



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

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

(11)



1-0053721

(51)^{2022.01} H05H 1/00; C25B 1/00

(13) B

(21) 1-2023-09029

(22) 19/12/2023

(45) 25/11/2025 452

(43) 26/02/2024 431

(73) HỌC VIỆN QUÂN Y (VN)

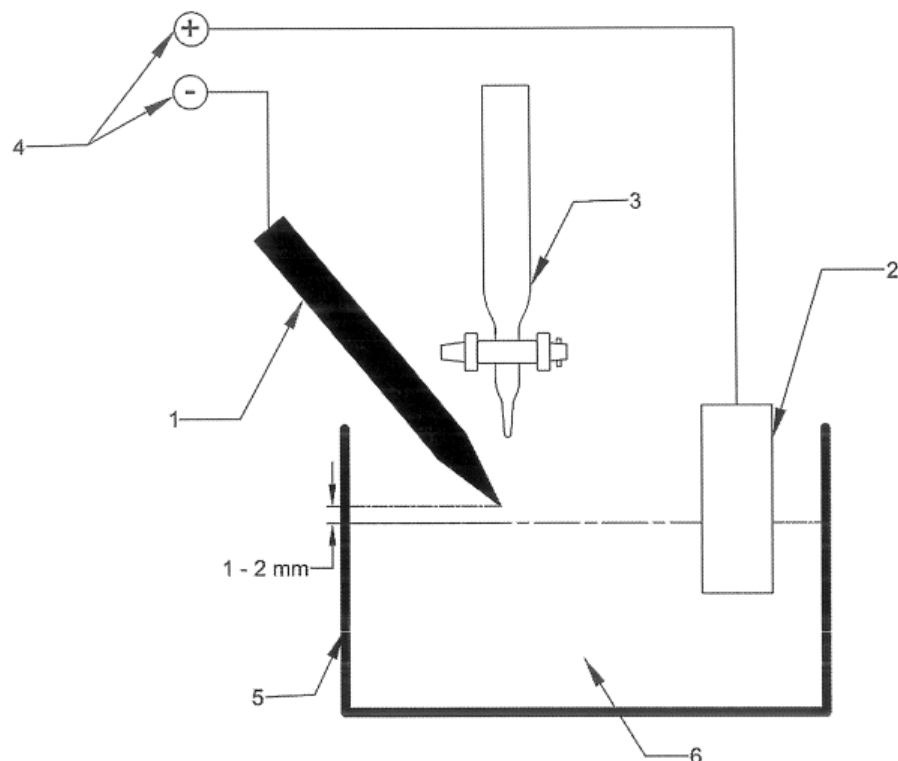
Số 160 - Đường Phùng Hưng - Phường Phúc La- Quận Hà Đông - Thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Bá Hưng (VN); Nguyễn Long Tuyên (VN); Trần Quốc Toàn (VN); Đặng Văn Thành (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT ĐƠN BƯỚC KẾT HỢP GIỮA PHÓNG ĐIỆN PLASMA VÀ ĐỒNG KẾT TỦA VÀ VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(21) 1-2023-09029

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa, và vật liệu nanocompozit được chế tạo từ phương pháp này, trong đó vật liệu nanocompozit có tính chất quang xúc tác, gồm ba thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 và graphen, và có khả năng thu hồi được bằng từ tính. Phương pháp này sử dụng điện cực âm được cấu tạo từ khối vật liệu graphit được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly để khi di chuyển đến gần bề mặt dung dịch chất điện ly sẽ tạo ra sự phóng điện plasma làm bóc tách dần lớp các lớp graphit của khối vật liệu graphit được hoạt hóa thành graphen rơi vào dung dịch chất điện ly, tiền chất chứa muối sắt được thêm vào dung dịch chất điện ly đồng thời với quá trình xảy ra sự phóng điện plasma để tạo ra sự đồng kết tủa của các thành phần của vật liệu nanocompozit dưới điều kiện rung siêu âm.



Hình 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa và vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp này có tính chất quang xúc tác làm việc trong vùng ánh sáng khả kiến có bước sóng nằm trong vùng quang phổ nhìn thấy được bằng mắt thường của con người, gồm ba thành phần α -Fe₂O₃, Fe₂O₃ và graphen, và có khả năng thu hồi được bằng từ tính. Dựa trên các tính chất, đặc trưng và thành phần, vật liệu nanocompozit theo sáng chế có thể được gọi là vật liệu nanocompozit quang xúc tác ba thành phần α -Fe₂O₃-Fe₂O₃/graphen có khả năng thu hồi từ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Như đã biết, vật liệu quang xúc tác thu hồi từ hai thành phần như graphen/Fe₃O₄ hoặc ba thành phần như α -Fe₂O₃-Fe₃O₄/graphen là các vật liệu có tính chất quang xúc tác có chứa graphen và (các) oxit sắt để tạo ra khả năng thu hồi bằng từ tính được sau khi sử dụng là chất xúc tác phản ứng quang hóa dựa trên tính chất từ của thành phần oxit sắt, thu hút được nhiều sự quan tâm do có nhiều ứng dụng khác nhau như làm chất hấp phụ, quang xúc tác, tác nhân Fenton, điện cực siêu tụ, v.v.. Do đó, các phương pháp khác nhau đã được phát triển để chế tạo các vật liệu trên, chẳng hạn như trộn dung dịch, đồng kết tủa, sol-gel, lắng đọng điện hóa, thủy nhiệt, v.v.. Mỗi một phương pháp khác nhau sẽ có ưu điểm và nhược điểm riêng. Tuy nhiên, hầu như các phương pháp trên đều sử dụng vật liệu tiền chất là graphen oxit (GO) hoặc graphen oxit đã bị khử (rGO) được tổng hợp thông phương pháp Hummer, sinh ra nhiều ô nhiễm thứ cấp do sử dụng nhiều hóa chất có đặc tính oxy hóa (khử) mạnh như H₂SO₄, KMnO₄, v.v.. Một số nhược điểm khác có thể kể đến là thời gian phản ứng dài,

ví dụ như phương pháp thủy nhiệt, sol-gel, khó khăn trong việc loại bỏ dung môi, ví dụ như tự tổ hợp, trộn dung dịch, chẳng hạn.

Do đó, có nhu cầu về phương pháp chế tạo vật liệu quang xúc tác có khả năng thu hồi được bằng từ tính thực hiện được ở điều kiện thường, phản ứng nhanh, sử dụng các thiết bị đơn giản, ít gây ô nhiễm thứ cấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa và vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp này, khắc phục được một hoặc một số vấn đề còn tồn tại nêu trên.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa, có tính chất quang xúc tác làm việc trong vùng ánh sáng khả kiến và có khả năng thu hồi được bằng từ tính thực hiện được ở điều kiện thường, phản ứng nhanh, sử dụng các thiết bị đơn giản, ít gây ô nhiễm thứ cấp.

Cần hiểu rằng, sáng chế không bị giới hạn ở các mục đích được nêu ra trên đây, mà còn bao gồm các mục đích khác nữa mà có thể được nhận biết bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng trong các mô tả dưới đây.

Để đạt được một hoặc một số các vấn đề nêu trên, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa,

trong đó vật liệu nanocompozit có tính chất quang xúc tác, gồm ba thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 và graphen, và có khả năng thu hồi được bằng từ tính,

phương pháp này sử dụng bình chứa để chứa dung dịch chất điện ly, ít nhất một điện cực dương được nhúng vào trong dung dịch chất điện ly, ít nhất một điện cực âm được cấu tạo từ khối vật liệu graphit được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly và di chuyển được về phía bề mặt dung dịch chất điện ly, bộ

phân phối chất lỏng theo lượng được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly để chứa và phân phối dung dịch muối sắt, bể chứa để bố trí bình chứa bên trong bể chứa này và tạo ra rung siêu âm truyền tới dung dịch chất điện ly trong quá trình phản ứng,

trong đó phương pháp này bao gồm thực hiện đồng thời:

giữ hoặc di chuyển khối vật liệu graphit tới gần bề mặt dung dịch chất điện ly để tạo ra sự phóng điện plasma với điện áp một chiều ổn định giữa điện cực dương và điện cực âm làm bóc tách các lớp graphit của khối vật liệu graphit được hoạt hóa thành graphen rơi vào dung dịch chất điện ly;

phân phối dung dịch muối sắt theo lượng được xác định trước qua vùng có sự phóng điện plasma vào dung dịch chất điện ly; và

tạo rung động siêu âm theo tần số được xác định trước và duy trì trong một khoảng thời gian được xác định trước để thu được vật liệu nanocompozit được phân tán trong dung dịch chất điện ly.

Tốt hơn là, khối vật liệu graphit có dạng thanh và được làm nhọn phần đầu ở gần hơn với bề mặt dung dịch chất điện ly.

Theo một phương án, dung dịch chất điện ly bao gồm NaOH 0,5M và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5% với tỉ lệ NaOH: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ là 4:1.

Theo một phương án, dung dịch muối sắt là hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ có thể thu được bằng cách hoà tan đồng thời $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (399,88 g/mol) và $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (278,01 g/mol) theo khối lượng được xác định trước vào nước cất.

Tốt hơn là, tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ là 4:1.

Vật liệu nanocompozit có kích thước tinh thể trung bình là 7,9 nm, được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Sherrer:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta},$$

trong đó β là độ rộng bán phổ (độ rộng tối đa tại nửa cực đại – FWHM) phụ thuộc vào độ rộng của đỉnh, λ là bước sóng tia X, và θ là góc tán xạ.

Vật liệu nanocompozit có tính chất quang xúc tác đối với sự phân hủy thuốc nhuộm Xanh Methylene dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Xenon trong một khoảng thời gian xác định trước.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp nêu trên, bao gồm $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 và graphene,

trong đó vật liệu nanocompozit này:

có kích thước tinh thể trung bình là 7,9 nm, được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Sherrer:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta},$$

trong đó β là độ rộng bán phổ (độ rộng tối đa tại nửa cực đại – FWHM) phụ thuộc vào độ rộng của đỉnh, λ là bước sóng tia X, và θ là góc tán xạ;

có khả năng thu hồi được bằng từ tính; và

có tính chất quang xúc tác đối với sự phân hủy thuốc nhuộm Xanh Methylene dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Xenon trong một khoảng thời gian xác định trước.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là mô hình giản lược thể hiện các phương tiện được sử dụng để thực hiện phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa theo một phương án ưu tiên của sáng chế;

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD: X-ray diffraction) của các mẫu từ GF3 đến GF5. Các giản đồ XRD thường được sử dụng để xác định các pha tinh thể và đánh giá kích thước tinh thể của vật liệu;

Hình 3 là phổ Raman của các mẫu từ GF3 đến GF5 và mẫu đối chứng là mẫu graphen được đo ở nhiệt độ phòng;

Hình 4 là phổ FTIR của các mẫu từ GF3 đến GF5;

Hình 5 là giản đồ XRD của các mẫu graphen, Fe_xO_y và GF4;

Các hình vẽ từ Hình 6a đến Hình 6c là phổ Raman của các mẫu graphen, Fe_xO_y và GF4;

Hình 7 là phổ FTIR của các mẫu graphen, Fe_xO_y , và GF4;

Hình 8 là ảnh TEM của mẫu graphen;

Các hình vẽ từ Hình 9a đến Hình 9f thể hiện các ảnh SEM và TEM của hai mẫu Fe_xO_y và GF4;

Hình 10 là ảnh STEM trường tối của mẫu GF4 và ánh xạ nguyên tố EDS tương ứng của mẫu GF4;

Các hình vẽ từ Hình 11a đến Hình 11d là phổ quang điện tử tia X (XPS) của mẫu GF4 lần lượt là a) phổ khảo sát, b) O 1s, c) Fe 2p và d) C 1s;

Các hình vẽ từ Hình 12a đến Hình 12d là các đồ thị so sánh XPS tương ứng với các mẫu graphen, Fe_xO_y , và mẫu GF4;

Hình 13a và Hình 13b lần lượt thể hiện đồ thị PL dưới bước sóng kích thích 325 nm và đồ thị EIS của các mẫu Fe_xO_y và GF4 ở nhiệt độ phòng;

Hình 14a và Hình 14b thể hiện phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu Fe_xO_y , GF4, và các đồ thị Tauc ứng với các mẫu này;

