



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0053154

(51)^{2022.01} B01J 27/24; C01G 23/00; C01B 32/182 (13) B

(21) 1-2023-07603

(22) 30/10/2023

(45) 25/11/2025 452

(43) 25/01/2024 430A

(73) Trường Đại học Quy Nhơn (VN)

170 An Dương Vương, thành phố Quy Nhơn, tỉnh Bình Định

(72) Nguyễn Thị Diệu Cẩm (VN); Nguyễn Tiến Trung (VN); Đặng Nguyên Thoại (VN);
Mai Hùng Thanh Tùng (VN); Phạm Thanh Đồng (VN); Cao Văn Hoàng (VN);
Nguyễn Trí Quốc (VN); Nguyễn Minh Phương (VN); Nguyễn Vũ Ngọc Mai (VN);
Nguyễn Thị Lan (VN); Nguyễn Thị Liễu (VN); Trương Thanh Tâm (VN); Lê Thị
Cẩm Nhung (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU COMPOSIT ĐA PHA DỊ THỂ C-
TIO₂/G-C₃N₄/RGO-N,S ĐỂ XỬ LÝ CHẤT KHÁNG SINH Ô NHIỄM TRONG
MÔI TRƯỜNG NƯỚC VÀ VẬT LIỆU THU ĐƯỢC TỪ PHƯƠNG PHÁP NÀY

(21) 1-2023-07603

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu composit đa pha dị thể $C-TiO_2/g-C_3N_4/rGO-N,S$ để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước, bao gồm các bước: (i) tạo ra vật liệu titan dioxit biến tính cacbon ($C-TiO_2$) bằng phương pháp thủy nhiệt; (ii) tạo ra vật liệu bán dẫn hữu cơ $g-C_3N_4$ bằng phương pháp nhiệt pha rắn tiền chất ure trong môi trường khí nitơ; (iii) tạo ra vật liệu lai ghép dạng Z $C-TiO_2/g-C_3N_4$ bằng phương pháp nhiệt pha rắn; (iv) tạo ra vật liệu $rGO-N,S$; và (v) tạo ra vật liệu composit đa pha, dị thể $C-TiO_2/g-C_3N_4/rGO-N,S$ bằng phương pháp nhiệt pha rắn. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến vật liệu composit đa pha, dị thể $C-TiO_2/g-C_3N_4/rGO-N,S$ thu được từ phương pháp nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước một cách đơn giản, dễ thực hiện và sản phẩm của quy trình có hiệu quả xử lý các chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước cao. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến vật liệu composit đa pha dị thể thu được từ phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng graphit cacbon nitrua (g-C₃N₄) đơn lẻ để làm vật liệu xúc tác quang cho phản ứng phân hủy chất kháng sinh vẫn gặp nhiều khó khăn do sự tái tổ hợp nhanh của các electron với lỗ trống quang sinh và chỉ sử dụng được phản ứng giữa electron ở vùng dẫn của g-C₃N₄ kết hợp oxy hòa tan nước tạo ra sản phẩm trung gian $\cdot\text{O}_2^-$ và sau đó hình thành HO $\cdot$ - tác nhân oxi hóa phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm khó sinh hủy. Bên cạnh đó, titan dioxit (TiO₂) chỉ có thể hoạt động trong vùng ánh sáng tử ngoại nên hạn chế khả năng ứng dụng TiO₂ để xử lý các chất kháng sinh ô nhiễm trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Do vậy, thực tiễn xử lý ô nhiễm môi trường có nhu cầu về vật liệu mà khắc phục được những hạn chế nêu trên, cụ thể là để cải thiện hiệu quả (tăng khả năng phân tách electron và lỗ trống, hạn chế sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh) và hiệu suất sinh ra electron và lỗ trống của vật liệu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là chế tạo ra vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S có khả năng xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước một cách đơn giản, dễ thực hiện.

Để đạt được mục đích nêu trên, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất:

[1]. Phương pháp sản xuất vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước, bao gồm các bước:

(i) tạo ra vật liệu titan dioxit biến tính cacbon (C-TiO₂) bằng phương pháp thủy nhiệt, bao gồm:

cho titan tetraisopropoxit (Titanium Tetraisopropoxide-TTIP) hòa tan trong etylen glycol (Ethylene glycol - EG) ở nhiệt độ phòng với tỉ lệ thể tích TTIP/EG là 1/40,

thêm từng giọt dung dịch thu được ở trên vào nước khử ion theo tỷ lệ thể tích 1/1, khuấy mạnh trong 30-60 phút để tạo ra dung dịch huyền phù,

cho dung dịch huyền phù nêu trên vào bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 160-180°C trong 10-14 giờ, sau đó để nguội bình đến nhiệt độ phòng,

ly tâm và rửa sạch sản phẩm thu được bằng nước cất và etanol tuyệt đối để loại bỏ EG còn sót lại trên bề mặt, và

sấy khô sản phẩm kết tủa sau khi được làm sạch ở 60-80°C trong tủ sấy, thu được vật liệu C-TiO₂ kích thước nanomet;

