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: 4982

Tên sáng chế: QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU FE_3O_4@MIL101(CR) ĐỂ XỬ LÝ VI NHỰA TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chủ Bằng độc quyền: TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT (VN)
Số 18, phố Viên, phường Đông Ngạc, thành phố Hà Nội

Số đơn: 2-2026-00108

Ngày nộp đơn: 04/03/2024

Số điểm yêu cầu bảo hộ: 01 **Số trang mô tả:** 18

Cấp theo Quyết định số: 88233/QĐ-SHTT.IP, ngày 15/06/2026 của Cục Sở hữu trí tuệ.

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

C.H.X.H.C.N VIỆT NAM
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF VIET NAM
BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VN 2-0004982

KT. CỤC TRƯỞNG
PHÓ CỤC TRƯỞNG

CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

Lê Huy Anh

(19) **CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM (VN)**
BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

VN 2-0004982

(12) **BẰNG ĐỘC QUYỀN GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

Quyết định số 88233/QĐ-SHTT.IP ngày 15/06/2026 về việc cấp Bằng độc quyền giải pháp hữu ích.

(11) Số Bằng độc quyền: 4982 (24) Ngày cấp: 15/06/2026

(21) Số đơn: 2-2026-00108

(22) Ngày nộp đơn: 04/03/2024

(62) Số đơn gốc của đơn tách:

(67) Số đơn gốc của đơn chuyển đổi: 1-2024-01578

(85) Ngày vào giai đoạn quốc gia của đơn PCT:

(86) Số đơn PCT: Ngày nộp đơn PCT:

(87) Số công bố đơn PCT: Ngày công bố đơn PCT:

(30) Đơn ưu tiên:

(43) Ngày công bố đơn: 25/07/2024 Số Công báo sở hữu công nghiệp tập A: 436

(45) Ngày công bố văn bằng: 15/07/2026 Số Công báo sở hữu công nghiệp tập B: 463

(73) Chủ Bằng độc quyền:
TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT (VN)
Số 18, phố Viên, phường Đông Ngạc, thành phố Hà Nội

(72) Danh sách tác giả:
1. Phạm Xuân Núi (VN)
Bộ môn Lọc – Hóa dầu, Khoa Dầu khí và Năng lượng, Trường Đại học Mỏ-Địa chất
18 – phố Viên, phường Đông Ngạc, thành phố Hà Nội
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

(74) Đại diện sở hữu công nghiệp:

(54) Tên sáng chế: QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU FE_3O_4@MIL101(CR) ĐỂ XỬ LÝ VI NHỰA TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

(51) Phân loại quốc tế về sáng chế IPC 2025.01: **B01J 31/28**

(28) Số điểm yêu cầu bảo hộ: 01 Số điểm độc lập: 01 Số trang mô tả: 18

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

Scanned with CamScanner

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 composite Fe_3O_4@MIL–101(Cr) từ chai nhựa thải ứng dụng để xử lý vi nhựa trong môi trường nước.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Sản xuất nhựa đã tăng lên đáng kể trong những thập kỷ gần đây và đạt 0,3 tỷ tấn mỗi năm, trong đó một nửa dành cho mục đích sử dụng một lần (P Holm et al., "Mikroplastikein unsichtbarer Störenfried", Biol Unserer Zeit, 1(43), 27–33, 2013). Người ta ước tính có hơn 14,155 mét khối chất thải nhựa nằm rải rác trên toàn cầu. Năm 2021, khoảng 390,7 triệu tấn nhựa được sản xuất, trong đó khoảng 13 triệu tấn được thải ra sông và đến cuối năm 2025 ước tính sẽ có 250 triệu tấn nhựa thải ra biển (M Darabi et al., "Removal of microplastic pollution in water and wastewater treatment", Green Chem Water Treat, 7, 109, 2021). Có 25000 tên thương mại cho nhựa với 15000 biến thể. Chúng thu được từ than và dầu, bao gồm một hoặc nhiều chuỗi cacbon dài, cấu trúc phân tử của chúng được liên kết với các nguyên tố như hydro, oxy, nitơ, clo, lưu huỳnh. Polyethylen mật đọ cao (HDPE), polyvinyl clorua (PVC), polystyren (PS), polypropylen (PP) và polyethersulfon (PES) là những loại nhựa được sử dụng rộng rãi nhất, chiếm khoảng 75% sản lượng nhựa. Chúng chủ yếu được sử dụng trong bao bì, điện tử, sản xuất ô tô, xây dựng. Trong môi trường tự nhiên, các yếu tố như mài mòn vật lý, ánh sáng mặt trời, thời tiết và suy thoái sinh học có thể phân hủy nhựa thành các hạt nhỏ hơn, một phần thành các hạt vi nhựa nguy hiểm (M Shahraki et al., "Microplastics in atmospheric dust samples of Sistan: sources and distribution", J. Environ. Health. Sci. Eng., 20, 1–6, 2022). Vi nhựa được xác định là các mảnh nhựa có kích thước vài mm, thường nhỏ hơn 5 mm (S Mishra et al., "Current treatment technologies for removal of microplastic and microfiber pollutants from wastewater", Wastewater treatment. Elsevier, 237–51, 2021). Các hạt vi nhựa có nhiều kích thước và hình dạng đa dạng với các thành phần khác nhau, bao gồm các cấu trúc hydrocacbon béo hoặc thơm. Gió có thể vận chuyển các hạt vi nhựa đi xa hàng trăm km và chúng cũng có thể được vận chuyển khoảng cách rất xa thông qua dòng hải lưu (D Barnes et al., "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments", Philos Trans R Soc B Biol Sci, 364, 1985–98, 2009). Các hạt vi nhựa trong đất cũng có thể theo dòng chảy sông, suối để chảy ra biển (Y Picó et al., "Analysis and prevention of microplastics pollution in water: current perspectives and future directions", ACS Omega, 4(4), 6709–19, 2019). Bên cạnh các

ngành công nghiệp và nhà máy sản xuất chúng, việc vứt bỏ trực tiếp nhựa một lần, giặt rửa quần áo tổng hợp, hạt vi nhựa từ các sản phẩm mỹ phẩm, cạo lốp ô tô và phân mảnh các hạt nhựa lớn là những nguyên nhân chính dẫn tới việc xâm nhập của vi nhựa vào dòng nước (K Duis et al., "Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects", ESEU, 28(1), 1–25, 2018). Người ta ước tính, lượng vi nhựa đi vào nước biển từ 4,8 đến 12,7 triệu tấn (J Sul et al., "Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the Western Tropical Atlantic Ocean", Water Air Soil Pollut., 225, 1–13, 2014), trong khi đã có khoảng 14 triệu tấn vi nhựa lắng động dưới đáy đại dương (J Barrett et al., "Microplastic pollution in deep-sea sediments from the great Australian bight", Front Mar Sci., 7, 576170, 2020). Do đặc tính nổi của các hạt nhựa nên chúng có thể dễ dàng lan truyền khắp mặt nước, trôi dạt và tập trung lại trên các bờ biển, nơi chúng có thể tồn tại hàng triệu năm. Vi nhựa được tìm thấy ở khắp mọi nơi, từ bầu khí quyển trái đất đến trầm tích của biển sâu, từ băng ở các cực cho đến mọi hệ sinh thái. Franeker và cộng sự (JA Van Franeker et al., "Monitoring plastic ingestion by the northern fulmar Fulmarus glacialis in the North Sea", Environ Pollut., 159(10), 2609–15, 2011) đã nghiên cứu dạ dày của 1295 loài chim biển trong những năm 2003–2007 và phát hiện ra rằng 95% trong số chúng chứa trung bình $34,5 \pm 2,5$ mảnh vi nhựa với khối lượng trung bình là $0,3 \pm 0,02$ g. Gần đây, người ta đã chứng minh rằng vi nhựa có thể được rễ cây hấp thụ và chuyển đến các mô trên không và có thể tích lũy trong các cơ quan của chúng (Y Liu et al., "Uptake and translocation of nano/microplastics by rice seedlings: evidence from a hydroponic experiment", J Hazard Mater., 421, 126700, 2022). Chúng cũng có thể tồn tại trong thực vật trên cạn và dưới biển (J Ma et al., "Effects of microplastics on growth and metabolism of rice (Oryza sativa L.)", Chemosphere, 307, 135749, 2022). Người ta đã chứng minh rằng vi nhựa thậm chí có thể có tác động đáng kể đến vi sinh vật trong quá trình lên men sinh khối (M Kaykhaii et al., "Effect of microplastics pollution on hydrogen production from biomass: a comprehensive review", Ind Eng Chem Res., 62(9), 3835–43, 2023).

