

A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Lý do chọn đề tài

Ngày nay, sự phát triển rất mạnh mẽ của các ngành công nghiệp, nông nghiệp, ngư nghiệp đã gây ra các tác động đến đời sống con người. Trong đó vấn đề về ô nhiễm môi trường gây ra bởi các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp đã và đang trở thành một vấn đề cấp thiết của toàn xã hội. Trong thực tế các loại ô nhiễm môi trường hiện nay, ô nhiễm nguồn nước gây ra bởi các chất ô nhiễm hóa học khác nhau như thuốc nhuộm, các ion kim loại nặng, các hợp chất phenon, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ... đã reo lên hồi chuông báo động. Do đó, việc cần nâng cao ý thức bảo vệ môi trường và tìm ra các phương pháp nhằm loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong nước là hết sức cần thiết. Các nghiên cứu gần đây đã cho thấy có thể xử lý các chất ô nhiễm trong nước bằng nhiều phương pháp khác nhau. Tuy nhiên hấp phụ là một trong những phương pháp được đánh giá cho hiệu quả xử lý tốt nhất bởi hiệu suất hấp phụ cao, chi phí thấp và quy trình đơn giản. Vật liệu được chọn làm chất hấp phụ cho hiệu quả hấp phụ cao đòi hỏi có diện tích bề mặt riêng lớn, tính ổn định, chi phí sản xuất thấp và độ bền nhiệt-hóa cao.

Vật liệu oxit sắt từ (ví dụ magnetite Fe_3O_4) ở kích thước nano có diện tích bề mặt riêng lớn, đã và đang ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh, môi trường. Các hạt oxit sắt từ Fe_3O_4 có kích thước dưới 20 nm thường ở trạng thái siêu thuận từ ngay tại nhiệt độ phòng. Nghĩa là loại vật liệu này thể hiện tính chất như một vật liệu thuận từ và do đó nó đang được ứng dụng trong phân tách sinh học hoặc truyền dẫn thuốc đúng mục tiêu. Hơn nữa, các hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 thường có giá thành rẻ, ít độc, thân thiện với môi trường cũng cho thấy khả năng xử lý Cr(VI) hiệu quả hơn vật liệu các bon hoặc oxit truyền thống. Và nó đang chứng tỏ là loại vật liệu tiềm năng trong xử lý các ion kim loại nặng trong nước. Hạn chế lớn nhất của các hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 là thường bị tích tụ, co cụm theo thời gian và làm cho diện tích bề mặt riêng giảm. Để khắc phục thuộc tính không mong muốn này, các nhà khoa học đã tiến hành nghiên cứu, chế tạo vật liệu nano lai/tổ hợp giữa các hạt sắt từ với một số loại vật liệu nano chất mang khác.

Điện hình là vật liệu nano tổ hợp giữa Fe_3O_4 với các bon ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$), bên cạnh việc ngăn chặn sự tích tụ, co cụm của các hạt sắt từ ngay sau chế tạo, loại vật liệu này còn chứng tỏ có thể cải thiện tốt quá trình hấp phụ các kim loại nặng, chất màu trong nước. Ở dạng cấu trúc đặc biệt lõi-vỏ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ với lõi là các hạt sắt từ và lớp vỏ các bon) cho thấy lớp vỏ các bon (được gắn các nhóm chức như carboxylic, formyl và hydroxyl) có thể bảo vệ tốt sự tác động của các yếu tố môi trường đến các hạt sắt từ bên trong. Do đó $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ đã và đang được nghiên cứu khá rộng rãi nhằm ứng dụng trong năng lượng, y sinh, xử lý môi trường. Trong số đó, việc cải thiện/nâng cao hiệu quả xử lý Asen từ loại vật liệu này vẫn là một thách thức đang đặt ra cho các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới.

Một dạng thù hình khác của các bon nữa là tấm graphene /graphene oxít (Grp/rGO/GO). Năm 2004, lần đầu tiên vật liệu mới này được giới thiệu với các tính chất điện, điện tử thú vị của nó và đến năm 2010 giải thưởng Nobel Vật lý đã được trao cho Geim và Novoselov, người có công tìm ra loại vật liệu này. Từ đó, graphene đã trở thành đối tượng được nhiều nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu sâu rộng. Việc kết hợp graphene với các loại vật liệu khác đã sinh ra nhiều tính chất điện - hóa - quang lý thú và đặc biệt là khả năng hấp phụ độc đáo của nó cũng đang được chú trọng. Các nhà khoa học gần đây đang tập trung vào nghiên cứu tổng hợp và đánh giá khả năng hấp phụ của kim loại nặng, chất màu hữu cơ trên cơ sở vật liệu nano tổ hợp giữa các hạt sắt từ Fe_3O_4 với graphene (Grp) hoặc/và graphene oxít (rGO/GO). Tuy nhiên, số công bố khoa học về hướng ứng dụng của loại vật liệu này trong xử lý môi trường vẫn còn rời rạc. Hơn thế nữa, việc tìm ra và giải thích rõ ràng cơ chế hấp phụ của nó cũng đang còn nhiều tranh cãi và chưa có lời giải thích thống nhất. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu nano lai/tổ hợp này đối với các kim loại nặng (điển hình Asen), chất màu (như xanh Methylen) trong dung dịch nước cho thấy chúng phụ thuộc vào rất nhiều các yếu tố khác nhau như khối lượng, nồng độ, thời gian, pH và nhiệt độ [33]. Nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ của nó vào thành phần tỉ lệ khối lượng đầu vào giữa Grp, GO/rGO và các hạt sắt từ chưa được chú trọng nhiều. Hơn thế nữa, các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm cũng phụ thuộc rất mạnh vào cấu trúc vật liệu hấp phụ. Do đó, việc nghiên cứu một cách chi tiết và hệ thống để đánh giá khả năng hấp phụ các kim loại nặng, chất màu trong dung dịch nước trên cơ sở vật liệu tổ hợp giữa các bon, rGO, GO/rGO và các hạt sắt từ với các cấu trúc khác nhau (như lõi-vỏ, lai hóa) đã trở nên cần thiết. Trong đó, công nghệ chế tạo là yếu tố rất quan trọng sẽ quyết định đến sự hình thành các cấu trúc vật liệu nano tổ hợp này.

Với những tiềm năng lớn của cấu trúc nano tổ hợp trên cơ sở của ôxít sắt từ và carbon trong xử lý môi trường như vậy, nghiên cứu sinh cùng với tập thể hướng dẫn tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công Nghệ (AIST) - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã trao đổi, thảo luận và lựa chọn đề tài nghiên cứu: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp trên cơ sở oxít sắt và các bon, định hướng ứng dụng trong xử lý ion As(V) và xanh Methylen trong nước**”. Các tiếp cận của luận án tập trung nghiên cứu vào tối ưu cấu trúc tổ hợp của vật liệu để nâng cao hiệu quả xử lý hấp phụ của chúng trên 2 đối tượng ô nhiễm điển hình trong nguồn nước là ion As(V) và chất màu hữu cơ xanh methylen (MB).

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Nghiên cứu làm chủ công nghệ chế tạo các vật liệu nano tổ hợp trên cơ sở các hạt ôxít sắt từ với carbon dạng cấu trúc lõi-vỏ (core-shell) và dạng lai hóa (hybrid);

- Đánh giá thử nghiệm các hệ vật liệu nano tổ hợp trong xử lý (hấp phụ) một số các chất ô nhiễm trong nguồn nước như ion kim loại nặng As(V) và chất màu hữu cơ (Methylene Blue-MB).

3. Phương pháp nghiên cứu

Để thực hiện các mục tiêu trên, phương pháp nghiên cứu được lựa chọn của luận án là nghiên cứu thực nghiệm. Công nghệ chế tạo các vật liệu nano lai/tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ thực hiện bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt.

4. Các đóng góp mới của luận án

- Đã phát triển thành công công nghệ chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ cấu trúc lõi – vỏ bằng phương pháp thủy nhiệt 1 bước. Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ xử lý tốt As trong nước với dung lượng cực đại lên đến 20,08 mg/g tại thời gian cân bằng 105 phút.

- Đã xây dựng quy trình công nghệ chế tạo vật liệu nano lai $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, trong đó các hạt sắt từ Fe_3O_4 được đính chặt chẽ trên các tấm GO. Vật liệu có khả năng xử lý nhanh và hiệu quả cao chất màu MB trong nước với dung lượng cực đại 72,9 mg/g tại thời gian cân bằng 3 phút.

- Đã chế tạo thành công vật liệu nano lai $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ với quy trình ổn định, độ lặp lại cao bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu nano lai $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ có thể xử lý nhanh và hiệu quả cao As và MB trong nước. Dung lượng cực đại và thời gian hấp phụ cân bằng để xử lý As là 240,4 mg/g và 20 phút, trong khi cho MB là 177,3 mg/g và 25 phút.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Chúng tôi hy vọng với việc giải quyết hiệu quả các nhiệm vụ (bài toán) nghiên cứu đã đặt ra sẽ đóng góp vào việc:

- Đánh giá mức độ hấp phụ của các vật liệu nano tổ hợp chế tạo được đối với As(V) và xanh Methylen (MB). Trên cơ sở đó chỉ ra các điều kiện chế tạo phù hợp cũng như các ưu và nhược điểm của từng phương pháp thực nghiệm. Từ đó đánh giá được các tiềm năng ứng dụng của vật liệu nano tổ hợp đã chế tạo được trong xử lý nước bị nhiễm kim loại nặng.

- Làm sáng tỏ hơn nữa cơ chế hấp phụ của các vật liệu nano tổ hợp chế tạo được đối với asen và xanh Methylen (MB). Tìm ra quy trình công nghệ thu hồi các vật liệu nano tổ hợp sau khi xử lý.

6. Bố cục luận án

Các kết quả nghiên cứu của luận án, được tổng hợp, phân tích và viết thành 4 chương với **nội dung và bố cục** cụ thể như sau:

Chương 1: Trình bày tổng quan lý thuyết về cấu trúc và tính chất của vật liệu sắt từ Fe_3O_4 và vật liệu nano lai/tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$. Bên cạnh đó, hệ thống chi tiết lý thuyết hấp phụ và đánh giá khả năng xử lý kim loại nặng, chất nhuộm màu của các loại vật liệu lai này, từ đó làm rõ các vấn đề nghiên cứu đặt ra của luận án. Các phương pháp phân tích mẫu cũng được đề cập trong chương này.

Chương 2: Trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ có cấu trúc lõi-vỏ bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước. Kết quả khảo sát đánh giá và so sánh khả năng hấp phụ As của vật liệu này.

Chương 3: Trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nano lai GO-Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả khảo sát đánh giá khả năng hấp phụ MB và giải thích cơ chế hấp phụ của loại vật liệu lai này.