(ii) tạo ra vật liệu bán dẫn hữu cơ g-C₃N₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn tiền chất ure trong môi trường khí nitơ, bao gồm:

cho ure nghiền mịn vào lò nung ngang và nung trong dòng khí nitơ ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút,

làm nguội lò nung một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, và

ng nghiền mịn sản phẩm sau nung thành bột, thu được vật liệu bán dẫn hữu cơ g-C₃N₄;

(iii) tạo ra vật liệu lai ghép dạng Z C-TiO₂/g-C₃N₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn, bao gồm:

trộn, nghiền hỗn hợp C-TiO₂ và g-C₃N₄ với tỉ lệ mol g-C₃N₄/C-TiO₂ là 1,84/0,8, sau đó phân tán hỗn hợp vào dung môi etanol và đem siêu âm 15-20 phút,

cho hỗn hợp bay hơi đến khô, nung hỗn hợp thu được trong lò ở nhiệt độ 530°C trong điều kiện yếm khí và giữ nhiệt độ này trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút,

làm nguội lò một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄;

(iv) tạo ra vật liệu rGO-N,S, bao gồm:

cho rGO vào nước cất theo tỷ lệ khối lượng rGO (g)/thể tích nước cất (ml) = 1/5, siêu âm trong 1-2 giờ,

thêm thioure (NH_2CSNH_2) vào hỗn hợp trên, khuấy trong 1-2 giờ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất, sau đó cho vào bình thủy nhiệt,

thủy nhiệt ở 160-180°C trong 10-14 giờ, và

rửa sản phẩm thu được bằng nước cất 2 lần và đem sấy khô ở 60-80°C, thu được N,S-rGO;

(v) tạo ra vật liệu composit đa pha, dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S bằng phương pháp nhiệt pha rắn, bao gồm:

trộn C-TiO₂/g-C₃N₄ với rGO-N,S theo tỉ lệ khối lượng C-TiO₂/g-C₃N₄:rGO-N,S là 10/1,

phân tán hỗn hợp nêu trên vào dung môi nước theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp (g)/thể tích nước = 1,1/5, thu được huyền phù,

siêu âm huyền phù trong 15-30 phút để đạt sự phân tán đồng nhất và khuấy huyền phù trong 2-4 giờ,

sấy khô huyền phù ở 60-100°C,

nghiền mịn hỗn hợp sau khi sấy, sau đó nung ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, thu được vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S.

[2]. Phương pháp theo điểm [1], trong đó ở bước (i), việc thủy nhiệt được tiến hành ở 180°C trong 12 giờ.

[3]. Phương pháp theo điểm [1] hoặc [2], trong đó ở bước (i), sản phẩm kết tủa sau khi được làm sạch được sấy khô ở 80°C, thu được vật liệu C-TiO₂ kích thước nanomet.

[4]. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (iv), việc thủy nhiệt được tiến hành ở 180°C trong 12 giờ.

[5]. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (iv), sản phẩm thu được sau rửa được sấy khô ở 60°C trong 12 giờ, thu được N,S-rGO.

[6]. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (iv), vật liệu rGO được tạo ra bằng cách:

phân tán graphit trong H_2SO_4 đậm đặc theo tỷ lệ khối lượng graphit (g)/thể tích H_2SO_4 đậm đặc (ml) = 1/125,

khuấy hỗn hợp trong 1-2 giờ ở nhiệt độ phòng,

cho từ từ KMnO_4 vào và tiếp tục khuấy trong 2 ngày,

thêm H_2O_2 và khuấy đều để thu được huyền phù,

rửa huyền phù bằng dung dịch HCl 10% trước, sau đó rửa bằng nước cất đến pH 7 nhờ quá trình ly tâm và lọc thu được chất rắn,

làm khô chất rắn sau rửa ở 60-80°C trong 48 giờ, thu được graphene oxit (GO),

khử GO bằng cách sử dụng axit L-ascorbic theo tỷ lệ khối lượng GO (g)/L-ascorbic (g) = 1/10, trong đó axit ascorbic được hòa tan trong nước cất theo tỷ lệ khối lượng L-ascorbic (g)/thể tích nước (ml) = 1/5, sau đó dung dịch này được trộn cùng với GO, hỗn hợp được gia nhiệt ở 95°C trong 1 giờ, hỗn hợp sau đó được để nguội và được lọc đơn giản bằng bơm chân không và được rửa bằng dung dịch axit clohydric 1M và nước cất đến pH trung tính, cuối cùng được lọc và sấy khô, thu được vật liệu r-GO.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất:

[7]. Vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S thu được từ phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.

Vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S theo sáng chế sử dụng hợp phần nano C-TiO₂ có khả năng hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy, khắc phục được yếu điểm của TiO₂ truyền thống chỉ hoạt động trong vùng ánh sáng tử ngoại. Bên cạnh đó, g-C₃N₄ là vật liệu bán dẫn hữu cơ có năng lượng vùng cấm hẹp, hoạt động tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hơn thế nữa, thế năng vùng dẫn của C-TiO₂ thấp hơn so với thế năng vùng hoá trị của g-C₃N₄ nên phù hợp để tạo ra hệ lai ghép liên hợp dạng Z (C-TiO₂/g-C₃N₄). Với năng lượng vùng cấm hẹp, cả C-TiO₂ và g-C₃N₄ đều có khả năng tạo ra electron quang sinh tại vùng dẫn và lỗ trống quang sinh tại vùng hoá trị khi được kích thích bởi ánh sáng ở vùng nhìn thấy. Do thế năng ở vùng dẫn của C-TiO₂ thấp hơn so với thế năng ở vùng hoá trị của g-C₃N₄, nên các electron sinh ra trên

vùng dẫn của $C-TiO_2$ sẽ dễ dàng chuyển dịch sang vùng hoá trị của $g-C_3N_4$, do đó hạn chế được sự tái tổ hợp của các electron và lỗ trống quang sinh tạo ra bởi $C-TiO_2$ và $g-C_3N_4$. Nói cách khác, thời gian sống của các electron và lỗ trống quang sinh trong hệ vật liệu tăng lên, giúp nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Có thể thấy hệ vật liệu lai ghép $C-TiO_2/g-C_3N_4$ vừa có thể khử vùng dẫn phù hợp (âm hơn thế khử của $O_2/O_2^{\cdot-}$) để có thể tham gia vào quá trình khử O_2 tạo thành gốc $\cdot O_2^-$, vừa có thể oxi hoá vùng hoá trị phù hợp (dương hơn thế oxi hoá của $H_2O/\cdot OH$) để có thể tham gia vào quá trình oxi hoá H_2O tạo thành $\cdot OH$.

Việc kết hợp hai loại vật liệu xúc tác $C-TiO_2$ và $g-C_3N_4$ sẽ giúp tận dụng đồng thời được cả hoạt tính khử cũng như hoạt tính oxi hoá tương ứng của các electron và lỗ trống quang sinh. Bên cạnh đó, graphen oxit biến tính dạng khử nitơ và lưu huỳnh (r-GO-N,S) được biết đến là một vật liệu có diện tích bề mặt lớn với khả năng vận chuyển điện tử rất tốt, do đó khi kết hợp với hệ vật liệu lai ghép sẽ giúp tăng cường hiệu suất chuyển điện tử trong hệ vật liệu và giảm sự tái tổ hợp của các electron và lỗ trống.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án thực hiện ưu tiên của phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn. Tuy nhiên, lưu ý rằng phạm vi của sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án thực hiện ưu tiên được mô tả dưới đây dưới dạng ví dụ minh họa cho sáng chế và cần hiểu rằng phạm vi của sáng chế bao gồm tất cả các cải biến, các thay đổi tương đương khác của chúng.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu composit đa pha, dị thể $C-TiO_2/g-C_3N_4/rGO-N,S$ để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước, bao gồm các bước:

(i) Tạo ra vật liệu titan dioxit biến tính cacbon hay còn gọi là vật liệu titan dioxit pha tạp cacbon ($C-TiO_2$) bằng phương pháp thủy nhiệt, bao gồm:

cho titan tetraisopropoxit (Titanium Tetraisopropoxide-TTIP) hòa tan trong etylen glycol (Ethylene glycol - EG) ở nhiệt độ phòng với tỉ lệ thể tích TTIP/EG là 1/40,

thêm từng giọt dung dịch thu được ở trên vào nước khử ion theo tỷ lệ thể tích 1/1, khuấy mạnh trong 30 - 60 phút để tạo ra dung dịch huyền phù,

cho dung dịch huyền phù nêu trên vào bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 160 - 180°C trong 10 - 14 giờ, sau đó để nguội bình đến nhiệt độ phòng,

ly tâm và rửa sạch sản phẩm thu được bằng nước cất và etanol tuyệt đối để loại bỏ EG còn sót lại trên bề mặt, và

sấy khô sản phẩm kết tủa sau khi được làm sạch ở 60 - 80°C trong tủ sấy, thu được vật liệu C-TiO₂ kích thước nanomet.