Do tỷ lệ diện tích bề mặt trên khối lượng cao, vi nhựa có thể hấp thụ vi khuẩn, chất ô nhiễm và chất độc như dược phẩm, kim loại nặng, sản phẩm chăm sóc cá nhân, v.v. mà động vật thủy sản có thể ăn vào và cuối cùng được con người tiêu thụ, gây nguy cơ sức khỏe khó lường (D Gola et al., "The impact of microplastics on marine environment: a review", Environ Nanotechnol Monit Manag., 16,100552, 2021). Vi nhựa cũng có thể xâm nhập vào cơ thể con người thông qua đồ uống, thực phẩm và hít thở trong môi trường không khí bị ô nhiễm (KD Cox et al., "Human consumption of microplastics", Environ Sci Technol., 53(12),7068–74, 2019), do đó, các hạt vi nhựa đã được tìm thấy trong máu và phân người (HA Leslie et al., "Discovery and quantification of plastic

particle pollution in human blood", Environ Int., 163, 107199, 2022). Gần đây, vi nhựa đã được tuyên bố là chất gây ô nhiễm đáng lo ngại và có nguy cơ đáng kể đối với sức khỏe con người vì là chất gây rối loạn nội tiết (M Haris et al., "Self-assembly of C@ FeO nanopillars on 2D-MOF for simultaneous removal of microplastic and dissolved contaminants from water", Chem Eng J., 455, 140390, 2022). Hậu quả là vi nhựa có thể gây ung thư, dị tật ở động vật và con người, làm suy giảm hoạt động sinh sản và giảm đáp ứng miễn dịch (T Poerio et al., "Membrane processes for microplastic removal", Molecules, 24(22), 4148, 2019). Sợi vi nhựa trong hệ hô hấp có thể gây ra các khối u trong phổi và thuốc nhuộm azo được sử dụng để tạo màu polyme có thể gây rối loạn nội tiết, viêm da và rối loạn điều hòa hormone (M Sajid et al., "Nanomaterials-based adsorbents for remediation of microplastics and nanoplastics in aqueous media: a review", Sep Purif Technol., 305, 122453, 2022). Ngoài ra, độc tính của vi nhựa không chỉ do bản chất của chúng mà còn do các chất phụ gia và chất làm dẻo khác nhau được thêm vào chúng trong quá trình sản xuất (BJ Laglbauer et al., "Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia", Mar Pollut Bull., 89(1–2), 356–66, 2014). Tác hại rõ ràng của vi nhựa đối với môi trường, sức khỏe con người và hệ sinh thái, khiến các nhà khoa học phải nghiên cứu cách loại bỏ chúng khỏi môi trường thủy sinh (LS Fendall et al., "Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers", Mar Pollut Bull., 58(8), 1225–8, 2009).

Hiện nay, có nhiều công nghệ loại bỏ vi nhựa đã được phát triển bao gồm các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học. Nghiên cứu gần đây của một nhà máy xử lý nước thải đô thị hoạt động dựa trên một lò phản ứng sinh học màng kết hợp với phương pháp than hoạt tính để loại bỏ hạt vi nhựa cho thấy công nghệ lọc có hiệu quả loại bỏ đa dạng nhưng giá thành cao do gây tắc màng và thay thế màng lọc mới. Công nghệ phân hủy sinh học và lò phản ứng sinh học cũng đang được nghiên cứu nhưng kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy còn thấp, tốn nhiều thời gian. Ngoài ra, các công nghệ loại bỏ hiện có còn được phân tích cụ thể ở một số khía cạnh, đặc biệt là hiệu quả thực tế và tác động của nó với môi trường. Một loạt các kỹ thuật đã được đề xuất để loại bỏ vi nhựa khỏi nước và nước thải, tuy nhiên, các phương pháp này có thể tốn kém và có thể không hiệu quả trong việc loại bỏ vi nhựa, đặc biệt là các hạt nhỏ hơn (YJ Chen et al., "Metal–organic framework-based foams for efficient microplastics removal", J Mater Chem A, 8(29), 14644–52, 2020). Gần đây, các phương pháp mới dựa trên chất hấp phụ như vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOF) đã được trình bày để loại bỏ vi nhựa khỏi môi trường nước (KA Adegoke et al., "Microplastics toxicity, detection, and removal from water/wastewater", Mar Pollut Bull., 187, 114546, 2023). Một trong những lợi thế đáng kể của việc sử dụng MOF để loại bỏ vi nhựa là tính chọn lọc cao đối với các hạt này. MOF có thể được điều chỉnh cho các ứng dụng cụ thể bằng cách sửa đổi thành phần và

kích thước lỗ của chúng để thu được có chọn lọc các kích cỡ và loại vi nhựa khác nhau. Tính chọn lọc này cho phép loại bỏ vi nhựa hiệu quả hơn đồng thời giảm thiểu tác động lên các thành phần nước khác. Ứng dụng MOF để loại bỏ vi nhựa khỏi nước và nước thải là một phương pháp đầy hứa hẹn mang lại nhiều lợi thế so với các kỹ thuật khác. Chúng có thể hấp phụ có chọn lọc các hạt vi nhựa trong khi vẫn giữ nguyên các vật liệu khác trong nước. MOF cũng có thể được tái tạo và tái sử dụng trong nhiều chu kỳ, giúp tiết kiệm chi phí và bền vững hơn so với các bộ lọc sử dụng một lần hoặc các phương pháp khác yêu cầu thay thế thường xuyên. MOF được làm từ vật liệu không độc hại (chai nhựa thải) và không tạo ra các sản phẩm phụ có hại trong quá trình tinh chế, khiến chúng trở thành một lựa chọn thân thiện với môi trường hơn so với một số phương pháp khác. Gnanasekaran và cộng sự (G Gnanasekaran et al., "A high-flux metal–organic framework membrane (PSF/MIL–100(Fe)) for the removal of microplastics adsorbing dye contaminants from textile wastewater", Sep Purif Technol., 277, 119655, 2021) đã thực hiện một nghiên cứu trong đó họ điều tra tính hiệu quả của màng MOF có tên MIL–100(Fe) để loại bỏ vi nhựa khỏi nước thải dệt may. MIL–100 (Fe) là một loại MOF có chứa các ion kim loại sắt và các phối tử hữu cơ axit terephthalic, tạo ra cấu trúc mao quản trung bình với đường kính lỗ rỗng nhỏ (1,8 nm), thể tích lỗ rỗng lớn (0,8374 cm^3/g) và mao quản vi xốp cho phép vận chuyển các phân tử nhỏ. Để tạo ra màng hỗn hợp, các nhà nghiên cứu đã tích hợp các hạt nano MIL–100 (Fe) ưa nước vào ma trận polysulfone. Sự kết hợp của MIL–100 (Fe) ảnh hưởng đáng kể đến hình thái của màng, bao gồm tính ưa nước, khả năng bám dính, độ xốp và kích thước lỗ mao quản. Hiệu suất tốt nhất đạt được khi sử dụng lượng MIL–100 (Fe) 0,5% trọng lượng trong ma trận polysulfone, giúp tăng lưu lượng nước tinh khiết gấp 10,3 lần so với màng polysulfone nguyên sơ (M0). Màng PSF/MIL–100 (Fe) cho thấy hiệu suất tối ưu trong môi trường kiềm (pH=9) nhờ cơ chế lực đẩy tĩnh điện đối với các chất gây ô nhiễm mang điện tích cation. Nghiên cứu cũng chứng minh khả năng tái sử dụng của màng vì các phối tử hữu cơ trong cấu trúc MIL–100 (Fe) giúp duy trì độ ổn định ngay cả sau vài chu kỳ sử dụng. Mohana và cộng sự (AA Mohana et al., "Nano/microplastics: Fragmentation, interaction with co-existing pollutants and their removal from wastewater using membrane processes", Chemosphere, 309, 136682, 2022) đã nghiên cứu điều tra hoạt động của hạt nano/vi nhựa trong nước thải và việc loại bỏ chúng bằng các quy trình màng, đặc biệt là hiệu quả của màng dựa trên MOF trong việc loại bỏ hạt nano/vi nhựa. Trong nghiên cứu của mình, họ đã sử dụng màng UF ED–MIL–101(Cr) dựa trên MOF để loại bỏ hạt nano/vi nhựa khỏi nước thải. Theo phát hiện của họ, màng UF ED–MIL–101(Cr) dựa trên MOF có khả năng thấm nước hiệu quả và có khả năng loại bỏ hơn 90% hạt nano/vi nhựa tích điện âm và dương khỏi nước thải thông qua lực hút và lực đẩy tĩnh điện.