Chương 4: Trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nano lai GO-MnFe₂O₄ trên cơ sở phương pháp đồng kết tủa. Các kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ MB và As của vật liệu cũng được đề cập chi tiết trong chương này.

B. NỘI DUNG LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu

1.2. Vật liệu nano sắt từ (Fe_3O_4 và MnFe_2O_4) và các ứng dụng

1.2.1. Cấu trúc của Fe_3O_4 và MnFe_2O_4

1.2.2. Ứng dụng của vật liệu nano Fe_3O_4 và MnFe_2O_4

1.3. Vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$

1.3.1. Một số phương pháp chế tạo

1.3.2. Ứng dụng của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$

1.3.2.1. Ứng dụng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ trong tích trữ năng lượng

1.3.2.2. Ứng dụng của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ trong y sinh

1.3.2.3. Ứng dụng của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ trong xử lý môi trường

Bên cạnh hướng ứng dụng trong năng lượng và y sinh, vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ cũng được đặc biệt quan tâm trong hướng ứng dụng xử lý môi trường bởi loại vật liệu này có quy trình thực hiện đơn giản, dễ thu hồi sau xử lý và đặc biệt là thân thiện với môi trường. Hơn nữa lớp các bon xốp trên bề mặt các hạt Fe_3O_4 có số lượng lỗ rỗng lớn, dẫn đến diện tích bề mặt riêng cao và khá ổn định nhiệt nên cho hiệu quả xử lý vượt trội hơn hẳn so với Fe_3O_4 hoặc các bon riêng lẻ. Điển hình năm 2011, Zhengyong Zhang và cộng sự đã chế tạo thành công các hạt sắt từ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước. Kết quả của bài báo chỉ ra rằng các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ có cấu trúc dạng lõi-vỏ với đường kính khoảng ~250 nm. Ứng dụng loại vật liệu này để xử lý chất nhuộm hữu cơ trong nước và cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại MB và CR có giá trị lần lượt là 44,38 mg/g, 11,22 mg/g. Đến năm 2013, cấu trúc xốp $\text{C}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được chế tạo thành công bởi nhóm của Chun Zhang và họ đã chứng tỏ rằng vật liệu xốp các $\text{C}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ có khả năng xử lý Cr(VI) tốt hơn nhiều lần so với các hạt sắt từ Fe_3O_4 . Gần đây nhất là năm 2016, Ming Chen và cộng sự đã chế tạo các hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ bằng phương pháp thủy nhiệt một bước đi từ tiền chất ban đầu glucose. Kết quả của nghiên cứu này cho vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ có hiệu suất xử lý môi trường tốt hơn so với các hạt sắt từ Fe_3O_4 và dung lượng hấp phụ cực đại Cr(VI) của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ lên đến 61,69 mg/g, trong khi giá trị này đối với các hạt sắt từ 3,38 mg/g.

1.4. Vật liệu tổ hợp GO- Fe_3O_4

1.4.1. Một số phương pháp chế tạo và tính chất của vật liệu nano tổ hợp GO- Fe_3O_4

1.4.2. Ứng dụng của vật liệu nano tổ hợp GO- Fe_3O_4

1.4.2.1. Ứng dụng trong lĩnh vực năng lượng và y sinh

1.4.2.2. Ứng dụng trong xử lý môi trường

Bên cạnh các ứng dụng tiềm năng trong lưu trữ năng lượng và y sinh, các nghiên cứu gần đây còn cho thấy vật liệu nano tổ hợp GO- Fe_3O_4 có khả năng hấp phụ tốt các kim loại nặng như Br, Cr, Pb, As trong môi trường nước. Do đó nó đã và đang thu hút sự quan tâm sâu rộng của nhiều nhóm nghiên cứu trên

toàn thế giới. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, loại vật liệu này có khả năng loại bỏ gần như hoàn toàn đối với các kim loại nặng và cao hơn rất nhiều lần khi so sánh với hạt sắt từ thông thường. Hơn nữa, một khó khăn thường gặp là các hạt nano oxít sắt từ dễ bị kết tụ/co cụm vì ảnh hưởng/thay đổi nhiều của các điều kiện môi trường như nhiệt độ, pH. Trong khi vật liệu GO có thể ngăn cản sự tích tụ này và làm diện tích bề mặt riêng của GO-Fe₃O₄ so với các hạt sắt từ Fe₃O₄. Do đó, nó có hiệu quả xử lý môi trường cao. Điển hình là năm 2010, nhóm tác giả V.Chandra và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp của nano tổ hợp Fe₃O₄-rGO bằng cách đồng kết tủa Fe²⁺/Fe³⁺ trong dung dịch chứa GO với sự có mặt của chất khử hydrazin. Kết quả của bài báo cho thấy kích thước hạt và từ tính phụ thuộc rất mạnh vào tỉ lệ khối lượng của hai muối Fe²⁺/Fe³⁺. Ứng dụng vật liệu này xử lý As cho hiệu suất lên đến 99,9% trong phạm vi 1 ppb. Một nghiên cứu khác do nhóm tác giả của Bhunia chủ trì đã chế tạo vật liệu tổ hợp Fe₃O₄-rGO và ứng dụng để xử lý một số kim loại nặng Cr (VI), Hg (II), Pb (II), Cd (II) và As (III). Kết quả của nghiên cứu này cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của As (III) là lớn nhất (~44 mg/g), của Cd (III) là nhỏ nhất (~2,1 mg/g). Nguyên nhân của sự sai khác này được nhóm nghiên cứu giải thích là do cơ chế hấp phụ của Fe₃O₄-rGO đối với các kim loại khác nhau là không giống nhau (hấp phụ có chọn lọc).

1.5. Vật liệu nano tổ hợp GO-MnFe₂O₄

1.5.2. Ứng dụng của vật liệu nano tổ hợp GO-MnFe₂O₄

1.5.2.1. Ứng dụng vật liệu nano tổ hợp GO-Me₂O₄ trong lưu trữ năng lượng

1.5.2.1. Ứng dụng vật liệu nano tổ hợp GO-MnFe₂O₄ trong xử lý môi trường

Vật liệu nano tổ hợp GO-MnFe₂O₄ có thêm tính chất quang xúc tác vượt trội hơn so với các vật liệu GO, Fe₃O₄. Do đó nó đang được nghiên cứu hết sức sâu rộng trên toàn thế giới nhằm định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường. Điển hình là xử lý các kim loại nặng như Pb, Cr, As và các chất màu như MB, CR trong nước. Năm 2014, nhóm tác giả Suresh Kumar và cộng sự đã tiến hành tổng hợp vật liệu lai MnFe₂O₄-GO nhằm ứng dụng loại bỏ Pb (II), As (III), As (V) trong môi trường nước. Kết quả của nghiên cứu này chỉ ra rằng vật liệu MnFe₂O₄-GO có thể hấp phụ các kim loại nặng Pb (II), As (III), As (V) cao hơn nhiều lần so với các công bố trước đó. Dung lượng hấp phụ cực đại của loại vật liệu này khi xử lý Pb (II), As (III), As (V) có giá trị lần lượt là ~673 mg/g, ~146 mg/g, ~207 mg/g, trong khi hiệu suất hấp phụ từ 96 đến 99,8 %.

Vật liệu nano lai MnFe₂O₄-rGO có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn có thể xử lý màu của Rhodamine B (RHB), xanh Metylen (MB) với hiệu suất hấp phụ lên đến ~92% (cho RHB) và gần 100% (cho MB), điểm đặc biệt ở đây là thời gian hấp phụ cân bằng rất ngắn (khoảng ~2 phút). Nguyên nhân của hiện tượng này được nhóm tác giả lý giải là do MnFe₂O₄-rGO có hoạt tính xúc tác quang mạnh khi xử lý RHB và MB. Một nghiên cứu khác nữa do Yongsheng Fu và các cộng sự công bố năm 2015 cho thấy MnFe₂O₄-GO có hoạt tính xúc tác

quang cao hơn nhiều lần so với MnFe_2O_4 khi được chiếu bằng ánh sáng nhìn thấy. Điều này được giải thích là do có sự truyền năng lượng từ MnFe_2O_4 sang các tấm rGO. Do đó MnFe_2O_4 -GO có khả năng xử lý môi trường tốt hơn so với MnFe_2O_4 . Các kết quả khác trong các công bố cũng đã chứng minh rằng các vật liệu lai graphene - ferit từ là vật liệu tiềm năng, đầy hứa hẹn trong ứng dụng khác như loại bỏ các vi sinh vật và khử trùng trong nước uống. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất trong ứng dụng này là cần phải kiểm soát tốt kích thước, hình thái và sự phân tán đồng đều các hạt nano từ trên các vật liệu graphene. Một ví dụ điển hình cho ứng dụng này là công bố của nhóm nghiên cứu Chella Santhosh và các cộng sự. Họ đã chứng tỏ rằng vật liệu lai MnFe_2O_4 -GO có thể xử lý đồng thời các kim loại nặng và vi khuẩn trong nước với hiệu suất cao. Kết quả cho thấy hiệu quả xử lý Pb (II) và Cd (II) có giá trị lần lượt là 100 mg/g và 76,90 mg/g, trong khi khả năng tiêu diệt vi khuẩn trong nước lên đến 82%.

