

# Nanoporowaty grafen – nowy materiał do wytwarzania półprzepuszczalnych membran

Nanoporous graphene – novel material for production of semipermeable membranes

KRYSTYNA KONIECZNY, MICHAŁ BODZEK

DOI 10.36119/15.2019.9.5

W ostatnich dziesięcioleciach pojawiło się wiele nowych i obiecujących materiałów (np. nanorurki węglowe, nanoporowaty grafen i tlenek grafenu), które mogą zostać wykorzystane w produkcji membran o dużej efektywności odsalania wody i oczyszczania ścieków. W artykule przedstawiono metody syntezy membran kompozytowych opartych na grafenie, ich właściwości i możliwości aplikacyjne. Omówiono również funkcje chemiczne i fizyczne grafenu oraz jego pochodnych, które wpływają na efektywność odsalania wody i właściwości anty-foulingowe. Przedstawiono metody funkcjonalizacji grafenu i jego pochodnych, zwiększające stabilność warstwy aktywnej, retencję soli, przepuszczalność wody, oraz mechanizm transportu jonów i zmniejszania foulingu. Membrany wykonane z tych materiałów pozwalają na osiągnięcie znacznie wyższego strumienia wody/permeatu niż stosowane obecnie poliamidowe cienkowarstwowe membrany kompozytowe do RO. Przedstawiono również aktualny stan wiedzy oraz wyzwania jakie należy rozwiązać w wytwarzaniu nanokompozytowych membran z grafenu i jego pochodnych.  
*Słowa kluczowe: grafen, tlenek grafenu, procesy separacji, odsalanie, oczyszczanie wody i ścieków*

In recent decades, novel and promising materials (e.g. carbon nanotubes, nanoporous graphene and graphene oxide) suitable to be used in manufacturing of high-capacity membranes for water desalination and water and wastewater treatment have been developed. Membranes made of these materials enable to obtain significantly higher water/permeate fluxes than currently used thin film composite polyamide membranes.

In this paper methods of synthesis of membranes containing graphene and its derivatives, their properties and application areas have been discussed. Chemical and physical functions of graphene and graphene oxide influencing water desalination efficiency and antifouling properties were also described. Additionally, methods of functionalization and techniques of graphene and graphene-derivatives processing enhancing membranes' active layer stability, retention of salts, water flux, ions transport mechanism and fouling decrease, are also presented.

*Keywords: graphene; graphene oxide; preparation of nanomembranes; desalination; water and wastewater treatment;*

## Wstęp

W ostatnim okresie, ogólne zapotrzebowanie na wodę świeżą wzrasta szybciej niż w przeszłości. W większości krajów, sektory rolnictwa i produkcji żywności są głównymi odbiorcami wody, zużywając 100 razy więcej wody niż użytkownicy domowi [1].

Do odsalania i oczyszczania wody i ścieków oraz odnowy wody stosuje się różne techniki, w tym również techniki membranowe, jak: odwróconą osmozę (RO), nanofiltrację (NF), ultrafiltrację (UF), mikrofiltrację (MF), elektrodializę (ED), destylację i ekstrakcję membranową, perwaporację (PV), dejonizację pojemnościową (*capacitive deionization*) i osmozę prostą (FO = *forward osmosis*) [2,3].

Do tej pory odwrócona osmoza (RO) jest kluczową technologią do odsalania

wody w celu złagodzenia niedoborów wody [3]. Niemniej jednak, pomimo wartościowych cech tych technologii odsalania, ekonomika kosztów operacyjnych odsalania, wpływu na środowisko oraz wyczerpywanie możliwości związanych ze wstępną obróbką i odzyskiwaniem membran z odsalania zasługują wciąż na rosnące zainteresowanie [4]. Komercyjne membrany RO są zdominowane przez kompozytowe cienkowarstwowe z poliamidu (TFC) i jego pochodnych. Ujemną cechą tych membran to stosunkowo niska przepuszczalność wody, niska selektywność i wysoka tendencja do foulingu [5] oraz mechaniczna i chemiczna niestabilność [6]. Na przykład, przepuszczalność wody typowych komercyjnych membran RO rodzaju TFC waha się od ~ 1-2 l/m<sup>2</sup>·h·bar dla membran RO do odsalania wody morskiej (SWRO) i ~2-8 l/m<sup>2</sup>·h·bar

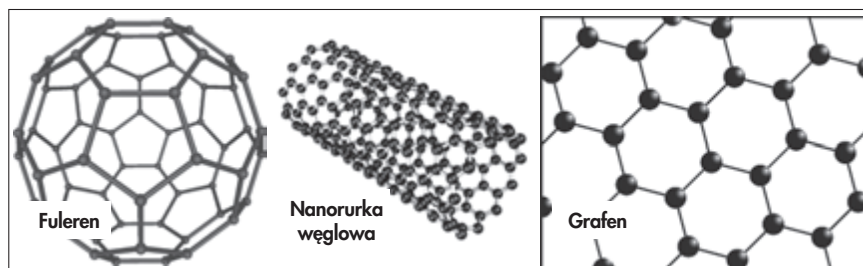
dla membran RO do odsalania wód słonawych (BWRO) [7].