Theo một phương án thực hiện, trong đó ở bước (i), TTIP được hòa tan trong etylen glycol ở nhiệt độ phòng với tỉ lệ thể tích TTIP/EG là 1/40, việc thủy nhiệt được tiến hành ở 180°C trong 12 giờ, và sản phẩm kết tủa sau khi được làm sạch được sấy khô ở 80°C, thu được vật liệu C-TiO₂ kích thước nanomet.

(ii) Tạo ra vật liệu bán dẫn hữu cơ g-C₃N₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn tiền chất ure trong môi trường khí nitơ, bao gồm:

cho ure nghiền mịn vào lò nung ngang và nung trong dòng khí nitơ ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút,

làm nguội lò nung một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, và

nghiền mịn sản phẩm sau nung thành bột, thu được vật liệu bán dẫn hữu cơ g-C₃N₄.

ure nghiền mịn được nung trong dòng khí nitơ ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút.

Theo một phương án thực hiện, trong đó ure được nghiền mịn trong cối mã não, sau đó được cho vào chén sứ và đặt vào lò nung ngang.

(iii) Tạo ra vật liệu lai ghép dạng Z C-TiO₂/g-C₃N₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn, bao gồm:

trộn, nghiền hỗn hợp C-TiO₂ và g-C₃N₄ với tỉ lệ mol g-C₃N₄/C-TiO₂ là 1,84/0,8, sau đó phân tán hỗn hợp vào dung môi etanol và đem siêu âm 15-20 phút,

cho hỗn hợp bay hơi đến khô, nung hỗn hợp thu được trong lò ở nhiệt độ 530°C trong điều kiện yếm khí và giữ nhiệt độ này trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút,

làm nguội lò một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄.

(iv) Tạo ra vật liệu rGO-N,S, bao gồm:

cho rGO vào nước cất theo tỷ lệ khối lượng rGO (g)/thể tích nước cất (ml) = 1/5, siêu âm trong 1 - 2 giờ,

thêm thioure (NH₂CSNH₂) vào hỗn hợp trên, khuấy trong 1-2 giờ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất, sau đó cho vào bình thủy nhiệt, chẳng hạn bình Teflon,

thủy nhiệt ở 160 - 180°C trong 10 - 14 giờ, và

rửa sản phẩm thu được bằng nước cất 2 lần và đem sấy khô ở 60 - 80°C, thu được N,S-rGO.

Theo một phương án thực hiện của bước (iv), trong đó vật liệu rGO được tạo ra bằng cách:

- tổng hợp GO bằng phương pháp Hummers biến tính, bao gồm:

phân tán graphite trong H₂SO₄ đậm đặc theo tỷ lệ khối lượng graphite (g)/thể tích H₂SO₄ đậm đặc (ml) = 1/125,

khuấy hỗn hợp trong 1 - 2 giờ ở nhiệt độ phòng,

cho từ từ KMnO₄ vào và tiếp tục khuấy trong 2 ngày,

thêm H₂O₂ và khuấy đều để thu được huyền phù,

rửa huyền phù bằng dung dịch HCl 10% trước, sau đó rửa bằng nước cất đến pH 7 nhờ quá trình ly tâm và lọc thu được chất rắn,

làm khô chất rắn sau rửa ở 60 - 80°C trong 48 giờ, thu được graphene oxit (GO),

- khử GO bằng cách sử dụng axit L-ascorbic theo tỷ lệ khối lượng GO (g)/L-ascorbic (g) = 1/10, trong đó axit ascorbic được hòa tan trong nước cất theo tỷ lệ khối lượng L-ascorbic (g)/thể tích nước (ml) = 1/5, sau đó dung dịch này được trộn cùng với GO, hỗn hợp được gia nhiệt ở 95°C trong 1 giờ, hỗn hợp sau đó được để nguội và được lọc đơn giản bằng bơm chân không và được rửa bằng dung dịch axit clohydric 1M và nước cất đến pH trung tính, cuối cùng được lọc và sấy khô, thu được vật liệu r-GO.

