



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0003843

(51) **B01J 20/30; C01B 32/198; C02F 1/28; B01J** (13) **Y**
2022.01 29/40

(21) 2-2022-00521

(22) 24/11/2022

(45) 25/12/2024 441

(43) 27/01/2023 418

(73) Trường Đại học Phenikaa (VN)

Đường Nguyễn Văn Trác, Phường Yên Nghĩa, Quận Hà Đông, Thành Phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thị Hoa (VN); Phạm Xuân Núi (VN); Tô Đạo Cường (VN); Lê Anh Tuấn (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU COMPOSIT ZSM-5@RGO

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) chuẩn bị vật liệu; (b) thu perlit giãn nở; (c) tạo vật liệu graphen oxit (GO); (d) thu vật liệu rGO; (e) tạo vật liệu ZSM-5-rGO; và (f) thu vật liệu composit ZSM-5@rGO. Quy trình này được thực hiện thông qua phương pháp thủy nhiệt để tạo ra vật liệu composit ZSM-5@rGO với tinh thể ZSM-5 và các tấm rGO được phân tán đồng nhất để thu được vật liệu composit ZSM-5@rGO có bề mặt vật liệu mang điện tích âm thích hợp ứng dụng để sản xuất vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm trong môi trường nước ở điều kiện thường. Vật liệu ZSM-5@rGO được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên, sẵn có và sản phẩm thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích có cấu trúc đồng nhất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực khoa học vật liệu và xử lý môi trường, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO ứng dụng để hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylen trong môi trường nước.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Việc loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nước thải ngành dệt nhuộm đóng một vai trò quan trọng đối với sức khỏe con người và bảo vệ môi trường bởi tính hòa tan tốt và ổn định trong nước của chúng ở bất cứ nồng độ nào (Bagane et al., “Removal of a dye from textile effluents by adsorption”, *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 25, 615–625 2000; Imamura et al., “Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface”, *J. Colloid. Interface Sci.*, 245, 50–70, 2002). Do đó, với việc sử dụng tràn lan thuốc nhuộm trong nhiều ngành công nghiệp, quá trình loại bỏ thuốc nhuộm khỏi môi trường nước đã nhận được sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học. Cho đến nay, các kỹ thuật khác nhau được áp dụng để loại bỏ thuốc nhuộm bao gồm phương pháp vật lý (Uddin et al., “Adsorptive removal of methylene blue by tea waste”, *J. Hazard. Mater.*, 164, 53–60, 2009), phương pháp hóa học (Sismanoglu et al., “Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite”, *J. Hazard. Mater.*, 184, 164–169, 2010) và phương pháp sinh học (Gök et al., “Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite”, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5439–5443, 2010), trong đó phương pháp hấp phụ đã thu hút nhiều sự chú ý bởi chi phí đầu tư thấp, quy trình vận hành đơn giản, tiêu thụ năng lượng thấp. Bên cạnh đó, quá trình này cũng tạo ra nước không mùi và có thể giảm tiêu thụ nước trong quá trình xử lý chất ô nhiễm.

Than hoạt tính là chất hấp phụ được sử dụng phổ biến để loại bỏ chất ô nhiễm trong nước thải do diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ cao. Tuy nhiên, độ chọn lọc của than hoạt tính thấp cùng với việc khó tái sử dụng sau khi hấp phụ chất ô nhiễm và chi phí sản xuất cao đã hạn chế ứng dụng của nó (Dai, “Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon”, *J. Colloid. Interface Sci.*, 198, 6–10, 1998). Trong khi đó, zeolit có nguồn gốc từ các khoáng sét tự nhiên rẻ tiền đã được sử dụng thường xuyên để loại bỏ hiệu quả amoni (Taddeo et al., “Optimizing ammonium adsorption on natural

zeolite for wastewaters with high loads of ammonium and solids”, *J. Porous Mater.*, 24, 1545–1554, 2017), phenon (Liu et al., “Synthesis of ZSM-5 zeolite from fly ash and its adsorption of phenol, quinoline and indole in aqueous solution”, *Mater. Res. Express*, 7, 55506, 2020), và các ion kim loại nặng (Belova et al., “Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite”, *Heliyon*, 5, e02320, 2019). Các zeolit tổng hợp thường có cấu trúc lỗ xốp đồng nhất và khả năng hấp phụ cao hơn các zeolit tự nhiên (Król, “Natural vs. synthetic zeolites”, *Crystals*, 10 (7), 622, 2020). Thông thường, zeolit ZSM-5 được tổng hợp chủ yếu từ các hợp chất hữu cơ của silic như TEOS (tetraethyl orthosilicat), TMOS (tetramethyl orthosilicat), TPOS (tetrapropoxysilan) (Navrotsky et al., “Thermochemistry of crystalline and amorphous silica”, *Rev. Mineral. Geochem.*, 29, 309–329, 1994; Chen et al., “Shape selective catalysis in industrial applications”, Second Edition. CRC press 65, 1996). Tuy nhiên, các hợp chất này đắt tiền và là mối nguy hại đến môi trường do độc tính của chúng. Trong thập kỉ qua, zeolit ZSM-5 tổng hợp được tối ưu hóa để giảm quá trình sản xuất và tác động đến môi trường bằng cách sử dụng các khoáng sét tự nhiên như đất sét (Feng et al., “Direct synthesis of HZSM-5 from natural clay”, *J. Mater. Chem. A.*, 3, 4058–4066, 2015), đá perlit (Filho et al., “Zeolite synthesis in basic media using expanded perlite and its application in Rhodamine B adsorption”, *Mater. Lett.*, 227, 258–260, 2018), và tro bay (Liu et al., “Synthesis of ZSM-5 zeolite from fly ash and its adsorption of phenol, quinoline and indole in aqueous solution”, *J. Mater. Chem. A.*, 2, 4264–4269, 2020), v/v. Trong số đó, đá perlit là một loại đá thủy tinh có thành phần chủ yếu là nhôm silicat và chứa từ 2-5% nước trong cấu trúc, cho phép chúng nở ra khoảng 20 lần so với đá perlit nguyên chất bằng cách nung nóng. Faghihian và cộng sự (Faghihian et al., “Synthesis of Na-Pc zeolite from perlite and study of its ability to remove cyanide from liquid waste”, *Int. J. Environ. Pollut.*, 19, 557–566, 2003) đã báo cáo việc điều chế zeolit Na-Pc từ đá perlit bằng phương pháp thủy nhiệt và khả năng loại bỏ xyanua ra khỏi chất thải lỏng.