Scanned with CamScanner

Như vậy, MIL–101(Cr) là một ứng cử viên cho khả năng hấp phụ các hạt vi nhựa bởi diện tích bề mặt lớn, khả năng thấm nước và kích thước mao quản trung bình. MIL–101(Cr) có thể được tổng hợp từ chai nhựa PET thải giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Ngoài ra, việc sử dụng Fe_3O_4 trong hấp phụ vi nhựa giúp quá trình thu hồi và tái sử dụng vật liệu hấp phụ được dễ dàng hơn. Tuy nhiên chưa có báo cáo nào về việc sử dụng vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) để loại bỏ vi nhựa trong nước bằng phương pháp hấp phụ. Vì vậy, để loại bỏ các hạt vi nhựa polyacrylamide (PAM) ra khỏi môi trường nước bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) từ chai nhựa thải là hết sức cần thiết.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) từ chai nhựa thải để ứng dụng trong xử lý vi nhựa trong môi trường nước. Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) với sự kết hợp của các hạt nano sắt từ Fe_3O_4 và vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101 (Cr) 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 composite trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(a) chuẩn bị vật liệu bằng cách chuẩn bị lượng nhựa PET được cắt thành các mảnh nhỏ có kích thước khoảng 5×5 mm và muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ không lẫn tạp chất;

b) thu hồi axit terephthalic (H_2BDC) bằng phương pháp thủy xà phòng hóa với sự có mặt của etylen glycol (EG), hỗn hợp gồm EG, PET và NaOH theo tỉ lệ PET:NaOH là 1:2 (khối lượng/khối lượng) được gia nhiệt đến khoảng 180–200°C và khuấy tan trong khoảng 3 giờ, sau đó dung dịch được thêm khoảng 190–210 mL nước cất để hoà tan hoàn toàn hỗn hợp và lọc bỏ các mảnh nhựa chưa tan, tiếp theo hỗn hợp được để nguội và nhỏ từng giọt H_2SO_4 2M đến khi pH = 3, xuất hiện kết tủa trắng, lọc kết tủa và sấy khô ở khoảng 90–100°C trong 24 giờ thu được H_2BDC tinh khiết;

c) tạo vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt, một lượng chính xác muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, H_2BDC thu được ở bước b) và HF 40% được khuấy đều trong khoảng từ 1–3 giờ, sau đó hỗn hợp được đưa vào bình teflon đặt trong thiết bị autoclave trong khoảng từ 9–24 giờ ở nhiệt độ từ 150–220 °C;

d) thu vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101(Cr) bằng cách ly tâm hỗn hợp sau khi thủy nhiệt ở bước c) với tốc độ 3000–4000 vòng/phút, sau đó ngâm, rửa lại với dung môi dimetyl formamid (DMF) trong khoảng 2,5–3,5 giờ ở nhiệt độ

khoảng 98–100 °C, sau đó tiếp tục rửa với etanol 95% ở khoảng 80–90 °C trong khoảng 24 giờ, cuối cùng rửa với NH_4F 1M ở khoảng 60–80 °C trong khoảng 24 giờ, sản phẩm được lọc và sấy khô ở khoảng 100 °C trong khoảng 24 giờ thu được bột MIL–101 (Cr) có màu xanh;

e) tạo vật liệu nano sắt từ Fe_3O_4 bằng cách cân một lượng chính xác $FeSO_4.7H_2O$ hòa tan vào khoảng 45–60 mL nước cất (dung dịch A), tiếp theo cân một lượng chính xác $FeCl_3.6H_2O$ hòa tan vào khoảng 45–60 mL etanol 97% (dung dịch B), sau đó cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B để đạt tỉ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} là 1:2 (mol/mol) trong điều kiện môi trường khí trơ (N_2) trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ khoảng 50–60 °C, điều chỉnh pH=11 bằng dung dịch NaOH, sau đó mẫu được để nguội, lọc rửa và sấy khô ở khoảng 80–90 °C thu được các hạt nano sắt từ Fe_3O_4 có màu nâu đen;

f) thu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) bằng cách hòa tan MIL–101(Cr) thu được ở bước d) vào dung môi etanol/nước (tỉ lệ thể tích là 2/1) thu được dung dịch C, sau đó phân tán nano Fe_3O_4 thu được ở bước e) vào dung môi etanol (dung dịch D), tiếp theo thêm từ từ dung dịch C vào dung dịch D và rung siêu âm trong khoảng 30–40 phút, sau đó hỗn hợp được đưa vào autoclave và ủ trong thời gian khoảng 8–9 giờ ở nhiệt độ 110–120 °C, cuối cùng mẫu được lọc và rửa lại bằng nước khử ion, sấy khô ở nhiệt độ thường thu được vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr).

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó cấu trúc bao gồm hai pha tinh thể MIL–101(Cr) và nano Fe_3O_4 được phân tán đồng nhất, các tinh thể nano Fe_3O_4 được gắn vào bề mặt hoặc xen kẽ giữa các tinh thể MIL–101(Cr).

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là phổ sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) của (a) H_2BDC thương mại và (b) H_2BDC được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101(Cr), nano Fe_3O_4 và composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 3 là ảnh chụp của kính hiển vi điện tử quét của (a,b) MIL–101(Cr), (c,d) nano Fe_3O_4 và (e,f) composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 4 là giản đồ từ kế mẫu rung VSM của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@MIL–101(Cr) được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 5 là (a) giản đồ thể hiện khả năng phân hủy quang xúc tác vi nhựa PAM theo (a) ảnh hưởng của loại chất hấp phụ và (b) ảnh hưởng của nồng độ vi nhựa PAM đến khả năng hấp thụ của vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) 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 Fe_3O_4@MIL–101(Cr) từ chai nhựa thải với hai pha tinh thể MIL–101(Cr) và nano Fe_3O_4 được tạo ra và phân tán đồng đều để tạo ra nhiều điểm tiếp xúc dị thể nhằm tăng cường khả năng hấp phụ chất ô nhiễm bằng lực hút tĩnh điện.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr), trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) chuẩn bị vật liệu; b) thu hồi axit terephthalic (H_2BDC); c) tạo vật liệu khung kim loại hữu cơ; d) thu vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101(Cr); e) tạo vật liệu nano sắt từ Fe_3O_4; và f) thu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr).

Bản chất của phương pháp sản xuất vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) theo giải pháp hữu ích là tổng hợp nano sắt từ Fe_3O_4 trên nền vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101(Cr) bằng phương pháp ủ thủy nhiệt, việc này cho phép các tinh thể Fe_3O_4 sẽ có kích thước đồng đều và phân bố đều trên bề mặt các tinh thể bát diện MIL–101 (Cr), đồng thời cho phép điều chỉnh linh hoạt tỷ lệ mong muốn giữa Fe_3O_4 và MIL–101(Cr) trong vật liệu tổ hợp Fe_3O_4@MIL–101(Cr) 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 Fe_3O_4 và MIL–101(Cr) khác nhau. Quy trình cho phép linh hoạt trong quy mô thực hiện.

Trong bước chuẩn bị vật liệu, các thành phần vật liệu khởi đầu để sản xuất vật liệu khung kim loại hữu cơ bao gồm chai nhựa thải PET và muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$. Chai nhựa thải sau khi thu gom được loại bỏ nhãn, nắp, sau đó rửa sạch và sấy khô ở nhiệt độ phòng. Sau đó, tiến hành cắt nhỏ chai nhựa PET thành cách mảnh nhựa có kích thước khoảng 5x5 mm. Muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ cần ở dạng tinh sạch.

Để thu hồi axit terephthalic (H_2BDC) từ chai nhựa thải tiến hành bằng cách cân một lượng chính xác PET cho vào trong bình cầu sau đó tiếp tục cho hỗn hợp etylen glycol (EG) và NaOH theo tỉ lệ PET:NaOH là 1:2 (khối lượng/khối lượng). Hỗn hợp

được gia nhiệt đến khoảng 180–200 °C và khuấy liên tục trong khoảng 3 giờ. Trong quá trình này các mảnh nhựa dần dần bị phân hủy và thu được chất lỏng có màu trắng sữa. Kết thúc quá trình thủy phân trên, khoảng 190–200 mL nước nóng được thêm vào hỗn hợp và khuấy đều, lúc này hỗn hợp chất lỏng màu trắng sữa ở trên chuyển sang dạng trong suốt, một số mảnh nhựa chưa hòa tan hết sẽ được lọc, loại bỏ ra ngoài. Sau đó dung dịch được để nguội và nhỏ từ từ từng giọt dung dịch H_2SO_4 2 M thấy xuất hiện kết tủa trắng chính là axit H_2BDC, axit H_2BDC sẽ kết tủa hoàn toàn ở pH=3. Lọc và rửa kết tủa trắng đến khi kết tủa có pH trung tính. Sấy khô kết tủa ở nhiệt độ khoảng 90–100 °C trong 24 giờ, sau đó nghiền nhỏ thu được axit H_2BDC tinh khiết.

