



BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẰNG ĐỘC QUYỀN GIẢI PHÁP HỮU ÍCH

Số: 4118

Tên giải pháp hữu ích: QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU COMPOSIT QUANG XÚC
TÁC AG-G-C3N4@HNTS

Chủ Bằng độc quyền: TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT (VN)
Số 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, thành phố
Hà Nội

Tác giả: 1. Phạm Xuân Núi (VN)
Bộ môn Lọc - Hóa dầu, Khoa Dầu Khí, trường đại học Mỏ - Địa chất,
18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội
2. (Danh sách kèm theo)

Số đơn: 2-2023-00001

Ngày nộp đơn: 03/01/2023

Số điểm yêu cầu bảo hộ: 01

Số trang mô tả: 16

Cấp theo Quyết định số: 80921/QĐ-SHTT.Đ, ngày: 20/05/2025

Có hiệu lực từ ngày cấp đến hết 10 năm tính từ ngày nộp đơn (Hiệu lực bảo hộ cần duy trì hàng năm).



VN 4118

KT. CỤC TRƯỞNG
PHÓ CỤC TRƯỞNG
CỤC
SỞ HỮU
TRÍ TUỆ
BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
Lê Huy Anh

BẢNG ĐỘC QUYỀN GIẢI PHÁP HỮU ÍCH SỐ: 4118

Tác giả khác:

2. NGUYỄN THỊ HOA (VN)

Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, đường Nguyễn Văn Trác, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, thành phố Hà Nội

3. ĐOÀN VĂN HUẤN (VN)

Khoa Hóa học, Đại học Bristol, Bristol BS8 ITS, Vương quốc Anh

4. NGUYỄN THỊ THANH BẢO (VN)

Viện Vật Lý, Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, 18C Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội



(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)** (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



2-0004118

(51) **B01J 37/04; B01J 37/00; B01J 27/00; B01J** (13) **Y**
2024.01 **35/39**

(21) 2-2023-00001 (22) 03/01/2023
(45) 25/06/2025 447 (43) 25/07/2023 424A
(73) Trường Đại học Mỏ - Địa chất (VN)
Số 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, thành phố Hà Nội
(72) Phạm Xuân Núi (VN); Nguyễn Thị Hoa (VN); Đoàn Văn Huấn (VN); Nguyễn Thị
Thanh Bảo (VN).

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU COMPOSIT QUANG XÚC TÁC AG-G-
C3N4@HNTS**

(21) 2-2023-00001

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) chuẩn bị nguyên liệu dạng bột và dịch chiết lá Tía tô; b) tạo dịch keo nano AgNPs; c) tinh chế halloysit; d) tạo vật liệu composite g-C₃N₄@HNTs; và e) thu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs. Quy trình này được thực hiện thông qua phương pháp trộn cơ học để tạo ra vật liệu composit Ag-g-C₃N₄@HNTs với tinh thể nano Ag, các tấm g-C₃N₄ và các ống halloysit được phân tán đồng nhất để thu được vật liệu composit Ag-g-C₃N₄@HNTs có khả năng tăng cường hoạt động quang xúc tác, đồng thời bề mặt các ống halloysit tích điện âm tạo ra lực tương tác tĩnh điện với các chất ô nhiễm có bề mặt tích điện dương làm tăng khả năng hấp phụ chất ô nhiễm lên bề mặt xúc tác. Vật liệu Ag-g-C₃N₄@HNTs được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên, sẵn có, an toàn và sản phẩm thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích có cấu trúc đồng nhất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực khoa học vật liệu và xử lý môi trường, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag@g-C₃N₄/HNTs ứng dụng để xử lý thuốc kháng sinh tetracyclin (TC) trong môi trường nước.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Theo tổ chức đánh giá nước Thế giới của Liên Hợp Quốc (UN WWAP), các ngành công nghiệp bao gồm dệt, giấy và sản xuất dược phẩm thải ra từ 300 đến 400 triệu tấn chất ô nhiễm hữu cơ chưa qua xử lý hằng năm, làm ô nhiễm nước và gây ra thiệt hại đáng kể cho môi trường (M. Palaniappan et al., “Clearing the waters: a focus on water quality solutions”, 2010). Để khắc phục điều này, hầu hết các quốc gia đã thực hiện các quy định nghiêm ngặt về kiểm soát môi trường. Vì vậy, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tìm ra giải pháp thực tế nhằm hạn chế ô nhiễm nước và bảo vệ môi trường khỏi bị tổn hại thêm. Do đó, phương pháp quang xúc tác là quá trình phản ứng trên bề mặt xúc tác dưới ánh sáng tự nhiên để phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm thành CO₂ và H₂O được coi là phương pháp hiệu quả và đã được sử dụng để phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ ô nhiễm như thuốc nhuộm (K. Rajeshwar et al., “Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media”, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 9, 171–192, 2008), kháng sinh (Z. Wei et al., A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production, Chinese J. Catal., 41, 1440–1450, 2020), thuốc giảm đau (A. Koltsakidou et al., “Biobased poly (ethylene furanoate) polyester/TiO₂ supported nanocomposites as effective photocatalysts for anti-inflammatory/analgesic drugs”, Molecules, 24, 564, 2019) và thuốc diệt cỏ (N. Daneshvar et al., “Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics”, J. Environ. Sci. Heal. Part B., 41, 1273–1290, 2006).

Tetracyclin (TC) là một trong những hợp chất được sử dụng phổ biến nhất trong thuốc kháng sinh. Nó trở thành mối nguy hại tiềm tàng vì việc lạm dụng TC có thể phá hủy cấu trúc sinh vật và là mối đe dọa nghiêm trọng đối với con người do làm gián đoạn chuỗi thức ăn (E. W. Chu et al., “Environmental impact: Concept, consequences, measurement”, Ref. Modul. Life Sci., 2017). Chính vì vậy, việc loại bỏ TC khỏi môi

trường nước là vấn đề cấp bách và tức thì để tạo ra một môi trường sạch hơn, an toàn hơn. Để công việc này hiệu quả, cần phải phát triển các chất xúc tác thế hệ mới có khả năng quang xúc tác tốt đồng thời thân thiện với môi trường.

Vật liệu nano cacbon được quan tâm trong nhiều lĩnh vực vì những đặc tính ưu việt của chúng như tính ổn định hóa học, dẫn điện tốt và diện tích bề mặt cao. Các chất bán dẫn cacbon có thể đẩy nhanh quá trình chuyển các electron từ chất xúc tác quang sang bề mặt phân tách lỏng-rắn. Trong đó, cacbon nitrit dạng graphit ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) được coi là một ứng viên tiềm năng vì khả năng quang xúc tác và khả năng hỗ trợ xúc tác của nó (N. López-Salas et al., “Carbonaceous Materials: The Beauty of Simplicity”, Bull. Chem. Soc. Jpn. 94, 2822–2828, 2021). $g\text{-C}_3\text{N}_4$ là một chất xúc tác quang đầy hứa hẹn với năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,7 eV). Vật liệu này được sử dụng trong một số ứng dụng hữu ích như cảm biến (S. Pany et al., “A facile in situ approach to fabricate N, S-TiO₂/gC₃N₄ nanocomposite with excellent activity for visible light induced water splitting for hydrogen evolution”, Phys Chem. Chem. Phys., 17, 8070–8077, 2015), siêu tụ điện (J. Tian et al., “Ultrathin graphitic C₃N₄ nanofibers: hydrolysis-driven top-down rapid synthesis and application as a novel fluorosensor for rapid, sensitive, and selective detection of Fe³⁺”, Sensors Actuators B Chem., 216, 453–460, 2015), hấp phụ (Q. Chen et al., “Three-dimensional graphitic carbon nitride functionalized graphene-based high-performance supercapacitors”, J. Mater. Chem. A, 3, 6761–6766, 2015), tổng hợp hữu cơ (Y. Oh et al., “Selective and regenerative carbon dioxide capture by highly polarizing porous carbon nitride”, ACS Nano., 9, 9148–9157, 2015) và chuyển hóa hydro (Q. Yang et al., “Metal-free mesoporous carbon nitride catalyze the Friedel–Crafts reaction by activation of benzene”, RSC Adv., 5, 54978–54984, 2015). Tuy nhiên, vật liệu này có những nhược điểm như diện tích bề mặt thấp, khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy yếu, sự tái hợp nhanh chóng của các cặp electron và lỗ trống quang sinh cũng như hiệu suất tách electron thấp. Việc pha tạp $g\text{-C}_3\text{N}_4$ với các nguyên tố kim loại hoặc phi kim là một cách hiệu quả để nâng cao hiệu quả quang xúc tác trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải. Sự lắng đọng của kim loại quý trên bề mặt của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cũng được chú ý nhiều, phổ biến là kim loại Vàng (Au) (S. Samanta et al., “Facile synthesis of Au/g-C₃N₄ nanocomposites: an inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation”, Chem. Cat. Chem., 6, 1453–1462, 2014), bạch kim (Pt) (J. Ding et al., “Plasma synthesis of Pt/g-C₃N₄