1.6. Tình hình nghiên cứu trong nước

1.7. Lý thuyết hấp phụ

1.7.1. Các khái niệm cơ bản

1.7.2. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

1.8. Các phương pháp phân tích tính chất của vật liệu

1.9. Kết luận chương 1

CHƯƠNG 2

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP CẤU TRÚC LỖI-VỎ Fe_3O_4 @C VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ As(V) TRONG NƯỚC

2.1. Giới thiệu

2.2. Thực nghiệm chế tạo mẫu

2.2.1. Thiết bị và hóa chất

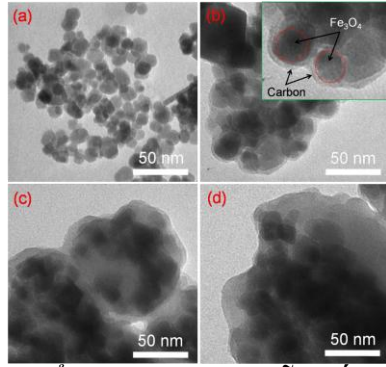
2.2.2. Quy trình thực nghiệm chế tạo vật liệu Fe_3O_4 @C bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt

2.2.3. Quy trình thực nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ Asen (V) trong nước

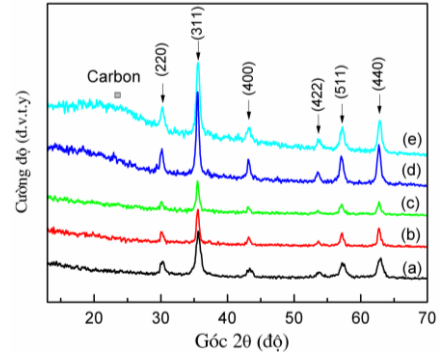
2.3. Phân tích tính chất của vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi-vỏ Fe_3O_4 @C

2.3.1. Phân tích hình thái bề mặt sử dụng phép đo hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

2.3.2. Phân tích cấu trúc vật liệu sử dụng phép đo XR



Hình 2.4. Ảnh TEM của mẫu sắt từ Fe_3O_4 (a) và các mẫu $Fe_3O_4@C$ theo tỉ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{Glucose}$ khác nhau: (b) 1:1,125, (c) 1:2,5, (d) 1:5 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

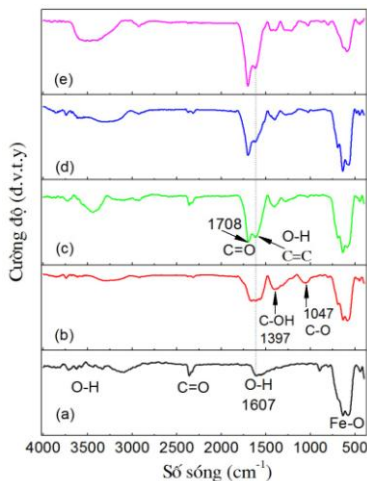


Hình 2.5. Giảm nhiễu xạ tia X của các hạt sắt từ Fe_3O_4 (a) và các mẫu $Fe_3O_4@C$ có tỷ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{Glucose}$ khác nhau: (b) 1:1,125, (c) 1:2,5, (d) 1:5, (e) 1:10 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

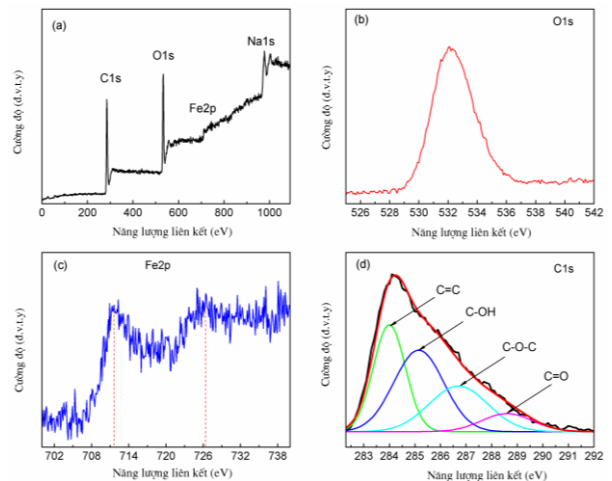
Kết quả ảnh TEM cho thấy hầu hết các hạt sắt từ Fe_3O_4 có hình dạng gần cầu với kích thước trung bình khoảng từ 10 nm đến 20 nm. Sau quá trình thủy nhiệt, chúng tôi quan sát thấy rằng các hạt Fe_3O_4 bị che phủ bởi các lớp carbon bên ngoài. Với nồng độ glucose thấp, mẫu có tỉ lệ $m_{Fe_3O_4} : m_{glucose} = 1:1,25$ trên hình chèn nhỏ của hình 2.4b chứng tỏ có lớp carbon mỏng bao bọc bên ngoài các hạt sắt từ Fe_3O_4 để hình thành cấu trúc lõi – vỏ (Fe_3O_4 là lõi và Carbon là vỏ). Kết quả XRD của các mẫu cho thấy tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt và đa tinh thể của vật liệu sắt từ Fe_3O_4 (theo thẻ chuẩn số hiệu 19-0629).

2.3.3. Phân tích các liên kết của vật liệu sử dụng phép đo FTIR

2.3.4. Phân tích các liên kết trong vật liệu sử dụng phép đo XPS



Hình 2.6. Phổ FTIR của mẫu Fe_3O_4 (a) và các mẫu $Fe_3O_4@C$ theo tỉ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{Glucose}$ khác nhau: (b) 1:1,125, (c) 1:2,5, (d) 1:5, (e) 1:10 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt

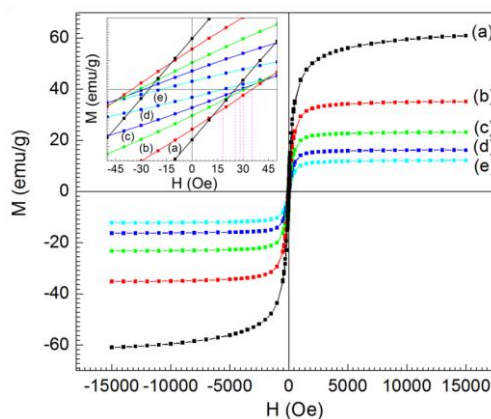


Hình 2.7. Phổ XPS của mẫu $Fe_3O_4@C$ theo tỉ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{Glucose} = 1:2,5$ chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt: (a) đường tổng, (b) đường O1s, (c) đường Fe2p và (d) đường C1s

Trên Hình 2.6a cho thấy mẫu Fe_3O_4 tồn tại các vùng hấp thụ đặc trưng cho các loại liên kết khác nhau. Vùng hấp thụ rộng quanh số sóng 3400–3850 cm^{-1} và 1607 cm^{-1} đặc trưng tương ứng cho liên kết -OH của nước và lượng dư -OH trên bề mặt hạt Fe_3O_4 . Các đỉnh hấp thụ tại 2362 cm^{-1} được giải thích liên quan đến liên kết C=O của CO_2 có mặt trong không khí trên bề mặt mẫu. Trong khi hai đỉnh hấp thụ tại 570 cm^{-1} và 635 cm^{-1} có nguồn gốc từ liên kết Fe-O của vật liệu Fe_3O_4 . Kết quả FTIR của các mẫu $Fe_3O_4@C$ trên hình 2.4 (b-e) cho thấy ngoài các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho vật liệu Fe_3O_4 còn có các đỉnh hấp thụ mới tại số sóng 1708 cm^{-1} , 1397 cm^{-1} và 1047 cm^{-1} . Trong đó đỉnh hấp thụ tại 1708 cm^{-1} có nguồn gốc từ liên kết C=O của nhóm -COOH có trên bề mặt các hạt sắt từ, đỉnh 1397 cm^{-1} đóng góp của liên kết C-OH và đỉnh 1047 cm^{-1} có nguyên nhân từ liên kết C-O của glucose dư trong mẫu. Kết quả này là bằng chứng quan trọng cho thấy có sự tồn tại lớp các bon trên các hạt sắt từ Fe_3O_4 . Phổ XPS C1s được fit theo hàm Gaussian-Lorentzian trình bày trên hình 2.7d. Kết quả cho thấy tồn tại 4 đỉnh ứng với năng lượng liên kết tại 284.1 eV, 285.2 eV, 286.7 eV và 288.6 eV. Nguồn gốc của các đỉnh phổ này được giải thích liên quan đến liên kết C=C (284.1 eV), C-OH (285.2 eV), C-O-C (286.7 eV) và C=O (288.6 eV). Kết quả này một lần nữa khẳng định đã tồn tại các liên kết giữa carbon với các nhóm liên kết trên bề mặt hạt sắt từ Fe_3O_4 và khá phù hợp với phép phân tích FTIR như đã chỉ ra trên hình 2.6.

2.3.5. Kết quả phân tích tính chất từ của vật liệu bằng từ kế mẫu rung

Kết quả cho thấy từ độ bão hòa (Ms) của mẫu Fe_3O_4 có giá trị lớn hơn so với các mẫu $Fe_3O_4@C$. Bảng 2.3 trình bày các thông số từ tính của các mẫu thực nghiệm. Dễ dàng nhận thấy rằng mẫu $Fe_3O_4@C$ có Ms nhỏ hơn so với vật liệu sắt từ Fe_3O_4 và giá trị này giảm dần khi tăng lượng glucose trong mẫu. Điều này được giải thích do hiệu ứng che chắn của lớp phi từ các bon trên bề mặt Fe_3O_4 . Kết quả này chứng tỏ có thể điều khiển mô men từ hóa bão hòa của các hạt sắt từ Fe_3O_4 bằng cách thay đổi nồng độ khối lượng glucose trong mẫu.



Hình 2.8. Kết quả đo VSM của mẫu Fe_3O_4 (a) và các mẫu $Fe_3O_4@C$ theo tỉ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{Glucose}$ khác nhau: (b) 1:1.125, (c) 1:2.5, (d) 1:5, (e) 1:10 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

2.4. Thử nghiệm ứng dụng vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi-vỏ $Fe_3O_4@C$ để xử lý As(V) trong nước

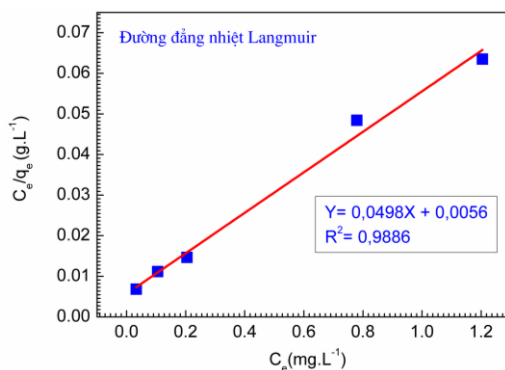
2.4.1. Khảo sát hiệu suất hấp phụ As(V) của vật liệu theo thời gian

Kết quả cho thấy các hạt Fe_3O_4 có hiệu suất hấp phụ cực đại là $\sim 43,2\%$ tại thời điểm 120 phút. Trong khi đó hiệu suất hấp phụ của tất cả các mẫu vật liệu $Fe_3O_4@C$ đều cao hơn so với các hạt sắt từ Fe_3O_4 . Mẫu FeOC-1,25 có giá trị hiệu suất hấp phụ cực đại cao nhất bằng $\sim 99,6\%$ tại thời điểm 150 phút, cao hơn $\sim 2,2$ lần so với vật liệu sắt từ ($\sim 43,2\%$). Điều đặc biệt ở đây là khi tăng lượng glucose trong mẫu, thời gian và hiệu suất hấp phụ cực đại có xu hướng giảm xuống rõ rệt.