Trong bước tổng hợp vật liệu khung kim loại MIL–101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt, một lượng chính xác muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ và H_2BDC thu được từ bước trên được hòa trong dung dịch HF 40% và H_2O trong khoảng 1–3 giờ. Sau đó hỗn hợp được đưa vào bình teflon đặt trong thiết bị autoclave để thực hiện quá trình thủy nhiệt ở khoảng 150–220 °C trong khoảng 9–24 giờ.

Trong bước thu vật liệu tổng hợp MIL-101 (Cr), sau quá trình thủy nhiệt ở trên thu được hỗn hợp chất rắn màu xanh. Hỗn hợp này được ly tâm ở khoảng 3000–4000 vòng/phút để loại bỏ dung môi và thu chất rắn màu xanh. Sau đó chất rắn này được ngâm và rửa lần lượt trong dung môi DMF ở khoảng 98–100 °C trong 2,5–3,5 giờ, etanol 95% ở khoảng 80–90 °C trong khoảng 24 giờ, cuối cùng rửa với NH_4F 1M ở khoảng 60–80 °C trong khoảng 24 giờ để loại bỏ hết muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ và H_2BDC chưa phản ứng hết. Cuối cùng, sản phẩm MIL–101(Cr) được lọc và sấy khô ở khoảng 100 °C trong 24 giờ.

Trong bước tạo vật liệu nano sắt từ Fe_3O_4, cân một lượng chính xác $FeSO_4.7H_2O$ hòa tan vào khoảng 45–60 mL nước cất (dung dịch A), tiếp theo cân một lượng chính xác $FeCl_3.6H_2O$ hòa tan vào khoảng 45–60 mL etanol 97% (dung dịch B), sau đó cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B để đạt tỉ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} là 1:2 (mol/mol) trong điều kiện môi trường khí trơ (N_2) để tránh hiện tượng oxi hóa trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ khoảng 50–60 °C, điều chỉnh pH=11 bằng dung dịch NaOH, sau đó mẫu được để nguội, lọc rửa và sấy khô ở khoảng 80–90 °C thu được các hạt nano sắt từ Fe_3O_4 có màu nâu đen.

Thu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) bằng cách hòa tan MIL–101(Cr) thu được ở trên vào dung môi etanol/nước (tỉ lệ 2/1 thể tích/thể tích) thu được dung dịch C, sau đó phân tán nano Fe_3O_4 thu được ở bước trên vào dung môi etanol (dung dịch D). Tiếp theo thêm từ từ dung dịch C vào dung dịch D và rung siêu âm trong khoảng 30–40 phút để phân tán đều hỗn hợp. Hỗn hợp được đưa vào autoclave và ủ trong thời gian khoảng 8–9 giờ ở nhiệt độ 110–120 °C. Cuối cùng mẫu được lọc và rửa lại bằng nước

khử ion và sấy khô ở nhiệt độ thường thu được vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101 (Cr).

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Sản xuất vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr)

Chai nhựa thải sau khi thu gom được loại bỏ nhãn, nắp, sau đó rửa sạch và sấy khô ở nhiệt độ phòng. Sau đó, tiến hành cắt nhỏ chai nhựa PET thành cách mảnh nhựa có kích thước khoảng 5x5 mm.

Thu hồi axit terephthalic (H_2BDC) từ chai nhựa thải tiến hành bằng cách cân 12g PET cho vào trong bình cầu 2 cổ 250 mL, sau đó bổ sung thêm 55 mL etylen glycol (EG) và 22g NaOH. Hỗn hợp được gia nhiệt đến khoảng 180 °C và khuấy liên tục trong 3 giờ. Kết thúc quá trình thủy phân, 200 mL nước nóng được thêm vào hỗn hợp và khuấy đều, một số mảnh nhựa chưa hòa tan hết sẽ được lọc, loại bỏ ra ngoài. Sau đó dung dịch được để nguội và nhỏ từ từ từng giọt dung dịch H_2SO_4 2M đến khi pH của dung dịch bằng 3. Lọc và rửa kết tủa trắng đến khi kết tủa có pH trung tính. Sấy khô kết tủa ở nhiệt độ 100 °C trong 24 giờ, sau đó nghiền nhỏ thu được axit H_2BDC tinh khiết.

Tiếp theo, 6,5 g muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ và 1,6 g H_2BDC thu được từ bước trên được hòa trong 0,3 mL dung dịch HF 40% và 45 mL H_2O trong 3 giờ. Sau đó hỗn hợp được đưa vào bình teflon đặt trong thiết bị autoclave để thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 220 °C trong 9 giờ. Sau thời gian thủy nhiệt, hỗn hợp này được ly tâm ở khoảng 3000 vòng/phút để loại bỏ dung môi và thu chất rắn màu xanh. Sau đó, chất rắn này được ngâm và rửa lần lượt trong 100 mL dung môi DMF ở 100 °C trong 3 giờ, 100 mL etanol 95% ở 90 °C trong khoảng 24 giờ, cuối cùng rửa với 100 mL dung dịch NH_4F 1M ở 80 °C trong khoảng 24 giờ để loại bỏ hết muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ và H_2BDC chưa phản ứng hết. Cuối cùng, sản phẩm được lọc và sấy khô ở khoảng 100 °C trong 24 giờ thu được 6 g MIL–101(Cr).

2,78 g $FeSO_4.7H_2O$ hòa tan vào 50 mL nước cất (dung dịch A), tiếp theo cân 5,41 g $FeCl_3.6H_2O$ hòa tan vào khoảng 50 mL etanol 97% (dung dịch B), sau đó cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B trong điều kiện môi trường khí trơ (N_2) trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ khoảng 50–60 °C, điều chỉnh pH=11 bằng dung dịch NaOH, sau đó mẫu được để nguội, lọc rửa và sấy khô ở 90 °C thu được các hạt nano sắt từ Fe_3O_4 có màu nâu đen.

Hòa tan 2 g MIL–101(Cr) thu được ở trên vào 50 mL dung môi etanol/nước (tỉ lệ 2/1 thể tích/thể tích) thu được dung dịch C, sau đó phân tán 1,33 g nano Fe_3O_4 thu được ở bước trên vào 50 mL dung môi etanol (dung dịch D). Tiếp theo thêm từ từ dung dịch C vào dung dịch D và rung siêu âm trong khoảng 30 phút để phân tán đều hỗn hợp. Hỗn

hợp được đưa vào autoclave và ủ trong thời gian khoảng 9 giờ ở nhiệt độ 120 °C. Cuối cùng mẫu được lọc và rửa lại bằng nước khử ion và sấy khô ở nhiệt độ thường thu được vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr).

Ví dụ 2. Xác định đặc tính vật liệu composit Fe_3O_4@MIL-101 (Cr) thu được

Trong giải pháp hữu ích này, H_2BDC được thu hồi từ chai nhựa thải PET làm phối tử hữu cơ trong quá trình tổng hợp MIL–101(Cr). Kết quả sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) cho thấy H_2BDC thu hồi có độ tinh khiết đạt 99,85% (Hình 1), có thể so sánh với H_2BDC tiêu chuẩn có nguồn gốc thương mại từ Sigma-Aldrich với độ tinh khiết 99,96%. Từ đó có thể kết luận axit terephthalic được thu hồi thành công từ chai nhựa thải PET thông qua quá trình phân hủy kiềm chất thải nhựa (PET) với NaOH trong etylen glycol.

Để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) sản phẩm, tiến hành xác định nhiễu xạ tia X cho vật liệu sản phẩm thu được từ Ví dụ 1. Cụ thể, hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu được sản xuất với 40% khối lượng pha Fe_3O_4 và 60% khối lượng pha tinh thể MIL–101(Cr). Các kết quả nhiễu xạ tia X trên cho thấy các mẫu vật liệu bao gồm pha tinh thể Fe_3O_4 với các đỉnh tiêu biểu tại góc 2θ bằng 30,3°; 35,2°; 43,5°; 53,5°; 57° và 63,6° tương ứng với mặt phản xạ (220), (311), (400), (422), (511) và (440) và pha tinh thể MIL–101(Cr) ở vị trí 2θ bằng 3,1°; 7,9°; 9,3°; 10,8°; 24,9°. Kết quả nhiễu xạ tia X này cũng cho thấy mẫu vật liệu tổ hợp không có thêm pha tinh thể nào khác ngoài hai pha tinh thể của Fe_3O_4 và MIL–101(Cr).