Ponadto konwencjonalne membrany polimerowe stosowane obecnie w instalacjach RO są podatne na fouling, który powoduje znaczny spadek efektywności membran RO [8,9]. Wystąpienie foulingu jest wynikiem obecności w wodzie zasilającej szeregu zanieczyszczeń, takich jak: zawieszona materia organiczna i nieorganiczna, oraz organiczne i nieorganiczne substancje rozpuszczone [10]. Szczególnie substancje biologiczne, zwykle odkładają się na powierzchni membrany podczas procesu RO tworząc biofilm [11]. Biofouling jest najbardziej krytycznym czynnikiem wpływającym na proces odsalania wody morskiej i wód powierzchniowych, co prowadzi do obniżenia selektywności membrany, strumienia wody, większego zużycia energii i krótszej trwałości membrany [3,5,12].

prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny (<https://orcid.org/0000-0001-9674-4589>) – Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie  
prof. dr hab. inż. Michał Bodzek (<https://orcid.org/0000-0001-9534-7426>) – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Adres do korespondencji: [michal.bodzek@ipis.zabrze.pl](mailto:michal.bodzek@ipis.zabrze.pl)

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem nanomateriałów do rozwoju nowej generacji membran o zaawansowanych właściwościach anty-foulingowych z perspektywą wykorzystania w odsalaniu i oczyszczaniu ścieków [5]. Rozwój nanomateriałów i nanotechnologii stwarza możliwości poprawy struktury i właściwości transportowych membran. Wśród nich najbardziej znaczące przykłady obejmują niektóre materiały węglowe, tj. nanorurki węglowe (CNT) i materiały oparte na grafenie [13-15] (rys.1). Te nowoczesne materiały zapewniają nowe możliwości w projektowaniu wytwarzania nowej kolejnej generacji membran do RO. Świadczy o tym coraz większa liczba publikacji dotyczących tej tematyki pojawiająca się w ciągu ostatnich dziesięciu lat [15].

Ostatnio membrany oparte na grafenie są uważane za obiecujące w odsalaniu i oczyszczaniu wody i ścieków [16,17].



Rys. 1.  
Schemat CNTs, grafenu i fulerenu  
Fig.1. Schemes presenting fullerene, CNTs and graphene

## Nanomateriały na bazie węgla

Odmiany alotropowe węgla, a mianowicie nanorurki węglowe (CNT) [18-21], rodzina nanomateriałów grafenu [22-25], tj. nanoporowaty grafen (NPG) [26,27] i tlenek grafenu (GO) [39-42] są nowymi nanomateriałami, które stanowią ogromny potencjał w zrównoważonym rozwoju technologii membranowej, przede wszystkim w zastosowaniu do odsalania i uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków [28]. Okazały się obiecującymi materiałami membrano-twórczymi [29], dzięki swoim unikalnym i wyjątkowym cechom, jak wysoka szybkość transportu wody w filmach zawierających CNT, NPG i GO. Ponadto, charakteryzują się wysoką wytrzymałością chemiczną, termiczną i mechaniczną, wysoką przewodnością, niską gęstością i specyficznymi właściwościami optycznymi. Właściwości retencyjne filmów zawierających nanomateriały węglowe są silnie uzależnione od wymiarów przewodów do transportu wody, jak również od modyfikacji chemicznych (np. obecności grup funkcyjnych) [30-31]. Unikalne właściwości hybrydacyjne

nanomateriałów na bazie węgla umożliwiają wytwarzanie membran dla różnych procesów separacji.

### Nanoporowaty grafen – nowy materiał do wytwarzania półprzepuszczalnych membran

Grafen jest materiałem węglowym, który posiada potencjalne możliwości wykorzystania w różnych dziedzinach techniki [28,32-34]. Za jego odkrycie w 2010 roku Geim i Novoselov otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki [35-37]. Grafen jest warstwą silnie upakowanych atomów czystego węgla, które są połączone ze sobą tworząc sześciokątną matrycę przypominającą swoim kształtem plaster miodu (rys.1) a ponieważ posiada jednoatomową grubość około 0,3 nm, w uproszczeniu określa się go mianem struktury dwuwymiarowej 2D. Jest to alotropowa odmiana węgla, zbudowana z atomów ułożonych płasko i połączonych

są często używane w ogniwach paliwowych [43], super-kondensatorach [44], w dejonizacji pojemnościowej [45], w odsalaniu [2,6,13,18,25,26,32,46] itd. Technologia separacji membranowej wymaga membran o wysokiej wytrzymałości, odpowiedniej porowatości, nietoksycznej gładkiej powierzchni oraz zdolności do retencji innych substancji. Grafen i jego materiały kompozytowe idealnie spełniają te podstawowe wymagania.

### Metody wytwarzania grafenu

Grafen może być syntetyzowany przez mechaniczną lub chemiczną eksfoliację oraz wytwarzany w reakcji chemicznej z matych cząsteczek organicznych, jak również metodami redukcji chemicznej, syntezy elektrochemicznej i chemicznego upochodniania [47].

