



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034128

(51)^{2020.01} C01F 17/00; C01G 49/02; C02F 1/28; (13) B
C01G 45/02

(21) 1-2020-04144

(22) 17/07/2020

(45) 25/11/2022 416

(43) 25/09/2020 390A

(73) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Tầng 3, Nhà A2, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Vũ Thế Ninh (VN); Lưu Minh Đại (VN); Nguyễn Việt Dũng (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TỪ TÍNH SPINEL $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ ASEN, CHỈ TỪ NGUỒN NƯỚC SINH HOẠT BỊ Ô NHIỄM VÀ VẬT LIỆU NANO TỪ TÍNH SPINEL $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ THU ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng cách đồng kết tủa dung dịch các muối FeCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 trong pha vi nhũ tương nước/dầu (N/D) với tác nhân tạo vi nhũ tương là DGDE. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến vật liệu nano từ tính spinel thu được từ phương pháp chế tạo nêu trên ứng dụng loại bỏ asen, chì trong nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất nano spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sử dụng trực tiếp làm vật liệu hấp phụ chì, asen từ nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm hiệu năng cao với khả năng thu hồi vật liệu sau hấp phụ bằng lực từ trường và vật liệu nano thu được từ phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ứng dụng của các oxit spinel nói chung và oxit spinel ferit nói riêng là rất rộng, có tính chất đa ngành. Các hợp chất spinel có giá trị rất lớn trong kỹ thuật dựa trên các tính chất hóa-lý của chúng (điện, từ, quang, xúc tác-hấp phụ, v.v.). Chúng được sử dụng làm bột màu, vật liệu chịu lửa, vật liệu kỹ thuật điện tử, đá quý, v.v.. Do đó, vấn đề nghiên cứu tổng hợp spinel và xác định các tính chất quang, cơ nhiệt, điện, từ, v.v., của chúng là đối tượng nghiên cứu của nhiều nhà khoa học. Trong vài thập kỷ lại đây, các công bố khoa học về oxit spinel ferit đề cập nhiều đến chế tạo vật liệu kích thước nano ứng dụng trong lĩnh vực y sinh và môi trường. Trong y sinh, các hạt nano từ được nghiên cứu rất sớm, tập trung vào 4 mục đích: (i). phân tách tế bào, (ii). dẫn truyền thuốc, (iii). tăng tương phản ảnh cộng hưởng từ hạt nhân và (iv). nhiệt từ trị. Trong lĩnh vực môi trường, việc sử dụng hạt nano từ, hoặc trực tiếp hoặc gián tiếp, đóng một vai trò ngày càng quan trọng trong việc xử lý chất ô nhiễm môi trường đất, nước.

Trong lĩnh vực môi trường, hạt nano từ có ảnh hưởng quan trọng nhất là xử lý môi trường nước, thông qua việc loại bỏ các chất ô nhiễm từ môi trường nước ngầm và môi trường biển hoặc bằng cách nâng cao chất lượng nguồn nước cho sinh hoạt. Các hạt nano từ cùng với dạng biến tính với kích thước nano có diện tích bề mặt lớn giúp tăng cường hiệu suất và tốc độ quá trình xử lý, đồng thời khi ở kích thước nano chúng có tính chất siêu thuận từ. Điều này cho phép các hạt nano từ không chỉ hoạt động như chất hấp phụ hiệu quả đối với các chất ô nhiễm, mà còn cho phép thu hồi vật liệu sau hấp phụ bằng lực từ trường để tiếp tục tái sinh và tái sử dụng. Trong thực tế, các hạt nano Fe^0 và

các oxit sắt tinh khiết như là FeFe_2O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đã được ứng dụng để xử lý ô nhiễm đất và nước ngầm với hoàn thiện đầy đủ các thông số công nghệ liên quan và đã được thương mại hóa.

Sự ô nhiễm asen đã ảnh hưởng đến cuộc sống của hàng triệu người trên toàn thế giới, liên quan đến các bệnh hiểm nghèo bao gồm ung thư, bệnh hô hấp và tim mạch, bệnh thận, gan và da. Tương tự, có hơn 20 kim loại được coi là độc hại và số nhiều các kim loại này đã xuất hiện trong môi trường được coi là có khả năng gây hại cho sức khỏe con người. Trong đó, đặc biệt phải kể đến chì, mặc dù thường xuất hiện trong môi trường nước dưới dạng vi lượng nhưng do đặc tính tích lũy sinh học nên chúng có thể gây hại ra thiệt hại đáng kể liên quan đến bệnh ung thư. Nguyên nhân ô nhiễm asen, chì có thể bắt nguồn từ cả tự nhiên và nhân tạo. Các kim loại nặng như chì và asen thường được tìm thấy trong nước thải của ngành công nghiệp khai thác mỏ, ngành công nghiệp pin, v.v., chúng được xác định là các chất ô nhiễm vượt trội và độc hại, cần được loại bỏ tránh phát thải ra môi trường. Trên thực tế, tại Việt Nam đã xuất hiện các khu vực dân cư sinh sống có tỷ lệ dân số tử vong cao do ung thư mà nguyên nhân chính là do sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm. Khi phân tích các mẫu nước lấy từ nguồn sông, suối, giếng, v.v., mà người dân đang sử dụng, các mẫu nước đều có mức ô nhiễm vượt tiêu chuẩn cho phép nhiều lần, nhất là ở các chỉ tiêu xianua, benzen, bentazon, phenol, asen, chì. Điều này cho thấy cần thiết phải có các công nghệ loại bỏ asen, chì mới với độ nhạy và hiệu quả, an toàn cao. Phương pháp hấp phụ chất ô nhiễm bằng cách sử dụng trực tiếp hạt nano từ và tách loại chúng đang là xu hướng công nghệ mới có nhiều triển vọng.