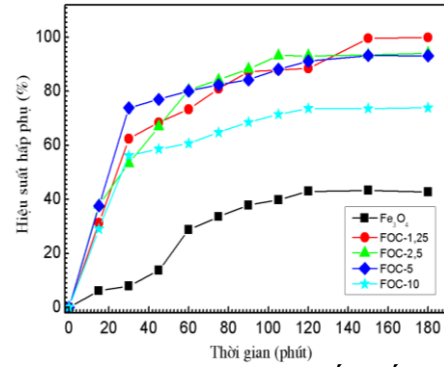
2.4.2. Kết quả nghiên cứu động học quá trình hấp phụ As của vật liệu

Kết quả fit các số liệu thực nghiệm cho thấy Fe_3O_4 tuân theo mô hình động học bậc một, trong khi các mẫu $Fe_3O_4@C$ tuân theo mô hình động học bậc hai với hệ số tương quan lớn hơn 96%. Tính năng lượng hoạt hóa (E_a) của các mẫu $Fe_3O_4@C$ cho thấy có giá trị nhỏ hơn 25 kJ/mol, do đó hấp phụ As(V) của vật liệu này tuân theo cơ chế hấp phụ vật lý. Đây chính là cơ sở để cho chúng tôi thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

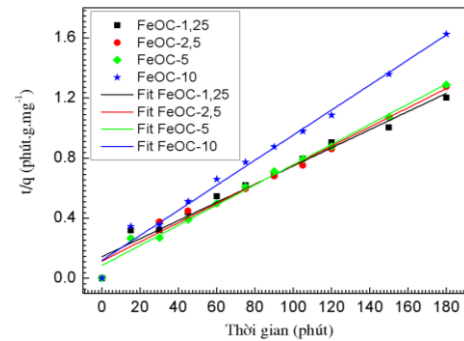
2.4.3. Xây dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich



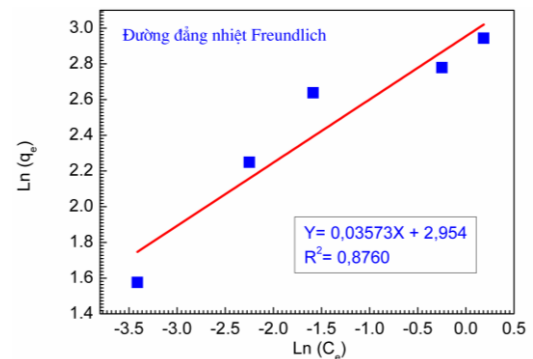
Hình 2.11. Đường fit các giá trị thực nghiệm theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho quá trình hấp thụ As(V) của mẫu FOC-2.5 tại nhiệt độ 25 °C, pH=1-2, m=0,02g và thời gian 105 phút



Hình 2.9. Khảo sát hiệu suất hấp phụ As (V) theo thời gian của mẫu Fe_3O_4 và các mẫu $Fe_3O_4@C$ có tỷ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{Glucose}$ khác nhau chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt



Hình 2.10. Kết quả các đường fit theo mô hình động học bậc hai của mẫu sắt từ Fe_3O_4 và các mẫu vật liệu nano tổ hợp $Fe_3O_4@C$



Hình 2.12. Đường fit các giá trị thực nghiệm theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich cho quá trình hấp thụ As(V) của mẫu FOC-2.5 tại nhiệt độ 25 °C, pH=1-2, m=0,02g và thời gian 105 phút

Các số liệu thực nghiệm đã được fit theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich cho quá trình hấp thụ arsen của các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ tại nhiệt độ $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1-2$, $m=0,02\text{g}$ và thời gian 105 phút. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại (q_m) và hằng số hấp phụ Langmuir (k_L) có giá trị cỡ 20,08 mg/g và 0,0056 L/mg trong khi hệ số tương quan $R^2 \sim 0,9886$. Tuy nhiên, hệ số tương quan trong trường hợp fit theo mô hình Freundlich có giá trị nhỏ hơn cỡ $\sim 0,8760$. Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu nano lai FOC-2,5 phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, nghĩa là quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất và đơn lớp.

2.5. Kết luận chương 2

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ với kích thước cỡ $\sim 10-20\text{ nm}$ cho hiệu suất hấp thụ As(V) trong nước tốt hơn so với các hạt sắt từ Fe_3O_4 . Hiệu suất và thời gian hấp phụ cân bằng phụ thuộc rất mạnh vào tỉ lệ khối lượng giữa Fe_3O_4 và glucose trong mẫu. Ở điều kiện tối ưu, mẫu có tỉ lệ khối lượng $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}:m_{\text{glucose}}=1:2,5$ cho hiệu suất hấp phụ cực đại cỡ $\sim 93,2\%$ tại thời điểm bão hòa **105 phút**. Đã chứng minh quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ tuân theo đường động học bậc hai và mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Giá trị dung lượng hấp phụ cực đại As(V) của vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ là $\sim 20,08\text{ mg/g}$.

CHƯƠNG 3

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP GO- Fe_3O_4 VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ METHYLENE BLUE TRONG NƯỚC

3.1. Giới thiệu

3.2. Thực nghiệm chế tạo mẫu và hấp phụ Methylene Blue

3.2.1. Thiết bị và hóa chất

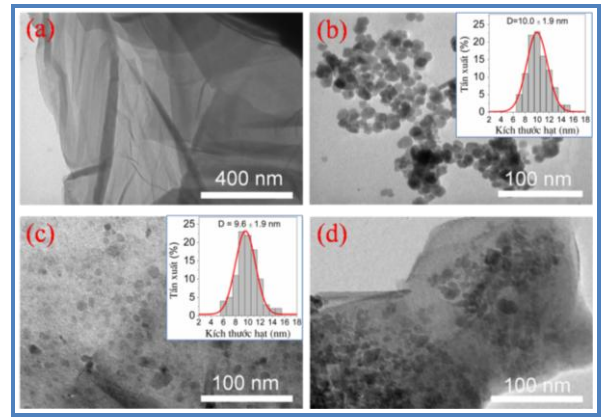
3.2.2. Quy trình thực nghiệm chế tạo vật liệu tổ hợp cấu trúc lai hóa GO- Fe_3O_4

3.2.3. Quy trình xử lý hấp phụ MB của vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa GO- Fe_3O_4

3.3. Kết quả phân tích hình thái bề mặt, cấu trúc, liên kết và tính chất từ của vật liệu

3.3.1. Phân tích hình thái bề mặt sử dụng phép đo kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

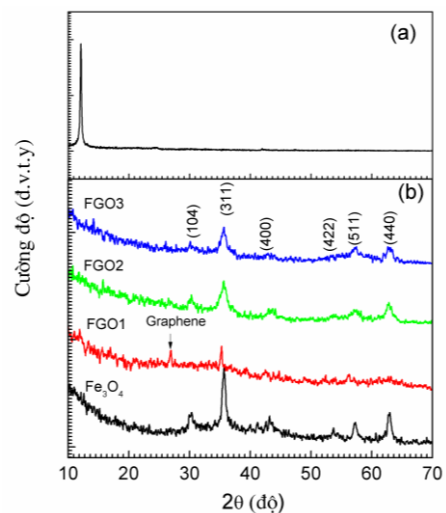
Hình 3.3a cho thấy các tấm GO rất mỏng đã được hình thành. Kết quả trên hình 3.3.b chỉ ra rằng vật liệu sắt từ Fe_3O_4 ngay sau khi chế tạo có cấu trúc dạng hạt gần cầu với kích thước khoảng 10 nm. Ảnh TEM trên hình 3.3 (c,d) chứng tỏ có các hạt sắt từ Fe_3O_4 có kích thước nhỏ dính hoặc/và bị che phủ bởi các tấm GO kích thước lớn hơn nhiều lần sau quá trình đồng kết tủa và ủ nhiệt trong môi trường không khí. Ở tỉ lệ khối lượng giữa GO và Fe_3O_4 thấp (tỷ lệ 1:1) chúng tôi quan sát rất rõ ràng các hạt sắt từ Fe_3O_4 với kích thước khoảng $\sim 9,6$ nm, đứng tách riêng lẻ dính trên tấm GO (xem hình 3.3c). Tuy nhiên, khi tăng khối lượng các hạt sắt từ có trong mẫu (tỷ lệ 5:1), các hạt sắt từ có xu hướng co cụm, kết đám để tạo thành các “đám hạt” có kích thước lớn hơn và gắn chặt trên tấm GO, như trên hình 3.3.d.



Hình 3.3. Ảnh TEM của tấm GO chế tạo bằng phương pháp Hummer (a) và các hạt Fe_3O_4 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa (b). Ảnh TEM của mẫu vật liệu nano tổ hợp GO- Fe_3O_4 tương ứng với tỉ lệ khối lượng $mFe_3O_4:mGO$ bằng 1:1 (c) và 5:1(d). Các hình chèn nhỏ là đồ thị biểu diễn kích thước hạt của các mẫu tương ứng

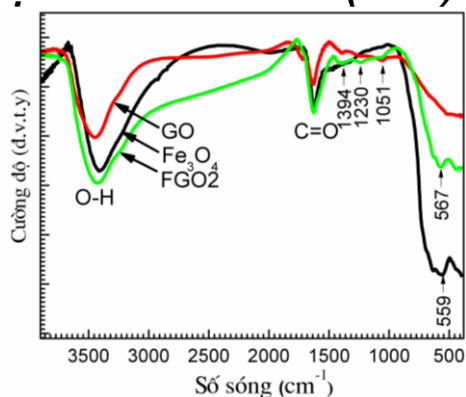
3.3.2. Phân tích cấu trúc vật liệu sử dụng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả phân tích XRD của GO trên hình 3.4a cho thấy tồn tại đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu graphit tại góc $2\theta \sim 10,9^\circ$ tương ứng với mặt (002). Dễ dàng quan sát được trên phổ XRD của mẫu Fe_3O_4 tồn tại các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu Fe_3O_4 với cấu trúc lập phương tâm mặt, đơn pha và đa tinh thể. Các mẫu vật liệu nano lai GO- Fe_3O_4 cho thấy ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu sắt từ Fe_3O_4 còn có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho graphen tại góc $2\theta \sim 26,8^\circ$ (xem mẫu FGO1). Điều này được giải thích do một phần GO đã bị khử thành graphene (rGO) sau quá trình đồng kết tủa và ủ nhiệt trong môi trường không khí

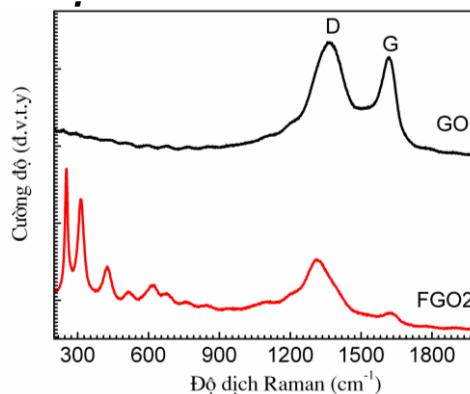


Hình 3.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu GO (a), các hạt sắt từ Fe_3O_4 và các mẫu vật liệu nano lai GO- Fe_3O_4 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa (b)

3.3.3. Kết quả phân tích các liên kết của vật liệu bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phổ tán xạ Raman