Theo một phương án thực hiện của bước (iv), trong đó việc thủy nhiệt được tiến hành ở 180°C trong 12 giờ.

Theo một phương án thực hiện của bước (iv), trong đó sản phẩm thu được sau rửa được sấy khô ở 60°C trong 12 giờ, thu được N,S-rGO.

(v) Tạo ra vật liệu composit đa pha, dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S bằng phương pháp nhiệt pha rắn, bao gồm:

trộn C-TiO₂/g-C₃N₄ với rGO-N,S theo tỉ lệ khối lượng C-TiO₂/g-C₃N₄:rGO-N,S là 10/1,

phân tán hỗn hợp nêu trên vào dung môi nước theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp (g)/thể tích nước = 1,1/5, thu được huyền phù,

siêu âm huyền phù trong 15 - 30 phút để đạt sự phân tán đồng nhất và khuấy huyền phù trong 2 - 4 giờ,

sấy khô huyền phù ở 60 - 100°C,

nghiền mịn hỗn hợp sau khi sấy, sau đó nung ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, thu được vật liệu đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S thu được từ phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên của phương pháp theo khía cạnh thứ nhất.

Vật liệu composit đa pha dị thể theo sáng chế có thể được đóng gói và được sử dụng theo hướng dẫn cho từng loại nước chứa chất kháng sinh ô nhiễm khác nhau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Điều chế vật liệu composit đa pha, dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S

Phương pháp điều chế vật liệu composit đa pha, dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước như sau:

Lấy 10 mL TTIP hòa tan vào trong 400 mL EG ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch A. Sau đó, thêm từng giọt dung dịch A vào 400 mL nước khử ion, khuấy mạnh trong 30 phút. Tiếp theo, dung dịch huyền phù được cho vào

bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Hỗn hợp thu được để nguội tới nhiệt độ phòng, sản phẩm thu được được ly tâm và rửa sạch bằng nước cất và ethanol tuyệt đối. Kết tủa sau khi được làm sạch được sấy khô ở 80°C trong tủ sấy chân không, thu được vật liệu C-TiO₂ kích thước nanomet.

Cân 100 gam ure cho vào cối mã não nghiền mịn, sau đó cho vào chén sứ đặt vào lò nung ngang trong dòng khí nitơ ở nhiệt độ 530°C và giữ nhiệt độ này trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Cuối cùng, lò được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, rồi nghiền mịn thành bột, thu được vật liệu bán dẫn hữu cơ g-C₃N₄.

Cân 84,65 gam vật liệu g-C₃N₄ và 31,95 gam C-TiO₂ cho vào cối mã não, trộn, nghiền, phân tán vào dung môi etanol, đem siêu âm 20 phút. Sau đó, cho hỗn hợp bay hơi đến khô, nung mẫu ở nhiệt độ 530°C (trong điều kiện yếm khí) và giữ nhiệt độ này trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Cuối cùng, lò được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄.

Cân 10 gam graphit cho phân tán trong 1250 mL H₂SO₄ đậm đặc vào cốc thủy tinh chịu nhiệt, hỗn hợp được khuấy trong 1 giờ ở 25°C . Sau đó, cho từ từ 50 gam KMnO₄ vào cốc và tiếp tục khuấy trong 2 ngày. Sau đó, 150 mL H₂O₂ được thêm vào và khuấy đều. Huyền phù thu được đem rửa bằng dung dịch HCl 10% trước, sau đó rửa bằng nước cất đến pH 7 nhờ quá trình ly tâm và lọc. Chất rắn sau rửa làm khô ở 60°C trong 48 giờ thì thu được graphen oxit.

Cân 100 gam acid ascorbic được hòa tan trong 500 ml nước cất. Sau đó, dung dịch này được trộn cùng với 10 g GO. Hỗn hợp được gia nhiệt ở 95°C trong 1 giờ. Sau khi đun, hỗn hợp được để nguội và được lọc đơn giản bằng bơm chân không và rửa bằng dung dịch acid clohydric 1M và nước cất đến pH trung tính. Cuối cùng, lọc và sấy khô ta thu được r-GO

Cân 24 gam rGO cho vào 500 mL nước cất, siêu âm trong 2 giờ. Thêm 160 (gam) thioure (NH₂CSNH₂) vào hỗn hợp trên khuấy trong 2 giờ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, cho hỗn hợp trên vào bình Teflon thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Sản phẩm thu được rửa lại bằng nước cất 2 lần và đem sấy khô ở 60°C trong 12 giờ, thu được N,S-rGO.