Các hình vẽ từ Hình 15a đến Hình 15d lần lượt là các đồ thị a) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc MB với chất xúc tác Fe_xO_y và GF4, pH = 7; b) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB với xúc tác GF4, c) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB với xúc tác Fe_xO_y và d) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB chỉ chiếu đèn, không có xúc tác, pH = 7;

Hình 16a và Hình 16b là giản đồ tia X và phổ FTIR của mẫu GF4 trước

và sau năm chu kỳ phân hủy quang xúc tác MB, pH = 7; và

Các hình vẽ từ Hình 17a đến Hình 17f là các đồ thị minh họa năm chu kỳ quang xúc tác phân hủy MB với chất xúc tác GF4, trong đó gồm có các đồ thị liên quan tới a) chu kỳ 1, b) chu kỳ 2, c) chu kỳ 3, d) chu kỳ 4 và e) chu kỳ 5; và f) tổng hợp khả năng quang xúc tác phân hủy MB với chất xúc tác GF4 trong 5 chu kỳ, pH = 7.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, các ưu điểm, hiệu quả và bản chất của sáng chế có thể được hiểu rõ hơn thông qua việc mô tả chi tiết các phương án ưu tiên thực hiện có dựa vào các hình vẽ kèm theo. Trên các hình vẽ, các số chỉ dẫn giống nhau được dự định để biểu thị các thành phần hoặc chi tiết giống nhau hoặc tương đương và được sử dụng thống nhất trong toàn bộ mô tả, do vậy trên một số các hình vẽ hoặc một số phần trên hình vẽ có thể không xuất hiện một hoặc một số các số chỉ dẫn nhằm mục đích làm cho hình vẽ trở nên đơn giản và thuận tiện trong việc thể hiện các thành phần cấu tạo hoặc nguyên lý hoạt động khác nhau của sáng chế, trong trường hợp như vậy, mối tương quan giữa các thành phần hoặc chi tiết cụ thể với các số chỉ dẫn biểu thị nó có thể được minh họa rõ khi tham chiếu tới các hình vẽ khác hoặc các phần khác trên hình vẽ. Bên cạnh đó, các hình vẽ có thể được thể hiện theo các cách khác nhau với dự định để phác họa khái niệm hoặc nguyên lý theo sáng chế, và do đó các thành phần và chi tiết được thể hiện trên hình vẽ là không theo kích thước và hình dạng thực tế, một số thành phần hoặc chi tiết sẽ được phóng đại lên và có thể được biểu thị bởi các khối giản lược nhằm mục đích minh họa và thuận tiện cho việc mô tả. Vì vậy, cần hiểu rằng các phương án được mô tả trong phần mô tả chỉ với mục đích làm ví dụ giúp cho việc hiểu rõ hơn về bản chất và các ưu điểm của sáng chế, mà không giới hạn phạm vi của sáng chế theo các phương án được mô tả này.

Trên Hình 1 là mô hình giản lược thể hiện các phương tiện được sử dụng để thực hiện phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa theo một phương án ưu tiên của sáng chế.

Như được thể hiện trên Hình 1, các phương tiện được sử dụng để thực hiện phương pháp theo phương án ưu tiên này bao gồm: bình chứa 5 để chứa dung dịch chất điện ly 6, ít nhất một điện cực dương 2 được nhúng vào trong dung dịch chất điện ly 6, ít nhất một điện cực âm 1 được cấu tạo từ khối vật liệu graphit được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly 6 và di chuyển được về phía bề mặt dung dịch chất điện ly, bộ phân phối chất lỏng theo lượng 3 được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly 6 để chứa và phân phối dung dịch muối sắt, bể chứa (không được thể hiện trên hình vẽ) để bố trí bình chứa 5 bên trong bể chứa này và tạo ra rung siêu âm truyền tới dung dịch chất điện ly 6 trong quá trình phản ứng.

Phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa bao gồm thực hiện đồng thời:

di chuyển khối vật liệu graphit của điện cực âm 1 tới gần bề mặt dung dịch chất điện ly 6 để tạo ra sự phóng điện plasma với điện áp một chiều ổn định giữa điện cực dương và điện cực âm làm bóc tách các lớp graphit của khối vật liệu graphit được hoạt hóa thành graphen rơi vào dung dịch chất điện ly 6;

phân phối dung dịch muối sắt theo lượng được xác định trước thông qua bộ phân phối chất lỏng theo lượng 3 qua vùng có sự phóng điện plasma vào dung dịch chất điện ly 6; và

tạo rung động siêu âm theo tần số được xác định trước và duy trì trong một khoảng thời gian được xác định trước để thu được vật liệu nanocompozit được phân tán trong dung dịch chất điện ly 6.

Khối vật liệu graphit của điện cực âm 1 ưu tiên là có dạng thanh và được làm nhọn phần đầu ở gần hơn với bề mặt dung dịch chất điện ly, và có thể được di chuyển hoặc giữ ở vị trí cách bề mặt dung dịch chất điện ly 6 nằm trong khoảng từ 1mm đến 2mm. Có lợi là, điện cực dương 2 được làm bằng platin và được nhúng vào dung dịch chất điện ly 6 ở độ sâu khoảng 5 cm.

Bên cạnh việc tạo ra khả năng di chuyển khối vật liệu graphit để thuận lợi trong việc tạo ra sự phóng điện plasma, ví dụ với điện áp và dòng điện một chiều

khác nhau, thì trong quá trình chế tạo, phần đầu cực âm cũng bị mòn theo thời gian. Do đó, sáng chế có thể sử dụng bộ điều chỉnh lên – xuống dùng để di chuyển khối vật liệu graphit của điện cực âm để, ví dụ duy trì hoặc điều chỉnh khoảng cách giữa khối vật liệu graphit của điện cực điện cực âm và bề mặt dung dịch chất điện ly. Bộ điều chỉnh này có thể sử dụng động cơ bước để dẫn động và (các) các cơ cấu truyền động và/hoặc (các) cơ cấu gá kẹp hoặc cơ cấu giữ thích hợp bất kỳ.

Ngoài ra, sáng chế có thể sử dụng cơ cấu giá đỡ thích hợp để đỡ bộ phân phối chất lỏng theo lượng ở vị trí thích hợp, ví dụ ngay phía trên khối vật liệu graphit của điện cực âm sao cho thuận tiện để phân phối dung dịch muối sắt qua vùng có sự phóng điện plasma. Trong trường hợp sáng chế sử dụng nhiều hơn một điện cực âm, bộ phân phối chất lỏng có thể được tạo ra có nhiều vị trí phân phối chất lỏng tương ứng.

Nguồn điện một chiều được đặt vào điện cực âm 1 và điện cực dương 2, và được giữ ổn định trong suốt quá trình phản ứng. Đối với nguồn điện một chiều có hiệu điện thế được xác định trước, ví dụ 120V, sự phóng điện plasma được ghi nhận xảy ra và được duy trì ổn định khi dòng điện nằm trong khoảng được xác định trước, ví dụ từ 1,2 đến 1,8 A.

Ở đây, việc bổ sung dung dịch muối sắt theo lượng được xác định trước thông qua bộ phân phối chất lỏng theo lượng 3 vào dung dịch chất điện ly 6 được đặc trưng theo vị trí là qua vùng có sự phóng điện plasma mà không phải ở các vị trí khác, với mục đích sử dụng năng lượng của sự phóng điện plasma để không chỉ cung cấp các màng nano graphen (được bóc tách và hoạt hóa từ vật liệu graphit) mà còn giúp tạo ra liên kết hóa học của cấu trúc graphen này và (các) oxit sắt Fe_xO_y để tạo thành hỗn hợp ba thành phần $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 và graphen có sự liên kết về mặt hóa học, thể hiện ở, ví dụ các hạt oxit sắt Fe_xO_y đồng nhất bao quanh các tấm nano graphen siêu mỏng. Hiệu quả này, các hiệu quả khác, và các đặc trưng của sáng chế sẽ được thể hiện rõ hơn trong phần mô tả về ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo sáng chế sẽ được thực hiện theo các ví dụ khác nhau để đánh giá các hiệu quả và các đặc trưng khác nhau thông qua các kết quả thu được.

Các ví dụ thực hiện sáng chế sẽ được tiến hành cho (các) tiền chất có tỉ lệ khác nhau và cùng sử dụng chung các phương tiện và điều kiện thực hiện.

Cụ thể hơn, phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa theo ví dụ thực hiện sáng chế ở đây sử dụng điện cực âm 1 là một thanh graphit được làm nhọn phần đầu, điện cực dương 2 là một lá platin, bộ phân phối chất lỏng theo lượng 3 là một buret, nguồn điện một chiều 4 có điện áp 120V, bình chứa 5 là một bình thủy tinh, dung dịch chất điện ly 6 là dung dịch bao gồm NaOH 0,5M và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5% với tỉ lệ NaOH: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ là 4:1, dung dịch muối sắt là hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ thu được bằng cách hoà tan đồng thời $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (399,88 g/mol) và $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (278,01g/mol) theo khối lượng được xác định trước vào nước cất, bể chứa là bể rung siêu âm với tần số rung siêu âm được cài đặt là 40 kHz, và công suất lên tới 400W hoặc lớn hơn.

Ở các ví dụ khác nhau, hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ với tỷ lệ khác nhau được thêm từ từ vào dung dịch ly với tốc độ 2 mL/phút đồng thời với quá trình phóng điện plasma và rung siêu âm, thời gian phản ứng 75 phút và dòng điện luôn duy trì trong khoảng 1,2 – 1,8 A sao cho plasma luôn được duy trì đồng thời với quá trình nhỏ hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ để tạo sự phân tán đồng nhất.

Hỗn hợp sau phản ứng thu được là vật liệu nanocompozit gồm tổ hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{graphen}$ có dạng dung dịch huyền phù phân tán trong dung dịch chất điện ly. Sau đó, hỗn hợp này được lọc bằng giấy lọc PVDF, rửa lại nhiều lần bằng nước cất 2 lần đến trung tính và đem sấy khô chân không tại 80°C trong khoảng 24 giờ. Vật liệu tổ hợp sau sấy khô được cất trữ trong bình hút ẩm đến khi sử dụng. Mục đích của việc thay đổi tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ là để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ lên tính chất quang và tính chất điện hóa của vật liệu nhằm lựa chọn ra tỉ lệ thích hợp cho mục đích yêu cầu sử dụng cụ thể, ví dụ tính

chất quang xúc tác đối với sự phân hủy thuốc nhuộm Xanh Methylene dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Xenon trong một khoảng thời gian xác định trước.

Bên cạnh đó, phương pháp đồng kết tủa được sử dụng để tổng hợp mẫu đối chứng chứa có chứa (các) oxit sắt nhưng không chứa graphene (gọi là Fe_xO_y).

Các mẫu có tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cụ thể khác nhau được gọi là GF3, GF4, và GF5, và mẫu đối chứng vật liệu oxit sắt gọi là mẫu Fe_xO_y với các thông số cụ thể được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây. Ngoài vật liệu graphen cũng được lấy làm mẫu đối chứng gọi là mẫu graphen

Bảng 1. Thông số các mẫu được thực hiện làm ví dụ

Mẫu	Độ pH ban đầu	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Lượng vật liệu thu được
GF3	14	5,99 (g)	2,78 (g)	3:1	3,110 (g)
GF4	14	7,99 (g)	2,78 (g)	4:1	4,267 (g)
GF5	14	9,99 (g)	2,78 (g)	5:1	5,256 (g)
Fe_xO_y	14	7,99 (g)	2,78 (g)	4:1	4,238 (g)

Các phương pháp đo đặc trưng mẫu

Phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được đo trên máy IRPRESTIGE 21, SHIMADZU tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. FTIR được sử dụng để xác định các nhóm chức đặc trưng của vật liệu.

Cấu trúc phân tử của các mẫu được khảo sát bằng cách sử dụng hệ đo phổ tán xạ Raman (LabRam HR 800) tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Đại học Khoa học Tự Nhiên Hà Nội.

Hình thái bề mặt mẫu được khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét SEM Hitachi SU8000 và kính hiển vi điện tử truyền qua HRTEM JEOL 2100F

hoạt động tại điện thế 200 kV tại Trung tâm Nghiên cứu Nano Quốc gia, Đại học giao thông Quốc gia Đài Loan.

Tính chất từ được xác định trên hệ Từ kế mẫu rung (VSM-DMS 880, Digital Measurement Systems – USA) tại Trường Đại học *Khoa học* Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tính chất quang của các mẫu bán được đo trên máy quang phổ U - 4100 Hitachi (Nhật Bản) tại đại học Sư phạm Thái Nguyên được sử dụng để tính toán giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu bán dạng bột.