Hình 3.5. Phổ FTIR của các mẫu Fe_3O_4 , GO và mẫu vật liệu lai GO- Fe_3O_4 có tỉ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{GO}$ bằng 1:5 (FGO2) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

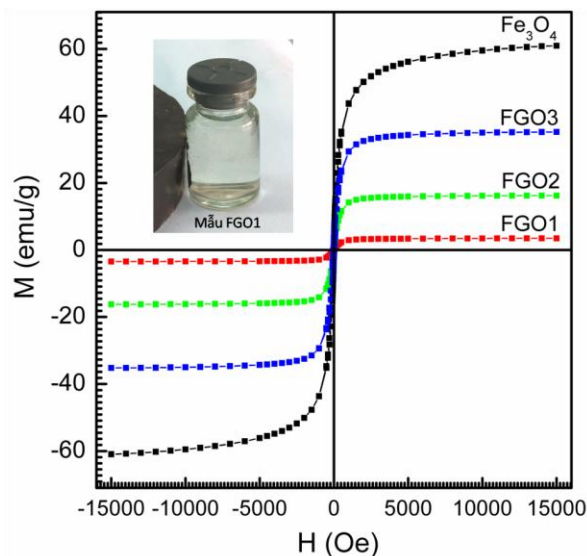


Hình 3.6. Phổ Raman của mẫu GO và mẫu vật liệu lai GO- Fe_3O_4 với tỉ lệ khối lượng $m_{Fe_3O_4}:m_{GO}$ bằng 1:5 (FGO2) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

Kết quả phân tích FTIR và Raman là bằng chứng quan trọng cho sự tương tác giữa các hạt sắt từ và GO trong sự hình thành vật liệu lai GO- Fe_3O_4 và kết quả này khá phù hợp với phân tích XRD trước đó.

3.3.5. Kết quả phân tích tính chất từ của vật liệu bằng từ kế mẫu rung (VSM)

Kết quả cho thấy mô men từ hóa bão hòa (Ms) của các mẫu vật liệu lai GO- Fe_3O_4 phụ thuộc mạnh vào tỉ lệ khối lượng $m_{GO}:m_{Fe_3O_4}$. Giá trị Ms của các mẫu FGO1, FGO2, FGO3 và hạt sắt từ Fe_3O_4 lần lượt là ~3,7 emu/g, ~16,3 emu/g, ~35,1 emu/g và ~61,2 emu/g. Dễ dàng nhận thấy rằng giá trị Ms của các mẫu vật liệu lai GO- Fe_3O_4 tăng dần theo khối lượng hạt sắt từ trong mẫu và đều nhỏ hơn vật liệu Fe_3O_4 . Điều này được giải thích là do hiệu ứng che chắn của lớp phi từ GO trên mẫu vật liệu lai như đã được công bố trước đây. Hình ảnh thu hồi bằng từ trường ngoài của vật liệu lai FGO2 được trình bày trên hình chèn nhỏ

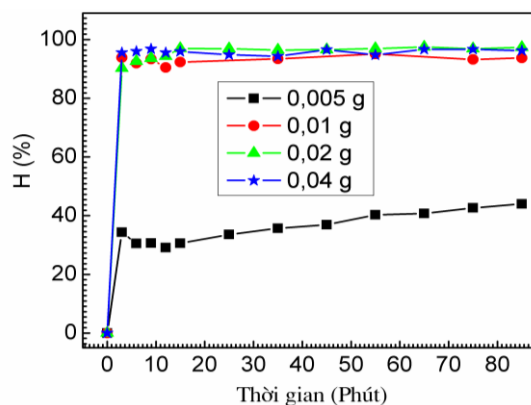


Hình 3.7. Kết quả đo VSM ở nhiệt độ phòng của hạt sắt từ Fe_3O_4 và các mẫu vật liệu lai giữa GO- Fe_3O_4 với tỷ lệ khối lượng $m_{GO}:m_{Fe_3O_4}$ khác nhau: 1:1 (FGO1); 1:5 (FGO2); 1:10 (FGO3) được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

3.4. Thử nghiệm ứng dụng vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa GO- Fe_3O_4 để xử lý MB trong nước

3.4.1. Khảo sát khả năng hấp phụ MB theo khối lượng của vật liệu

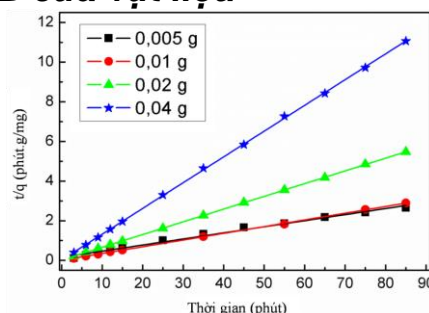
Để dàng nhận thấy hiệu suất hấp phụ tăng nhanh khi tăng khối lượng hấp phụ từ 0,005 g đến 0,01 g, trong khi thời gian hấp phụ cân bằng giảm xuống rất nhanh từ 75 phút về 3 phút. Tuy nhiên các mẫu có khối lượng 0,02 g/100mL, 0,04 g/100mL cho thấy hiệu suất thay đổi không nhiều so với mẫu 0,01 g/100mL, trong khi thời gian hấp phụ cân bằng vẫn là 3 phút. Do đó chúng tôi chọn mẫu 0,01 g để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.8. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ MB vào khối lượng vật liệu FGO2 theo thời gian

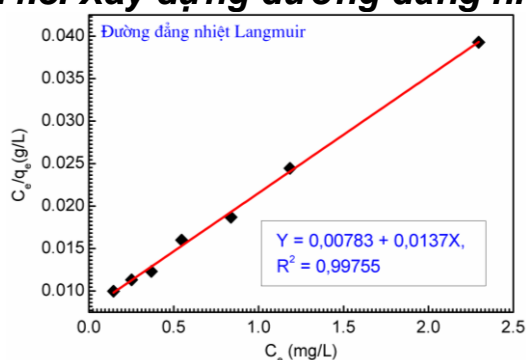
3.4.2. Nghiên cứu động học hấp phụ MB của vật liệu

Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ MB của vật liệu GO-Fe₃O₄ phù hợp với mô hình động học bậc hai. Các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu FGO2 có khối lượng khác nhau được trình bày trên hình 3.10. Tính năng lượng hoạt hóa (Ea) của các mẫu có giá trị nhỏ hơn 24 kJ/mol, do đó hấp phụ giữa FGO2 và MB theo cơ chế hấp phụ vật lý.

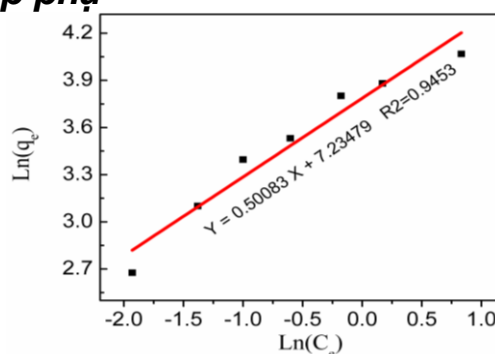


Hình 3.10. Các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu FGO2 với khối lượng khác nhau được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

2.4.3. Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ



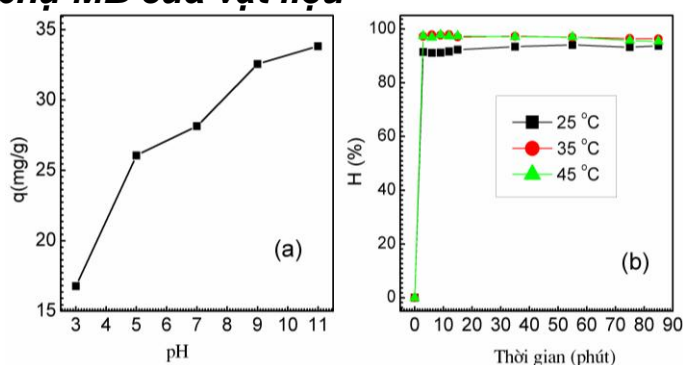
Hình 3.11. Kết quả đường đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ MB của mẫu GO-Fe₃O₄ (FGO2) tại nhiệt độ 25 °C, pH=7 và thời gian 3 phút



Hình 3.12. Kết quả đường đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ MB của mẫu GO-Fe₃O₄ (FGO2) tại nhiệt độ 25 °C, pH=7 và thời gian 3 phút

Nhận xét: Với hệ số tương quan lớn ($R^2 = 0,9975$) khi fit theo mô hình mô hình đẳng nhiệt Langmuir so với fit mô hình Freundlich ($R^2=0,9453$), chứng tỏ các số liệu thực nghiệm phù hợp trong nghiên cứu này với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Tức là vật liệu bị hấp phụ MB xảy ra ở đơn lớp của vật liệu hấp phụ GO-Fe₃O₄. Dung lượng hấp phụ MB cực đại có giá trị **72,9 mg/g** và hiệu suất hấp phụ đạt **97,3 %** (ở 35 °C), trong khi thời gian hấp phụ ở trạng thái cân bằng rất ngắn (**khoảng ~3 phút**).

2.4.3. Khảo sát ảnh hưởng độ pH và nhiệt độ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu

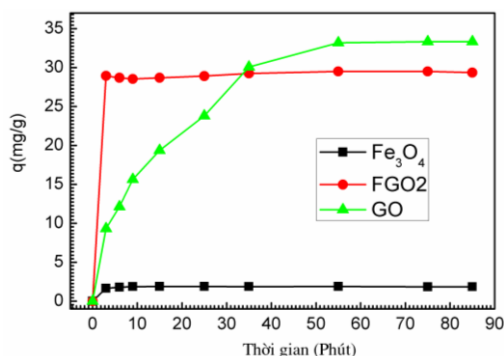


Hình 3.13. (a) Kết quả ảnh hưởng của pH dung dịch đến dung lượng hấp phụ của mẫu FGO2 tại nhiệt độ 25 °C, thời gian 3 phút và (b) ảnh hưởng nhiệt độ dung dịch đến dung lượng hấp phụ của mẫu FGO2 tại pH=7, thời gian 3 phút

Kết quả trên hình 3.13a cho thấy dung lượng hấp phụ tăng dần theo pH. Khi pH thấp bề mặt của GO-Fe₃O₄ trở nên tích điện dương, các ion H⁺ trong môi trường sẽ cạnh tranh với MB để liên kết với nhóm carboxyl, hydroxyl trên GO và làm giảm dung lượng hấp phụ. Tuy nhiên khi pH tăng cao, bề mặt vật liệu tích điện âm, liên kết chặt chẽ với các cation MB thông qua các nhóm chức trên GO và làm tăng dung lượng hấp phụ. Hình 3.13b chỉ ra rằng dung lượng hấp phụ tăng nhanh và đạt giá trị bão hòa sau 3 phút. Giá trị hiệu suất hấp phụ cực đại tương ứng với nhiệt độ dung dịch 25 °C, 35 °C và 45 °C là 91,2, 97,3 và 97,3%. Dễ dàng nhận thấy hiệu suất hấp phụ MB tăng dần khi nhiệt độ dung dịch tăng từ 25 °C đến 35 °C và gần như không thay đổi ở nhiệt độ 45 °C.