Về vật liệu, các công trình nghiên cứu cho thấy, vật liệu hấp phụ nano FeFe_2O_4 đã thể hiện ái lực đặc biệt về mặt hoá học khi có thể loại bỏ được đồng thời asen, chì với dung lượng cao. Cùng với đó, việc giảm được kích thước hạt nano tới hạn (thường $< 10\text{nm}$) giúp tăng mạnh dung lượng hấp phụ do tăng số lượng nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) bề mặt và thay đổi mật độ các nhóm $-\text{OH}$ phù hợp cho phản ứng tạo phức giữa vật liệu với chất ô nhiễm. Mặt khác, các nano từ ferit khác nhau cũng có hiệu suất loại bỏ chất ô nhiễm khác nhau. Thí dụ, dung

lượng hấp phụ loại bỏ Cr^{6+} giảm theo thứ tự $\text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$, ngoài ra hạt nano MnFe_2O_4 cũng có tốc độ hấp phụ Cr^{6+} nhanh nhất, giúp cho nó là chất hấp thụ ferit hứa hẹn nhất để loại bỏ Cr^{6+} . Về công nghệ, cách sử dụng trực tiếp vật liệu hấp phụ nano là cách thức xử lý nước kiểu mới giúp vật liệu nano phát huy được tối đa năng lực, tuy nhiên đối với tất cả các chất hấp phụ có thể dẫn đến sự hình thành bùn và chất thải lỏng do sự tách nước không hiệu quả. Khó khăn trong việc tách và thanh lọc hạt nano sẽ được xử lý bằng cách lợi dụng từ tính của nó để tách hạt từ bằng lực từ trường, cách thực hiện này đã được áp dụng thành công trong nhiều lĩnh vực như hóa sinh, hóa phân tích và khai khoáng.

Sau đây, phương pháp chế tạo hạt nano từ spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng cách đồng kết tủa trong pha vi nhũ tương với tác nhân dietylen glycol dietyl ete (DGDE) được đề xuất, với mong muốn bằng cách thức tiến hành đơn giản có thu nhận được sản phẩm hạt nano từ spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ có kích thước nhỏ hơn phương pháp và cách tiến hành khác. Đồng thời, với thành phần hóa học là Fe, Mn là các nguyên tố sẵn có, thân thiện môi trường, tương thích sinh học cao phù hợp với mục đích làm chất hấp phụ xử lý ô nhiễm nước sinh hoạt, mong muốn khác bằng sự thay thế có thể tạo ra vật liệu mới có dung lượng hấp phụ asen, chì cao hơn so với chất gốc.

Một số công trình nghiên cứu liên quan đến sáng chế và vật liệu hấp phụ asen:

- 1). *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application (2007), Angew Chem Int Ed, 46(4), 1222.*
- 2). *Asenic removal from drinking water by using Fe_3O_4 nanoparticles (2007). Proc. of IWNA2007, 745-749.*
- 3). *Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 (2010), Chem Eng J, 15(8), 599-607.*
- 4). *Spherical polystyrene-supported nano- Fe_3O_4 of high capacity and low-field separation for arsenate removal from water (2012), J. Hazard Mater 25, 243:319.*

- 5). *Magnetic poperties of Fe_3O_4 nano particles synthesized by co-precipitation method (2014), J. Superconductivity and Novel Magnetism, 27(B), 2111-2115.*
- 6). *Meeting the fundamental need for water, sanitation and hygiene services in health care facilities (2014), Global meeting held Madrid.*
- 7). *Synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles from red mud source using for wasterwater treatment (2015), Journal of Science and Technology 53 (3A).*
- 8). *Nghiên cứu các cơ chế đốt nóng từ trong hệ hạt nano ferit spinel $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($M = Mn, Co$) (2018), Luận án tiến sĩ, Viện HLKHCNVN, Hà Nội.*
- 9). *Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ $Mn_xFe_{3-x}O_4$ có cấu trúc nano và khảo sát khả năng hấp phụ kim loại nặng trong nước (2018), Báo cáo tổng kết đề tài cấp Viện Khoa học vật liệu, Viện HLKHCNVN, Hà Nội.*
- 10). *Synthesis and adsorption ability of $Cr_2Fe_2O_4$ spinel nanomaterials for the removal of heavy metal ions and organic dyes from industrial and domestic wastewater (2019), Vietnam Journal of Chemistry, 57(4e1,2), 426-430.*

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tìm ra phương pháp để chế tạo hạt nano từ tính spinel $Fe_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa. Quá trình đồng kết tủa ở điều kiện tối ưu được thực hiện trong pha vi nhũ tương, pha vi nhũ tương được hình thành giữa các tiền chất là muối clorua kim loại tương ứng Fe(II), Fe(III), Mn(II) với dung môi hữu cơ Dietylen glycol dietyl ete (DGDE) dưới dạng hạt mixen đảo (nước trong dầu, N/D). Do khả năng tạo vi nhũ tương tốt giữa dung dịch muối kim loại với DGDE nên thu được sản phẩm kết tủa là nano từ ferit $Fe_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ có độ đồng nhất cao, kích thước nhỏ hơn các phương pháp khác. Ngoài ra, sau phản ứng, DGDE tách pha nên dễ dàng tái sử dụng.

Sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo nano từ tính spinel $Fe_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng cách đồng kết tủa dung dịch các muối $FeCl_3$, $FeCl_2$, $MnCl_2$ trong pha vi nhũ tương nước/dầu (N/D) với tác nhân DGDE, bao gồm 4 công đoạn sau:

(i). Chuẩn bị nguyên liệu: Dung dịch A được tạo thành bằng cách hòa tan một lượng vừa đủ các muối $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất để thu được dung dịch các muối clorua tương ứng với tỷ lệ nồng độ mol $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) = 1/1$, điều chỉnh môi trường đến giá trị pH = 2-3, nồng độ tổng các ion kim loại là 0,25M; dung môi B: là dung môi DGDE có thể tích 1/3 thể tích dung dịch A; dung dịch C: dung dịch NaOH 1,5M có thể tích bằng 3/7 thể tích dung dịch A;

(ii). Chế tạo vi nhũ tương N/D: Lấy đồng thời dung dịch A, dung môi B khuấy đều và cấp nhiệt để đạt nhiệt độ 40°C, sau đó, rót từ từ cho tới hết dung môi B vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn thêm 5 phút thì thu được pha vi nhũ tương N/D có màu vàng sữa;

(iii). Đồng kết tủa: Khuấy đều và cấp nhiệt để dung dịch C đạt 40°C, sau đó, nhỏ từ từ cho tới hết dung dịch C vào pha vi nhũ tương thu được trong bước (ii), điều chỉnh ổn định môi trường đến giá trị pH = 9 - 11; tiếp tục cấp nhiệt và khuấy để duy trì phản ứng thêm 30 phút, cuối cùng, kết thúc phản ứng, lắng tự nhiên thêm 30 phút;

(iv). Tách và làm sạch sản phẩm: Trích ly, thu nhận dung môi ở lớp trên cùng để tái sử dụng; tách sản phẩm bằng cách thu gom kết tủa và ly tâm lần 1 với nước cất, lần 2 với axeton; tiếp theo, làm sạch sản phẩm bằng cách sấy ở nhiệt độ 180°C trong 5 giờ;

Sáng chế cũng đề xuất vật liệu nano spinel thu được từ phương pháp nêu trên. Vật liệu $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ theo sáng chế được hình thành do sự thay thế một phần đến hoàn toàn Fe(II) bằng Mn(II) trong trong mạng lưới tinh thể FeFe_2O_4 dưới dạng dung dịch rắn thay thế hoàn toàn. Vật liệu thu được có kích thước nhỏ hơn, diện tích bề mặt cao hơn so với những phương pháp khác; đồng thời sự hình thành mạng lưới tinh thể thay thế $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ đã giúp tăng cường khả năng hấp phụ As(V), Pb^{2+} khi so sánh với hợp chất gốc FeFe_2O_4 . Với độ bão hòa từ lớn, nano từ $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ với các thành phần Fe, Mn thân thiện môi

trường, sẵn có đã mang lại khả năng ứng dụng trực tiếp hạt nano trong xử lý môi trường nước bị ô nhiễm và thu hồi vật liệu sau xử lý bằng lực từ trường.

Do đó, vật liệu theo sáng chế có thể loại bỏ hoàn toàn asen, chì trong nước sinh hoạt bị ô nhiễm và sau đó vật liệu hấp phụ này có thể được tách ra khỏi dung dịch bằng lực từ trường.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 thể hiện chi tiết giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của sản phẩm spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, các kết quả được thể hiện chi tiết trong bảng 1 về kết quả tính kích thước pha tinh thể trung bình dựa vào độ rộng nửa vạch nhiễu xạ cực đại ở hình 1; các đặc trưng khác như độ từ hóa bão hòa tính theo phương pháp từ kế mẫu rung (VSM); kích thước lỗ xốp, thể tích lỗ xốp, diện tích bề mặt riêng tính theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Hình 2 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), thể hiện ảnh hình thái học bề mặt sản phẩm nano oxit spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Hình 3 là kết quả xác định diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET của mẫu oxit spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Hình 4 là hình vẽ thể hiện kết quả xác định dung lượng hấp phụ cực đại As(V) theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp chế tạo nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ bằng cách đồng kết tủa dung dịch các muối FeCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 trong pha vi nhũ tương N/D với tác nhân tạo vi nhũ tương là DGDE, bao gồm 4 công đoạn sau:

1. Chuẩn bị nguyên liệu:

- Dung dịch muối clorua kim loại: Hòa tan một lượng vừa đủ các muối $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất để thu được dung dịch các muối clorua tương ứng với tỷ lệ nồng độ mol $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}) = 1/1$, điều chỉnh môi trường có giá trị pH = 2 - 3, nồng độ tổng các ion kim loại là 0,25M. Gọi là dung dịch A. Nồng độ tổng các ion kim loại chuẩn bị ban đầu càng nhỏ thì

kích thước hạt nano từ ferit $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ thu được cũng nhỏ đi, nhưng được giới hạn bởi nhiệt cần thiết để tinh thể hóa hạt nano từ nên nồng độ tối ưu xác định được là 0,25M.

- Dung môi DGDE: chuẩn bị thể tích dung môi DGDE bằng 1/3 thể tích dung dịch A. Gọi là dung môi B. Tỷ lệ thể tích nước/thể tích dung môi (N/D) có liên quan đến kích thước các hạt nước phân tán trong dầu, dầu nhiều thì nhiệt tinh thể hóa không đủ kết tinh hạt nano từ (kết tủa tồn tại dưới dạng hydroxit), nước nhiều dẫn tới đảo pha hoặc vi nhũ tương kém bền.