Phổ PL (Photoluminescence) của các mẫu được khảo sát trên máy phổ kế huỳnh quang FL3, Jobin Yvon – Spex, Mỹ tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên Hà Nội.

Nồng độ thuốc nhuộm được xác định theo phương pháp đường chuẩn sử dụng máy UV–Vis 2 chùm tia UH5300 tại Trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên.

Hiệu suất xử lý thuốc nhuộm Xanh Methylene (MB) được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Phép đo điện hóa

Điện cực làm việc được chế tạo trên đế là vải cacbon (1cm x 1cm), điện cực so sánh là điện cực Ag, AgCl|KCl bão hòa (viết tắt là Ag/AgCl). Điện cực đối là điện cực Pt có diện tích bề mặt là 1 cm².

Dung dịch được sử dụng trong phép đo điện hóa là Na₂SO₄ 1M. Các phép đo được tiến hành trên hệ đo điện hóa đa năng AUTOLAB/PGSTAT302N + FRA2 tại Trường Đại học Y- Dược, Đại học Thái Nguyên.

Các kết quả thu được

Trên Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD: X-ray diffraction) của các mẫu từ GF3 đến GF5. Các giản đồ XRD thường được sử dụng để xác định các pha tinh thể và đánh giá kích thước tinh thể của vật liệu.

Như được thể hiện trên hình vẽ, tất cả các mẫu đều có đỉnh 2θ là 26° đặc trưng cho mặt (002) của graphen. Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ tại các giá trị 2θ là $30,1^\circ$; $35,5^\circ$; $43,1^\circ$; $53,5^\circ$; $57,05^\circ$; $62,7^\circ$ và $71,1^\circ$ có thể được lần lượt gán cho các mặt tinh thể (220); (311); (222); (422); (511); (440) và (620) của Fe_3O_4 với tinh thể cấu trúc lập phương (JCPDS Card No. 00-900-5812). Trên tất cả các mẫu yeg GF3 đến GF5, các đỉnh đặc trưng cho thấy sự xuất hiện của graphen và Fe_3O_4 .

Đối với mẫu GF5, đỉnh nhiễu xạ nhỏ tại góc 2θ là $33,2^\circ$ tương ứng với mặt (104) của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cũng được quan sát thấy. Sự xuất hiện của các đỉnh này có thể cho thấy sự tồn tại của thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trên các mẫu GF5 này. Tuy nhiên, đối với các mẫu GF3, GF4 còn lại, các pha của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có thể bị che bởi các pha của Fe_3O_4 do sự trùng lặp đỉnh giữa các thành phần này.

Như vậy, giản đồ XRD cho thấy sự xuất hiện của graphen, Fe_3O_4 trong tất cả các mẫu từ GF3 đến GF5, và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có trong các mẫu GF5, và không tồn tại các tạp chất khác.

Có thể thấy là, thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chưa được nhận biết rõ ràng trong giản đồ XRD (ngoại trừ mẫu GF5). Cần lưu ý rằng, sự thiếu đi thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có thể là do sự chồng lấp cực đại giữa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 , hoặc có thể được gán cho độ nhạy của Fe_3O_4 cao hơn so với độ nhạy của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hoặc có thể là do sự kết tinh không hoàn toàn của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Trong thực tế $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có tồn tại trong các mẫu từ GF3 đến GF5, sự tồn tại của thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sẽ được kiểm chứng và xem xét thêm ở các phép đo sau.

Trên Hình 3 là phổ Raman của các mẫu từ GF3 đến GF5 và mẫu đối chứng là mẫu graphen được đo ở nhiệt độ phòng.

Như được thể hiện trên hình vẽ, liên kết Fe-O được tìm thấy trong tất cả

các mẫu được nghiên cứu thông qua các đỉnh của Fe_3O_4 ở 215 cm^{-1} , 281 cm^{-1} . Đối với mẫu GF5 có tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tương đối lớn (5:1), xuất hiện thêm đỉnh tại 684 cm^{-1} ứng với $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, phù hợp với kết quả XRD trước đó. Trên phổ Raman của tất cả các mẫu cũng đồng thời xuất hiện các đỉnh liên quan đến graphene: đỉnh ở khoảng 1325 cm^{-1} đến 1346 cm^{-1} (dải D) đặc trưng cho sai hỏng trong cấu trúc của graphene; đỉnh ở 1567 cm^{-1} (dải G) đặc trưng cho liên kết C=C trong vật liệu graphene và đỉnh ở khoảng 2652 cm^{-1} đến 2685 cm^{-1} (dải 2D). Điều này chỉ ra sự xuất hiện đồng thời các hạt nano sắt và graphene trong các mẫu từ GF3 đến GF5. So sánh phổ Raman của các mẫu tổ hợp được thể hiện trên Bảng 2. Sự tăng sai hỏng graphene được quan sát thấy thông qua tỉ lệ cường độ I_D/I_G của các mẫu, với mẫu GF4 có sai hỏng ít nhất. So với graphene, như đã được phân tích trước đó, sai hỏng trong mạng graphene của các mẫu tổ hợp tăng lên, là một minh chứng cho sự gắn kết của hạt Fe_xO_y vào màng graphene. Tuy nhiên, sự tăng sai hỏng quá mức có thể làm giảm độ dẫn của màng graphene. Sự xuất hiện vai D' trong mẫu GF4 cũng là một minh chứng cho sự gắn kết của hạt Fe_xO_y vào màng graphene. Những phân tích này cho thấy sự hình thành rõ ràng tổ hợp graphene/hạt nano Fe_xO_y và sự gắn kết giữa màng graphene với các hạt nano này, trong đó mẫu GF4 được lựa chọn và ghi nhận là mẫu đáng quan tâm hơn các mẫu còn lại.

Bảng 2. So sánh thông số phổ Raman của các mẫu GF3 – GF5 và mẫu đối chứng là mẫu graphene

Tên mẫu	I_D/I_G	Đỉnh D	Đỉnh 2D	Vai D'
GF3	1,18	1327 cm^{-1}	Không	Không
GF4	0,31	1325 cm^{-1}	2652 cm^{-1}	Có
GF5	1,67	1334 cm^{-1}	Không	Không
Graphen	0,13	1352 cm^{-1}	2698 cm^{-1}	Không

Trên Hình 4 là phổ FTIR của các mẫu từ GF3 đến GF5.

Như được thể hiện trên hình vẽ, tất cả các mẫu đều có đỉnh đặc trưng cho liên kết Fe-O tại 451 cm^{-1} , 586 cm^{-1} và 628 cm^{-1} ; đỉnh đặc trưng cho sự có mặt

của liên kết C=C ở $1530-1537\text{ cm}^{-1}$. Sự xuất hiện của các nhóm chức graphene trên các mẫu tổ hợp được biểu thị bởi các đỉnh ở $1327-1330\text{ cm}^{-1}$ (C-O); 1114 cm^{-1} (C-H); 1041 cm^{-1} .

Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu (D) có thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Sherrer:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó, β là độ rộng bán phổ (độ rộng tối đa tại nửa cực đại – FWHM) phụ thuộc vào độ rộng của đỉnh (radian), λ là bước sóng tia X ($1,5406\text{ nm}$), θ là góc tán xạ (radian). Các thông số tinh thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình (3.1) dựa trên đỉnh nhiễu xạ chính $\sim 35^\circ$ hoặc mặt phẳng tinh thể (311) [3]. Kích thước tinh thể (D) được tính toán và đưa ra ở trong Bảng 3.

Bảng 3. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu từ GF3 đến GF5 và Fe_xO_y

GF3	GF4	GF5	Fe_xO_y
3:1	4:1	5:1	4:1
6,6 (nm)	7,9 (nm)	4,7 (nm)	12 (nm)

Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu tổ hợp nằm trong khoảng từ $4,7\text{ nm}$ đến $7,9\text{ nm}$. Kết quả tính toán kích thước tinh thể đối với mẫu Fe_xO_y là 12 nm , lớn hơn khá nhiều so với các mẫu tổ hợp. Điều này gợi ý rằng sự xuất hiện của graphen làm giảm kích thước của các tinh thể sắt. Graphen được thêm vào với mục tiêu giảm sự tái hợp điện tử - lỗ trống, cải thiện độ dẫn điện của vật liệu.

Với các kết quả như được thể hiện trên đây, đã có đầy đủ các minh chứng thể hiện rằng vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp theo sáng chế là một tổ hợp gồm graphen và các hạt nano oxit sắt. Do mẫu GF4 được đề cập đến trên đây là mẫu vật liệu nanocompozit được lựa chọn và đáng quan tâm hơn các mẫu còn lại, sẽ được sử dụng tiếp trong các phương pháp và phép đo

được mô tả dưới đây để khảo sát kỹ hơn về đặc trưng của mẫu GF4, trong đó có sử dụng Graphen và Fe_xO_y làm các mẫu đối chứng.

Trên Hình 5 là giản đồ XRD của các mẫu graphen, Fe_xO_y và GF4.

Như được thể hiện trên hình vẽ, giản đồ XRD của mẫu GF4, mẫu Fe_xO_y có cùng tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 4:1$ và mẫu graphen đo trong khoảng góc 2θ từ 10° đến 80° . Các đỉnh nhiễu xạ nằm ở 26° đặc trưng cho mặt phẳng (002) của cấu trúc graphen. Đỉnh nhiễu xạ ở 26° cũng xuất hiện trong mẫu GF4 phản ánh sự tồn tại của thành phần graphen trên mẫu tổ hợp. Bên cạnh đó, tương tự như mẫu GF4, sáu cực đại nhiễu xạ sắc nét cũng xuất hiện trong mẫu Fe_xO_y ở $30,1^\circ$; $35,5^\circ$; $43,1^\circ$; $53,5^\circ$; $57,05^\circ$; $62,7^\circ$ ứng với các mặt phẳng tinh thể (220); (311); (222); (422); (511) và (440) của cấu trúc Fe_3O_4 với hằng số mạng $a = 8,378 \text{ \AA}$, $b = 8,378 \text{ \AA}$, $c = 8,378 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ và $\gamma = 90^\circ$. Các cực đại nhiễu xạ tương đối sắc nét trong cả hai mẫu Fe_xO_y và GF4 chứng tỏ sự kết tinh tốt của ô xít Fe_3O_4 . Tuy nhiên, cũng tương tự như đề cập đến trên đây, thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chưa được nhận biết rõ ràng trong giản đồ XRD.

Trên các hình vẽ từ Hình 6a đến Hình 6c là phổ Raman của các mẫu graphen, Fe_xO_y và GF4. Các phổ Raman thường được sử dụng để cung cấp thêm thông tin về sự thay đổi cấu trúc của vật liệu sau quá trình tổng hợp.

Như được thể hiện trên các hình vẽ, các mẫu graphen có các đỉnh đặc trưng ở 1352 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} và 2698 cm^{-1} tương ứng với các dải D, G và 2D. Đỉnh dải 2D đối xứng mạnh ở 2698 cm^{-1} biểu thị dao động chung của các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 có trật tự theo chế độ (mode) E_{2g} , cho thấy chất lượng cao của graphen. Các đỉnh ở 211 cm^{-1} , 270 cm^{-1} và 379 cm^{-1} trong mẫu Fe_xO_y lần lượt được gán cho một chế độ (mode) dao động A_{1g} và hai chế độ (mode) E_g của oxit sắt. Ngoài ra, sự xuất hiện của đỉnh ở 215 cm^{-1} và 279 cm^{-1} trong phổ Raman của mẫu GF4 cho thấy sự cùng tồn tại của Fe_3O_4 trong cấu trúc của mẫu GF4.

