

Nghiên cứu chế tạo và đánh giá một số tính chất của vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0 bằng phương pháp hóa học xanh

Nguyễn Hồng Sơn*, Vũ Ngọc Toán, Nguyễn Văn Hoàng, Nguyễn Thị Thu Hương

Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email: sonph49@gmail.com

Nhận bài: 28/2/2023; Hoàn thiện: 26/4/2023; Chấp nhận đăng: 27/6/2023; Xuất bản: 25/12/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.92.2023.46-54>

TÓM TẮT

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0 bằng tác nhân polyphenol được chiết xuất từ lá trà xanh Việt Nam. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quy trình chế tạo đã được nghiên cứu, cho thấy, nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0 có chất lượng tốt nhất khi phân tán trong hỗn hợp dung môi ethanol/H₂O 4/1(v/v); nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh 12,5 g/L; tỷ lệ Fe/Cu là 5/1, pH = 3 - 4. Vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu có hoạt tính duy trì ổn định trong 35 ngày, $d = 0,921 \text{ g/cm}^3$, kích thước hạt 37 - 45 nm và chứa các nhóm hydroxyl trên bề mặt.

Từ khóa: Fe/Cu; Vật liệu nano lưỡng kim; Hóa trị 0; Lá trà xanh.

1. MỞ ĐẦU

Nano sắt hóa trị 0 (nZVI) là vật liệu có tiềm năng lớn trong kiểm soát, xử lý ô nhiễm môi trường do nó có tính khử mạnh và diện tích bề mặt riêng lớn [1]. Khi tổng hợp nZVI trong điều kiện không khí sẽ xảy ra sự hình thành oxit trên bề mặt của nZVI khiến cho khả năng tiếp xúc và phản ứng của các hạt nZVI giảm. Gần đây, một số vật liệu nano lưỡng kim hóa trị 0 đã và đang được nhiều nhà khoa học nghiên cứu chế tạo nhằm nâng cao hoạt tính và khắc phục hạn chế của nZVI [2]. Hầu hết các nghiên cứu này đã chứng minh rằng, các hạt nano lưỡng kim hóa trị 0 mang lại hiệu quả tốt hơn so với nZVI [3] do chúng khó bị oxy hóa bề mặt hơn so với nZVI [4].

Hầu hết các nZVI và vật liệu nano kim loại hóa trị 0 (nZVM) được điều chế bằng phương pháp khử hóa học với tác nhân khử là natri borohydride (NaBH₄) trong pha lỏng [5]. Phương pháp này có một số nhược điểm như tác nhân khử thuộc nhóm chất độc hại, chi phí cao. Một số tác nhân phân tán đã được nghiên cứu sử dụng để hạn chế sự kết tụ các hạt nano. Tuy nhiên, chúng có thể gây ô nhiễm môi trường và gây nguy hiểm cho các sinh vật sống [6]. Do đó, nghiên cứu tổng hợp nZVM theo hướng sử dụng các loại hóa chất, dung môi thân thiện với môi trường có ý nghĩa quan trọng và thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học.

Dịch chiết lá trà xanh với ưu điểm là nguồn nguyên liệu phổ biến, rẻ tiền đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Các hợp chất polyphenol trong dịch chiết lá trà xanh là những hợp chất có tính khử, có khả năng khử các ion kim loại thành kim loại hóa trị 0 thông qua phản ứng trao đổi electron. Ngoài ra, trà xanh có hàm lượng polyphenol cao, khi bị thủy phân trong môi trường axit/bazơ tạo ra axit ellagic, axit galic, glucose. Axit gallic, axit ellagic có khả năng cho electron tạo thành quinon, cho phép khử muối sắt thành các hạt nano oxit sắt [7].

Bài báo giới thiệu một số kết quả nghiên cứu chế tạo và đánh giá tính chất của vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0 bằng tác nhân polyphenol được chiết xuất từ lá trà xanh Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: FeCl₃.6H₂O (99%, Xilong Scientific, Trung Quốc); CuCl₂.2H₂O (99%, Xilong Scientific, Trung Quốc); bột từ lá trà xanh (quy trình chế tạo tham khảo V.R._Sinija và cộng sự, 2007 [8]) (lá trà xanh, Đông Anh, Việt Nam); ethanol (96% - 97%, Việt Nam); nước RO (Milli-

Q, Merck Millipore, Pháp) và một số hóa chất thông dụng khác.

