



(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)



2-0004232

(51)⁷ **B01J 13/02**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00519

(22) 19/11/2019

(45) 25/08/2025 449

(43) 30/01/2020 382A

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) Nguyễn Thị Lan (VN); Nguyễn Thị Thu Thảo (VN).

(54) **VẬT LIỆU NANO LAI GO/FE₃O₄-5%**

(21) 2-2019-00519

- (57) Vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5% với thành phần gồm hạt nano Fe₃O₄ siêu thuận từ có kích thước trung bình khoảng 11 nanômét chiếm 95% về khối lượng và tấm Graphen ôxit đơn lớp hoặc vài lớp có kích thước từ 200 nanômét đến 3 micrômét chiếm 5% về khối lượng. Vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% được tổng hợp theo hai công đoạn: công đoạn 1 là tổng hợp GO từ than đá tự nhiên dạng vẩy bằng phương pháp Hummer cải tiến; công đoạn hai vật liệu GO được tích hợp vào quy trình tổng hợp hạt nano Fe₃O₄ khi pH của dung dịch phản ứng đạt giá trị bằng 5. Vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5% thành phẩm có dạng bột mịn có tính chất siêu thuận từ với mô men từ cao và hấp thụ tốt kim loại nặng Asen (V) ở điều kiện thường.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích này đề cập đến lĩnh vực vật liệu mới, cụ thể là vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5%, với thành phần gồm hạt nano Fe₃O₄ siêu thuận từ có kích thước trung bình khoảng 11 nm chiếm 95% về khối lượng và tấm Graphen ôxit đơn lớp hoặc vài lớp có kích thước từ 200 nanômét đến 3 micrômét chiếm 5% về khối lượng. Vật liệu ở dạng bột sấy khô hoặc dạng phân tán trong dung dịch nước với diện tích bề mặt riêng đạt 183,11 m²/g và mômen từ đạt 66,8 emu/g nên vật liệu có khả năng hấp phụ tốt với các kim loại nặng (đặc biệt là Asen (V)) và chất màu giúp làm sạch nguồn nước đồng thời thu hồi lại được bằng từ trường bên ngoài.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Nhiều công trình đã công bố về việc ôxit sắt (magnetite, Fe₃O₄) có ái lực cao với sự bám dính của arsenit và asenat. Sự hấp phụ Asen trên màng sắt cấu trúc nano cho hiệu quả và công suất cao. Tuy nhiên, hệ thống này lưu thông nước chậm và quá trình tái chế phức tạp. Một lựa chọn tốt hơn là sử dụng các hạt nano từ phân tán đồng nhất trong nước, sau đó loại bỏ khỏi nước bằng từ trường ngoài. Nhưng do năng lượng bề mặt cao, hạt nano Fe₃O₄ thường bị kết tụ do từ trường nội tại của các hạt, do lực Van der Waals và lực hấp dẫn, dễ dàng bị oxy hóa, hòa tan trong axit có thể dẫn đến kết quả là mất từ tính và khả năng phân tán, hấp phụ giảm. Vì thế, năm 2015, trong CN104475012A hay CN105457590A, hạt nano Fe₃O₄ được bọc 1 lớp SiO₂ để giảm hiện tượng kết đám và oxy hóa nhưng khả năng hấp phụ Asen của hạt bị giảm do có lớp SiO₂ bao bọc bên ngoài. Tiếp sau đó, năm 2017, trong CN106830263A, aminosilane được sử dụng là một tác nhân liên kết để thực hiện sửa đổi bề mặt trên các hạt silic và ôxit sắt từ tính, do đó các hạt silic ôxit sắt từ tính được cung cấp với các nhóm amino. Các nhóm amin trên bề mặt hạt biến đổi với cacbon disulfide và natri hydroxit để tạo ra dithiocacbammat làm tăng tính hoạt hóa của hạt. Cùng năm đó, trong CN106861635A, CTAB đã được thêm vào hệ SiO₂@Fe₃O₄ để cải thiện khả năng hấp phụ đồng thời đa dạng hóa hấp phụ. Tuy nhiên, quy trình này phức tạp và yêu cầu hóa chất cũng như kỹ thuật cao, không phù hợp với quy mô lớn. Do vậy, việc tìm kiếm một chất kết hợp cùng Fe₃O₄ để có thể phát huy tốt các tính chất là một yêu cầu cấp thiết.