photocatalysts with enhanced photocatalytic hydrogen generation”, J. Alloys Compd., 873, 159871, 2021), ruthenium (Ru) (D. Hao et al., “A green synthesis of Ru modified g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic ammonia synthesis”, Energy Mater Adv., 2021, 2021) và gần đây bạc (Ag) được sử dụng nhiều hơn do giá thành rẻ, dễ tổng hợp. Vật liệu Ag/g-C₃N₄ đã được nghiên cứu và ứng dụng để phân hủy các chất ô nhiễm trong môi trường nước cũng như trong các ứng dụng tách nước (J. Wang et al., “Facile gel-based morphological control of Ag/g-C₃N₄ porous nanofibers for photocatalytic hydrogen generation”, ACS Sustain Chem. Eng., 5, 10633–10639, 2017; Y. Bu et al., “Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C₃N₄ heterojunction material”, Appl. Catal. B Environ., 144, 622–630, 2014).

Bên cạnh đó, cacbon nitrit dạng graphit cũng được kết hợp với các khoáng sét giá rẻ, không độc hại, và có hình thái bề mặt đặc trưng như bentonit và halloysit (HNTs) làm chất hỗ trợ để cải thiện hoạt tính xúc tác trong vật liệu composit. Ví dụ, nanocomposit bentonit/g-C₃N₄ ứng dụng trong phân hủy xanh metylen (Y. Li et al., “Synthesis and photocatalytic activity of a bentonite/gC₃N₄ composite”, Rsc. Adv. 4, 11831–11839, 2014). Vật liệu thu được có bước sóng hấp thụ dài hơn (tăng từ 474 nm trong g-C₃N₄ tinh khiết lên 500 nm trong vật liệu composit), diện tích bề mặt (S_{BET}) cao hơn (24,1 m²/g trong bentonit/g-C₃N₄ so với 5,9 m²/g trong g-C₃N₄) và cải thiện khả năng hấp phụ so với g-C₃N₄. Halloysit (HNTs) là một loại aluminosilicat tự nhiên, nguồn nguyên liệu phong phú, có khả năng tương thích sinh học và có thể là chất mang hỗ trợ trong vật liệu xúc tác quang (M.B Nguyen et al., “Heterostructure of vanadium pentoxide and mesoporous SBA-15 derived from natural halloysit for highly efficient photocatalytic oxidative desulphurisation”, RSC Adv., 11, 31738–31745, 2021). Các ống HNTs có cấu tạo hóa học bề mặt khác nhau giữa mặt trong và mặt ngoài ống. Bề mặt bên trong của HNTs bao gồm các nhóm bát diện gibbsite (Al-OH) và tích điện dương, trong khi bề mặt bên ngoài tích điện âm của nó bao gồm các nhóm siloxan (Si-O-Si) (H. Zhang, “Selective modification of inner surface of halloysit nanotubes: A review”, Nanotechnol Rev., 6, 573–581, 2017). Sự biến dạng gây ra bởi sự không đồng đều trong mạng tinh thể giữa các tấm silic dioxit và nhôm oxit mà các ống HNTs cuộn lại thành hình trụ. Với bề mặt tích điện âm của HNTs có thể ngăn chặn việc tái kết hợp của các cặp electron và lỗ trống quang sinh trên bề mặt chất xúc tác quang, mặt khác,

cấu trúc ống nano của HNTs có thể giúp tăng diện tích bề mặt và cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, do đó, HNTs đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu quả quang xúc tác. Ví dụ, một chất hấp phụ mới g-C₃N₄-IL@HNT đã được chế tạo và sử dụng để tách các chất ô nhiễm benzen và phenol từ các mẫu nước (M. Darvishnejad et al., “Graphitic carbon nitride-reinforced polymer ionic liquid nanocomposite: a novel mixed-mode sorbent for microextraction in packed syringe”, Int. J. Environ. Anal. Chem., 1–14, 2020). Composit g-C₃N₄-IL@HNT cho thấy sự hấp phụ hiệu quả bởi các nhóm đa chức năng tương tác với các chất ô nhiễm. Tuy nhiên, giải pháp kết hợp giữa các hạt kim loại bạc (Ag) được tổng hợp bằng phương pháp xanh cùng với khả năng hấp phụ hiệu quả của halloysit và khả năng quang xúc tác của g-C₃N₄ để tạo ra vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs cũng như ứng dụng của vật liệu này để xử lý các vấn đề ô nhiễm thuốc kháng sinh tetracycline trong nước thải chăn nuôi là chưa có.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm khắc phục các nhược điểm của các vật liệu tổng hợp trước đó, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs để ứng dụng trong xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước. Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs với tổ hợp tinh thể nano Ag cùng các ống HNTs và các tấm g-C₃N₄ theo tỷ lệ với hình thái vi cấu trúc thích hợp để có thể hoạt động ổn định trong thời gian dài.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

- a) chuẩn bị nguyên liệu dạng bột bằng cách thu lá Tía tô tươi, rửa sạch bằng nước khử ion, phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và nghiền nhỏ thu được nguyên liệu dạng bột;
- b) tạo dịch chiết từ lá Tía tô bằng cách bổ sung nguyên liệu dạng bột thu được ở bước a) vào hệ dung môi nước – etanol, chiết bằng hệ chiết Soxhlet, thu dịch chiết và đun nóng để loại etanol;
- c) tạo dạng keo nano bạc (AgNPs) bằng cách bổ sung khoảng 4,9 – 5 mL dịch chiết lá Tía tô thu được ở bước b) vào khoảng 19,8 – 20,1 mL dung dịch AgNO₃ 0,01M, sử dụng máy khuấy để khuấy trộn liên tục trong 24 giờ ở nhiệt độ 25 – 26 °C thu nano bạc (AgNPs) dạng keo màu nâu;

- d) tinh chế halloysit bằng cách nghiền nhỏ halloysit thô, sàng để loại bỏ các hạt sạn và sấy khô ở nhiệt độ khoảng 90 – 100 °C, sau đó bổ sung một lượng halloysit vào nước cất và thêm H₂SO₄ 98% vào khuấy trộn ở nhiệt độ khoảng 85 – 90 °C trong 90 phút, lọc thu lấy chất rắn và rửa lại nhiều lần với nước cất rồi sấy khô, chất rắn sau khi sấy khô được phân tán vào nước cất, khuấy trộn trong 24 giờ và để lắng trong 4 ngày, sau đó gạn lấy phần chất rắn ở trên, ly tâm, sấy khô thu được halloysit tinh khiết có màu trắng;
- e) tạo vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs bằng cách trộn u rê với halloysit (tỷ lệ 1/1 theo khối lượng) và cho vào chén nung có nắp đậy, sau đó chén nung được đặt trong lò nung và nung ở nhiệt độ khoảng 495 – 505 °C trong 1 giờ, làm nguội đến nhiệt độ phòng thu được vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs bột màu vàng nhạt; và
- f) thu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs bằng cách thêm một lượng AgNPs thu được ở bước c) vào một lượng composit g-C₃N₄@HNTs thu được ở bước f) và khuấy liên tục trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp được rửa bằng nước khử ion, lọc và sấy khô ở nhiệt độ khoảng 75 – 80 °C trong 24 giờ thu được vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs dạng bột màu nâu.