- Dung dịch NaOH: hòa tan một lượng vừa đủ bột NaOH khan trong nước cất để thu được dung dịch NaOH 1,5M có thể tích bằng 3/7 dung dịch A. Gọi là dung dịch C. Ngoài lượng dung dịch NaOH 1,5M tính theo phản ứng đồng kết tủa, cần chuẩn bị một lượng dư dung dịch NaOH 1,5 (thêm khoảng 5%) để điều chỉnh pH khi cần thiết (do nguyên liệu kiềm khan và dung dịch thường bị hấp thụ nước và khí CO_2 gây sai lệch so với tính toán ban đầu).

2. Chế tạo vi nhũ tương N/D:

Lấy đồng thời dung dịch A, dung môi B khuấy đều và cấp nhiệt để đạt nhiệt độ 40°C . Sau đó, rót từ từ cho tới hết dung môi B vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn thêm 5 phút thì pha vi nhũ tương N/D hình thành có màu vàng sữa. Quá trình tạo vi nhũ tương xảy ra rất nhanh, chỉ sau khoảng 2 phút vì tỷ trọng DGDE xấp xỉ với tỷ trọng của nước. Đặc biệt, ở môi trường $\text{pH} = 2 - 3$, DGDE dễ tạo vi nhũ tương với nước do đặc tính hòa tan một phần của DGDE trong nước dẫn đến không những không cần chất HĐBM, mà còn giúp thế oxi hóa-khử của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tăng lên nên cation Fe^{2+} khó bị oxi hóa và không bị kết tủa trong thời gian chế tạo vật liệu.

3. Đồng kết tủa:

Khuấy đều và cấp nhiệt để dung dịch C đạt 40°C . Sau đó, nhỏ từ từ cho tới hết dung dịch C vào pha vi nhũ tương, điều chỉnh ổn định môi trường $\text{pH} = 9 - 11$. Tiếp tục cấp nhiệt và khuấy để duy trì phản ứng thêm 30 phút. Cuối cùng, kết thúc phản ứng (ngừng khuấy, ngừng cấp nhiệt) để sản phẩm lắng tự nhiên thêm 30 phút. Sau khi quá trình đồng kết tủa kết thúc, hỗn hợp phản ứng phân

thành 3 lớp, lớp trên cùng là lớp dung môi DGDE nhẹ, ở giữa là phần dung dịch sau phản ứng, sản phẩm kết tủa lắng xuống đáy bình phản ứng.

4. Tách và làm sạch sản phẩm:

Trích ly, thu nhận dung môi ở lớp trên cùng để tái sử dụng; tách sản phẩm bằng cách thu gom kết tủa và ly tâm lần 1 với nước cất, lần 2 với axeton. Tiếp theo, làm sạch sản phẩm bằng cách sấy ở nhiệt độ 180°C trong 5 giờ. Ly tâm kết tủa với nước giúp loại bỏ sạch các ion kim loại tự do, ly tâm với axeton giúp loại bỏ dung môi bám dính, sấy giúp loại sạch dung môi hấp thụ trên bề mặt sản phẩm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Chế tạo nano từ tính spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ công suất 100g/mẻ phản ứng theo như sáng chế đã mô tả ở trên, bao gồm các giai đoạn như sau:

(i). Chuẩn bị nguyên liệu:

Dung dịch A: Hòa tan 233g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 77,2g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 8,5g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và điều chỉnh pH = 2 - 3 vừa đủ trong 5.174ml nước cất. Dung môi B: lấy 1.725ml dung môi DGDE; Dung dịch C: hòa tan 138g NaOH vừa đủ trong 2.415ml nước cất.

(ii). Chế tạo vi nhũ tương N/D:

Lấy đồng thời dung dịch A, dung môi B khuấy đều và cấp nhiệt để đạt nhiệt độ 40°C. Sau đó, rót từ từ cho tới hết dung môi B vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn thêm 5 phút thì pha vi nhũ tương N/D hình thành có màu sữa vàng.

(iii). Đồng kết tủa:

Khuấy đều và cấp nhiệt để dung dịch C đạt 40°C. Sau đó, nhỏ từ từ cho tới hết dung dịch C vào pha vi nhũ tương, điều chỉnh ổn định môi trường pH = 9 - 11. Tiếp tục cấp nhiệt và khuấy để duy trì phản ứng thêm 30 phút. Cuối cùng, kết thúc phản ứng để lắng tự nhiên thêm 30 phút.

(iv). Tách và làm sạch sản phẩm:

Trích ly, thu nhận dung môi ở lớp trên cùng là dung môi DGDE để tái sử dụng; tách sản phẩm bằng cách thu gom kết tủa và ly tâm lần 1 với nước cất, lần 2 với axeton. Tiếp theo, làm sạch sản phẩm bằng cách sấy ở nhiệt độ 180°C trong 5 giờ. Sản phẩm thu nhận được là 100g nano từ tính spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ có kích thước 4,7nm, diện tích 204m².g⁻¹, độ bão hòa từ 26emu.g⁻¹.

Ví dụ 2-6. Chế tạo, đặc trưng các nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ khác:

Do khả năng kết tủa của các muối FeCl_2 , MnCl_2 trong dung dịch là khá tương đồng, nên điều kiện chế tạo các nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ được lấy giá trị tối ưu khi khảo sát oxit spinel $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, cũng là điều kiện để chế tạo nano từ tính spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ trong ví dụ 1; các bước tiến được tiến hành tương tự như ví dụ 1, chỉ khác tỷ lệ mol ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ thay đổi liên tục nhưng tổng nồng độ mol $\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$ là không đổi.