Thiết bị: Cân phân tích Labex 300 g, sai số $\pm 0,001$ g (Trung Quốc); máy khuấy từ gia nhiệt Velp ARE, tốc độ khuấy tối đa 1500 rpm, gia nhiệt đến $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ý); bếp điện Gali GL-2019 (Trung Quốc); kính hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S-4800 (Nhật Bản), độ phóng đại từ 20 - 800000 lần; hệ thống khối phổ nguyên tử plasma Agilent 7900 ICP-MS (Úc) và một số dụng cụ, thiết bị thông dụng khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu sự sa lắng của vật liệu nano sau chế tạo trong hệ keo [9]

Hệ nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0 được nhóm nghiên cứu chế tạo ở dạng huyền phù (trong dung môi ethanol/H₂O). Các hạt nano có kích thước nhỏ, trọng lượng nhỏ nên ít chịu ảnh hưởng của lực trọng trường. Ngoài ra, do ảnh hưởng của chuyển động Brown và có khả năng khuếch tán nên các hạt nano trong môi trường phân tán thường ở trạng thái lơ lửng và phân bố đồng đều trong toàn hệ (hệ bền vững sa lắng). Độ bền vững sa lắng phụ thuộc vào kích thước hạt. Trong hệ nano Fe/Cu hóa trị 0, các hạt có xu hướng keo tụ lại, liên kết lại với nhau dưới tác dụng của lực phân tử và sa lắng theo từng cụm dưới tác dụng của lực trọng trường.

Lực cản sự sa lắng là lực ma sát: $f = B \cdot u$; trong đó u là tốc độ hạt, B là hệ số ma sát. Nếu hạt là hình cầu thì: $B = 6\pi \cdot \eta \cdot r$; trong đó η là độ nhớt môi trường và r là bán kính hạt. Vì vậy, lực cản sự sa lắng tỷ lệ thuận với độ nhớt môi trường.

Phương pháp quan sát thời gian sa lắng: dung dịch mẫu sau điều chế được để yên trong cốc thủy tinh dung tích 250 mL ở nhiệt độ phòng, quan sát và tính thời gian sa lắng từ thời điểm điều chế xong mẫu đến khi dung dịch bắt đầu xuất hiện kết tủa.

Bài báo này tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến thời gian sa lắng của vật liệu trong quá trình chế tạo và xác định một số tính chất đặc trưng của vật liệu.

2.2.2. Phương pháp chiết xuất polyphenol từ lá trà xanh

Phương pháp chiết: Cân 20 g bột lá, cho vào nồi inox đã chứa sẵn 1 L nước deion. Đậy nắp, đặt nồi lên bếp điện Gali (Model: GL-2019, Trung Quốc), bắt đầu gia nhiệt đến nhiệt độ $94 - 96\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nhiệt độ được đo bằng nhiệt kế). Tiến hành đun hỗn hợp ở nhiệt độ $94 - 96\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 2 giờ. Sau đó, chuyển toàn bộ hỗn hợp trong bình ra cốc thủy tinh khô sạch, để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Chuẩn bị giấy lọc, phễu lọc, bình hứng khô sạch, tiến hành lọc thu dịch lọc. Dịch chiết sau khi lọc đem cô cạn và sấy trong tủ sấy chân không trong thời gian 12 giờ, thu được sản phẩm dạng bột. Tổng hàm lượng polyphenol trong sản phẩm là 90%, được xác định theo TCVN 9745-1-2013 (ISO 14502-1-2005).

2.2.3. Nghiên cứu quy trình chế tạo vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0

a) Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi ethanol:nước pha muối

Cân 2,41 g FeCl₃.6H₂O và 0,27 g CuCl₂.2H₂O (tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 5/1) vào cốc thủy tinh dung tích 100 mL, bổ sung hỗn hợp dung môi ethanol:nước với các tỷ lệ lần lượt là 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 (tổng thể tích là 20 mL), khuấy hỗn hợp đến tan hoàn toàn (thành phần 1).

Chuẩn bị dịch chiết từ trà xanh: Chuẩn bị 80 mL hỗn hợp dung môi ethanol:nước với các tỷ lệ lần lượt là 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 vào 5 cốc thủy tinh 250 mL, cân và đưa vào mỗi cốc một lượng 1,11 g sản phẩm bột (mục 2.2.2), khuấy đều cho đến khi bột tan hoàn toàn thu được dịch chiết từ lá trà xanh (Thành phần 2). Theo tính toán dựa trên kết quả mục 2.2.2, hàm lượng polyphenol trong dịch chiết là 12,5 g/L.

Thành phần 1 được chuyển vào phễu chiết dung tích 50 mL, sau đó, nhỏ giọt từ từ vào cốc chứa thành phần 2. Sau khi nhỏ giọt xong, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong vòng 3 giờ. Ký hiệu từng mẫu theo thứ tự nZVM-01, nZVM-02, nZVM-03, nZVM-04, nZVM-05 tương ứng với tỷ lệ lần lượt là 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4. Quan sát và ghi lại thời gian sa lắng của từng mẫu.