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó cấu trúc bao gồm các pha tinh thể nano bạc, ống HNTs và các tấm g-C₃N₄ được phân tán đồng nhất, các hạt nano Ag được gắn vào bề mặt hoặc xen kẽ giữa các lớp g-C₃N₄ và các ống halloysit.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét với mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua với mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 4 là giản đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ N₂ theo BET và sự phân bố kích thước mao quản của vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 5 là giản đồ phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS của mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 6 là phổ phát xạ huỳnh quang (PL) của vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 7 là giản đồ thể hiện khả năng phân hủy thuốc kháng sinh TC khi thay đổi khối lượng chất xúc tác của vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 8 là giản đồ thể hiện khả năng phân hủy thuốc kháng sinh TC khi thay đổi nồng độ thuốc kháng sinh TC của vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

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

Giải pháp hữu ích nhằm sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs với pha tinh thể nano Ag, các ống halloysit và các tấm g-C₃N₄ được tạo ra và phân tán đồng đều để tạo ra nhiều điểm tiếp xúc dị thể Ag/g-C₃N₄, Ag/HNTs, g-C₃N₄/HNTs và Ag/g-C₃N₄/HNTs nhằm tăng cường khả năng tiếp xúc với chất ô nhiễm, tăng khả năng phân tách các hạt mang điện trên các thành phần xúc tác quang.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) chuẩn bị dịch chiết lá Tía tô; b) tạo dạng keo nano AgNPs; c) tinh chế halloysit; d), tạo vật liệu composite g-C₃N₄@HNTs; e) thu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs.

Bản chất của phương pháp sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs theo giải pháp hữu ích là tổng hợp xanh các hạt nano bạc bằng dịch chiết lá Tía tô, sau đó phân tán các hạt nano bạc trên nền vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs bằng phương pháp khuấy trộn cơ học, việc này cho phép các hạt nano bạc có kích thước mong muốn được phân bố đều trên bề mặt các tấm g-C₃N₄@HNTs, đồng thời với đặc tính hóa học bề mặt độc đáo của các ống HNTs cho phép phân tách hiệu quả cặp electron-lỗ trống quang sinh, mặt khác có thể điều chỉnh linh hoạt tỷ lệ mong muốn giữa các thành phần trong vật liệu tổ hợp Ag-g-C₃N₄@HNTs bằng cách lựa chọn khối lượng

sử dụng các phối liệu ban đầu, có thể áp dụng đồng nhất mà không phải điều chỉnh điều kiện khác nhau cho mỗi tỷ phần AgNPs, g-C₃N₄ và HNTs khác nhau. Quy trình cho phép linh hoạt trong quy mô thực hiện.

Trong bước chuẩn bị nguyên liệu lá Tía tô, thu lá Tía tô tươi, rửa sạch bằng nước khử ion, phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và nghiền nhỏ thu được nguyên liệu dạng bột;

Trong bước tạo dịch chiết lá Tía tô, bổ sung nguyên liệu dạng bột thu được ở bước trên vào hệ dung môi nước – etanol, chiết bằng hệ chiết Soxhlet, thu dịch chiết và đun nóng để loại etanol;

Trong bước thu dịch keo nano bạc (AgNPs), dịch chiết lá Tía tô thu được ở bước trên được khuấy trộn liên tục với dung dịch AgNO₃ 0,01M trong 24 giờ ở nhiệt độ 25 - 26 °C thu được nano bạc (AgNPs) dạng dịch keo màu nâu;

Trong bước thu halloysit tinh khiết, halloysit thô được nghiền nhỏ, sàng để loại bỏ các hạt sạn lớn sau đó sấy khô ở nhiệt độ khoảng 90 – 100 °C. Halloysit thô sau khi xử lý sơ bộ được phân tán trong nước và bổ sung một lượng H₂SO₄ 98% vào khuấy trộn ở nhiệt độ khoảng 85 – 90 °C trong 90 phút để hòa tan các nguyên tố vi lượng có trong khoáng, lọc rửa nhiều lần với nước cất để loại bỏ các tạp chất và H₂SO₄ dư, thu halloysit và sấy khô. Halloysit khô tiếp tục được phân tán trong nước cất và khuấy cơ học trong 24 giờ rồi để lắng trong 4 ngày, sau đó gạn lấy phần chất rắn ở trên, ly tâm, sấy khô thu được halloysit tinh khiết có màu trắng.

Trong bước tạo vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs, lượng khoáng halloysit và u rê được chuẩn bị theo tỷ lệ g-C₃N₄/HNTs là 1/1 (khối lượng/khối lượng) được cho vào chén nung có nắp và nung ở nhiệt độ khoảng 495 – 505 °C trong 1 giờ để u rê chuyển hóa thành cacbon nitrit dạng graphit (g-C₃N₄), sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng thu được vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs dạng bột màu vàng nhạt.

Trong bước tạo vật liệu composit xúc tác quang Ag-g-C₃N₄@HNTs, dịch keo nano bạc (AgNPs) được thêm vào hỗn hợp composit g-C₃N₄@HNTs, khuấy liên tục trong 1 giờ. Hỗn hợp sau đó được rửa bằng nước khử ion, lọc và sấy khô ở nhiệt độ khoảng 75 – 80 °C trong 24 giờ thu được vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs dạng bột màu nâu.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs

Lá Tía tô được thu gom, rửa sạch bằng nước khử ion, làm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng sau đó nghiền nhỏ thu được 25 g bột. Bột lá Tía tô (25 g) được chiết với 100 mL hệ dung môi nước cất/etanol theo tỉ lệ 1/4 (khối lượng/thể tích) bằng hệ chiết Soxhlet trong 4 giờ, dịch chiết sau đó đun sôi ở nhiệt độ 80 °C để loại etanol thu dịch chiết lá Tía tô. Sau đó, 5 mL dịch chiết lá Tía tô được khuấy trộn liên tục với 20 mL dung dịch AgNO₃ 0,01M trong 24 giờ ở nhiệt độ 25 - 26 °C thu được nano bạc (AgNPs) dạng dịch keo màu nâu;

Halloysit thô được nghiền nhỏ, sàng và sấy khô ở 100 °C, sau đó lấy 40 g halloysit thô sau khi xử lí phân tán vào trong 55 mL H₂O. Thêm từ từ 2 mL H₂SO₄ 98% vào hỗn hợp sau đó khuấy trộn bằng máy khuấy từ ở 90 °C trong 90 phút. Chất rắn thu được được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hết H₂SO₄ dư rồi sấy khô. Chất rắn sau khi sấy khô tiếp tục được phân tán trong 1,5 L H₂O và khuấy cơ học trong 24 giờ rồi để lắng hỗn hợp trong 4 ngày, lọc, thu lấy phần chất rắn phía trên. Quá trình này được thực hiện 3 lần. Phần chất rắn thu phía trên được đem đi ly tâm và sấy khô thu được halloysit tinh khiết (HNTs).

Hỗn hợp gồm 3 g u rê và 3 g HNTs thu được ở bước trên được trộn đều theo tỷ lệ 1/1 (khối lượng/khối lượng) và cho vào một chén nung có nắp đậy và nung ở 500 °C trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt là 2°C/phút, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng thu được vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs dạng bột màu vàng nhạt.

Bổ sung 10 mL dịch keo nano bạc (AgNPs) vào 0,1 g composit g-C₃N₄@HNTs, hỗn hợp được khuấy liên tục trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó hỗn hợp được rửa bằng nước khử ion, lọc và sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ thu được vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs dạng bột màu nâu.

Ví dụ 2. Xác định đặc tính vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs thu được

Để xác định đặc tính vi cấu trúc hình thái của vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs thu được, tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs được sản xuất theo ví dụ 1. Kết quả trên hình 1 cho thấy mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs với các ống halloysit có đường kính khoảng 20 - 40 nm và chiều dài từ 400 - 750 nm, cùng với đó là sự tích hợp của các tấm nano

cacbon nitrit dạng graphit ($g-C_3N_4$) đã được gắn các hạt nano bạc trên bề mặt các ống halloysit. Kết quả hình ảnh TEM (hình 2) cho thấy một lượng lớn các chấm đen tương ứng với các hạt nano Ag phân tán đều trên các tấm nano $g-C_3N_4$. Các hạt nano Ag có đường kính theo ước tính khoảng 5-20 nm. Kết quả này đảm bảo cho tính ưu việt vượt trội của vật liệu về sự phân bố đồng đều của các pha tinh thể. Tính chất này chứng minh tính hiệu quả của quy trình sản xuất theo giải pháp hữu ích với điều kiện tối ưu trong sản xuất vật liệu composit Ag- $g-C_3N_4$ @HNTs.