Ngoài ra, các đỉnh đặc trưng của graphen trong mẫu GF4 hơi dịch chuyển nhẹ về 1325 cm^{-1} (dải D), 1567 cm^{-1} (dải G) và 2652 cm^{-1} (dải 2D) (Hình 6a,

Hình 6c). Đáng chú ý, tỷ lệ cường độ I_D/I_G (0,31) của mẫu GF4 cao hơn 2,38 lần so với tỷ lệ cường độ I_D/I_G của mẫu graphen (0,13) liên quan đến sự gia tăng rối loạn trong cấu trúc mạng cacbon của graphen. Kết quả này có thể là do liên kết của Fe_xO_y với graphen. Sự xuất hiện vai D' trong mẫu tổ hợp GF4 cũng là một minh chứng cho sự gắn kết của hạt Fe_xO_y vào màng graphen. Trong trường hợp này, Fe_xO_y đóng vai trò như là tạp chất được kết hợp và phân bố ngẫu nhiên trên bề mặt graphen. Như vậy, sự tồn tại đồng thời của các đỉnh đặc trưng cho Fe_3O_4 và graphen trong kết quả Raman, cũng như kết quả XRD trước đó, có thể dự đoán rằng vật liệu tổ hợp ít nhất hai thành phần là Fe_3O_4 và graphen, trong đó có sự liên kết về mặt hóa học giữa các hạt oxit sắt và màng graphen.

Trên Hình 7 là phổ FTIR của các mẫu graphen, Fe_xO_y , và GF4.

Như được thể hiện trên hình vẽ, các mẫu graphen, Fe_xO_y và GF4, được đo trong khoảng $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh rộng ở $\sim 3418\text{ cm}^{-1}$, đỉnh 1628 cm^{-1} và đỉnh 2360 cm^{-1} xuất hiện ở cả ba mẫu lần lượt được quy cho các dao động kéo dài, dao động uốn O-H của H_2O và liên kết CO_2 . Đối với mẫu graphen, ngoài đỉnh hấp phụ đặc trưng cho sự có mặt của liên kết C=C trong mẫu ở 1576 cm^{-1} , các đỉnh đặc trưng cho liên kết hydroxyl C-OH (1381 cm^{-1}), cacboxyl O=C-OH (1419 cm^{-1}), epoxy C-O (1219 cm^{-1}) cũng được tìm thấy. Bên cạnh đó, trên cả hai mẫu Fe_xO_y và GF4, các đỉnh ở 628 cm^{-1} , 586 cm^{-1} và 451 cm^{-1} được gán cho chế độ kéo dài của liên kết Fe-O; cho thấy cả hai mẫu đều có thành phần oxit sắt. So với mẫu Fe_xO_y , mẫu GF4 cũng cho nhiều đỉnh hơn ở 891 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} và 1535 cm^{-1} , lần lượt tương ứng với các liên kết Fe-O-Fe, C-O và C=C. Sự dịch chuyển của đỉnh C=C từ 1576 cm^{-1} (graphen) sang 1535 cm^{-1} (GF4) được cho là do sự kết hợp của ô xít sắt vào mạng graphen, khẳng định thêm có sự liên kết về mặt hóa học giữa các hạt oxit sắt và màng graphen.

Trên Hình 8 là ảnh TEM của mẫu graphen, trên các hình vẽ từ Hình 9a đến Hình 9f thể hiện các ảnh SEM và TEM của hai mẫu Fe_xO_y và GF4.

Như được thể hiện trên các hình vẽ, cấu trúc mạng tinh thể của Fe_xO_y và GF4 được minh họa rõ hơn từ ảnh HRTEM (Hình 9e, Hình 9f). Từ các cạnh của

các tấm nano graphen (Hình 9f), phép biến đổi Fourier nhanh (FFT) được sử dụng để xác định độ dịch chuyển lớp 0,37 nm tương ứng với mặt phẳng mạng (002) của màng graphen. Kết quả này lớn hơn giá trị lý thuyết do phóng điện plasma làm biến dạng liên kết Van der Waals yếu của than chì, cho thấy sự kéo giãn mặt phẳng mạng graphen sau quá trình tổ hợp điện hóa plasma. Điều thú vị là, các mặt mạng (104) của cấu trúc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và mặt mạng (220) của Fe_3O_4 tương ứng với khoảng cách giữa các mặt mạng là 0,27 và 0,31 nm cùng tồn tại trong cả hai mẫu Fe_xO_y và GF4. Kết quả này cho thấy rằng vật liệu tổ hợp theo mẫu GF4 đồng thời tồn tại graphen, Fe_3O_4 và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ảnh HRTEM cũng cho thấy các hạt nano oxit sắt phân tán khá tốt của trong bề mặt màng graphen. Ở đây, màng graphen đóng vai trò ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano và phân tán chúng một cách đồng nhất.

Trên Hình 10 là ảnh STEM trường tối của mẫu GF4 và ánh xạ nguyên tố EDS tương ứng của mẫu GF4.

Dữ liệu thể hiện trên hình vẽ cho thấy sự phân bố đồng đều của Fe trong màu đỏ và O trong màu xanh lá cây nằm trên cacbon trong màu lục lam đã được xác nhận. Những kết quả này rất phù hợp với kết quả TEM của mẫu GF4.

Trên các hình vẽ từ Hình 11a đến Hình 11d là phổ quang điện tử tia X (XPS) của mẫu GF4 lần lượt là a) phổ khảo sát, b) O 1s, c) Fe 2p và d) C 1s.

Như được thể hiện trên các hình vẽ, các đỉnh Raman đặc trưng của oxit sắt có xu hướng trùng với một số nghiên cứu trước đó về Fe_3O_4 , tuy nhiên để khẳng định chính xác thành phần của sắt ô xít trong mẫu Fe_xO_y và mẫu GF4 thì cần căn cứ vào trạng thái oxy hóa của mẫu được nghiên cứu thông qua các phép đo XPS.

Các đỉnh được định vị tại 55 eV, 284,5 eV, 530 eV, 710 eV và 723 eV trong phổ khảo sát của mẫu GF4 lần lượt tương ứng với Fe 3p, C 1s, O 1s và Fe 2p, chứng tỏ sự có mặt của các nguyên tố C, O và Fe (Hình 11a) trong mẫu này. Phổ XPS mức lõi của O 1s có thể được phân tích thành bốn đỉnh bằng hàm Gaussian (Hình 11b). Các đỉnh với năng lượng liên kết 529,8 eV; 531,1 eV và

533,5 eV có thể được gán tương ứng cho các thành phần O^{2-} , O-H và O-C=O. Hơn nữa, sự hình thành liên kết Fe-O-C có thể quy cho cực đại ở 532,1 eV. Kết quả này có thể hiểu là một minh chứng cho sự hình thành liên kết giữa Fe_xO_y và mặt phẳng graphen thông qua các nhóm chức trên bề mặt graphen. Do đó, năng lượng plasma không chỉ cung cấp các màng nano graphen cho vật liệu tổ hợp mà còn giúp tạo ra liên kết hóa học của cấu trúc graphen và Fe_xO_y để tạo thành hỗn hợp ba thành phần. Phổ XPS mức lõi của Fe 2p (Hình 11c) hiển thị một cặp cực đại ở 710,3 eV và 724,3 eV được ấn định tương ứng cho Fe $2p_{3/2}$ và Fe $2p_{1/2}$. Với việc sử dụng năng lượng phân tách là 13,6 eV, các đỉnh kép được làm khớp ở 711,4, 725 eV và 710, 723,6 eV tương ứng với mức lõi của Fe^{3+} và Fe^{2+} [19, 20]. Kết quả này rất phù hợp với phân tích HRTEM. Đặc biệt, tỷ lệ nguyên tố $Fe^{3+}:Fe^{2+} = 3,55/1$ ước tính từ kết quả XPS so với tỷ lệ tiền chất ion là 4/1 cho thấy khả năng kiểm soát cao của phương pháp này. Phổ XPS C 1s của mẫu GF4 (Hình 11d) được phân tích thành ba thành phần tương ứng với nhóm không chứa oxy C = C sp^2 (284,5 eV), nhóm epoxy và nhóm alkoxyl C-O (285,2 eV) và nhóm cacboxyl O-C=O (288,5 eV).

Trên các hình vẽ từ Hình 12a đến Hình 12d là các đồ thị so sánh XPS tương ứng với các mẫu graphen, Fe_xO_y , và mẫu GF4.

Như được thể hiện trên các hình vẽ, phổ trải rộng của các mẫu graphen, Fe_xO_y và mẫu tổ hợp GF4 (Hình 12a), có mẫu graphen hiển thị các cực đại ở 284 eV và 531 eV lần lượt ứng với các phổ lõi C 1s và O 1s. Trong khi đó, các mẫu Fe_xO_y và mẫu GF4 đều cho thấy các đỉnh lõi Fe 3p ở 55 eV và Fe 2p ứng với 711 eV và 724 eV. Đỉnh của C trong mẫu Fe_xO_y có thể bắt nguồn từ cacbon được sử dụng để phân tích XPS, không thể loại bỏ. Đỉnh C 1s của mẫu GF4 cao hơn 1 chút so với mẫu Fe_xO_y chứng tỏ sự hiện diện của graphen trong vật liệu, là minh chứng sự hình thành của vật liệu nano tổ hợp graphen/ Fe_xO_y . Phổ C 1s, O 1s và Fe 2p độ phân giải cao của các mẫu lần lượt được quan sát thấy trên các hình vẽ từ Hình 12b đến Hình 12d. Phổ XPS của graphen được phân tích thành bốn cực đại ứng với C=C (284,5 eV); 285,2 eV (C-C) và 285,7 eV (C-O) và 286,6 eV (C=O) [21]. Các đỉnh C-O và C=O chiếm tỉ lệ không cao (xem Bảng

4) chứng tỏ mức độ oxy hóa của mẫu graphen thấp. So với phổ XPS C 1s của mẫu GF4, sự tăng cường đỉnh C-O và sự xuất hiện nhóm cacbonxyl O-C=O có thể coi là kết quả của quá trình điện hóa plasma.

Bảng 4. Thành phần liên kết trong phổ XPS C 1s

Loại liên kết	Mẫu	
	Graphen	GF4
C=C	42,7 %	65,4 %
C-C	21,4 %	
C-O	9,7 %	28,1 %
C=O	26,2 %	
O-C=O		7,5 %

Trên 12b thể hiện sự so sánh giữa phổ XPS O 1s của Fe_xO_y và GF4. Các đỉnh ở 529.8 eV (O^{2-}), 531.1 eV (O-H) và 533.5 eV (O-C=O) đều xuất hiện trên cả hai mẫu. Như đã phân tích ở trên, khác với mẫu Fe_xO_y , phổ O 1s của mẫu GF4 xuất hiện thêm đỉnh 532.1 eV được quy cho liên kết Fe-O-C. Liên kết này có thể được coi như minh chứng cho sự hình thành liên kết giữa Fe_xO_y với mặt phẳng graphene thông qua liên kết với các nhóm chức tồn tại trên graphene. Hình 12d thể hiện sự so sánh giữa phổ XPS Fe 2p độ phân giải cao của mẫu Fe_xO_y và mẫu tổ hợp GF4. Ở đây, phổ XPS Fe 2p của mẫu Fe_xO_y chỉ ra hai cực đại ở 710,6 eV và 724,2 eV tương ứng với Fe $2p_{3/2}$ và Fe $2p_{1/2}$ của ô xít sắt. Các giá trị này phù hợp với năng lượng liên kết tiêu chuẩn của Fe_3O_4 . Các cực đại Fe $2p_{3/2}$ và Fe $2p_{1/2}$ của mẫu GF4 dịch một chút về phía năng lượng liên kết cao hơn, như đã phân tích ở trên. Điều này có thể là do tương tác giữa Fe với graphen thông qua liên kết Fe-O-C. Đỉnh vệ tinh xung quanh 719.4 eV cho thấy trong mẫu GF4 có tồn tại cả thành phần Fe_2O_3 .

Sự tái hợp của các hạt mang điện có ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Do đó, để có thêm đánh giá về khía cạnh này, đồ thị PL được sử dụng để thể hiện quá trình truyền tải điện tích và quá trình tái hợp lỗ

trống - điện tử. Ngoài ra, sử dụng đồ thị EIS cũng là một phương pháp hữu ích để khảo sát các đặc tính mang điện tích của vật liệu.

Trên Hình 13a và Hình 13b lần lượt thể hiện đồ thị PL dưới bước sóng kích thích 325 nm và đồ thị EIS của các mẫu Fe_xO_y và GF4 ở nhiệt độ phòng.

