



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

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

(11)



2-0004163

(51) **C02F 1/00; B01J 35/39**
2024.01

(13) **Y**

(21) 2-2025-00086

(22) 03/11/2022

(67) 1-2022-07182

(45) 25/07/2025 448

(43) 27/03/2023 420A

(73) 1. SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH (VN)

số 244, đường Điện Biên Phủ, phường Võ Thị Sáu, quận 3, thành phố Hồ Chí Minh

2. TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA (VN)

số 268, phố Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Nguyễn Hữu Hiếu (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU KẼM OXIT-TITAN DIOXIT/GRAPHEN
AEROGEL

(21) 2-2025-00086

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo vật liệu quang phân hủy, cụ thể là quy trình tổng hợp vật liệu ZnO–TiO₂/GA định hướng ứng dụng trong xử lý chất màu hữu cơ phục vụ trong lĩnh vực môi trường, v.v., quy trình này bao gồm các bước: chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào, tổng hợp kẽm oxit (ZnO) bằng phương pháp thủy nhiệt, tổng hợp vật liệu ZnO–TiO₂/GA bằng phương pháp đồng kết tủa, trong quá trình tổng hợp vật liệu ZnO–TiO₂/GA, PVA và axit malic được thêm vào để làm tác nhân liên kết ngang cho quá trình tạo khối hydrogel.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp vật liệu. Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo vật liệu quang phân hủy kẽm oxit–titan dioxit/graphen aerogel định hướng ứng dụng trong lĩnh vực môi trường.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Nước là nguồn tài nguyên thiên nhiên quan trọng và có giá trị nhất. Dân số phát triển dẫn đến nhu cầu sử dụng nước tăng. Nước thải sản xuất từ nhiều ngành công nghiệp chứa lượng lớn thuốc nhuộm hòa tan trong nước và gây ô nhiễm môi trường do độc tính cao. Theo thống kê, 20% thuốc nhuộm được thải ra trong quá trình sản xuất gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và môi trường. Theo ước tính, trong tổng số 183 khu công nghiệp trên cả nước thì có đến 60% khu công nghiệp chưa có hệ thống xử lý nước tập trung. Trong đó, nước thải từ cơ sở dệt may, làng nghề thủ công, v.v. có chứa thuốc nhuộm hữu cơ. Nước thải dệt nhuộm chứa chất màu hữu cơ có độ kiềm cao và nhiều hóa chất độc hại. Chất màu hữu cơ có tính ổn định hóa học cao (dưới ánh sáng, nhiệt và tác nhân oxy hóa) và khó phân hủy sinh học nên chất màu hữu cơ tồn tại lâu trong nước. Ở nồng độ nhất định, chất màu hữu cơ gây độc đối với sinh vật cũng như con người, gây nên các bệnh về đường hô hấp, tiêu hóa và các bệnh về mắt. Do đó, xử lý chất màu hữu cơ trong nước là vấn đề cấp thiết.

Titan dioxit (TiO_2) là vật liệu được sử dụng phổ biến trong quang phân hủy chất màu hữu cơ. Tuy nhiên, thời gian tái tổ hợp điện tử của TiO_2 diễn ra nhanh và chỉ sử dụng được năng lượng ánh sáng tử ngoại (UV) nên làm hạn chế ứng dụng quang phân hủy của vật liệu. Graphen aerogel (GA) được chọn làm vật liệu kết hợp với TiO_2 thành vật liệu titan dioxit/graphen aerogel (TiO_2/GA), qua đó tăng thời gian tồn tại của cặp điện tử, đồng thời tăng hiệu suất quang phân hủy chất màu hữu cơ. Song song đó, kẽm oxit (ZnO) được pha tạp trong cấu trúc của TiO_2/GA thành vật liệu kẽm oxit–titan dioxit/graphen aerogel ($\text{ZnO-TiO}_2/\text{GA}$) nhằm mở rộng vùng ánh sáng hấp thụ của vật liệu.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình chế tạo vật liệu nano ZnO–TiO₂/GA, trong đó vật liệu này được định hướng làm vật liệu quang phân hủy chất màu phục vụ trong lĩnh vực môi trường.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình chế tạo vật liệu nano ZnO–TiO₂/GA đơn giản, có thời gian phản ứng ngắn và không sử dụng các hóa chất độc hại, đắt tiền.