Vật liệu dựa trên graphene đã trở nên phổ biến rộng rãi để xử lý môi trường do diện tích bề mặt lớn, độ dẫn nhiệt cao, độ ổn định hóa học cao, hệ số giãn nở nhiệt thấp và sự hiện diện của các nhóm chức (Yang et al., “Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution”, *J. Colloid. Interface Sci.*, 408, 25–32, 2013). Bằng cách sử dụng

vật liệu dựa trên graphen như một trong những thành phần, các vật liệu tổng hợp đã được phát triển và sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như điện hóa, lọc nước, phân phối thuốc và chất xúc tác quang. Graphen oxit (GO) là một vật liệu phân lớp đơn nguyên tử, được tạo ra bởi quá trình oxy hóa than chì, rẻ và sẵn có. Nó là một dạng graphen bị oxy hóa, có chứa các nhóm chức oxy. Các nhóm chức oxy phân cực của GO làm cho nó ưa nước vì vậy có thể phân tán tốt trong nước và các dung môi khác. GO được tổng hợp bằng các phương pháp như Brodie (Jang et al., “Porous three-dimensional graphene foam/Prussian blue composite for efficient removal of radioactive”, *Sci. Rep.* 5(1), 17510, 2015), Staudenmaier (Schinwald et al., “Graphene-Based Nanoplatelets: A New Rish to the Respiratory System as a Consequence of Their Unusual Aerodynamic Properties”, *ACS Nano*, 6(1), 736–746, 2012) hoặc Hummers (Sanchez et al., “Biological Interactions of Graphene-Family nanomaterials – An Interdisciplinary Review”, *Chem. Res. Toxicol.*, 25 (1), 15–34, 2012). Graphen oxit được ứng dụng rộng rãi trong cảm biến, thiết bị năng lượng sạch, ứng dụng y sinh và tổng hợp vật liệu nano graphen-polyme (Ersan et al., “Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review”, *Wat. Res.*, 126, 385–398, 2017). Tuy nhiên, cũng do bản chất ưa nước của chúng, các tấm GO rất khó tách ra khỏi môi trường chất lỏng, khó khăn cho việc thu hồi lại vật liệu. Do đó, việc khử không hoàn toàn các nhóm chức chứa oxy và tạo ra các khuyết tật đối với graphen oxit (rGO) cho khả năng hấp phụ tốt hơn (Yushan et al., “Halloysite nanotubes@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water and as supercapacitors”, *J. Mater. Chem. A.*, 12, 4264–4269, 2014; Li et al., “Mg(OH)₂@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water”, *J. Mater. Chem.*, 21, 13765–13768, 2011).

Một số nghiên cứu gần đây đã báo cáo rằng sự kết hợp của rGO với các vật liệu vô cơ có thể tạo ra một composit tốt hơn để loại bỏ các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Li và cộng sự đã báo cáo tổng hợp vật liệu composit Mg(OH)₂@rGO bằng phương pháp lắng đọng hóa học ứng dụng để hấp phụ loại bỏ thuốc nhuộm xanh methylen (Li et al., “Mg(OH)₂@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water”, *J. Mater. Chem.*, 21, 13765–13768, 2011). Hay Liu và cộng sự nghiên cứu tổng hợp vật liệu composit halloysite@rGO thông qua phương pháp tự lắp ráp tĩnh điện ứng dụng để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi môi trường nước và làm siêu tụ điện (Liu et al., “Halloysite nanotubes@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water and as

supercapacitors”, J. Mater. Chem. A., 2, 4264–4269, 2014). Vật liệu tổng hợp có chứa rGO và zeolit được biết đến qua các nghiên cứu trước đây (Khatamian et al., “Efficient removal of arsenic using graphene-zeolite based composites”, J. Colloid. Interface Sci., 498, 433–441, 2017; Kim et al., “Preparation of a graphene oxide/faujasite composite adsorbent”, Micropor. Mesopor. Mat., 268, 243–250, 2018). Vật liệu composit zeolit TS-1@graphene được điều chế bằng cách thêm graphen vào gel tổng hợp TS-1 và báo cáo cho thấy rằng một số lớp graphen được tổng hợp bằng cách phóng điện hồ quang điện một chiều của than chì có ảnh hưởng đến quá trình kết tinh zeolit. Tuy nhiên, zeolite TS-1 tạo ra có kích thước quá nhỏ sẽ ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu (Ren et al., “Hybridizing photoactive zeolites with graphene: a powerful strategy towards superior photocatalytic properties”, Chem. Sci., 2012, 3, 209–216, 2012). Khatamian và cộng sự đưa ra quy trình tổng hợp vật liệu composit Cu-zeolite@rGO cho quá trình loại bỏ asen. Sử dụng tác nhân NaBH_4 là tác nhân khử GO thành rGO, tuy nhiên sự không ổn định ở nhiệt độ cao của zeolit A đã hạn chế việc tổng hợp nó bằng phương pháp thủy nhiệt (Khatamian et al., “Synthesis and characterization of RGO/zeolite composites for the removal of arsenic from contaminated water”, RSC Adv., 5, 35352–35360, 2015).