Để xác định đặc tính vi cấu trúc hình thái của vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) thu được, tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho các mẫu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101 (Cr) được sản xuất theo Ví dụ 1. Kết quả trên hình 3 cho thấy mẫu vật liệu MIL–101 (Cr) có dạng hình bát diện và khá đồng đều, đối với mẫu vật liệu nano Fe_3O_4 cho thấy các hạt tinh thể có dạng hình cầu với kích thước khoảng 10–20 nm. Mẫu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) thu được với tỷ lệ khối lượng của pha tinh thể lần lượt là 40% Fe_3O_4 + 60% MIL–101(Cr) với các hạt nano Fe_3O_4 bao phủ trên bề mặt vật liệu MIL–101(Cr). 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 minh chứng tính hiệu quả của quy trình sản xuất theo giải pháp hữu ích với điều kiện tối ưu cho sản xuất vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) có tỉ lệ khối lượng của pha tinh thể Fe_3O_4 là 40%.

Để xác định khả năng từ tính của mẫu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr), phương pháp đo từ kế VSM được tiến hành đối với các vật liệu sản phẩm thu được từ ví dụ 1. Cụ thể, Hình 4 là giản đồ đo từ kế của mẫu vật liệu nano Fe_3O_4 và composit

Fe_3O_4@MIL–101(Cr) được sản xuất với 40% khối lượng pha tinh thể Fe_3O_4 và 60% khối lượng pha MIL-101(Cr). Hình 4 thể hiện chu trình từ trễ của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@MIL–101(Cr) ở nhiệt độ phòng và cho thấy độ bão hòa của các hạt nano Fe_3O_4 và Fe_3O_4@MIL–101(Cr) với 40% khối lượng pha tinh thể Fe_3O_4 và 60% khối lượng pha MIL–101(Cr). Đường cong từ hóa cho thấy độ từ dư, lực kháng từ gần bằng không chứng minh cho tính chất siêu thuận từ của cả hai chất Fe_3O_4 và Fe_3O_4@MIL–101(Cr). Như vậy, vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) cho thấy khả năng dễ dàng thu hồi và tái sử dụng xúc tác sau quá trình hấp phụ vi nhựa trong nước. Đây là một ưu điểm của quy trình khi sử dụng nano Fe_3O_4 làm vật liệu hấp phụ.

Ví dụ 3. Thiết lập mô hình hấp phụ vi nhựa polyacrylamide (PAM) trong môi trường nước

Thực hiện hòa tan vi nhựa PAM có nồng độ 0,5g/L vào bình định mức 100 mL. Tiến hành phân tán lần lượt 0,05 g chất hấp phụ bao gồm Fe_3O_4, MIL-101(Cr) và composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) thu được ở ví dụ 1 vào trong 40 mL dung dịch vi nhựa có nồng độ 5 ppm, khuấy ở nhiệt độ phòng, sau từng khoảng thời gian cố định lấy mẫu, loại bỏ xúc tác bằng đặt một từ trường ngoài, sau đó ly tâm thu dung dịch để phân tích xác định nồng độ vi nhựa trên máy quang phổ UV–Vis. Kết quả thử nghiệm khả năng hấp phụ vi nhựa được thể hiện trên Hình 5. Cụ thể, Hình 5 (a) là giản đồ thể hiện khả năng hấp phụ vi nhựa PAM của các vật liệu được sản xuất theo ví dụ 1, (b) là giản đồ thể hiện khả năng hấp thụ vi nhựa PAM của vật liệu composit khi thay đổi nồng độ PAM. Kết quả Hình 5(a) cho thấy vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) (với 40% khối lượng pha Fe_3O_4 và 60% khối lượng pha MIL–101(Cr) có khả năng hấp phụ PAM sau 120 phút là 78,6% thấp hơn so với vật liệu nano Fe_3O_4 (92,8%) và cao hơn so với vật liệu MIL–101(Cr) (57,8%). Như vậy, vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) có khả năng hấp phụ vi nhựa PAM tương đối cao, tuy hiệu suất hấp phụ thấp hơn so với nano Fe_3O_4 tuy nhiên độ bền và khả năng tái sử dụng của vật liệu composit được đánh giá là tốt hơn so với nano Fe_3O_4.

Mặt khác với nồng độ vi nhựa PAM tăng từ 5 đến 15 mg/L thì khả năng hấp phụ của vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) giảm nhẹ từ 92,9% xuống 72,7%. Như vậy có thể thấy vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) có khả năng hấp phụ trong một phạm vi rộng của nồng độ vi nhựa. 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 Fe_3O_4@MIL–101(Cr) theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu Fe_3O_4@MIL–101(Cr) với sự phân bố đồng đều của các tinh thể Fe_3O_4 trên cấu trúc bát diện của MIL–101(Cr). Quy trình theo giải pháp hữu ích đơn

giản, dễ thực hiện. Bằng kỹ thuật thu hồi axit H_2BDC từ nhựa PET thải và thủy nhiệt, quy trình cho phép các tinh thể Fe_3O_4 hình thành đồng đều và phân bố đều trên MIL–101(Cr).

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tận dụng các nguồn phế liệu thải, tiết kiệm chi phí sản xuất, giảm thiểu ô nhiễm môi trường đồng thời góp phần vào việc phát triển kinh tế.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép dễ dàng điều chỉnh được tỉ lệ của thành phần Fe_3O_4 và MIL–101(Cr) có trong sản phẩm vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) thu được bằng cách điều chỉnh tỷ lệ thành phần nguyên liệu ban đầu. 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 hấp phụ vi nhựa trong môi trường nước với quy trình thực hiện đơn giản. Sự kết hợp giữa khả năng hấp phụ tốt của MIL–101(Cr) và khả năng từ tính của nano sắt từ Fe_3O_4 giúp cho vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) có khả năng hấp phụ vi nhựa vượt trội, độ bền cao, khả năng thu hồi và tái sử dụng dễ dàng.

Scanned with CamScanner

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr) để xử lý vi nhựa trong môi trường nước, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) chuẩn bị vật liệu bằng cách chuẩn bị lượng nhựa PET được cắt thành các mảnh nhỏ có kích thước khoảng 5×5 mm và muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ không lẫn tạp chất;

b) thu hồi axit terephthalic (H_2BDC) bằng phương pháp thủy xà phòng hóa với sự có mặt của etylen glycol (EG), hỗn hợp gồm EG, PET và NaOH theo tỉ lệ PET:NaOH là 1:2 (khối lượng/khối lượng) được gia nhiệt đến khoảng 180–200°C và khuấy tan trong khoảng 3 giờ, sau đó dung dịch được thêm khoảng 190 – 210 mL nước cất để hoà tan hoàn toàn hỗn hợp và lọc bỏ các mảnh nhựa chưa tan, tiếp theo hỗn hợp được để nguội và nhỏ từng giọt H_2SO_4 2M đến khi pH= 3, xuất hiện kết tủa trắng, lọc kết tủa và sấy khô ở khoảng 90–100°C trong 24 giờ thu được axit terephthalic tinh khiết; và

c) tạo vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt, một lượng chính xác muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, H_2BDC thu được ở bước b) và HF 40% được khuấy đều trong khoảng từ 1–3 giờ, sau đó hỗn hợp được đưa vào bình teflon đặt trong thiết bị autoclave trong khoảng từ 9–24 giờ ở nhiệt độ từ 150–220 °C;