Để đạt được các mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu kẽm oxit–titan dioxit trên cơ sở graphene aerogel (ZnO–TiO₂/GA), quy trình này bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm:

graphen oxit (GO), kẽm axetat dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), natri hydroxit (NaOH), titan isopropoxit ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), axit axetic (CH_3COOH), rượu polyvinyl (polyvinyl alcohol (PVA) - $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$) và axit malic ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$);

(ii) tổng hợp kẽm oxit (ZnO) bằng phương pháp thủy nhiệt:

hòa tan kẽm axetat dihydrat trong dung môi etanol/NaOH sử dụng khuấy từ và gia nhiệt ở 50°C thu được hỗn hợp A,

thủy nhiệt hỗn hợp A ở 180°C trong 4 giờ,

ly tâm hỗn hợp A sau khi thủy nhiệt thu được chất rắn B và sấy chất rắn B để thu được ZnO;

(iii) tổng hợp vật liệu ZnO–TiO₂/GA bằng phương pháp đồng kết tủa:

tổng hợp GO bằng cách oxy hóa graphit (Gi) với dung dịch gồm axit đậm đặc H₂SO₄, H₃PO₄ và KMnO₄, sau đó tiến hành tách lớp graphit oxit (GiO) thu được bằng siêu âm trong thời gian 24 giờ để thu được GO,

phân tán GO trong nước bằng sóng siêu âm trong 60 phút thu được huyền phù GO, thêm dung dịch titan isopropoxit/etanol/axit axetic vào huyền phù GO và khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất C, sau đó thêm ZnO thu được ở bước (ii) vào hỗn hợp C và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút thu được huyền phù đồng nhất D, cho lần lượt PVA và axit malic vào nước và khuấy kết hợp gia nhiệt ở 60°C thu được dung dịch E,

sau đó cho từ từ huyền phù D vào dung dịch E và khuấy ở 60°C trong 30 phút thu được hỗn hợp F,

thủy nhiệt hỗn hợp F ở 180°C trong 120 phút,

rửa chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt hỗn hợp F với nước cất và sấy thăng hoa để thu được vật liệu ZnO–TiO₂/GA.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình thể hiện giản đồ XRD của ZnO và ZnO–TiO₂/GA được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

Hình 2 là hình thể hiện phổ FTIR của ZnO và ZnO–TiO₂/GA được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

Hình 3 là hình thể hiện năng lượng vùng cấm của ZnO và ZnO–TiO₂/GA được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

Hình 4 là hình thể hiện ảnh FE–SEM của ZnO và ZnO–TiO₂/GA được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

Hình 5 là hình thể hiện hiệu quả quang phân hủy của ZnO và ZnO–TiO₂/GA được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết thông qua các phương án thực hiện ưu tiên, cần hiểu rằng các phương án này chỉ được mô tả với mục đích làm ví dụ minh họa cho việc hiểu rõ hơn về bản chất kỹ thuật và các ưu điểm của giải pháp hữu ích mà không giới hạn phạm vi của giải pháp theo các phương án được mô tả này.

Theo một phương án thực hiện ưu tiên, quy trình chế tạo vật liệu ZnO–TiO₂/GA được thực hiện thông qua các bước dưới đây:

(i) chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm:

graphen oxit (GO), kẽm axetat dihydrat (Zn(CH₂COO)₂.H₂O), etanol (C₂H₅OH), natri hydroxit (NaOH), titan isopropoxit (Ti(OCH(CH₃)₂)₄), axit axetic (CH₃COOH), rượu polyvinyl (polyvinyl alcohol (PVA) - (C₂H₄O)_x) và axit malic (C₄H₆O₅);

(ii) tổng hợp ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt:

đầu tiên, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong dung môi etanol/NaOH sử dụng khuấy từ và gia nhiệt ở 50°C để thu được hỗn hợp A,

thủy nhiệt hỗn hợp A ở 180°C trong 4 giờ, sau đó hỗn hợp A được để nguội và ly tâm thu được chất rắn B,

sấy đôi lưu chất rắn B ở 70°C trong 12 giờ và thu được các hạt nano ZnO;