b) Ảnh hưởng của nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh

Cân 2,41 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,27 g $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 5/1) vào cốc thủy tinh dung tích 50 mL, thay đổi nồng độ polyphenol trong dịch chiết lần lượt là 6,25; 12,5; 18,75; 25,0 g/L. Chọn tỷ lệ dung môi đã tối ưu ở thí nghiệm trước. Ký hiệu từng mẫu theo thứ tự lần lượt là nZVM-06, nZVM-07, nZVM-08, nZVM-09. Tiến hành chế tạo nZVM theo quy trình như trên (mục 2.2.2). Quan sát và ghi lại thời gian sa lắng của từng mẫu. Nồng độ polyphenol tối ưu nhất được lựa chọn cho thí nghiệm tiếp theo.

c) Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng muối

Cân lần lượt 3 mẫu sao cho tỷ lệ khối lượng Fe/Cu lần lượt là 4/1, 5/1, 6/1, ký hiệu từng mẫu theo thứ tự lần lượt là nZVM-10, nZVM-11 và nZVM-12. Sử dụng tỷ lệ dung môi và nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh đã tối ưu ở các thí nghiệm trên. Tiến hành theo quy trình chế tạo nZVM như trên (mục 2.2.2). Quan sát và ghi lại thời gian sa lắng của từng mẫu. Các thông số tối ưu nhất được lựa chọn cho thí nghiệm tiếp theo.

d) Ảnh hưởng của pH

Sử dụng các thông số tỷ lệ dung môi, nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh, tỷ lệ muối ở 3 thí nghiệm trước. Chuẩn bị 4 ống nghiệm, mỗi ống chứa 1 mL dung dịch nano lưỡng kim Fe/Cu nồng độ 600 ppm pH ≈ 7 (được pha loãng từ dung dịch 6000 ppm), ký hiệu từng mẫu theo thứ tự lần lượt là nZVM-13, nZVM-14, nZVM-15, nZVM-16. Thêm vào mỗi ống nghiệm 5 mL dung dịch đệm có pH lần lượt là 3, 4, 5, 7. Quan sát và ghi lại thời gian sa lắng của từng mẫu.

2.2.4. Đánh giá một số tính chất của vật liệu nano nZVM sau chế tạo

a) Xác định cấu trúc, hình thái của vật liệu nano nZVM sau chế tạo

Vật liệu nano lưỡng kim nZVM sau chế tạo được phân tán trong hệ dung môi ethanol:nước ở tỷ lệ tối ưu đã xác định và được nghiên cứu hình thái hạt, kích thước hạt trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu/Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tiến hành so sánh kết quả thu được với mẫu vật liệu nano sắt hóa trị 0 tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học thông thường với tác nhân khử NaBH_4 [10].

b) Xác định độ bền hoạt tính của vật liệu nano nZVM sau chế tạo

Độ bền hoạt tính của vật liệu nano nZVM được xác định trên cơ sở phản ứng quang xúc tác phân hủy dung dịch methylene blue (MB) 100 mg/L. Dung dịch MB có màu xanh lam đậm đặc trung ở trạng thái bình thường và không màu (leuco-methylen blue LMB) ở dạng khử [11].

Phương pháp khảo sát: Dung dịch MB nồng độ 100 mg/L được pha trong cốc thủy tinh dung tích 50 mL với nước cất hai lần. Chuẩn bị ống nghiệm, đánh số các ống nghiệm từ 1 đến 7, dùng pipet cho vào mỗi ống nghiệm 1,0 mL dung dịch MB. Khảo sát bằng cách thêm lần lượt 1,0 mL dung dịch trong mẫu nZVM vào ống nghiệm số 1 đến 7 trong các khoảng thời gian: 2 giờ, 9 giờ, 24 giờ, 5 ngày, 10 ngày, 20 ngày, 35 ngày (tính từ thời điểm bắt đầu thí nghiệm). Quan sát sự thay đổi màu của dung dịch theo các mốc thời gian trên.

c) Xác định khối lượng riêng của vật liệu nano sau chế tạo

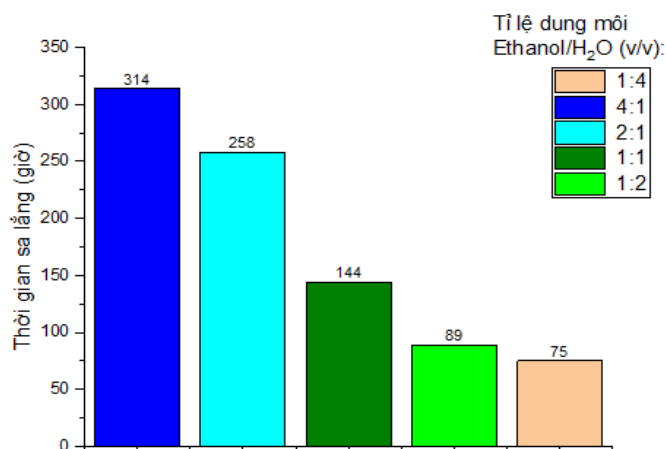
Tiến hành xác định khối lượng riêng của mẫu vật liệu theo quy trình cụ thể như sau: Chuẩn bị một cốc thủy tinh dung tích 50 mL, khô, sạch. Cân và ghi khối lượng của cốc. Dùng micropipet lấy chính xác 1000 μL mẫu vào cốc, cân và ghi khối lượng. Lấy thêm 2 lần, mỗi lần 1000 μL mẫu vào cốc. Ghi chép khối lượng của cốc chứa 1000, 2000, 3000 μL mẫu. Tính toán khối lượng riêng của mẫu (lấy giá trị trung bình của 3 lần đo).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu quy trình chế tạo vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0

3.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi đến thời gian sa lắng của vật liệu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi đến thời gian sa lắng của vật liệu sau chế tạo được nêu ở hình 1.