Kết quả là thu được một dãy các hợp chất có hệ số thay thế x thay đổi như được thể hiện trong công thức $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Trong bảng 1, thể hiện các thông số đặc trưng của vật liệu của một số hợp chất có thành phần cụ thể.

Bảng 1. Kết quả xác định một số đặc trưng của oxit spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Thông số	Oxit spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$						
	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,3	x = 0,5	x = 0,7	x = 0,9	x = 1,0
S_{BET} , m ² /g	176	204	202	193	134	160	203
$V_{\text{lỗ xốp}}$, cm ³ /g	0,29	0,24	0,23	0,24	0,15	0,17	0,24
$d_{\text{lỗ xốp}}$, nm	6,1	4,8	4,8	4,9	5,0	4,5	5,0
$D_{\text{tinh thể}}$, nm	6,7	4,7	6,3	6,7	7,8	9,8	VĐH
Độ bão hòa từ $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, emu.g ⁻¹	31	26	28	27	32	24	13,6

Kết quả bảng 1 cho thấy tất cả các mẫu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) được chế tạo đều có diện tích bề mặt rất cao đạt từ $134m^2.g^{-1}$ - $204m^2.g^{-1}$.

Khi có mặt Mn thì kích thước lỗ xốp đều giảm đáng kể và chia thành hai nhóm: **(i)**. nhóm thứ nhất các oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ với $0,1 \leq x \leq 0,5$ các hạt ở dạng siêu thuận từ (tính theo kích thước pha tinh thể trung bình) nên ít khả năng bị co cụm, kích thước lỗ xốp tương quan với kích thước hạt, thể tích lỗ xốp giảm nhẹ so với mẫu Fe_3O_4 ($0,29cm^3.g^{-1}$) và không thay đổi nhiều giữa các mẫu từ $0,23cm^3.g^{-1}$ đến $0,24cm^3.g^{-1}$, do đó diện tích bề mặt của mẫu tương đối cao đạt $193m^2.g^{-1}$ đến $204m^2.g^{-1}$; khi quan sát trên ảnh SEM cho thấy các mẫu có độ phân tán tốt, không bị co cụm và kích thước $< 10nm$; **(ii)**. nhóm thứ hai, các oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ với $0,5 < x \leq 0,9$ thì thấy kích thước lỗ xốp không thay đổi nhiều nhưng thể tích lỗ xốp giảm đáng kể xuống còn $0,15cm^3.g^{-1}$ đến $0,17cm^3.g^{-1}$ và diện tích bề mặt riêng giảm xuống còn $134m^2.g^{-1}$ đến $160m^2.g^{-1}$; Khi quan sát hình thái học bề mặt của các mẫu này trên ảnh SEM cho thấy các hạt bị co cụm lại (cluster) thành những hạt lớn hình cầu có đường kính trung bình tương ứng $\sim 50nm$. Điều này có thể do sự hình thành dung dịch rắn $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ ở hàm lượng này mang đặc trưng cluster của $MnFe_2O_4$.

Trường hợp mẫu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ với $x = 1$ tương ứng với hợp chất $MnFe_2O_4$, tuy trên ảnh SEM mẫu kích thước hạt tương đối lớn $\sim 50nm$ (co cụm các hạt), nhưng có đường kính lỗ xốp nhỏ, thể tích lỗ xốp lớn ($0,24cm^3.g^{-1}$) và diện tích bề mặt riêng khá cao đạt $203m^2.g^{-1}$ do đặc tính vô định hình của mẫu.

Ví dụ 7. Thử nghiệm khả năng xử lý nước ô nhiễm bằng vật liệu nano từ tính spinel $Fe_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4$ để hấp phụ $As(V)$, Pb^{2+} thu được theo sáng chế, từ đó đánh giá khả năng xử lý thực tế nước sinh hoạt bị ô nhiễm và thu hồi vật liệu sau hấp phụ bằng lực từ trường:

(i). Thử nghiệm hấp phụ bằng cách trộn lượng xác định spinel $Fe_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4$ với một thể tích xác định dung dịch $As(V)$, Pb^{2+} có hàm lượng khác nhau. Sau phản ứng hấp phụ, xác định lại hàm lượng $As(V)$, Pb^{2+} còn lại trong dung dịch. Theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, đã xác định được

dung lượng hấp phụ cực đại đối với As(V), Pb^{2+} tương ứng đều $170mgAs(V).g^{-1}$, $100mgPb^{2+}.g^{-1}$.

(ii). Thử nghiệm khả năng hấp phụ kim loại nặng trên mẫu nước ô nhiễm thực tế. Mẫu nước là nước ngầm tại khu vực Làng Mẩn Xá, xã Văn Môn, huyện Yên Phong, Bắc Ninh bị ô nhiễm chì với hàm lượng 6ppb, asen hàm lượng 7ppb.

Cách thức thực hiện như sau: Lấy 200 lít nước ngầm bị ô nhiễm asen, chì khuấy trộn đều liên tục với 5g nano spinel $Fe_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4$ trong 1 giờ. Hút dòng rắn/lỏng chạy qua máy tuyển từ ERIEZ tốc độ 200 lít.giờ, cường độ từ trường 800 osted. Kết quả đã tách riêng được vật liệu sau hấp phụ (hiệu suất $\sim 99,5\%$) và phần dung dịch không phát hiện sự có mặt của asen và chì.