Pierwsza metoda otrzymywania grafenu polegała na mechanicznym eksfoliowaniu grafitu [48]. Stosowano również inne techniki jak epitaksjalny (prawidłowe narastanie kryształów jednej substancji na ścianie kryształu innej substancji) wzrost z wykorzystaniem węgla krzemowego, czy termiczne osadzanie par, które mogą być wykorzystane do wzrostu grafenu na wielu substratach [47]. Do produkcji grafenu wykorzystuje się też chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) substancji zawierającej węgiel na katalitycznej powierzchni metalowej, lub przez segregację powierzchni węgla rozpuszczonego w masie tych metali [48]. W metodzie CVD, syntezę 1 – 12 warstw filmów grafenu formuje się na polikrystalicznych filmach Ni. Li et al. [49] opracowali metodę CVD, która wykorzystuje substrat miedzi w większej skali, otwierając tym samym nowy potencjał dla dużej produkcji wysokiej jakości filmów grafenu, przede wszystkim przy wykorzystaniu elastycznych folii miedzianych.

Do produkcji grafenu może być również używany tlenek grafenu (GO), który charakteryzuje się bardzo podobną strukturą. Najpierw wytwarza się GO przez utlenienie grafitu z utworzeniem tlenku grafitu, a następnie na tlenek grafitu działa się hydratami hydrazyny w temperaturze 100° przez 24 h. Na zredukowany GO działa się plazmą wodorową i silnym światłem ksenonowym, podgrzewa w wodzie destylowanej oraz łączy z czynnikiem redukcyjnym i w końcu podgrzewa się do wysokiej temperatury [49].

Z wymienionych metod redukcja tlenku grafenu okazała się być bardziej obiecującym sposobem produkcji grafenu na dużą skalę, ze względu na niskie koszty, co jest istotne w produkcji przemysłowej. Obecnie szybko rozwija się produkcja

silnymi wiązaniami sigma o hybrydacji  $sp^2$  o bardzo małych długościach wiązania cząsteczkowego (0,142 nm) [39].

Grafen charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą, niewielką wagą (1 m<sup>2</sup> grafenu waży około 0,77 mg), doskonałą przewodnością cieplną (od  $4,84 \times 10^3$  do  $5,3 \times 10^3$  W/m·K w temperaturze pokojowej, niezwykłą elastycznością, stosunkowo wysoką przewodnością elektryczną (rzędu od  $10^2$  S/m) [40] oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną (100 do 300 razy większą od stali, wytrzymałość na rozciąganie – 130 GPa i moduł Younga – 1 TPa) [41], a także stanowi doskonały mobilny nośnik ładunku [42].

Ze względu na niecodzienne właściwości grafenu pojawiło się wiele praktycznych zastosowań [43], a ponadto jego pochodne powstałe poprzez łączenie z funkcjonalnymi materiałami kompozytowymi rozszerzają jego możliwości aplikacyjne. Pochodne grafenu powstają przez połączenie z nanostrukturami nieorganicznymi i organicznymi, polimerami, materiałami biologicznymi, nanorurkami węglowymi i innymi. Grafen i pochodne grafenu

30-calowych arkuszy grafenu składających się z wielu warstw. Mimo niewielkiej grubości jednej warstwy grafenu i jednocześnie unikatowej wytrzymałości na rozciąganie [50], arkusze grafenu wolne od defektów są nieprzepuszczalne dla wszystkich gazów i cieczy [49]. Przyczyną są siły odpychające wytworzone przez gęste i zdelokalizowane chmury elektronowe orbitali  $\pi$  [50], które wypełniają lukę w pierścieniach aromatycznych grafenu i mogą zablokować przejście nawet najmniejszej cząsteczki, takiej jak wodór i hel, nawet w warunkach wysokiego ciśnienia [50]. Dostępna obecnie masowa produkcja grafenu sprawia, że wielu naukowców uznało możliwość wykorzystania tego materiału do opracowania nowych membran do odsalania i oczyszczania wody [50].

W celu otrzymania nanoporowego grafenu (NPG) przepuszczalnego dla wody i innych płynów, należy wygenerować, w mono-warstwie nienasyconych atomów węgla grafenu, nanopory o różnych średnicach, geometrii, jakości krawędzi i gęstości [46,50]. Pory jednak muszą być wystarczająco duże, aby umożliwić przechodzenie cząsteczkom wody, natomiast jednocześnie nie powinny pozwolić na przechodzenie przez membranę jonom lub niepożądanym cząsteczkom innych związków chemicznych. Liczne badania teoretyczne i praktyczne sugerują, że wygenerowanie porów w arkuszach grafenu stwarza duże możliwości zastosowania NPG w membranowych procesach separacji [50].