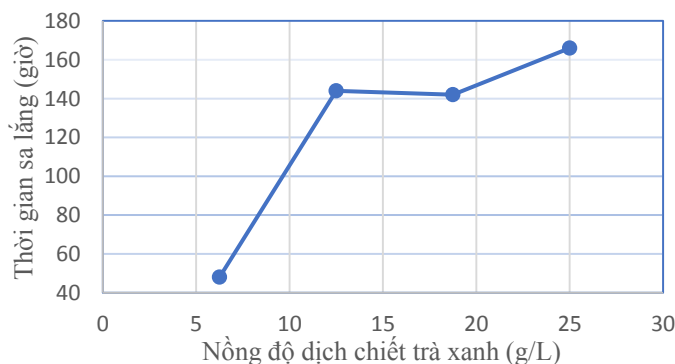


Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi đến thời gian sa lắng của vật liệu.

Kết quả khảo sát tỷ lệ dung môi cho thấy, vật liệu sa lắng nhanh nhất trong 75 giờ đối với mẫu có tỷ lệ 20:80 (ethanol:nước). Thời gian sa lắng tăng đến 314 giờ với mẫu có tỷ lệ 80 phần ethanol và 20 phần H₂O. Hình 1 cho thấy thời gian sa lắng giảm nếu giảm dần lượng ethanol trong hỗn hợp dung môi. Điều này có thể giải thích là do khi giảm lượng ethanol trong môi trường, hệ số ma sát giữa các hạt với dung môi giảm do độ nhớt dung môi η giảm. Lực ma sát càng giảm dẫn đến thời gian sa lắng càng nhanh. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thí nghiệm ở tỷ lệ ethanol:nước là 5:1, khi đó, thời gian sa lắng của vật liệu nano chỉ khoảng 5-6 giờ. Do đó, tỷ lệ dung môi ethanol/H₂O = 4/1 về thể tích được nhóm nghiên cứu lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ polyphenol trong dịch chiết đến thời gian sa lắng của vật liệu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ polyphenol trong dịch chiết đến thời gian sa lắng của vật liệu nZVM sau chế tạo được thể hiện ở hình 2.



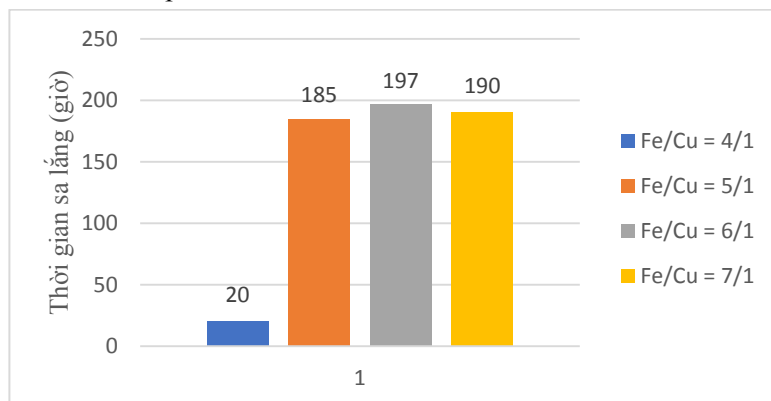
Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh đến thời gian sa lắng của vật liệu.

Thời gian sa lắng của mẫu tăng nhanh khi thay đổi nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh từ 6,25 g/L đến 12,5 g/L và không thay đổi nhiều trong khoảng nồng độ từ 12,5 g/L đến 25,0 g/L. Có thể thấy rằng, phản ứng khử muối ở nồng độ 6,25 g/L xảy ra không hoàn toàn, lượng muối FeCl₃ và CuCl₂ dư gây ra sự sa lắng nhanh của vật liệu. Ở nồng độ 12,5 g/L trở lên,

phản ứng khử xảy ra hoàn toàn, lượng polyphenol dư ảnh hưởng không đáng kể đến sự sa lắng của hệ. Nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh 12,5 g/L được nhóm nghiên cứu lựa chọn cho khảo sát tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng muối đến thời gian sa lắng của vật liệu nZVM