Như được thể hiện trên các hình vẽ, phổ PL của GF4 có dạng một đường cong tương tự như của Fe_xO_y với cường độ cực đại giảm (Hình 13a). Kết quả này cho thấy đến tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống của Fe_xO_y cao hơn so với của GF4 do sự chuyển điện tích bề mặt từ Fe_xO_y sang graphen. Bởi vậy, việc kết hợp các hạt nano ô xít sắt với graphen làm cản trở sự tái hợp cặp điện tử - lỗ trống một cách hiệu quả, điều này có lợi cho hoạt động xúc tác quang của mẫu GF4. Các phép đo EIS được thực hiện trên mẫu Fe_xO_y và mẫu GF4 trên đế giấy cacbon trong dải tần từ 100 mHz đến 100 kHz (Hình 13b). Đồ thị EIS của mẫu GF4 có cung nhỏ hơn mẫu Fe_xO_y , tương ứng với giá trị điện trở truyền điện tích thấp hơn. Điều này cho thấy rằng việc trộn ô xít sắt và graphen làm cho vật liệu nanocompozit dẫn điện tốt hơn vật liệu tinh khiết. Kết quả là trong mẫu GF4, các điện tích được tạo ra trong quá trình quang xúc tác sẽ dễ dàng tách ra hơn. Kết quả này rất phù hợp với kết quả theo đồ thị PL ở trên.

Trên Hình 14a và Hình 14b thể hiện phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu Fe_xO_y , GF4, và các đồ thị Tauc ứng với các mẫu này. Mẫu GF4 thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn so với mẫu oxit sắt ở bước sóng nhỏ hơn 700 nm. Năng lượng vùng cấm được tính theo phương trình Kubelka–Munk cho các mẫu Fe_xO_y , GF4 lần lượt là 1,65 eV và 1,76 eV. Điều này cũng được thể hiện trên Hình 14b. Những kết quả này chỉ ra rằng các mẫu hấp thụ tốt ánh sáng trong phạm vi khả kiến; vật liệu composite GF4 có hiệu ứng cộng hưởng giữa ô xít sắt và graphene, dẫn đến khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến tốt hơn so với vật liệu ô xít sắt.

Như vậy, có thể thấy theo các phương pháp đo và/hoặc phép đo cho các mẫu thử nghiệm từ GF3 đến GF5, các mẫu đối chứng graphen và Fe_xO_y , và các khảo sát bổ sung cho mẫu GF4, có thể thấy vật liệu nanocompozit được chế

tạo/tổ hợp theo phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa theo sáng chế cơ bản là có 3 thành phần là $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 và graphene, và có khả năng thu hồi được bằng từ tính do tính chất từ của thành phần oxit sắt. Hơn nữa, vật liệu nanocompozit này có sự liên kết về mặt hóa học giữa các hạt oxit sắt và màng graphene, được cho là nguyên nhân làm chậm hoặc cản trở sự tái hợp của các hạt mang điện (điện tử và lỗ trống), dẫn đến khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến tốt hơn và tính chất quang xúc tác được cải thiện đáng kể.

Tiếp theo, tính chất quang xúc tác sẽ được xem xét rõ hơn dựa trên mẫu GF4 sử dụng trong quá trình làm chất quang xúc tác để phân hủy thuốc nhuộm Xanh Methylene (MB), dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Xenon trong khoảng thời gian 150 phút. Những thay đổi về cường độ cực đại đặc trưng của MB ở bước sóng 664 nm được sử dụng để đánh giá hiệu suất phân hủy MB. Để thuận tiện, mẫu đối chứng Fe_xO_y và thí nghiệm không sử dụng chất quang xúc tác cũng được thực hiện để so sánh.

Trên các hình vẽ từ Hình 15a đến Hình 15d lần lượt là các đồ thị a) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc MB với chất xúc tác Fe_xO_y và GF4, pH = 7; b) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB với xúc tác GF4, c) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB với xúc tác Fe_xO_y và d) so sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB chỉ chiếu đèn, không có xúc tác, pH = 7.

Rõ ràng là đỉnh đặc trưng của MB ở 664nm đã giảm đáng kể và dịch nhẹ về phía bước sóng nhỏ hơn khi MB dần bị phân hủy (Hình 15b). Để so sánh, quá trình phân hủy quang của MB mà không có vật liệu xúc tác đã được thực hiện. Chỉ 6,8% MB bị phân hủy trong 150 phút chiếu sáng và được thể hiện bằng đường đồ thị màu đen trong Hình 15.a. Trong khi đó, độ phân hủy của MB với vật liệu Fe_xO_y là 55,5 %. Hơn nữa, vật liệu tổ hợp GF4 cho thấy khả năng phân hủy MB cao hơn 1,64 lần so với Fe_xO_y và ở mức 91%. Ta thấy rằng bề mặt graphene làm tăng đáng kể hoạt tính quang xúc tác của Fe_xO_y . Các hạt nano ô xít

sắt phân tán tốt trên bề mặt graphen làm tăng khả năng tiếp xúc với ánh sáng của vật liệu xúc tác, tăng khả năng tạo cặp electron-lỗ trống và giảm khả năng tái hợp.

Từ kết quả trên cho thấy vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp theo sáng chế, cụ thể là vật liệu nanocompozit được tổ hợp theo mẫu GF4 có tính chất quang xúc tác tốt. Tiếp theo tính bền vững của vật liệu này sẽ được đánh giá sau một số chu kỳ sử dụng nhất định.

Trên Hình 16a và Hình 16b là giản đồ tia X và phổ FTIR của mẫu GF4 trước và sau năm chu kỳ phân hủy quang xúc tác MB, pH = 7.

Như được thể hiện trên các hình vẽ, hiệu suất phân hủy quang giảm nhẹ, từ 91% xuống 84%, cho thấy rằng vật liệu nanocompozit, cụ thể là vật liệu được tổ hợp theo mẫu GF4 có thể là một ứng cử viên áp dụng cho xử lý nước thải thực tế.

Trên các hình vẽ từ Hình 17a đến Hình 17f là các đồ thị minh họa năm chu kỳ quang xúc tác phân hủy MB với chất xúc tác GF4, trong đó gồm có các đồ thị liên quan tới a) chu kì 1, b) chu kì 2, c) chu kì 3, d) chu kì 4 và e) chu kì 5; và f) tổng hợp khả năng quang xúc tác phân hủy MB với chất xúc tác GF4 trong 5 chu kì, pH = 7.

Các kết quả thể hiện trên các hình vẽ này cơ bản thể hiện kết quả như được nhận định trên đây, cụ thể hơn là tính chất quang xúc tác có tính bền vững và thích hợp được áp dụng cho xử lý nước thải thực tế.

Cần hiểu rằng, sáng chế không chỉ giới hạn ở mục đích áp dụng cho xử lý nước thải thực tế hay mục đích bất kỳ nào khác. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể dễ dàng tìm ra các ứng dụng dựa trên tính chất vốn có của vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp theo sáng chế, và vì vậy toàn bộ các ứng dụng như vậy được coi là nằm trong phạm vi của sáng chế.

Trên đây, sáng chế đã được mô tả chi tiết theo các phương án ưu tiên thực

hiện, và có thể kèm theo các phương án thay thế hoặc tương đương hoặc các ví dụ cụ thể, sử dụng các mô tả và thuật ngữ phù hợp để người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể hiểu và thực hiện được giải pháp theo sáng chế. Vì vậy, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể dễ dàng tạo ra các thay đổi, cải biến, hoặc thay thế tương đương dựa vào các nội dung và phương án được mô tả. Do đó, các thay đổi, cải biến, hoặc thay thế tương đương này được coi là không nằm ngoài phạm vi của sáng chế, và phạm vi bảo hộ của sáng chế hiển nhiên là không bị giới hạn bởi các nội dung và phương án được mô tả mà được xác định trong yêu cầu bảo hộ dưới đây.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit đơn bước kết hợp giữa phóng điện plasma và đồng kết tủa,

trong đó vật liệu nanocompozit có tính chất quang xúc tác, gồm ba thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 và graphene, và có khả năng thu hồi được bằng từ tính,

phương pháp này sử dụng bình chứa để chứa dung dịch chất điện ly, ít nhất một điện cực dương được nhúng vào trong dung dịch chất điện ly, ít nhất một điện cực âm được cấu tạo từ khối vật liệu graphite được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly và di chuyển được về phía bề mặt dung dịch chất điện ly, bộ phân phối chất lỏng theo lượng được bố trí phía trên dung dịch chất điện ly để chứa và phân phối dung dịch muối sắt, bể chứa để bố trí bình chứa bên trong bể chứa này và tạo ra rung siêu âm truyền tới dung dịch chất điện ly trong quá trình phản ứng,

trong đó phương pháp này bao gồm thực hiện đồng thời:

giữ hoặc di chuyển khối vật liệu graphite tới gần bề mặt dung dịch chất điện ly để tạo ra sự phóng điện plasma với điện áp một chiều ổn định giữa điện cực dương và điện cực âm làm bóc tách các lớp graphite của khối vật liệu graphite được hoạt hóa thành graphene rơi vào dung dịch chất điện ly;

phân phối dung dịch muối sắt theo lượng được xác định trước qua vùng có sự phóng điện plasma vào dung dịch chất điện ly; và

tạo rung động siêu âm theo tần số được xác định trước và duy trì trong một khoảng thời gian được xác định trước để thu được vật liệu nanocompozit được phân tán trong dung dịch chất điện ly.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khối vật liệu graphite có dạng thanh và được làm nhọn phần đầu ở gần hơn với bề mặt dung dịch chất điện ly.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung dịch chất điện ly bao gồm NaOH 0,5M và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5% với tỉ lệ NaOH: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ là 4:1.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó dung dịch muối sắt là hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó hỗn hợp muối sắt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ thu được bằng cách hoà tan đồng thời $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (399,88 g/mol) và $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (278,01g/mol) theo khối lượng được xác định trước vào nước cất.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ là 4:1.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó vật liệu nanocompozit có kích thước tinh thể trung bình là 7,9 nm, được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Sherrer:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta},$$

trong đó β là độ rộng bán phổ (độ rộng tối đa tại nửa cực đại – FWHM) phụ thuộc vào độ rộng của đỉnh, λ là bước sóng tia X, và θ là góc tán xạ.

8. Phương pháp theo điểm 6 hoặc 7, trong đó vật liệu nanocompozit có tính chất quang xúc tác đối với sự phân hủy thuốc nhuộm Xanh Methylene dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Xenon trong một khoảng thời gian xác định trước.

9. Vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, bao gồm $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 và graphene,

trong đó vật liệu nanocompozit này:

có kích thước tinh thể trung bình là 7,9 nm, được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Sherrer:

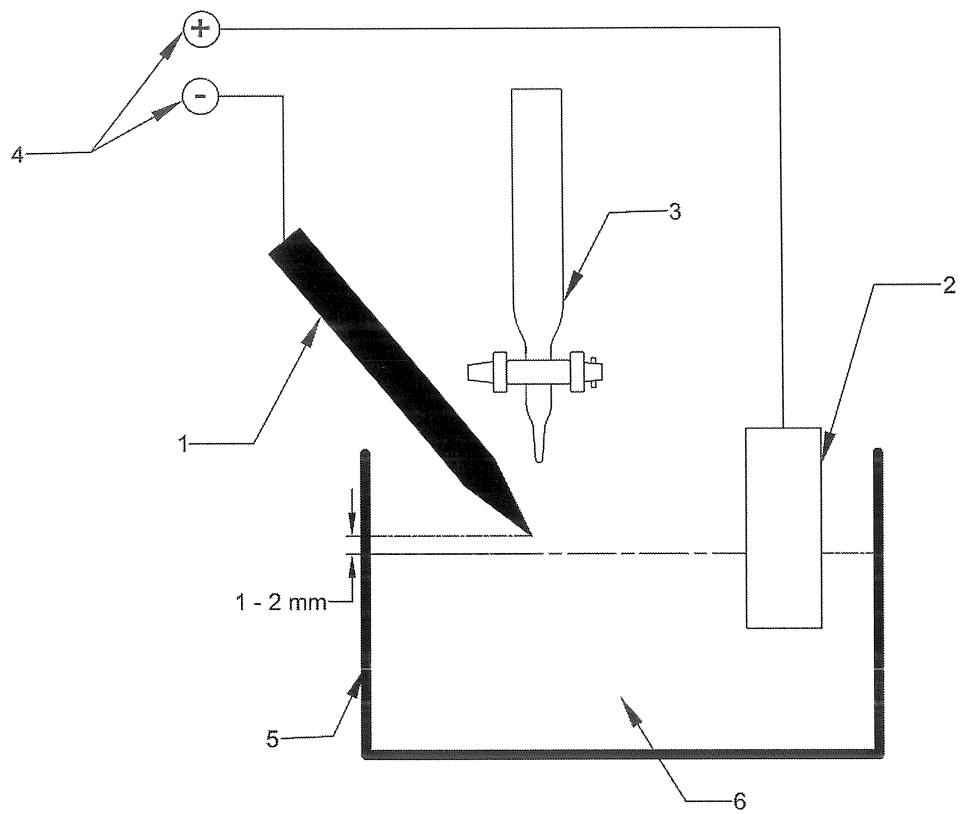
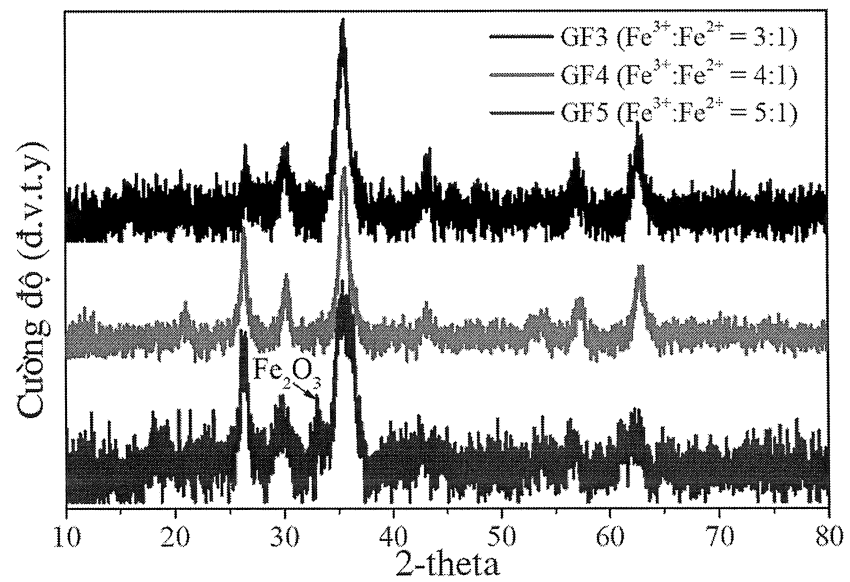
$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta},$$