Vật liệu Graphen ôxit (Graphen oxide, GO) có nguồn gốc từ graphit ôxit thường chứa các nhóm chức như: hydroxyl (-OH) và epôxit (C-O-C) trên bề mặt, nhóm cacbonyl (-C=O) và cacboxyl (-COOH) ở các cạnh của tấm GO. Các nhóm chức chứa ôxy làm cho GO rất ưa nước, dễ dàng phân tán trong các dung môi phân cực và không phân cực, đồng thời đóng vai trò là vị trí tạo mầm cho các ion kim loại để hình thành vật liệu lai giữa GO và hạt nano [2]. Một số nghiên cứu trên thế giới đã ứng dụng GO và GO compozit để khử các ion kim loại khác nhau như: Cd(II), Pb(II), Cu(II), As(V), Cr(II), As(III) [3-6], các chất hữu cơ ô nhiễm như Xanh methylen [7], các hydrocacbon thơm đa vòng. Ngoài ra, GO còn có khả năng kháng khuẩn mạnh nên được sử dụng trong các ứng dụng về màng lọc kháng khuẩn và công nghệ diệt vi sinh vật. Tuy nhiên, do ưa nước nên rất khó để tách riêng vật liệu GO ra khỏi nước mà cần phải sử dụng các phương pháp tách truyền thống sau quá trình hấp phụ, quá trình này có thể làm tăng chi phí hoặc làm cho nước bị tái ô nhiễm [8].

Vấn đề tồn tại của hai vật liệu trên có thể được giải quyết bằng cách: sử dụng tính chất từ của vật liệu từ tính Fe₃O₄ để làm các chất hút bám GO, thu hồi GO bằng từ trường ngoài; cố định trên một khung hoặc bọc các hạt nano Fe₃O₄ trong lớp bảo vệ GO để ngăn chặn sự kết đám nhằm giữ vững đặc tính độc đáo của chúng. Khi xen các hạt nano Fe₃O₄ vào giữa các lớp của GO giúp làm giảm hiện tượng tự xếp lớp của GO đồng thời cách ly các hạt nano giúp hạn chế tương tác lưỡng cực, giảm hiện tượng kết đám của hạt nano Fe₃O₄ giúp cải thiện tính hấp phụ tổng thể do sự tương tác mạnh mẽ giữa hai thành phần. Chính vì vậy, gần đây, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng hạt nano từ tính Fe₃O₄ ghim trên các tấm GO nhằm tăng mật độ hạt và phân bố đồng đều hơn mang lại những ứng dụng phong phú cho vật liệu lai GO/Fe₃O₄ trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt trong việc loại bỏ kim loại nặng. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu này đối với các kim loại

Cr(VI), As(V) và Pb(III) đã đạt trên 99% trong dải 1 ppb [10], đạt khoảng 95% đối với Sb(III) [11] và dung lượng hấp phụ tương ứng với Sr(II) là 2,103 mg/g và Cs(I) là 142,07 mg/g [12]. Ngoài ra, vật liệu lai GO/Fe₃O₄ còn được kết hợp với nhiều thành phần khác như Ag trong CN103305185B, NR trong CN104877192A, beta-CD trong CN107064274A hay PANI trong CN107050453A để mở rộng phạm vi ứng dụng. Tuy nhiên, các công bố này đa phần đều có quy trình tổng hợp phức tạp và chưa quan tâm tới việc khai thác tính chất từ của vật liệu lai GO/Fe₃O₄. Giá trị mômen từ là 10,74 emu/g [13] là còn thấp, chưa đảm bảo việc thu hồi vật liệu sau khi được sử dụng làm chất hấp phụ. Vì vậy, việc thay đổi kích thước và hình dạng của hạt nano Fe₃O₄ hoặc thay đổi tỷ phần GO là giải pháp giúp tìm kiếm được kích thước, hình dạng và tỷ phần tối ưu nhất cho vật liệu lai GO/Fe₃O₄.