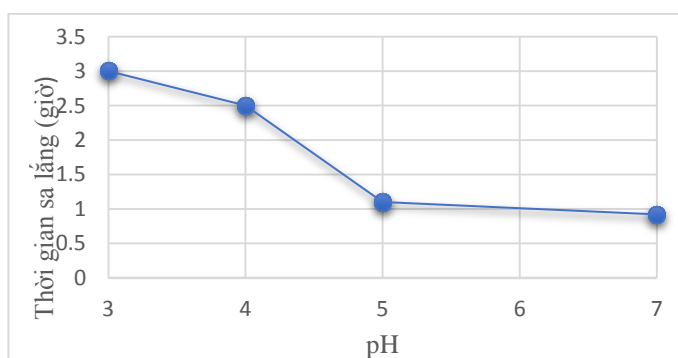
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng muối đến thời gian sa lắng của vật liệu nZVM sau chế tạo được thể hiện ở hình 3. Kết quả cho thấy, vật liệu nZVM có thời gian sa lắng dài nhất là 197 giờ ứng với mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 6/1. Kết quả này chênh lệch không đáng kể với mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 5/1 với thời gian sa lắng 185 giờ. Trong khi đó, mẫu vật liệu tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 4/1 lắng nhanh nhất, trong thời gian 20 giờ. Do mật độ hạt nano tăng tương ứng với sự tăng hàm lượng Fe, các mẫu có hàm lượng Fe càng cao dẫn đến tỷ lệ các hạt nano đạt cân bằng sa lắng cao hơn, các hạt đạt cân bằng sa lắng sẽ phân tán đều trong dung môi, không bị lắng xuống đáy ngay. Khi tăng tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 7/1, thời gian sa lắng thay đổi không đáng kể. Do đó, tỷ lệ khối lượng Fe/Cu = 5/1 được nhóm nghiên cứu lựa chọn cho khảo sát tiếp theo.



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ muối đến thời gian sa lắng của vật liệu.

3.1.4. Ảnh hưởng của pH đến thời gian sa lắng của vật liệu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến thời gian sa lắng của vật liệu nZVM sau chế tạo được thể hiện ở hình 4.



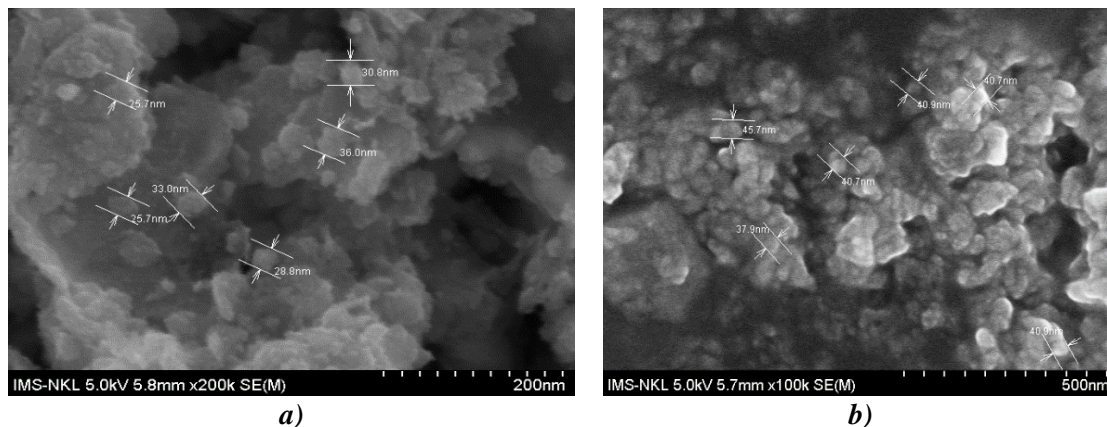
Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến thời gian sa lắng của vật liệu.

Kết quả ở hình 4 cho thấy, vật liệu nZVM sa lắng chậm nhất ở điều kiện pH = 3 - 4. Thời gian sa lắng giảm nhanh trong khoảng pH = 4 - 5 và thay đổi không đáng kể trong khoảng pH = 5 - 7. Điều này có thể giải thích như sau: khi pH càng tăng, khả năng hình thành các oxit, hydroxit trên bề mặt hạt nano kim loại gia tăng do các gốc OH⁻ tương tác với hạt nano Fe⁰, Cu⁰. Sự hình thành các oxit, hydroxit trên bề mặt khiến cho khối lượng riêng của các hạt tăng, đồng thời tăng khả năng keo tụ, liên kết bởi lực phân tử tạo thành từng cụm, dẫn đến sa lắng nhanh. Kết quả nghiên

cứu này phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã công bố của Rezaei và cộng sự (2018) [12], Yoshino và cộng sự (2018) [13] và một số nghiên cứu khác.