(iii) tổng hợp vật liệu ZnO–TiO₂/GA bằng phương pháp đồng kết tủa:

tổng hợp GO bằng cách oxy hóa graphit (Gi) với dung dịch gồm axit đậm đặc H₂SO₄, H₃PO₄ và KMnO₄, sau đó tiến hành tách lớp graphit oxit (GiO) thu được bằng siêu âm trong thời gian 24 giờ để thu được GO,

phân tán GO trong nước bằng sóng siêu âm trong 60 phút thu được huyền phù GO, tiếp theo dung dịch titan isopropoxit/etanol/axit axetic được thêm vào huyền phù GO và khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất C, sau đó thêm ZnO thu được ở bước (ii) vào hỗn hợp C và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút để thu được huyền phù đồng nhất D, tạo dung dịch E bằng cách cho lần lượt PVA và axit malic vào nước, để làm tác nhân liên kết ngang cho quá trình tạo khối hydrogel, khuấy và gia nhiệt ở 60°C thu được dung dịch E, sau đó cho từ từ huyền phù D vào dung dịch E và tiếp tục khuấy ở 60°C trong 30 phút thu được hỗn hợp F.

thủy nhiệt hỗn hợp F ở 180°C trong 120 phút,

vật liệu thu được sau khi thủy nhiệt hỗn hợp F được rửa với nước cất và sấy thăng hoa để thu được vật liệu ZnO–TiO₂/GA.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết thông qua các ví dụ thực hiện, cần hiểu rằng ví dụ này chỉ được mô tả với mục đích minh họa cho việc hiểu rõ hơn về bản chất kỹ thuật và các ưu điểm của giải pháp hữu ích mà không giới hạn phạm vi của giải pháp theo các ví dụ được mô tả này.

Theo một ví dụ thực hiện, quy trình tổng hợp vật liệu kẽm oxit–titan dioxit trên cơ sở graphen aerogel (ZnO–TiO₂/GA) bao gồm các bước:

Bước 1: tổng hợp ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt. Đầu tiên, 2,19 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 100 mL dung môi etanol và khuấy mạnh ở

50°C. Sau đó, thêm 4 mL dung dịch NaOH 0,4 M vào và khuấy ở nhiệt độ không đổi 50°C trong 2 giờ thu được hỗn hợp A. Tiếp theo, hỗn hợp A được tiến hành thủy nhiệt ở 180°C trong 6 giờ. Sau phản ứng, bình thủy nhiệt được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, kết tủa B được tách bằng ly tâm, sấy khô ở 70 °C trong 12 giờ và thu các hạt nano ZnO màu trắng.

Bước 2: 1 mL titan isopropoxit được cho vào hỗn hợp etanol và axit axetic với tỷ lệ về thể tích là 18:2 và khuấy ở nhiệt độ phòng. Sau đó, hỗn hợp dung dịch được thêm từ từ vào 100 mL huyền phù GO (5 g/L) thu được hỗn hợp C. Tiếp theo, thêm 300 mg ZnO thu được ở bước 1 vào hỗn hợp C và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút để thu được huyền phù đồng nhất D.

Bước 3: Hòa tan lần lượt 0,5 g PVA và 0,1 g axit malic vào 15 mL nước ở nhiệt độ 60°C thu được dung dịch E. Sau đó cho từ từ huyền phù D vào dung dịch E và tiếp tục khuấy ở 60°C trong 30 phút thu được hỗn hợp F.

Bước 4: Hỗn hợp F được cho vào thiết bị thủy nhiệt, thực hiện quá trình gia nhiệt ở 180°C trong 120 phút. Sau cùng vật liệu thu được sau khi thủy nhiệt được rửa với nước cất và sấy thăng hoa để thu được vật liệu ZnO–TiO₂/GA.

Vật liệu ZnO–TiO₂/GA thu được từ quy trình theo ví dụ thực hiện nêu trên được phân tích và các kết quả phân tích được thể hiện dưới đây, tham chiếu đến các hình vẽ Hình 1-Hình 5.

Hình 1 thể hiện giản đồ XRD của vật liệu ZnO và ZnO–TiO₂/GA. Đối với các hạt nano ZnO, kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ mặt phẳng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) của ZnO (JCPDS số 36–1451). Giản đồ XRD của vật liệu ZnO–TiO₂/GA cho thấy các mặt tinh thể đặc trưng anatase TiO₂ và không làm thay đổi các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO. Đỉnh nhiễu xạ của rGO ở 24,5 ° biến mất do chồng đỉnh với mặt tinh thể (101) đặc trưng của TiO₂ ở 25,2 °.