Na powstawanie i jakość nanoporów wpływa wiele czynników, ale najważniejszym jest wybór metody ich wytwarzania [51]. W ciągu ostatnich 5. lat zostało przebadanych wiele technik, które zazwyczaj polegają na wysokoenergetycznych uderzeniach mających na celu dyslokację dziesiątek tysięcy sąsiadujących atomów węgla w materiale z grafenu. Tworzenie nanoporów o różnej wielkości w jednowarstwowym grafenie można osiągnąć przez działanie wiązką elektronów/jonów, wywołać ultrafioletowym oksydacyjnym trawieniem i wiązką jonową helu [6,28,50]. Pierwsza metoda to napromieniowanie wiązkami elektronów, która prowadzi do osiągnięcia dużej porowatości i stabilnej struktury nanoporów w ciągu kilku sekund [6,52]. Wielkości porów można kontrolować od 0,2 nm do kilkadziesiąt nanometrów. Nano-arkusze grafenu nie zniekształcają struktury, nie zaginają się, nie marszczą i nie zawijają się również podczas procesu trawienia [52]. Napromieniowanie elektronami, mimo, że jest precyzyjne, jest mniej skuteczne niż działanie strumieniem jonów

pod względem kontroli wielkości porów. Najczęściej stosuje się napromieniowanie wiązką jonów galu, która skanuje arkusze grafenu we wszystkich kierunkach, wytwarzając przerwy w sieci krystalicznej materiału poprzez usuwanie atomów węgla. Następnie, utworzone defekty są poddawane trawieniu w roztworze kwaśnym nadmanganianu potasu, przy czym czas przebywania w roztworze utleniającym kontroluje wielkość porów, tzn. im dłuższy jest czas kontaktu tym rozmiar porów staje

tworzyć membrany do nanofiltracji i odwrotnej osmozy stosowane do odsalania wody [16], oraz membrany do separacji gazu [59] i selektywnego transportu jonów [50,60]. Symulacje metodą dynamiki molekularnej (MD) [16,26,62] sugerują, że pojedyncza warstwa nanoporowego grafenu może skutecznie usuwać sól z wody z wydajnością od 10 do 100 l/cm<sup>2</sup>·d·MPa, która jest dwu – do trzykrotnie większa niż uzyskiwana przez dyfuzyjne membrany do RO [16] (tabela 1). Rozmiar nanoporów

**Tabela 1. Własności membran z poliamidu, nano-porowego grafenu i tlenku grafenu**  
*Table 1. Properties of membranes made of polyamide, nano-porous graphene and graphene oxide*

Własność	Poliamid	Nano-porowaty grafen	Tlenek grafenu
Materiał	Sieciowany polimer	Materiał węglowy 2D	Materiał węglowy 2D
Mechanizm transportu	Rozpuszczanie-dyfuzja	Sitowy i elektrostatyczne odpychanie	Sitowy i elektrostatyczne odpychanie
Charakterystyczna wielkość kanałów	Nieregularne pory losowo w sieci; charakterystyczna średnica porów ~4–5,8 Å; możliwa niejednorodna dystrybucja porów	Nanopory w poprzek warstwy grafenu o grubości 1-atomu; możliwa niejednorodna wielkość porów (np. otrzymane przez trawienie plazmą ~5–10 Å)	Kanały utworzone z sąsiednich warstw GO; rozmiar kanałów zależy od stopnia utleniania lub własności otaczającego środowiska
Własności separacyjne	~10–20 do 100 l/cm <sup>2</sup> ·d·MPa dla SWRO i ~2–8 10 do 100 l/cm <sup>2</sup> ·d·MPa dla BWRO; retencja NaCl >99% (na podstawie testów cross-flow)	~3,6x10 <sup>6</sup> 10 do 100 l/cm <sup>2</sup> ·d·MPa; praktycznie 100% retencja KCl (40 °C próbka o średnicy 5-µm, system dead-end)	Przepuszczalność wody 10 <sup>10</sup> razy większa niż helu; przepuszczalność wody i retencja zależą od odległości pomiędzy warstwami.
Własności anty-foulingowe	Podatne na fouling	Brak danych	Brak przyczepności substancji i mikroorganizmów (dzięki hydrofilowości)

się większy. Russo i Golovchenko et al. [53] używali jonów argonu do bombardowania grafenu, przygotowując porowaty grafen z nanoporami w zakresie średnic 0,15–1,35 nm. Generalnie, techniki chemiczne, takie jak tlenowe trawienie wymagają starannej kontroli i mogą pozostawiać nieoczekiwane pozostałości na membranie [13,53,54].

Do wytwarzania NPG stosuje się również metody trawienia plazmą wodorową (tlenową) [55] utlenianie ozonem [56], promieniowaniem światła ultrafioletowego [57,58] i katalityczne utlenianie złotem [58]. W metodzie wykorzystującej plazmę wodorową, atomy węgla w grafenie, tworzą CH<sub>4</sub> i w ten sposób powstają nanopory. Można kontrolować rozmiar porów (do kilkuset nanometrów) i ich kształt, dobierając parametry trawienia (np. gęstość plazmy, temperaturę, czas).