Cuối cùng cân 100 gam C-TiO₂/g-C₃N₄ trộn với 10 gam rGO-N,S. Sau đó,

phân tán hỗn hợp vào 500 mL dung môi nước. Huyền phù thu được đem siêu âm trong 15 phút để có sự phân tán đồng nhất và khuấy dung dịch trên trong 2 giờ. Sau đó, cho vào bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ, thu được vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S. Sản phẩm sau khi phối trộn được đóng gói và được sử dụng theo hướng dẫn cho từng loại nước chứa chất kháng sinh ô nhiễm khác nhau.

Ví dụ 2: Sử dụng vật liệu composit đa pha, dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S

Vật liệu composit C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S ở ví dụ 1 được ứng dụng tại Bình Định để xử lý nước thải nuôi tôm. Chúng tôi tiến hành thực nghiệm xử lý chất hữu cơ khó sinh hủy có trong nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S. Mẫu nước thải nuôi tôm được lấy từ ao nuôi tôm ở xã Phước Thuận, huyện Tuy Phước, tỉnh Bình Định. Kết quả phân tích mẫu nước thải nuôi tôm ở Bảng 1 cho thấy, bên cạnh các chất hữu cơ (khó và dễ sinh hủy) còn có các hợp chất nitơ, phospho. Do vậy, cần sử dụng phương pháp sinh học để xử lý các hợp phần dễ sinh hủy trước, điều này giúp cho quá trình xử lý các tạp chất trong nước thải nuôi tôm triệt để hơn. Lượng xúc tác dùng cho chất kháng sinh tetracycline và nước thải nuôi tôm là 0,05 gam/1 lít, dùng đèn led (220V - 30W) chiếu sáng trong suốt quá trình quang xúc tác. Kết quả xử lý mẫu nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả sự thay đổi một số thông số khi xử lý chất kháng sinh tetracycline trong nước thải mô phỏng và nước thải nuôi tôm

Thời gian lưu (giờ)	Độ giảm tetracycline nồng độ 5 mg/L trong nước thải mô phỏng (%)		Nước thải nuôi tôm (%COD)	
	Không có vật liệu C-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ /rGO-N,S	Có vật liệu C-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ /rGO-N,S	Không có vật liệu C-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ /rGO-N,S	Có vật liệu C-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ /rGO-N,S
0	0	0	0	0
3	4,98	88,26	14,32	77,23

Kết quả xử lý mẫu nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S ở Bảng 1 cho thấy, đối với mẫu nước thải mô phỏng chứa tetracycline, khi không có vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S thì độ giảm tetracycline là 4,98% và độ giảm tetracycline tăng lên 88,26% khi có sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S. Điều này chứng tỏ, khi vật liệu TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S được kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của g-C₃N₄, chuyển từ vùng hóa trị đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O₂ hòa tan trong nước sinh ra O₂⁻ là tác nhân chính oxi hóa phân tử hữu cơ thông qua các quá trình trung gian ngay tại vùng dẫn của g-C₃N₄, một phần điện tử từ vùng dẫn của g-C₃N₄ sẽ di chuyển xuống vùng dẫn của C-TiO₂. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của C-TiO₂ bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn, một phần điện tử từ vùng dẫn của C-TiO₂ có thể chuyển sang vùng hóa trị của g-C₃N₄ hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống theo kiểu hệ Z. Các h_{VB}⁺(C-TiO₂) có thể oxi hóa trực tiếp H₂O tạo thành HO[•] nhờ sự phù hợp về thế ở vùng hóa trị của là dương hơn thế oxi hóa của cặp H₂O/HO[•] (+2,38 V), tác nhân HO[•] sẽ oxi hóa các chất hữu cơ ô nhiễm. Đối với mẫu nước thải nuôi tôm, hàm lượng chất hữu cơ thông qua giá trị COD của nước thải nuôi tôm giảm khá tốt khi tiến hành xử lý bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S, sau 3 giờ xử lý, giá trị COD giảm đạt 77,23%. Điều này cho thấy, vật liệu xúc tác quang C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S có khả năng xử lý nước thải nuôi tôm chứa các chất kháng sinh ô nhiễm.