3.4.4. So sánh đánh giá dung lượng hấp phụ MB của các vật liệu

Thời gian hấp phụ cân bằng và dung lượng hấp phụ cực đại của các mẫu lần lượt là 35 phút, 33 mg/g (GO), 3 phút, 28 mg/g (FGO2) và 3 phút, 2 mg/g, (Fe₃O₄). Dễ dàng nhận thấy dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu lai GO-Fe₃O₄ có giá trị nhỏ hơn GO nhưng cao hơn vật liệu sắt từ Fe₃O₄ nhiều lần. Trong khi thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu lai GO-



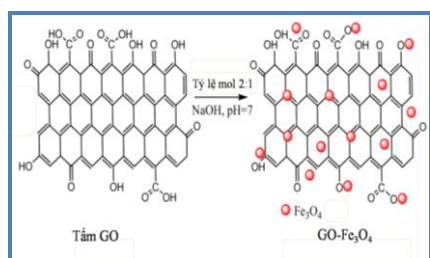
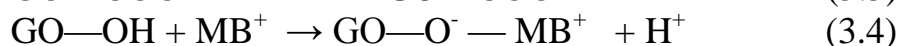
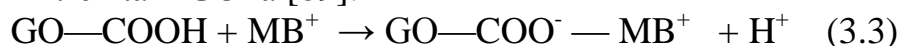
Hình 3.14. Kết quả đo dung lượng hấp phụ theo thời gian của các hạt sắt từ

Fe_3O_4 nhỏ hơn nhiều lần (3 phút) so Fe_3O_4 , mẫu $GO-Fe_3O_4$ (FGO2) và GO tại nhiệt độ $25\text{ }^\circ\text{C}$, $pH=7$

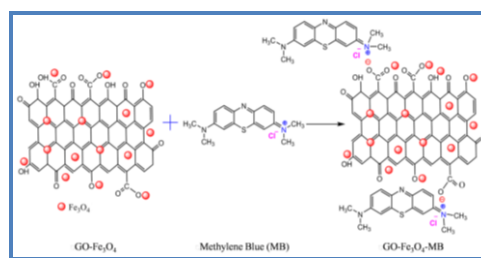
3.4.5. Cơ chế hấp phụ MB của vật liệu $GO-Fe_3O_4$

Trên các tấm GO luôn tồn tại các nhóm chức chứa ôxi như nhóm carboxyl (-COOH), cacbonyl (-C=O), epoxy (C-O-C) và nhóm hydroxyl (-OH). Quá trình đồng kết tủa và ủ nhiệt, các nhóm chức này sẽ bị khử một phần để tạo thành rGO như đã được công bố trước đây. Một số nhóm chức chưa bị khử có thể liên kết với các ion Fe. Sự kết hợp giữa các hạt sắt từ với GO để tạo thành vật liệu lai $GO-Fe_3O_4$ có thể theo hai xu hướng đó là: (i) Fe_3O_4 liên kết với nhóm chức này nhờ lực hút tĩnh điện hoặc/và (ii) Fe_3O_4 điền kẽ vào các vị trí nút khuyết trên các tấm GO.

Các nhóm chức chứa ôxi trên GO luôn giữ vai trò quan trọng như những ô hoạt hóa (active sites) trong quá trình hấp phụ MB. Các cation MB sẽ tương tác với các nhóm chức trên GO nhờ lực hút tĩnh điện [58]. Các phương trình mô tả sự hấp phụ MB trên tấm GO là [89]:



Hình 3.15. Mô hình giải thích cơ chế hình thành vật liệu lai $GO-Fe_3O_4$ chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa



Hình 3.16. Mô hình giải thích cơ chế hấp phụ của vật liệu lai $GO-Fe_3O_4$ chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

3.5. Kết luận chương 3

Chúng tôi đã phát triển thành công công nghệ chế tạo vật liệu lai $GO-Fe_3O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa, trong đó các hạt sắt từ Fe_3O_4 được với kích thước ~ 10 nm gắn kết bền vững trên tấm GO. Kết quả dùng vật liệu lai $GO-Fe_3O_4$ thu được để xử lý MB trong nước cho thấy tuân theo động học hấp phụ bậc hai và mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ MB cực đại có giá trị **72,9 mg/g** và hiệu suất hấp phụ đạt **97,3 %** (ở $35\text{ }^\circ\text{C}$), trong khi thời gian hấp phụ ở trạng thái cân bằng rất ngắn (**khoảng ~ 3 phút**).

Bên cạnh đó ảnh hưởng của nhiệt độ và pH dung dịch đến quá trình hấp phụ cũng được chúng tôi khảo sát nghiên cứu chi tiết. Kết quả chứng tỏ dung lượng hấp phụ MB ở trạng thái cân bằng tăng dần theo pH dung dịch, trong khi nhiệt độ dung dịch có giá trị lớn hơn $35\text{ }^\circ\text{C}$ không ảnh hưởng nhiều đến quá trình hấp phụ. Việc nghiên cứu so sánh khả năng hấp phụ MB của ba vật liệu GO, $GO-Fe_3O_4$ và Fe_3O_4 cho thấy dung lượng hấp phụ của GO có giá trị lớn nhất,

các hạt sắt từ Fe_3O_4 có giá trị nhỏ nhất. Chúng tôi đã đưa ra cơ chế để giải thích quá trình hình thành vật liệu lai và hấp phụ MB của hai vật liệu GO và $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$.

CHƯƠNG 4

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP CẤU TRÚC LAI HÓA $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ XANH METHYLEN, As(V) TRONG NƯỚC

4.1. Giới thiệu

4.2. Thực nghiệm chế tạo mẫu

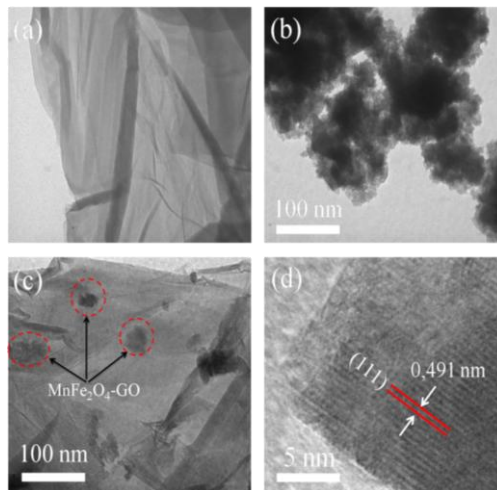
4.2.1. Thiết bị và hóa chất

4.2.3. Quy trình nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) và MB trong nước

4.3. Hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$

4.3.1. Phân tích hình thái bề mặt sử dụng phép đo kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

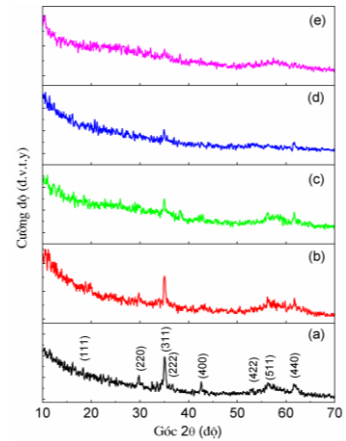
Kết quả cho thấy các tấm GO mỏng được hình thành sau quá trình chế tạo bằng phương pháp Hummer và các vật liệu MnFe_2O_4 có cấu trúc xốp, dạng hạt, có xu hướng kết tụ lại với nhau. Hình 4.3c chỉ ra rằng tồn tại các “đám hạt” sắt từ MnFe_2O_4 với kích thước khác nhau được phân tán và dính trên tấm GO. Điều này chứng tỏ GO có khả năng ngăn cản sự kết tụ của hạt sắt từ trong suốt quá trình đồng kết tủa. Kết quả tính toán cho thấy khoảng cách giữa hai mặt tinh thể gần nhau có giá trị là 4,91 nm. So sánh với thể chuẩn XRD ($d=0,491$ nm tại mặt tinh thể (111)), chứng tỏ các “đám hạt” dính này chính là vật liệu MnFe_2O_4 (4.3d)



Hình 4.3. Ảnh TEM của tấm GO (a), các hạt sắt từ MnFe_2O_4 (b) và vật liệu lai $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ với nồng độ khối lượng GO là 30% chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa (c). Ảnh HRTEM tương ứng của mẫu $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$

4.3.2. Phân tích cấu trúc vật liệu sử dụng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD)

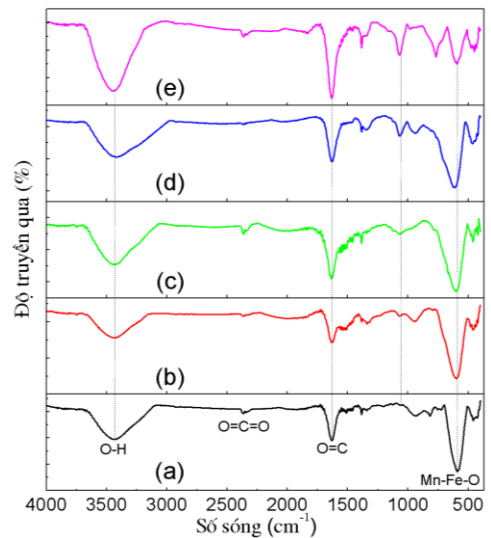
Hình 4.4a cho thấy giản đồ XRD của các hạt sắt từ $MnFe_2O_4$ tồn tại các đỉnh nhiễu xạ tại góc nhiễu xạ $2\theta \sim 18,9^\circ; 29,7^\circ; 34,98^\circ; 36,5^\circ; 42,52^\circ; 56,19^\circ; 61,96^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (311), (222), (400), (511) và (440). Tất cả các đỉnh nhiễu xạ này đều đặt trung cho vật liệu sắt từ $MnFe_2O_4$ với cấu trúc lập phương tâm khối (theo thẻ chuẩn số 74-2403). Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu lai $GOx\%-MFO$ chỉ ra rằng ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho $MnFe_2O_4$ chúng tôi không quan sát được pha lạ nào khác. Tuy nhiên cường độ của đỉnh nhiễu xạ có xu hướng giảm dần khi tăng lượng GO trong mẫu (xem hình 4.5 (b-e)). Điều này có thể được giải thích là do hiệu ứng che chắn của GO trên bề mặt mẫu và khi lượng GO trong mẫu đủ lớn các đỉnh nhiễu xạ gần như không còn quan sát