Hình 2 thể hiện phổ FTIR của ZnO và ZnO–TiO₂/GA. Phổ FTIR của ZnO có dao động đặc trưng ở 3200 và khoảng 500 cm⁻¹ cho thấy liên kết của OH và kim loại–O. Phổ FTIR của ZnO–TiO₂/GA cho thấy các nhóm chức ở 3466, 1736, 1640, 1244 và 1047 cm⁻¹, tương ứng với dao động kéo dài của các nhóm hydroxyl (–OH), cacboxyl (C=O). Đồng thời, dao động kéo dài của cacbon sp² với C=C kéo dài từ miền graphit

không bị oxy hóa (1640 cm^{-1}), C–OH của nhóm rượu (1244 cm^{-1}) và dao động kéo dài của C–O–C (1047 cm^{-1}) cũng được quan sát. Ngoài ra, dải dưới 600 cm^{-1} tương ứng với kéo dài của dao động kim loại–O, chứng tỏ tồn tại của ZnO và TiO_2 trong vật liệu ZnO– TiO_2 /GA.

Hình 3 thể hiện năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO và ZnO– TiO_2 /GA. Năng lượng vùng cấm của ZnO và ZnO– TiO_2 /GA lần lượt là 3,00 và 2,77 eV. Năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO– TiO_2 /GA bị ảnh hưởng bởi tương tác hóa học và năng lượng liên kết giữa graphene và chất bán dẫn (ZnO, TiO_2). Hơn nữa, hình thành hệ thống điện tử giữa các tấm graphene và hỗn hợp oxit kim loại của ZnO và TiO_2 tạo ra tác động hiệp đồng làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu tiền chất.

Hình 4 thể hiện ảnh FE–SEM của ZnO và ZnO– TiO_2 /GA. Các hạt nano ZnO có kích thước đồng đều với đường kính từ 30 – 40 nm. Qua ảnh FE–SEM của ZnO– TiO_2 /GA có cấu trúc tấm sắp xếp ngẫu nhiên tạo thành các lỗ xốp trong vật liệu.

Hình 5 thể hiện hiệu quả quang phân hủy của vật liệu ZnO và ZnO– TiO_2 /GA. Kết quả cho thấy hiệu quả quang phân hủy MB khi sử dụng ZnO không đáng kể, nguyên nhân là do khả năng hấp phụ MB của ZnO kém, hạn chế tiếp xúc giữa chất màu và vật liệu. Tuy nhiên, sau khi kết hợp hai chất bán dẫn TiO_2 và ZnO lên vật liệu GA, hiệu quả quang phân hủy MB tăng lên đáng kể. Qua đó, vật liệu ZnO– TiO_2 /GA cho thấy tác dụng hiệp đồng giữa vật liệu graphene và chất bán dẫn.

Hiệu quả có thể đạt được bởi giải pháp hữu ích

Như trình bày trên đây, quy trình chế tạo vật liệu ZnO– TiO_2 /GA theo giải pháp hữu ích có thể định hướng ứng dụng làm vật liệu quang phân hủy chất màu phục vụ trong lĩnh vực môi trường, dựa vào kết quả phân tích thử nghiệm cho thấy, vật liệu ZnO– TiO_2 /GA tạo thành theo giải pháp hữu ích có sự hình thành tinh thể ZnO, TiO_2 trên bề mặt chất nền GA, bên cạnh đó, năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO– TiO_2 /GA thấp (2,77 eV).

Hơn nữa, vật liệu ZnO– TiO_2 /GA được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, tức là các hạt nano ZnO được tổng hợp trước và TiO_2 được hình thành trực tiếp trong môi trường GA và gắn trên bề mặt GA ở nhiệt độ khoảng 180°C trong khoảng thời gian 120 phút.

Theo đó, giải pháp hữu ích đã tạo ra được quy trình chế tạo vật liệu ZnO–TiO₂/GA đơn giản, có thời gian phản ứng ngắn và không sử dụng các hóa chất độc hại, đắt tiền.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu kẽm oxit–titan dioxit trên cơ sở graphen aerogel ($\text{ZnO-TiO}_2/\text{GA}$), vật liệu này được định hướng ứng dụng trong quang phân hủy chất màu phục vụ trong lĩnh vực môi trường, quy trình này bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm:

graphen oxit (GO), kẽm axetat dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), natri hydroxit (NaOH), titan isopropoxit ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), axit axetic (CH_3COOH), rượu polyvinyl (polyvinyl alcohol (PVA) - $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$) và axit malic ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$);