Khả năng tái sinh và hoàn nguyên của mẫu vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S sau quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline đã được nghiên cứu. Để tái sinh C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S, các mẫu đã sử dụng cho quá trình quang xúc tác được tách khỏi huyền phù bằng cách lọc. Cặn lọc được làm sạch bằng nước cất trước khi sấy chân không ở 60°C trong 24 giờ trong bóng tối để sử dụng cho chu kỳ phân hủy tetracycline tiếp theo. Kết quả hiệu suất chuyển hóa chất kháng sinh trong nước thải mô phỏng sau 10 lần tái sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả hiệu suất chuyển hóa chất kháng sinh trong nước thải mô phỏng sau 10 lần tái sử dụng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S

Hiệu suất chuyển hóa (%)										
Ban đầu	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
88,26	86,02	85,85	84,62	84,30	83,19	83,23	83,13	83,19	83,23	83,13

Kết quả khảo sát ở Bảng 2 cho thấy, vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S có khả năng xúc tác phân hủy tetracycline quay vòng nhiều lần. Cụ thể hiệu suất phân hủy tetracycline ban đầu là 88,26%, thu hồi lần 1 và sử dụng đạt 86,02%; thu hồi lần 10 và sử dụng đạt 83,13%. Từ kết quả tái sinh vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S chỉ ra rằng, vật liệu lai ghép C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S có thể tái sử dụng nhiều lần cho quá trình phân hủy các chất hữu cơ nói chung và tetracycline nói riêng. Điều này mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu lai ghép trên cơ sở g-C₃N₄ và C-TiO₂ trong thực tế xử lý nước thải bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ khó sinh hủy. Tuy nhiên, sau 10 lần tái sử dụng hiệu suất của vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S giảm khoảng 4-5%. Điều này cho thấy, vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S ứng dụng tốt làm chất xúc tác quan phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Việc lai ghép C-TiO₂ và g-C₃N₄ có tác dụng cải thiện hiệu quả (tăng khả năng phân tách electron và lỗ trống, hạn chế sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh) và hiệu suất sinh ra electron và lỗ trống của vật liệu. Hệ vật liệu lai ghép dạng Z của C-TiO₂ và g-C₃N₄ tổng hợp được trở nên hoàn hảo vì hạn chế được sự tái tổ hợp giữa cặp electron - lỗ trống quang sinh và/hoặc tận dụng được ưu điểm của dòng vật liệu truyền thống là có thể vùng dẫn âm hơn thế khử của O₂/O₂^{•-}, thế vùng hóa trị dương hơn thế oxy hóa của HO[•]/H₂O. Mặt khác, khi kết hợp vật liệu lai ghép C-TiO₂/g-C₃N₄ với graphen oxit biến tính dạng khử nitơ và lưu huỳnh (r-GO-N,S) sẽ giúp tăng cường hiệu suất chuyển điện tử trong hệ vật liệu và giảm sự tái tổ hợp của các electron và lỗ trống dẫn

đến vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/ r-GO-N,S có hiệu quả xúc tác quang phân hủy kháng sinh tetracycline cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Theo sáng chế, giá thành sản phẩm cho 1 kg vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S là khoảng 1.800.000 đồng. Lượng vật liệu dùng cho 1 m³ nước thải nuôi tôm là 50 gam tương ứng với 90.000 đồng và được sử dụng lặp lại nhiều lần, ước tính giá thành xử lý 1 m³ nước thải nuôi tôm tối đa khoảng 1.500 đồng. Đặc biệt, khi xử lý chất kháng sinh trong nước thải nuôi tôm bằng vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S là không gây ô nhiễm thứ cấp như những phương pháp oxi hóa khác.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu composit đa pha dị thể $C-TiO_2/g-C_3N_4/rGO-N,S$ để xử lý chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước, bao gồm các bước:

(i) tạo ra vật liệu titan dioxit biến tính cacbon ($C-TiO_2$) bằng phương pháp thủy nhiệt, bao gồm:

cho titan tetraisopropoxit (Titanium Tetraisopropoxide-TTIP) hòa tan trong etylen glycol (Ethylene glycol - EG) ở nhiệt độ phòng với tỉ lệ thể tích TTIP/EG là 1/40,

thêm từng giọt dung dịch thu được ở trên vào nước khử ion theo tỷ lệ thể tích 1/1, khuấy mạnh trong 30-60 phút để tạo ra dung dịch huyền phù,

cho dung dịch huyền phù nêu trên vào bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 160-180°C trong 10-14 giờ, sau đó để nguội bình đến nhiệt độ phòng,

ly tâm và rửa sạch sản phẩm thu được bằng nước cất và etanol tuyệt đối để loại bỏ EG còn sót lại trên bề mặt, và

sấy khô sản phẩm kết tủa sau khi được làm sạch ở 60-80°C trong tủ sấy, thu được vật liệu $C-TiO_2$ kích thước nanomet;