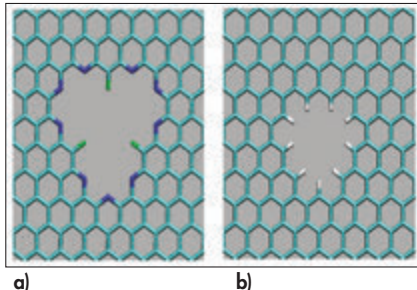
#### Funkcjonalizacja grafenu

Wytworzone w grafenie nanopory umożliwiają bardzo szybki konwekcyjny przepływ wody poprzez pojedynczą warstwę NPG o grubości jednego atomu [43], w przeciwieństwie do stosunkowo powolnego procesu dyfuzji występującego w znacznie grubszych (rzędu 100 nm) konwencjonalnych membranach poliamidowych TFC. Liczne badania wykazały, że arkusze z grafenu zawierające nanopory mogą

ma duży wpływ na efektywność separacji, w oparciu o mechanizm sitowy, tj. większy rozmiar porów skutkuje wyższą przepuszczalnością wody i niższą retencją substancji rozpuszczonej [23]. Strumień wody poprzez NPG jest w dużym stopniu zależny od wielkości i chemii porów, jak również metody ich funkcjonalizowania. Konatham et al. [61] wykazali, że średnica porów NPG wpływa w dużym stopniu na profile energii swobodnej arkuszy grafenu, a przenikanie cząsteczek przez membrany może być związane z molekularną adsorpcją na arkuszach z grafenu i nanoporach, a także z chemiczną ich funkcjonalizacją. Mogą więc one odgrywać rolę sita jonowego o wysokiej selektywności.

Najczęściej nanopory NPG funkcjonalizuje się wodorem i grupami hydroksylowymi a czasami azotem, w celu zwiększenia efektywności separacji. Proces separacji przebiega wówczas nie tylko według mechanizmu sitowego, ale również ma charakter odpychania elektrostatycznego. Wprowadzenie naładowanych grup funkcyjnych do nanoporów grafenu przez utlenianie i innych grup chemicznych może okazać się korzystne w odsalaniu [16] (np. praktycznie całkowitą retencję soli obserwowano dla hydroksylowanych porów o średnicy 0,45 nm [16]). Nano-pory grafenu poddawane działaniu ujemnie naładowanych grup funkcyjnych wykazują

doskonałe własności retencji jonów soli [47,62]. Cohen – Tanugi i Grossman [16] badali funkcjonalizowanie porów grupami hydroksylowymi i atomami wodoru w celu określenia wpływu chemii porów na dynamikę odsalania. Rys. 2 pokazuje w powiększeniu obraz nanoporów sfunkcjonalizowanych ujemnymi i dodatnimi grupami

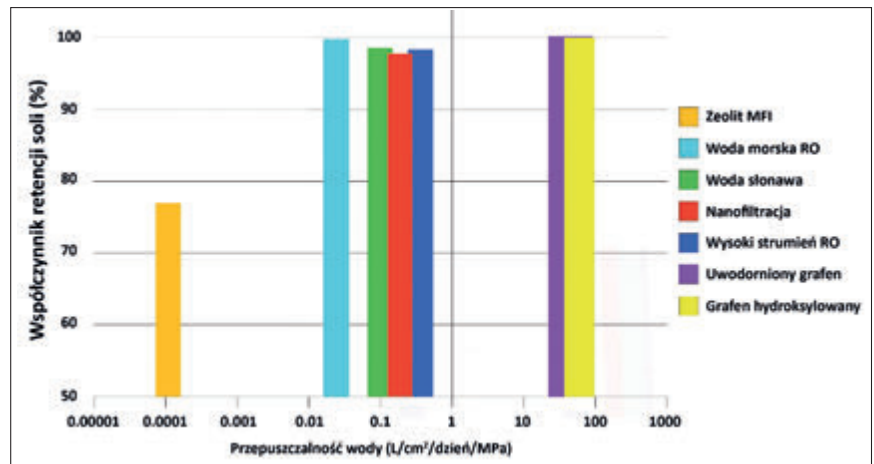


Rys. 2.

Sfunkcjonalizowane nano-pory grafenu, (a) funkcjonalizacja F-N, (b) funkcjonalizacja wodorem  
**Fig. 2. Functionalization of graphene nanopores, (a) F-N functionalization, (b) hydrogen functionalization**

funkcyjnymi. Funkcjonalizowanie NPG grupami  $\text{OH}^-$  daje dobre wyniki w usuwaniu jonów  $\text{Cl}^-$  przy niskich i umiarkowanych stężeniach jonów, wskazując na duże możliwości zastosowania do odsalania wody [16]. Podobnie, funkcjonalizacja porów  $\text{NH}_3$  wywołuje zatrzymanie jonów  $\text{Cl}^-$  przy umiarkowanej sile jonowej, ze względu na ich nagromadzenie przy wejściu do porów. Zaobserwowano, że pory sfunkcjonalizowane azotem pozwalają na transport jonów litu, sodu i potasu, natomiast w przypadku wodoru przechodzą jony chlorkowe i bromkowe, ale nie fluorowe. Nieoczekiwanie, mniejsze jony zostały zatrzymane przez pory, co wynika z większej hydratacji jonów fluorkowych. Z drugiej strony nanopory posiadające dodatni ładunek pochodzący od wodoru, faworyzują przechodzenie anionów [33,63]. Chemiczna funkcjonalizacja porów wodorem zwiększa selektywność, natomiast funkcjonalizacja grupami wodorotlenowymi polepsza wydajność.