Vật liệu composit ZSM-5@rGO có thể được chế tạo theo nguyên tắc cơ bản là chế tạo riêng rẽ các bột zeolit ZSM-5 và rGO bằng các phương pháp hóa học phổ biến như phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp kết tủa, v.v..., sau đó trộn cơ học hai thành phần bột này ở một tỷ lệ mong muốn. Tuy vậy, phương pháp này khó đảm bảo sự phân bố đều các pha tinh thể thành phần, ngay cả khi chúng được trộn với kích thước hạt ở thang nano mét, do đó nó sẽ khó đem lại hiệu quả cao khi ứng dụng thực tế, cụ thể là quá trình hấp phụ chất ô nhiễm.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO để ứng dụng trong xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước. Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu composit ZSM-5@rGO với tổ hợp tinh thể zeolit ZSM-5 và các tấm rGO theo tỷ lệ với hình thái vi cấu trúc thích hợp để có thể hoạt động ổn định trong thời gian dài.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

- (a) chuẩn bị vật liệu bằng cách chuẩn bị lượng đá perlit thô đã được nghiền nhỏ đến kích thước trong khoảng 0,072 - 0,076 mm và bột graphit không lẫn tạp chất;
- b) tinh chế perlit bằng cách bổ sung một lượng perlit thô vào nước cất, sau đó khuấy trộn liên tục bằng khuấy từ trong 24 giờ, sau đó tiếp tục để lắng trong 12 giờ và gạn lấy phần chất rắn ở lớp giữa, lọc chất rắn, sấy khô và nung ở nhiệt độ trong khoảng 895-905°C trong 3 giờ để thu được perlit giãn nở;
- c) tạo vật liệu graphen oxit (GO) bằng cách trộn bột graphit với axit H_2SO_4 98% và muối NaNO_3 , hỗn hợp được khuấy khoảng 30 phút trong bể lạnh ở nhiệt độ nằm trong khoảng 0-5°C, sau đó KMnO_4 được thêm từ từ vào hỗn hợp đồng thời duy trì nhiệt độ trong khoảng 18-22°C, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong khoảng 30 phút rồi bổ sung khoảng 40 - 60 mL nước cất, tiếp theo, bổ sung khoảng 10-10,1 mL H_2O_2 30% vào bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi dung dịch chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt, hỗn hợp được lọc và rửa với HCl 0,1M và nước cất đến khi pH=7, thu được GO dạng dịch, sau đó sấy khô ở nhiệt độ trong khoảng 78-82°C trong 24 giờ để thu được bột GO;
- d) thu rGO bằng cách gia nhiệt hỗn hợp GO và nước đến nhiệt độ trong khoảng 78-82°C rồi bổ sung 6,5 mL tác nhân khử NaBH_4 1M để tạo huyền phù, lọc sau 1 giờ, rửa và sấy khô qua đêm ở nhiệt độ trong khoảng 75-80°C thu dạng tấm rGO, sau đó tấm rGO được nghiền bằng cối mã não thu được bột rGO;
- e) tạo ZSM-5-rGO bằng cách phân tán lượng perlit giãn nở thu được ở bước b) và NaOH khan vào trong khoảng 45-50 mL nước cất tạo huyền phù, sau 30 phút Tetrapropylammonium hydroxit (TPAOH) và rGO được thêm vào và tiếp tục khuấy trong 60 phút, sau đó hỗn hợp được điều chỉnh về pH khoảng 10,0-10,4 bằng H_2SO_4 2M thu được ZSM-5-rGO dạng sệt; và
- f) thu vật liệu composit ZSM-5@rGO bằng cách già hóa ZSM-5-rGO thu được ở bước e) trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon đặt trong autoclave ở nhiệt độ nằm trong khoảng 178-182°C trong 24 giờ, thu chất rắn, cuối cùng chất rắn được đem đi lọc và sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng 108-112°C trong 12h thu được vật liệu composit ZSM-5@rGO.

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu composit ZSM-5@rGO thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó cấu trúc bao gồm hai pha tinh thể ZSM-5 và

rGO được phân tán đồng nhất, các tinh thể ZSM-5 được gắn vào bề mặt hoặc xen kẽ giữa các lớp rGO.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là ảnh chụp của kính hiển vi điện tử quét với mẫu vật liệu composit ZSM-5@rGO với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha tinh thể rGO.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu composit ZSM-5@rGO với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha tinh thể rGO được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 3 là giản đồ (a) đường đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ N_2 theo BET và (b) sự phân bố kích thước mao quản của vật liệu composit ZSM-5@rGO với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha tinh thể rGO được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 4 là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen (MB) khi thay đổi pH môi trường của vật liệu composit ZSM-5@rGO với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha tinh thể rGO được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 5 là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen (MB) khi thay đổi nồng độ thuốc nhuộm của vật liệu composit ZSM-5@rGO với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha tinh thể rGO được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể có viện dẫn đến các hình vẽ, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Giải pháp hữu ích nhằm sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO với hai pha tinh thể ZSM-5 và rGO được tạo ra và phân tán đồng đều để tạo ra nhiều điểm tiếp xúc dị thể ZSM-5/rGO nhằm tăng cường khả năng hấp phụ chất ô nhiễm bằng lực hút tĩnh điện.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) chuẩn bị vật liệu; b) tinh chế perlit; c) tạo vật liệu graphen oxit (GO); d), thu vật liệu rGO; e) tạo vật liệu ZSM-5-rGO; f) thu vật liệu composit ZSM-5@rGO.