(ii) tạo ra vật liệu bán dẫn hữu cơ $g-C_3N_4$ bằng phương pháp nhiệt pha rắn tiền chất ure trong môi trường khí nitơ, bao gồm:

cho ure nghiền mịn vào lò nung ngang và nung trong dòng khí nitơ ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút,

làm nguội lò nung một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, và

ng nghiền mịn sản phẩm sau nung thành bột, thu được vật liệu bán dẫn hữu cơ $g-C_3N_4$;

(iii) tạo ra vật liệu lai ghép dạng Z $C-TiO_2/g-C_3N_4$ bằng phương pháp nhiệt pha rắn, bao gồm:

trộn, nghiền hỗn hợp $C-TiO_2$ và $g-C_3N_4$ với tỉ lệ mol $g-C_3N_4/C-TiO_2$ là 1,84/0,8, sau đó phân tán hỗn hợp vào dung môi etanol và đem siêu âm 15-20 phút,

cho hỗn hợp bay hơi đến khô, nung hỗn hợp thu được trong lò ở nhiệt độ 530°C trong điều kiện yếm khí và giữ nhiệt độ này trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút ,

làm nguội lò một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được vật liệu C-TiO₂/g-C₃N₄;

(iv) tạo ra vật liệu rGO-N,S, bao gồm:

cho rGO vào nước cất theo tỷ lệ khối lượng rGO (g)/thể tích nước cất (ml) = 1/5, siêu âm trong 1-2 giờ,

thêm thioure (NH₂CSNH₂) vào hỗn hợp trên, khuấy trong 1-2 giờ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất, sau đó cho vào bình thủy nhiệt,

thủy nhiệt ở $160-180^{\circ}\text{C}$ trong 10-14 giờ, và

rửa sản phẩm thu được bằng nước cất 2 lần và đem sấy khô ở $60-80^{\circ}\text{C}$, thu được N,S-rGO;

(v) tạo ra vật liệu composit đa pha, dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S bằng phương pháp nhiệt pha rắn, bao gồm:

trộn C-TiO₂/g-C₃N₄ với rGO-N,S theo tỉ lệ khối lượng C-TiO₂/g-C₃N₄:rGO-N,S là 10/1,

phân tán hỗn hợp nêu trên vào dung môi nước theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp (g)/thể tích nước = 1,1/5, thu được huyền phù,

siêu âm huyền phù trong 15-30 phút để đạt sự phân tán đồng nhất và khuấy huyền phù trong 2-4 giờ,

sấy khô huyền phù ở $60-100^{\circ}\text{C}$,

nghiền mịn hỗn hợp sau khi sấy, sau đó nung ở nhiệt độ 530°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút , thu được vật liệu composit đa pha dị thể C-TiO₂/g-C₃N₄/rGO-N,S.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước (i), việc thủy nhiệt được tiến hành ở 180°C trong 12 giờ.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước (i), sản phẩm kết tủa sau khi được làm sạch được sấy khô ở 80°C , thu được vật liệu C-TiO₂ kích thước nanomet.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (iv), việc thủy nhiệt được tiến hành ở 180°C trong 12 giờ.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (iv), sản phẩm thu được sau rửa được sấy khô ở 60°C trong 12 giờ, thu được N,S-rGO.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (iv), vật liệu rGO được tạo ra bằng cách:

phân tán graphite trong H_2SO_4 đậm đặc theo tỷ lệ khối lượng graphite (g)/thể tích H_2SO_4 đậm đặc (ml) = 1/125,

khuấy hỗn hợp trong 1-2 giờ ở nhiệt độ phòng,

cho từ từ KMnO_4 vào và tiếp tục khuấy trong 2 ngày,

thêm H_2O_2 và khuấy đều để thu được huyền phù,

rửa huyền phù bằng dung dịch HCl 10% trước, sau đó rửa bằng nước cất đến pH 7 nhờ quá trình ly tâm và lọc thu được chất rắn,

làm khô chất rắn sau rửa ở 60-80°C trong 48 giờ, thu được graphene oxit (GO),

khử GO bằng cách sử dụng axit L-ascorbic theo tỷ lệ khối lượng GO (g)/L-ascorbic (g) = 1/10, trong đó axit ascorbic được hòa tan trong nước cất theo tỷ lệ khối lượng L-ascorbic (g)/thể tích nước (ml) = 1/5, sau đó dung dịch này được trộn cùng với GO, hỗn hợp được gia nhiệt ở 95°C trong 1 giờ, hỗn hợp sau đó được để nguội và được lọc đơn giản bằng bơm chân không và được rửa bằng dung dịch axit clohydric 1M và nước cất đến pH trung tính, cuối cùng được lọc và sấy khô, thu được vật liệu r-GO.