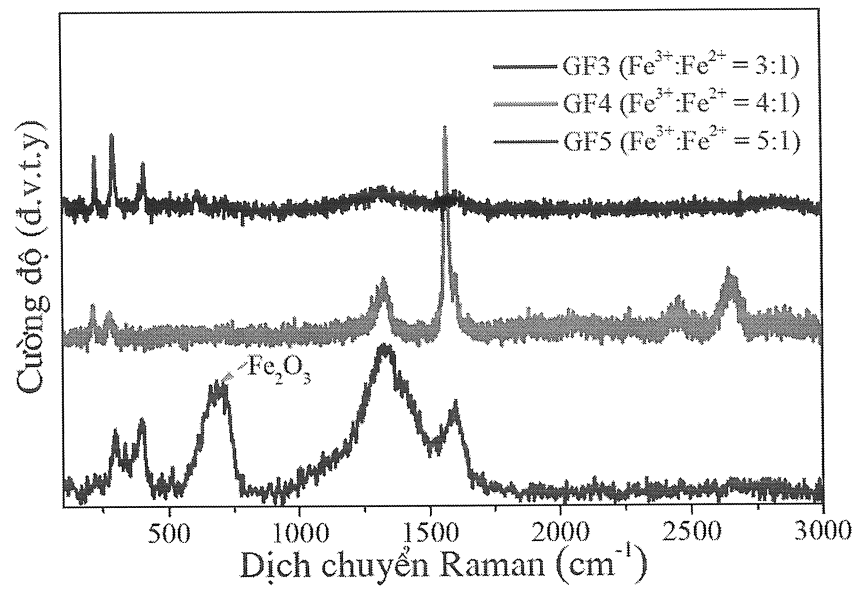
trong đó β là độ rộng bán phổ (độ rộng tối đa tại nửa cực đại – FWHM) phụ thuộc vào độ rộng của đỉnh, λ là bước sóng tia X, và θ là góc tán xạ;

có khả năng thu hồi được bằng từ tính; và

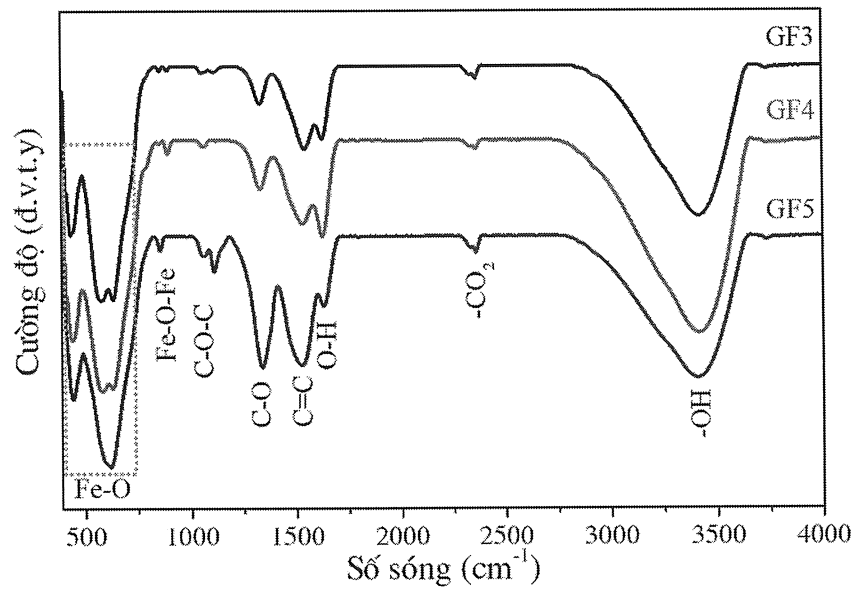
có tính chất quang xúc tác đối với sự phân hủy thuốc nhuộm Xanh

Methylene dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Xenon trong một khoảng thời gian xác định trước.

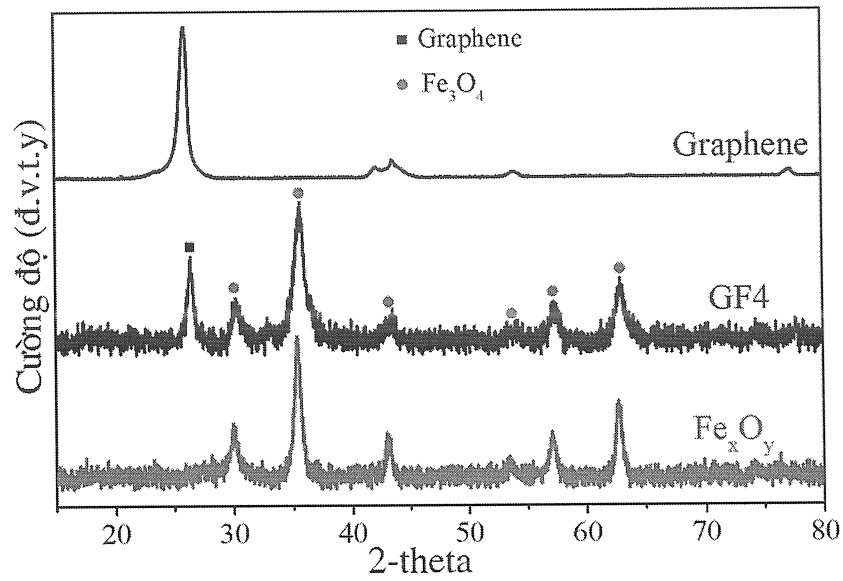
**Hình 1****Hình 2**



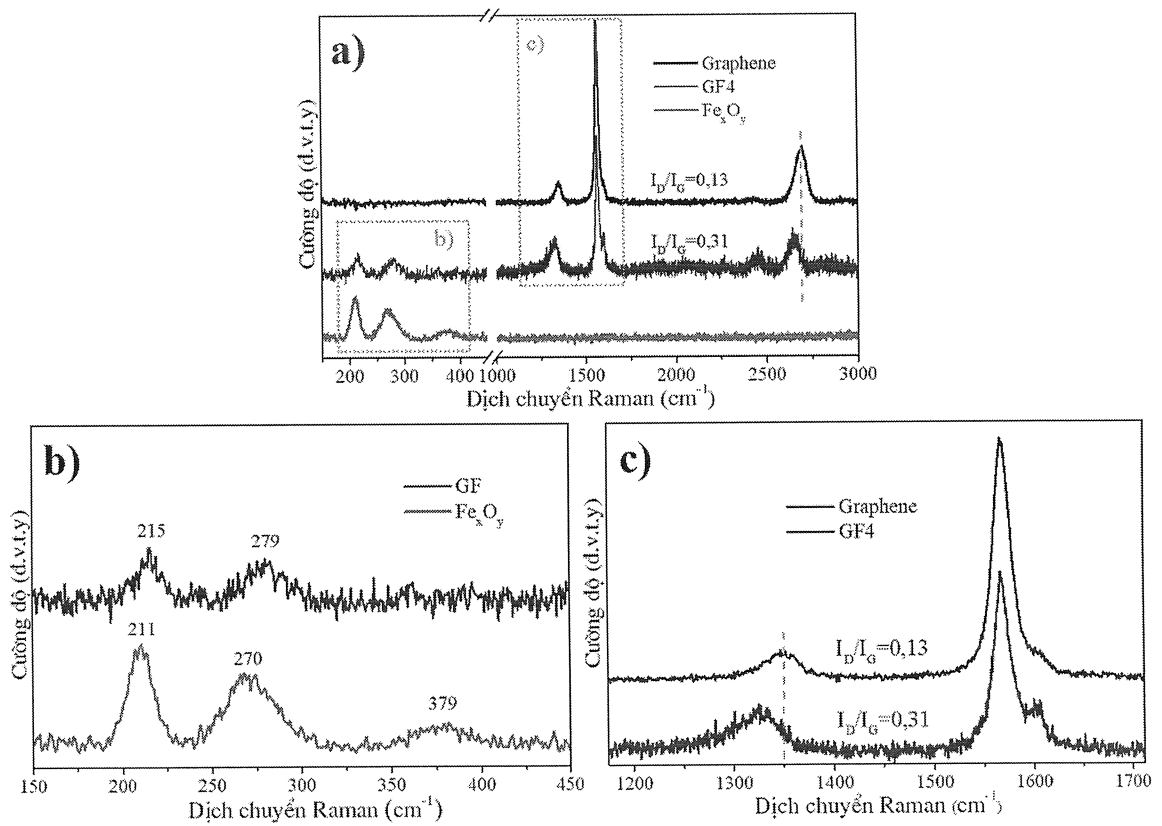
Hình 3



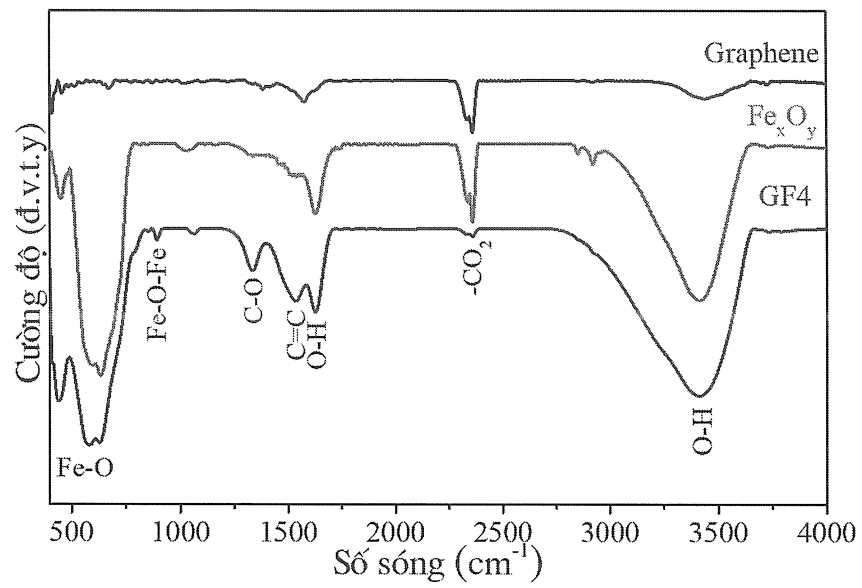
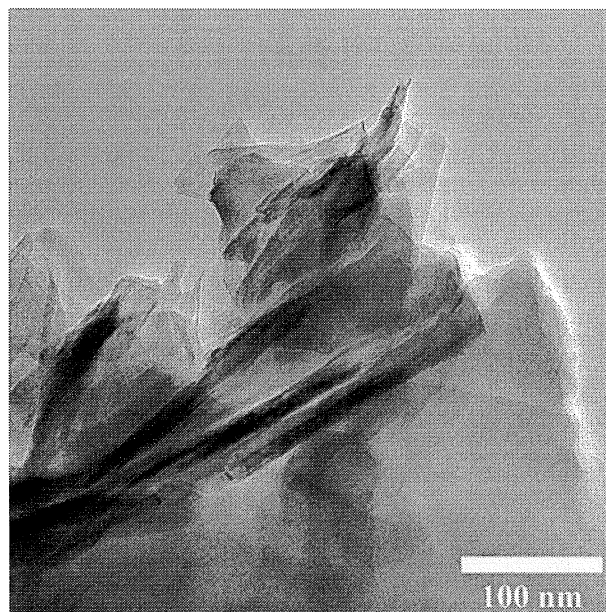
Hình 4