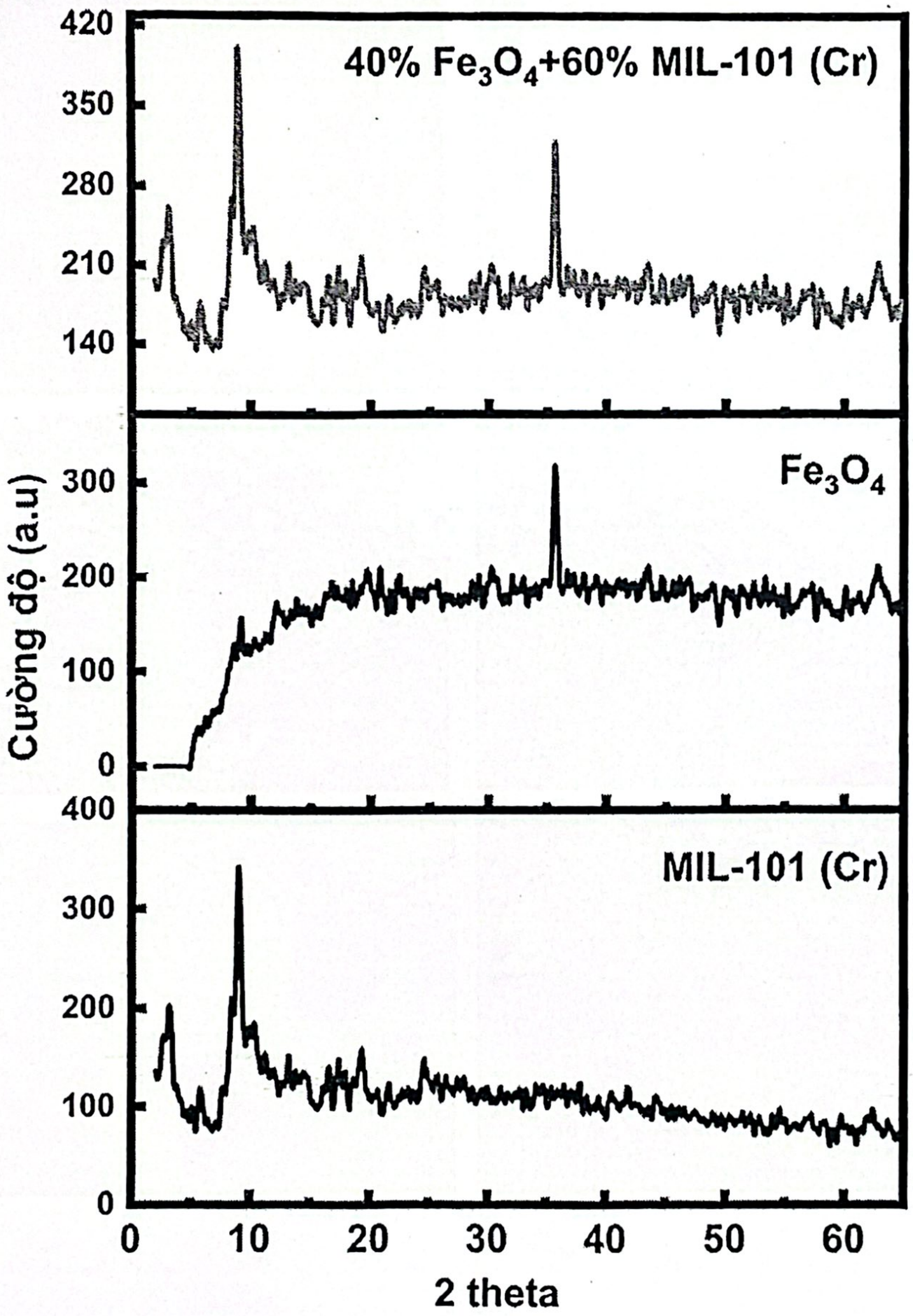
d) thu vật liệu khung kim loại hữu cơ MIL–101 (Cr) bằng cách ly tâm hỗn hợp sau khi thủy nhiệt ở bước c) với tốc độ 3000–4000 vòng/phút, sau đó ngâm, rửa lại với dung môi dimetyl formamid (DMF) trong khoảng 2,5–3,5 giờ ở nhiệt độ khoảng 98–100 °C, sau đó tiếp tục rửa với etanol 95% ở khoảng 80–90 °C trong khoảng 24 giờ, cuối cùng rửa với NH_4F 1M ở khoảng 60–80 °C trong khoảng 24 giờ, sản phẩm được lọc và sấy khô ở khoảng 100 °C trong khoảng 24 giờ thu được bột MIL–101(Cr) có màu xanh;

e) tạo vật liệu nano sắt từ Fe_3O_4 bằng cách cân một lượng chính xác $FeSO_4.7H_2O$ hòa tan vào khoảng 45–60 mL nước cất (dung dịch A), tiếp theo cân một lượng chính xác $FeCl_3.6H_2O$ hòa tan vào khoảng 45–60 mL etanol 97% (dung dịch B), sau đó cho từ từ dung dịch A vào dung dịch B để đạt tỉ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} là 1:2 (mol/mol) trong điều kiện môi trường khí trơ (sử dụng khí N_2) để tránh dung dịch tiếp xúc với oxy trong không khí trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ khoảng 50–60 °C, điều chỉnh pH=11 bằng dung dịch NaOH, sau đó mẫu được để nguội, lọc rửa và sấy khô ở khoảng 80–90 °C thu được các hạt nano sắt từ Fe_3O_4 có màu nâu đen;

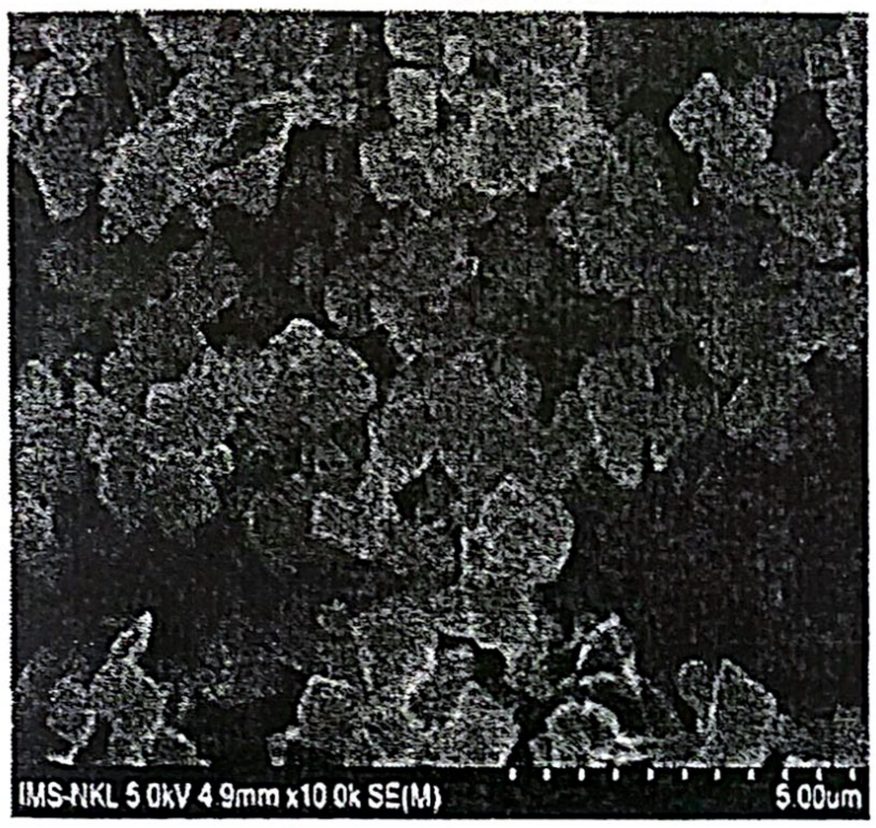
f) thu vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101 (Cr) bằng cách hòa tan MIL–101 (Cr) thu được ở bước d) vào dung môi etanol/nước (tỉ lệ thể tích là 2/1) thu được dung

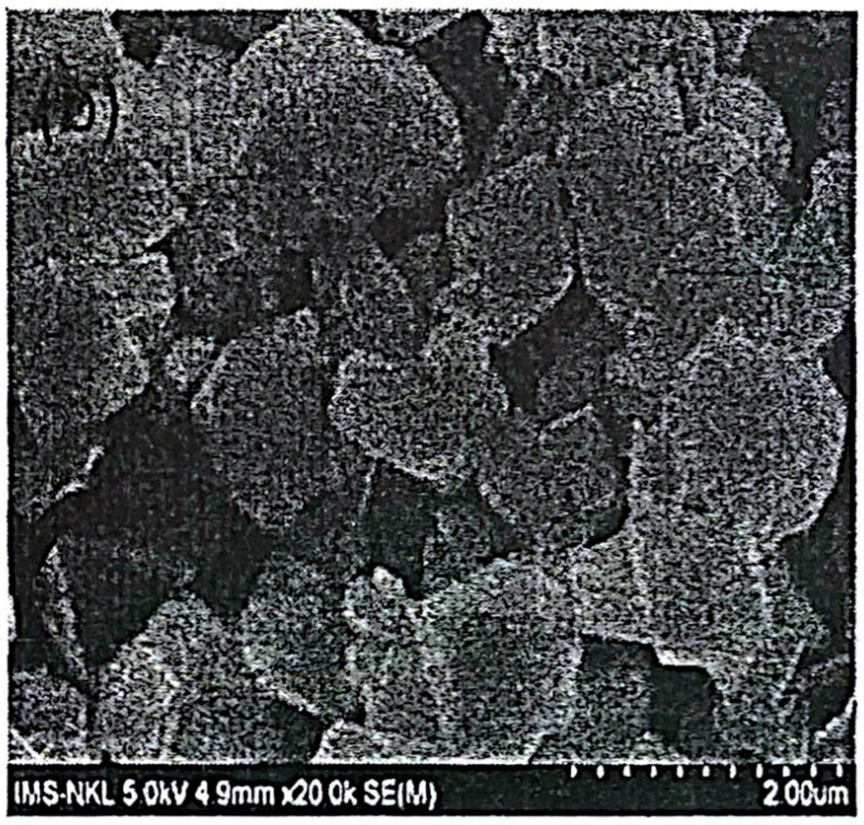
dịch C, sau đó phân tán nano Fe_3O_4 thu được ở bước e) vào dung môi etanol (dung dịch D), tiếp theo thêm từ từ dung dịch C vào dung dịch D và rung siêu âm trong khoảng 30–40 phút, sau đó hỗn hợp được đưa vào autoclave và ủ trong thời gian khoảng 8–9 giờ ở nhiệt độ 110–120 °C, cuối cùng mẫu được lọc và rửa lại bằng nước khử ion, sấy khô ở nhiệt độ thường thu được vật liệu composit Fe_3O_4@MIL–101(Cr).