Hình 4.4. Kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tại X của mẫu sắt từ $MnFe_2O_4$ (a) và các mẫu vật liệu lai $GO-MnFe_2O_4$ với nồng độ khối lượng GO khác nhau: (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 50% được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

4.3.3. Phân tích các liên kết bên trong vật liệu bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

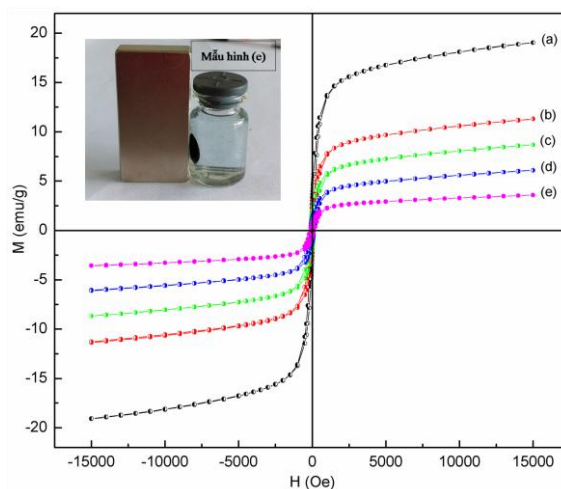
Chúng tôi quan sát sự thay đổi cường độ các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết của nhóm chức chứa ôxi và liên kết Fe-Mn-O của vật liệu MFO (xung quanh 550 cm^{-1}). Sự thay đổi cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết của các nhóm chức chứa ôxi trong mẫu $GOx\%-MFO$ là bằng chứng cho thấy (i) các hạt sắt từ MFO được dính trên tấm GO nhờ liên kết với nhóm chức này, (ii) hoặc/và tỷ lệ khử các nhóm chức trên GO thành rGO là khác nhau giữa các mẫu trong suốt quá trình đồng kết tủa. Mặt khác cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết Fe-Mn-O thay đổi giữa MFO và $GO-MFO$ chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa các hạt MFO và các nhóm chức của GO. Kết quả FTIR một lần nữa cho thấy chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu lai $GO-MFO$ bao gồm các hạt sắt từ MFO dính trên bề mặt của các tấm GO thông qua lực hút tĩnh điện giữa cation MFO và nhóm chức trên GO.



Hình 4.5. Kết quả đo phổ FTIR của mẫu sắt từ $MnFe_2O_4$ (a) và các mẫu vật liệu lai $GO-MnFe_2O_4$ với nồng độ khối lượng GO khác nhau: (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 50% được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

4.3.4. Phân tích tính chất từ của vật liệu $MnFe_2O_4$ và $GO-MnFe_2O_4$ sử dụng phép đo từ kế mẫu rung (VSM)

Hình 4.6 là kết quả đo VSM tại nhiệt độ phòng của mẫu sắt từ $MnFe_2O_4$ (a) và các mẫu vật liệu lai $GO-MnFe_2O_4$ với nồng độ khối lượng GO khác nhau: (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 50% được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Dễ dàng nhận thấy rằng M_s của tất cả các mẫu vật liệu lai $GOx\%-MFO$ đều nhỏ hơn so với mẫu MFO (19,8 emu/g). Và giá trị M_s của các vật liệu $GOx\%-MFO$ giảm dần theo sự tăng dần khối lượng GO trong mẫu. Điều này được giải thích là do hiệu ứng che chắn/bao bọc trên bề mặt của lớp phi từ GO và sự che chắn/bao bọc này càng lớn khi nồng độ GO càng cao.



Hình 4.6. Kết quả đo VSM của mẫu sắt từ $MnFe_2O_4$ (a) và các mẫu vật liệu lai $GO-MnFe_2O_4$ với nồng độ khối lượng GO khác nhau: (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 50% được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

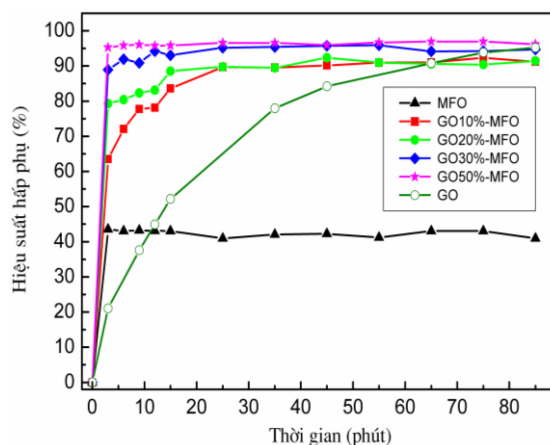
4.4. Thử nghiệm ứng dụng vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa $GO-MnFe_2O_4$ để xử lý Metylen blue (MB) và Asen(V) trong nước

4.4.1. Khả năng hấp phụ MB của các loại vật liệu

4.4.1.1. Khảo sát hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu GO, MFO và $GO-MFO$

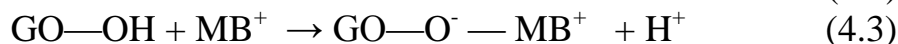
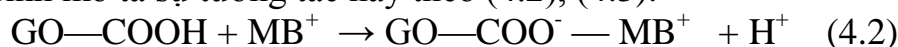
Dễ dàng nhận thấy rằng hiệu suất hấp phụ MB của MFO thấp nhất (43,57%) và thời gian hấp phụ cân bằng ở 3 phút. Trong khi đó hiệu suất xử lý của MB của GO là 95,2% tại 85 phút và chưa bão hòa ở thời gian này. Tuy nhiên ở các mẫu $GOx\%-MFO$ chúng tôi thấy rằng hiệu suất xử lý MB luôn có giá trị lớn hơn mẫu MFO và có xu hướng tăng dần theo sự tăng khối lượng GO có trong mẫu. Điều thú vị ở đây là thời gian hấp phụ cân bằng thay đổi theo chiều ngược lại, tức là nó giảm dần theo khối lượng GO có trong mẫu. Điều kiện tối ưu tìm ra có hiệu suất cao nhất (95,27%) và thời gian hấp phụ cân bằng ngắn nhất (~3 phút) là mẫu $GO50\%-MFO$.

Cơ chế phụ MB



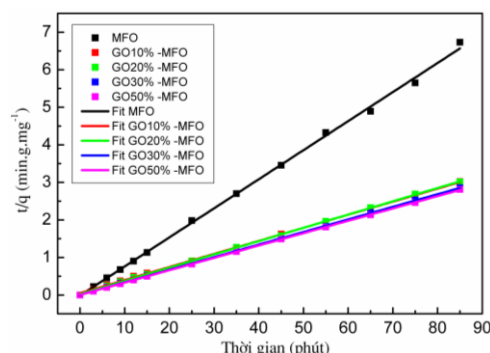
Hình 4.7. Kết quả khảo sát hiệu suất hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu GO, MFO và các mẫu $GOx\%-MFO$ theo thời gian

GO luôn tồn tại các nhóm chức chứa ôxi như như nhóm carboxyl (-COOH), cacbonyl (-C=O), epoxy (C-O-C) và nhóm hydroxyl (-OH). Các cation MB sẽ tương tác với các nhóm chức trên GO nhờ lực hút tĩnh điện và các phương trình mô tả sự tương tác này theo (4.2), (4.3).



4.4.1.2. Động học hấp phụ MB của vật liệu

Hình 4.8 trình bày các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu GOx%-MFO. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ MB của các mẫu phù hợp với động học hấp phụ bậc hai (R^2 lớn). Tính năng lượng hoạt hóa của các mẫu cho thấy có giá trị khoảng ~16 kJ/mol, điều này chứng tỏ vật liệu MFO và GO-MFO hấp phụ MB theo cơ chế hấp phụ vật lý.



Hình 4.8. Các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp phụ MB của các mẫu MFO và GOx%-MFO (x=10, 20, 30 và 50) theo thời gian

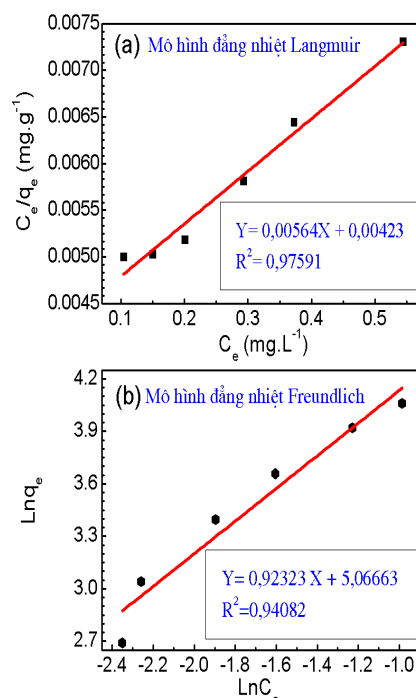
4.4.1.3. Xây dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Hình 4.9 trình bày kết quả xây dựng đường đẳng nhiệt Langmuir (a) và đẳng nhiệt Freundlich (b) hấp phụ MB của mẫu GO30%-MFO tại nhiệt độ 25 °C, pH=7 và thời gian 25 phút. Kết quả tìm ra phương trình biểu diễn cho đường đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich có dạng như (4.1) và (4.2) với hệ số tương quan tương ứng là 0,97591 và 0,94082. Điều này chứng tỏ hấp phụ MB của vật liệu lai GO-MFO phù hợp hơn với mô hình Langmuir.

$$Y=0,00564X+0,00423 \quad (4.1)$$

$$Y=0,92323X+5,06663 \quad (4.2)$$

Dựa vào phương trình (4.1) chúng tôi tính dung lượng hấp phụ MB cực đại của vật liệu GO30%-MFO là $q_m=177,3$ mg/g và hằng số Langmuir $k_L=14,2$, trong khi thời gian hấp phụ cân bằng tại 25 phút.