Bản chất của phương pháp sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO theo giải pháp hữu ích là tổng hợp trực tiếp ZSM-5 trên nền rGO bằng phương pháp thủy nhiệt, việc này cho phép các tinh thể ZSM-5 sẽ có kích thước đồng đều và phân bố đều trên bề mặt các tấm rGO, đồng thời cho phép điều chỉnh linh hoạt tỷ lệ mong muốn giữa ZSM-5 và rGO trong vật liệu tổ hợp ZSM-5@rGO bằng cách lựa chọn khối lượng sử dụng các phối liệu ban đầu, có thể áp dụng đồng nhất mà không phải điều chỉnh điều kiện khác nhau cho mỗi tỷ phần ZSM-5 và rGO khác nhau. Quy trình cho phép linh hoạt trong quy mô thực hiện.

Trong bước chuẩn bị vật liệu, các thành phần vật liệu khởi đầu để sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO bao gồm khoáng perlit và graphit. Khoáng perlit cần được nghiền mịn đến kích thước khoảng 0,072 - 0,076 mm và sấy khô. Graphit cần ở dạng tinh sạch, cho phép phân tán tốt trong môi trường axit H_2SO_4 98%.

Để thu được perlit giãn nở làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất vật liệu ZSM-5, khoáng perlit thô được phân tán trong nước và khuấy trong 24 giờ, sau đó tiếp tục để lắng trong 12 giờ, hỗn hợp được tách thành 3 lớp, lớp trên cùng là lớp tro, bụi và các hợp chất hòa tan trong nước, lớp giữa là perlit và lớp dưới cùng là sỏi, đá. Gạn, lọc nhiều lần lớp giữa để thu được khoáng perlit. Nhiệt độ nung để thu perlit giãn nở nằm trong khoảng 895-905°C và thời gian nung là 3 giờ. Với nhiệt độ này sẽ loại bỏ hết nước và các hợp chất hữu cơ ra khỏi khoáng, đồng thời vẫn giữ được độ xốp của khoáng perlit.

Trong bước tổng hợp rGO từ graphit, H_2SO_4 đặc được lựa chọn cùng với tác nhân oxy hóa là NaNO_3 với lượng theo tỉ lệ trọng lượng graphit/ NaNO_3 là 2/1 hình thành lên hợp chất trung gian axit sulfuric-graphit. Trong suốt quá trình oxy hóa luôn duy trì ở điều kiện nhiệt độ nằm trong khoảng 0-5°C để thuận lợi cho phản ứng xảy ra. KMnO_4 được thêm từ từ vào hỗn hợp đồng thời duy trì nhiệt độ trong khoảng 18-22°C, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong khoảng 30 phút rồi bổ sung khoảng 40 - 60 mL nước cất. Tiếp theo, khoảng 10-10,1 mL H_2O_2 30% được bổ sung vào hỗn hợp bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi dung dịch chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt, sau đó hỗn hợp được lọc và rửa với HCl 0,1M và nước cất đến khi pH=7, thu được GO dạng dịch. GO dạng dịch sau đó được sấy khô ở nhiệt độ trong khoảng 78-82°C trong 24 giờ thu được bột GO. Gia nhiệt hỗn hợp GO và nước đến nhiệt độ trong khoảng 78-82°C rồi bổ sung tác nhân khử NaBH_4 1M với tỉ lệ GO/tỉ lệ NaBH_4 1M là 1/6,5 (khối lượng/thể tích) để tạo huyền phù. Huyền phù được lọc sau 1 giờ, rửa và sấy khô qua đêm ở nhiệt độ nằm trong

khoảng 75-80°C thu dạng tấm rGO. Sau đó, tấm rGO được nghiền bằng cối mã nã thu được bột rGO.

Trong bước tạo ZSM-5-rGO, lượng khoáng perlit giãn nở và rGO được chuẩn bị với lượng theo tỉ lệ trọng lượng ZSM-5/rGO nằm trong khoảng từ 1/2, 1/1 và 2/1 (khối lượng/khối lượng). Các hóa chất NaOH, Tetrapropyammonium hydroxit (TPAOH) và H₂SO₄ 2M được chuẩn bị với độ tinh khiết và khối lượng chính xác. Tiến hành hòa tan perlit giãn nở cùng với NaOH vào 45-50 mL nước cất tạo huyền phù. Sau 30 phút thêm đồng thời chất tạo cấu trúc TPAOH và rGO và khuấy trong 60 phút rồi hỗn hợp được điều chỉnh về pH khoảng 10,0-10,4 bằng H₂SO₄ 2M thu được ZSM-5-rGO dạng sệt.