Giải pháp hữu ích này đưa ra vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5%, với thành phần gồm hạt nano Fe₃O₄ siêu thuận từ có kích thước trung bình khoảng 11 nm chiếm 95% về khối lượng và tấm Graphen ôxit đơn lớp hoặc vài lớp có kích thước từ vài trăm nanômét đến vài chục micrômét chiếm 5% về khối lượng. Vật liệu nano lai này có diện tích bề mặt riêng lớn ($S_{\text{BET}} = 183,11 \text{ m}^2/\text{g}$), mômen từ đạt 66,8 emu/g với hiệu suất hấp phụ Asen (V) đạt 99,91% trong thời gian 60 phút.

Tài liệu tham khảo

1. Yang, Y., J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, and H. Zhao, American Chemical Society, 25-15 (2009) 11808–11814.
2. Zubir N. A., Yacou C., Motuzas J., Zhang X. W. and da Costa J. C. D., Sci. Rep. 4 (2014) 4594.
3. Arshad, F., M. Selvaraj, J. Zain, F. Banat, and M. A. Haija, Sep. Purif. Technol., vol. 209, no. (2019) pp. 870–880.
4. Mukherjee, R., P. Bhunia, and S. De, Chem. Eng. J., vol. 292 (2016) pp. 284–297.
5. Qi, T., C. Huang, S. Yan, X. J. Li, and S. Y. Pan, Talanta, vol. 144 (2015) pp. 1116–1124.
6. Vu, H. C., A. D. Dwivedi, T. T. Le, S. H. Seo, E. J. Kim, and Y. S. Chang (2017), Chem. Eng. J., vol. 307 (2017) pp. 220–229.
7. Nupearachchi, C. N., K. Mahatantila, and M. Vithanage (2017), Groundw. Sustain. Dev., vol. 5, (2017) pp. 206–215.
8. S. Bai, X. Shen, X. Zhong, Y. Liu, G. Zhu, X. Xu, K. Chen, Carbon 50 (2012) 2337–2346.
9. Meidanchi, A. & Akhavan, O. Carbon 69 (2014) 230–8.
10. Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Chen, X., Leng, L., Wang, H., Li, H. and Zeng, G., Chemical Engineering Journal, 262 (2015) 597–606.
11. Gollavelli, G., C. Chang, and Y. Ling, American Chemical Society, 1 (2013) pp. 462–472.
12. Yang, X., T. Zhou, B. Ren, Z. Shi, and A. Hursthouse, Journal of Analytical Methods in Chemistry, vol. 2017 (2017) pp. 1-8.
13. Aytas, S., S. Yusan, S. Sert, and C. Gok, Composite Materials Research, vol. 7, no. 1 (2018) pp. 1–16.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích này là đưa ra vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5%, trong đó có cải thiện khả năng tự xếp lớp của vật liệu GO và tự kết đám của vật liệu Fe₃O₄. Khi kết hợp hai vật liệu với nhau, GO tạo thành 1 lớp vỏ bao bọc bên ngoài các hạt Fe₃O₄, giảm khả năng tự kết đám (xem hình 1) hoặc các hạt Fe₃O₄ được dính, xen giữa các lớp GO làm giảm hiện tượng tự xếp lớp (xem hình 2) tạo ra vật liệu lai có liên kết chặt chẽ với diện tích bề mặt riêng BET đạt 183,11 m²/g và diện tích hấp phụ BHJ đạt 209,83 m²/g và tăng khả năng hấp phụ lên 5-15% đồng thời giảm thời gian hấp phụ cân bằng còn 60 phút so với vật liệu GO và Fe₃O₄ riêng lẻ (xem hình 3).

Giải pháp đề xuất vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5% với thành phần như sau: hạt nano Fe₃O₄ siêu thuận từ hình cầu có kích thước trung bình khoảng 11nm chiếm 95% về khối lượng và tấm graphen ôxit có kích thước từ 200 nanômét đến 3 micrômét chiếm 5% về khối lượng.

Vật liệu theo giải pháp hữu ích này khác biệt ở chỗ: Các hạt Fe₃O₄ đảm bảo tính chất siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng với mômen từ đạt giá trị cao 66-67 emu/g. Tấm GO với cấu trúc đơn lớp hoặc vài lớp chiếm tỷ lệ lớn. Năng lượng hoạt hóa của vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% đạt giá trị cao $E_A=13,35$ kJ/mol với dung lượng hấp phụ Asen (V) cực đại là lớn cỡ 14,97 mg/g trong thời gian nhanh 60 phút.

