Wang, L. Guo, M. Wen, *Chem. Phys.*, 543 (2021) 111093. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111093>
19. K. Fan, Q. Chen, J. Zhao, Y. Liu, *Nanomaterials*, 13(3) (2023) 541. <https://doi.org/10.3390/nano13030541>
20. S. Subhan, M. Yaseen, B. Ahmad, Z. Tong, F. Subhan, W. Ahmad, M. Sahibzada, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(2) (2021) 105179. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105179>
21. K. Vikrant, K.-H. Kim, C. He, D.A. Giannakoudakis, *Adv. Funct. Mater.*, 32(8) (2022) 2107922. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107922>
22. D. Chen, X. Ren, Y. Li, D. Hu, X. Feng, W. Li, *J. Membr. Sci.*, 654 (2022) 120565. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120565>
23. C. Echaide-Górriz, Y. Aysa-Martínez, M. Navarro, C. Téllez, J. Coronas, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13(6) (2021) 7129–7139. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21571>