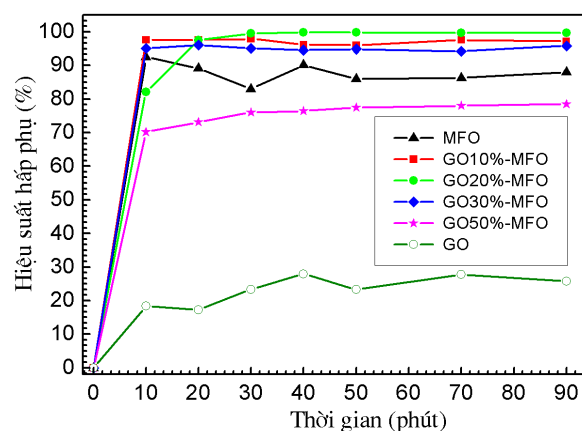


Hình 4.9. Kết quả xây dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ MB của mẫu GO30%-MFO tại nhiệt độ 25 °C, pH=7 và thời gian 25 phút

4.4.2. Ứng dụng xử lý Asen(V) của các vật liệu

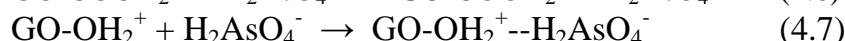
4.4.2.1. Khảo sát hiệu suất hấp phụ As(V) của các vật liệu theo thời gian

Chúng tôi quan sát thấy rằng hiệu suất hấp phụ As(V) của các mẫu GO-MFO phụ thuộc rất mạnh vào lượng GO có trong mẫu. Các giá trị này đầu tiên tăng lên, sau đó giảm dần khi lượng GO trong mẫu tăng từ 10% đến 50%. Giá trị hiệu suất lớn nhất ứng với mẫu GO20%-MFO (~99,91%). Trong khi đó thời gian đạt trạng thái cân bằng có xu hướng tăng dần trong các mẫu có lượng GO lớn. Kết quả này chứng tỏ bằng cách thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa GO và MFO có thể điều khiển hiệu suất/dung lượng hấp phụ As(V) và thời gian hấp phụ cân bằng. Trong nghiên cứu này chúng tôi đã tìm được điều kiện tối ưu của vật liệu cho khả năng hấp phụ As(V) tốt nhất là mẫu GO20%-MFO.



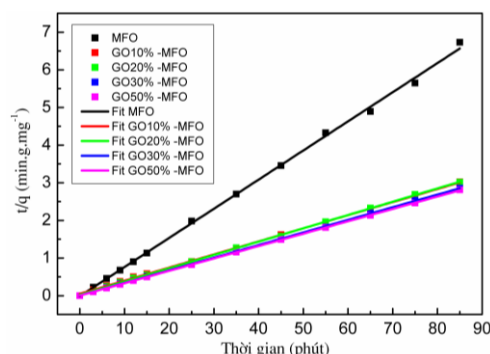
Hình 4.10. Kết quả hiệu suất hấp phụ Asen theo thời gian của mẫu MFO và GOx%-MFO (x=10, 20, 30 và 50) được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.

Cơ chế hấp phụ As



2.4.2.2. Động học hấp phụ As(V) của các vật liệu

Để dàng nhận thấy hệ số tương quan (R^2) fit theo mô hình động học bậc hai luôn lớn hơn 0,99 cho thấy quá trình hấp phụ As của vật liệu MFO và GOx%-MFO phù hợp tốt với mô hình động học bậc hai. Các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp phụ As theo thời gian của các mẫu được trình bày trên hình 4.11. Để hiểu biết cơ chế hấp phụ chúng tôi tính năng lượng hoạt hóa (E_a) của các mẫu thực nghiệm này. Kết quả cho thấy E_a của tất cả các mẫu có giá trị nhỏ hơn 25 kJ/mol, điều này chứng tỏ vật liệu GO-MFO hấp phụ As



Hình 4.11. Các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu GOx%-MFO (x=10, 20, 30 và 50) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

theo cơ chế hấp phụ vật lý.

4.4.2.3. Xây dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Từ kết quả thu được ở bảng 4.8 chúng tôi xây dựng đồ thị liên hệ giữa C_e/q_e (trục tung) và C_e (trục hoành) để xác định đường đẳng nhiệt Langmuir trình bày trên hình 4.12a. Từ đó xác định được phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir như (4.8). Tương tự xây dựng đồ thị liên hệ giữa $\ln(q_e)$ và $\ln(C_e)$ để xác định đường đẳng nhiệt Freundlich như hình 4.12b và phương trình tương ứng (4.9).

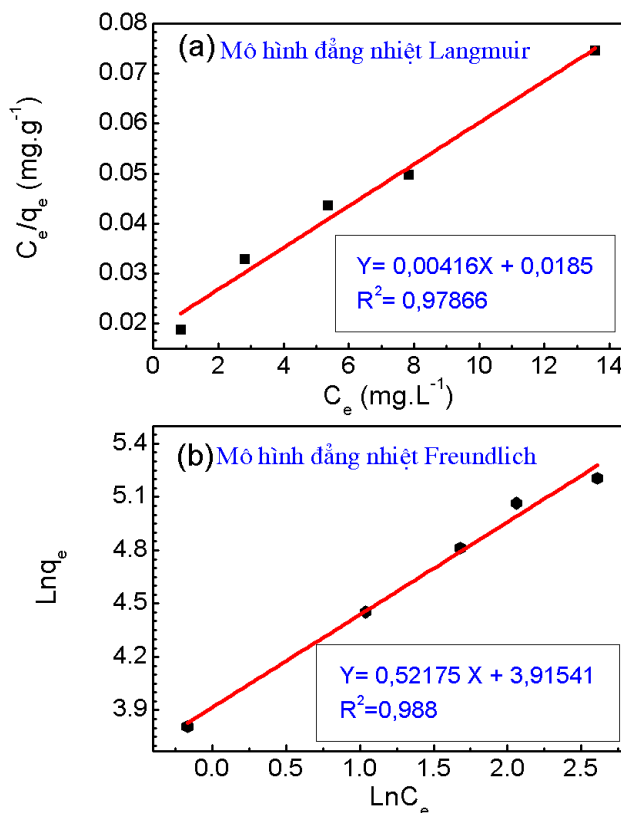
$$Y = 0,00416 X + 0,0185 \quad (4.5)$$

$$Y = 0,52175 X + 5,91541 \quad (4.6)$$

Dựa vào phương trình (4.5) chúng tôi xác định được dung lượng hấp phụ cực đại q_m (mg/g) và hằng số Langmuir (k_L). Kết quả tính toán cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu GO20%-MFO đạt giá trị $q_m = 240,4$ (mg/g) và $k_L = 0,00416$ trong khi hệ số tương quan $R^2 = 0,9788$. Tương tự xác định hằng số hấp phụ Freundlich k_f và n có giá trị lần lượt là 123,46 và 1,21 với hệ số tương quan $R^2 = 0,9888$ trên cơ sở phương trình (4.6). Các kết quả này chứng tỏ hấp phụ As của vật liệu GO-MFO đều phù hợp tốt với hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

4.5. Kết luận chương 4

Chúng tôi đã xây dựng thành công quy trình công nghệ để chế tạo vật liệu nano tổ hợp GO-MFO bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả cho thấy các hạt MFO với kích thước cỡ $\sim 12-15$ nm gắn kết chặt chẽ trên các tấm GO. Vật liệu lai GO-MFO có hiệu quả xử MB và As tốt hơn so với các vật liệu đứng riêng lẻ GO, MFO. Kết quả còn cho thấy hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB và As của vật liệu lai GO-MFO phụ thuộc rất mạnh vào khối lượng GO có trong mẫu. Nghiên cứu động học hấp phụ chứng tỏ vật liệu hấp phụ MB tuân theo mô hình động học bậc hai và đẳng nhiệt Langmuir, trong khi đó hấp phụ As(V) phù hợp



Hình 4.12. Kết quả xây dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ As của mẫu GO20%-MFO tại nhiệt độ 25 °C, pH=1-2 và thời gian cân bằng 20 phút

với động học bậc hai và tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Chúng tôi đã tìm ra điều kiện tối ưu để xử lý MB tốt nhất là mẫu GO30%-MnFe₂O₄, dung lượng hấp phụ cực đại **~173,3** mg/g tại thời điểm bão hòa **~25** phút, trong khi xử lý As(V) là mẫu GO20%-MnFe₂O₄ với dung lượng hấp phụ cực đại lên đến **~240,4** mg/g tại thời điểm bão hòa **~20 phút**.

KẾT LUẬN

1. Đã phát triển thành công quy trình công nghệ chế tạo vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ cấu trúc lõi-vỏ với đường kính hạt của lớp lõi Fe_3O_4 cỡ ~16-20 nm bằng phương pháp 2 bước: đồng kết tủa và thủy nhiệt và thử nghiệm ứng dụng trong xử lý As(V) trong nước. Kết quả cho thấy vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ có khả năng xử lý As(V) tốt hơn các hạt sắt từ Fe_3O_4 đơn lẻ. Và hiệu suất hấp phụ As(V) của vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi- vỏ phụ thuộc mạnh vào nồng độ các bon có trong mẫu (tỷ lệ khối lượng glucose). Điều kiện thực nghiệm tối ưu được tìm ra cho hiệu suất hấp phụ As(V) tốt nhất (~93,2% tại thời điểm ~105 phút) là mẫu có tỉ lệ khối lượng giữa Fe_3O_4 và glucose là 1:2,5. Kết quả còn cho thấy vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi-vỏ hấp phụ As(V) (tuân theo mô hình động học bậc hai và mô hình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt ~**20,08 mg/g**, tại thời điểm hấp phụ cân bằng~**105 phút**).

2. Đã xây dựng được quy trình công nghệ chế tạo vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa biến đổi và thử nghiệm ứng dụng trong xử lý nhanh MB trong nước. Kết quả cho thấy các hạt sắt từ Fe_3O_4 với kích thước ~10 nm được gắn kết bền vững trên tấm GO. Hiệu suất hấp phụ MB phụ thuộc mạnh vào tỷ lệ khối lượng $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, chúng tôi tìm ra khối lượng tối ưu trong nghiên cứu này là 0,01 g/100L. Kết quả cũng chỉ ra rằng hiệu suất hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4<\text{GO-Fe}_3\text{O}_4<\text{GO}$. Vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa hấp phụ MB tuân theo mô hình động học bậc hai và đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại ~**72,9 mg/g**, trong khi thời gian hấp phụ ở trạng thái cân bằng rất ngắn (**khoảng ~3 phút**). Đã đưa ra cơ chế để giải thích quá trình hình thành vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa và cơ chế hấp phụ MB của hai vật liệu GO và $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$.

3. Đã phát triển được quy trình chế tạo vật liệu nano tổng hợp $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ cấu trúc lai hóa bằng phương pháp đồng kết tủa biến đổi và thử nghiệm ứng dụng trong xử lý nhanh và hiệu quả đối với cả MB, As(V) ô nhiễm trong nước. Kết quả chỉ ra rằng vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lai hóa $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ có khả năng xử lý MB và As(V) tốt hơn so với GO, MnFe_2O_4 và phụ thuộc mạnh vào khối lượng GO có trong mẫu.

- Điều kiện tối ưu cho hiệu suất hấp phụ MB tốt nhất là mẫu có $\text{GO30%-MnFe}_2\text{O}_4$ và hấp phụ MB tuân theo mô hình động học bậc hai và đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại ~**177,3mg/g**, tại thời điểm bão hòa ~**25 phút**.

- Trong khi đó, hấp phụ As(V) tốt nhất là mẫu $\text{GO20%-MnFe}_2\text{O}_4$, vật liệu hấp phụ phù hợp với động học bậc hai và tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ As(V) cực đại ~**240,4 mg/g** tại thời gian bão hòa **20 phút**.