Trong bước tạo vật liệu composit ZSM-5@rGO, già hóa ZSM-5-rGO thu được ở bước trên trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon đặt trong autoclave ở nhiệt độ nằm trong khoảng 178-182°C trong 24 giờ để thu chất rắn. Cuối cùng chất rắn được đem đi lọc và sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng 108-112°C trong 12 giờ thu được vật liệu composit ZSM-5@rGO.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO

2g perlit thô được thêm vào 100 mL nước cất. Hỗn hợp được khuấy từ trong 24 giờ, sau đó hỗn hợp tiếp tục được để lắng trong 12 giờ rồi gạn lấy phần giữa của hỗn hợp. Phần chất rắn thu được từ phần giữa của hỗn hợp trên được lọc, rửa nhiều lần với nước và sấy khô ở 100 °C, sau đó chất rắn được nung ở 900 °C trong 3 giờ. Chất rắn được làm nguội từ từ xuống nhiệt độ phòng thu được perlit giãn nở.

1 g bột graphit được trộn với 23 mL H₂SO₄ 98% và 0,5 g NaNO₃. Hỗn hợp được khuấy 30 phút trong một bể lạnh ở 0 °C. Tiếp theo, 3g KMnO₄ được thêm từ từ vào hệ huyền phù đồng thời duy trì nhiệt độ luôn ổn định ở 20 °C. Sau đó hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong 30 phút và 46 mL nước cất được thêm vào. Sau thời gian trên, 10 mL H₂O₂ 30% được thêm vào bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi hỗn hợp chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt. Cuối cùng, hỗn hợp được lọc và rửa với HCl 0,1M và nước cất đến pH=7. Graphen oxit (GO) được sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ và được nghiền bằng cối mã nã để thu được bột GO. Bột GO thu được từ quá trình trên được phân tán trong 50 mL nước cất và gia nhiệt đến 80 °C, sau đó 6,5 mL NaBH₄ được thêm vào huyền phù và khuấy trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc, rửa, sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ và nghiền bằng cối mã nã thu được bột rGO.

Cân 0,3g perlit giãn nở và 0,07g NaOH được phân tán trong 50 mL nước cất ở 80 °C, sau 30 phút bổ sung 2,64 mL TPAOH và 0,3 g rGO vào huyền phù và tiếp tục khuấy trong 60 phút. Hỗn hợp được điều chỉnh về pH = 10 bằng dung dịch H₂SO₄ 2M thu được ZSM-5-rGO dạng sệt. Huyền phù trên được già hóa trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng sau đó được chuyển vào bình Teflon đặt trong autoclave ở 180 °C trong 24 giờ thu được chất rắn. Sau đó, chất rắn được lọc, rửa và sấy khô ở 110 °C qua đêm thu được composit ZSM-5@rGO dạng bột màu đen có pha tinh thể ZSM-5 chiếm 50% và pha tinh thể rGO chiếm 50% theo khối lượng.

Ví dụ 2. Xác định đặc tính vật liệu composit ZSM-5@rGO thu được

Để xác định đặc tính vi cấu trúc hình thái của vật liệu composit ZSM-5@rGO thu được, tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho các mẫu vật liệu composit ZSM-5@rGO được sản xuất theo Ví dụ 1. Kết quả trên hình 1 cho thấy mẫu vật liệu composit ZSM-5@rGO thu được với tỷ lệ khối lượng của pha tinh thể lần lượt là 50% ZSM-5 + 50% rGO. Mẫu vật liệu tổ hợp từ các hạt tinh thể ZSM-5 xen kẽ vào các lớp rGO và dẫn tới hiện tượng tách lớp rõ ràng. Kết quả này đảm bảo cho tính ưu việt vượt trội của vật liệu về sự phân bố đồng đều của các pha tinh thể. Tính chất này minh chứng tính hiệu quả của quy trình sản xuất theo giải pháp hữu ích với điều kiện tối ưu cho sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO có tỉ lệ khối lượng của pha tinh thể ZSM-5 mong muốn là 50%.

Để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu composit ZSM-5@rGO sản phẩm, tiến hành xác định nhiễu xạ tia X cho vật liệu sản phẩm thu được từ Ví dụ 1. Cụ thể, hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu được sản xuất với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha rGO. Các kết quả nhiễu xạ tia X trên cho thấy các mẫu vật liệu bao gồm pha tinh thể ZSM-5 với các đỉnh tiêu biểu tại góc 2 θ bằng 7,9°; 8,8°; 23°; 23,9°; 24° đặc trưng cho cấu trúc MFI của zeolit ZSM-5 và pha tinh thể rGO ở vị trí 2 θ bằng 11°. Nguyên liệu graphite ban đầu có đỉnh nhiễu xạ ở góc 2 θ =26,5°, sau quá trình oxi hóa bằng KMnO₄ và H₂SO₄ thì góc 2 θ bị dịch chuyển về góc 2 θ bằng 11° đặc trưng cho cấu trúc của graphen oxit.

Kết quả nhiễu xạ tia X này cũng cho thấy mẫu vật liệu tổ hợp không có thêm pha tinh thể nào khác ngoài hai pha tinh thể của ZSM-5 và rGO. Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu thu được ở ví dụ 1 cho thấy các tinh thể ZSM-5 đã gắn vào bề mặt hoặc xen kẽ các lớp rGO, vì vậy các đỉnh nhiễu xạ gần như biến mất. Đây là một ưu điểm của

quy trình khi không tạo ra vật liệu mà các pha tinh thể bị kết tụ, nghĩa là có sự tối ưu về ổn định pha tinh thể ZSM-5 và rGO trong vật liệu tổ hợp.