Các dấu hiệu và các ưu điểm nêu trên và khác nữa của vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5% theo giải pháp hữu ích này sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây có dựa vào các hình vẽ kèm theo qua ví dụ thực hiện, phần mô tả dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa mà không làm giới hạn phạm vi ứng dụng của giải pháp hữu ích.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh FESEM thể hiện cấu trúc của vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5% dạng sấy khô và dạng phân tán trong nước

Hình 2 là ảnh TEM thể hiện cấu trúc của vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5% phân tán trong nước.

Hình 3 là đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ Asen (V) phụ thuộc vào thời gian của vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5%

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Vật liệu này được chế tạo theo phương pháp bao gồm hai công đoạn:

1. Tổng hợp GO từ graphite dạng vảy tự nhiên với 99% carbon theo phương pháp Hummer cải tiến:

Bước 1: Bóc tách Graphit dạng vảy tự nhiên với 99% cacbon bằng KMnO₄ và HNO₃ 60% với sự hỗ trợ của lò vi sóng công suất 800W trong 1 phút thu được EG (graphit đã tách lớp).

Bước 2. Cho axit H₂SO₄ 98% vào cốc thủy tinh chịu nhiệt ở nhiệt độ 5°C khuấy trong 10 phút.

Bước 3. Cho lần lượt EG, KMnO₄, NaNO₃ vào cốc thủy tinh đựng axit H₂SO₄ đang khuấy ở 5°C và khuấy liên tục trong 1 giờ, dung dịch chuyển sang màu xanh lá cây đậm.

Bước 4. Nâng từ từ nhiệt độ từ 5°C lên 45°C khuấy trong 2 giờ, dung dịch từ màu xanh đậm chuyển sang màu xanh đậm hơi nâu, sền sệt.

Bước 5. Cho từ từ H₂O khử ion vào dung dịch đến khi hết khói trắng bay ra.

Bước 6. Nâng nhiệt độ lên 95°C, khuấy trong thời gian từ 45 phút, dung dịch chuyển sang màu nâu đen.

Bước 7. Nhỏ từ từ dung dịch H₂O₂-30% vào dung dịch trong bước 6, xảy ra hiện tượng sủi bọt mạnh và dung dịch chuyển sang màu vàng nâu, không còn mảng đen.

Bước 8. Để nguội dung dịch, cho từ từ dung dịch HCl/H₂O với tỷ lệ 1/9 vào dung dịch vàng nâu ở bước 7 sau đó để lắng tự nhiên qua đêm. Sau đó được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất. Ta thu được Graphen ôxit (GO).

2: Tổng hợp vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% bằng phương pháp đồng kết tủa. Ở đây GO tổng hợp từ 1 được tích hợp vào quy trình đồng kết tủa khi pH của dung dịch phản ứng đạt giá trị pH=5. Sản phẩm cuối cùng thu được là vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5%.

Bước 1: Cho từ từ dung dịch Fe³⁺, Fe²⁺ (2M:1M) vào cốc bọt màng PVC và khuấy từ từ 15 phút ở tốc độ khuấy 200 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C để có hỗn hợp đồng nhất.

Bước 2: Nhỏ NaOH với tốc độ 0,05ml/s vào cốc phản ứng và đồng thời nâng tốc độ khuấy lên 300 vòng/phút.

Bước 3: Dung dịch chuyển sang màu đỏ nâu. Sau khi dung dịch đạt độ pH = 5, nhỏ từ từ GO đã được định lượng vào cốc phản ứng.

Bước 4: Sau 30 – 60 phút dung dịch chuyển sang màu đen, và đạt đến pH = 7 thì ngừng nhỏ NaOH.

Bước 5: Tiếp tục khuấy thêm 45 – 60 phút rồi ngừng hẳn. Thu được dung dịch màu đen.

Bước 6: Rửa chất rắn lại nhiều lần bằng nước cất, đem sấy chất rắn ở nhiệt độ 70°C trong 24 giờ để thu được hạt GO/Fe₃O₄.

Hình 1 thể hiện cấu trúc vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% dạng sấy khô (a) và dạng phân tán trong nước (b). Ở dạng sấy khô, các tấm GO bao bọc bên ngoài các hạt nano Fe₃O₄ tạo ra các hạt rời rạc, tương đối đồng đều với các lỗ xốp lớn. Ở dạng phân tán trong nước, các hạt nano Fe₃O₄ được bao bọc trong dung dịch của GO như là một lớp màng nhầy bên ngoài. Lớp màng này cố định các nano hạt Fe₃O₄ ngăn cản sự kết đám của chúng.