Để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu composit Ag- $g-C_3N_4$ @HNTs sản phẩm, tiến hành xác định nhiễu xạ tia X cho vật liệu sản phẩm thu được từ ví dụ 1. Cụ thể, hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu composit Ag- $g-C_3N_4$ @HNTs cho thấy mẫu vật liệu bao gồm pha tinh thể $g-C_3N_4$ thể hiện hai cực đại nhiễu xạ đặc trưng ở góc 2θ bằng $13,2^\circ$ và $27,3^\circ$ tương ứng với mặt phản xạ (100) và (002) của $g-C_3N_4$. Đối với halloysit, có thể quang sát thấy 5 đỉnh chính ở góc 2θ bằng $19,9^\circ$; $24,8^\circ$; $35,02^\circ$; 38° ; $54,5^\circ$, tương ứng với các mặt phản xạ (100), (002), (110), (003) và (210). Các tinh thể AgNPs được quan sát ở góc 2θ bằng $32,2^\circ$ và $46,2^\circ$ tương ứng với mặt phản xạ (111) và (200), đặc trưng cho pha lập phương tâm mặt (FCC) của tinh thể bạc.

Kết quả nhiễu xạ tia X này cũng cho thấy mẫu vật liệu tổ hợp không có thêm pha tinh thể nào khác ngoài các pha tinh thể của AgNPs, $g-C_3N_4$ và HNTs. Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu thu được ở ví dụ 1 cho thấy các tinh thể Ag được gắn vào bề mặt $g-C_3N_4$ và đồng thời các tấm $g-C_3N_4$ bao phủ các ống halloysit, chính vì vậy các đỉnh nhiễu xạ của HNTs bị giảm cường độ. Đây là một ưu điểm của quy trình khi không tạo ra vật liệu mà các pha tinh thể bị kết tụ, nghĩa là có sự tối ưu về ổn định pha tinh thể Ag, $g-C_3N_4$ và HNTs trong vật liệu tổ hợp.

Để xác định diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính mao quản của vật liệu, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ Nitơ theo BET được tiến hành đối với vật liệu sản phẩm thu được từ ví dụ 1. Cụ thể, hình 4 là giản đồ hấp phụ-khử hấp phụ N_2 và sự phân bố kích thước mao quản của mẫu vật liệu composit quang xúc tác Ag- $g-C_3N_4$ @HNTs. Theo phân loại của IUPAC, các đường cong trễ của vật liệu composit Ag- $g-C_3N_4$ @HNTs có dạng đường loại IV điển hình với các vòng trễ riêng biệt của loại H_4 đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản và đường kính mao quản của composit Ag- $g-C_3N_4$ @HNTs có giá trị lần lượt là $43,04 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,273 \text{ cm}^3/\text{g}$ và $28,14 \text{ nm}$. Kết quả này chứng minh rằng vật liệu

composit có khả năng hấp thụ ánh sáng và hoạt động quang xúc tác vượt trội hơn nhiều so với vật liệu g-C₃N₄ riêng lẻ.

Để xác định đặc tính quang học của chất xúc tác quang và khả năng phân tách của các hạt mang điện trên vật liệu xúc tác, phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (Uv-Vis DRS) và phổ phát xạ huỳnh quang PL được tiến hành đối với vật liệu sản phẩm thu được ở ví dụ 1. Cụ thể, hình 5 là giản đồ phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis và hình 6 là giản đồ phổ phát xạ huỳnh quang PL của mẫu vật liệu composit Ag-g-C₃N₄@HNTs. Chất xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs thể hiện sự hấp phụ mạnh ở bước sóng 510 nm, đặc trưng cho sự cộng hưởng plasmon bề mặt của AgNPs. Kết quả chứng minh rằng hạt nano Ag có vai trò quan trọng trong việc tăng cường hoạt động quang xúc tác, hơn nữa cấu trúc ống rỗng của halloysit cũng góp phần tăng khả năng hấp thụ ánh sáng. Năng lượng vùng cấm (E_g) được tính toán có giá trị là 2,5 eV. Từ phổ PL ở hình 6 cho thấy một đỉnh phát xạ rộng ở khoảng 430 nm, cường độ đỉnh tương đối yếu cho thấy rằng AgNPs trên bề mặt các tấm g-C₃N₄ có thể ức chế sự tái tổ hợp của các hạt mang điện, ngụ ý rằng sự phân tách hiệu quả các hạt mang điện có lợi để tăng cường hoạt động quang xúc tác và nâng cao hiệu suất phân hủy các chất ô nhiễm.

Ví dụ 3. Thiết lập mô hình xử lý quang xúc tác phân hủy thuốc kháng sinh tetracyclin (TC)

Thực hiện pha thuốc kháng sinh tetracyclin có nồng độ 5g/L vào bình định mức 100 mL. Tiến hành phân tán lần lượt 0,025 – 0,075 g chất xúc tác thu được ở ví dụ 1 vào trong 30 mL dung dịch thuốc kháng sinh có nồng độ từ 30 – 70 mg/L, khuấy trong bóng tối 30 phút để vật liệu đạt trạng thái cân bằng hấp phụ - nhả hấp phụ. Sau đó, hỗn hợp được đặt dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy với sự chiếu xạ của đèn Xe 125 W. Sau từng khoảng thời gian cố định, lấy mẫu đem ly tâm lọc tách chất rắn. Dung dịch thu được phân tích xác định nồng độ trên máy quang phổ Uv-Vis. Kết quả thử nghiệm khả năng phân hủy thuốc kháng sinh TC được thể hiện trên hình 7 và hình 8. Cụ thể, hình 7 là giản đồ thể hiện khả năng phân hủy thuốc kháng sinh TC của vật liệu được sản xuất theo ví dụ 1 với ảnh hưởng khối lượng vật liệu xúc tác và hình 8 là giản đồ thể hiện khả năng phân hủy thuốc kháng sinh TC của vật liệu được sản xuất theo ví dụ 1 với ảnh hưởng của nồng độ thuốc kháng sinh. Kết quả cho thấy vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs có khả năng phân hủy thuốc kháng sinh sau 4 giờ chiếu sáng tăng từ 85,4 % lên 95,9 % khi tăng liều lượng chất xúc tác quang từ 25 mg lên 75 mg. Mặt

khác, với nồng độ thuốc kháng sinh tăng từ 30 đến 70 mg/L thì khả năng phân hủy của vật liệu composit Ag-g-C₃N₄@HNTs giảm không đáng kể từ 97,1% xuống 81,6%. Như vậy, có thể thấy vật liệu composit Ag-g-C₃N₄@HNTs có khả năng phân hủy trong một phạm vi rộng của nồng độ thuốc kháng sinh và có thể sử dụng với liều lượng chất xúc tác ít. Điều đó thuận lợi cho quá trình ứng dụng vào thực tế.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu Ag-g-C₃N₄@HNTs với sự phân bố đồng đều của các tinh thể nano bạc trên các tấm g-C₃N₄, và các tấm g-C₃N₄ bao phủ bề mặt các ống halloysit tạo thành cấu trúc ống nhiều lớp. Quy trình theo giải pháp hữu ích đơn giản, dễ thực hiện.