Để xác định diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính mao quản của vật liệu, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ Nitơ theo BET được tiến hành đối với các vật liệu sản phẩm thu được từ ví dụ 1. Cụ thể, hình 3 là giản đồ hấp phụ-khử hấp phụ N_2 và sự phân bố kích thước mao quản của mẫu vật liệu composit ZSM-5@rGO được sản xuất với 50% khối lượng pha tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng pha rGO. Theo phân loại của IUPAC, các đường cong trễ của vật liệu composit ZSM-5@rGO là kết hợp của đường loại I và loại IV. Với vùng áp suất tương đối thấp $P/P_0=0,2$ và vùng lặp trễ H4 ở áp suất tương đối từ 0,45 đến 1,0 chỉ ra rằng dự hiện diện của cả hai loại mao quản trung bình và mao quản nhỏ trong mẫu vật liệu. diện tích bề mặt của vật liệu composit ZSM-5@rGO (với 50% khối lượng tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng tinh thể rGO) là $117,47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Diện tích bề mặt tương đối lớn có nghĩa là sự tương tác giữa các ion oxy trên rGO và điện tích âm của zeolit trong composit dẫn đến sự kết dính của các lớp rGO với bề mặt và các rãnh của ZSM-5. Đây là một ưu điểm của quy trình khi có thể gắn kết giữa ZSM-5 và rGO bằng lực hút tĩnh điện và lực van der Waals.

Ví dụ 3. Thiết lập mô hình hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylen

Thực hiện pha thuốc nhuộm xanh methylen có nồng độ 5g/L vào bình định mức 100 mL, dung dịch thuốc nhuộm này được điều chỉnh pH từ 3-10 bằng các dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M. Tiến hành phân tán lần lượt 0,015 g chất hấp phụ thu được ở ví dụ 1 vào trong 30 mL dung dịch thuốc nhuộm có nồng độ từ 30-110ppm, khuấy ở nhiệt độ phòng, sau từng khoảng thời gian cố định lấy mẫu đem ly tâm lọc tách chất rắn, dung dịch thu được phân tích xác định nồng độ trên máy quang phổ UV-Vis. Kết quả thử nghiệm khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylen được thể hiện trên hình 4 và hình 5. Cụ thể, hình 4 là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ xanh methylen của vật liệu được sản xuất theo ví dụ 1 với ảnh hưởng của pH môi trường và hình 5 là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ xanh methylen của vật liệu được sản xuất theo ví dụ 1 với ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm. Kết quả cho thấy vật liệu composit ZSM-5@rGO (với 50% khối lượng tinh thể ZSM-5 và 50% khối lượng tinh thể rGO) có khả năng hấp phụ xanh methylen tăng từ 68,32 mg/g lên 99,19 mg/g khi tăng độ pH môi trường từ 3 đến 10 (Hình 4). Mặt khác với nồng độ thuốc nhuộm MB tăng từ 30 đến 110 mg/L thì khả năng hấp phụ xanh methylen của vật liệu composit ZSM-5@rGO tăng từ 59,01 mg/g

lên 189,39 mg/g. Như vậy có thể thấy vật liệu composit ZSM-5@rGO có khả năng hấp phụ trong một phạm vi rộng của nồng độ thuốc nhuộm và pH môi trường. Điều đó thuận lợi cho quá trình ứng dụng vào thực tế.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu ZSM-5@rGO với sự phân bố đồng đều của các tinh thể ZSM-5 trên các tấm rGO, các tinh thể ZSM-5 len lỏi giữa các tấm rGO dẫn tới sự phân tách các lớp. Quy trình theo giải pháp hữu ích đơn giản, dễ thực hiện. Bằng kỹ thuật kết tinh thủy nhiệt, quy trình cho phép các tinh thể ZSM-5 hình thành đồng đều và phân bố đều trên rGO.

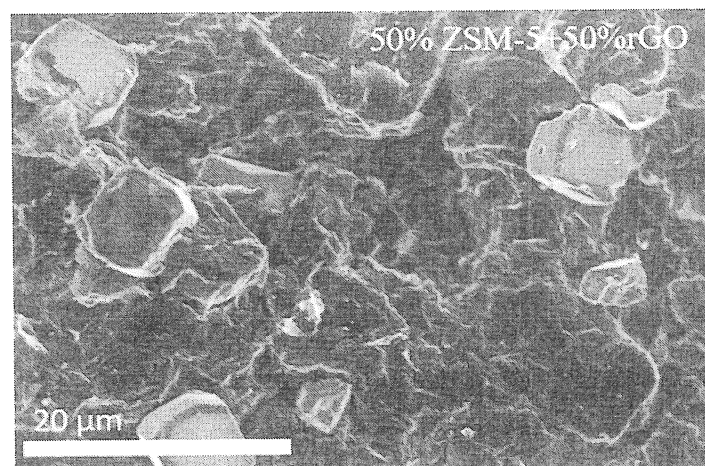
Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tận dụng các nguồn nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên, tiết kiệm chi phí sản xuất, giảm thiểu ô nhiễm môi trường đồng thời góp phần vào việc phát triển kinh tế vùng miền.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép dễ dàng điều chỉnh được tỉ lệ của thành phần ZSM-5 và rGO có trong sản phẩm vật liệu composit ZSM-5@rGO thu được bằng cách điều chỉnh tỷ lệ thành phần nguyên liệu ban đầu (rGO và khoáng perlit). Vật liệu thu được này được xác định có độ đồng đều về vi cấu trúc hình thái và tính chất hóa lý bề mặt để ứng dụng làm chất hấp phụ các hợp chất ô nhiễm trong môi trường nước với quy trình thực hiện đơn giản.