Hình 2 thể hiện cấu trúc vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% dạng phân tán trong nước gồm hạt nano Fe₃O₄ kích thước trung bình 11 nm (chấm đen) và tấm graphen ôxit đơn lớp hoặc vài lớp với kích thước vài trăm nm (nền trắng). Các hạt nano Fe₃O₄ phân bố phía trên của tấm GO (chấm đen đậm), xen giữa các tấm GO (chấm có màu nhạt hơn) và phía dưới tấm GO (chấm đen nhạt màu nhất).

Hình 3 thể hiện tính chất hấp phụ kim loại nặng Asen (V) của vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5%. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% cao hơn và đạt bão hòa nhanh hơn so với vật liệu GO và Fe₃O₄ chế tạo cùng phương pháp.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ trở nên rõ ràng hơn qua ví dụ sau:

Ví dụ 1: Chế tạo vật liệu nano lai

Để chế tạo 243,73 g vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% cần:

Graphit dạng vảy: 28,67g

Dung dịch HNO₃ 60%: 43ml

Dung dịch H₂SO₄ 98%: 960 ml

KMnO₄ khan: 50,5g

NaNO₃ khan: 6g

Muối FeCl₂.4H₂O: 198,81g

Muối FeCl₃.6H₂O: 270,29g

Dung dịch H₂O₂ 30%: 5ml

Dung dịch HCl 36%: 50ml

Các bước được tiến hành như phần mô tả chi tiết

Ví dụ 2: Ứng dụng tính hấp phụ kim loại nặng của vật liệu nano lai:

Sử dụng 0,1g vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% có thể hấp phụ hoàn toàn Asen(V) trong 500 ml dung dịch có nồng độ 3 ppm ở nhiệt độ phòng trong thời gian 60 phút. Sau khi kết thúc quá trình hấp phụ, vật liệu GO/Fe₃O₄-5% được thu hồi hoàn toàn bằng nam châm đất hiếm kích thước 50x25x10mm.