Qua các ví dụ minh họa về chế tạo, đặc trưng, ứng dụng thì nhận thấy, theo phương pháp sản xuất vật liệu được đề cập đến trong bản mô tả này, sản phẩm thu được là đơn pha spinel $Fe_{1-x}Mn_xFe_2O_4$, khi x thay đổi từ 0 đến 1, kéo theo sự thay đổi kích thước tinh thể trung bình 4 nm - 10nm, độ bão hòa từ $14emu.g^{-1}$ - $32emu.g^{-1}$, diện tích bề mặt riêng $130m^2.g^{-1}$ - $200m^2.g^{-1}$. Khi so sánh với các tài liệu công trình nghiên cứu liên quan đến sáng chế và vật liệu hấp phụ asen, cụ thể là trong tài liệu số 9, kích thước hạt Fe_3O_4 , $Fe_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ thu được tương ứng chỉ đạt 10nm, 12nm và 17nm. Trong tài liệu số 7, kích thước hạt Fe_3O_4 là 20nm, diện tích bề mặt riêng $100m^2.g^{-1}$. Trong tài liệu số 8, kích thước hạt $MnFe_2O_4$ là 28nm. Tương tự, kết quả đánh giá khả năng hấp phụ As(V), Pb^{2+} trên spinel $Fe_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ đều cho thấy hiệu suất hấp phụ biến đổi và tốt nhất trên mẫu ứng với thành phần spinel $Fe_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4$ tương ứng đều $> 170mgAs(V).g^{-1}$, $> 100mgPb^{2+}.g^{-1}$ là cao hơn khi so sánh với dung lượng hấp phụ cực đại Pb^{2+} trên vật liệu nano Fe_3O_4 là $65mg.g^{-1}$ đề cập trong tài liệu số 9 và dung lượng hấp phụ As(V) trên vật liệu $MnFe_2O_4$ là $90mg.g^{-1}$ đề cập trong tài liệu số 5.

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế

Trước tiên, có thể nhận thấy rằng sáng chế cung cấp phương pháp vi nhũ tương hiện đại đang được nghiên cứu hiện nay để sản xuất nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ với tác nhân tạo vi nhũ tương mới là dung môi DGDE. Với tác nhân DGDE, quá trình tạo vi nhũ tương nhanh, dễ dàng nên không cần sử dụng chất hoạt động bề mặt, không cần bảo quản cation Fe^{2+} trong môi trường khí trơ, thu hồi lại dung môi sử dụng cho những lần chế tạo sau. Sản phẩm của phương pháp chế tạo vật liệu đề cập trong sáng chế là spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ có kích thước đồng đều $\leq 10\text{nm}$, tức là kích thước trung bình hạt nano từ thu được nhỏ hơn các phương pháp và công trình nghiên cứu khác, sẽ mang lại nhiều tiềm năng ứng dụng to lớn không chỉ trong lĩnh vực xử lý môi trường.

Mặt khác, sáng chế cung cấp phương pháp chế tạo nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ có sử dụng các trang thiết bị và cách thức tiến hành đơn giản, tiêu tốn ít năng lượng nên có dễ dàng đầu tư dây chuyền sản xuất. Nguồn nguyên liệu Fe, Mn phong phú, giá thành rẻ, đôi khi có thể lấy miễn phí từ bùn thải từ các nhà máy nước (giàu hydroxit của Fe, Mn); dung môi tái sử dụng. Nano spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ có dung lượng hấp phụ asen, chì cao hơn các vật liệu đang triển khai hiện nay. Đặc biệt, với độ bão hòa từ lớn, vật liệu nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ có thể được thu hồi bằng lực từ trường sau khi sử dụng. Từ đó, cung cấp thêm giải pháp triển vọng trong việc xử lý hiện trạng ô nhiễm môi trường nước bởi các tác nhân asen, chì như hiện nay.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp chế tạo vật liệu nano từ tính spinel $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng cách đồng kết tủa dung dịch các muối FeCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 trong pha vi nhũ tương nước/dầu (N/D) với tác nhân tạo vi nhũ tương là dietylen glycol diethyl ete (DGDE), trong đó phương pháp này bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị nguyên liệu: dung dịch A được tạo thành bằng cách hòa tan một lượng vừa đủ các muối $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất để thu được dung dịch các muối clorua tương ứng với tỷ lệ nồng độ mol $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}) = 1/1$, điều chỉnh môi trường đến giá trị pH = 2 - 3, nồng độ tổng các ion kim loại là 0,25M; dung môi B: là dung môi DGDE có thể tích bằng 1/3 thể tích dung dịch A; dung dịch C: dung dịch NaOH 1,5M có thể tích bằng 3/7 thể tích dung dịch A;