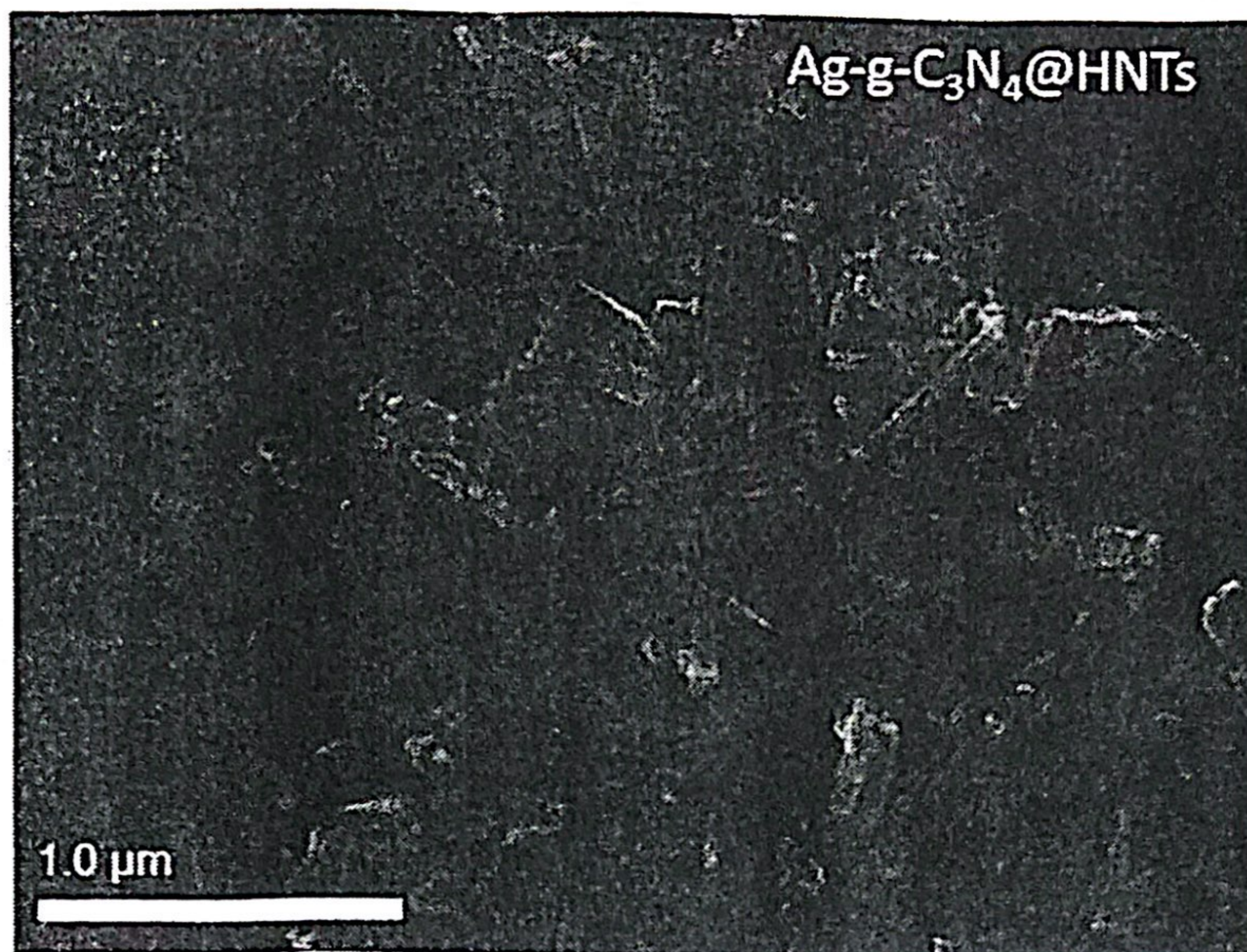
Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tận dụng các nguồn nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên như khoáng halloysit, lá tía tô, tiết kiệm chi phí sản xuất, giảm thiểu ô nhiễm môi trường đồng thời góp phần vào việc phát triển kinh tế vùng miền.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép dễ dàng điều chỉnh được tỉ lệ của thành phần có trong sản phẩm vật liệu composit Ag-g-C₃N₄ thu được bằng cách điều chỉnh tỷ lệ thành phần nguyên liệu ban đầu (dịch chiết, ure và khoáng halloysit). Vật liệu thu được này được xác định có độ đồng đều về vi cấu trúc hình thái và tính chất hóa lý bề mặt để ứng dụng làm chất xúc tác phân hủy các hợp chất ô nhiễm trong môi trường nước với quy trình thực hiện đơn giản.

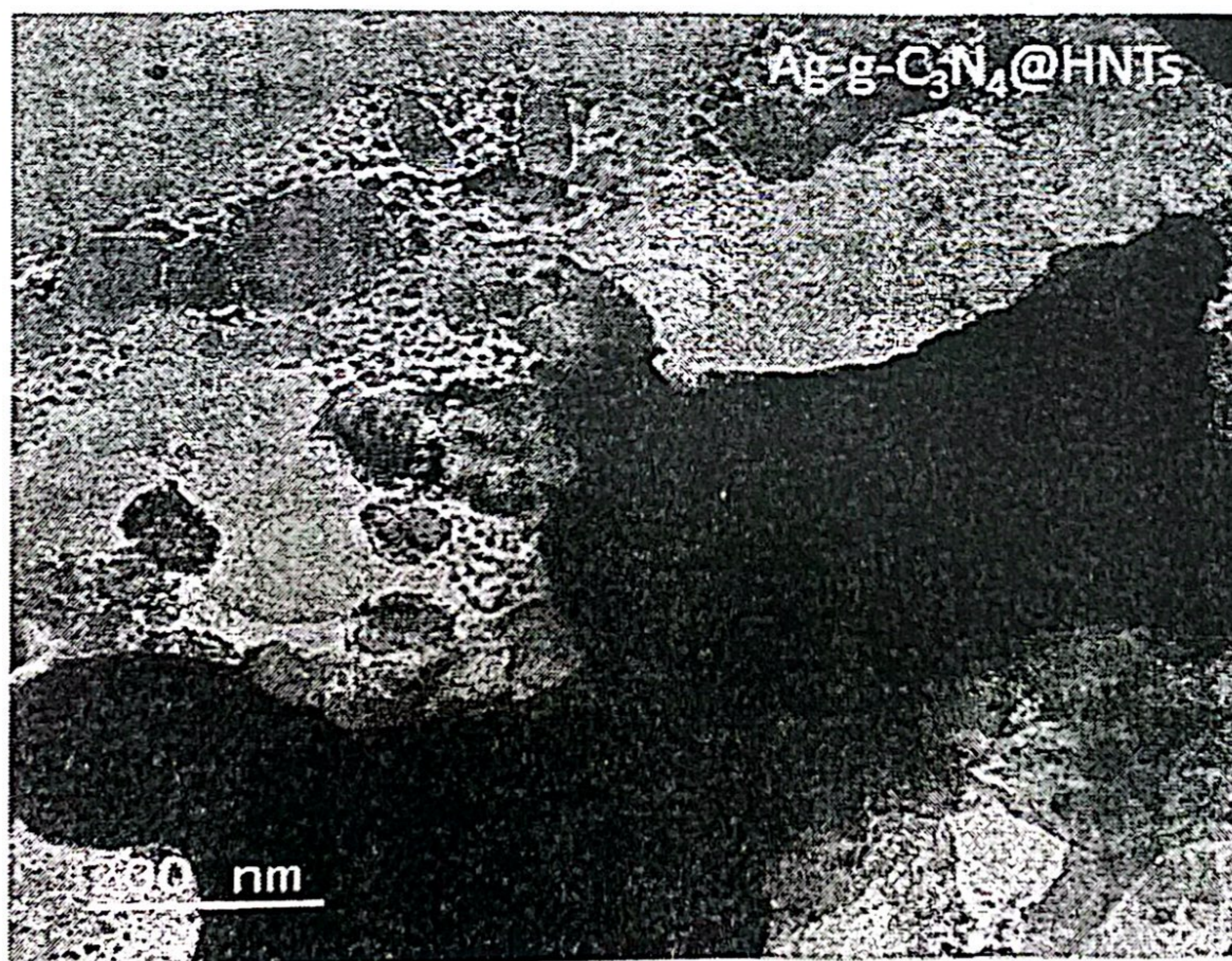
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu composit xúc tác quang Ag-g-C₃N₄@HNTs, trong đó quy trình này bao gồm các bước:
 - a) chuẩn bị nguyên liệu dạng bột bằng cách thu lá Tía tô tươi, rửa sạch bằng nước khử ion, phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và nghiền nhỏ thu được nguyên liệu dạng bột;
 - b) tạo dịch chiết từ lá Tía tô bằng cách bổ sung nguyên liệu dạng bột thu được ở bước a) vào hệ dung môi nước – etanol, chiết bằng hệ chiết Soxhlet, thu dịch chiết và đun nóng để loại etanol;
 - c) tạo dạng keo nano bạc (AgNPs) bằng cách bổ sung khoảng 4,9 – 5 mL dịch chiết lá Tía tô thu được ở bước b) vào khoảng 19,8 – 20,1 mL dung dịch AgNO₃ 0,01M, sử dụng máy khuấy để khuấy trộn liên tục trong 24 giờ ở nhiệt độ 25 – 26 °C thu nano bạc (AgNPs) dạng keo màu nâu;
 - d) tinh chế halloysit bằng cách nghiền nhỏ halloysit thô, sàng để loại bỏ các hạt sạn và sấy khô ở nhiệt độ khoảng 90 – 100 °C, sau đó bổ sung một lượng halloysit vào nước cất và thêm H₂SO₄ 98% vào khuấy trộn ở nhiệt độ khoảng 85 – 90 °C trong 90 phút, lọc thu lấy chất rắn và rửa lại nhiều lần với nước cất rồi sấy khô, chất rắn sau khi sấy khô được phân tán vào nước cất, khuấy trộn trong 24 giờ và để lắng trong 4 ngày, sau đó gạn lấy phần chất rắn ở trên, ly tâm, sấy khô thu được halloysit tinh khiết có màu trắng;
 - e) tạo vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs bằng cách trộn u rê với halloysite theo tỷ lệ 1/1 (khối lượng/khối lượng) và cho vào chén nung có nắp đậy, sau đó chén nung được đặt trong lò nung và nung ở nhiệt độ khoảng 495 – 505 °C trong 1 giờ, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng thu được vật liệu composit g-C₃N₄@HNTs bột màu vàng nhạt; và
 - f) thu vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs bằng cách thêm một lượng AgNPs thu được ở bước c) vào một lượng composit g-C₃N₄@HNTs thu được ở bước e) và khuấy liên tục trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp được rửa bằng nước khử ion, lọc và sấy khô ở nhiệt độ khoảng 75 – 80 °C trong 24 giờ thu được vật liệu composit quang xúc tác Ag-g-C₃N₄@HNTs dạng bột màu nâu.