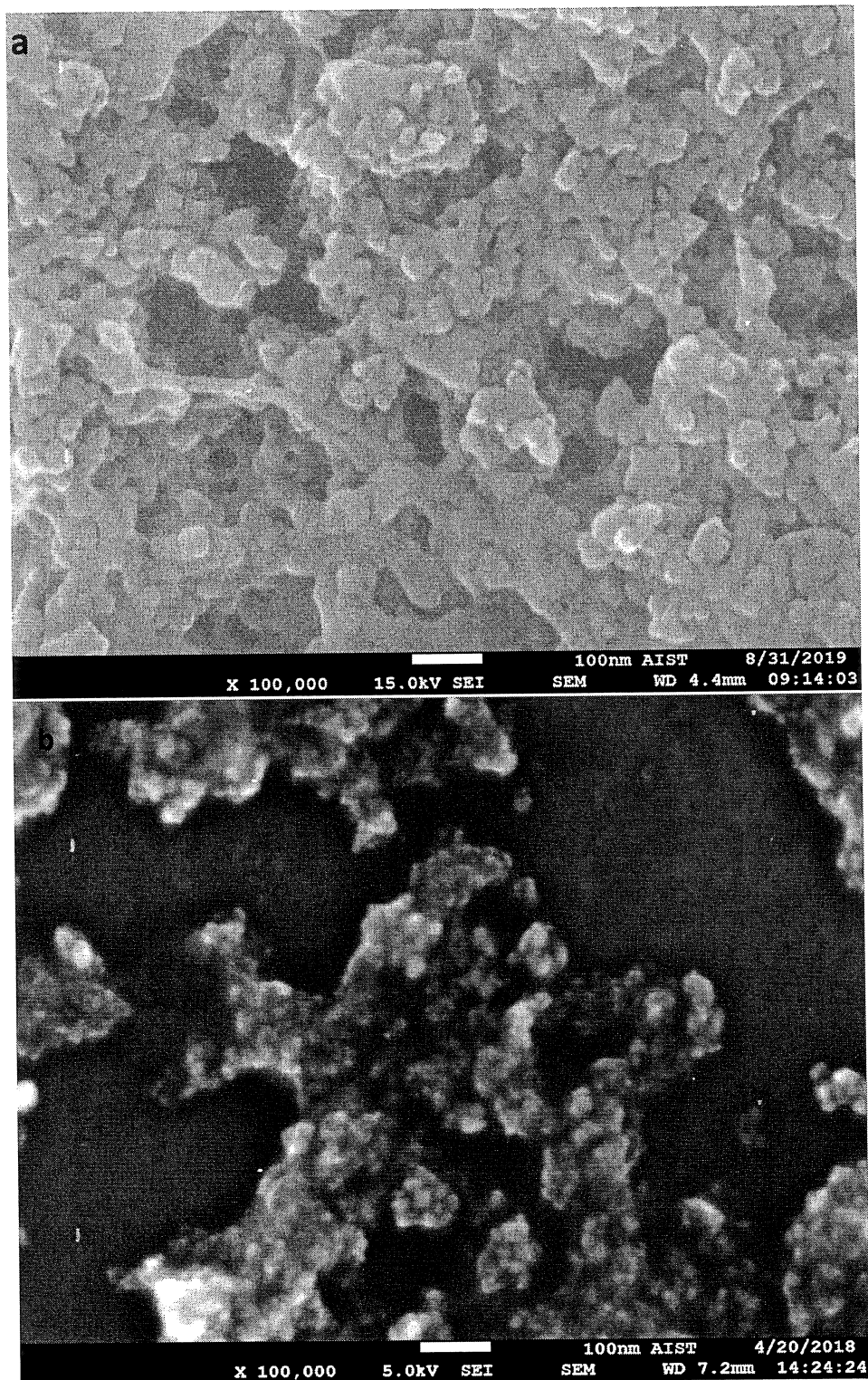
Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Hiệu suất hấp phụ Asen (V) đạt 99,91% cao hơn 5% so với hạt nano Fe₃O₄, cao hơn 15% so với GO tổng hợp cùng phương pháp và cao hơn so với công bố [11] cũng như CN104069809A cùng điều kiện so sánh. Thời gian hấp phụ cân bằng tại 60 phút, được rút ngắn bằng 1/3 so với hạt nano Fe₃O₄ tổng hợp cùng phương pháp. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 14,7 mg/g với năng lượng hoạt hóa E_A = 13,35 kJ/mol. Quá trình hấp phụ Asen(V) của vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% tuân theo mô hình động học bậc 2 và mô hình Langmuir đã chứng minh được vật liệu lai GO/Fe₃O₄-5% hấp phụ Asen (V) theo cơ chế vật lý.

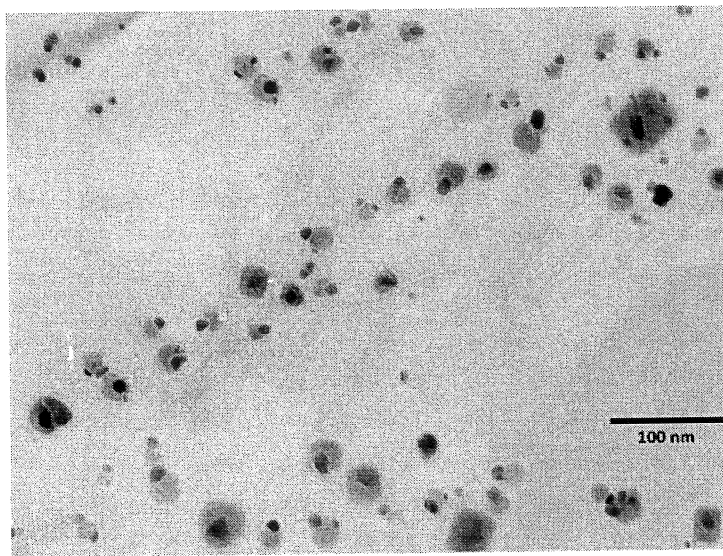
Yêu cầu bảo hộ

1. Vật liệu nano lai GO/Fe₃O₄-5%, với thành phần gồm hạt nano Fe₃O₄ siêu thuận từ có kích thước trung bình khoảng 11 nm chiếm 95% về khối lượng và tấm Graphen ôxit đơn lớp hoặc vài lớp có kích thước từ 200 nanômét đến 3 micrômét chiếm 5% về khối lượng.

Hình 1



Hình 2



Hình 3