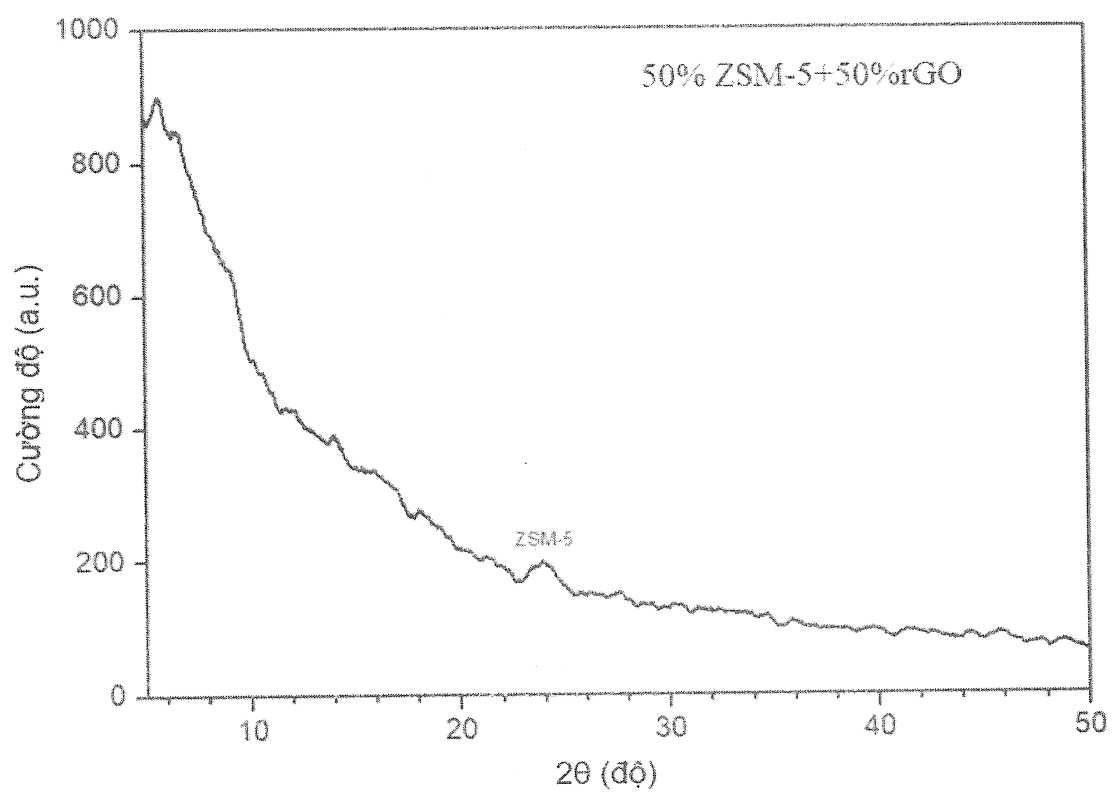
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu composit ZSM-5@rGO, trong đó quy trình này bao gồm các bước:
 - a) chuẩn bị vật liệu bằng cách chuẩn bị lượng đá perlit thô đã được nghiền nhỏ đến kích thước trong khoảng 0,072 - 0,076 mm và bột graphit không lẫn tạp chất;
 - b) tinh chế perlit bằng cách bổ sung một lượng perlit thô vào nước cất, sau đó khuấy trộn liên tục bằng khuấy từ trong 24 giờ, sau đó tiếp tục để lắng trong 12 giờ rồi gạn lấy phần chất rắn ở lớp giữa, lọc chất rắn, sấy khô và nung ở nhiệt độ khoảng 895-905°C trong 3 giờ thu được perlit giãn nở;
 - c) tạo vật liệu graphen oxit (GO) bằng cách trộn 1g bột graphit với axit H₂SO₄ 98% và muối NaNO₃, hỗn hợp được khuấy khoảng 30 phút trong bể lạnh ở nhiệt độ nằm trong khoảng 0-5°C, sau đó KMnO₄ được thêm từ từ vào hỗn hợp đồng thời duy trì nhiệt độ trong khoảng 18-22°C, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong khoảng 30 phút rồi bổ sung khoảng 40 - 60 mL nước cất, tiếp theo bổ sung khoảng 10-10,1 mL H₂O₂ 30% bằng cách nhỏ từng giọt và khuấy đến khi dung dịch chuyển từ màu đen sang màu nâu nhạt, hỗn hợp được lọc và rửa bằng HCl 0,1M và nước cất đến khi pH=7 thu được GO dạng dịch, sau đó GO dạng dịch được sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng 78-82°C trong 24 giờ thu được bột GO;
 - d) thu rGO bằng cách gia nhiệt hỗn hợp GO và nước đến nhiệt độ trong khoảng 78-82°C rồi bổ sung 6,5 mL tác nhân khử NaBH₄ 1M để tạo huyền phù, lọc sau 1 giờ, rửa và sấy khô qua đêm ở nhiệt độ trong khoảng 75-80°C thu dạng tấm rGO, sau đó tấm rGO được nghiền bằng cối mã não thu bột rGO;
 - e) thu ZSM-5-rGO bằng cách phân tán lượng perlit giãn nở thu được ở bước b) và NaOH vào nước cất để tạo huyền phù, sau 30 phút tetrapropylammonium hydroxit và rGO được thêm vào và hỗn hợp tiếp tục khuấy trong vòng 60 phút, sau đó hỗn hợp được điều chỉnh về khoảng pH 10,0-10,4 bằng H₂SO₄ 2M thu được ZSM-5-rGO dạng sệt; và
 - f) thu vật liệu composit ZSM-5@rGO bằng cách gia hóa ZSM-5-rGO dạng sệt thu được ở bước e) trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon đặt trong autoclave ở nhiệt độ nằm trong khoảng 178-182°C trong 24 giờ, thu chất rắn, lọc và sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng 108-112°C trong 12h thu được vật liệu composit ZSM-5@rGO.