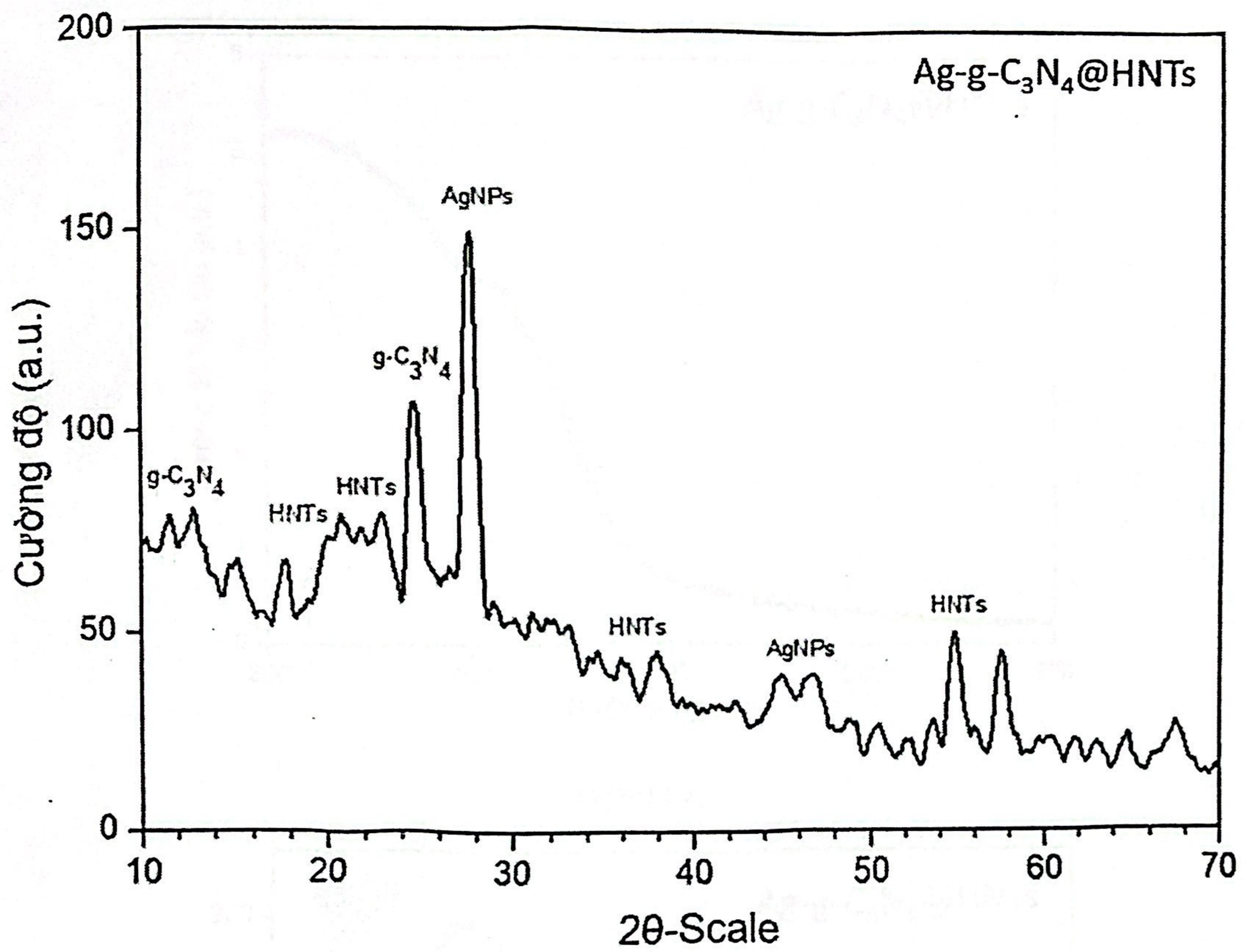
HÌNH 1



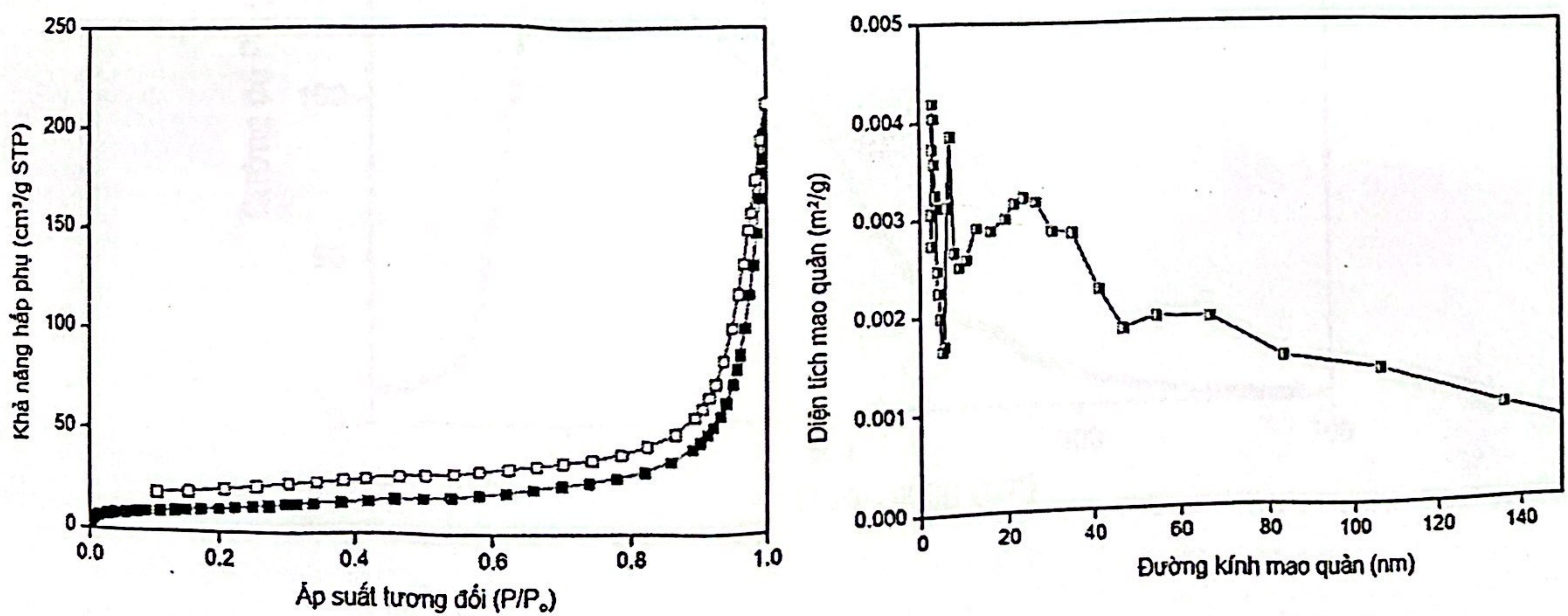
HÌNH 2