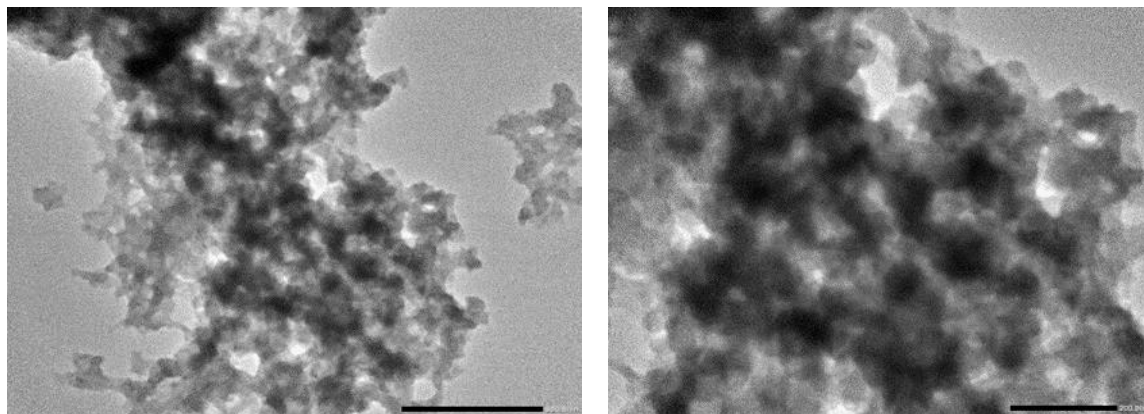
3.2. Đánh giá cấu trúc, thành phần và hình thái của vật liệu

Kết quả phân tích hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu nZVM sau chế tạo được thể hiện ở hình 5 (a, b) dưới đây.



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu vật liệu nano sắt hóa trị 0 (nZVI) (a) và mẫu vật liệu nZVM (b).

Kết quả ở hình 5a cho thấy, các hạt nano trong mẫu nZVI tồn tại ở dạng hạt hình cầu kích thước nano, tiếp xúc với nhau và tạo thành chuỗi có đường kính 25 - 36 nm. Đối với mẫu nZVM (hình 5b), các hạt nano Fe/Cu phân tán tốt và kích thước của hạt khoảng 37 - 45 nm, bề mặt vật liệu tương đối xốp, có các khoang hốc. Sự tăng kích thước hạt nano lưỡng kim Fe/Cu so với nZVI cho thấy trong vật liệu có khả năng hình thành lớp polyphenol phủ lên bề mặt các hạt nano.

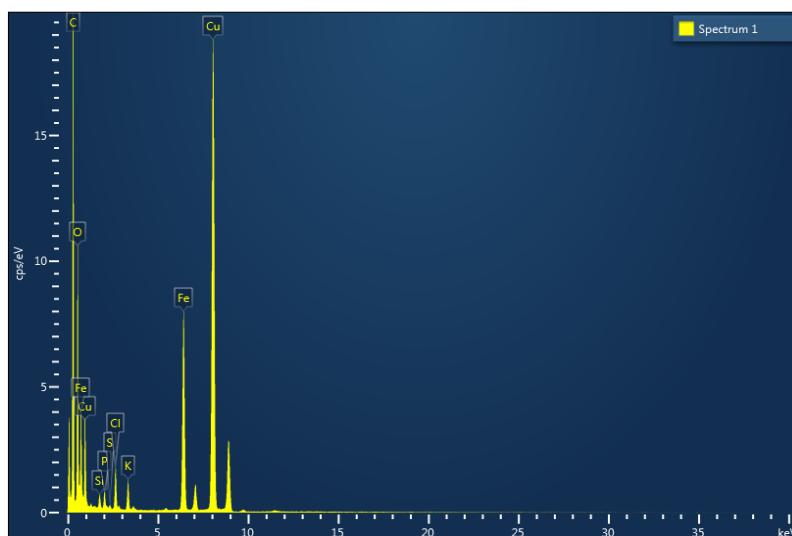


Hình 6. Kết quả đo kính hiển vi điện tử truyền qua TEM của vật liệu nZVM Fe/Cu.

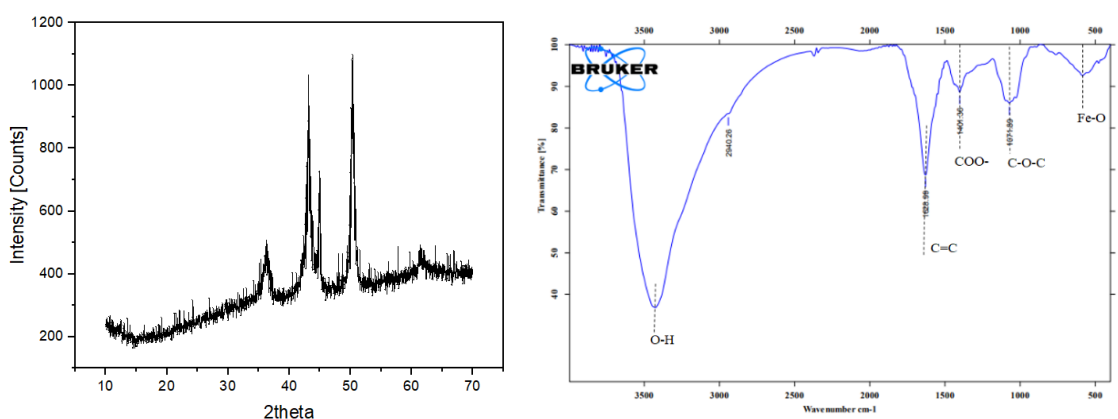
Cấu trúc của vật liệu nZVM Fe/Cu được thể hiện ở hình 6, kết quả cho thấy vật liệu nZVM Fe/Cu có cấu trúc đa lớp, giữa các hạt có sự tiếp xúc với nhau, các hạt nano được phủ 1 lớp màng dày trung bình 30 nm, điều này có thể giải thích do sự hình thành lớp polyphenol trên bề mặt hạt. Lớp phủ này có khả năng hạn chế sự oxy hóa bề mặt hạt nano.