Badania pokazały, że membrany z grafenu charakteryzują się wyższą wydajnością niż polimerowe membrany RO do odsalania wody [2]. Porowaty grafen wykazuje cechy przeciwne do konwencjonalnych dyfuzyjnych membran RO, dla których retencja soli zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia w zakresie ~90–225 MPa [16]. Zjawisko to zostało przypisane zwiększaniu ciśnienia osmotycznego w roztworze, ze wzrostem stężenia jonów soli w trakcie przebiegu procesu RO. Badania symulacyjne wykazały również, że transport wody przez membrany NPG zawierające



Rys. 3.

Retencja soli versus przepuszczalność wody dla istniejących membran do odsalania i zawierających sfunkcjonalizowane nanopory grafenu

**Fig. 3. Salts retention vs water permeability for typical membranes and for membranes containing functionalized graphene nanopores**

grupy  $\text{OH}^-$  może osiągnąć wartość aż  $66 \text{ l/cm}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$  przy ponad 99% retencji soli, w odróżnieniu od membran RO, które osiągają wartość około  $0,01\text{--}0,05 \text{ l/cm}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$  przy podobnej retencji soli. Potwierdzono eksperymentalnie, że retencja soli i przepuszczalność wody przez nanopory są o 2–3 rzędy większe niż w membranach komercyjnych. Wartości te świadczą o dużym potencjale sfunkcjonalizowanych NPG jako membran o wysokiej przepuszczalności z możliwością wykorzystania w odsalaniu wody (rys. 3) [64].

Pozostaje jednak nadal kilka kluczowych problemów technologicznych do rozwiązania w procesie tworzenia membran zawierających nanopory w NPG o wysokim strumieniu i selektywnej filtracji. Są to możliwości tworzenia nanoporów [64] o odpowiednim rozmiarze, kształcie i gęstości, z minimalnymi deformacjami w celu zapobieżenia uszkodzeniom mechanicznym oraz na dużej powierzchni nano-arkuszy.

## Podsumowanie

Grafen jest nowym materiałem o wielu istotnych właściwościach, które umożliwiają tworzenie nowej generacji membran o dużej efektywności w procesie odsalania oraz oczyszczania wody i ścieków. Jego doskonałe właściwości mechaniczne, struktura pojedynczej warstwy atomów, duża powierzchnia właściwa i bogate możliwości modyfikacji stanowią niezastąpione zalety w dziedzinie formowania membran.

Nowe membrany kompozytowe zawierające NPG i GO (nowy materiał – tlenek grafenu) można podzielić na dwie ogólne kategorie: (1) membrany wykonane tylko z GO lub NPG określane jako membrany „wolnostojące”, oraz (2) mem-

brany polimerowe/ceramiczne modyfikowane za pomocą tych nanomateriałów. Modyfikacja membran polimerowych może przebiegać albo poprzez wprowadzanie nanomateriału na powierzchnię membrany, albo do roztworu membranotwórczego i formowanie membrany z mieszaniny polimeru i nanomateriału.

## LITERATURA

- [1] Qadir M., Sharma B.R., Bruggeman A., Choukr-Allah R., Karajeh F. (2007). Nonconventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agric. Water Manag.*, 87, 2–22.
- [2] Songa N., Gao X., Mac Z., Wang X., Weia Y., Gao C. (2018). A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications, *Desalination*, 437, 59–7.
- [3] Elimelech M., Phillip W.A. (2011). The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment. *Science*, 333, 712–717
- [4] Miller S., Shemer H., Semiat R. (2014). Energy and environmental issues in desalination. *Desalination*, 366, 2–8.
- [5] Werber J.R., Osuji C.O., Elimelech M. (2016). Materials for next-generation desalination and water purification membranes. *Nat. Rev. Mater.*, 1, 16018.
- [6] Lee K.P., Arnot T.C., Mattia D. (2011). A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. *J. Membr. Sci.*, 370, 1–22.
- [7] Fane, C. Tang, R. Wang R. (2011). Chap. 4. Water Quality Engineering. P. Wilderer (Eds.), Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *Treatise on Water Science*, 301–335. Elsevier Science.
- [8] Matin A., Khan Z., Zaidi S.M.J., Boyce M.C. (2011). Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention. *Desalination*, 281, 1–16.
- [9] Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B., Moulin P. (2009). Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. *Water Res.*, 43, 2317–2348.