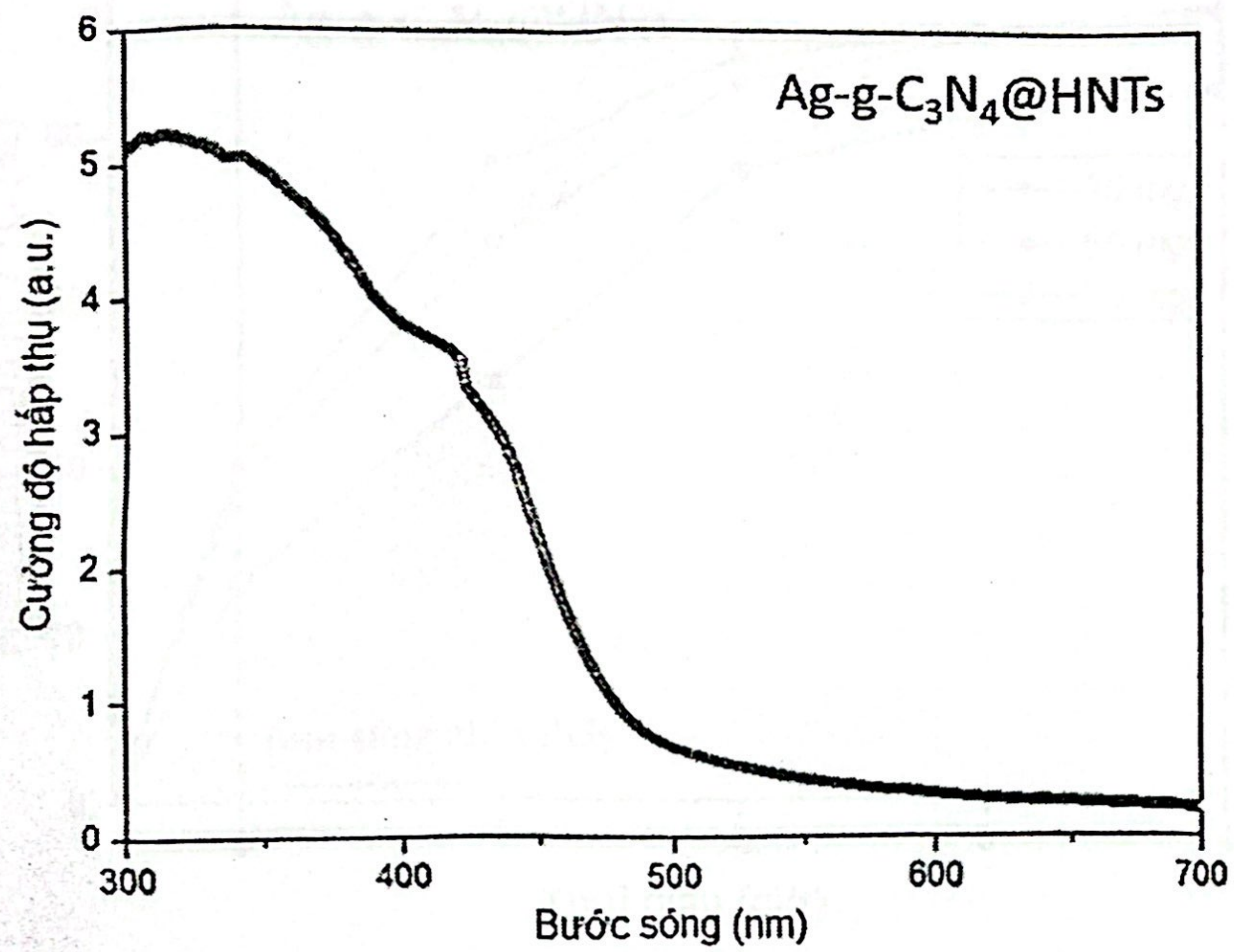
HÌNH 3



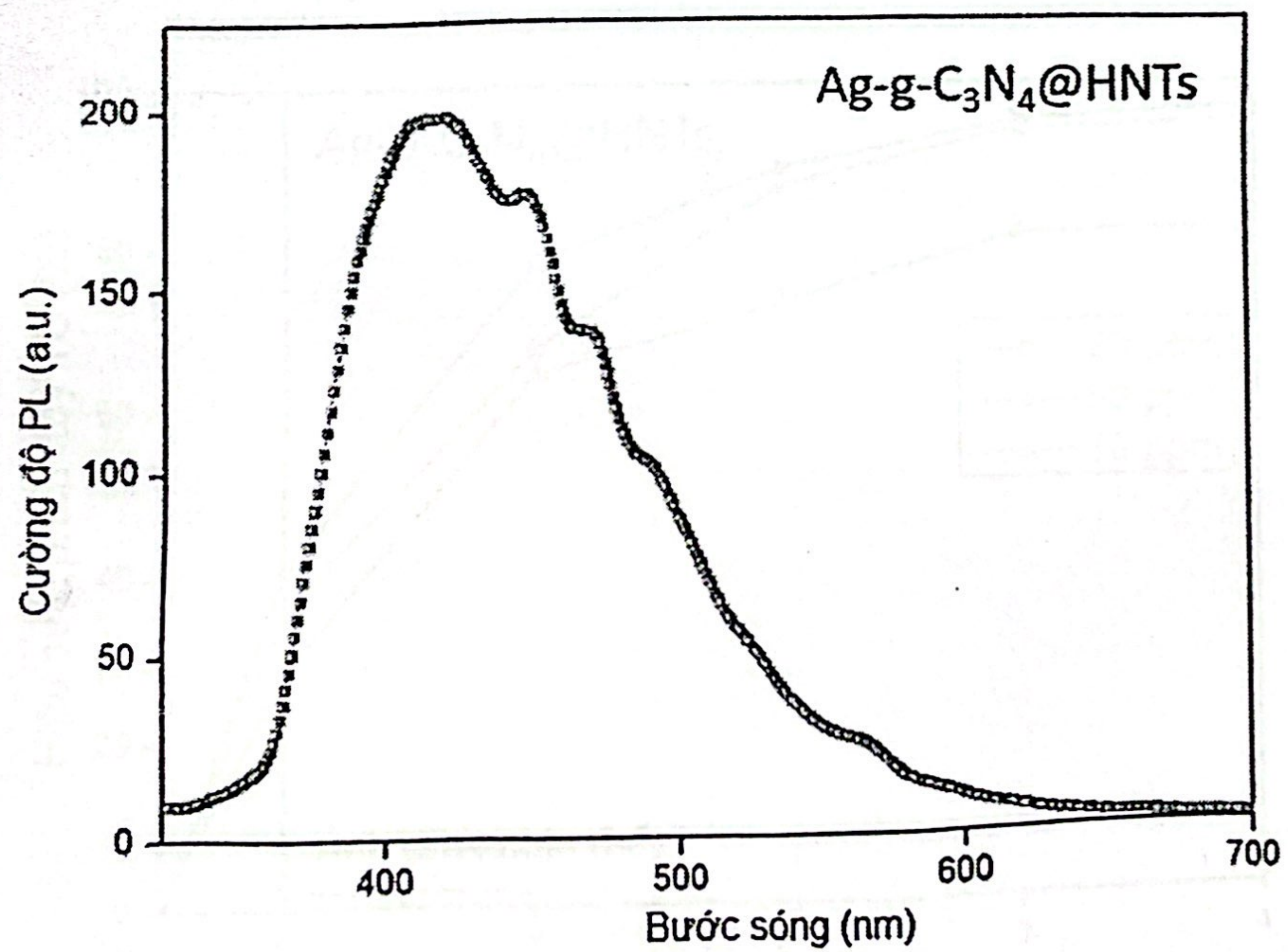
HÌNH 4



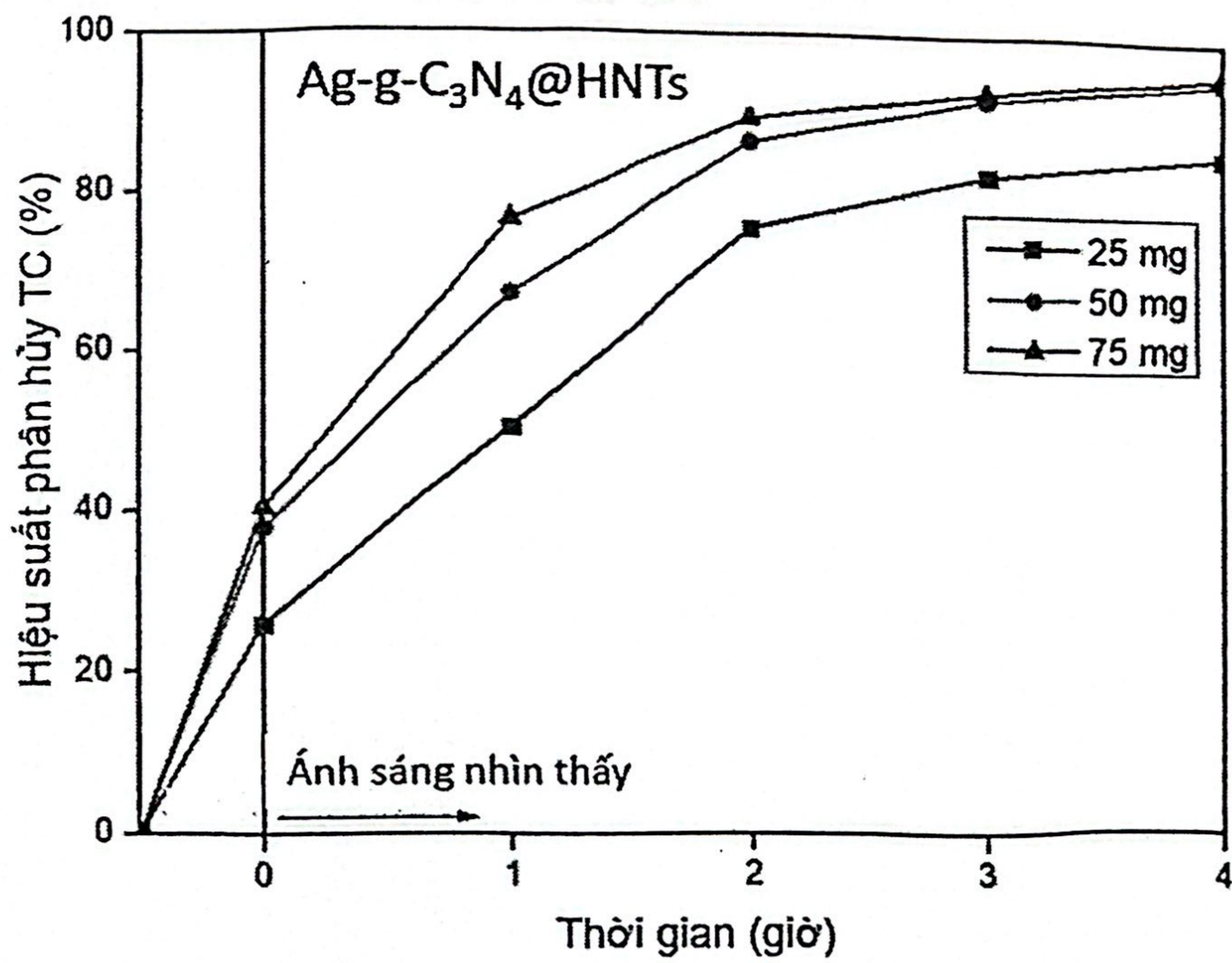