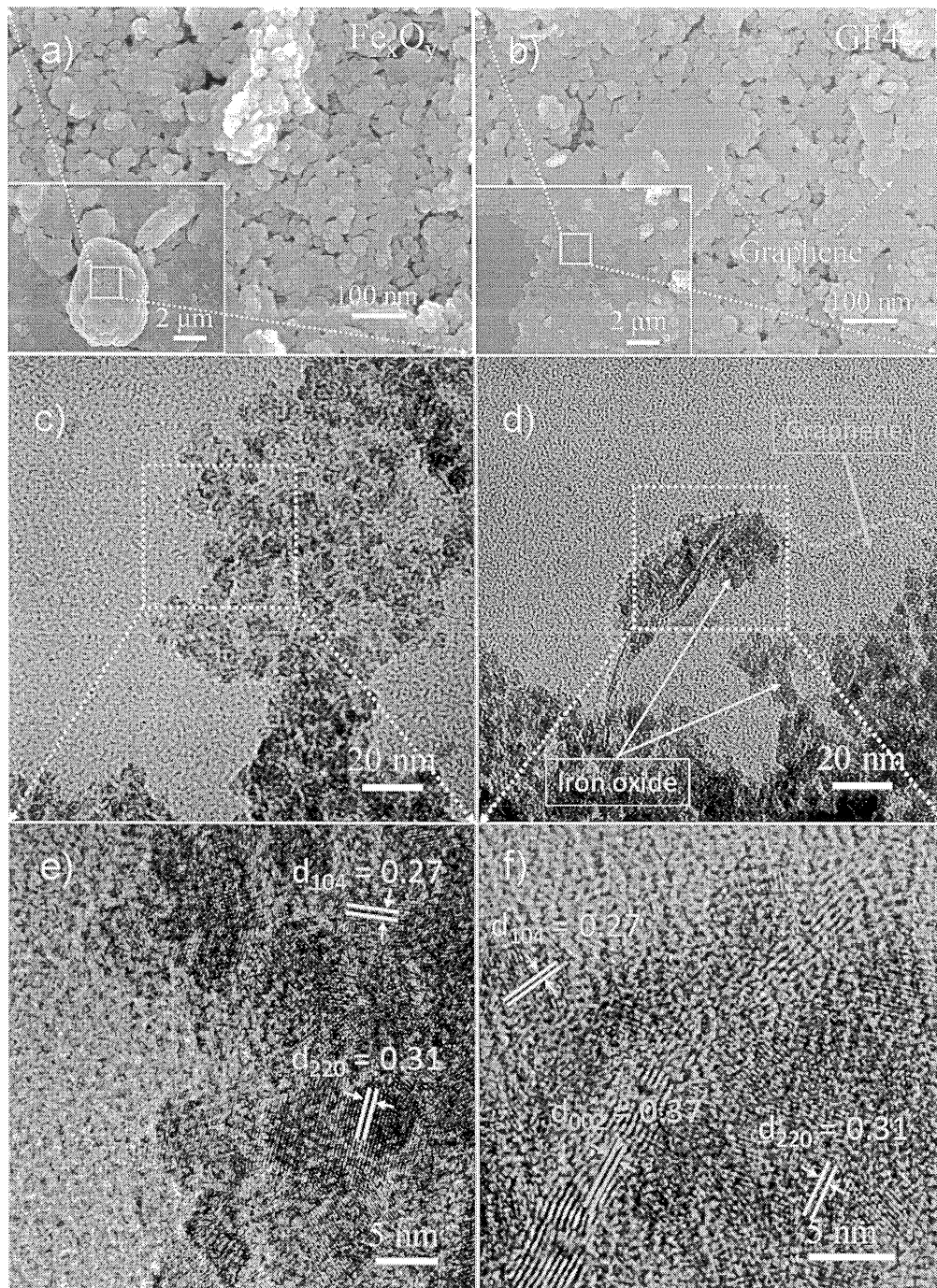


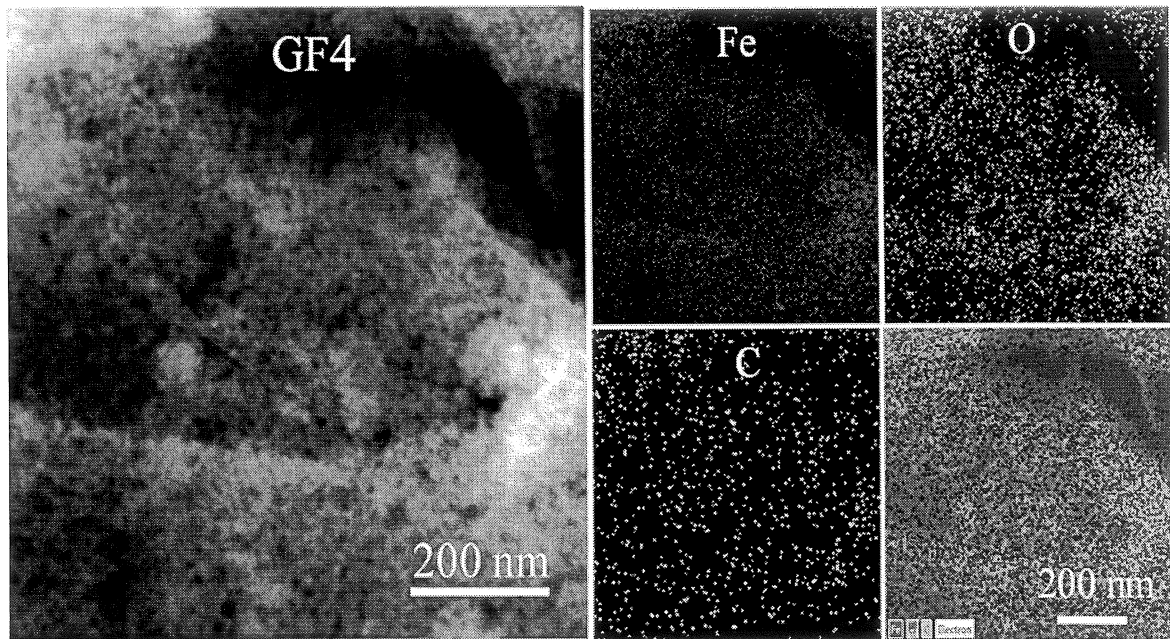
Hình 5



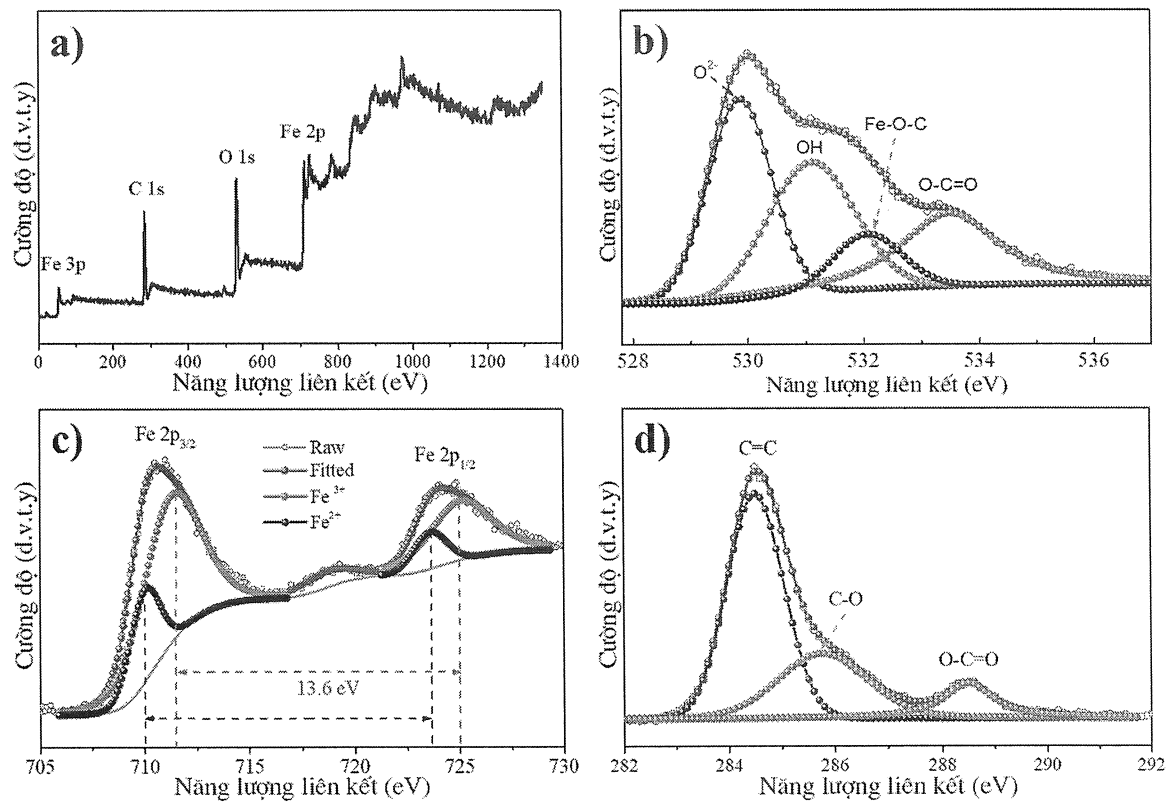
Hình 6

**Hình 7****Hình 8**

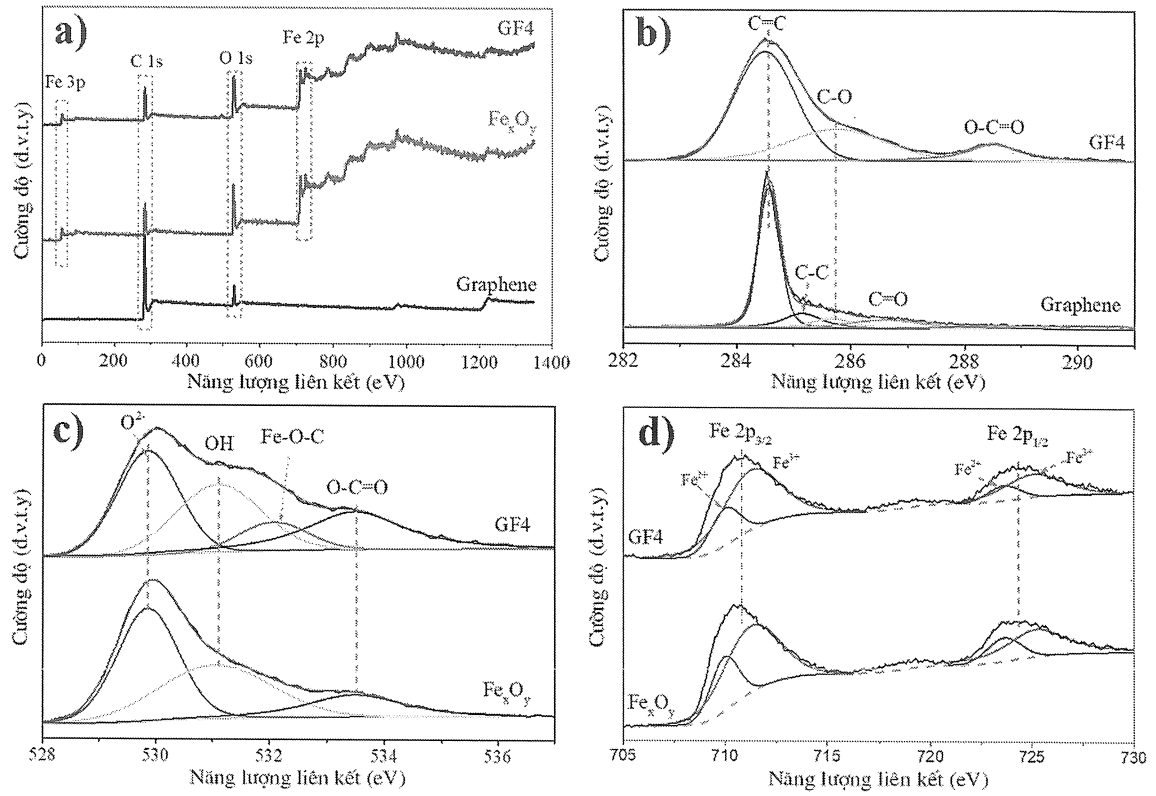
**Hình 9**



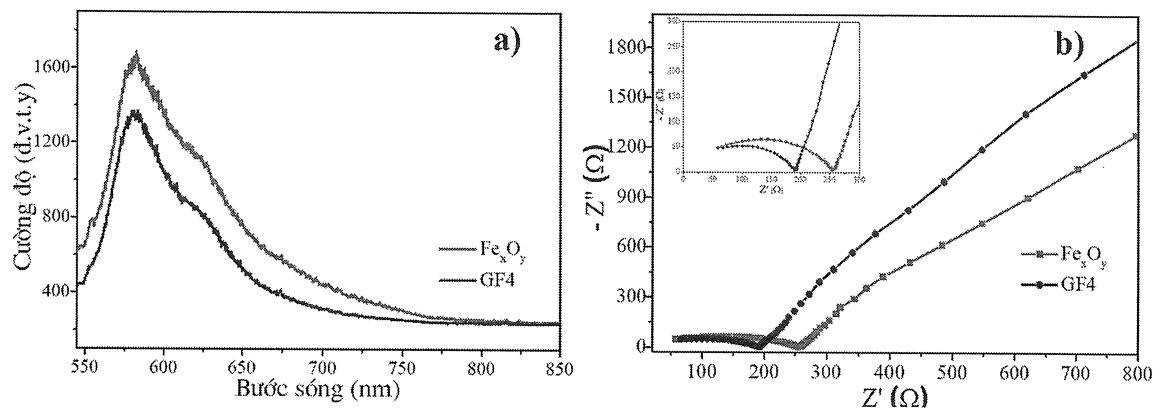