- [10] Amiri M.C., Samiei M. (2007). Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling. *Desalination*, 207, 361–369.
- [11] Yang R., Xu J., Ozaydin-Ince G., Wong S.Y., Gleason K.K. (2011). Surface-Tethered Zwitter ionic ultrathin antifouling coatings on reverse osmosis membranes by initiated chemical vapor deposition. *Chem. Mater.*, 23, 1263–1272.
- [12] Misdan N., Lau W.J., Ismail A.F. (2012). Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane – current development, challenges and future prospects. *Desalination*, 287, 228–237.
- [13] Manawi Y., Kochkodan V., Ali Hussein M., Khaleel M.A., Khraisheh M., Hilal N. (2016). Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination? *Desalination*, 391, 69–88.
- [14] Goh P.S., Ismail A.F., Hilal N. (2016). Nano-enabled membranes technology: Sustainable and revolutionary solutions for membrane desalination? *Desalination*, 380, 100–104.
- [15] Hegab H.M., Zou L. (2015). Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. *J. Membr. Sci.*, 484, 95–106.
- [16] Cohen-Tanugi D., J.C. Grossman. (2012). Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett.*, 12, 3602–3608.
- [17] Das R., Ali ME, Abd Hamid SB, Ramakrishna S, Chowdhury Z.Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. *Desalination*, 336, 97–109.
- [18] Zhao H, Qiu S, Wu L, Zhang L, Chen H, Gao C. (2014). Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.*, 450, 249–256.
- [19] Das R, Abd Hamid SB, AliME, Ismail AF, AnnuarMSM, Ramakrishna S. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: the present, past and future. *Desalination*, 354, 160–179.
- [20] Song X., Wang L., Tang C.Y., Wang Z., Gao C. (2015). Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. *Desalination*, 369, 1–9.
- [21] Xue S.-M., Xu Z.-L., Tang Y.-J., Ji C.-H. (2016). Polypiperazine-amide nanofiltration membrane modified by different functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 19135–19144.
- [22] Tian M., Wang R., Goh K., Liao Y., Fane A.G. (2015). Synthesis and characterization of high-performance novel thin film nanocomposite PRO membranes with tiered nanofiber support reinforced by functionalized carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.*, 486, 151–160.
- [23] Khalid A., Al-Juhani A.A., Al-Hamouz O.C., Laoui T., Khan Z., Atieh M.A. (2015). Preparation and properties of nanocomposite polysulfone/multi-walled carbon nanotubes membranes for desalination. *Desalination*, 367, 134–144.
- [24] Tian M., Wang Y.-N., Wang R. (2015). Synthesis and characterization of novel high-performance thin film nanocomposite (TFN) FO membranes with nanofibrous substrate reinforced by functionalized carbon nanotubes. *Desalination*, 370, 79–86.
- [25] Goh P.S., Ismail A.F. (2015). Graphene-based nanomaterial: the state-of-the-art material for cutting edge desalination technology. *Desalination*, 356, 115–28.
- [26] Surwade S.P., Smirnov S.N., Vlassioug I.V., Unocic R.R., Veith G.M., Dai S., Mahurin S.M. (2015). Water desalination using nanoporous single-layer Graphene. *Nat. Nanotechnology*, 10, 459–464.
- [27] Cohen-Tanugi D., Grossman J.C. (2015). Nanoporous graphene as a reverse osmosis membrane: recent insights from theory and simulation. *Desalination*, 366, 59–70.
- [28] Hung W.-S., An Q.-F., De Guzman M., Lin H.-Y., Huang S.-H., Liu W.-R., Hu C.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y. (2014). Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide. *Carbon*, 68, 670–677.
- [29] Mollahosseini A., Rahimpour A. (2014). Interfacially polymerized thin film nanofiltration membranes on TiO<sub>2</sub> coated polysulfone substrate. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1261–1268.
- [30] Ma X.-H., Yang Z., Yao Z.-K., Xu Z.-L., Tang C.Y. (2017). A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 525, 269–276.
- [31] Abraham J., Vasu K.S., Williams C.D., Gopinadhan K., Su Y., Cherian C.T., Dix J., Prestat E., Haigh S.J., Grigorieva I.V., Carbone P., Geim A.K., Nair R.R. (2017). Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nat. Nanotechnol.* 12, 546–545.
- [32] Daer S., Kharraz J., Giwa A., Hasan S.W. (2015). Recent applications of nanomaterials in water desalination: a critical review and future opportunities. *Desalination*, 367, 37–48.
- [33] Perreault F., Tousley M.E., Elimelech M. (2014). Thin-film composite polyamide membranes functionalized with biocidal graphene oxide nanosheets. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1, 71–76.
- [34] Ganesh B.M., Isloor A.M., Ismail A.F. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, 199–207.
- [35] Geim A.K. (2009). Graphene: status and prospects. *Science*, 324, 1530–1534.
- [36] Bunch J.S., Verbridge S.S., Alden J.S., Van Der Zande A.M., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L. (2008). Impermeable atomic membranes from Graphene sheets. *Nano Lett.*, 8, 2458–2462.