HÌNH 5



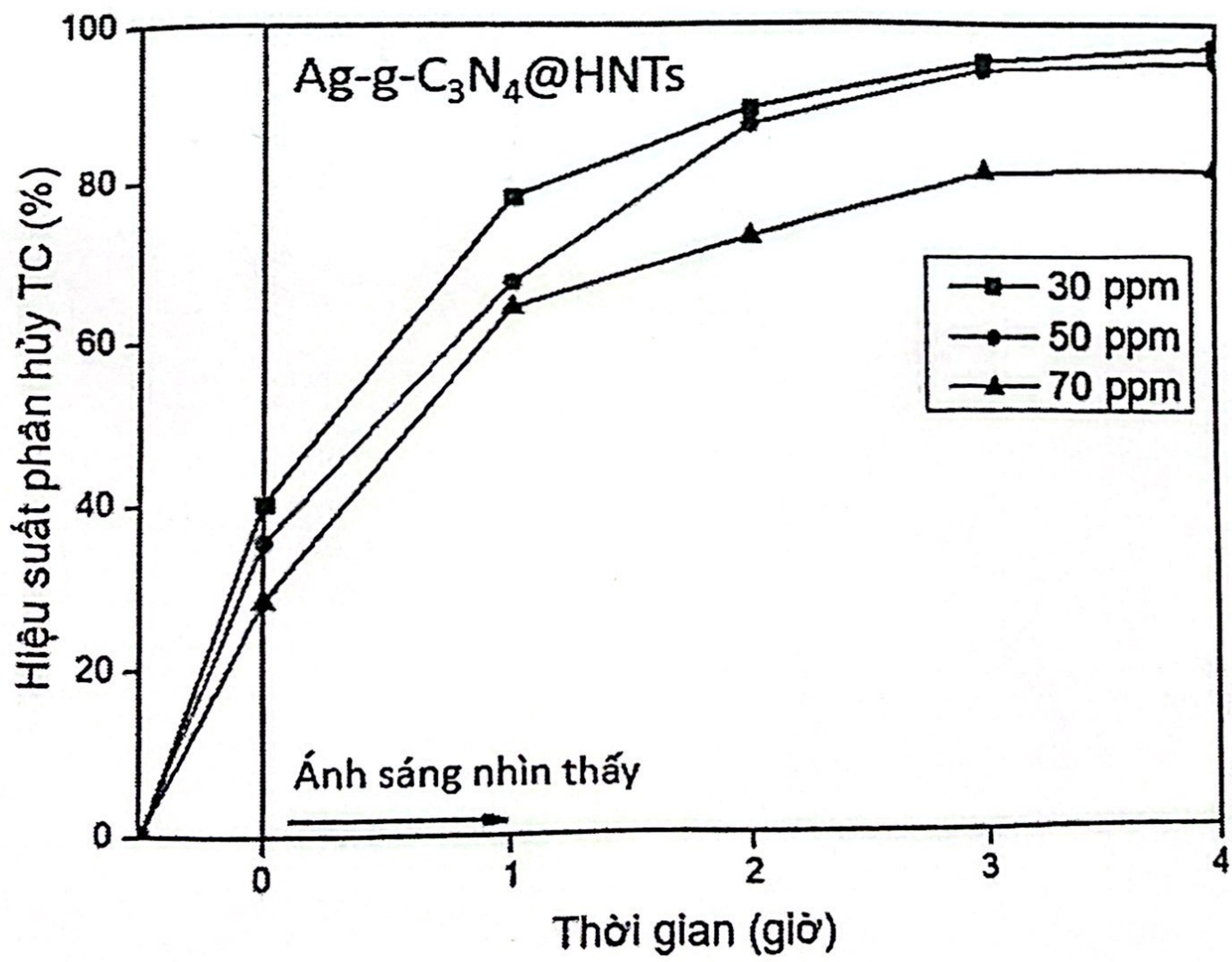
HÌNH 6



HÌNH 7



HÌNH 8



4118

SỬA ĐỔI