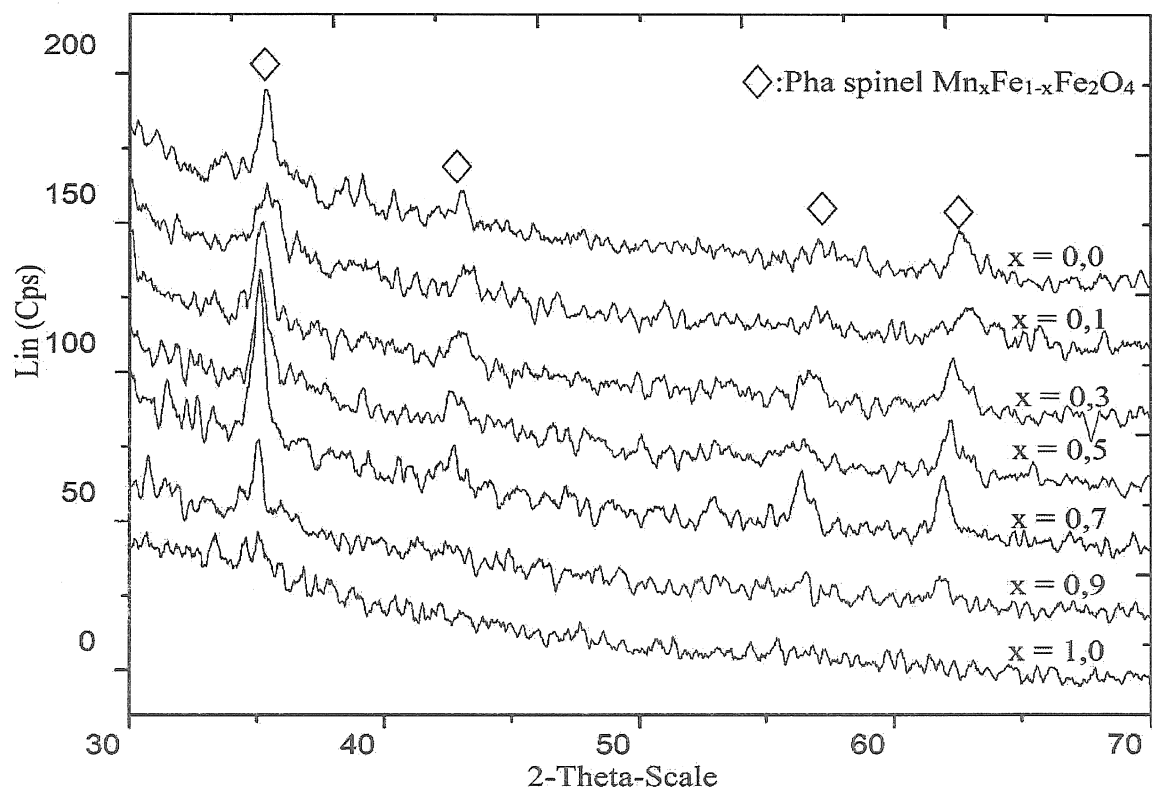
(ii) chế tạo vi nhũ tương N/D: lấy đồng thời dung dịch A, dung môi B khuấy đều và cấp nhiệt để đạt nhiệt độ 40°C, sau đó, rót từ từ cho tới hết dung môi B vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn thêm 5 phút thu được pha vi nhũ tương N/D có màu sữa vàng;

(iii) đồng kết tủa: khuấy đều và cấp nhiệt để dung dịch C đạt 40°C, sau đó, nhỏ từ từ cho tới hết dung dịch C vào pha vi nhũ tương thu được trong bước (ii), điều chỉnh ổn định môi trường đến giá trị pH = 9 - 11; tiếp tục cấp nhiệt và khuấy để duy trì phản ứng thêm 30 phút; cuối cùng, kết thúc phản ứng, lắng tự nhiên thêm 30 phút;

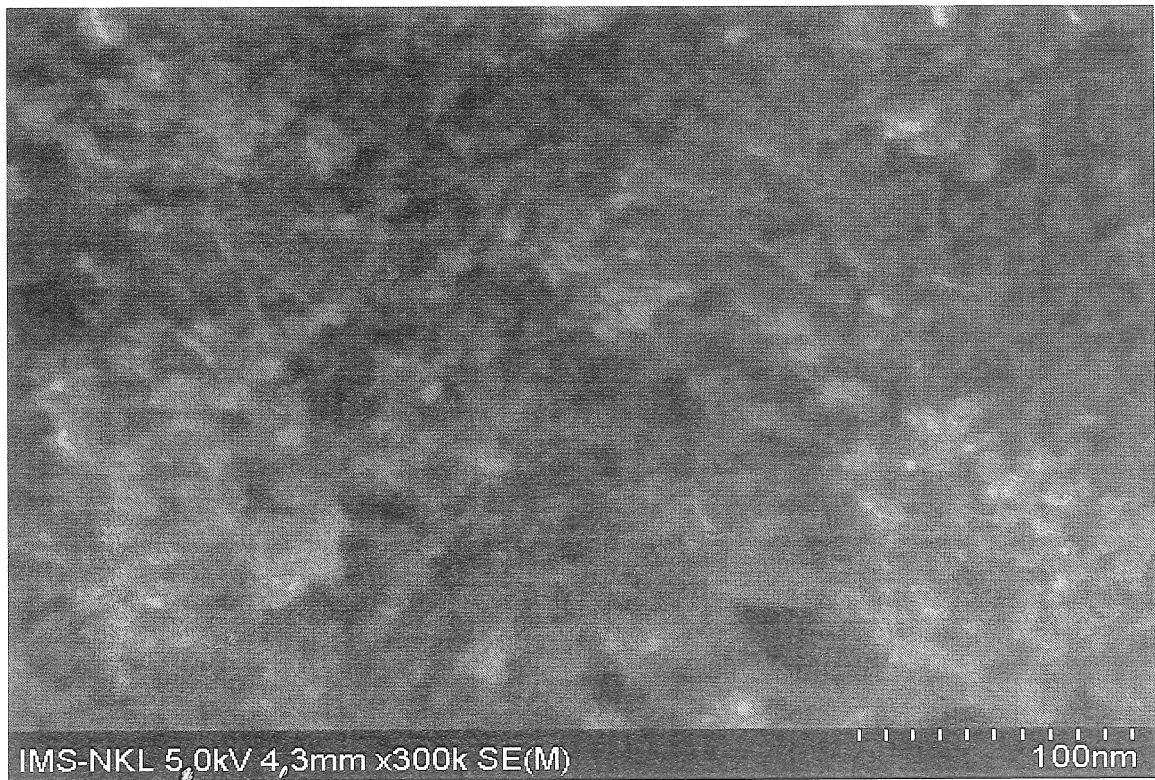
(iv) tách và làm sạch sản phẩm: trích ly, thu dung môi ở lớp trên cùng để tái sử dụng; tách sản phẩm bằng cách thu gom kết tủa và ly tâm lần 1 với nước cất, lần 2 với axeton; tiếp theo, làm sạch sản phẩm bằng cách sấy ở nhiệt độ 180°C trong 5 giờ.