Hình 10



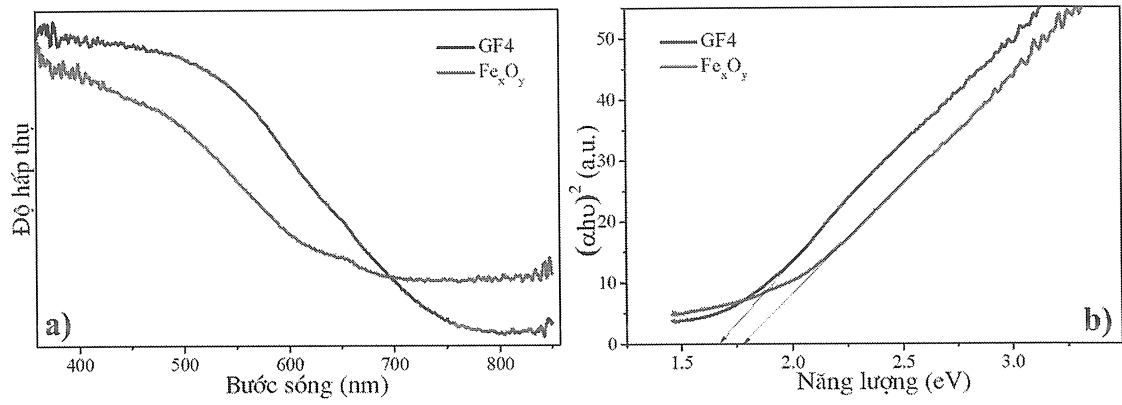
Hình 11



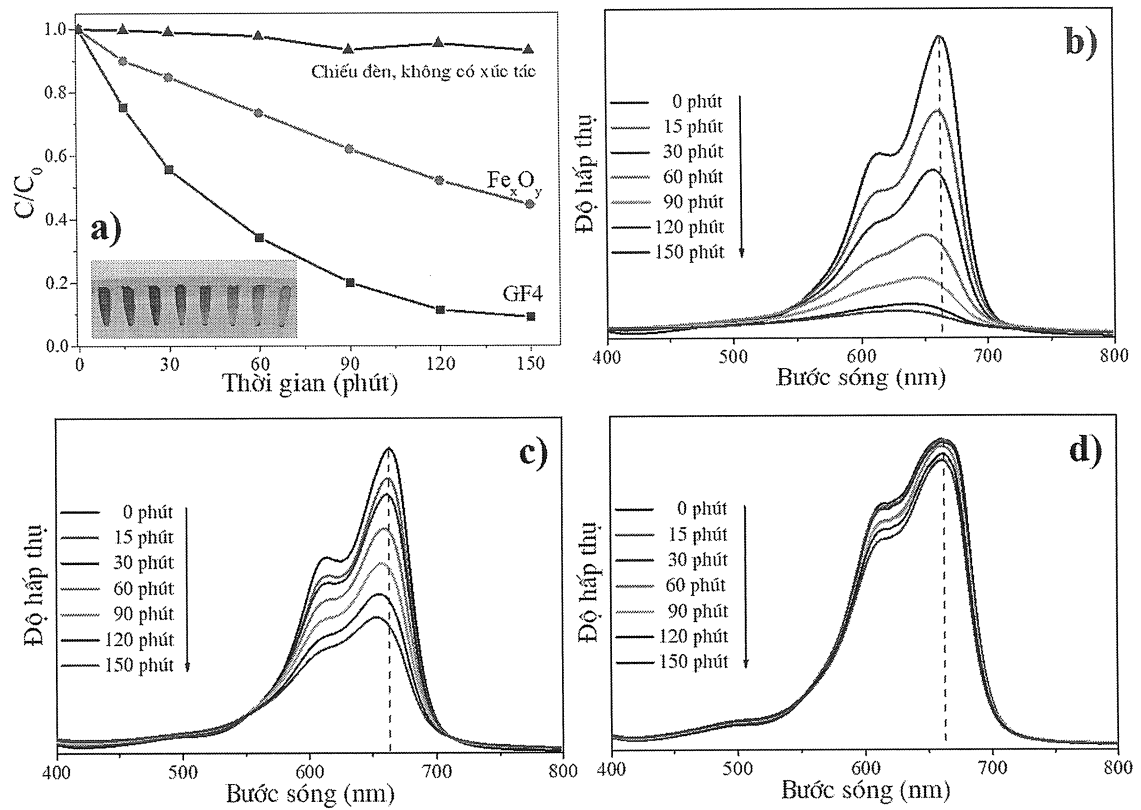
Hình 12



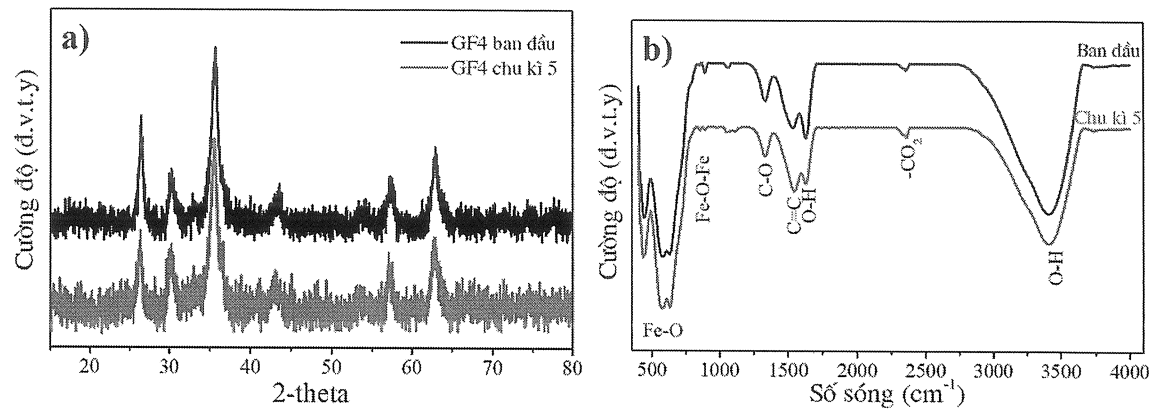
Hình 13



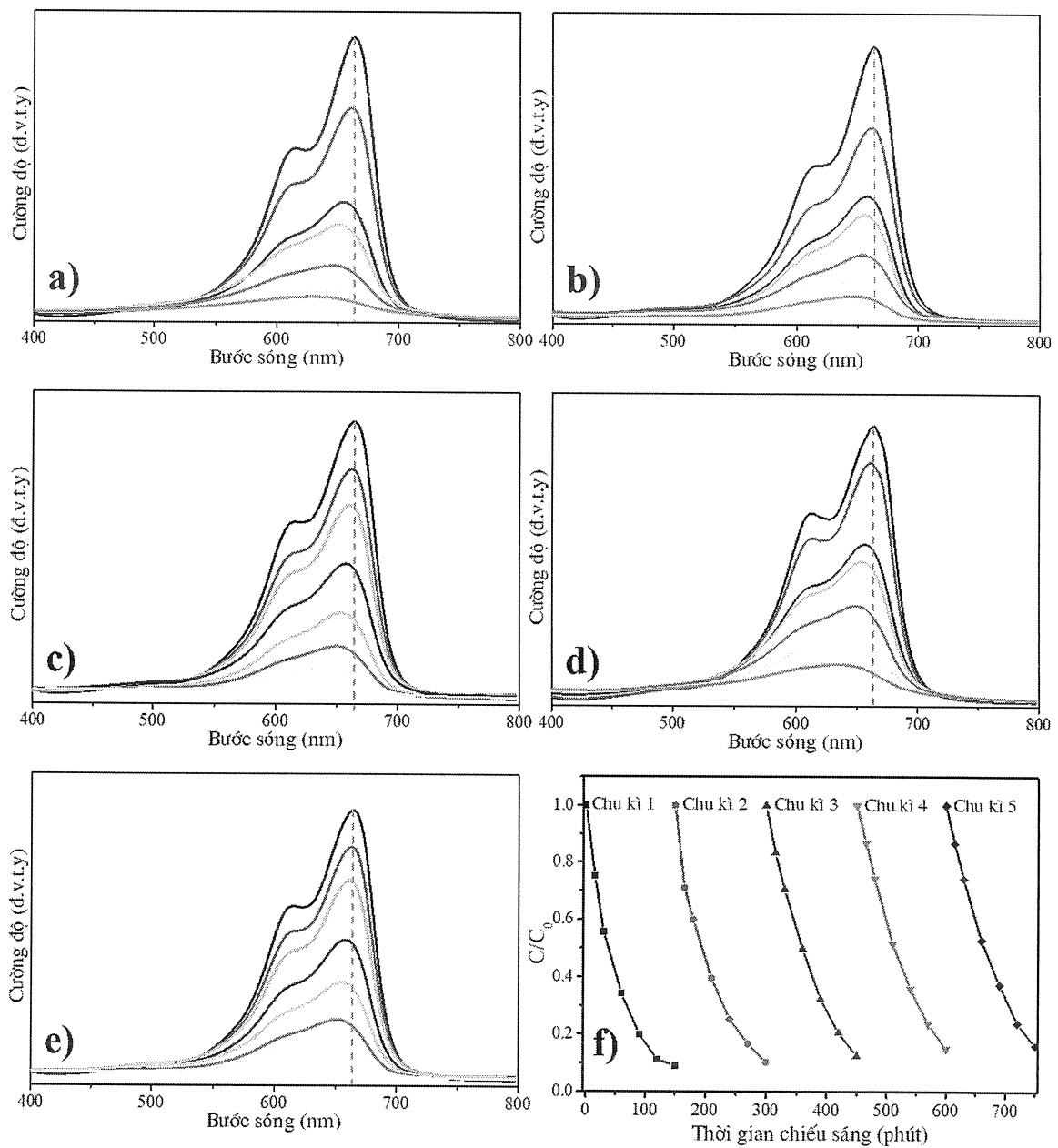
Hình 14



Hình 15



Hình 16



Hình 17