Thành phần của vật liệu nZVM Fe/Cu được thể hiện trên phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) ở hình 7 dưới đây.

Kết quả ở hình 7 cho thấy, trong vật liệu bao gồm các nguyên tố kim loại Fe, Cu; nguyên tố C trong các thành phần hữu cơ chiếm tỷ lệ lớn nhất. Nguyên tố Cu trong dung dịch đạt hàm lượng cao nhất do chịu ảnh hưởng của lưới đo TEM-EDX làm từ vật liệu Cu phủ cacbon. Hàm lượng các nguyên tố tạp chất chiếm tỷ lệ không đáng kể.



Hình 7. Phổ EDX của vật liệu nZVM Fe/Cu.

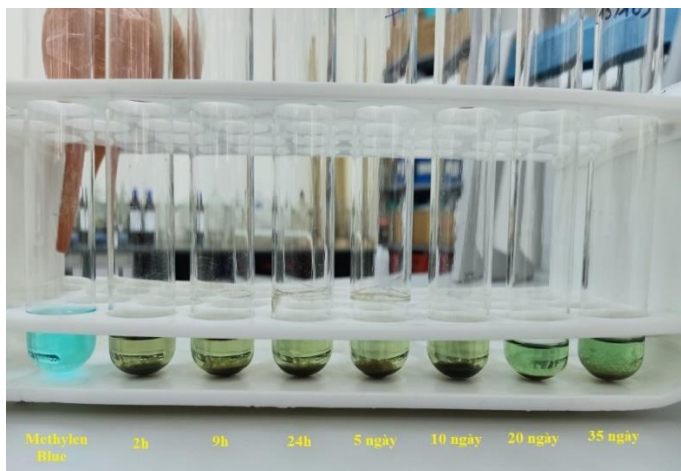


Hình 8. Giản đồ XRD và phổ FT-IR của mẫu nano nZVM.

Trên giản đồ XRD của mẫu nZVM cho thấy, tinh thể Fe(0) xuất hiện ở peak tương ứng $44,9^\circ$, ngoài ra còn có sự tồn tại peak của tinh thể Cu(0) ở $43,1^\circ$ và $50,3^\circ$, sự tồn tại Cu (I) ở $36,2^\circ$. Kết quả phân tích phổ FT-IR cho thấy, bề mặt của mẫu nZVM có một lớp polyphenol làm suy yếu hiệu ứng của tia X lên bề mặt các hạt nano kim loại hóa trị 0 và các hợp chất của chúng. Đồng thời, kết quả phổ FT-IR cũng cho thấy, một phần Fe(0) bị oxy hóa thành dạng sắt oxit với dải hấp thụ của Fe-O trong Fe₃O₄ và Fe₂O₃ ở vùng $420 - 540 \text{ cm}^{-1}$ [14]. Dải hấp thụ ở vùng $3392 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O-H trong các hợp chất polyphenol. Việc hình thành lớp polyphenol từ dịch chiết chè trên bề mặt nano kim loại hóa trị 0 giúp duy trì sự ổn định của các liên kết và bản thân hạt nZVM sau khi hình thành trong hệ phản ứng nêu trên.

3.3. Đánh giá độ bền hoạt tính của vật liệu

Hiện tượng mất màu dung dịch MB xảy ra bởi 2 quá trình chính là hấp phụ MB trên bề mặt nano Fe/Cu và khử MB thành LMB dưới tác động của electron tự do sinh ra từ phản ứng oxy hóa Fe⁰ thành Fe²⁺ và Fe³⁺ [15]. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác của nZVM tối ưu ở hình 9 cho thấy, dưới điều kiện ánh sáng nhìn thấy, hoạt tính xúc tác của nZVM sau chế tạo duy trì trong khoảng thời gian 35 ngày. Sau 35 ngày, màu của dung dịch MB dần đậm hơn chứng tỏ hoạt tính hấp phụ và tính khử của hệ nano nZVM đã giảm đáng kể, có thể do diễn ra quá trình oxy hóa trên bề mặt.