2. Vật liệu nano spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thu được bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó vật liệu nano spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ này có kích thước 4,8nm, diện tích bề mặt $204\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ và có khả năng hấp phụ tốt asen, chì với dung lượng hấp phụ cực đại đạt tương ứng 170mgAs(V).g^{-1} , $100\text{mgPb}^{2+}.\text{g}^{-1}$; vật liệu nano

spinel $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ này có thể loại bỏ asen, chì trong nước sinh hoạt bị ô nhiễm và có thể được tách ra khỏi dung dịch bằng lực từ trường.



Hình 1.



Hình 2.

Báo cáo tóm tắt**Diện tích bề mặt**

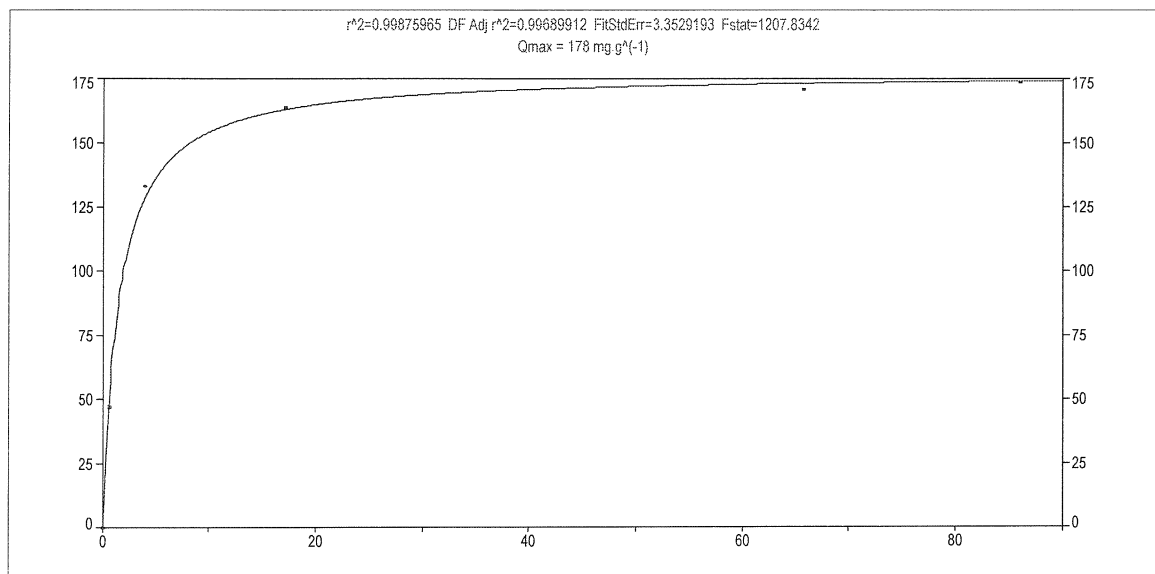
Diện tích bề mặt đơn điểm tại $p/p^0 = 0,298949197$:	196,0582 m ² /g
Diện tích bề mặt theo BET:	204,1695 m ² /g
Diện tích bề mặt mao quản theo t:	56,9734 m ² /g
Diện tích bề mặt tích lũy theo BJH hấp phụ các lỗ xốp có đường kính từ 1,7000 nm đến 300,000 nm:	217,615 m ² /g
Diện tích bề mặt tích lũy theo BJH giải hấp phụ các lỗ xốp có đường kính từ 1,7000 nm đến 300,000 nm:	224,1785 m ² /g

Thể tích lỗ xốp

Thể tích hấp phụ đơn điểm các lỗ xốp có đường kính dưới 380,0462 nm tại $p/p^0 = 0,995000000$:	0,241594 cm ³ /g
Thể tích giải hấp phụ đơn điểm các lỗ xốp có đường kính dưới 380,0462 nm tại $p/p^0 = 0,995000000$:	0,243892 cm ³ /g
Thể tích tích lũy theo BJH hấp phụ các lỗ xốp có đường kính từ 1,7000 nm đến 300,0000 nm:	0,263096 cm ³ /g
Thể tích tích lũy theo BJH giải hấp phụ các lỗ xốp có đường kính từ 1,7000 nm đến 300,0000 nm:	0,271543 cm ³ /g

Kích thước lỗ xốp

Đường kính trung bình lỗ xốp hấp phụ BET:	4,73320 nm
Đường kính trung bình lỗ xốp giải hấp phụ BET:	4,77823 nm
Đường kính trung bình lỗ xốp hấp phụ BJH:	4,8360 nm
Đường kính trung bình lỗ xốp giải hấp phụ BJH:	4,8451 nm

Hình 3.**Hình 4.**