- [37] Blankenburg S.M.L., Bieri M., Fasel R., Mullen K., Pignedoli C.A., Passerone D. (2010). Porous graphene as an atmospheric nanofilter. *Small*, 6, 2266–2271.
- [38] Kim M., Safron N.S., Han E., Arnold M.S., Gopalan P. (2010). Fabrication and characterization of large-area, semiconducting nanoporous graphene materials. *Nano Lett.*, 10, 1125–1131.
- [39] Cohen-Tanugi D., McGovern R.K., Dave S.H., Lienhard J.H., Grossman J.C. (2014). Quantifying the potential of ultra-permeable membranes for water desalination. *Energy Environ. Sci.*, 7, 1134–1141.
- [40] Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E., Koning C.E., deWith G. (2012). Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technol.*, 221, 351–358.
- [41] Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321, 385–388.
- [42] Yoo B.M., Shin H.J., Yoon H.W., Park H.B. (2014). Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 39628.
- [43] Pandey R.P., Shukla G., Manohar M., Shahi V.K. (2017). Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: an overview. *Adv. Colloid Interface*, 240, 15–30.
- [44] Wang J., Dou W., Zhang X., Han W., Mu X., Zhang Y., Zhao X., Chen Y., Yang Z., Su Q., Xie E., Lan W., Wang X. (2017). Embedded Ag quantum dots into interconnected Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets grown on 3D graphene networks for high stable and flexible supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 224, 260–268.
- [45] Lei H., Yan T., Wang H., Shi L., Zhang J. (2015). Graphene-like carbon nanosheets prepared by a Fe-catalyzed glucose-blowing method for capacitive deionization. *J. Mater. Chem. A*, 11, 5934–5941.
- [46] Wang H., Yuan X., Wu Y., Huang H., Peng X., Zeng G., Zhong H., Liang J., Ren M. (2013). Graphene-based materials: fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and waste gas and hydrogen storage/generation. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 195–196, 19–40.
- [47] Avouris P., Dimitrakopoulos C. (2012). Graphene: synthesis and applications. *Mater. Today*, 15, 86–97.
- [48] Wang E.N., Karnik R. (2012). Graphene cleans up water. *Nat. Nanotechnol.*, 7, 552–554.
- [49] Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S. (2009). Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312–1314.
- [50] Berry V. (2013). Impermeability of graphene and its applications. *Carbon*, 62, 1–10.
- [51] Becton M., Zhang L., Wang X. (2014). Molecular dynamics study of programmable nanoporous graphene. *J. Nanomech., Micromech.* 4, B4014002.
- [52] Liu L., Ryu S., Tomasik M.R., Stolyarova E., Jung N., Hybertsen M.S., Steigerwald M.L., Brus L.E., Flynn G.W. (2008). Graphene oxidation: thickness-dependent etching and strong chemical doping. *Nano Lett.*, 8, 1965–1970.
- [53] Russo C.J., Golovchenko J.A. (2012). Atom-by-atom nucleation and growth of Graphene nanopores. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109, 5953–5957.
- [54] Yang R., Zhang L., Wang Y., Shi Z., Shi D., Gao H., Wang E., Zhang G. (2010). An anisotropic etching effect in the graphene basal plane. *Adv. Mater.*, 22, 4014–4019.
- [55] Xie G., Yang R., P. Chen, Zhang J., Tian X., Wu S., Zhao J., Cheng M., Yang W., Wang D., He C., Bai X., Shi D., Zhang G. (2014). A general route towards defect and pore engineering in graphene. *Small*, 10, 2280–2284.
- [56] Cheng Y.C., Kaloni T.P., Zhu Z.Y., Schwingschlögl U. (2012). Oxidation of graphene in ozone under ultraviolet light. *Appl. Phys. Lett.*, 101, 73110.
- [57] Huh S. Park J., Kim Y.S., Kim K.S., Hong B.H., Nam J. (2011). UV/ozone-oxidized large-scale graphene platform with large chemical enhancement in surface-enhanced Raman scattering. *ACS Nano*, 5, 9799–9806.
- [58] Gethers M., Thomas J.C., Jiang S., Weiss N.O., Duan X. (2015). Holey graphene as a weed barrier for molecules. *ACS Nano* 9, 10909–10915.
- [59] Jiang D.-e., Cooper V.R., Dai S. (2009). Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation. *Nano Lett.*, 9, 4019–4024.
- [60] Sun P., Zhu M., Wang K., Zhong M., Wei J., Wu D., Xu Z., Zhu H. (2012). Selective ion penetration of graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 7, 428–437.
- [61] Konatham D., Yu J., Ho T.A., Striolo A. (2013). Simulation insights for graphene-based water desalination membranes. *Langmuir*, 29, 11884–11897.
- [62] Han Y., Xu Z., Gao C. (2013). Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. *Adv. Funct. Mater.*, 23, 3693–3700.
- [63] Joshi R.K., Carbone P., Wang F.C., Kravets V.G., Su Y., Grigorieva I.V., Wu H.A., Geim A.K., Nair R.R. (2014). Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 343, 752–754.
- [64] Mahmoud K.A., Mansour B., Mansour A., Khraisheh M. (2015). Functional graphene nanosheets: the next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 356, 208–225. ■