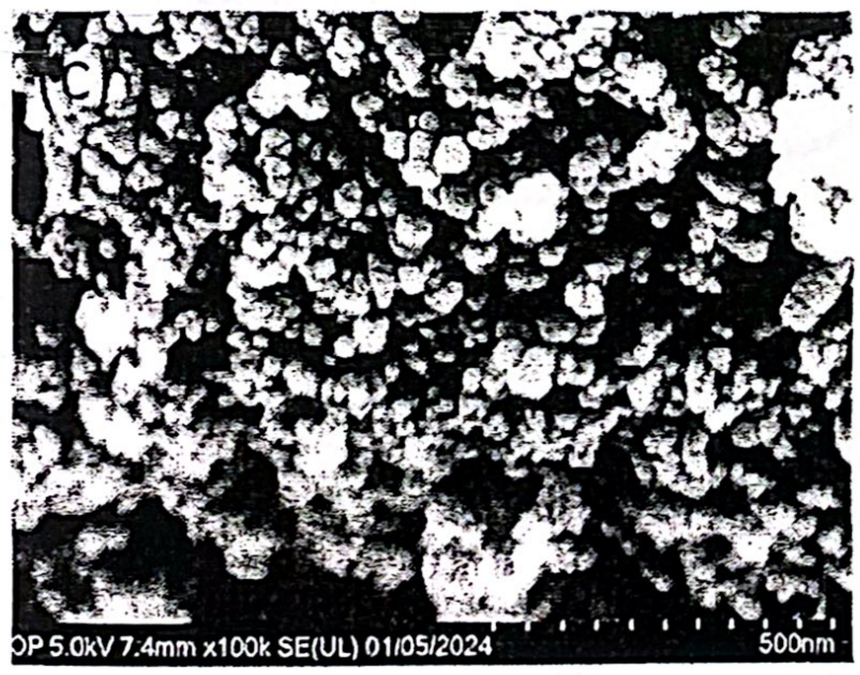
HÌNH 2

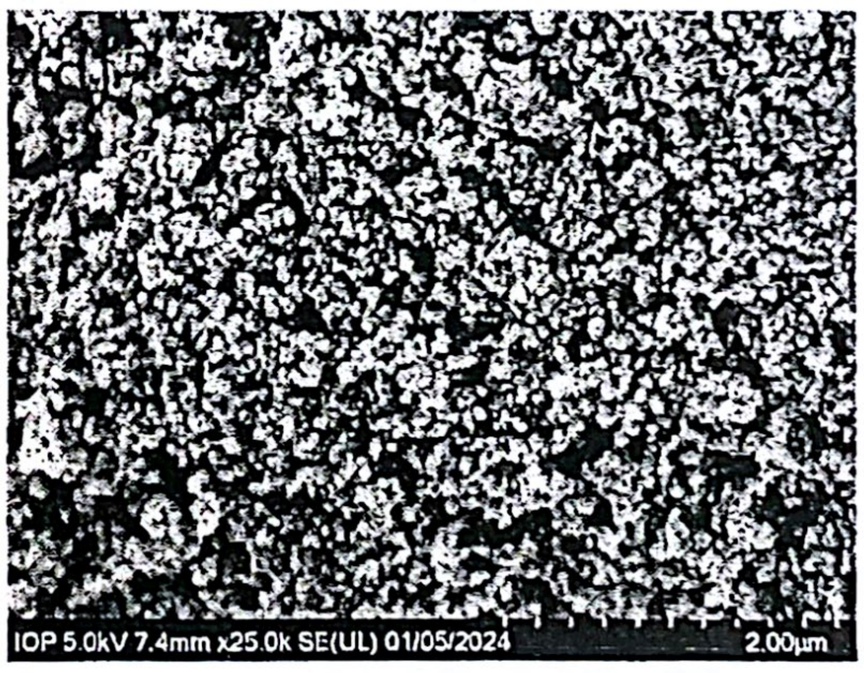

40% Fe3O4+60% MIL-101 (Cr)
Fe3O4
MIL-101 (Cr)
Cường độ (a.u)
2 theta
420
350
280
210
140
300
200
100
0
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
60