(ii) tổng hợp kẽm oxit (ZnO) bằng phương pháp thủy nhiệt:

hòa tan kẽm axetat dihydrat trong dung môi etanol/ NaOH sử dụng khuấy từ và gia nhiệt ở 50°C thu được hỗn hợp A,

thủy nhiệt hỗn hợp A ở 180°C trong 4 giờ,

ly tâm hỗn hợp A sau khi thủy nhiệt thu được chất rắn B và sấy chất rắn B để thu được ZnO ;

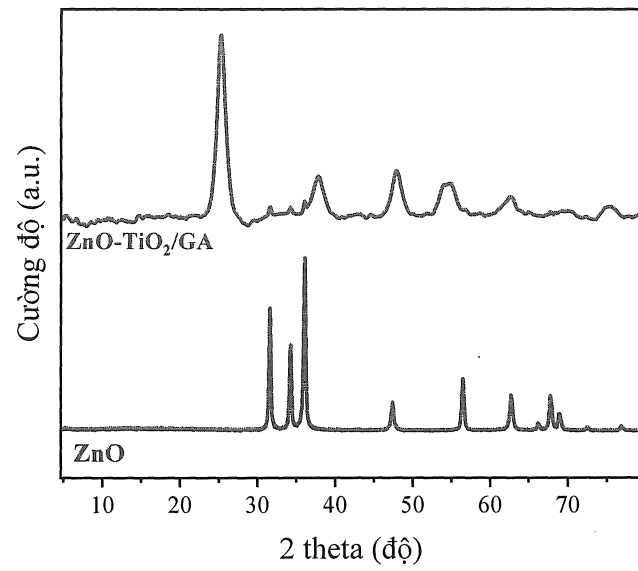
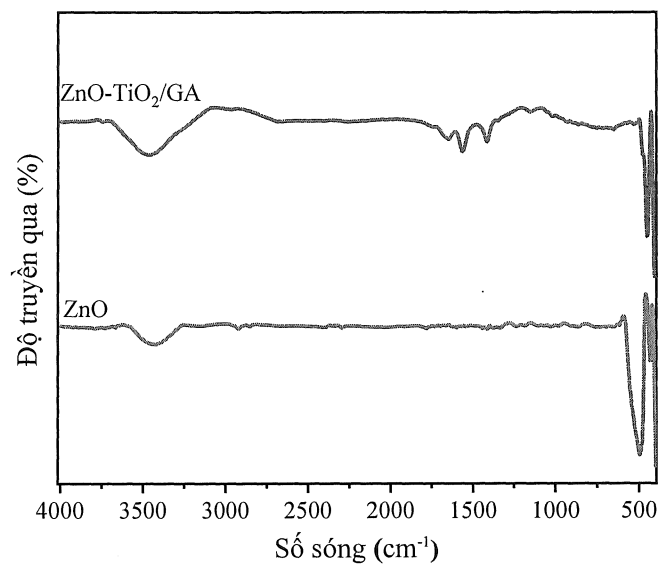
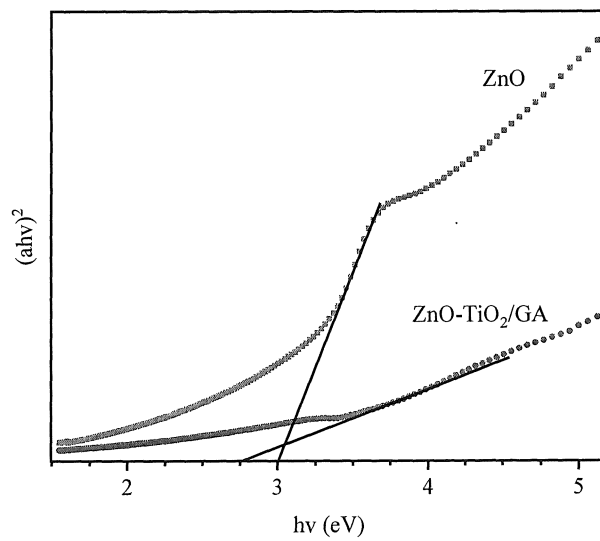
(iii) tổng hợp vật liệu $\text{ZnO-TiO}_2/\text{GA}$ bằng phương pháp đồng kết tủa:

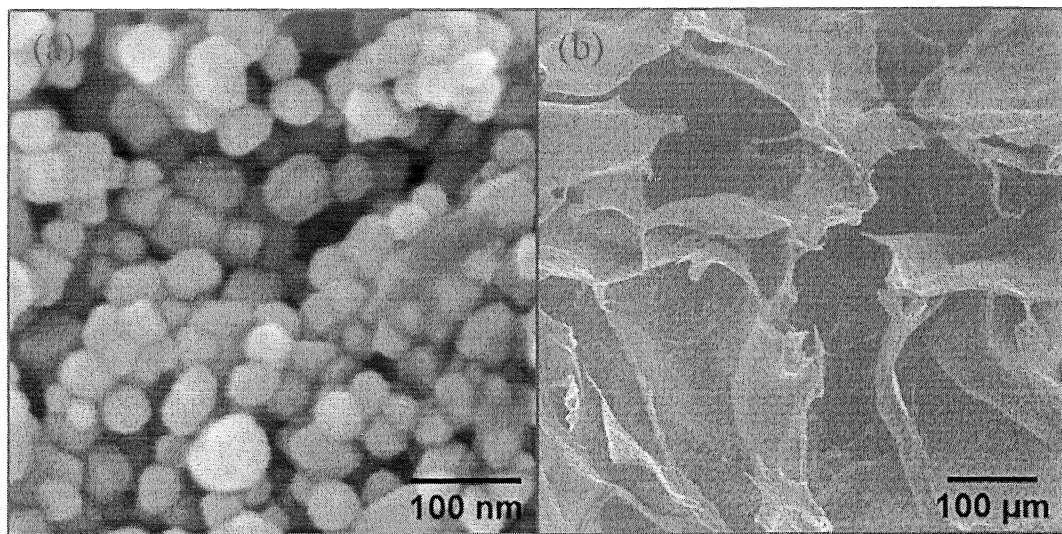
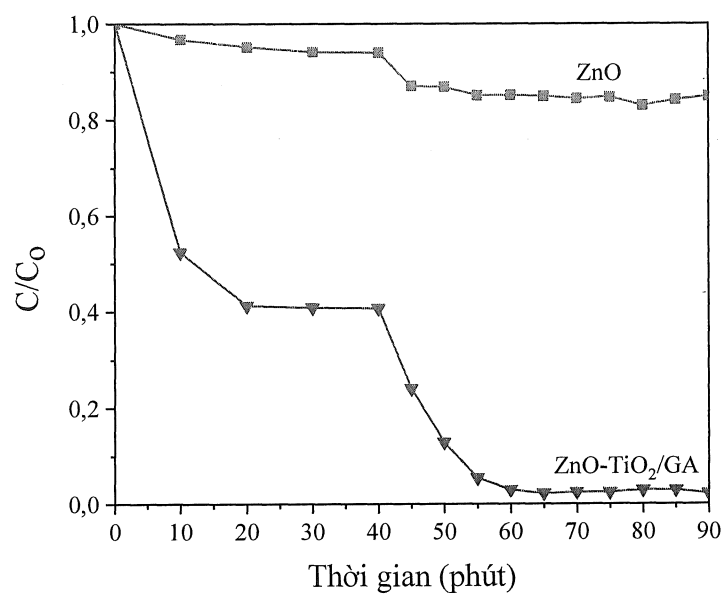
tổng hợp GO bằng cách oxy hóa graphit (Gi) với dung dịch gồm axit đậm đặc H_2SO_4 , H_3PO_4 và KMnO_4 , sau đó tiến hành tách lớp graphit oxit (GiO) thu được bằng siêu âm trong thời gian 24 giờ để thu được GO,

phân tán GO trong nước bằng sóng siêu âm trong 60 phút thu được huyền phù GO, thêm dung dịch titan isopropoxit/etanol/axit axetic vào huyền phù GO và khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất C, sau đó thêm ZnO thu được ở bước (ii) vào hỗn hợp C và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút thu được huyền phù đồng nhất D, cho lần lượt PVA và axit malic vào nước và khuấy kết hợp gia nhiệt ở 60°C thu được dung dịch E, sau đó cho từ từ huyền phù D vào dung dịch E và khuấy ở 60°C trong 30 phút thu được hỗn hợp F,

thủy nhiệt hỗn hợp F ở 180°C trong 120 phút,

rửa chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt hỗn hợp F với nước cất và sấy thăng hoa để thu được vật liệu $\text{ZnO-TiO}_2/\text{GA}$.

**Hình 1****Hình 2****Hình 3**

**Hình 4****Hình 5**