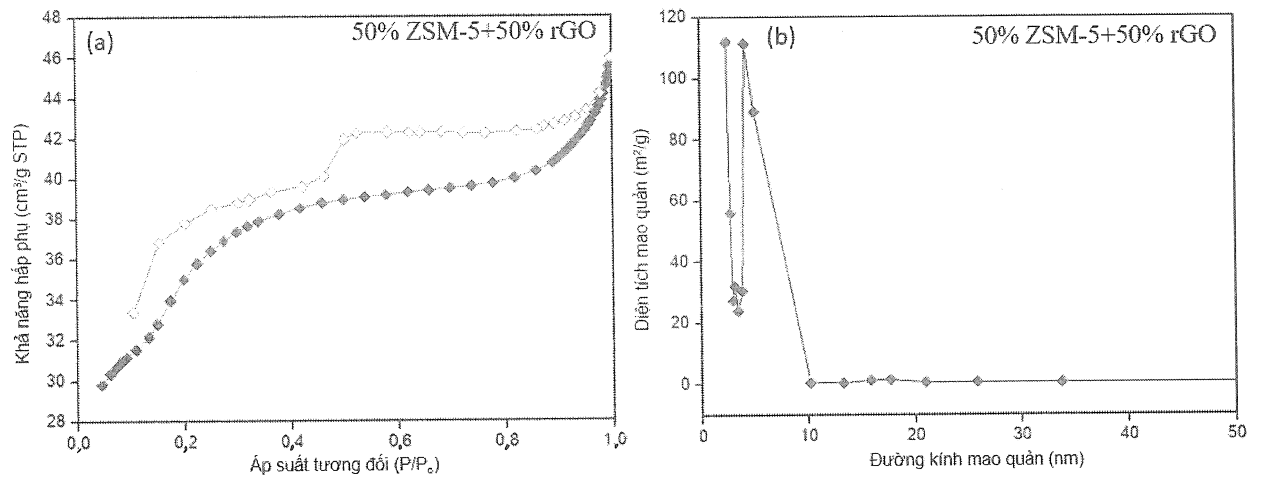
HÌNH 1



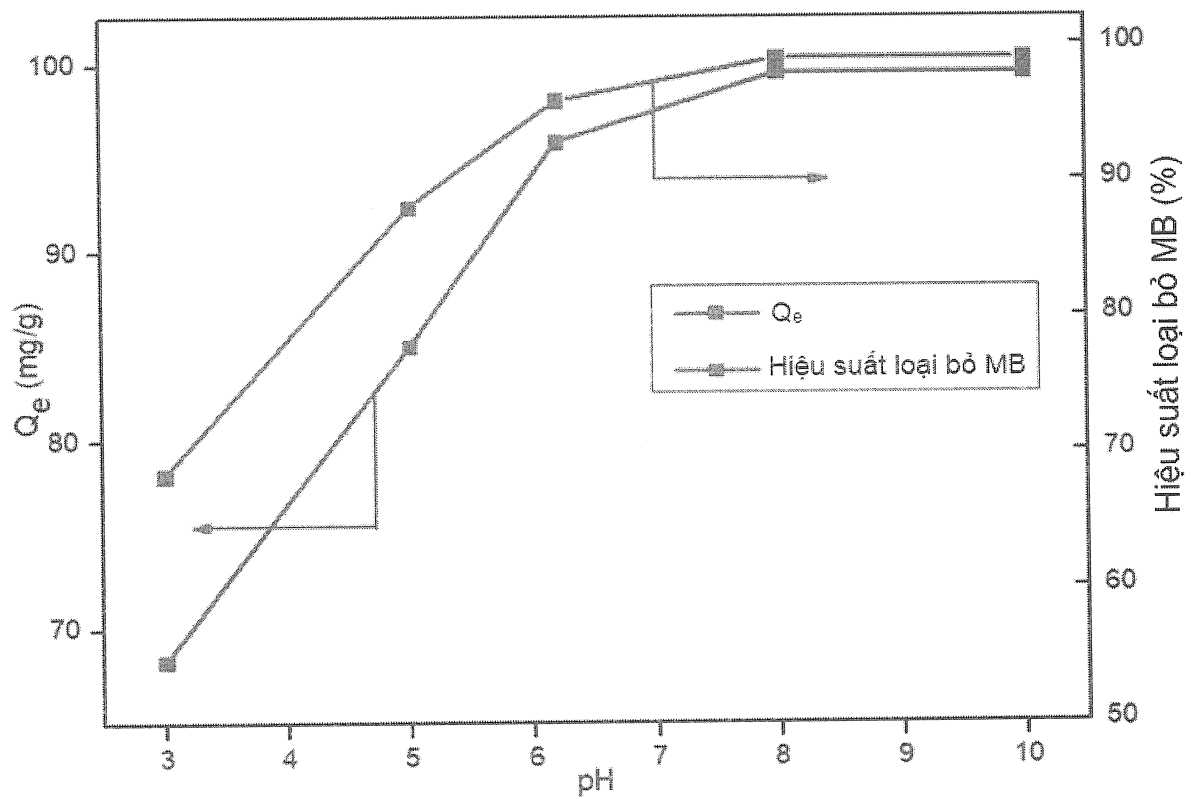
HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5