Hình 9. Kết quả khảo sát độ bền hoạt tính của vật liệu nZVM sau chế tạo theo thời gian.

3.4. Xác định khối lượng riêng của vật liệu nZVM sau chế tạo

Kết quả nghiên cứu xác định khối lượng riêng của vật liệu nZVM sau chế tạo được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả nghiên cứu khối lượng riêng vật liệu nZVM sau chế tạo.

Lần đo	Thể tích mẫu (cm ³)	Khối lượng mẫu (g)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Khối lượng riêng trung bình (g/cm ³)
Lần 1	01	0,920	0,920	0,921
Lần 2	02	1,843	0,922	
Lần 3	03	2,760	0,920	

Kết quả ở bảng 1 cho thấy khối lượng riêng trung bình của vật liệu nZVM đạt 0,921 g/cm³.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu ở trên có thể rút ra một số kết luận:

1. Vật liệu nano lưỡng kim Fe/Cu hóa trị 0 (nZVM) đạt chất lượng tốt nhất khi phân tán trong hệ dung môi ethanol/H₂O với tỷ lệ 4/1 về thể tích; nồng độ polyphenol trong dịch chiết trà xanh 12,5 g/L; tỷ lệ khối lượng Fe/Cu là 5/1, ở điều kiện pH = 3 - 4, thời gian phân tán 2 giờ.

2. Vật liệu nZVM thu được có đường kính hạt 37 - 45 nm, hoạt tính bền trong 35 ngày, khối lượng riêng đạt 0,921 g/cm³.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tiziana Tosco et al., "Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review", Journal of Cleaner Production, 77, pp. 10-21, (2014).
- [2]. Denis O'Carroll, et al, "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", Advances in Water Resources, 51, pp. 104-122, (2013).
- [3]. Nannan Qin et al., "Enhanced removal of trace Cr(VI) from neutral and alkaline aqueous solution by FeCo bimetallic nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, 472, pp. 8-15, (2016).
- [4]. Shimin Zhou et al., "Enhanced Cr(VI) removal from aqueous solutions using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: characterization, kinetics and mechanism", RSC Advances, 4(92), pp. 50699-50707, (2014).
- [5]. Pengjun Li et al., "Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar", Journal of Cleaner Production, 151, pp. 21-33, (2017).
- [6]. Thabet Tolaymat et al., "Analysis of metallic and metal oxide nanomaterial environmental emissions", J. Clean. Prod., 143, pp. 401-412, (2017).

- [7]. Kesarla Mohan Kumar et al., "Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, pp. 128-133, (2013).
- [8]. V.R. Sinija, et al., "Process technology for production of soluble tea powder", *Journal of Food Engineering*, 82(3), pp. 276-283, (2007).
- [9]. Trần Văn Nhân, "Giáo trình Hóa keo", Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, (2007).
- [10]. Wei- xian Zhang, "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview", *Journal of Nanoparticle Research*, 5, pp. 323-332, (2003).
- [11]. Foad Kazemi et al., "Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight", *Journal of Applied Polymer Science*, 133, p.43386, (2016).
- [12]. Fatemeh Rezaei, et al., "Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous Fenton and Fenton-like processes: A review", *Molecules*, 23(12), pp. 3127-3145, (2018).
- [13]. Hiroyuki Yoshino et al., "A phenomenological reaction kinetic model for Cu removal from aqueous solutions by zero-valent iron (ZVI)", *Chemosphere*, 200, pp. 542-553, (2018).
- [14]. T. Wang et al., "Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution", *Journal of Cleaner Production*, 83, pp. 413-419, (2014).
- [15]. Ahmed M. Abdelfatah et al., "Green synthesis of nano-zero-valent iron using *ricinus communis* seeds extract: Characterization and application in the treatment of methylene blue-polluted water", *ACS Omega*, 6(39), pp. 25397-25411, (2021).

ABSTRACT

Study on fabrication and evaluation of some properties of zero-valence Fe/Cu bimetallic nanomaterials by green synthesis method

This paper presents the results of research on the fabrication of zero-valence Fe/Cu bimetallic nanomaterials by polyphenol agent extracted from Vietnamese green tea leaves. The influence of a number of factors on the fabrication process has been studied, showing that the zero-valence Fe/Cu bimetallic nanomaterials have the best quality when dispersed in a 4/1(v/v) ethanol/H₂O solvent mixture; polyphenol concentration in green tea extract 12.5 g/L; Fe/Cu ratio is 5/1, pH = 3 - 4, temperature 25 - 28 °C. Fe/Cu bimetallic nanomaterials have stable activity for 35 days, $d = 0.921 \text{ g/cm}^3$, particle size 37 - 45 nm and contain hydroxyl groups on the surface.

Keywords: Fe/Cu; Bimetallic nanomaterials; Zero-valence; Green tea leaves.