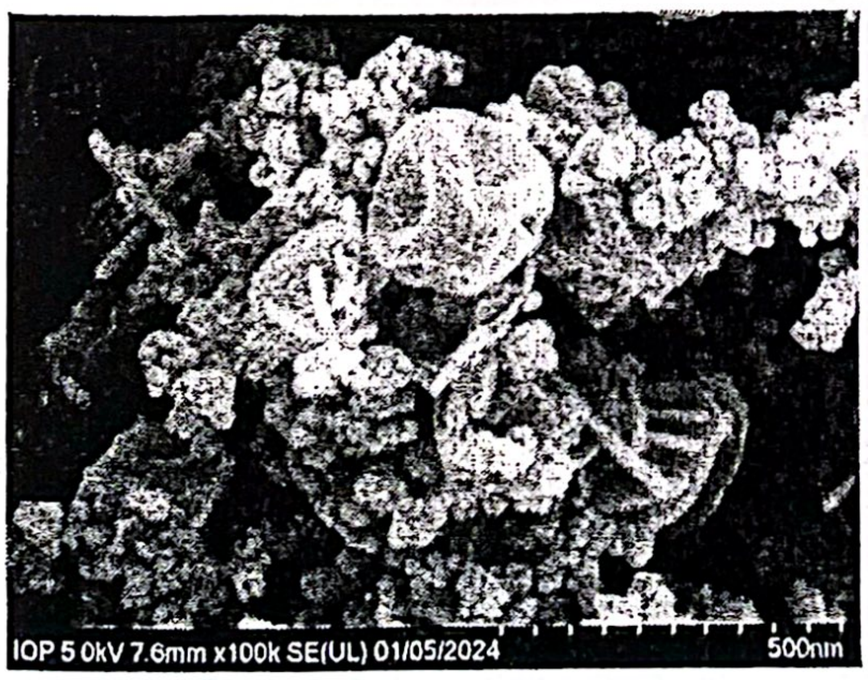
HÌNH 3

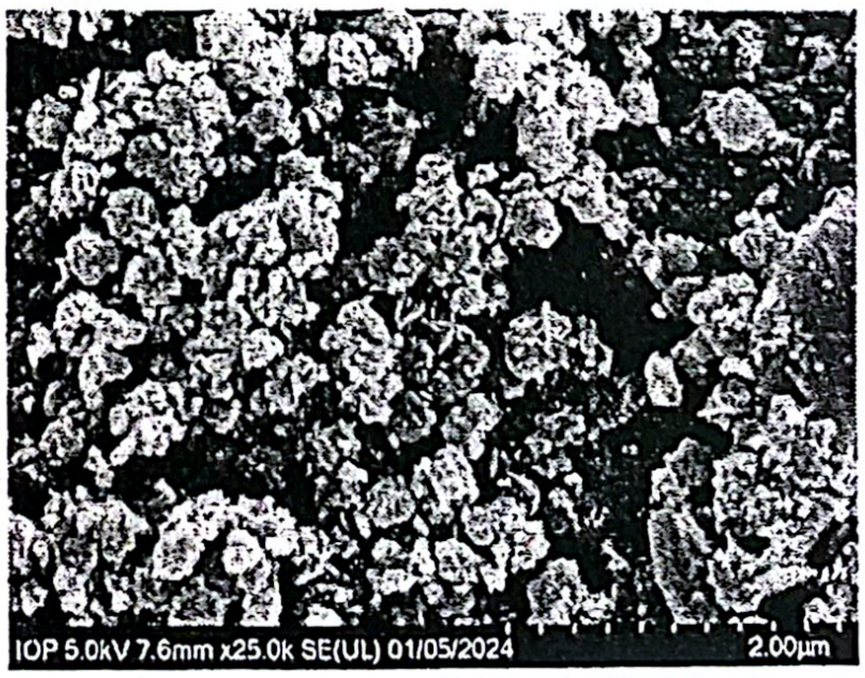

IMS-NKL 5.0kV 4.9mm x10.0k SE(M)
5.00um


IMS-NKL 5.0kV 4.9mm x20.0k SE(M)
2.00um

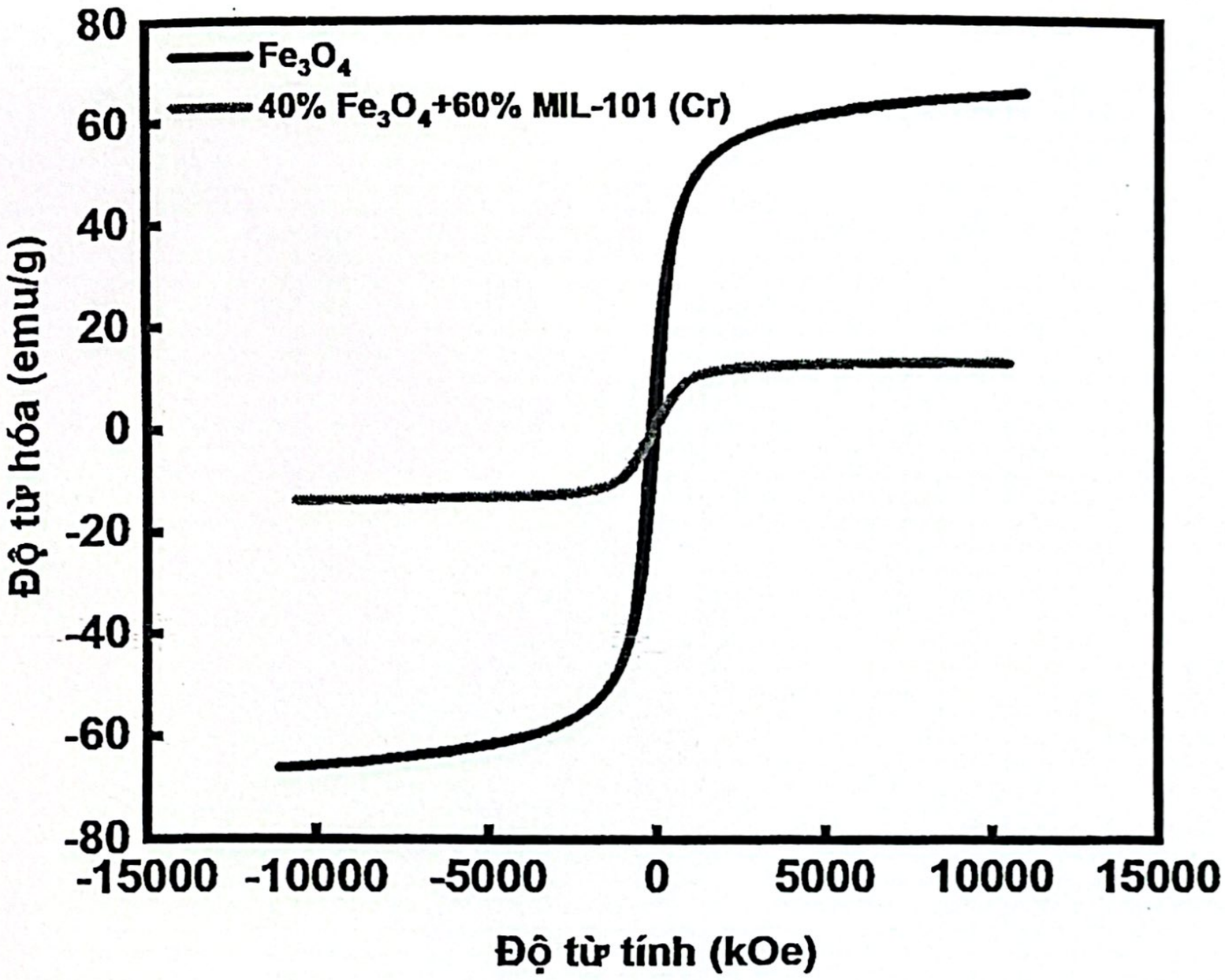

OP 5.0kV 7.4mm x100k SE(UL) 01/05/2024
500nm


IOP 5.0kV 7.4mm x25.0k SE(UL) 01/05/2024
2.00µm

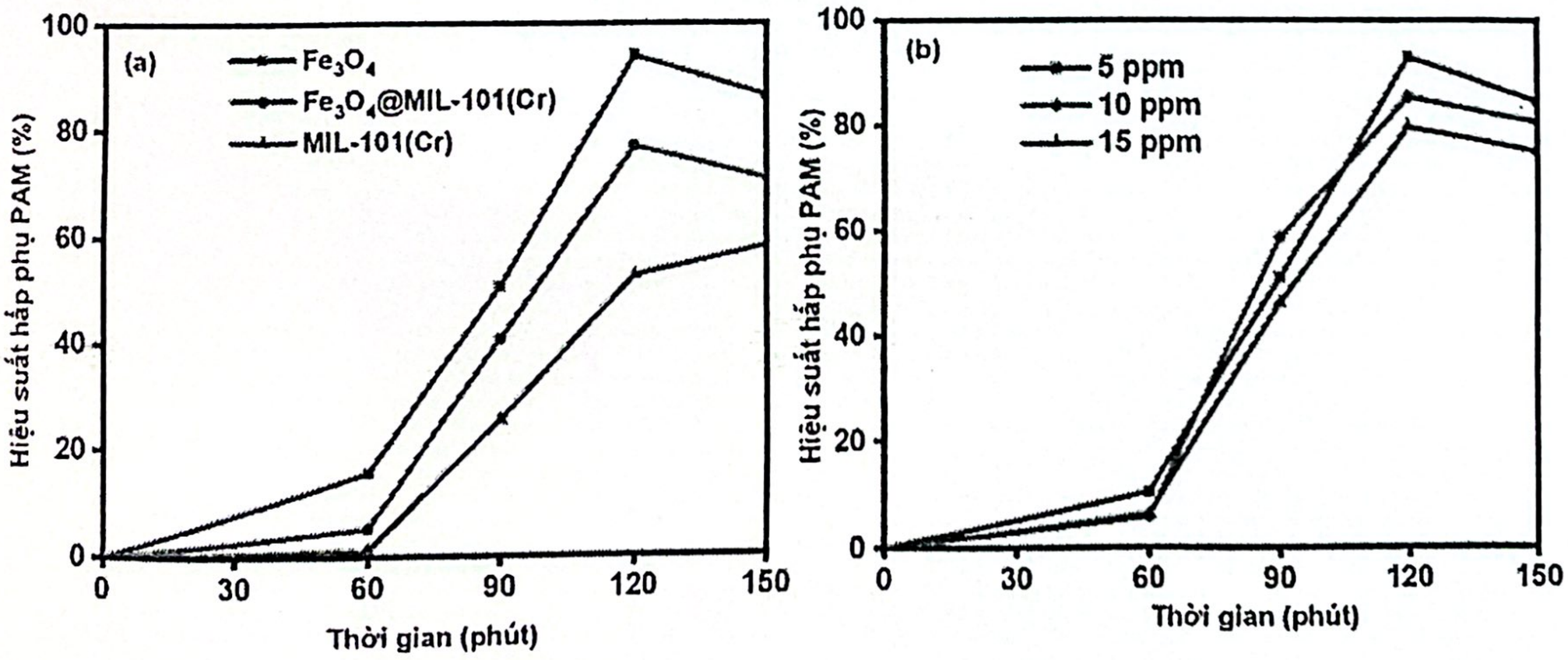

IOP 5.0kV 7.6mm x100k SE(UL) 01/05/2024
500nm


IOP 5.0kV 7.6mm x25.0k SE(UL) 01/05/2024
2.00µm

HÌNH 4



HÌNH 5



Scanned with CamScanner

BẰNG ĐỘC QUYỀN GIẢI PHÁP HỮU ÍCH SỐ: 4982
Sửa đổi: