

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN NGỌC BÍCH

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ, CÁC TÍNH CHẤT
LÝ HÓA VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CỦA
VẬT LIỆU CARBON BIẾN TÍNH TỪ RƠM**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

Hà Nội – 2023

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

NGUYỄN NGỌC BÍCH

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ, CÁC TÍNH CHẤT
LÝ HÓA VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CỦA
VẬT LIỆU CARBON BIẾN TÍNH TỪ RƠM**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số chuyên ngành: 9 44 01 13

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. Nguyễn Đình Thành
2. TS. Phạm Cao Thanh Tùng

Hà Nội – 2023

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến Thầy PGS.TS. Nguyễn Đình Thành và Thầy TS. Phạm Cao Thanh Tùng đã nhiệt tình hướng dẫn cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án. Tôi xin trân trọng cảm ơn Lãnh đạo, Quý thầy cô Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn giúp đỡ trong thời gian học tập và nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ, Lãnh đạo Khoa Hóa và Bộ phận hỗ trợ đào tạo đã giúp đỡ trong suốt thời gian thực hiện luận án.

Tôi xin thể hiện lòng biết ơn chân thành đến các thầy cô cùng các bạn sinh viên tại Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh đã tạo điều kiện thuận lợi, tận tình hướng dẫn trong suốt thời gian thực hiện nghiên cứu tại Phòng thí nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu Trường Đại học Đồng Tháp, Ban Giám đốc và các đồng nghiệp Trung tâm Thực hành – Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp đã tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi trong thời gian học tập và làm việc vừa qua.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ sự cảm ơn sâu sắc nhất đến những người thân trong gia đình, bạn bè đã luôn quan tâm và động viên tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Tp.HCM, ngày tháng năm 2023

Tác giả luận án

Nguyễn Ngọc Bích

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan rằng những kết quả được trình bày dưới đây là trung thực và chưa được công bố trong luận án khác. Tất cả đồng tác giả của các bài báo đã công bố đều đồng thuận cho phép tôi sử dụng để báo cáo luận án tiến sĩ.

Tác giả luận án

Nguyễn Ngọc Bích

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	i
LỜI CAM ĐOAN.....	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	vi
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	ix
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Tổng quan về vật liệu carbon có nguồn gốc sinh khối thực vật.....	3
1.1.1. Giới thiệu chung về vật liệu carbon từ sinh khối thực vật.....	3
1.1.2. Các phương pháp điều chế vật liệu carbon từ sinh khối thực vật.....	6
1.2. Một số ứng dụng phổ biến của rom và tro trấu.....	9
1.2.1. Ứng dụng phổ biến của rom.....	9
1.2.2. Ứng dụng phổ biến của tro trấu	12
1.3. Giới thiệu về thuốc nhuộm xanh methylene và arsenic.....	15
1.3.1. Giới thiệu về thuốc nhuộm xanh methylene.....	15
1.3.2. Giới thiệu chung về arsenic	15
1.4. Cơ sở lý thuyết của quá trình hấp phụ thuốc nhuộm MB và anion kim loại As trên than sinh học	20
1.5. Tổng quan về nguồn điện hoá học	23
1.5.1. Giới thiệu các nguồn điện hoá học	23
1.5.2. Pin sạc Li-ion	24
1.5.3. Siêu tụ điện.....	25
1.5.4. Phân loại và xu hướng phát triển của siêu tụ điện.....	25
1.6. Tình hình nghiên cứu liên quan đến đề tài	28
1.6.1. Vật liệu than sinh học từ sinh khối được biến tính bởi các muối	28
1.6.2. Vật liệu than sinh học từ tính từ sinh khối ứng dụng làm chất hấp phụ.....	30
1.6.3. Than hoạt tính biến tính ứng dụng làm vật liệu điện cực	33
1.6.4. Silica trong nâng cao dung lượng điện hóa	36
1.7. Kết luận rút ra từ tổng quan.....	39
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....	41

2.1. Nguyên liệu và hoá chất	41
2.2. Điều chế vật liệu hấp phụ	42
2.2.1. Điều chế than sinh học (BC)	42
2.2.2. Điều chế than sinh học từ tính (MC)	43
2.3. Điều chế vật liệu điện cực	45
2.3.1. Điều chế than hoạt tính biến tính N (ACN)	45
2.3.2. Điều chế than hoạt tính đồng biến tính N và Mn (ACNMn)	45
2.3.3. Điều chế vật liệu nano SiO ₂	46
2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu BC	47
2.4.1. Khả năng hấp phụ dung dịch MB của các mẫu BC	48
2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ của mẫu BCZn	48
2.4.3. Đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu BCZn	49
2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu MC	50
2.5.1. Khả năng hấp phụ dung dịch MB của các mẫu MC	51
2.5.2. Khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) của mẫu MC-1.0	51
2.5.3. Đánh giá khả năng tái sử dụng trên mẫu MC-1.0	53
2.6. Phân tích tính chất điện hoá của các vật liệu ACN, ACN/SiO ₂ và ACNMn	53
2.6.1. Chế tạo màng điện cực	53
2.6.2. Quy trình lắp tụ điện	54
2.6.3. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn	55
2.6.4. Phương pháp đo phóng xạ dòng cố định	56
2.6.5. Phương pháp tổng trở điện hoá	56
2.7. Phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu	56
2.7.1. Nhiễu xạ tia X	56
2.7.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X	57
2.7.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	57
2.7.4. Phổ tán xạ Raman	57
2.7.5. Hiển vi điện tử quét	58
2.7.6. Hiển vi điện tử truyền qua	58
2.7.7. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N ₂	58
2.7.8. Xác định điểm điện tích không pH _{PZC}	59
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ - THẢO LUẬN	61
3.1. Thành phần hoá học của nguyên liệu rom và tro trấu	61
3.2. Kết quả quá trình điều chế BC	61

3.2.1.	Ảnh hưởng của tác nhân muối biến tính đến tính chất của BC	61
3.2.2.	Đánh giá khả năng hấp phụ MB trên mẫu BCZn	65
3.3.	Kết quả quá trình điều chế MC	68
3.3.1.	Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch FeCl_3 đến tính chất của MC.....	68
3.3.2.	Đánh giá khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0.....	73
3.4.	Kết quả quá trình điều chế SiO_2	83
3.5.	Kết quả quá trình điều chế ACN.....	86
3.5.1.	Ảnh hưởng của lượng urea đến tính chất của các mẫu ACN	86
3.5.2.	Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACN.....	90
3.5.3.	Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACN/ SiO_2	94
3.6.	Kết quả quá trình điều chế ACNMn.....	96
3.6.1.	Ảnh hưởng của tỉ lệ KMnO_4 đến tính chất của các mẫu ACNMn	96
3.6.2.	Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACNMn.....	100
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....		104
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....		105
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....		106
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....		107
PHỤ LỤC		

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

I. Danh mục các ký hiệu

H	Hiệu suất của quá trình chuyển hóa rơm thành than sinh học (%)
m_{RS}	Khối lượng rơm thô ban đầu (g)
m_{BC}	Khối lượng sản phẩm than sinh học thu được (g)
R	Hiệu suất hấp phụ trên vật liệu tại thời điểm t (%)
C_0	Nồng độ của chất bị hấp phụ ban đầu (mg/L)
C_t	Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm t (mg/L)
q_t	Dung lượng hấp phụ trên vật liệu tại thời điểm t (mg/g)
q_e	Dung lượng hấp phụ tại cân bằng (mg/g)
q_m	Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)
V	Thể tích dung dịch (L)
m	Lượng chất hấp phụ (g)
k_1	Hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất tại thời điểm t (phút ⁻¹)
k_2	Hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai tại thời điểm t (g/(mg phút))
K_L	Hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg)
K_F	Hằng số hấp phụ Freundlich (mg/g (L/mg) ^{1/n})
χ^2	Phân tích Chi-bình phương phi tuyến tính
$q_{e,exp}$	Dung lượng hấp phụ thực nghiệm (mg/g)
$q_{e,cal}$	Dung lượng hấp phụ tính toán (mg/g)
ΔG^0	Năng lượng tự do Gibbs (kJ/mol)
ΔH^0	Biến thiên entanpy tiêu chuẩn (kJ/mol)
ΔS^0	Biến thiên entropy (J/mol K)
K_D	Hằng số cân bằng nhiệt động học (L/g)
C_{CV}	Điện dung riêng tính theo CV (F/g)
I	Cường độ dòng điện (A)
m	Tổng khối lượng vật liệu trên 2 điện cực (g)
v	Tốc độ quét thế (V/s)
ΔV	Hiệu điện thế (V)
pH_{PZC}	Điểm điện tích không của vật liệu
S_{BET}	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)

VP Thể tích lỗ xốp (cm^3/g)

DP Kích thước lỗ xốp (nm)

II. Danh mục từ viết tắt

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
HTC	Hydrothermal Carbonization	Carbon hóa thủy nhiệt
BC	Biochar	Than sinh học
MC	Magnetic biochar	Than sinh học từ tính
AC	Active carbon	Than hoạt tính
RS	Rice straw	Rơm
MB	Methylene blue	Xanh metylen
UV-Vis	Ultra Violet-Visible	Hấp thụ tử ngoại - khả kiến
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
EDX	Energy-dispersive X-ray	Tán sắc năng lượng tia X
FTIR	Fourier transform infrared	Hồng ngoại biến đổi Fourier
SEM	Scanning electron microscopy	Hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Phân tích diện tích bề mặt
VSM	Vibrating sample magnetometer	Từ kế mẫu rung
EDLC	Electronic Double Layer Capacitor	Tụ điện lớp kép
CV	Cyclic Voltammetry	Quét thế vòng tuần hoàn
GCD	Galvanostatic charge-discharge	Đo phóng sạc dòng cố định
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa

DANH MỤC CÁC BẢNG

<i>Bảng 2.1.</i>	Danh sách hóa chất thí nghiệm.....	41
<i>Bảng 3.1.</i>	Thành phần khối lượng các nguyên tố và sợi xơ trong rom.....	61
<i>Bảng 3.2.</i>	Thành phần khối lượng các chất trong tro trấu	61
<i>Bảng 3.3.</i>	Hiệu suất chuyển hóa và hiệu suất hấp phụ của RS và mẫu BC	63
<i>Bảng 3.4.</i>	Phân tích thành phần nguyên tố và các thông số bề mặt của RS và BCZn.....	63
<i>Bảng 3.5.</i>	Các thông số động học của sự hấp phụ MB trên BCZn ở 30 °C.....	66
<i>Bảng 3.6.</i>	Các thông số đẳng nhiệt của sự hấp phụ MB trên BCZn	67
<i>Bảng 3.7.</i>	Các thông số bề mặt của các mẫu MC-0 và MC-1.0	72
<i>Bảng 3.8.</i>	Các thông số động học của sự hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0	74
<i>Bảng 3.9.</i>	Các thông số đẳng nhiệt của sự hấp phụ trên MC-1.0 ở 30 °C	77
<i>Bảng 3.10.</i>	Bảng so sánh độ từ hoá và dung lượng hấp phụ của MC-1.0	78
<i>Bảng 3.11.</i>	Các thông số nhiệt động của sự hấp phụ trên MC-1.0 ở các nhiệt độ khác nhau..	82
<i>Bảng 3.12.</i>	Các thông số bề mặt các mẫu ACN.....	88
<i>Bảng 3.13.</i>	Các thông số bề mặt các mẫu than biến tính đồng thời Mn và N.....	99
<i>Bảng 3.14.</i>	Phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu than biến tính đồng thời Mn và N 100	
<i>Bảng 3.15.</i>	So sánh điện lượng riêng của mẫu than điều chế với các than biến tính khác	102

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

<i>Hình 1.1.</i> Sản lượng thống kê toàn cầu về sinh khối lignocellulose	3
<i>Hình 1.2.</i> Cấu trúc của các lignocellulosic của sinh khối.....	4
<i>Hình 1.3.</i> Biểu diễn liên kết của hemicellulose với cellulose và lignin	5
<i>Hình 1.4.</i> Cấu tạo phân tử MB.....	15
<i>Hình 1.5.</i> Các dạng của asen trong nước	16
<i>Hình 1.6.</i> Giảm đồ Eh - pH của các dạng tồn tại của asen trong nước.....	17
<i>Hình 1.7.</i> Bảng đồ ô nhiễm asen tại miền bắc	18
<i>Hình 1.8.</i> Bảng đồ ô nhiễm asen tại lưu vực sông Cửu Long.....	19
<i>Hình 1.9.</i> Cơ chế của sự hấp phụ MB trên than sinh học từ cây sậy.....	21
<i>Hình 1.10.</i> Cơ chế thúc đẩy sự hấp phụ MB trên composit than sinh học/FexOy	22
<i>Hình 1.11.</i> Cơ chế của sự hấp phụ As trên composit than sinh học/FexOy	22
<i>Hình 1.12.</i> Giảm đồ Ragone của các nguồn năng lượng điện hoá	23
<i>Hình 1.13.</i> Sơ đồ quá trình sạc của pin Li-ion.....	24
<i>Hình 1.14.</i> Sơ đồ phân loại siêu tụ điện.....	25
<i>Hình 1.15.</i> Cấu tạo của một siêu tụ điện hoá lớp kép.....	26
<i>Hình 2.1.</i> Sơ đồ tóm tắt quy trình thực nghiệm	42
<i>Hình 2.2.</i> Quy trình điều chế than sinh học BC.....	43
<i>Hình 2.3.</i> Quy trình điều chế than sinh học từ tính MC	44
<i>Hình 2.4.</i> Quy trình điều chế than hoạt tính biến tính ACN.....	45
<i>Hình 2.5.</i> Quy trình điều chế than hoạt tính biến tính ACNMn	46
<i>Hình 2.6.</i> Quy trình điều chế SiO ₂ từ tro trấu.....	47
<i>Hình 2.7.</i> Màng điện cực cán trên màng nikel.....	54
<i>Hình 2.8.</i> Mô hình siêu tụ hai điện cực đối xứng	54
<i>Hình 2.9.</i> Hệ thống đo điện hoá VMP3B-5 - Biologic	54
<i>Hình 2.10.</i> Các kiểu: (a) đường trễ đẳng nhiệt hấp phụ vật lý và (b) đường trễ trong một dạng	59
<i>Hình 3.1.</i> Ảnh của các mẫu (a) RS, (b) BC-0, (c) BCNa, (d) BCCa và (e) BCZn..	62
<i>Hình 3.2.</i> Phổ FTIR của RS và các mẫu BC.....	64
<i>Hình 3.3.</i> Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của mẫu RS và BCZn	65

<i>Hình 3.4.</i> Ảnh SEM của mẫu RS (a) và BCZn (b)	65
<i>Hình 3.5.</i> Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu BCZn	66
<i>Hình 3.6.</i> Dữ liệu thực nghiệm và các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich	67
<i>Hình 3.7.</i> Giản đồ XRD của FO và các mẫu MC	68
<i>Hình 3.8.</i> Phổ FTIR của FO và các mẫu MC	69
<i>Hình 3.9.</i> Đường cong từ hoá của các mẫu MC và khả năng thu hồi bằng từ trường ngoài của mẫu MC-1.0	70
<i>Hình 3.10.</i> Dung lượng hấp phụ theo thời gian của các mẫu MC	71
<i>Hình 3.11.</i> Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của mẫu MC-0 và MC-1.0	72
<i>Hình 3.12.</i> Ảnh TEM (a) và SEM (b) của mẫu MC-1.0	72
<i>Hình 3.13.</i> Phổ EDS (a) và (b) Đồ thị xác định pH_{PZC} của mẫu MC-1.0	73
<i>Hình 3.14.</i> Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở các nồng độ khác nhau của mẫu MC-1.0	75
<i>Hình 3.15.</i> Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ban đầu đến dung lượng và hiệu suất loại bỏ của mẫu MC-1.0	76
<i>Hình 3.16.</i> Dữ liệu thực nghiệm và các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich trên MC-1.0	77
<i>Hình 3.17.</i> Ảnh hưởng của pH dung dịch đầu đến khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0	80
<i>Hình 3.18.</i> Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\ln k_D$ vào $1/T$ của sự hấp phụ trên MC-1.0	81
<i>Hình 3.19.</i> Khả năng tái sinh sau khi hấp phụ (a) MB, (b) As(V) và (c) As(III) trên mẫu MC-1.0	83
<i>Hình 3.20.</i> Giản đồ TGA của mẫu kết tủa thu được sau già hóa	84
<i>Hình 3.21.</i> Phổ EDS và thành phần các nguyên tố trong sản phẩm SiO_2	85
<i>Hình 3.22.</i> Phổ FT-IR của sản phẩm SiO_2	85
<i>Hình 3.23.</i> Phổ XRD của mẫu SiO_2	86
<i>Hình 3.24.</i> Ảnh SEM (a) và ảnh TEM (b) của sản phẩm SiO_2	86
<i>Hình 3.25.</i> a) Giản đồ XRD và b) Phổ Raman của các mẫu ACN	87
<i>Hình 3.26.</i> Phổ FT-IR của các mẫu ACN	88

<i>Hình 3.27.</i> Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu ACN	89
<i>Hình 3.28.</i> Ảnh SEM của mẫu AC (a) và ACN-0.05 (b)	90
<i>Hình 3.29.</i> a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m s ⁻¹ và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACN	91
<i>Hình 3.30.</i> a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACN	92
<i>Hình 3.31.</i> Đường cong CV của mẫu ACN-0.05 ở các tốc độ quét khác nhau	93
<i>Hình 3.32.</i> Đường cong GCD của các mẫu ACN ở mật độ dòng 0,5 A g ⁻¹	93
<i>Hình 3.33.</i> a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACN/SiO ₂	95
<i>Hình 3.34.</i> a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACNSi	96
<i>Hình 3.35.</i> Giản đồ XRD của các mẫu ACNMn	97
<i>Hình 3.36.</i> Phổ Raman của các mẫu ACNMn	98
<i>Hình 3.37.</i> Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu ACNMn	99
<i>Hình 3.38.</i> Ảnh SEM của mẫu (a) ACN-0.05, (b) ACNMn-1:0.02 và (c) Ảnh EDS mapping các nguyên tố C, O, Mn của mẫu ACNMn-1:0.02	100
<i>Hình 3.39.</i> a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACNMn	101
<i>Hình 3.40.</i> a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACNMn	102

MỞ ĐẦU

Lúa là một trong những loại cây trồng lâu đời nhất, được trồng lần đầu tiên cách đây hàng nghìn năm. Ngày nay, lúa gạo được trồng ở hơn 100 quốc gia và được hơn một nửa dân số thế giới tiêu thụ làm lương thực chính [1]. Sản lượng lúa trên toàn thế giới hàng năm đạt khoảng 700 triệu tấn gạo, trong đó 95 % gạo được sản xuất ở châu Á [2]. Ở Việt Nam, sản lượng lúa trung bình hàng năm khoảng 40 triệu tấn. Rơm là một trong những phụ phẩm chủ yếu của ngành nông nghiệp trồng lúa. Nếu trung bình một tấn lúa cho ra 1 - 1,2 tấn rơm thì với sản lượng lúa hiện nay, ước tính lượng rơm thải ra có thể lên đến hơn 40 triệu tấn/năm, chiếm khoảng 62 % sinh khối phế thải nông nghiệp. Lượng rơm này thường được đốt bỏ ngay trên đồng ruộng gây ô nhiễm môi trường hoặc sử dụng làm nhiên liệu đốt, làm thức ăn trong chăn nuôi, trồng nấm,... với giá trị kinh tế thấp [3]. Hơn nữa, quá trình đốt cháy sẽ giải phóng vào khí quyển các chất như CO₂, CO, CH₄, NO_x, SO₂, các hydrocarbon thơm... Những chất này gây ô nhiễm không khí và ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người [4, 5]. Trong khi thành phần rơm chứa khoảng 0,6 % N; 0,1 % P; 0,1 % S; 1,5% K; 5 % Si; 40 % C, là nguồn nguyên liệu giàu carbon, có tiềm năng thay thế nguyên liệu hoá thạch đang cạn kiệt dần [6]. Do đó, gần đây nguồn phụ phẩm này được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu định hướng cho việc sản xuất nhiên liệu sinh học [7, 8], làm vật liệu hấp phụ thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, dầu tràn và ion kim loại nặng [9-15] và làm vật liệu điện cực cho pin hay siêu tụ [15-18].

Ngoài ra, vỏ trấu cũng là nguồn thải sinh khối dồi dào và giá thành thấp trong quá trình sản xuất lúa gạo. Hàng năm thế giới thải ra khoảng 140 triệu tấn trấu [19], còn ở Việt Nam ước tính trung bình phát sinh ra trên 8 triệu tấn [20]. Chất đốt từ vỏ trấu được sử dụng rất nhiều trong sinh hoạt (nấu ăn, nấu thức ăn gia súc) và sản xuất (làm gạch, sấy lúa). Vỏ trấu sau khi cháy các thành phần hữu cơ sẽ chuyển hóa thành tro, trong đó silica có cấu trúc chủ yếu là vô định hình chiếm tỷ lệ phần trăm về khối lượng cao nhất khoảng 80 – 97 % [21]. SiO₂ từ tro trấu có diện tích bề mặt riêng lớn và độ xốp cao, ổn định hóa học tốt và độ bền cao, do đó nó có tiềm năng to lớn như một chất hấp phụ để loại bỏ acid béo và sắc tố trong quá trình tinh

chế dầu thực vật, kim loại nặng, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, các chất ô nhiễm hữu cơ khác từ nước thải [22-26] hoặc dùng làm vật liệu điện cực [19, 27].

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học trong và ngoài nước đã và đang nghiên cứu sử dụng nguồn carbon từ nguồn thải sinh khối nói chung và rơm nói riêng để chế tạo vật liệu carbon ứng dụng làm chất hấp phụ và vật liệu điện cực. Thêm nữa, việc chuyển đổi tro trấu thành SiO_2 ứng dụng làm vật liệu điện cực được cho là một hướng đi kinh tế và bền vững. Nhằm hòa nhập với xu hướng chung của thế giới về vấn đề tìm kiếm nguồn nguyên liệu mới có giá trị kinh tế cao, việc nghiên cứu chế tạo vật liệu từ nguồn thải rơm và tro trấu dồi dào góp phần quan trọng vào việc xây dựng một nền nông nghiệp bền vững, bảo vệ cân bằng sinh thái là vấn đề cấp thiết và có ý nghĩa thực tiễn. Tuy nhiên, đến nay chưa có nhiều công trình nghiên cứu chi tiết về chuyển hóa rơm và tro trấu thành vật liệu hấp phụ xử lý ô nhiễm môi trường nước và vật liệu điện cực cho pin Li hay siêu tụ điện. Từ thực tế này, chúng tôi thực hiện đề tài luận án: ***Nghiên cứu điều chế, các tính chất lý hóa và định hướng ứng dụng của vật liệu carbon biến tính từ rơm***. Mục tiêu của luận án là i) Nghiên cứu điều chế các vật liệu carbon từ nguồn thải rơm và tro trấu; ii) Nghiên cứu tính chất lý hoá của các vật liệu carbon thu được và iii) Nghiên cứu khả năng ứng dụng của các vật liệu carbon thu được làm chất hấp phụ và vật liệu điện cực.

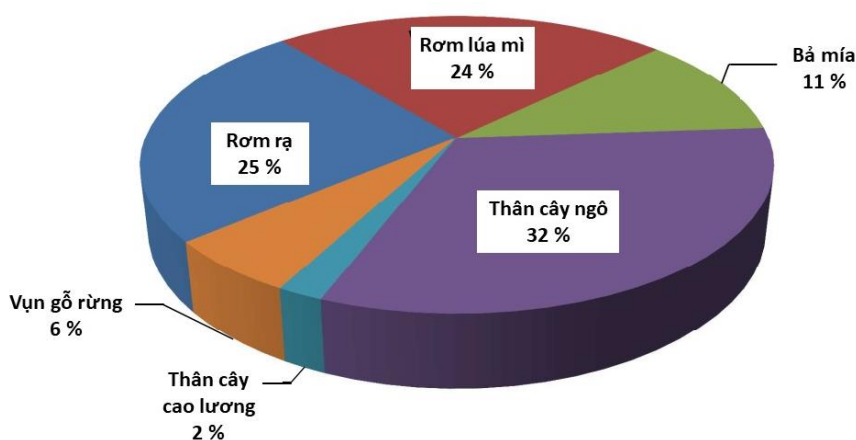
Đề tài luận án này được thực hiện với mong muốn góp phần vào giải quyết hai vấn đề ở nước ta hiện nay là nguy cơ gây ô nhiễm môi trường của rơm và làm tăng giá trị sử dụng của các phụ phẩm rơm và tro trấu. Kết quả của luận án là cơ sở khoa học mở ra hướng sử dụng nguồn nguyên liệu rơm và tro trấu trong việc điều chế vật liệu carbon theo định hướng ứng dụng làm chất hấp phụ và vật liệu điện cực, từ đó mở rộng sang các nguồn thải sinh khối khác.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về vật liệu carbon có nguồn gốc sinh khối thực vật

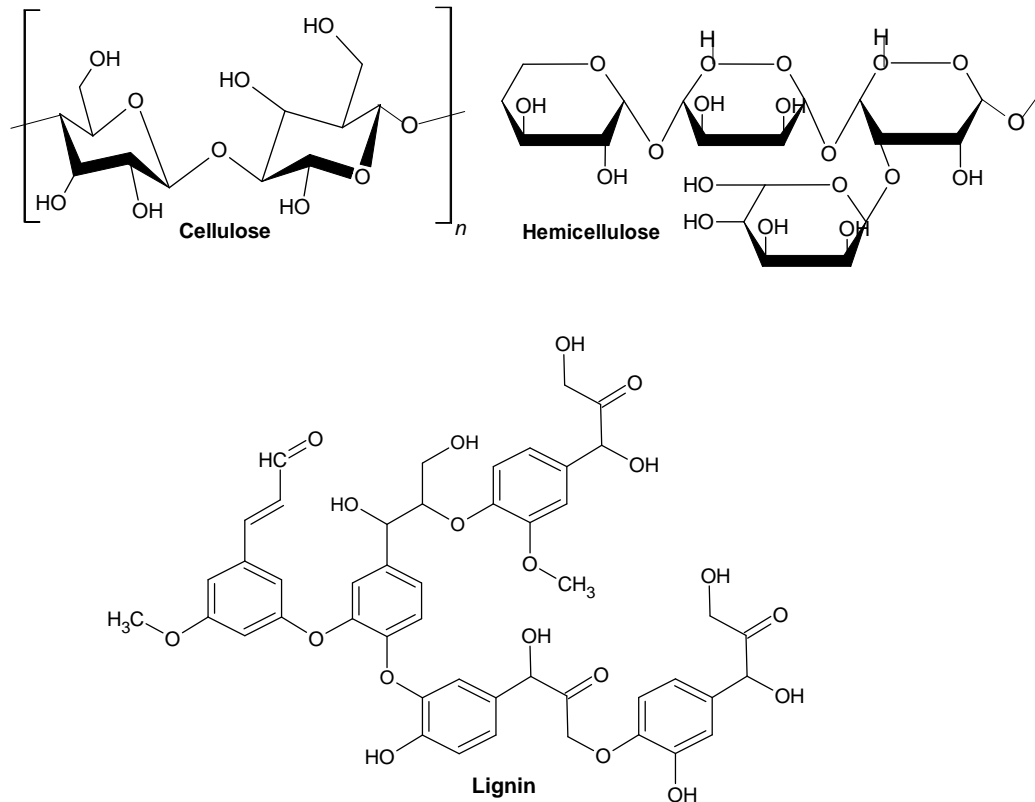
1.1.1. Giới thiệu chung về vật liệu carbon từ sinh khối thực vật

Sinh khối thực vật lignocellulose là chất khô thực vật có thể được coi là vật liệu dồi dào nhất trên trái đất. Hiện tại, vật liệu lignocellulose là nguồn tài nguyên tái tạo duy nhất có chứa nguồn carbon có thể chuyển đổi thành các sản phẩm ở dạng rắn, lỏng và khí. Do cạn kiệt trữ lượng dầu thô và tăng tiêu thụ năng lượng toàn cầu, nhiều quốc gia đang dựa vào sinh khối dựa trên carbon như một nguồn thay thế cho sản xuất nhiên liệu và công nghiệp hóa chất. Sinh khối lignocellulose có thể được phân loại thành (1) chất thải nông nghiệp phát sinh chủ yếu từ các hoạt động nông nghiệp và canh tác khác nhau, (2) cây năng lượng được trồng để sản xuất nhiên liệu sinh học hoặc điện, và (3) tàn dư lâm nghiệp từ các khu vực khai thác gỗ và hoạt động quản lý. Hình 1.1 mô tả sản lượng thống kê toàn cầu về sinh khối lignocellulose [28].



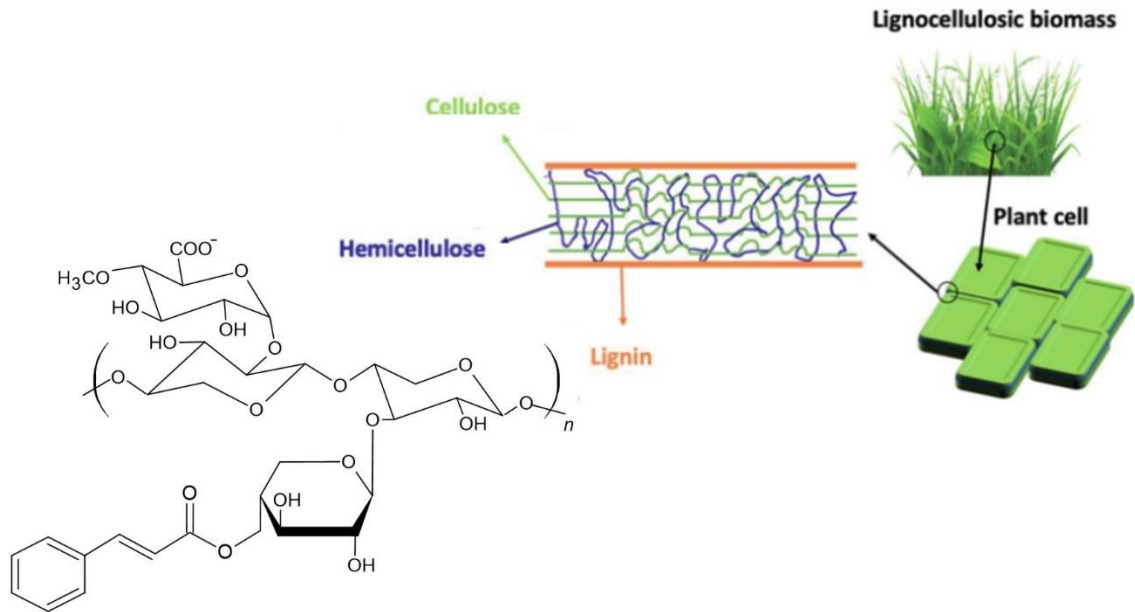
Hình 1.1. Sản lượng thống kê toàn cầu về sinh khối lignocellulose

Hầu hết sinh khối lignocellulose bao gồm 35-55% cellulose, 20-40% hemicellulose và 10-25% lignin. Thành phần khác nhau tùy theo loại sinh khối, địa phương, điều kiện khí hậu và đất nơi nó phát triển [29]. Hình 1.2 giới thiệu cấu trúc của các lignocellulosic có trong sinh khối thực vật [30].



Hình 1.2. Cấu trúc của các lignocellulosic của sinh khối

Cellulose (công thức chung $(C_6H_{10}O_5)_n$) là một chuỗi polysaccharide dài với độ trùng hợp cao ($n \sim 10.000$) và được hình thành từ các gốc D-glucopyranose bởi liên kết β -1,4 glycoside. Cellulose không tan trong nước ở nhiệt độ phòng. Trong khi đó, hemicellulose là một polysaccharide phân nhánh, dị vòng và có độ trùng hợp thấp hơn cellulose ($n \sim 100 - 200$). Hemicellulose ít bền hơn so với cellulose và vì vậy nó bị phân hủy dễ hơn khi được xử lý nhiệt. Ngược lại, lignin có cấu trúc thơm cao phân tử chứa các nhóm hydroxyl ($-OH$), nhóm methoxy ($-OCH_3$) và nhân benzene [31]. Trong thành tế bào, các polymer này tạo thành các cấu trúc 3 chiều phức hợp rất ổn định được gọi là lignocellulose, trong đó cellulose được bao quanh bởi một lớp đơn hemicellulose và được nhúng trong một ma trận hemicellulose và lignin (Hình 1.3) [32]. Nhìn chung, cellulose cung cấp độ bền cho thành tế bào, trong khi hemicellulose hoạt động như một lưới thép chạy quanh cellulose và giúp tăng cường độ bền và liên kết. Lignin lấp đầy không gian còn lại và đặt mọi thứ vào đúng vị trí và loại trừ nước khỏi môi trường polysaccharide. Sự kết hợp độc đáo này dẫn đến tính kháng cao của sinh khối lignocellulose đối với sự phân hủy cơ học và sinh học [28].



Hình 1.3. Biểu diễn liên kết của hemicellulose với cellulose và lignin

Sinh khối lignocellulose có cấu trúc bền vững ngăn chặn quá trình thủy phân và lên men sinh khối bằng dung môi và vi sinh vật, đây là một thách thức đối với việc sử dụng hiệu quả các thành phần có trong sinh khối. Do đó, giai đoạn tiền xử lý thường được yêu cầu để phá vỡ cấu trúc phức tạp của sinh khối và do đó tăng khả năng thu hồi các thành phần và đảm bảo tính khả thi về mặt kinh tế của quá trình chuyển đổi sinh học. Trong những năm qua, các phương pháp tiền xử lý khác nhau như tự thủy phân, thủy phân trong axit loãng, kiềm, muối vô cơ, nỏ hơi nước và chất lỏng ion đã được các nhà nghiên cứu xem xét kỹ lưỡng [28].

Tại Việt Nam, nguồn sinh khối tiềm năng đạt hơn 99 triệu tấn mỗi năm, trong đó Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) chiếm 33,4 % tổng lượng đó. Vùng ĐBSCL có tiềm năng lớn để sử dụng năng lượng điện sinh khối từ phụ phẩm nông nghiệp như rơm rạ, vỏ trấu, bã mía, thân bắp và phân gia súc, vì chúng được sản xuất dồi dào ở khu vực này. Dựa trên thống kê của Viện Năng lượng vào năm 2016, lượng phụ phẩm nông nghiệp có thể thu gom từ vùng ĐBSCL là khoảng hơn 23 triệu tấn mỗi năm. Trong số đó, có khoảng 17 triệu tấn rơm rạ; 3,8 triệu tấn trấu vỏ; 1,4 triệu tấn bã mía và 372.000 tấn thân bắp. Vì vậy, việc phát triển năng lượng tái tạo từ sinh khối phụ phẩm nông nghiệp ở Việt Nam và ĐBSCL có tiềm năng cao [33].

Bên cạnh đó, còn rất nhiều công trình nghiên cứu tận dụng nguồn phụ phẩm nông nghiệp dồi dào của Việt Nam như điều vật liệu hấp phụ xử lý môi trường nước ô nhiễm. Điển hình như nhóm tác giả Nguyễn Văn Hưng và cộng sự đã có nhiều công bố về tổng hợp vật liệu silica từ trấu [34, 35], than hoạt tính từ hạt nhãn [36] ứng dụng hấp phụ chất màu; nhóm tác giả Nguyễn Thị Hạnh và cộng sự điều chế vật liệu hấp phụ arsenic từ rom [37]; nhóm tác giả Hà Thúc Chí Nhân và cộng sự tổng hợp vật liệu silica từ vỏ trấu ứng dụng xử lý kim loại nặng trong nước thải công nghiệp [38],...

1.1.2. Các phương pháp điều chế vật liệu carbon từ sinh khối thực vật

1.1.2.1. Phương pháp vật lý

Các phương pháp hoạt hóa vật lý thường sử dụng các khí có tính oxy hóa như hơi nước, không khí, CO₂ hoặc N₂ với nhiệt độ cao từ 800 - 1000 °C. Phương pháp này có khả năng tạo ra than hoạt tính với độ xốp cao và được coi là phương pháp thân thiện với môi trường vì không sử dụng các hóa chất khác. Tuy nhiên, phương pháp hoạt hóa này có một số nhược điểm như thời gian thực hiện kéo dài và yêu cầu nhiệt độ cao, dẫn đến việc tiêu tốn năng lượng đáng kể.

1.1.2.2. Phương pháp hóa học

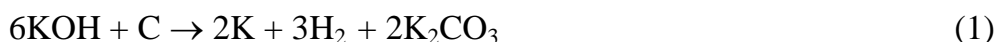
Phương pháp hoạt hóa hóa học thường tiến hành bằng cách sử dụng các chất hoạt hóa như base (NaOH, KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃), acid (H₃PO₄, H₂SO₄), và muối (ZnCl₂, FeCl₃,...) Quá trình này kết hợp nguyên liệu ban đầu hoặc sản phẩm sau quá trình chuyển đổi của than với tác nhân hoạt hóa theo tỷ lệ nhất định. Hoạt hóa hóa học thường diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn (450 - 900 °C) và đem lại hiệu suất lớn hơn so với phương pháp hoạt hóa vật lý. Sản phẩm kết quả từ phương pháp này thường có độ xốp cao hơn và diện tích bề mặt lớn hơn so với hoạt hóa vật lý. Mặc dù có mao quản với độ rộng thường nhỏ hơn. Tuy nhiên, sau khi hoạt hóa, cần tiến hành rửa than nhiều lần để tách các chất phản ứng hoặc tác nhân hoạt hóa còn lại, và lượng nước thải sau quá trình rửa có thể tác động đến môi trường xung quanh.

Hoạt hóa bằng kiềm

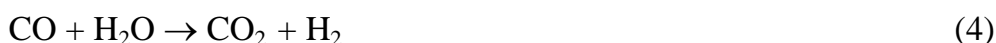
Các tác nhân hoạt hóa trong trường hợp này là kiềm, và nhiệt độ hoạt hóa thường là khoảng 800 °C. KOH sẽ tạo ra than hoạt tính có nhiều mao quản nhỏ, trong khi NaOH sẽ tạo ra than hoạt tính không có trật tự. Khi sinh khối được ngâm

trong NaOH, NaOH sẽ thẩm thấu sâu vào vật liệu và tạo ra phản ứng cắt mạch trong sinh khối.

Khi có sự hiện diện của tác nhân hoạt hóa KOH, phản ứng chủ yếu diễn ra giữa carbon và KOH, tạo thành kim loại K. Kim loại này sẽ được loại bỏ trong quá trình rửa sau đó, và góp phần hình thành mao quản trong than.



Ngoài ra, còn có thể xảy ra các phản ứng sau:



Hoạt hóa bằng H₃PO₄

Tác nhân H₃PO₄ được dùng để điều chế than hoạt tính từ nhiều loại vật liệu lignocellulose khác nhau. Trong quá trình ngâm, phosphoric acid tồn tại dưới dạng H₃PO₄ và polyphosphoric acid (dạng đơn giản nhất là H₄P₂O₇). Khi gia nhiệt hỗn hợp sau than hóa trong dung dịch H₃PO₄, chúng sẽ chuyển hoá thành H₄P₂O₇ và HPO₃. Cả hai acid này đều có tính chất acid mạnh, tạo điều kiện tăng cường quá trình dehydrate hóa vật liệu lignocellulose.

Các cơ chế chính của sự hoạt hóa bằng H₃PO₄ bao gồm depolymer hóa, dehydrate hóa và tái phân bố. Bên cạnh đó, phản ứng giữa phosphoric acid và nguyên liệu tạo ra sản phẩm dạng hạt hoặc các chất dễ bay hơi, đóng góp vào quá trình hình thành các lỗ xốp cho than hoạt tính.

Hoạt hóa bằng FeCl₃

Ở giai đoạn than hóa trong khoảng nhiệt độ 200 – 300 °C, tác nhân hoạt hoá FeCl₃ làm đứt các liên kết glycoside của cellulose và muối ngâm nước bị phân hủy tạo thành FeOOH theo các phương trình sau:



Ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 330 – 700 °C) sẽ tạo thành Fe₂O₃ và Fe₃O₄:



Ở nhiệt độ cao hơn nữa ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) sẽ có sự khử oxide về Fe:



Hoạt hóa bằng ZnCl_2

Tác nhân ZnCl_2 là một trong những chất phổ biến được áp dụng rộng rãi trong quá trình kích hoạt than hoạt tính từ nguồn sinh khối nông nghiệp có chứa lignocellulose. Các nghiên cứu cho thấy rằng ZnCl_2 đóng vai trò hỗ trợ quan trọng trong việc tách nước, phân tách cấu trúc các phân tử cellulose và thúc đẩy quá trình bay hơi của các phân tử dễ bay hơi. Điều này xuất phát từ việc ZnCl_2 không tác động trực tiếp lên C, giúp cải thiện hiệu suất tổng hợp than hoạt tính so với việc sử dụng các phương pháp khác.

Nhiệt độ sôi của ZnCl_2 , khoảng $732\text{ }^\circ\text{C}$, thường cao hơn nhiệt độ hoạt hóa ($500 - 650\text{ }^\circ\text{C}$). Do vậy, cần lưu ý rằng sau khi hoạt hoá, ZnCl_2 cần phải được rửa sạch để loại bỏ những lượng chất còn dư trong sản phẩm than hoạt tính. Tuy nhiên, điều đáng chú ý là ZnCl_2 có thể được thu hồi và tái sử dụng trong thực tế sau quá trình sử dụng [30].

1.1.2.3. Phương pháp carbon hoá thủy nhiệt (HTC)

Ngoài các phương pháp kỹ thuật gia nhiệt truyền thống như sử dụng lò điện, lò đốt than, lò đốt khí,... hiện nay cũng có sự quan tâm đáng kể đối với phương pháp thủy nhiệt trong các nghiên cứu gần đây. Phương pháp này kết hợp hai yếu tố quan trọng là sự gia nhiệt và áp suất tự sinh để tạo ra điều kiện tối ưu cho quá trình chuyển hóa các chất. Trong quá trình thủy nhiệt, chất liệu được đặt trong môi trường nước hoặc chất lỏng khác, sau đó áp suất trong hệ được tạo ra do sự phát sinh hơi nước hay chất lỏng khi đun nóng. Sự kết hợp này tạo ra môi trường đặc biệt, có khả năng tăng tốc quá trình hóa học, đồng thời giảm thiểu sự oxy hóa hay phân hủy chất. Phương pháp thủy nhiệt kết hợp áp suất tự sinh trong hệ không chỉ giúp tăng hiệu suất chuyển đổi của các quá trình, mà còn giảm thiểu tác động tiêu

cực đến môi trường do sử dụng chất xúc tác và nhiệt độ cao. Điều này góp phần làm tăng tính bền vững và hiệu quả của quá trình công nghệ trong lĩnh vực gia nhiệt và chuyển hóa các chất.

Nhiệt độ của quá trình HTC dao động trong khoảng 160 °C – 270 °C đối với các quá trình đã được xác định là chỉ xảy ra ở nhiệt độ tối thiểu là 300 °C. Áp suất cần được duy trì đủ cao sao cho nước tồn tại được ở trạng thái lỏng (10 – 40 bar). Trong điều kiện này, dưới áp suất cao nước có khả năng tạo ra nhiều ion hơn so với ở điều kiện áp suất thông thường, do vậy nước có khả năng hoạt động như tiền chất xúc tác acid / base và có khả năng đóng vai trò vừa là dung môi vừa là chất phản ứng hoặc đóng vai trò như chất xúc tác vừa là sản phẩm. Phương pháp HTC là một phương pháp đầy hứa hẹn trong chuyển hóa các phế phẩm nông nghiệp hiệu quả cao [39, 40].

Thông thường để tạo vật liệu carbon từ sinh khối, người ta sử dụng phương pháp nhiệt phân trong môi trường khí trơ ở nhiệt độ cao khoảng 500 – 600 °C. Tuy nhiên, phương pháp này có các nhược điểm là nguyên liệu ban đầu phải có độ ẩm thấp, cần qua quá trình sấy khô và phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao gây tiêu tốn năng lượng. Phương pháp HTC là quá trình chuyển hóa nhiệt mới. Nó được coi là một giải pháp thân thiện môi trường để thu được các vật liệu carbon khác nhau dưới điều kiện nhiệt độ êm dịu. Hơn nữa, phương pháp HTC còn có ưu điểm so với phương pháp nhiệt phân truyền thống là có thể xử lý các nguồn sinh khối có độ ẩm cao [41].

Vì vậy, chúng tôi chọn sử dụng phương pháp carbon hoá thủy nhiệt kết hợp với các tác nhân hoạt hoá hoá học làm phương pháp điều chế vật liệu chính trong đề tài luận án này.

1.2. Một số ứng dụng phổ biến của rơm và tro trấu

1.2.1. Ứng dụng phổ biến của rơm

1.2.1.1. Sử dụng trong nông nghiệp

Xử lý đất

Theo truyền thống, phần lớn rơm được sản xuất đã được đốt trên đồng ruộng, đây là một phương pháp xử lý nhanh chóng và dễ dàng. Tuy nhiên, điều này dẫn đến việc tạo ra ô nhiễm khí quyển từ khói và khí nhà kính [42]. Vì vậy, việc kết hợp rơm vào đất là một biện pháp phổ biến để cải thiện độ phì nhiêu [43] và để chống

lại các tác động bất lợi của hoạt động nông nghiệp kéo dài [44], nhưng tác động của nó làm tăng phát thải khí methane là một mối quan tâm [45].

Chăn nuôi

Rơm thường được sử dụng làm chất độn chuồng cho gia súc và làm thức ăn chăn nuôi. Tất cả các động vật có xương sống đều thiếu enzyme để phá vỡ các liên kết β -acetal, trong khi đó động vật nhai lại dựa vào vi khuẩn cộng sinh để phân hủy cellulose trong đường tiêu hóa. Tuy nhiên, rơm khô có khả năng tiêu hóa hạn chế, giá trị dinh dưỡng kém do hàm lượng protein thấp và hàm lượng lignin, silica cao. Do đó, người ta thường chuyển nó thành thức ăn ủ chua để cải thiện khả năng cung cấp chất dinh dưỡng [46, 47].

Môi trường sản xuất nấm

Một số loại nấm có thể phân hủy các vật liệu lignocellulose và việc trồng chúng cho thấy hiệu quả kinh tế và thân thiện với môi trường do tận dụng nguồn chất thải nông nghiệp. Có năm loài nấm phổ biến gồm Agaricus, Pleurotus, Lentinula edodes, Volvullella volvacea và Ganoderma phù hợp để trồng trên chất thải nông nghiệp, trong đó, loài Pleurotus hiện tại được trồng phổ biến trên rơm [48].

1.2.1.2. Tái tạo năng lượng

Cũng như các chất thải hữu cơ khác, rơm có thể được sử dụng để sản xuất năng lượng, bao gồm ethanol, khí sinh học và dầu sinh học, cũng như đốt trực tiếp. Ethanol là nhiên liệu sinh học được sử dụng rộng rãi nhất cho giao thông vận tải, nhưng việc sản xuất nó từ nguyên liệu lignocellulose vẫn còn kém phát triển do hàm lượng silicon và lignin cao, gây ức chế quá trình lên men [49]. Tuy vậy, rơm vẫn là nguồn lignocellulose tái tạo dồi dào, do đó cần loại bỏ lignin trước khi có thể thủy phân carbohydrate để sản xuất nhiên liệu sinh học [50].

1.2.1.3. Sản xuất giấy và bột giấy

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp giấy và bột giấy, nhu cầu về nguyên liệu sản xuất giấy cũng tăng lên. Điều này dẫn đến nguồn tài nguyên gỗ dần cạn kiệt và giá cả leo thang. Hiện có 3 loại nguyên liệu làm giấy là gỗ, phi gỗ và giấy vụn tái chế. Việc tìm kiếm các vật liệu làm giấy khác là một trong những giải pháp cho vấn đề này. Rơm là vật liệu sợi phi gỗ; nó là một trong những chất thải nông nghiệp phong phú nhất và là nguồn sinh khối tái tạo.

Phương pháp chủ yếu sử dụng đối với rơm là phương pháp soda truyền thống để nghiền thành bột và các điều kiện vận hành điển hình đòi hỏi liều lượng xút là 12 – 16 % và nhiệt độ từ 140 đến 170 °C [51]. Tuy nhiên, lignin chứa trong dung dịch nghiền bột được tạo ra trong quá trình nghiền bột để sản xuất giấy là một vấn đề xử lý đối với ngành công nghiệp giấy và bột giấy [52].

1.2.1.4. Sản xuất chất hấp phụ để kiểm soát môi trường

Trong quá trình phát triển bền vững, việc sử dụng một chất thải này để kiểm soát ô nhiễm do chất thải khác gây ra có ý nghĩa quan trọng đối với việc cải thiện các vấn đề môi trường. Về mặt này, rơm được sử dụng làm chất hấp phụ môi trường ở dạng tự nhiên và sau nhiều hình thức xử lý khác nhau để cải thiện khả năng hấp phụ của chúng.

Rơm chưa qua xử lý

Rơm chưa qua xử lý là một chất hấp phụ rẻ tiền để loại bỏ kim loại nặng khỏi nước bị ô nhiễm [53]. Khả năng hấp phụ thay đổi theo cả ion kim loại và pH của nước [54], do đó bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi sự hình thành kim loại cũng như thành phần của bề mặt rơm. Tuy nhiên, hầu hết các ion kim loại nặng cho thấy sự hấp phụ tối đa gần pH 5 [55]. Rơm có thể được sử dụng làm chất hấp phụ cho các chất ô nhiễm nước khác như các hợp chất phenolic và các loại anion nói chung [56].

Rơm biến tính hóa học và sinh học

Mặc dù rơm tự nhiên được sử dụng rộng rãi làm chất hấp phụ, nhưng các phương pháp xử lý cũng đã được đề xuất để cải thiện phạm vi ứng dụng của chúng để loại bỏ khỏi nước các cation, anion và các phân tử trung hoà điện tích. Đối với ứng dụng hấp phụ thuốc nhuộm cation, rơm được biến đổi bằng citric acid, làm tăng điện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp và được sử dụng để hấp phụ dung dịch của xanh methylene [57]. Sự hấp phụ xanh methylene cũng được sử dụng để chứng minh khả năng hấp phụ thuốc nhuộm cation của lignocellulose từ rơm thủy phân bằng enzyme được xử lý trước bằng FeCl₃ [58]. Rơm cũng có thể được biến đổi để có khả năng trao đổi anion, thể hiện qua khả năng hấp phụ sulfate mạnh sau khi đưa vào các nhóm epoxy và amino thông qua phản ứng với epichlorohydrin và trimethylamine [59].

Rơm được xử lý bằng vi sinh vật cũng có tiềm năng phát triển thành chất hấp thụ sinh học. Sản phẩm từ quá trình lên men với nấm *Aspergillus Niger* giúp loại bỏ nhanh Cu(II) khỏi dung dịch nước ở pH 4,0 – 6,0 [60], sự kết hợp giữa bột rơm và nấm trắng *P.chrysosporium* loại bỏ xanh methylene khỏi nước thải [61]. Trong đó, khả năng hấp phụ được cải thiện so với rơm thô là do sự ra đời của các nhóm chức năng có khả năng thải sắt trên bề mặt rơm.

Than sinh học và than hoạt tính

Các phương pháp xử lý khác nhau được sử dụng để tăng độ xốp và khả năng hấp phụ của than sinh học. Thời gian và chi phí sản xuất than sinh học có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng lò vi sóng, sản phẩm có khả năng hấp phụ lớn hơn so với than sinh học được sản xuất bằng phương pháp nhiệt phân thông thường [62].

Ngoài ra, than hoạt tính được điều chế từ rơm bằng phương pháp carbon hóa và kích hoạt KOH có khả năng hấp phụ cao đối với dung dịch nước bisphenol A [63] và thuốc trừ sâu carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate) [9], trong khi than hoạt tính biến tính bằng quá trình oxi hóa KMnO_4 có thể loại bỏ fluoride khỏi nước tự nhiên [64]. Hơn nữa, than hoạt tính từ rơm có thể cạnh tranh với các chất hấp phụ khác hiện đang được sử dụng để loại bỏ As(III) khỏi nước ngầm [65]. Tuy nhiên, vẫn có những nỗ lực tiếp tục nhằm phát triển các phương pháp để cải thiện hiệu suất đối với các vấn đề ô nhiễm cụ thể.

Như vậy, có thể thấy rằng sinh khối rơm có rất nhiều ứng dụng đã và được nghiên cứu. Tuy nhiên, đây vẫn là nguồn nguyên liệu tiềm năng thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Do đó, chúng tôi chọn rơm làm nguyên liệu chính để điều chế vật liệu carbon và định hướng ứng dụng trong hấp phụ xử lý môi trường nước ô nhiễm và công nghệ tích trữ năng lượng.

1.2.2. Ứng dụng phổ biến của tro trấu

1.2.2.1. Sản xuất chất hấp phụ để kiểm soát môi trường

Tro trấu là sản phẩm rắn của quá trình đốt cháy vỏ trấu với thành phần chủ yếu là silica có khả năng ứng dụng trong kiểm soát ô nhiễm và bảo vệ môi trường [66]. Tro trấu hấp phụ tốt các kim loại nặng, chẳng hạn như chì và thủy ngân [67], với sự hấp phụ được ưu tiên bởi kích thước hạt nhỏ, pH dung dịch cao. Ngoài ra, tro

trấu biến tính bề mặt bằng hydroxide aluminium có khả năng hấp phụ tốt fluoride [68] và các loại thuốc nhuộm khác nhau như methylene xanh, congo đỏ,... [69, 70].

Tro trấu cũng là một chất hấp phụ tốt để loại bỏ tạp chất khỏi dầu diesel sinh học nhờ hàm lượng silica cao và sự hiện diện của cấu trúc mesopore và macropore [23]. Gần đây, Zou và Yang [1] đã xem xét nhiều phương pháp khác nhau để sản xuất silica và silica aerogel từ tro trấu, cùng với các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất vật lý và hóa học của chúng.

Tại Việt Nam, đã có nhiều công trình tận dụng nguồn silica từ vỏ trấu sau khi tro hoá, một nguồn phế phẩm phong phú trong lĩnh vực nông nghiệp với truyền thống trồng lúa từ lâu đời. Gần đây, vào năm 2020, một nhóm tác giả thuộc Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM [38], đã thành công trong việc xác định điều kiện tối ưu và xây dựng quy trình điều chế silica từ vỏ trấu. Sau quá trình điều chế, silica được thu được có hàm lượng nguyên tố Si cao, đạt trên 98%, tồn tại ở dạng vô định hình và có cấu trúc xốp với nhiều nhóm silanol trên bề mặt. Các tính chất này làm cho silica có khả năng ứng dụng rộng rãi trong việc chế tạo vật liệu hấp phụ kim loại nặng. Kết quả nghiên cứu này mang ý nghĩa lớn trong việc tái chế và tận dụng vỏ trấu thành một nguồn tài nguyên quan trọng, đồng thời mở ra cơ hội phát triển các vật liệu hấp phụ hiệu quả và bền vững trong lĩnh vực môi trường và công nghệ.

Năm 2021, một nhóm tác giả khác thuộc Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM [71] đã công bố công trình sử dụng vỏ trấu để chiết xuất silica, nhằm tổng hợp zeolite 4A có khả năng hấp phụ ammonia trong khí thải. Mẫu tro trấu thu được có độ tinh khiết cao, với tỉ lệ SiO_2 trên 97 %, kết tinh dưới dạng những khối lập phương và diện tích bề mặt riêng là $2,549 \text{ m}^2/\text{g}$. Đồng thời, khả năng xử lý ammonia của sản phẩm zeolite 4A cho hiệu suất khoảng 70 % và dung lượng hấp phụ bão hòa là $7,26 \text{ mg/g}$.

Vào năm 2022, một nhóm tác giả thuộc Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh [72] đã tiến hành nghiên cứu về việc ứng dụng zeolite từ tro trấu trong quá trình hấp phụ xanh methylene trong nước thải. Mục tiêu của nghiên cứu là tận dụng nguồn phụ phẩm rẻ tiền và phổ biến tại Việt Nam mà không cần tiến hành bất kỳ tiền xử lý nào trước đó. Vật liệu zeolite được tổng hợp từ tro

trấu đã cho thấy khả năng hấp phụ xanh methylene với dung lượng hấp phụ cực cao, và đáng chú ý là có thể tái sử dụng tới 4 lần với hiệu suất hấp phụ ổn định là 76%. Kết quả của nghiên cứu này đã khẳng định tiềm năng ứng dụng rộng rãi của zeolite từ tro trấu trong việc xử lý các chất màu hữu cơ trong nước thải. Đây là một tiền đề quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo về việc xử lý các vấn đề môi trường như xử lý kim loại nặng hay các loại chất khí khác trong ngành công nghiệp và sản xuất. Việc sử dụng nguồn phụ phẩm này có thể giúp giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường và tối ưu hóa việc tận dụng tài nguyên tự nhiên hiệu quả.

Nhóm nghiên cứu đã công bố hai bài báo liên quan đến việc điều chế và ứng dụng hạt nano SiO₂ từ tro trấu trong quá trình hấp phụ xanh metylen [34, 73]. Các bài báo này tập trung vào việc nghiên cứu và đánh giá khả năng hấp phụ xanh metylen của hạt nano SiO₂ từ tro trấu, và sử dụng các phương pháp hòa tan - kết tủa để điều chế vật liệu này. Qua đó, nhóm nghiên cứu đã đạt được các kết quả tích cực về khả năng hấp phụ và tái sử dụng của vật liệu nano SiO₂ từ tro trấu trong việc xử lý chất màu hữu cơ trong nước thải. Các công trình này góp phần quan trọng trong việc tận dụng nguồn phụ phẩm từ tro trấu và ứng dụng nó vào các giải pháp xử lý môi trường và tái chế tài nguyên.

1.2.2.2. Vật liệu xây dựng

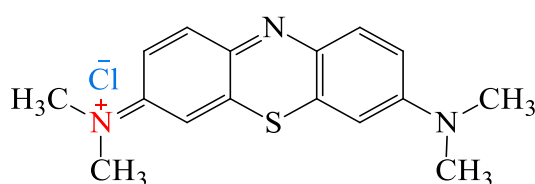
Các ứng dụng khác nhau của tro trấu cho các sản phẩm dùng trong ngành xây dựng bao gồm chất độn, chất phụ gia, chất mài mòn, chất hấp phụ dầu, chất tạo huyền phù cho men sứ và thay thế một phần xi măng. Tuy nhiên, mỗi ứng dụng yêu cầu các thuộc tính và sự phù hợp cụ thể của tro trấu trong điều kiện sản xuất [74].

Việt Nam đứng hàng thứ hai thế giới về lĩnh vực xuất khẩu gạo nên nguồn phụ phẩm gồm rơm và vỏ trấu vô cùng phong phú. Ngoài ra, trong các nhà máy lọc sinh học và ngành công nghiệp giấy, sinh khối thường được xử lý kiềm trước để loại bỏ lignin. Công đoạn này thải ra một lượng lớn dung dịch đen chứa thành phần chính là lignin, có thể được nghiên cứu sử dụng làm vật liệu carbon [75]. Vì thế, việc nghiên cứu chuyển hóa các phụ phẩm nông nghiệp này thành vật liệu carbon và silicon thay thế cho các nguồn nguyên liệu đang sử dụng hiện nay có ý nghĩa thực tiễn cao.

1.3. Giới thiệu về thuốc nhuộm xanh methylene và arsenic

1.3.1. Giới thiệu về thuốc nhuộm xanh methylene

Thuốc nhuộm xanh methylene (MB) được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hóa học, y học và công nghiệp, đặc biệt là dùng làm phẩm nhuộm trong ngành công nghiệp dệt may. Tuy nhiên, gần đây nó được phát hiện là chất độc hại đối với con người và môi trường. MB có thể gây bỏng hoặc thương tật vĩnh viễn cho mắt, làm tăng nhịp thở hoặc tạo ra cảm giác nóng rát khi nuốt qua miệng và nhiều triệu chứng nguy hiểm khác...[76]. Do đó, sự có mặt của MB trong nước thải là điều không mong muốn và việc loại bỏ nó là yêu cầu bắt buộc.



Hình 1.4. Cấu tạo phân tử MB

Hơn nữa, MB đã được biết như là loại thuốc nhuộm cation với công thức hóa học là $C_{16}H_{18}ClN_3S$ và công thức cấu tạo như Hình 1.4. Trong các công trình nghiên cứu ứng dụng phương pháp hấp phụ để xử lý nước thải, người ta thường sử dụng MB như một loại thuốc thử để khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu trong môi trường nước, đặc biệt là các dòng vật liệu có bề mặt chứa các nhóm chức tích điện âm. Trong nghiên cứu này, chất màu MB cũng được sử dụng với mục đích đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu carbon thu được.

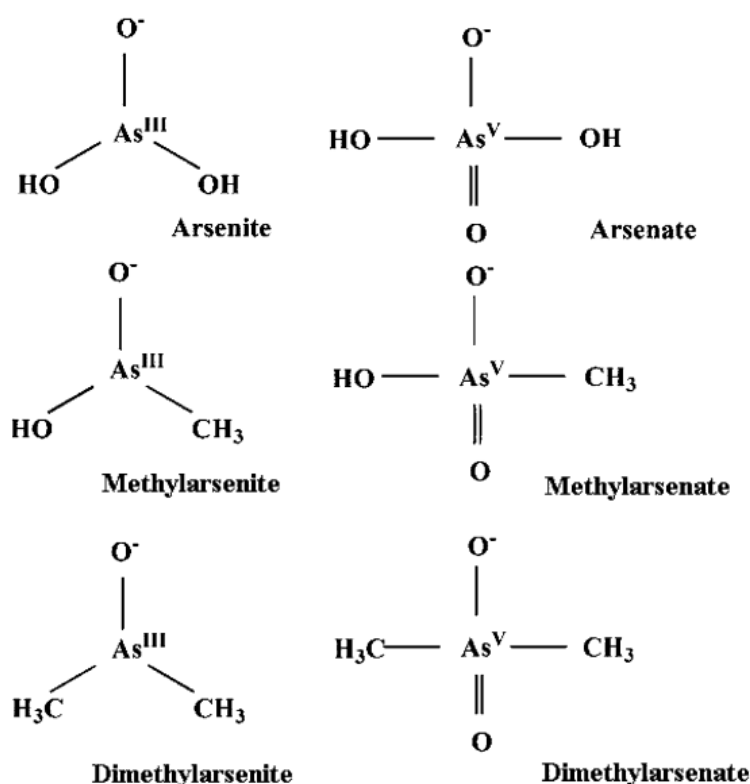
1.3.2. Giới thiệu chung về arsenic

1.3.2.1. Dạng tồn tại của arsenic trong tự nhiên

Arsenic hay thạch tín là nguyên tố thứ 33 trong bảng phân loại tuần hoàn. Nó được Albertus Magnus cô lập đầu tiên vào năm 1250. Trong tự nhiên arsenic có mặt trong đá, đất, nước, không khí, thực vật và động vật. Arsenic đứng thứ 20 về mức độ phổ biến trong tự nhiên; chiếm khoảng 0,00005 % trong vỏ trái đất; thứ 14 trong nước biển và thứ 12 trong cơ thể người về hàm lượng nguyên tố [77].

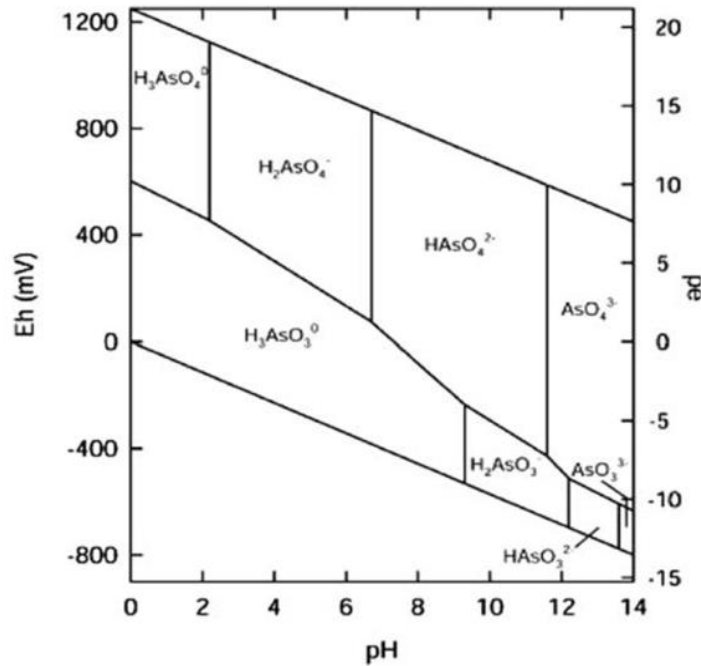
Arsenic là một á kim, tồn tại ở các dạng hóa trị có số oxi hóa -3, 0, + 3 (arsenite, As[III]) và +5 (arsenate, As[V]). Vì số oxi hóa -3, và 0 rất hiếm gặp, nên khi giới thiệu về tính chất của arsenic thường tập trung vào As(III) và As(V). Asen

tạo thành cả hợp chất hữu cơ và vô cơ. Các hợp chất vô cơ của arsenic bao gồm hydride (arsine), các halide, các oxide, các acid và các sunfide. Các dạng arsenic hữu cơ thường gặp trong nước là methyl và dimethyl arsenic (Hình 1.5). Các dạng methylated arsenic, chẳng hạn như monomethylarsonous acid (MMA (III)), monomethylarsonic acid (MMA(V)), dimethylarsonous acid (DMA (III)), dimethylarsonic acid (DMA (V)) có thể được hình thành qua sự methyl hóa sinh học bởi các vi sinh vật dưới điều kiện thuận lợi [77].



Hình 1.5. Các dạng của arsenic trong nước

Một cách tổng quát, arsenic thường tồn tại ở dạng As(V) trong nước mặt và As(III) trong nước ngầm. Nhưng chính thế oxy hóa khử (Eh) và pH là các yếu tố quan trọng quyết định các dạng tồn tại của arsenic. Dưới điều kiện oxi hóa, As(V) tồn tại chủ yếu dưới dạng H_2AsO_4^- ở pH thấp (thấp hơn 6,9), trong khi đó HAsO_4^{2-} chiếm ưu thế ở pH cao hơn (H_3AsO_4 và AsO_4^{3-} chiếm ưu thế ở pH cực thấp hoặc cực cao). Dưới điều kiện khử và pH thấp hơn 9,2; As(III) nằm chủ yếu tồn tại dưới dạng phân tử trung hòa H_3AsO_3 (Hình 1.6) [77].



Hình 1.6. Biểu đồ Eh - pH của các dạng tồn tại của arsenic trong nước

1.3.2.2. Độc tính của arsenic

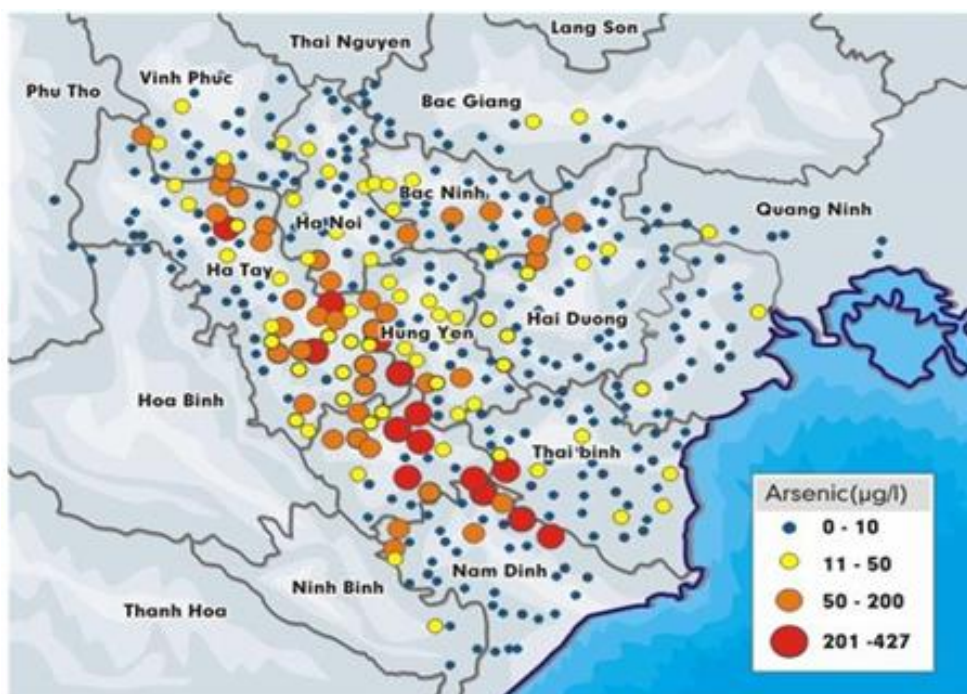
Độc tính và tính di động của arsenic được xác định bởi trạng thái oxy hóa của nó, do đó hành vi của arsenic sẽ thay đổi tùy thuộc vào các đặc tính sinh học của nước. Nói chung, các dạng arsenic vô cơ có độc tính cao hơn và di động hơn so với các dạng arsenic hữu cơ và arsenite được coi là độc hơn arsenate. As(III) tan trong nước nhiều hơn so với As(V) 4 đến 10 lần cũng đã được ghi nhận. Hơn nữa, các nghiên cứu cho thấy As(III) độc gấp 10 lần so với As(V) và 70 lần độc hơn MMA(V) và DMA(V). Tuy nhiên, các dạng methyl arsenic (III), tức là MMA(III) và DMA(III) độc hơn so với arsenic vô cơ bởi vì chúng có nhiều khả năng gây ra sự phá hủy DNA [77].

Sự ô nhiễm arsenic thường được phát hiện trong các mạch nước ngầm. Nguyên nhân cơ bản là do sự hòa tan các hợp chất có sẵn trong thạch quyển. Arsenic xâm nhập vào cơ thể chủ yếu qua đường ăn uống, phơi nhiễm qua da hoặc từ mẹ sang con trong quá trình mang thai và cho con bú. Nếu nhiễm độc arsenic ở hàm lượng cao có thể gây ra nhiễm độc cấp tính, ung thư bàng quang, ung thư da, ung thư gan và biến đổi gen. Với lượng nhỏ chất độc arsenic sẽ có tác dụng mãn tính tức là sẽ không gây tử vong tức thì nhưng sẽ tích tụ dần dần trong cơ thể đến một ngưỡng nhất định đủ lớn sẽ gây các bệnh nguy hiểm cho con người. Các triệu

chứng của nhiễm độc arsenic mãn tính thường liên quan đến các tổn thương về da như thay đổi sắc tố da, gây dày sừng và đặc biệt là ung thư da. Thời gian tích lũy độc tố arsenic thường từ 3 năm trở lên tùy theo mức độ phơi nhiễm. Các triệu chứng bệnh có thể sớm hơn nếu uống phải nguồn nước bị ô nhiễm arsenic với nồng độ vượt quá 0,05 mg/L [78].

1.3.2.3. Tình hình ô nhiễm arsenic Việt Nam

Ở Việt Nam, tình trạng ô nhiễm arsenic trong nước ngầm đáng báo động. Theo Tổ chức Y tế Thế giới và cộng đồng châu Âu, Mỹ cũng như Việt Nam hiện nay về chất lượng nước ăn uống (QCVN 01/2009/BYT), giới hạn cho phép của nồng độ arsenic trong nước là 10 $\mu\text{g/L}$. Trong khi đó, nhiều khảo sát cho thấy nồng độ arsenic trong nguồn nước ngầm ở Việt Nam ở một số địa phương của đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long cao hơn mức quy định trên nhiều lần. Có nhiều nguyên nhân dẫn đến ô nhiễm như do đặc điểm cấu tạo địa chất, nhưng chủ yếu là từ chất thải các nhà máy không đạt tiêu chuẩn, từ chất bảo vệ thực vật trong nông nghiệp và việc khoan giếng nước sinh hoạt không đảm bảo yêu cầu kỹ thuật [78].

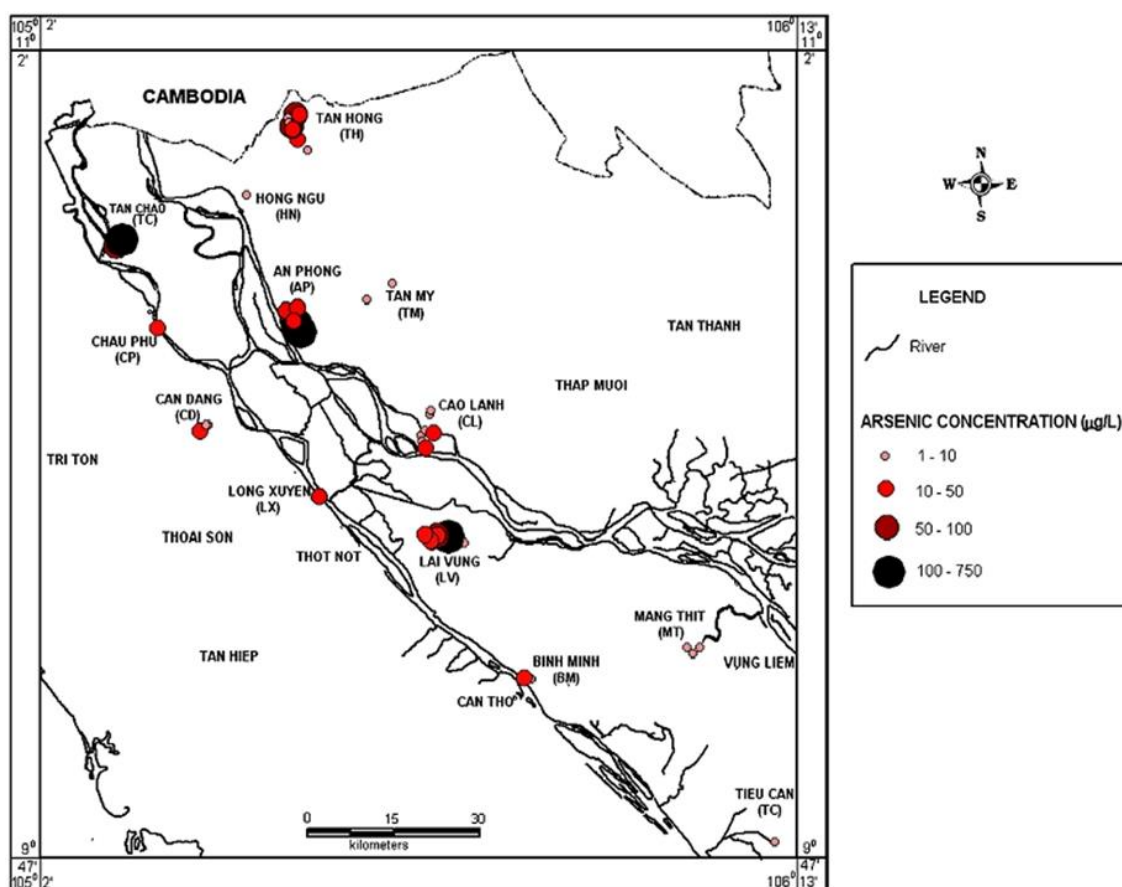


Hình 1.7. Bản đồ ô nhiễm arsenic tại miền bắc

Theo kết quả điều tra, phân tích mẫu nước trong tổng số 5.323 xã/ phường thuộc 57 tỉnh/ thành phố do Cục Quản lý tài nguyên nước phối hợp với Sở Tài

nguyên và Môi trường các tỉnh, địa phương có nguy cơ nhiễm thấp là khu vực Đông Nam bộ, Tây Nguyên, Đông Bắc bộ và Tây Bắc bộ. Tại vùng đồng bằng sông Hồng, trong tổng số 86418 mẫu phân tích trên địa bàn 1728 xã, có 19838 mẫu của 758 xã có hàm lượng arsenic $> 0,05$ mg/L. Các tỉnh có nguy cơ ô nhiễm cao như: Hà Nội, Hưng Yên, Hải Dương, Nam Định, Bắc Ninh và Thái Bình (Hình 1.7) [79].

Khu vực đồng bằng sông Cửu Long, trong 28260 mẫu phân tích trên địa bàn 983 xã có 1236 mẫu của 223 xã có hàm lượng arsenic $> 0,05$ mg/L. Các tỉnh có nguy cơ ô nhiễm An Giang, Cần Thơ, Sóc Trăng, Bến Tre, Vĩnh Long, Tiền Giang. Tại vùng Bắc Trung bộ, trong tổng số 22983 mẫu phân tích trên địa bàn 1100 xã, có 2,82% số mẫu nước phân tích có hàm lượng arsenic lớn hơn 0,5 mg/L và 152 xã có nguy cơ bị ô nhiễm arsenic. Các tỉnh Thanh Hóa, Hà Tĩnh, Nghệ An nguy cơ ô nhiễm cao nhất. Khu vực Đông Nam bộ, trong tổng số 13678 mẫu lấy phân tích trên địa bàn 510 xã, có 2,85 % số mẫu nước phân tích có hàm lượng arsenic lớn hơn 0,05 mg/L và 50 xã có nguy cơ bị ô nhiễm arsenic trong nguồn nước. Các tỉnh có nguy cơ ô nhiễm gồm: Ninh Thuận, Bình Thuận và Đồng Nai... (Hình 1.8) [78].



Hình 1.8. Bảng đồ ô nhiễm arsenic tại lưu vực sông Cửu Long [79]

Người dân bị bệnh do dùng nước nhiễm arsenic có nguy cơ mắc bệnh ngày càng lớn. Tuy nhiên, cho đến nay việc chẩn đoán lâm sàng để phát hiện bệnh ở Việt Nam vẫn còn nhiều khó khăn. Vì thế, giải pháp hữu hiệu hiện nay là loại bỏ arsenic trong nguồn nước bằng cách sử dụng các bể lọc cát để hạ thấp nồng độ xuống dưới ngưỡng cho phép. Tuy nhiên, theo TS. Nguyễn Thanh Hiền cho rằng, bể lọc cát chỉ phát huy tác dụng khi nồng độ arsenic và độ nhiễm sắt cao trên 0,05 mg/L và không hiệu quả với các nguồn nước có nồng độ sắt rất thấp như các tỉnh đồng bằng sông Cửu Long [78].

Với thực trạng ô nhiễm arsenic của Việt Nam, đặc biệt là ở vùng đồng bằng sông Cửu Long, chúng tôi quyết định nghiên cứu dòng vật liệu than sinh học biến tính để hấp phụ loại bỏ các ion arsenic trong nước bằng cách sử dụng nguồn nguyên liệu phong phú sẵn có tại địa phương là rom.

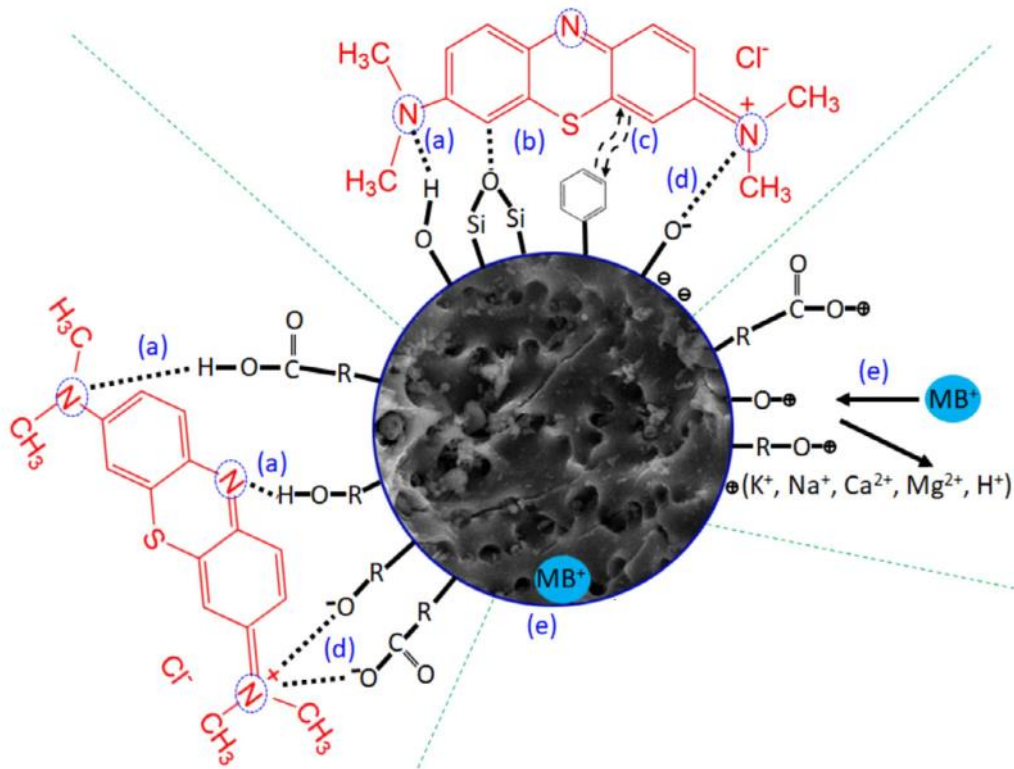
1.4. Cơ sở lý thuyết của quá trình hấp phụ thuốc nhuộm MB và anion kim loại As trên than sinh học

Hấp phụ là sự tích lũy các chất trên bề mặt phân cách pha (khí - rắn, lỏng - rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng). Chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ gọi là chất hấp phụ, còn chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ. Hiện tượng hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ [80].

Tùy theo bản chất lực tương tác, người ta có thể chia hấp phụ thành 2 loại: hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học [80]. Hấp phụ vật lý xảy ra do lực hút giữa các phân tử - lực hút Van der Waals. Hấp phụ vật lý là quá trình hai chiều (thuận nghịch). Chiều ngược của sự hấp phụ là sự khử hấp phụ. Hấp phụ vật lý kèm theo hiệu ứng nhiệt nhỏ (từ 4 - 20 kJ/mol). Các chất đã bị hấp phụ sẽ dễ bị khử hấp phụ. Trong hấp phụ hoá học, các phân tử của chất bị hấp phụ liên kết với chất hấp phụ bởi các lực hoá học bền vững, tạo thành những hợp chất hoá học mới. Trên bề mặt, hấp phụ hoá học là bất thuận nghịch và kèm theo một hiệu ứng nhiệt lớn (khoảng 40 đến 400 kJ/mol) [81].

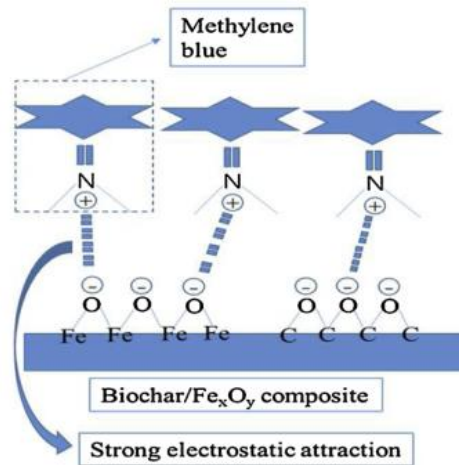
Để đánh giá hiệu quả loại bỏ các chất gây ô nhiễm bằng phương pháp than sinh học, việc hiểu rõ các cơ chế cơ bản trong quá trình hấp phụ là cần thiết. Hiện tượng hấp phụ của than sinh học đối với các chất gây ô nhiễm khác nhau (bao gồm

kim loại nặng, chất ô nhiễm hữu cơ và các chất ô nhiễm khác) có sự khác biệt và đa dạng, và quá trình này được ảnh hưởng bởi đặc tính cụ thể của từng loại chất gây ô nhiễm. Bên cạnh đó, cơ chế hấp phụ cũng phụ thuộc vào những thuộc tính riêng biệt của than sinh học, bao gồm các nhóm chức bề mặt, diện tích bề mặt riêng, cấu trúc xốp và thành phần khoáng chất. Tuy nhiên, bề mặt của than sinh học không đồng nhất do sự tồn tại đồng thời của các phân carbon hóa và không carbon hóa, điều này dẫn đến việc xuất hiện đồng thời nhiều cơ chế hấp phụ khác nhau [82].



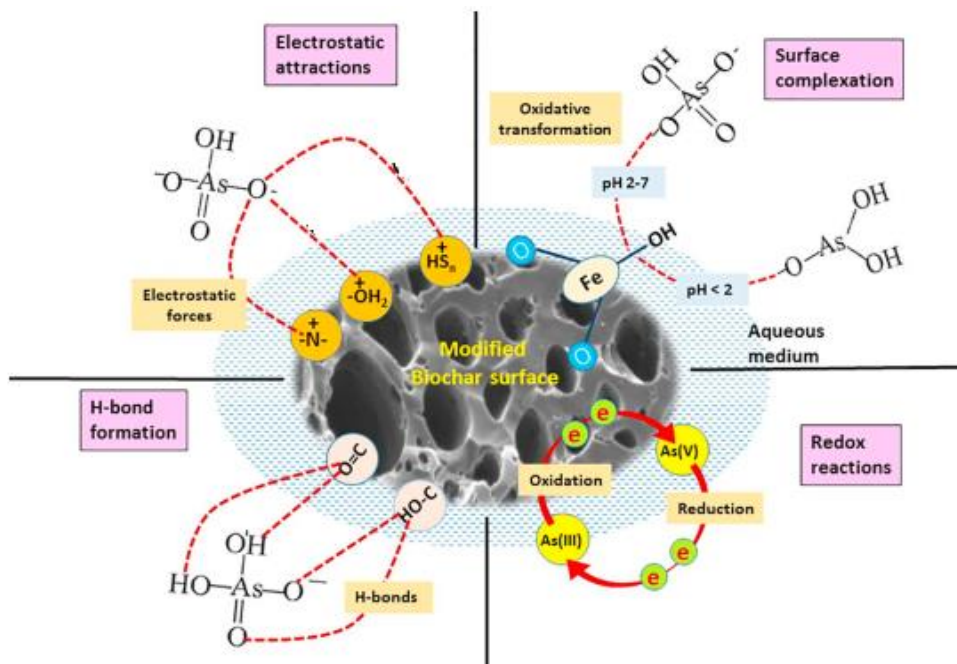
Hình 1.9. Cơ chế của sự hấp phụ MB trên than sinh học từ cây sậy

Các cơ chế có thể xảy ra đối với sự hấp phụ MB trên than sinh học được đề xuất bao gồm: a) Liên kết hydro; b) Tương tác n- π ; c) Tương tác π - π ; d) Lực hút tĩnh điện và e) Hấp phụ vật lý (Hình 1.9) [83]. Khi than sinh học kết hợp với iron oxide thì khả năng hấp phụ của sản phẩm composite sẽ được tăng cường bởi lực hút tĩnh điện của N^+ tích điện dương trên MB và điện tích âm trên bề mặt vật liệu composit. Sự thúc đẩy tương tác tĩnh điện này có thể được mô tả như trong Hình 1.10 [84]. Trong đề tài này, vai trò của việc nghiên cứu hấp phụ MB nhằm mục đích đánh giá khả năng hấp phụ và đưa ra cơ chế của quá trình hấp phụ trên các loại vật liệu điều chế được.



Hình 1.10. Cơ chế thúc đẩy sự hấp phụ MB trên composite than sinh học/ Fe_xO_y

Hiệu suất loại bỏ ion arsenic của than sinh học biến tính bởi sắt được cải thiện so với than sinh học chưa biến tính. Các cơ chế có thể xảy ra đối với sự hấp phụ As trên than sinh học được đề xuất bao gồm: a) Lực hút tĩnh điện; b) Tạo phức bề mặt; c) Phản ứng oxi hoá – khử và d) Liên kết hydro (Hình 1.11). Trong đó, hai cơ chế quan trọng là tương tác tĩnh điện và tạo phức bề mặt. Khi pH_{PZC} của vật liệu cao hơn pH dung dịch, lúc này bề mặt của than sinh học tích điện dương sẽ tạo điều kiện cho lực tĩnh điện mạnh giữa anion As và bề mặt vật liệu. Mặt khác, $HAsO_4^{2-}$ có khả năng tạo phức với các nhóm -OH trên than biến tính sắt và do đó cải thiện quá trình loại bỏ As(V) khỏi nước [85].

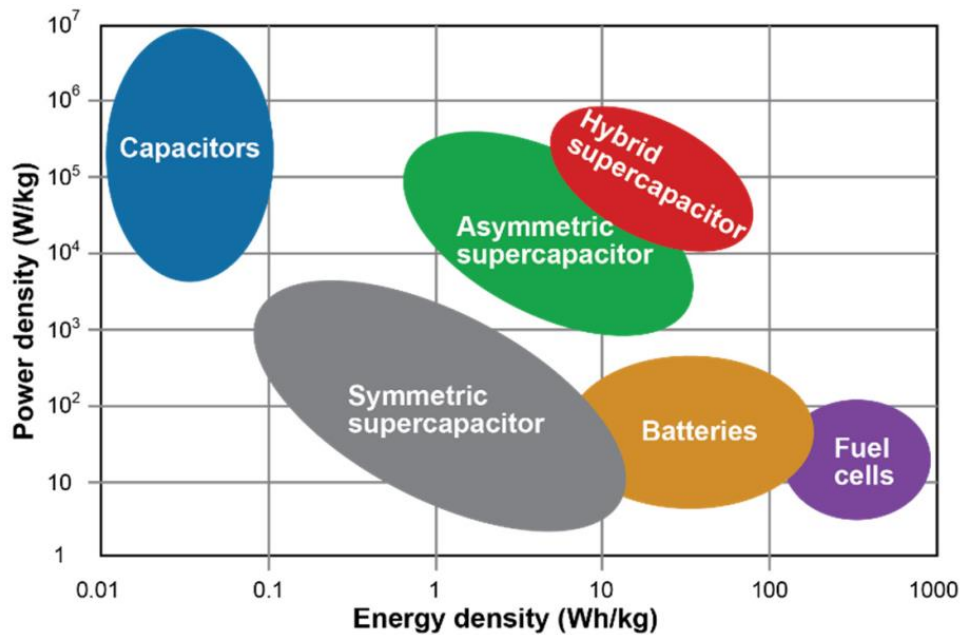


Hình 1.11. Cơ chế của sự hấp phụ As trên composite than sinh học/ Fe_xO_y

1.5. Tổng quan về nguồn điện hoá học

1.5.1. Giới thiệu các nguồn điện hoá học

Ngày nay, năng lượng được lưu trữ thông qua các nguồn điện hoá học như: pin sơ cấp, pin sạc, ắc-quy, tụ điện, pin nhiên liệu... Trong đó pin sạc Li-ion và siêu tụ điện hoá là hai đối tượng được quan tâm phát triển chính. Cơ sở quan trọng quyết định khả năng sử dụng của một nguồn điện hoá học là mật độ công suất và mật độ năng lượng. Các nguồn điện hoá học đều có chung 3 thành phần cơ bản: vật liệu điện cực, màng ngăn và chất điện giải. Các thành phần này sẽ thay đổi đối với từng loại nguồn điện hoá học khác nhau, là nhân tố ảnh hưởng đến việc trữ lượng năng lượng và công suất làm việc. Các nguồn điện hoá học còn thể hiện sự khác biệt thông qua nguyên lý hoạt động của chúng, là các quá trình đan cài ion như trong pin sạc Li-ion hoặc là quá trình tích điện lớp kép như trong siêu tụ điện hoá [86].



Hình 1.12. Giản đồ Ragone của các nguồn năng lượng điện hoá [87]

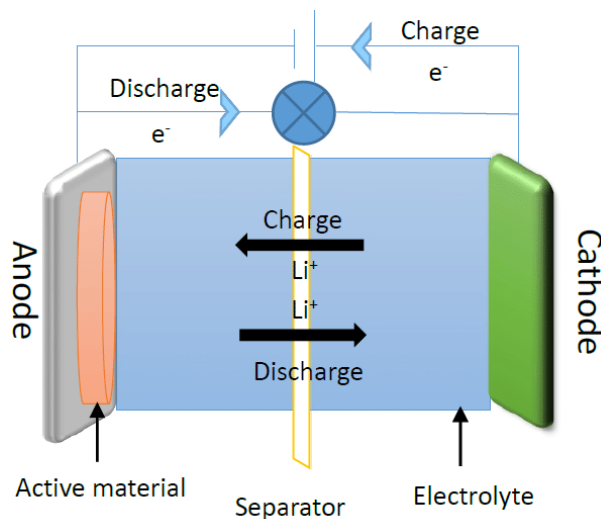
Từ giản đồ Ragone (Hình 1.12) có thể thấy rằng pin nhiên liệu thể hiện mật độ năng lượng tuyệt vời nhưng mật độ công suất của nó quá kém, nên pin Li-ion có mật độ cao hơn được sử dụng làm nguồn dự trữ năng lượng rộng rãi. Ngược lại, tụ điện vật lý có mật độ công suất cao nhất nhưng mật độ năng lượng không đủ đáp ứng, nên siêu tụ điện hoá được ứng dụng chủ yếu để khởi động các thiết bị. Ngày nay, sự phát triển mạnh mẽ của các thiết bị công nghệ đòi hỏi phải có một nguồn

điện đáp ứng được cả hai yếu tố công suất và năng lượng: nghĩa là vừa tích trữ được nhiều năng lượng, vừa có thể giúp khởi động ngay lập tức [86].

1.5.2. Pin sạc Li-ion

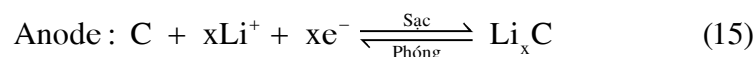
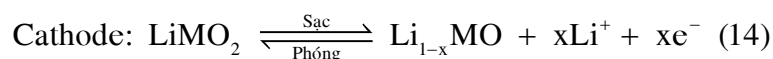
Hiện nay, pin sạc Li-ion là nguồn điện hóa học được sử dụng rộng rãi nhất sau khi được thương mại hóa thành công bởi tập đoàn Sony vào năm 1991 [88]. Lithium là kim loại nhẹ nhất trong các kim loại ($0,59 \text{ g cm}^{-3}$) và đồng thời cũng có thế oxy hóa khử âm nhất ($-3,04 \text{ V}$) nên pin Li-ion trở thành một lựa chọn để thay thế các pin sử dụng kim loại khác (Zn, Pb,...). Hiện nay, pin Li-ion được sử dụng rộng rãi cho các thiết bị di động như laptop, điện thoại di động và các thiết bị điện tử cầm tay khác. Một xu hướng khác đó chính là sự thay đổi từ phương tiện chạy bằng động cơ đốt trong sang xe chạy bằng điện bằng pin Li-ion. Để đáp ứng các yêu cầu đối với xe điện, mật độ năng lượng của pin Li-ion cần được tăng lên [89, 90].

Sơ đồ quá trình phóng - sạc của pin Li-ion được trình bày trong Hình 1.13. Khi phóng điện, trong pin xảy ra quá trình oxy hóa của điện cực tại cực âm (anode). Các electron di chuyển từ phía điện cực âm thông qua mạch ngoài tham gia vào quá trình khử trong điện cực dương (cathode). Chất điện giải đóng vai trò như một chất dẫn ion giữa hai điện cực. Khi sạc pin, các phản ứng trên điện cực diễn ra theo chiều ngược lại [91].



Hình 1.13. Sơ đồ quá trình sạc của pin Li-ion [92]

Các phản ứng xảy ra trên bề mặt 2 điện cực được tóm tắt như sau:

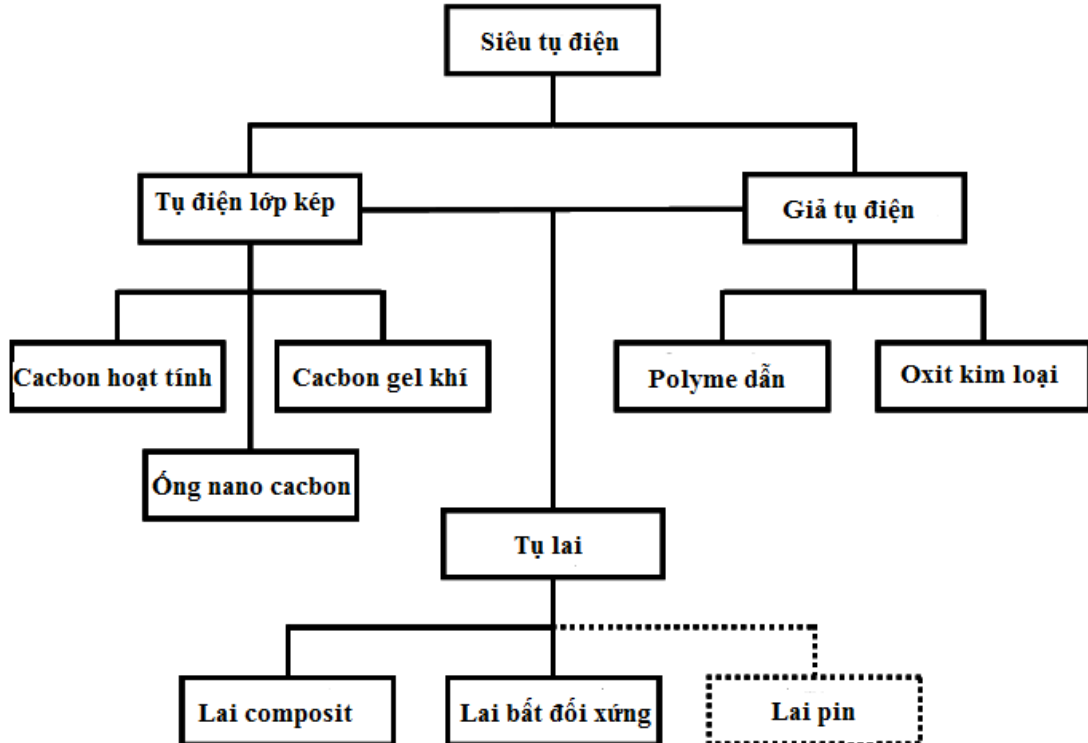


1.5.3. Siêu tụ điện

Để đáp ứng với sự thay đổi toàn cầu, năng lượng đã trở thành mối quan tâm chính của nhân loại, đặc biệt là các nhà khoa học. Trong đó, siêu tụ điện là một trong những thiết bị được quan tâm phát triển và cải tiến bởi nhiều tính năng vượt trội [93].

Siêu tụ điện sử dụng điện cực có diện tích bề mặt lớn và lớp điện môi mỏng hơn nên điện dung đạt được cao hơn nhiều so với tụ điện vật lý thông thường. Bằng cách đó các siêu tụ điện có thể đạt được năng lượng riêng lớn hơn trong khi vẫn duy trì được công suất cao hơn so với tụ điện thông thường [94]. Ngoài ra, siêu tụ điện có một số lợi thế hơn pin điện hóa và pin nhiên liệu như công suất riêng cao, thời gian sạc ngắn hơn, chu kì và thời gian sử dụng cao hơn. Do đó, siêu tụ điện vừa có thể dùng như một nguồn cung cấp năng lượng độc lập cũng như có thể kết hợp với pin tạo nên một hệ thống chung. Chính vì điều đó mà hiện nay, siêu tụ điện chiếm một vị trí quan trọng và là cầu nối giữa tụ thông thường và pin [95, 96].

1.5.4. Phân loại và xu hướng phát triển của siêu tụ điện

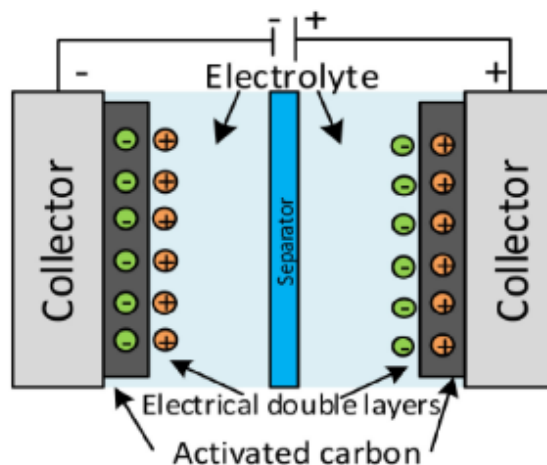


Hình 1.14. Sơ đồ phân loại siêu tụ điện

Dựa trên xu hướng phát triển hiện nay, siêu tụ điện có thể được chia làm 3 loại chính: tụ điện điện hóa lớp kép, giả tụ điện và tụ lai. Từng loại siêu tụ đều có các cơ chế hoạt động đặc trưng riêng trong việc lưu trữ năng lượng điện. Cơ chế tích điện có thể là Faraday, không Faraday hoặc kết hợp cả hai. Trong cơ chế không Faraday, các điện tích khuếch tán trên bề mặt điện cực, đây hoàn toàn là một quá trình vật lý, không có sự hình thành hay phá vỡ liên kết hóa học nào xảy ra. Trong cơ chế Faraday, xảy ra các quá trình oxi hóa - khử, liên quan đến việc trao đổi điện tích giữa điện cực và chất điện giải. Tùy vào thiết kế và cơ chế tích điện mà tụ điện được chia thành các loại khác nhau như Hình 1.14 [93].

1.5.4.1. Tụ điện lớp kép điện hóa

Tụ điện điện hóa lớp kép (Electrochemical double-layer capacitor - EDLC), có cấu trúc bao gồm hai điện cực carbon, chất điện giải và màng ngăn. Giống như tụ điện thông thường, EDLC trữ điện tích bằng tĩnh điện hay không Faraday. EDLC sử dụng lớp kép trên bề mặt điện cực để tích trữ năng lượng. Khi áp thế vào, các ion trong chất điện giải khuếch tán qua màng ngăn đi đến các điện cực trái dấu. Do đó, một lớp điện tích kép được tạo ra ở mỗi điện cực (Hình 1.15). Để tăng năng lượng riêng của EDLC, người ta sử dụng vật liệu điện cực với diện tích bề mặt riêng cao và giảm khoảng cách giữa các điện cực.



Hình 1.15. Cấu tạo của một siêu tụ điện hoá lớp kép [97]

Vì không có sự trao đổi điện tích giữa điện cực và chất điện giải, không có một chất nào hay thành phần nào thay đổi trong quá trình không Faraday. Vì lý do này, mà điện tích dự trữ được trong EDLCs thuận nghịch cao, các chu kỳ đạt được

sự ổn định rất cao. EDLC có đặc điểm là hoạt động ổn định, chu kỳ phóng sạc rất lớn, thường 10^6 chu kỳ. Trong khi đó, pin điện hóa lại bị giới hạn về tuổi thọ, khoảng 10^3 chu kỳ. Vì chu kỳ ổn định, nên EDLC là thiết bị lưu trữ rất tốt trong các thiết bị công nghệ không cần kiểm soát chặt chẽ cũng như không cần nhiều đến sự can thiệp của con người.

Điện cực của siêu tụ điện phải thỏa mãn những tính chất sau: diện tích bề mặt riêng lớn, độ ổn định cao và trơ về mặt hoá học. Vì vậy, carbon được sử dụng làm vật liệu điện cực nhờ đáp ứng được các yêu cầu trên, giá thành rẻ và nguồn cung cấp vô cùng lớn. Carbon khi được xử lý ở nhiệt độ cao sẽ tạo ra những dạng có độ xốp cao nên những dạng này có diện tích bề mặt lớn như: carbon hoạt tính, carbon gel khí, graphite, ống nano carbon (CNT), sợi nano carbon (CNF) [97].

Carbon hoạt tính có ưu điểm là giá thành rẻ và diện tích bề mặt riêng cao hơn những vật liệu carbon khác, nên thường được sử dụng làm vật liệu điện cực cho EDLC. Vật liệu carbon này có cấu trúc xốp với nhiều kích thước lỗ xốp khác nhau như: micro (< 2 nm), meso (2 - 50 nm), macro (> 50 nm) [98]. Nhiều thực nghiệm đã đưa ra cùng một kết luận, kích thước lỗ xốp có mối tương quan nhất định đến đặc tính điện hóa của vật liệu. Cụ thể, kích thước lỗ xốp lớn làm cho mật độ công suất của vật liệu cao, kích thước lỗ xốp nhỏ làm mật độ năng lượng cao. Người ta tiến hành khảo sát nhiều kích thước lỗ xốp khác nhau nhằm xác định kích cỡ tối ưu trong ứng dụng chế tạo điện cực của siêu tụ điện [99].

1.5.4.2. Giả tụ điện

Khác với EDLC, giả tụ điện hoạt động theo cơ chế Faraday, tức là năng lượng được tích trữ thông qua sự trao đổi điện tích giữa điện cực và chất điện giải. Quá trình này bao gồm sự hấp thụ điện tích từ các phản ứng oxi hóa - khử và quá trình đan cài, giúp giả tụ điện có dung lượng và năng lượng riêng cao hơn so với EDLC. Trong giả tụ điện, sự hấp thụ điện tích diễn ra khi các phản ứng oxi hóa - khử xảy ra tại điện cực, đồng thời chất điện giải tham gia vào quá trình này. Điều này giúp tăng dung lượng và năng lượng mà giả tụ điện có thể lưu trữ. Sự đan cài cũng đóng góp vào việc gia tăng hiệu suất lưu trữ năng lượng của giả tụ điện.

Để thực hiện quá trình trên, có hai loại vật liệu điện cực thường được sử dụng cho giả tụ điện. Thứ nhất là polymer dẫn, được dùng để tạo điện cực linh hoạt

và có khả năng hấp thụ điện tích tốt. Thứ hai là oxide kim loại, đáng tin cậy và hiệu quả trong việc hấp thụ và giữ lại điện tích.

Phần lớn các nghiên cứu đều tập trung vào ruthenium oxide do chưa có vật liệu oxide kim loại nào có thể sánh được về dung lượng mà oxide này đem lại. RuO₂ ở dạng ngâm nước cho dung lượng hơn hẳn vật liệu carbon và polymer dẫn. Do đó, vật liệu RuO₂ cho năng lượng và mật độ năng lượng cao hơn so với EDLC và giả tụ điện sử dụng vật liệu polymer dẫn. Tuy nhiên, giá thành của RuO₂ là khá cao [97], điều này là nguyên do dẫn đến việc các nhà khoa học tập trung nghiên cứu phát triển các vật liệu oxide kim loại khác có giá thành rẻ hơn nhưng vẫn thể hiện tiềm năng gần với giá trị mà RuO₂ mang lại. Trong lĩnh vực này, là các oxide của kim loại manganese được chú ý quan tâm bởi có thể đáp ứng các yêu cầu trên, hơn nữa chúng còn là những vật liệu thân thiện với môi trường.

1.5.4.3. Tụ điện lai hóa

Tụ điện lai hóa là có khả năng phát huy các ưu điểm và giảm những hạn chế của EDLC và giả tụ điện. Trong đó, cả hai quá trình Faraday và không Faraday được thực hiện đồng thời để dự trữ điện tích. Nhờ vậy tụ lai đạt năng lượng riêng và công suất cao hơn so với EDLC nhưng vẫn duy trì sự ổn định và giá thành rẻ. Người ta tập trung nghiên cứu vào 3 loại khác nhau của tụ lai, chúng được phân biệt dựa trên vật liệu điện cực: composite, bất đối xứng.

Trong luận án này, với định hướng tận dụng nguồn thải rơm và tro trấu, chúng tôi lựa chọn nghiên cứu sử dụng vật liệu than hoạt tính biến tính làm điện cực cho siêu tụ điện hoá lớp kép và giả tụ điện nhằm mở rộng ứng dụng của dòng vật liệu này trong công nghệ tích trữ năng lượng.

1.6. Tình hình nghiên cứu liên quan đến đề tài

1.6.1. Vật liệu than sinh học từ sinh khối được biến tính bởi các muối

Theo Yu-Loong Loow và cộng sự, hiện nay việc chuyển đổi sinh khối lignocellulose thành các sản phẩm giá trị gia tăng như đường khử đang thu hút sự chú ý trên toàn thế giới. Tuy nhiên, quá trình thủy phân hiệu quả thường bị cản trở bởi cấu trúc phức tạp của sinh khối. Nhiều công nghệ tiền xử lý đã được phát triển để khắc phục tính cứng đầu của lignocellulose để các thành phần này có thể được tái sử dụng hiệu quả hơn nhằm tăng cường thu hồi đường. Trong số tất cả các

phương pháp tiền xử lý được sử dụng, tiền xử lý bằng muối vô cơ là một phương pháp mới hơn và mang lại khả năng thu hồi đường tương đương với khả năng giảm chi phí. Việc sử dụng muối vô cơ dưới dạng dung dịch nước để tiền xử lý sinh khối lignocellulose đã thu hút nhiều sự quan tâm. Phương pháp này đã được sử dụng để xử lý nhiều loại sinh khối lignocellulose khác nhau bằng các muối như NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Fe₂(SO₄)₃, FeCl₂, FeSO₄, và FeCl₃, đã được chứng minh là làm tăng tốc độ thủy phân sinh khối [28].

Theo Joan G. Lynam và cộng sự, khi được xử lý sơ bộ bằng quá trình carbon hóa thủy nhiệt, than sinh học thu được là kỵ nước và có mật độ năng lượng cao hơn. Ca propionate, Ca acetate, Mg acetate, Ca lactate, Li chloride, Ca chloride và Ca formate đã được thử nghiệm trong quá trình carbon hóa thủy nhiệt. Các ion chloride được cho là phá vỡ liên kết hydrogen giữa các sợi polymer cellulose liền kề, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hòa tan và loại bỏ chúng khỏi sinh khối. Việc bổ sung các muối ion vào nước làm giảm áp suất hơi của hỗn hợp, và là một trong những phương pháp để giảm chi phí tiền xử lý HTC [100].

Theo F. Li và cộng sự khẳng định sản phẩm của quá trình carbon hóa thủy nhiệt sinh khối, là một giải pháp thay thế bền vững cho các chất hấp thụ môi trường chứa carbon khác. Tuy nhiên, việc sử dụng nó đã bị hạn chế do diện tích bề mặt thấp. Phương pháp tổng hợp đồng thủy nhiệt sinh khối/ muối kim loại có thể cải thiện tính chất hấp thụ của nó trong khi vẫn giữ được đặc tính sản xuất hiệu quả của nó. Vì vậy, mùn cưa tre và zinc chloride được kết hợp trong bộ phản ứng thủy nhiệt (200 °C, 7 giờ) để điều chế than sinh học biến tính. So với hydrochar không biến tính, than sinh học được sản xuất với việc bổ sung ZnCl₂ trong quá trình xử lý thủy nhiệt được carbon hóa hoàn toàn hơn (hàm lượng C tăng từ 54 % lên 64 %), có diện tích bề mặt cao hơn sau khi rửa bằng acid (30 so với 1,7 m²/g), và được làm giàu trong các nhóm chức chứa O và có độ thơm cao hơn. Do những đặc tính được cải thiện này, khả năng hấp phụ MB của than sinh học tăng gần 90 % và 257 % sau khi được rửa sạch bằng acid. Nghiên cứu này nêu bật tiềm năng của phương pháp xử lý sinh khối đồng thủy nhiệt này trong sự có mặt của muối kim loại để cung cấp một loại than sinh học đơn giản và hiệu quả với các đặc tính thích hợp cho việc xử lý môi trường và xử lý nước. Trong quá trình thủy nhiệt, muối kim loại có thể tham

gia vào quá trình phân hủy sinh khối và tạo ra sản phẩm có diện tích bề mặt và độ xốp được tăng cường. Cụ thể, các muối kim loại đóng vai trò là acid Lewis, hỗ trợ quá trình phân cắt các liên kết glycoside, dẫn đến quá trình phân hủy sinh khối diễn ra nhanh hơn. Điều này tạo ra một cấu trúc xốp với nhiều lỗ mao quản nhỏ và trung bình, tạo ra diện tích bề mặt cao. Ngoài ra, phương pháp tổng hợp HTC sẽ hiệu quả, cần ít năng lượng đầu vào hơn so với quy trình hai bước và tạo ra một chất lỏng giàu muối kim loại có thể được tái chế [101]

Tuy nhiên, chưa tìm thấy công trình nghiên cứu điều chế vật liệu hấp phụ than sinh học bằng phương pháp carbon hoá thủy nhiệt sinh khối rơm trong môi trường dung dịch chứa các muối chloride kim loại khác nhau. Trong nội dung này, than sinh học được điều chế trực tiếp từ rơm bằng phương pháp HTC một giai đoạn với sự có mặt lần lượt của các muối NaCl, CaCl₂, ZnCl₂. Mục tiêu của nội dung nghiên cứu này là (1) Khám phá một phương pháp đầy hứa hẹn để điều chế than sinh học, (2) Khảo sát ảnh hưởng của việc bổ sung lần lượt NaCl, CaCl₂, ZnCl₂ đến các tính chất đặc trưng của than sinh học và (3) Đánh giá khả năng hấp phụ của than sinh học trên một chất ô nhiễm hữu cơ đại diện là xanh methylene. Ở nội dung này, nhóm tác giả đã công bố 01 bài báo bằng tiếng Anh (*Effect of preparation conditions of biochar from rice straw by hydrothermal carbonization*, Journal of Science and Technology, 2017, 55(1B), 223-229).

1.6.2. Vật liệu than sinh học từ tính từ sinh khối ứng dụng làm chất hấp phụ

Theo Krishna Murthy T. P. và cộng sự, hỗn hợp từ tính của hydrochar vỏ cà phê-Fe₃O₄ đã được tổng hợp và sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ MB khỏi nước thải. Hydrochar trấu cà phê được điều chế bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt 220 °C trong 6 giờ và composite từ tính được sản xuất thông qua phương pháp đồng kết tủa hóa học trong dung dịch FeSO₄, FeCl₃ và NH₃. Các tính chất hóa lý của hỗn hợp từ tính được phân tích bằng PZC, XRD, SEM, FTIR và VSM. Các kết quả mô tả đặc tính cho thấy sự kết hợp thành công của các hạt iron oxide vào hydrochar vỏ cà phê. Khả năng hấp phụ đơn lớp tối đa của MB trên vật liệu được tìm thấy là 78 mg/g. Hiệu quả hấp phụ tốt và khả năng thu hồi dễ dàng của vật liệu cho thấy nó có thể là chất hấp phụ hiệu quả về chi phí để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nước thải [102].

Hasan S. đã nghiên cứu tạo ra một nanocomposite từ tính dựa trên chất thải công nghiệp bằng phương pháp HTC một bước dễ dàng 200 °C trong 1 giờ với bột giấy và dung dịch FeCl_3 . Kết phân tích cấu trúc cho thấy rằng trong quá trình HTC, các hạt nano Fe đã được kết hợp thành công trên ma trận chất thải sinh học. Độ từ hóa bão hòa và lực kháng từ tương ứng lần lượt là khoảng 2 emu/g và 15 Oe. MB và MO (methyl da cam) đã được chọn làm chất ô nhiễm để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu. Dung lượng hấp phụ cực đại của sản phẩm lần lượt là 11 mg/g và 8,9 mg/g đối với MB và MO. Nghiên cứu này cung cấp một cách tiếp cận khả thi và đơn giản để tổng hợp vật liệu từ hiệu suất cao theo cách tiết kiệm chi phí [103].

Theo Naereh Besharati và cộng sự, sự hấp phụ MB dưới dạng thuốc nhuộm cation trên các hạt nano từ tính từ cà phê từ vỏ đậu phộng là những nguồn chất hấp phụ tự nhiên rẻ tiền. Vỏ cà phê và đậu phộng được từ hoá khi tiếp xúc với chất dung dịch chứa hỗn hợp FeCl_3 và FeCl_2 . Loại vật liệu tự nhiên có từ tính mới này có thể dễ dàng tách ra bằng các thiết bị phân tách từ tính. Chúng được đặc trưng bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các thông số khác nhau ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý MB như thời gian tiếp xúc, pH dung dịch và lượng chất hấp phụ đã được nghiên cứu và tối ưu hóa. Các chất hấp phụ từ tính cho thấy loại bỏ MB với khả năng hấp phụ lần lượt là 88,49 và 74,62 mg/g đối với than sinh học từ vỏ cà phê và vỏ đậu phộng. Nghiên cứu này cho thấy một phương pháp đơn giản, hiệu quả và đáng tin cậy để loại bỏ MB khỏi dung dịch nước [104].

Theo Huan Ma và các cộng sự, chất thải nông nghiệp từ lõi bắp đã được chuyển đổi thành công thành một vật liệu hấp phụ bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp (453 K) trong điều kiện có muối sắt (III). Vật liệu carbon thu được có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng cao hơn và có nhiều nhóm chứa oxy hơn so với nguyên liệu ban đầu, có thể là do tác dụng xúc tác của Fe (III). Sự hấp phụ của vật liệu phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình động học bậc hai. Dung lượng hấp phụ trên MB của vật liệu là 163,93 mg/g chất hấp phụ. Hơn nữa, vật liệu sau khi hoạt hóa đã được chứng minh là một chất hấp phụ có khả năng loại trừ cả phẩm màu họ cation và anion, và nó có thể tái sử dụng nhiều lần [11].

H. Zeng và cộng sự đã tổng hợp than sinh học từ tính vật liệu bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt một bước từ bùn thải của nhà máy nước và được sử dụng để loại bỏ MB khỏi nước. Bằng cách thay đổi tỷ lệ bùn và bùn sét, ba loại than sinh học từ tính dựa trên bùn có đặc tính tốt đã được điều chế thành công. Khi tỷ lệ bùn sét cao hơn, các mẫu có từ tính cao hơn, nhưng khi tỷ lệ bùn cao hơn, khả năng hấp phụ của các mẫu lớn hơn. Vật liệu từ tính trong sản phẩm đạt 45,16 emu/g, có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm sau thí nghiệm. Hơn nữa còn thể hiện khả năng loại bỏ MB tốt và nhanh chóng. Dung lượng hấp phụ cực đại 178,786 mg/g, cho thấy một phương pháp đơn giản và thân thiện với môi trường để tổng hợp than sinh học từ tính từ bùn thải [105].

Theo Lata Verma và cộng sự, các chất hấp thụ sinh học từ tính đã được áp dụng cho quá trình xử lý nước và nước thải, do chúng có thể dễ dàng tách ra và có thể được tái sử dụng nhiều lần. Hai chất hấp thụ sinh học từ tính được tổng hợp từ sinh khối thái vỏ và lõi của quả chanh ở nhiệt độ 500 °C. Các chất hấp thụ sinh học này được sử dụng hiệu quả để loại bỏ As(III) và As(V) khỏi dung dịch nước và các mẫu nước ngầm. Nghiên cứu khả năng tái sinh cho thấy chất hấp thụ sinh học có thể được tái sử dụng tới bốn chu kỳ. Khả năng hấp phụ của than sinh học từ vỏ và lõi quả chanh đối với sự hấp phụ As(III) lần lượt là 714,28 µg/g và 526,31 µg/g, trong khi giá trị q_{max} đối với sự hấp phụ As(V) là 2000 µg/g đối với cả hai [106].

Theo Agnes Pholosi và cộng sự, việc tăng cường hấp phụ As(III) bằng magnetite cố định trên sinh khối quả thông. Kết quả cho thấy sản phẩm có khả năng hấp phụ As(III) tốt, đạt 18,02 mg/g ở 299 K. Hơn nữa, khả năng hấp phụ As(III) ổn định hơn sau ba chu kỳ giải hấp - tái sử dụng [107].

Theo R. Sandoval, arsenic có tính chất hóa học độc đáo cho phép nó tồn tại dưới dạng anion oxo trong nước tự nhiên bất kể nó tồn tại ở dạng arsenite (+3) hay arsenate (+5), hai dạng arsen chiếm ưu thế nhất trong nước. Cấu hình oxo-anion cho phép arsenic tương tác với các bề mặt (hydr)oxide kim loại bằng cách hình thành các cầu phức. Sự tương tác này làm cho nhiều vật liệu (hydr)oxide kim loại phương tiện thích hợp để loại bỏ arsenic khỏi nước bằng cách hấp phụ. Không giống như (hydr)oxide kim loại, than hoạt tính dạng hạt đã được chứng minh là chất hấp phụ kém để xử lý arsenic. Tuy nhiên, các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng arsenic và

các chất đồng ô nhiễm hữu cơ có thể được loại bỏ đồng thời khỏi nước bằng chất hấp thụ composite carbon gắn các hạt nano (hydr)oxide sắt [108].

Có thể thấy rằng tiềm năng sử dụng vật liệu carbon có nguồn gốc sinh khối làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường nước ô nhiễm mang lại lợi ích kinh tế cao và góp phần giảm thiểu chất thải sinh ra từ sinh khối trong quá trình sản xuất nông nghiệp. Hơn nữa, việc gắn kết iron oxide từ tính lên than hoạt tính cũng được chứng minh là tăng hiệu quả xử lý arsenic. Tuy nhiên, hiện chưa có công trình nào nghiên cứu điều chế vật liệu than sinh học từ tính bằng phương pháp carbon hoá thủy nhiệt từ dịch chiết lignin của rơm. Trong nội dung nghiên cứu này, than sinh học từ tính được điều chế bằng phương pháp HTC qua hai giai đoạn. Đầu tiên, lignin từ rơm được chiết bằng dung dịch KOH, sau đó là điều chế vật liệu than sinh học từ tính bằng quá trình HTC hỗn hợp lignin/ KOH và dung dịch FeCl₃. Mục tiêu của nội dung này là (1) Nghiên cứu một phương pháp mới để điều chế than sinh học từ tính, (2) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ FeCl₃ đến các tính chất đặc trưng của than sinh học từ tính và (3) Đánh giá khả năng hấp phụ của than sinh học từ tính trên các chất ô nhiễm MB, As(III) và As(V). Ở nội dung này, nhóm nghiên cứu đã công bố 05 bài báo trên các tạp chí trong và ngoài nước [109-113]. Các bài báo bao gồm nhiều chủ đề về vật liệu carbon từ tính từ quá trình chuyển đổi thủy nhiệt và ứng dụng của các vật liệu từ tính trong xử lý các chất gây ô nhiễm như methylene blue và arsenic trong nước. Các công trình nghiên cứu này đã được xuất bản trên các tạp chí có uy tín và được công nhận trong cộng đồng khoa học.

1.6.3. Than hoạt tính biến tính ứng dụng làm vật liệu điện cực

X. Jiang và cộng sự đã để điều chế carbon xốp pha tạp N với hiệu suất điện hóa cao được đề xuất bằng cách sử dụng vỏ đậu phộng làm nguyên liệu thô và melamine làm chất pha tạp. Các carbon hoạt hóa như đã chuẩn bị sẵn thể hiện cấu trúc xốp có thứ bậc với nhiều vi hạt và trung bào chủ yếu nằm trong phạm vi kích thước lỗ 2 và 5 nm. Sự pha tạp N dẫn đến sự hình thành các nhóm chức chứa nitrogen trên bề mặt của các nguyên tử carbon hoạt hóa. Mẫu tối ưu trong công việc này thu được ở tỷ lệ khối lượng melamine trên than hoạt tính là 2:1, có diện tích bề mặt cao là 2014,6 m² g⁻¹. Điện cực mang lại điện dung riêng cao 310,59 F/g ở mật độ dòng điện 0,5 A/g trong hệ thống ba điện cực. Trong hệ thống hai điện cực, siêu

tụ điện đối xứng có điện dung riêng cao 300,6 F/g ở 0,5 A/g và 246,4 F/g ở 10 A/g, thể hiện khả năng duy trì điện dung cao, sự ổn định chu kỳ tuyệt vời với khả năng duy trì điện dung là 90,14 % sau 5.000 chu kỳ ở mật độ dòng điện là 2 A/g [114].

A. Alabadi và cộng sự đã được điều chế than hoạt tính pha tạp nitrogen với cấu trúc vi xốp tương tự và pha tạp nitrogen có kiểm soát bằng cách nhiệt phân poly[(pyrrole-2,5-diyl)-co-(benzylidene)]. Các phép đo điện hoá trên mẫu được tạo ra ở 700 °C và 800 °C cho thấy điện dung riêng cao (lên đến 525,5 F/g và mật độ năng lượng khoảng 262,7 Wh/kg ở 0,26 A/g) trong môi trường kiềm (2M KOH). Quan trọng hơn, điện dung thực tế vẫn giống nhau khi tốc độ quét tăng từ 0,26 lên 26,31 A/g. Khả năng duy trì điện dung quan sát được (99,5 %) ổn định đáng kể đối với các điện cực ngay cả sau 4000 chu kỳ, do sự hiện diện của nitrogen trên bề mặt và trong các mặt phẳng cạnh graphite. Hàm lượng nitrogen đóng một vai trò quan trọng trong việc tạo ra các lỗ xốp micropore và tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển các ion qua các lỗ trên bề mặt điện cực tuyệt vời cho các siêu tụ điện [115].

Theo L. Zhu và cộng sự, rơm được xử lý sơ bộ bằng dung dịch nước KOH và chất lỏng thu được được sử dụng để tổng hợp carbon xốp, trong đó KOH đóng vai trò vừa là dung môi chiết xuất lignin vừa là tác nhân kích hoạt hóa học. Việc bổ sung melamine vào dung dịch đen dẫn đến sự gia tăng diện tích bề mặt (2646 m²/g), thể tích lỗ rỗng (1,285 cm³/g) và thúc đẩy sự hình thành các liên kết cộng hóa trị nitrogen trong vật liệu carbon. Melamine được sử dụng làm chất phụ gia có vai trò kép là nguồn nitrogen và chất điều chỉnh lỗ rỗng của vật liệu carbon. Các vật liệu thu được có điện dung riêng là 242 F/g và 337 F/g khi được sử dụng làm điện cực trong chất điện phân KOH 6 M ở mật độ dòng điện 0,5 A/g. Siêu tụ điện đối xứng lắp trên sản phẩm cho thấy chu kỳ ổn định (tỷ lệ lưu giữ > 98 % sau 3000 chu kỳ ở 10 A/g). Đây là một phương pháp dễ dàng để sản xuất carbon xốp từ chất lỏng màu đen thải ra trong quá trình lọc sinh học hoặc bột giấy và giấy [75].

Theo H. Chen và các cộng sự, đồng pha tạp nitrogen và boron vào vật liệu carbon có nguồn gốc từ tre và hoạt hóa bằng KOH dùng làm loại vật liệu điện cực cho siêu tụ. Do hiệu suất điện hóa cao khi có cấu trúc xốp và đặc biệt cao hơn khi được đồng pha tạo bởi boron và nitrogen, điện cực chế tạo từ vật liệu thu được có điện dung riêng và mật độ năng lượng gia tăng đáng kể so với những vật liệu điện

cực truyền thống. Siêu tụ bất đối xứng chế tạo từ vật liệu carbon này có mật độ năng lượng cao và có chu kì điện hóa ổn định [15].

N. Zhao và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite C/MnO xốp có phân cấp theo phương pháp một giai đoạn, trong đó quá trình hoạt hóa hóa học tiền chất sinh khối (vỏ quả vải) và nạp các tấm nano MnO được tiến hành đồng bộ. Cấu trúc pha, thành phần hóa học, hình thái và diện tích bề mặt cụ thể cũng như sự phân bố các lỗ xốp được nghiên cứu đối với vật liệu composite. Điều thú vị là vật liệu tổng hợp thu được có thể đóng vai trò là điện cực âm và dương đồng thời trong một siêu tụ điện đối xứng lai. Công suất cụ thể cao 162,7 F/g ở mật độ dòng 0,5 A g⁻¹ và mật độ năng lượng 57,7 Wh/kg ở mật độ công suất 400 W/kg thu được đối với siêu tụ đối xứng, do hiệu ứng tổng hợp giữa điện dung hai lớp điện hóa từ các carbon xốp phân cấp và giả tụ từ phản ứng oxy hóa khử của các MnO. Công trình này cung cấp một chiến lược để mở rộng và có thể mở rộng để tổng hợp vật liệu tổng hợp carbon/ oxide kim loại với ứng dụng biểu diễn điện hóa đầy hứa hẹn cho các thiết bị lưu trữ năng lượng và mở ra một cánh cổng mới để thiết kế siêu tụ điện lai đối xứng mới [116].

Y. Jia và cộng sự đã phát triển vật liệu cực dương với nền tảng nạp/xả Li⁺ tốc độ cao và ổn định. Các vi hạt MnO được phân tán lên graphene oxide bằng một phương pháp đơn giản bao gồm các kỹ thuật nhiệt dung và nung. Vật liệu này chứa một số lượng lớn mesopore (đường kính ~2,8 nm). Sản phẩm có độ ổn định chu kỳ thuận lợi (846 mAh/g ở 0,1 A/g sau 110 chu kỳ) và hiệu suất tốc độ vượt trội (207 mAh/g ở 6,4 A/g). Phân tích động học cho thấy đóng góp giả điện dung đóng vai trò chủ đạo đối với việc lưu trữ năng lượng. Sự cải thiện trong hành vi giả điện dung được cho là do lớp phủ graphene oxide đồng nhất trên MnO cung cấp các đường dẫn liên tục để vận chuyển điện tử và cấu trúc huyền bí cung cấp nhiều đường di chuyển cho các ion Li-ion. Những kết quả nổi bật này chỉ ra rằng sự xen kẽ Li⁺ được tăng cường của cực dương sẽ bù đắp sự mất cân bằng động học giữa hai điện cực [117].

J. Guo và cộng sự đã tổng hợp nanocomposite MnO@C bằng cách ủ hạt vi cầu MnO được xử lý bằng acid oleic làm nguồn carbon. Nanocomposite MnO@C thu được thể hiện dung lượng xả là 1075 mAh/g cho chu kỳ ban đầu và hiển thị hiệu

suất chu kỳ tuyệt vời với công suất xả 421 mAh/g sau 100 chu kỳ ở mật độ hiện tại là 100 mA/g. Nhờ có đặc tính điện hóa vượt trội, MnO@C thu được nanocomposite có khả năng được ứng dụng làm vật liệu cực dương thế hệ tiếp theo cho pin Li-ion [118].

Tóm lại, vật liệu điện cực từ than hoạt tính xốp có nguồn gốc sinh khối đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Để nâng cao hiệu năng của điện cực, nhiều công trình đã nghiên cứu pha tạp các nguyên tố như N, B,... hay các oxide kim loại như RuO₂, TiO₂, MnO, MnO₂,... Trong đó N và MnO cho thấy tiềm năng là một phương pháp đơn giản, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Với nội dung nghiên cứu này, than hoạt tính biến tính N và Mn được điều chế từ dịch chiết lignin/KOH bằng phương pháp nhiệt phân trong môi trường khí trơ. Mục tiêu của nội dung này là (1) Nghiên cứu phương pháp điều chế than hoạt tính biến tính N và Mn bằng phương pháp nhiệt phân dịch chiết lignin từ rơm, (2) Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng các tác nhân biến tính đến tính chất đặc trưng của than hoạt tính và (3) Khảo sát tính chất điện hoá của vật liệu thu được.

1.6.4. Silica trong nâng cao dung lượng điện hóa

Khai thác thiết bị lưu trữ năng lượng sạch và hiệu quả là vô cùng cần thiết cho một thế giới carbon thấp [119]. Than chì đã được sử dụng rộng rãi làm vật liệu cực trong nhiều năm. Tuy nhiên, than chì có dung lượng thấp, dẫn đến các ứng dụng bị hạn chế [120]. Để phục vụ cho các thiết bị có tính chất cao đang phát triển, các nghiên cứu đa dạng đã được cam kết khám phá vật liệu tốt hơn với công suất lớn hơn và vòng đời vượt trội. Trong nhiều nghiên cứu, silicon (Si) thu hút nhiều mối quan tâm nhất do dung lượng cao và trữ lượng dồi dào trong tự nhiên [121]. Tuy nhiên, sự thay đổi thể tích quá lớn có thể gây ra đứt gãy các pha điện phân rắn và tạo thành bột trong quá trình điện hoá, dẫn đến khả năng đảo ngược và ổn định điện hóa kém hơn [122]. Silica (SiO₂) tỏ ra ưu việt hơn là ít giãn nở thể tích hơn, rẻ và dễ tổng hợp hơn so với Si. Đáng tiếc, độ dẫn điện thấp, sự giãn nở thể tích và sự kết tụ hạt vẫn cản trở việc ứng dụng thương mại SiO₂ [123].

Để theo đuổi một giải pháp cho những vấn đề này, vật liệu tổng hợp SiO_x/C có cấu trúc khác nhau đã được tổng hợp để củng cố độ dẫn điện và sự thay đổi thể tích của điện cực SiO_x, chẳng hạn như vật liệu tổng hợp SiO_x/C có cấu trúc dạng tổ

ong [124], composite vỏ lõi [125], và ống nano SiO_x/C [126]. Cấu trúc xốp của vật liệu tổng hợp SiO_x/C không chỉ có thể giảm khoảng cách khuếch tán mà còn cung cấp giao diện điện cực/dung dịch lớn cho quá trình điện hóa. Hơn nữa, các vi hạt có thể hoạt động như các vị trí hấp phụ lưu trữ, dẫn đến cải thiện khả năng chu kỳ [127]. Đáng chú ý hơn nữa, bề mặt carbon biến đổi dị nguyên tử có thể làm thay đổi các đặc tính hoá lý và hiệu suất điện tử, do đó tạo điều kiện thuận lợi cho tính dẫn điện, độ phản ứng và khả năng lưu trữ của điện cực [128].

Đã có một số công trình nghiên cứu về kết hợp SiO_2 và carbon để tăng dung lượng điện hóa trong thiết bị tích trữ năng lượng. Trong đó, hiệu quả tăng dung lượng phụ thuộc vào phương pháp điều chế, dạng tồn tại và tỉ lệ SiO_2 . S.Wang và cộng sự đã tổng hợp SiO_2/C bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học cho sản phẩm có dung lượng điện hóa đạt 500 mAh/g sau 100 chu kỳ và 315 mAh g^{-1} sau 1000 chu kỳ với dòng điện 1,0 A/g [129]. Y.Gao và cộng sự đã tổng hợp SiO_2 bằng phương pháp hóa ướt có khả năng cho dung lượng đạt 500 mAh/g sau 500 chu kỳ. Phương pháp thủy nhiệt tổng hợp SiO_2 cho dung lượng khá cao 600 mAh/g [130]. C.Liang và cộng sự đã kết luận SiO_2/C đạt dung lượng cao với mật độ dòng điện thấp và số chu kỳ hạn chế nhưng đặc tính chu kỳ của dòng điện vẫn chưa tốt. Với hàm lượng carbon 14 % trong SiO_2/C thì hỗn hợp hoạt động điện hóa tối ưu. Dung lượng điện hóa đạt 620 mAh/g với 0,1 A/g và 534 mAh/g với 1,0 A/g sau 1000 chu kỳ [131].

L.Dawei và cộng sự đã điều chế SiO_2/C bằng cách điều chỉnh hàm lượng tro của trấu nhiệt phân bằng dung dịch NaOH nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của việc điều chỉnh hàm lượng tro đến khả năng lưu trữ Li của SiO_2/C . Việc điều chỉnh ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc lỗ rỗng và hiệu suất lưu trữ lithium của hỗn hợp SiO_2/C . SiO_2/C với hàm lượng tro là 19,2 % trọng lượng tro thể hiện khả năng thuận nghịch vượt trội là 886 mAh/g ở 200 mA/g; mẫu này cũng cho thấy độ ổn định theo chu kỳ tuyệt vời và hiệu suất tốc độ tốt (381 mAh/g ở 2000 mA/g). Hiệu suất điện hóa tốt chủ yếu là do có nhiều lỗ rỗng (đặc biệt là lỗ xốp trung bình) trong hỗn hợp và do tác dụng đồng thời giữa carbon và SiO_2 . Điều chỉnh hàm lượng tro của than là một phương pháp hiệu quả để nâng cao hiệu suất lưu trữ Li của SiO_2/C [27].

H.Zhang và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu tổng hợp xốp C/SiOx đồng pha tạp boron (B) và nitrogen (N) khi sử dụng trấu làm cả hai nguồn C và Si và NH₄HB₄O₇ làm thuốc thử porogen và nguồn dị nguyên tử thông qua lộ trình nung một bước. Sự dao động thể tích của SiOx có thể được giảm bớt một cách hiệu quả và độ dẫn điện tử có thể được tăng cường đáng kể với sự phân bố đồng nhất của các hạt SiOx trong ma trận C xốp pha tạp B, N. Đặc biệt, đồng pha tạp B, N làm giảm hiệu quả hàng rào truyền Li⁺ trong khung C của C/SiOx. Kiến trúc xốp độc đáo, diện tích bề mặt riêng lớn và đồng pha tạp B, N mang lại khả năng đảo ngược lớn, đặc tính tốc độ đặc biệt và độ ổn định chu kỳ vượt trội. Là cực dương của pin Li-ion (LIB) được tối ưu hóa thể hiện công suất chu kỳ là 1165 mAh/g ở 100 mA/g và hiệu suất coulomb ban đầu được cải thiện là 74,3 %. Ngay cả ở mức 1,0 A/g, vẫn có thể đạt được dung lượng chu kỳ ổn định là 650 mAh/g sau 1200 chu kỳ. Nghiên cứu này đưa ra một thiết kế tiềm năng, tương đối hiệu quả, rẻ tiền và thân thiện với môi trường của vật liệu sinh khối pha tạp nguyên tử dị loại với hiệu suất lưu trữ Li⁺ nâng cao [123].

D.Liu và cộng sự đã tổng hợp than hoạt tính có nguồn gốc sinh khối tái tạo đã thu hút sự chú ý cho các ứng dụng siêu tụ điện. Silica trong trấu ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc lỗ xốp trong quá trình hoạt hóa KOH, điều này càng ảnh hưởng đến hiệu suất điện hóa của than hoạt tính thu được cho siêu tụ điện. Khi không loại bỏ được silica trong trấu, KOH ưu tiên phản ứng với silica để tạo ra silicat, cản trở sự hình thành và mở rộng của mesopores; các than hoạt tính thu được có tỷ lệ vi xốp cao, diện tích riêng cao (lên tới 3263 m²/g), điện dung cao (315 F/g ở 0,5 A/g), nhưng khả năng định mức kém (tỷ lệ duy trì điện dung 51,7 % khi tăng dòng điện mật độ từ 0,5 đến 20 A/g). Khi loại bỏ silica trong vỏ trấu, các lỗ rỗng được tạo ra do loại bỏ silica là khắc vào mesopores trong quá trình kích hoạt; than hoạt tính thu được thể hiện tỷ lệ mesoporous cao, tương đối cao diện tích bề mặt riêng là 2804 m²/g và điện dung tương đối cao là 278 F/g ở 0,5 A/g với khả năng duy trì điện dung cao (76,6 % khi tăng mật độ dòng điện từ 0,5 lên 20 A/g) [19].

Nghiên cứu của nhóm tác giả Trần Văn Mẫn và cộng sự [132] từ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh về việc sử dụng

vỏ trấu để chế tạo vật liệu điện cực âm cho pin sạc Li-ion đã mang lại những kết quả đáng chú ý. Trong bài báo này, họ đã điều chế vật liệu composite SiO_2/C bằng cách sử dụng KOH để xử lý bề mặt tro trấu. Kết quả của nghiên cứu cho thấy vật liệu sau khi tổng hợp tồn tại ở dạng vô định hình, có cấu trúc xốp và kích thước lỗ xốp dao động từ 3 đến 5 nm. Kết quả phân tích điện hóa ban đầu cho thấy pin Li-ion dạng cúc áo sử dụng vật liệu cực âm SiO_2/C có dung lượng cao, đạt 1200 mAh/g tại mật độ dòng phóng nạp 1,0 A/g và vẫn duy trì 1000 mAh/g sau 100 chu kỳ sạc và giải. Điều này cho thấy vật liệu SiO_2/C điều chế từ vỏ trấu có khả năng phục vụ tốt trong pin Li-ion, với hiệu suất ổn định và dung lượng lưu trữ cao. Một trong những ưu điểm nổi bật của vật liệu SiO_2/C này là tính triển vọng cao, nhờ vào chi phí sản xuất thấp, hiệu suất ổn định và tính thân thiện với môi trường. Điều này giúp mở rộng quy mô sản xuất một cách dễ dàng và tiết kiệm, cũng như làm giảm tác động tiêu cực đến môi trường. Tóm lại, nghiên cứu này đã tạo ra vật liệu cực âm SiO_2/C từ vỏ trấu cho pin sạc Li-ion, đem lại nhiều tiềm năng và triển vọng trong việc phát triển các công nghệ pin sạc hiệu quả và thân thiện với môi trường.

Như vậy, việc kết hợp của C và SiO_2 cho thấy tiềm năng lớn nâng cao dung lượng điện hoá của vật liệu trong các thiết bị tích trữ năng lượng. Tuy nhiên, các phương pháp điều chế còn khá phức tạp, một số công trình tận dụng nguồn carbon và silica sẵn có từ vỏ trấu nhưng việc này khó kiểm soát tỉ lệ C/ SiO_2 . Do đó, việc nghiên cứu tìm ra tỉ lệ thích hợp của C (từ rơm) và SiO_2 (từ tro trấu) bằng phương pháp đơn giản nhằm cải thiện tính chất điện hoá của vật liệu điện cực mang lại giá trị thiết thực. Trong nội dung này, SiO_2 xốp được nghiên cứu điều chế từ tro trấu bằng phương pháp hoà tan - kết tủa và phối trộn với than hoạt tính biến tính N để nâng cao tính chất điện hoá của vật liệu điện cực thu được.

1.7. Kết luận rút ra từ tổng quan

Từ những tổng hợp về tình hình nghiên cứu liên quan đến đề tài trên cho thấy việc nghiên cứu sử dụng nguồn carbon từ nguồn thải sinh khối nói chung và rơm nói riêng để chế tạo vật liệu carbon ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý môi trường nước và vật liệu điện cực trong công nghệ tích trữ năng lượng đã thu được kết quả khả quan. Tuy nhiên, chưa tìm thấy công trình nào nghiên cứu điều chế, các tính chất lý hóa và khả năng ứng dụng của vật liệu carbon từ rơm, đặc biệt là lignin từ

rom, ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý kim loại arsenic, thuốc nhuộm màu và vật liệu carbon biến tính N, Mn, Si (SiO_2 từ tro trấu) ứng dụng làm vật liệu điện cực một cách rõ ràng và hệ thống. Hơn nữa, theo hiểu biết của chúng tôi, đây là lần đầu tiên ở Việt Nam nghiên cứu tổng hợp vật liệu carbon từ rom bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng của dòng vật liệu này. Vì vậy, đề tài luận án này thực hiện các nội dung nghiên cứu như sau:

- Điều chế và khảo sát khả năng hấp phụ MB của than sinh học bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt từ rom.
- Điều chế và khảo sát khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) của than sinh học từ tính bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt từ dịch chiết lignin của rom.
- Điều chế than hoạt tính được biến tính bởi N bằng phương pháp nhiệt phân dịch chiết lignin của rom; điều chế SiO_2 xốp từ tro trấu bằng phương pháp hoà tan - kết tủa. Khảo sát tính chất điện hoá của than hoạt tính được biến tính bởi N, có và không có kết hợp SiO_2 .
- Điều chế và khảo sát tính chất điện hoá của than hoạt tính đồng biến tính N và Mn bằng phương pháp nhiệt phân dịch chiết lignin của rom.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

Nguồn nguyên liệu rom (RS) được thu từ giống lúa IR50404 ở huyện Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp. Rom sau khi thu về được rửa sạch và phơi khô trong ba ngày dưới ánh nắng mặt trời. Sau đó, rom khô được cắt nhỏ, nghiền và sàng qua rây với kích thước lỗ là 250 μm . Tiếp theo, bột rom được sấy ở 105 $^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ đến khối lượng không đổi. Cuối cùng, bột rom được cho vào lọ, đậy kín và bảo quản nơi khô ráo, tránh ánh sáng trực tiếp. Thành phần hoá học của bột rom khô được xác định theo quy trình phân tích thành phần sợi xơ trong sinh khối [133].

Nguyên liệu tro trấu được lấy tại làng nghề sản xuất gạch ngói ở thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp. Tro trấu sau khi thu về được nghiền mịn và sàng với kích thước lỗ khoảng 2 mm. Tiếp theo, bột tro trấu được sấy khô và bảo quản trong lọ kín, tránh tiếp xúc không khí và ánh sáng trực tiếp.

Hóa chất sử dụng trong đề tài tất cả đều ở dạng tinh khiết và được trình bày trong Bảng 2.1.

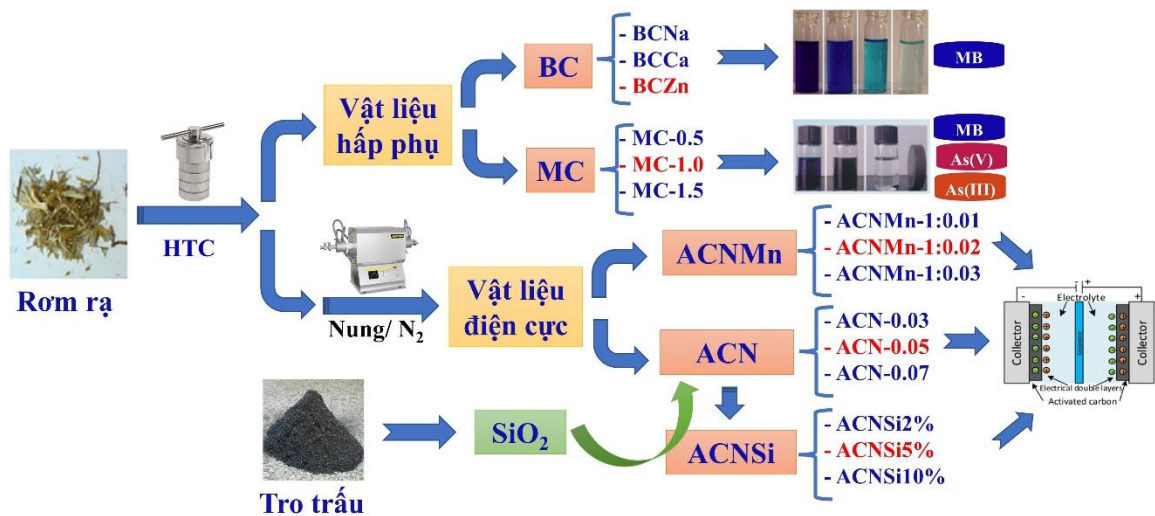
Bảng 2.1. Danh sách hóa chất thí nghiệm

Tên gọi	Công thức hóa học	Độ tinh khiết	Xuất xứ
Potassium hydroxide	KOH	85 %	Xilong
Sodium chloride	NaCl	99,5	Merck
Calcium chloride	CaCl ₂	98 %	Merck
Zinc chloride	ZnCl ₂	98 %	Merck
Iron (III) chloride hexahydrate	FeCl ₃ .6H ₂ O	99 %	Merck
Urea	CO(NH ₂) ₂	99 %	Merck
Sodium hydroxide	NaOH	97 %	Merck
Hydrochloric acid	HCl	37 %	Merck
Xanh methylene	C ₁₆ H ₁₈ ClSN ₃	99,5 %	Sigma - Aldrich
Arsenic acid	H ₃ AsO ₄	Dung dịch chuẩn 1000 mg/L	Merck

Arsenous acid	H_3AsO_3	Dung dịch chuẩn 1000 mg/L	Sigma - Aldrich
Potassium permanganate	$KMnO_4$	99 %	Merck
Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)	$(-CH_2CF_2^-)_x$ $[-CF_2CF(CF_3)-]_y$	99,5 %	Sigma - Aldrich
N-methyl-2-pyrrolidone	C_5H_9NO	99,5 %	Merck
Sodium sulfate	Na_2SO_4	99 %	Merck

2.2. Điều chế vật liệu hấp phụ

Sơ đồ tóm tắt quy trình thực nghiệm của luận án được trình bày như trong Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ tóm tắt quy trình thực nghiệm

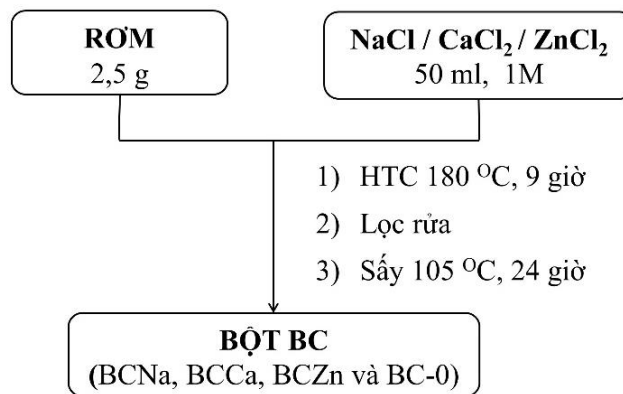
2.2.1. Điều chế than sinh học (BC)

Than sinh học được điều chế trực tiếp từ rơm bằng phương pháp HTC một giai đoạn với sự có mặt lần lượt của các muối $NaCl$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$. Theo kết quả khảo sát tối ưu hoá thực nghiệm của nhóm nghiên cứu đã công bố [134] về các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế như tỉ lệ rắn/ lỏng, nhiệt độ và thời gian HTC, quy trình điều chế các mẫu BC được đưa ra trong Hình 2.2. Yếu tố khảo sát trong quy trình này là sự ảnh hưởng của các tác nhân muối khác nhau đến quá trình HTC

điều chế vật liệu BC. Đầu tiên, lấy 2,5 g bột RS trộn với 50 mL dung dịch nồng độ 1 M các muối khác nhau (NaCl, CaCl₂, ZnCl₂). Thực hiện phản ứng thủy nhiệt trong tủ sấy với nhiệt độ 180 °C và thời gian 9 giờ. Sau đó để nguội về nhiệt độ phòng, lọc rửa chất rắn bằng nước cất rồi khuấy với 1 lít nước cất qua đêm để loại bỏ hết muối thừa trong sản phẩm. Tiếp tục lọc rửa và sấy chất rắn ở 105 °C trong 24 giờ để thu sản phẩm. Cân và tính hiệu suất H (%) của quá trình chuyển hóa rom thành than sinh học theo biểu thức 2.1.

$$H(\%) = \frac{m_{RS}}{m_{BC}} \times 100 \quad (2.1)$$

trong đó, m_{RS} (g) là khối lượng rom thô ban đầu và m_{BC} (g) là khối lượng sản phẩm than sinh học thu được.



Hình 2.2. Quy trình điều chế than sinh học BC

Các mẫu than sinh học được ký hiệu lần lượt là BCNa, BCCa và BCZn. Đồng thời tiến hành thủy nhiệt mẫu RS trong nước cất không chứa muối với điều kiện tương tự để so sánh. Mẫu so sánh được ký hiệu là BC-0. Các mẫu vật liệu BC sẽ được phân tích tính chất đặc trưng và đánh giá khả năng hấp phụ thông qua quá trình hấp phụ dung dịch MB trong nước.

2.2.2. Điều chế than sinh học từ tính (MC)

Quy trình điều chế các mẫu MC được rút ra từ công trình [110] của nhóm nghiên cứu và sơ đồ hoá trong Hình 2.3. Than sinh học từ tính được điều chế bằng phương pháp HTC qua hai giai đoạn. Ở giai đoạn 1, chiết lignin từ rom bằng dung dịch KOH, các yếu tố gồm tỉ lệ rắn/ lỏng, nồng độ dung dịch KOH, thời gian và nhiệt độ HTC được khảo sát sơ bộ trước đó và cố định trong quá trình điều chế này. Ở giai đoạn 2, điều chế vật liệu MC bằng quá trình HTC hỗn hợp lignin/ KOH và

dung dịch FeCl_3 , đây là giai đoạn từ hoá vật liệu than sinh học, vì vậy yếu tố ảnh hưởng của nồng độ dung dịch muối FeCl_3 được khảo sát. Tiến trình thí nghiệm cụ thể như sau:

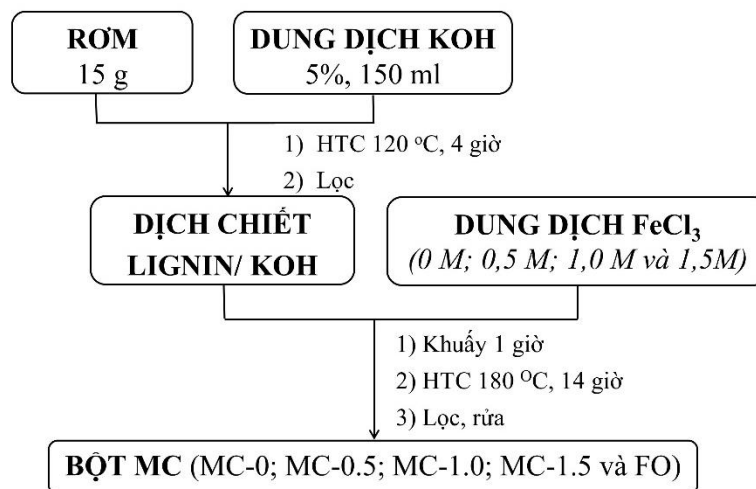
- Giai đoạn 1: Chiết lignin từ rơm bằng dung dịch KOH:

Lấy 15g bột RS trộn với 150 mL dung dịch KOH 5%. Hỗn hợp được chuyển vào ống teflon có thể tích 250 mL rồi đặt vào autoclave. Tiến hành thủy nhiệt ở 120 °C trong 4 giờ. Sau đó, chất rắn được loại bỏ bằng hệ thống lọc chân không thu được dung dịch màu đen (dịch chiết lignin/ KOH).

- Giai đoạn 2: Điều chế MC từ dịch chiết lignin/ KOH và dung dịch FeCl_3 :

Nhỏ từ từ 50 mL dung dịch muối FeCl_3 với các nồng độ khác nhau (0,5; 1,0 và 1,5 M) vào 125 mL dịch chiết lignin/ KOH và khuấy đều trong 1 giờ. Tiếp theo, chuyển hỗn hợp vào autoclave và thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 180 °C trong 14 giờ. Lọc lấy chất rắn và rửa sạch kiềm bằng nước cất. Sau đó, rửa sản phẩm bằng ethanol rồi sấy ở 40 °C trong 12 giờ, thu được sản phẩm bột màu đen. Các mẫu than sinh học từ tính được ký hiệu lần lượt là MC-0.5, MC-1.0 và MC-1.5.

Hai mẫu so sánh được tổng hợp trong điều kiện tương tự, tuy nhiên với mẫu so sánh thứ nhất, sử dụng nước cất thay cho dung dịch FeCl_3 (Ký hiệu mẫu là MC-0); với mẫu so sánh thứ hai, dịch chiết lignin/ KOH được thay bằng dung dịch KOH 5% (Ký hiệu mẫu là FO). Các mẫu vật liệu MC sẽ được phân tích tính chất đặc trưng và đánh giá khả năng hấp phụ thông qua quá trình hấp phụ dung dịch MB, As(V) và As(III) trong nước.



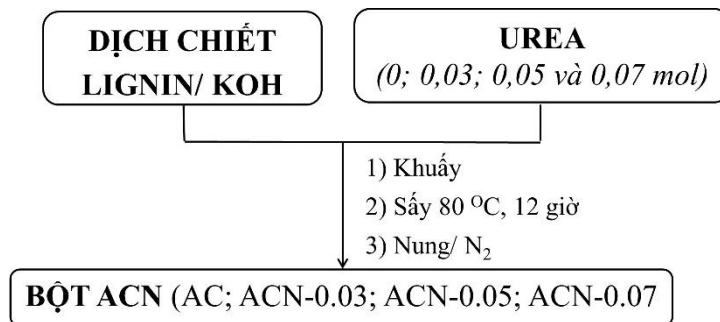
Hình 2.3. Quy trình điều chế than sinh học từ tính MC

2.3. Điều chế vật liệu điện cực

2.3.1. Điều chế than hoạt tính biến tính N (ACN)

Than hoạt tính biến tính N được điều chế từ dịch chiết lignin/ KOH bằng phương pháp nhiệt phân trong môi trường khí trơ. Quy trình này được mô phỏng dựa trên công trình của L. Zhu và cộng sự [75], tuy nhiên có điều chỉnh nguồn N biến tính và các điều kiện khảo sát tính chất điện hoá của vật liệu điện cực. Tỷ lệ N/AC là nhân tố quan trọng quyết định tính chất của sản phẩm, do đó lượng urea cho vào trong quá trình điều chế được khảo sát. Quy trình điều chế các mẫu ACN được trình bày trong Hình 2.4. Lấy 200 ml dịch chiết lignin/ KOH, thêm urea với các số mol khác nhau (0; 0,03; 0,05 và 0,07 mol). Khuấy đều dung dịch rồi sấy ở 80 °C đến khi tạo hỗn hợp rắn dẻo. Hỗn hợp rắn sau khi sấy khô được nung trong dòng khí N₂ ở 400 °C (tốc độ gia nhiệt 2 °C/ phút) trong 1 giờ, rồi tiếp tục được tăng lên 800 °C (tốc độ gia nhiệt 5 °C/ phút) trong 2 giờ. Để nguội, rồi rửa lại bằng nước cất đến khi trung hòa.

Các sản phẩm than hoạt tính biến tính N được ký hiệu lần lượt là AC; ACN-0.03; ACN-0.05; ACN-0.07. Các mẫu vật liệu ACN sẽ được phân tích tính chất đặc trưng và đánh giá tính chất điện hoá thông qua các phép đo trên hệ thống siêu tụ hai điện cực đối xứng.



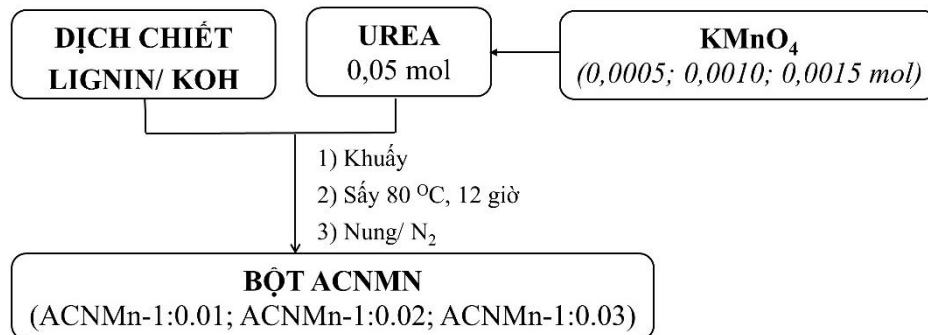
Hình 2.4. Quy trình điều chế than hoạt tính biến tính ACN

2.3.2. Điều chế than hoạt tính đồng biến tính N và Mn (ACNMn)

Quy trình điều chế các mẫu ACNMn được đưa ra từ sự kế thừa quy trình điều chế ACN, kết hợp với công trình điều chế vật liệu điện cực carbon biến tính MnO của Ning Zhao và cộng sự [116] và được trình bày như trong Hình 2.5. Than hoạt tính biến tính đồng thời N, Mn được điều chế với lượng N thích hợp thu được từ dãy thí nghiệm điều chế ACN và thay đổi tỷ lệ nguyên tố Mn. Lấy 200 ml dịch

chiết lignin/ KOH, thêm 0,05 mol urea và lần lượt các số mol KMnO_4 khác nhau (0,0005; 0,0010 và 0,0015 mol). Các bước tiếp thực hiện tương tự như trong quy trình điều chế ACN.

Sau khi nung, thu được các mẫu sản phẩm carbon đồng biến tính N và Mn được ký hiệu lần lượt là ACNMn-1:0.01; ACNMn-1:0.02 và ACNMn-1:0.03. Các mẫu vật liệu ACNMn sẽ được phân tích tính chất đặc trưng và đánh giá tính chất điện hoá thông qua các phép đo trên hệ thống siêu tụ hai điện cực đối xứng.



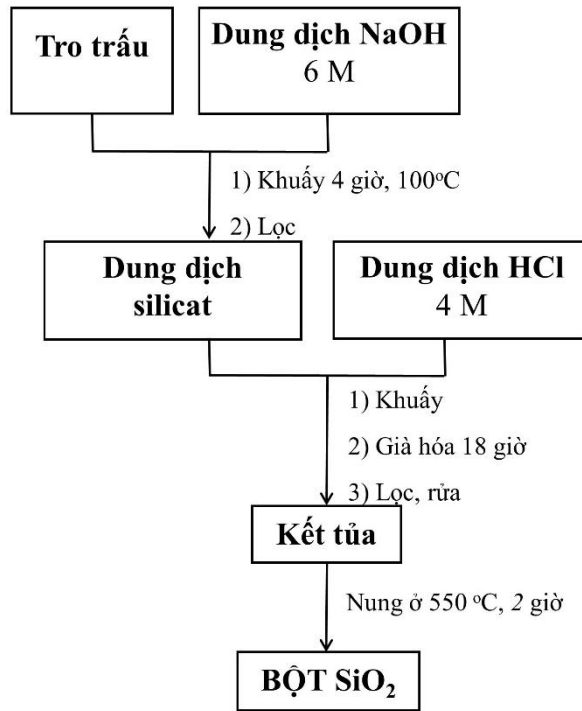
Hình 2.5. Quy trình điều chế than hoạt tính biến tính ACNMn

2.3.3. Điều chế vật liệu nano SiO_2

Vật liệu nano SiO_2 điều chế sẽ được phối trộn với than hoạt tính biến tính N bằng phương pháp cơ học và sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện đối xứng. Theo kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế (nồng độ dung dịch NaOH, nồng độ dung dịch HCl, thời gian già hoá, nhiệt độ nung và thời gian nung) [35], quy trình điều chế SiO_2 từ tro trấu bằng phương pháp hoà tan - kết tủa được đưa trong Hình 2.6. Lấy 100 gam tro cho vào 1000 mL dung dịch NaOH nồng độ 6 M. Khuấy đều hỗn hợp và gia nhiệt đến $100\text{ }^\circ\text{C}$ trong 4 giờ (giữ cố định thể tích bằng cách bổ sung thêm nước cất). Để nguội, loại bỏ cặn rắn bằng cách lọc chân không. Tiếp theo, lấy 100 mL dung dịch sau khi lọc, thêm 100 mL nước cất rồi nhỏ từ từ đến hết 180 mL dung dịch HCl nồng độ 4 M, thu được kết tủa. Già hoá kết tủa trong 18 giờ tại nhiệt độ phòng. Lọc, rửa kết tủa bằng nước cất đến khi hết ion Cl^- còn lại trong mẫu. Sấy kết tủa ở $100\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 giờ rồi nung ở $550\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ sẽ thu được sản phẩm bột SiO_2 .

Sản phẩm SiO_2 được phân tích tính chất đặc trưng để đánh giá sự phù hợp với yêu cầu của ứng dụng làm vật liệu điện cực. Để khảo sát khả năng cải thiện tính chất điện hoá của vật liệu silica, SiO_2 được thay thế cho ACN-0.05 theo các tỉ lệ

khối lượng khác nhau (2; 5 và 10%) bằng máy nghiền bi khi chuẩn bị màng điện cực và được ký hiệu lần lượt là ACNSi2%; ACNSi5% và ACNSi10%. Các màng ACN/SiO₂ được lắp vào mô hình siêu tụ hai điện cực đối xứng và đánh giá tính chất điện hoá.



Hình 2.6. Quy trình điều chế SiO₂ từ tro trấu

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu BC

Chất bị hấp phụ MB được chọn để khảo sát sự hấp phụ của các mẫu vật liệu BC. Các thí nghiệm được tiến hành bằng cách khuấy trộn (500 vòng/phút) 0,1 g bột BC và 100 mL dung dịch MB với nồng độ ban đầu mong muốn tại nhiệt độ phòng. Sau khoảng thời gian tiếp xúc đã được xác định, chất hấp phụ BC được tách ra bằng cách ly tâm trong 5 phút (3000 vòng/phút) và phần lỏng có thể pha loãng khi cần thiết để xác định nồng độ dung dịch MB còn lại tại thời điểm đó. Các thí nghiệm được lặp 3 lần để lấy giá trị trung bình.

Trong luận án này, nồng độ dung dịch MB được xác định bằng phương pháp hấp thụ phân tử ở bước sóng $\lambda_{\max} = 664$ nm trên thiết bị quang phổ UV-Vis (UV2650 Labomed - Mỹ) tại Trung tâm Thực hành – Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp.

2.4.1. Khả năng hấp phụ dung dịch MB của các mẫu BC

Để so sánh khả năng hấp phụ của các mẫu sản phẩm BC, các điều kiện của quá trình hấp phụ được cố định như sau: Nồng độ MB 90 mg/L, thời gian hấp phụ là 90 phút. Hiệu suất hấp phụ R (%) MB trên vật liệu BC tại thời điểm t được tính toán theo biểu thức 2.2 [135]:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

trong đó, C_0 (mg/L) là nồng độ của chất bị hấp phụ ban đầu, C_t (mg/L) là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm t (min^{-1}).

Từ đó, kết hợp với kết quả phân tích tính chất đặc trưng để đưa ra lựa chọn tác nhân muối thích hợp cần bổ sung cho quá trình HTC điều chế trực tiếp vật liệu BC từ rơm.

2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ của mẫu BCZn

Nhằm xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp MB trên vật liệu BCZn, thời gian hấp phụ được thay đổi trong khoảng từ 0 - 105 phút ở các nồng độ MB thay đổi từ 50 đến 130 mg/L. Cố định các điều kiện thí nghiệm còn lại.

Từ các giá trị thực nghiệm thu được theo sự khảo sát bên trên, dung lượng hấp phụ q_t (mg/g) MB trên vật liệu BC tại thời điểm t được tính theo phương trình 2.3 [135]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2.3)$$

trong đó, V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là lượng chất hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ tại cân bằng, q_e (mg/g), được tính toán bởi phương trình 2.4 [135]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.4)$$

trong đó, C_e là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ.

Đồng thời sử dụng hai mô hình phương trình động học biểu kiến bậc nhất (2.5) và biểu kiến bậc hai (2.6) lần lượt như sau [135]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.6)$$

Trong đó, k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất (phút^{-1}), k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai ($\text{g}/(\text{mg phút})$) tại thời điểm t (phút).

Trên cơ sở đó, vẽ được các đường phụ thuộc phi tuyến tính theo hai phương trình này, từ đó tính toán được các thông số động học hấp phụ và kết luận được tính phù hợp của nó.

2.4.3. *Đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu BCZn*

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ MB đến quá trình hấp phụ, các thí nghiệm được thực hiện với nồng độ MB thay đổi từ 50 đến 130 mg/L, thời gian hấp phụ là 60 phút. Cố định các điều kiện thí nghiệm còn lại.

Hai mô hình đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich thường được nhiều nhà khoa học sử dụng để mô tả trạng thái cân bằng hấp phụ [136-139]. Từ các giá trị thực nghiệm thu được theo sự khảo sát bên trên (tính toán theo các biểu thức 2.2, 2.3 và 2.4), đồng thời sử dụng hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến đó là: Langmuir (2.7), (2.8) và Freundlich (2.9) [136, 138]. Trên cơ sở đó, vẽ được các đường phụ thuộc phi tuyến tính theo hai phương trình này, từ đó tính toán được các thông số đẳng nhiệt hấp phụ và kết luận được tính phù hợp của nó.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir trong pha lỏng có dạng như sau:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.7)$$

Trong đó, q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), C_e là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L), K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ.

Từ giá trị K_L có thể tính toán được tham số cân bằng R_L thông qua biểu thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.8)$$

Các giá trị R_L cho thấy sự hấp phụ là thuận lợi khi $0 < R_L < 1$, không thuận lợi khi $R_L > 1$, tuyến tính khi $R_L = 1$ và thuận nghịch khi $R_L = 0$.

Trong phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich, quan hệ giữa dung lượng hấp phụ cân bằng và nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ được biểu diễn bằng phương trình sau:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

Trong đó, K_F là hằng số hấp phụ Freundlich ($\text{mg/g (L/mg)}^{1/n}$), $1/n$ ($n > 1$) hệ số đặc trưng cho tương tác hấp phụ - bị hấp phụ. Điều đáng chú ý là giá trị của $K_F = q_e$ khi $C_e = 1$ nên giá trị K_F có thể được sử dụng để so sánh khả năng hấp phụ của hệ đang khảo sát, giá trị K_F lớn đồng nghĩa với hệ có khả năng hấp phụ cao. Độ lớn của n cho biết mức độ thuận lợi của quá trình hấp phụ, khi giá trị của $n > 1$ thể hiện sự hấp phụ thuận lợi.

Ngoài ra, phần mềm Origin 8.5 được sử dụng để đề xuất các đường mô hình phi tuyến tính trên cơ sở các dữ liệu thực nghiệm trong nghiên cứu này. Một mô hình đẳng nhiệt và động học thích hợp cho sự hấp phụ MB trên BC, ngoài hệ số tương quan R^2 thì phân tích Chi-bình phương (χ^2) phi tuyến tính cũng đã được thực hiện. Thống kê kiểm định chi bình phương về cơ bản là tổng bình phương của sự khác biệt giữa kết quả thực nghiệm và kết quả kỳ vọng thu được bằng cách tính toán từ các mô hình chia cho dữ liệu tương ứng thu được bằng cách tính toán từ các mô hình, theo phương trình toán học 2.10 như sau [135]:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{cal}}} \right) \quad (2.10)$$

trong đó, $q_{e,\text{exp}}$ là dữ liệu thực nghiệm về dung lượng hấp phụ và $q_{e,\text{cal}}$ là dung lượng hấp phụ thu được bằng cách tính toán từ mô hình. Nếu dữ liệu từ mô hình tương tự như dữ liệu thử nghiệm, χ^2 sẽ là số nhỏ ($\chi^2 \rightarrow 0$), trong khi nếu chúng khác nhau, χ^2 sẽ là một số lớn hơn [135].

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu MC

Ba chất ô nhiễm được chọn làm chất bị hấp phụ là MB, As(V) và As(III). Tất cả thí nghiệm được thực hiện bằng cách khuấy trộn (500 vòng/phút) 0,1 g bột vật liệu trong 100 mL lần lượt các dung dịch MB, As(V) và As(III) với thời gian, nồng độ, nhiệt độ và pH thích hợp. Giá trị pH ban đầu được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl hoặc NaOH để đạt giá trị mong muốn. Sau khoảng thời gian tiếp xúc đã được xác định, chất hấp phụ MC được tách ra bằng cách nam châm và phần lỏng có

thể pha loãng khi cần thiết để xác định nồng độ dung dịch MB hoặc As(V) hoặc As(III) còn lại tại thời điểm đó. Các thí nghiệm được lặp 3 lần để lấy giá trị trung bình. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ trên vật liệu MC được tính toán theo biểu thức 2.2 và 2.3.

Nồng độ dung dịch MB được xác định bằng phương pháp hấp thụ phân tử ở bước sóng $\lambda_{\max} = 664$ nm trên máy quang phổ UV-Vis (UV2650 Labomed - Mỹ) tại Trung tâm Thực hành – Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp. Nồng độ As(V) và As(III) được xác định trên thiết bị ICP-MS (Thermo Scientific iCAP Q) tại Trung tâm Kiểm Định và Kiểm Nghiệm Đồng Tháp.

2.5.1. Khả năng hấp phụ dung dịch MB của các mẫu MC

Để so sánh khả năng hấp phụ của các mẫu sản phẩm MC, các điều kiện của quá trình hấp phụ được cố định như sau: Nồng độ MB ban đầu là 100 mg/L (pH ~ 7), thời gian hấp phụ là 90 phút tại nhiệt độ phòng. Dung lượng hấp phụ MB trên các mẫu MC được tính theo công thức 2.3. Từ đó, kết hợp với kết quả phân tích tính chất đặc trưng để đưa ra lựa chọn nồng độ thích hợp của dung dịch FeCl₃ cho quá trình HTC điều chế MC từ rơm qua hai giai đoạn.

2.5.2. Khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) của mẫu MC-1.0

2.5.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

Lần lượt cho bột MC-1.0 vào dung dịch MB ở các nồng độ thay đổi từ 80 - 160 mg/L trong khoảng thời gian khác nhau từ 0 - 105 phút và hai dung dịch As(V), As(III) ở các nồng độ thay đổi từ 1,5 - 3,5 mg/L trong khoảng thời gian khác nhau từ 0 - 120 phút. Chuỗi thí nghiệm được thực hiện ở 30 °C và pH dung dịch khoảng 7.

Từ các giá trị thực nghiệm thu được theo sự khảo sát bên trên (tính toán theo các biểu thức 2.3 và 2.4), đồng thời sử dụng hai phương trình mô hình động học biểu kiến bậc nhất (2.5) và mô hình động học biểu kiến bậc hai (2.6). Trên cơ sở đó, vẽ được các đường phụ thuộc phi tuyến tính theo hai phương trình này, đồng thời tính toán các giá trị thống kê R^2 và χ^2 (theo phương trình 2.10). Từ đó tính toán được các thông số động học hấp phụ và kết luận được tính phù hợp của nó.

2.5.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ và đẳng nhiệt hấp phụ

Chuỗi thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ được tiến hành ở các nồng độ khác nhau của MB (80 - 160 mg/L), As(V) và As(III) (1,5 - 3,5 mg/L). Thời gian cân

bằng hấp phụ lần lượt 60 phút đối với MB và 90 phút đối với As(V) và As(III). Chuỗi thí nghiệm được thực hiện ở 30 °C và pH dung dịch khoảng 7.

Từ các giá trị thực nghiệm thu được theo sự khảo sát bên trên (tính toán theo các biểu thức 2.2, 2.3 và 2.4), đồng thời sử dụng hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến đó là: Langmuir (2.7), (2.8) và Freundlich (2.9). Trên cơ sở đó, vẽ được các đường phụ thuộc phi tuyến tính theo hai phương trình này, đồng thời tính toán các giá trị thông kê R^2 và χ^2 (2.10). Từ đó tính toán được các thông số đẳng nhiệt hấp phụ và kết luận được tính phù hợp của nó.

2.5.2.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch đầu

Ảnh hưởng của pH ban đầu đến sự hấp phụ các dung dịch MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0 được nghiên cứu bởi sự thay đổi các giá trị pH nằm trong giới hạn từ 3 đến 11. Các điều kiện thí nghiệm khác được cố định như sau: Nồng độ đầu MB 120 mg/L, As(V) và As(III) 2,5 mg/L; Thời gian cân bằng hấp phụ là 60 phút (MB) và 90 phút (As(V) và As(III)); Nhiệt độ thực hiện thí nghiệm là 30 °C. Dung lượng hấp phụ MB trên các mẫu MC được tính theo công thức 2.3. Từ đó rút ra pH phù hợp cho quá trình hấp phụ.

2.5.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nhiệt động học hấp phụ

Để làm rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đối với quá trình hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0, các thí nghiệm được thực hiện ở các nhiệt độ hấp phụ thay đổi từ 30 °C đến 50 °C (303 K - 333 K). Các điều kiện thí nghiệm khác được cố định như sau: Nồng độ đầu MB 120 mg/L, As(V) và As(III) 2,5 mg/L; Thời gian cân bằng hấp phụ là 60 phút (MB) và 90 phút (As(V) và As(III)); Chuỗi thí nghiệm được thực hiện ở 30 °C và pH dung dịch khoảng 7. Các biến nhiệt động được nghiên cứu là năng lượng tự do Gibbs (ΔG^0), biến thiên enthalpy tiêu chuẩn (ΔH^0), biến thiên entropy (ΔS^0) và hằng số cân bằng nhiệt động học (K_D). Các thông số nhiệt động học của quá trình hấp phụ được tính toán dựa trên các biểu thức 2.11 – 2.14 [140]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (2.11)$$

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad (2.12)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.13)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.14)$$

Trong đó: q_e dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); K_D là hằng số cân bằng (L/g); R là hằng số khí lý tưởng (8,314 J/(mol K) và C_e nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L). Năng lượng tự do Gibbs ΔG^0 được tính toán trực tiếp từ biểu thức (2.11). Các giá trị ΔH^0 và ΔS^0 được xác định từ đồ thị phụ thuộc giữa $\ln K_D$ và $1/T$.

2.5.3. *Đánh giá khả năng tái sử dụng trên mẫu MC-1.0*

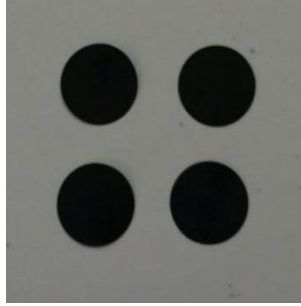
Khả năng tái sử dụng của MC-1.0 đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng các dung dịch giải hấp ethanol cho MB [141] và dung dịch HCl 0,1 M cho As(V) và As(III) [142]. Các thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ như sau: 0,1 g vật liệu, nồng độ ban đầu của dung dịch là 120 mg/L MB và 2.5 mg/L As(V) và As(III), thể tích dung dịch chất ô nhiễm là 100 mL, pH đầu của dung dịch ~ 7,0, thời gian cân bằng hấp phụ lần lượt 60 phút đối với MB, 90 phút đối với As(V) và As(III). Sau đó, vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm, rồi được ngâm khuấy trong các dung dịch giải hấp phụ và rửa nhiều lần với nước cất. Tiếp tục thu chất hấp phụ bằng một nam châm và tái sử dụng để hấp phụ. Tiến hành liên tiếp năm chu kỳ hấp phụ - giải hấp để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu.

2.6. Phân tích tính chất điện hoá của các vật liệu ACN, ACN/SiO₂ và ACNMn

2.6.1. *Chế tạo màng điện cực*

Màng điện cực được chế tạo bằng cách phối trộn vật liệu, carbon C65 và chất kết dính chứa 10 % polyvinylidene difluoride (PVdF) trong dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) theo tỷ lệ phần trăm khối lượng tương ứng là 80:10:10. Các chất được cân và cho vào lọ nhựa teflon, cho thêm NMP để điều chỉnh độ đặc, sau đó lắc đều trên máy nghiền bi trong thời gian 30 phút, thu được hỗn hợp sệt.

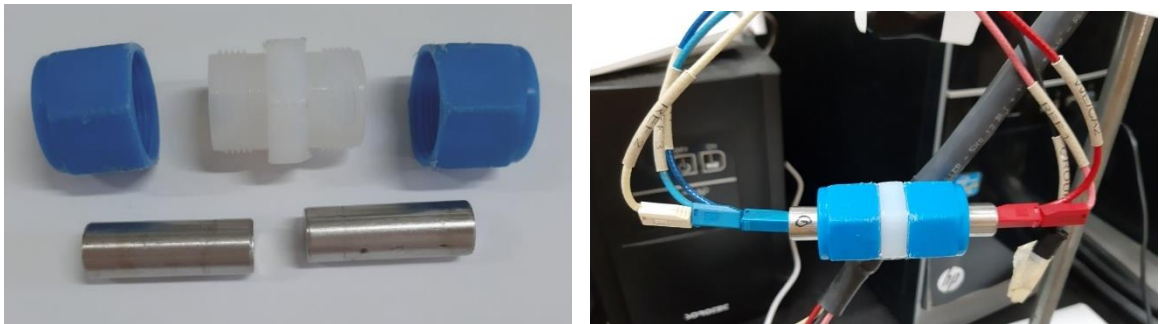
Tiếp theo, phủ hỗn hợp trên lên màng nikel rồi đem sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ. Màng điện cực sau khi sấy khô sẽ được cắt thành hình tròn với đường kính 12 mm (Hình 2.7) để thực hiện mô hình lắp tụ điện điện hóa.



Hình 2.7. Màng điện cực cán trên màng nikel.

2.6.2. Quy trình lắp tụ điện

Tụ đối xứng gồm các bộ phận: 2 điện cực dẫn inox, thân của hệ bằng Teflon, 2 màng điện cực vật liệu than hoạt tính, màng ngăn Whatman. Màng ngăn được thấm ướt bởi chất điện giải Na_2SO_4 1 M. Mô hình siêu tụ hai điện cực đối xứng được lắp như trong Hình 2.8.



Hình 2.8. Mô hình siêu tụ hai điện cực đối xứng

Sau khi lắp tụ sẽ tiến hành đo các thông số điện hóa bằng ba phương pháp: Quét thế vòng tuần hoàn; Đo phóng sục dòng cố định và Phổ tổng trở điện hoá. Các phép đo trên mô hình siêu tụ 2 điện cực đối xứng được thực hiện với hệ thống điện hoá VMP3B-5 – Biologic, Pháp (Hình 2.9) tại Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM.



Hình 2.9. Hệ thống đo điện hoá VMP3B-5 - Biologic

2.6.3. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

Quét thế vòng tuần hoàn (CV) là một kỹ thuật phân tích điện hóa quan sát sự thay đổi của dòng điện theo tốc độ quét trong vùng thế khảo sát của hệ điện hóa, các quá trình được lặp lại sau mỗi chu kỳ. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn cung cấp thông tin về phản ứng oxi hóa – khử xảy ra trong hệ bao gồm: hiệu thế, lượng điện tử và sự thuận nghịch và tính liên tục của phản ứng oxi hóa – khử xảy ra trong hệ. Tốc độ quét thay đổi dựa trên mục đích của thí nghiệm, ở tốc độ quét chậm cho những phân tích chi tiết về những phản ứng điện hóa, tốc độ quét thế nhanh cho hệ có cơ chế tích điện lớp kép.

Thế mạnh của kỹ thuật đo quét thế vòng tuần hoàn là khả năng cung cấp nhanh thông tin về nhiệt động học của quá trình oxi hóa – khử, động học của quá trình chuyển điện tích dị pha và động học của quá trình hóa học hoặc quá trình hấp phụ. Trong nghiên cứu về điện hóa thì phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được áp dụng để xác định thế oxi hóa – khử của chất hoạt điện và ảnh hưởng của chất điện giải đến quá trình oxi hóa – khử.

Khi quét về phía thế dương thì thu được dòng anode, chất khử nhường điện tử để trở thành chất oxi hóa. Ngược lại, khi quét về phía thế âm thì được dòng cathode, chất oxi hóa sẽ nhận điện tử trở lại để trở thành chất khử ban đầu. Quá trình di chuyển của điện tử trong hệ sẽ cung cấp các dữ liệu nhiệt động học của cặp chất oxi hóa - khử, đồng thời cho biết động học của phản ứng điện hóa xảy ra.

Trong đề tài này, tất cả các mẫu than hoạt tính biến tính đều được thực hiện khảo sát quét thế vòng tuần hoàn. Phép đo CV được thực hiện trong vùng thế từ -1,0 đến 0 V với tốc độ quét từ 2 đến 100 mV/sở nhiệt độ phòng. Điện dung riêng theo CV được tính toán theo công thức 2.15 [75]:

$$C_{CV} = \frac{2 \phi I \Delta V}{m \nu} \quad (2.15)$$

Trong đó,	C_{CV}	Điện dung riêng tính theo CV (F/g)
	I	Cường độ dòng điện (A)
	m	Tổng khối lượng vật liệu trên 2 điện cực (g)
	ν	Tốc độ quét thế (V/s)
	ΔV	Hiệu điện thế (V)

2.6.4. Phương pháp đo phóng xạ dòng cố định

Phương pháp đo phóng xạ dòng cố định (GCD) là kỹ thuật tương ứng với việc áp đặt một giá trị dòng nhưng giới hạn thế cho cả quá trình phóng và sạc. Phương pháp này được xem như là chủ yếu để kiểm tra tính chất điện hóa của các hệ tích trữ năng lượng.

Các giá trị thu được từ một đường cong phóng xạ có thể giúp tìm hiểu kỹ hơn về cơ chế tích điện (phản ứng oxi hóa – khử, đan cài – phóng thích ion (Faraday) hoặc tích điện lớp kép (non – Faraday)) dựa trên hình dạng của đường cong phóng – sạc, thông qua thời gian và tốc độ phóng - sạc của cả quá trình. Đường cong phóng – sạc còn mang tính định lượng khi tính toán điện dung riêng (F/g) cho siêu tụ điện hóa. Hơn nữa, đồ thị phóng – sạc còn cho biết độ ổn định của vật liệu và của toàn bộ hệ khảo sát thông qua lặp lại qua các chu kỳ. Các kết quả này kết hợp với đồ thị quét vòng tuần hoàn và đồ thị đo tổng trở sẽ giúp các nhà nghiên cứu có đánh giá tổng quan về tính chất điện hóa của vật liệu và hệ tích trữ năng lượng, từ đó định hướng cho các nghiên cứu và phát triển tiếp theo.

Trong đề tài này, phép đo phóng xạ dòng cố định được thực hiện trên tất cả các mẫu carbon hoạt tính điều chế được ở vùng thế từ -1,0 đến 0 V với mật độ vi mật độ dòng điện cho sự phóng/ sạc thay đổi từ 0,2 đến 5 A/g tại nhiệt độ phòng.

2.6.5. Phương pháp tổng trở điện hoá

Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) là phương pháp nghiên cứu cơ chế phản ứng điện hóa bao gồm quá trình động học, lớp kép, phản ứng hóa học...; xác định được tổng trở và tìm mối liên quan giữa tổng trở và độ dẫn điện [143].

Các phép đo EIS trong nghiên cứu này được thực hiện ở dải tần số từ 10 mHz đến 500 kHz với dòng xoay chiều có biên độ 10 mV.

2.7. Phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu

2.7.1. Nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) dựa trên nguyên tắc sử dụng các chùm tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của chất rắn. XRD được sử dụng để phân tích vi cấu trúc như thành phần pha, độ tinh thể, kích thước hạt trung bình của vật liệu thông qua vị trí, cường độ tương đối và bề rộng của các mũi nhiễu xạ [144].

Trong luận án này, kỹ thuật XRD dùng để xác định thành phần pha và độ kết tinh hoá của sản phẩm được ghi trên máy X D8 Advance Bruker (Đức) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội, với tia phát xạ CuK_α có bước sóng λ là 1,5406 Å, điện áp 40 KV, cường độ 40 mA, ghi ở nhiệt độ 25 °C, góc quét 2θ từ 10 đến 80 ° và tốc độ quét $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$.

2.7.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X

Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ. Phổ EDS cho thông tin về các nguyên tố hóa học tồn tại trong mẫu và thành phần khối lượng/ nguyên tử của các nguyên tố này. Tuy nhiên, kỹ thuật này không chính xác với các nguyên tố nhẹ như B, H [145].

Trong luận án này, phổ EDS của các vật liệu được ghi trên thiết bị H7593 – Horiba (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.7.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) sử dụng chùm tia tới nằm trong vùng hồng ngoại. Khi vật liệu hấp thụ các tia hồng ngoại, có thể dẫn đến sự dao động trong phân tử. Mỗi nhóm chức trong hợp chất có năng lượng dao động đặc trưng, được xác định tại một số sóng tương ứng. Ghi nhận được số sóng và cường độ dao động trên phổ hồng ngoại, so với năng lượng dao động đặc trưng có thể nhận ra được nhóm chức đó và định lượng được nó [146].

Trong luận án này, phổ FTIR của sản phẩm được ghi trên máy Irapfinity-1S - Shimadzu (Nhật Bản) từ vùng 400 đến 4000 cm^{-1} trên nền KBr tại Trung tâm Thực hành – Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp.

2.7.4. Phổ tán xạ Raman

Phương pháp quang phổ tán xạ Raman dựa trên sự tán xạ ánh sáng đơn sắc trong vùng khả kiến, cận hồng ngoại và tử ngoại. Hai kỹ thuật FTIR và Raman được sử dụng hỗ trợ lẫn nhau do mỗi phương pháp cung cấp các thông tin khác nhau về vật liệu. Phổ FTIR phụ thuộc vào sự hấp thụ ánh sáng, cho biết thông tin về các nhóm chức. Trong khi đó, phổ Raman cho các thông tin về quá trình tán xạ ánh sáng, liên quan đến cấu trúc và các liên kết đối xứng [146].

Trong luận án này, phổ tán xạ Raman của các mẫu được đo trên thiết bị LabSpec 6 – Horiba (Nhật Bản) từ vùng 50 đến 3600 cm^{-1} tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.7.5. Hiển vi điện tử quét

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) sử dụng chùm tia electron năng lượng cao quét qua bề mặt mẫu để thu được ảnh của vật liệu. Kết quả thu được cho thấy hình thái (hình dạng, kích thước) và cấu trúc bề mặt của vật liệu [145].

Trong luận án này, ảnh SEM của các mẫu sản phẩm được chụp trên thiết bị Hitachi-S4800 (Nhật Bản) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.7.6. Hiển vi điện tử truyền qua

Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) sử dụng chùm electron có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu mỏng để tạo ảnh cho vật liệu. Khác với phương pháp SEM chỉ cho thông tin về hình dạng và bề mặt của vật liệu, phương pháp TEM còn cho biết hình thái ba chiều của vật liệu và cấu trúc bên trong của vật liệu [145].

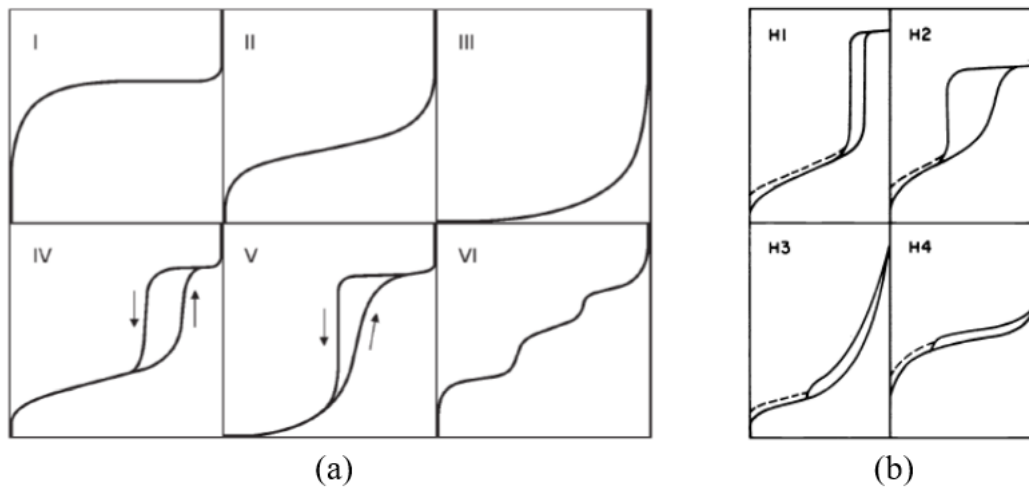
Trong luận án này, ảnh TEM của các mẫu được chụp trên thiết bị JEM1010 – JEOL (Nhật Bản) tại Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia TP.HCM.

2.7.7. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng, các đặc trưng của mao quản, thể tích và sự phân bố kích thước lỗ xốp. Thể tích V khí N_2 bị hấp phụ tỉ lệ với số phân tử N_2 bị hấp phụ. V phụ thuộc vào áp suất cân bằng P , nhiệt độ T và bản chất của vật liệu. Đẳng nhiệt hấp phụ N_2 đạt được khi tăng áp suất lên đến áp suất hơi bão hòa của khí N_2 tại -196°C . Sau khi đạt đến áp suất hơi bão hòa P_o , người ta đo các giá trị thể tích khí N_2 bị hấp phụ ở các áp suất tương đối (P/P_o) giảm dần thì thu được đường đẳng nhiệt giải hấp phụ N_2 . Đối với vật liệu mao quản trung bình, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 không trùng nhau, đây là hiện tượng trễ. Từ hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 có thể xác định được dạng mao quản của vật liệu. Theo IUPAC có sáu dạng đường trễ như Hình 2.10a.

Đường đẳng nhiệt loại I tương ứng với vật liệu vi mao quản (micropore) hoặc không có mao quản ($d < 2 \text{ nm}$). Loại II và III là của vật liệu có mao quản lớn hay còn gọi là đại mao quản (macropore) ($d > 50 \text{ nm}$). Loại IV và V là chỉ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình (mesopore) ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$). Loại VI rất ít gặp, nó đại diện cho vật liệu có các bề mặt tương đối lớn như muối carbon. Trong từng loại người ta còn chia ra các kiểu khác nhau (Hình 2.10b) [36].

Trong luận án này, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 tại $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ của vật liệu được đo trên thiết bị Micromeritics (Mỹ) tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.



Hình 2.10. Các kiểu: (a) đường trễ đẳng nhiệt hấp phụ vật lý và (b) đường trễ trong một dạng

2.7.8. Xác định điểm điện tích không pH_{PZC}

pH_{PZC} là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu có điện tích bằng không (Point of zero charge). Khi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, bề mặt vật liệu tích điện tích dương vì chứa các ion H^+ , do đó vật liệu sẽ hấp phụ tốt các ion âm. Trong trường hợp $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ vật liệu sẽ hấp phụ tốt các ion dương [147].

Trong luận án này, mẫu MC-1.0 được xác định điểm pH_{PZC} bằng cách tính độ lệch pH. Đầu tiên, chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1 M và điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH hoặc HCl sao cho giá trị pH ban đầu (pH_i) nằm trong khoảng từ 2 đến 12. Tiếp theo, cho 0,1 g vật liệu vào bình tam giác thể tích 100 mL đã có sẵn 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M với pH thích hợp. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc tròn trong 24 giờ với tốc độ 200 vòng/ phút. Sau đó, cặn rắn được lọc bỏ và đo pH sau

(pH_f). Tính giá trị chênh lệch ΔpH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) và vẽ đồ thị đường cong $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$. Điểm giao của đường cong với trục hoành, tức tại vị trí $\Delta\text{pH} = 0$ chính là pH_{PZC} của vật liệu [147].

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

3.1. Thành phần hoá học của nguyên liệu rơm và tro trấu

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố và thành phần sợi xơ của nguyên liệu rơm được trình bày trong Bảng 3.1. Có thể thấy rằng, hàm lượng carbon trong mẫu rơm ban đầu là khá cao (49,16 %). Đồng thời, hàm lượng ba polymer chính là cellulose (36,83 %), hemicellulose (27,18 %), lignin (17,2 %) nằm trong khoảng thường được công bố tương ứng là 32,0 – 38,6 %; 19,7 – 35,7 % và 13,5 – 22,3 % [32]. Kết quả chứng tỏ đây là nguồn nguyên liệu phù hợp cho ứng dụng điều chế vật liệu carbon từ rơm.

Bảng 3.1. Thành phần khối lượng các nguyên tố và sợi xơ trong rơm

Thành phần nguyên tố (%)						Thành phần sợi xơ (%)		
C	O	Si	Cl	K	Ca	Cellulose	Hemicellulose	Lignin
49,16	43,27	5,87	0,32	0,82	0,56	36,83	27,18	17,2

Kết quả phân tích thành phần hoá học của nguyên liệu tro trấu (Bảng 3.2) cho thấy tỷ lệ khối lượng SiO_2 là 85,40 %. Điều này cho thấy SiO_2 là thành phần chủ yếu trong mẫu tro ban đầu, phù hợp tỷ lệ thành phần khối lượng SiO_2 trong tro trấu thường được báo cáo (khoảng 80 đến 90 %). Vì vậy, đây là nguồn nguyên liệu thích hợp để thu hồi SiO_2 .

Bảng 3.2. Thành phần khối lượng các chất trong tro trấu

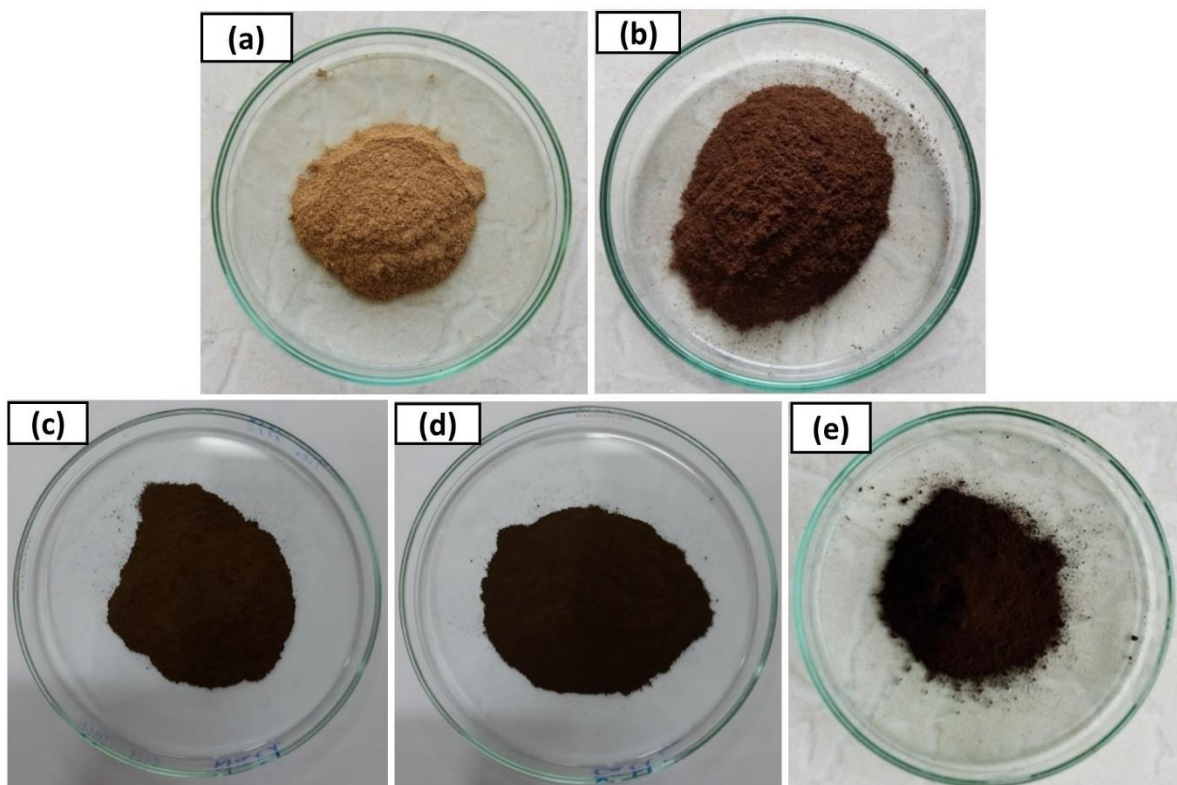
Các chất trong tro trấu	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3	Chất khác
Thành phần khối lượng (%)	85,40	0,25	0,83	0,65	1,53	2,15	9,19

3.2. Kết quả quá trình điều chế BC

3.2.1. Ảnh hưởng của tác nhân muối biến tính đến tính chất của BC

Ảnh chụp bằng máy ảnh của vật liệu trước và sau khi HTC được thể hiện trong Hình 3.1. Từ các ảnh có thể nhận thấy rằng màu vàng của nguyên liệu rơm ban đầu (Hình 3.1a) đã chuyển sang màu nâu đen trong các sản phẩm than sinh học, chứng tỏ có xảy ra sự carbon hóa trong quá trình HTC. Tuy nhiên, mẫu không thêm muối (Hình 3.1b) có màu nâu nhạt và dạng hạt còn thô tương tự rơm ban đầu,

trong khi các mẫu được bổ sung lần lượt NaCl, CaCl₂ và ZnCl₂ trong quá trình HTC (Hình 3.1c, d, e) có màu nâu đậm và hạt mịn hơn. Các ion chloride được biết là phá vỡ liên kết hydrogen giữa các sợi polymer cellulose liền kề, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hòa tan và loại bỏ chúng khỏi sinh khối. Các muối được thêm vào cũng có thể xúc tác các phản ứng ngưng tụ và có thể kết tủa vào các lỗ xốp của than sinh học [100]. Thêm nữa, từ Bảng 3.3 cho thấy hiệu suất chuyển hóa của mẫu BC-0 (66,1 %) cao hơn các mẫu BC và giảm dần theo thứ tự BCNa (58,4 %), BCCa (55,8 %) và BCZn (52,7 %). Điều này có thể giải thích là việc thêm muối làm giảm áp suất hơi của nước, do đó tăng nhiệt độ phản ứng và hỗ trợ tốt hơn quá trình carbon hoá theo thứ tự trên [100]. Kết quả này chứng tỏ rằng việc thêm muối, đặc biệt là ZnCl₂ trong quá trình HTC đã hỗ trợ sự carbon hóa của rơm, phù hợp với các công trình nghiên cứu trước đây khi thêm muối trong quá trình HTC glucose cũng như một số sinh khối khác như lõi bắp, gỗ thông,... [11, 148-150].



Hình 3.1. Ảnh của các mẫu (a) RS, (b) BC-0, (c) BCNa, (d) BCCa và (e) BCZn

Phổ FTIR của mẫu RS và các mẫu BC được đưa ra ở Hình 3.2. Từ Hình 3.2 nhận thấy tất cả các đường cong phổ đều xuất hiện các dao động đặc trưng của vật liệu nguồn gốc sinh khối. Trong đó, các vùng dao động được ghi nhận ở khoảng

3420 cm^{-1} (dao động hóa trị -OH), 2920 cm^{-1} (dao động hóa trị -CH₃), 1640 cm^{-1} (dao động hóa trị C=O), 1060 cm^{-1} (dao động biến dạng -OH) và 470 cm^{-1} (dao động hóa trị Si-O-Si) [140, 151-153].

Bảng 3.3. Hiệu suất chuyển hóa và hiệu suất hấp phụ của RS và mẫu BC

STT	Mẫu	Hiệu suất chuyển hóa, %	Hiệu suất hấp phụ, %
1	RS	-	38,76
2	BC-0	66,1	62,58
3	BCNa	58,4	77,60
4	BCCa	55,8	84,27
5	BCZn	52,7	91,14

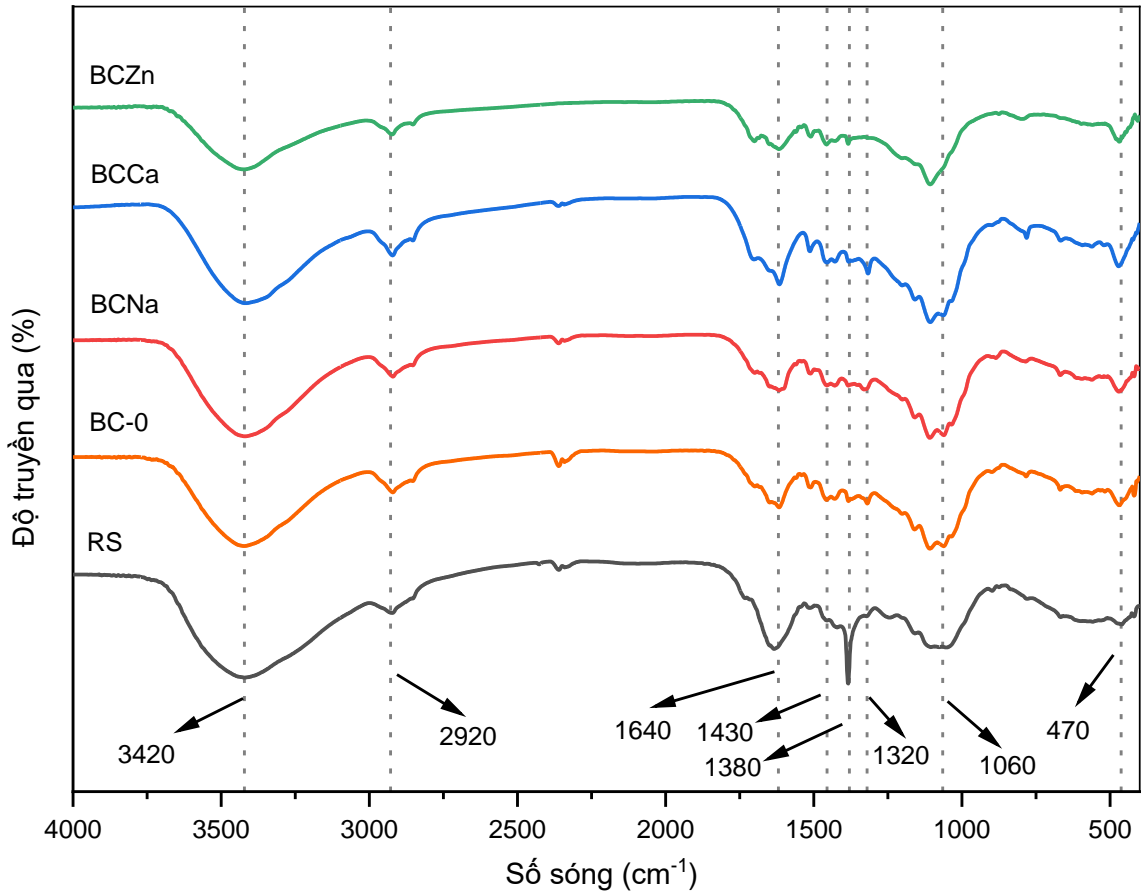
Ngoài ra, trên phổ FTIR còn quan sát thấy các dải hấp thụ ở khoảng 1430; 1380 và 1320 cm^{-1} được quy gán là vùng dấu vân tay của các thành phần khoáng chính trong rơm tương ứng là lignin (dao động biến dạng -O-CH₃), cellulose (dao động biến dạng -CH), hemicellulose (dao động hóa trị C-O) [151]. Tuy nhiên, cường độ các vùng dao động ở 1380, 1320 và 1060 cm^{-1} có sự biến đổi rõ rệt giữa các mẫu. Đối với các mẫu BC, dao động tại dải hấp thụ 1380 cm^{-1} giảm mạnh so với mẫu RS, chứng tỏ quá trình HTC đã thủy phân một phần cellulose. Đáng chú ý là mẫu BC-Zn gần như không quan sát thấy hai dải hấp thụ tại 1320 và 1060 cm^{-1} , cho thấy sự bổ sung muối ZnCl₂ hỗ trợ tốt nhất quá trình thủy phân hemicellulose và dehydrate hoá rơm. Trong HTC, cellulose và hemicelluloses bị loại bỏ nhanh chóng, còn lignin tương đối trơ cũng được khẳng định bởi Lynam và cộng sự [100].

Bảng 3.4. Phân tích thành phần nguyên tố và các thông số bề mặt của RS và BCZn

Mẫu	C %	O %	Si %	Cl %	K %	Ca %	S_{BET} m ² /g	VP cm ³ /g	DP nm
RS	49,16	43,27	5,87	0,32	0,82	0,56	1,3	0,004	21,6
BCZn	60,56	36,20	2,56	0,13	0,31	0,24	8,0	0,051	17,2

Như vậy sự tác động đồng thời của HTC và ZnCl₂ giúp chuyển hoá tốt hơn sinh khối rơm thành sản phẩm than sinh học. Hơn nữa, hiệu quả hấp phụ MB của

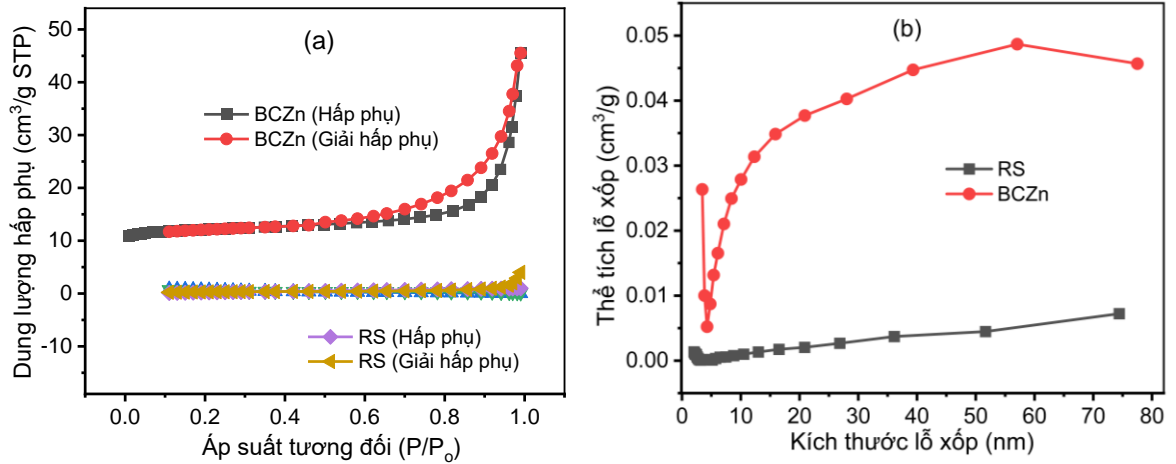
mẫu BCZn (91,14 %) cũng vượt trội so với các tác nhân muối khác. Do đó, muối $ZnCl_2$ được chọn làm tác nhân biến tính thích hợp cho quá trình điều chế than sinh học từ rơm bằng phương pháp HTC.



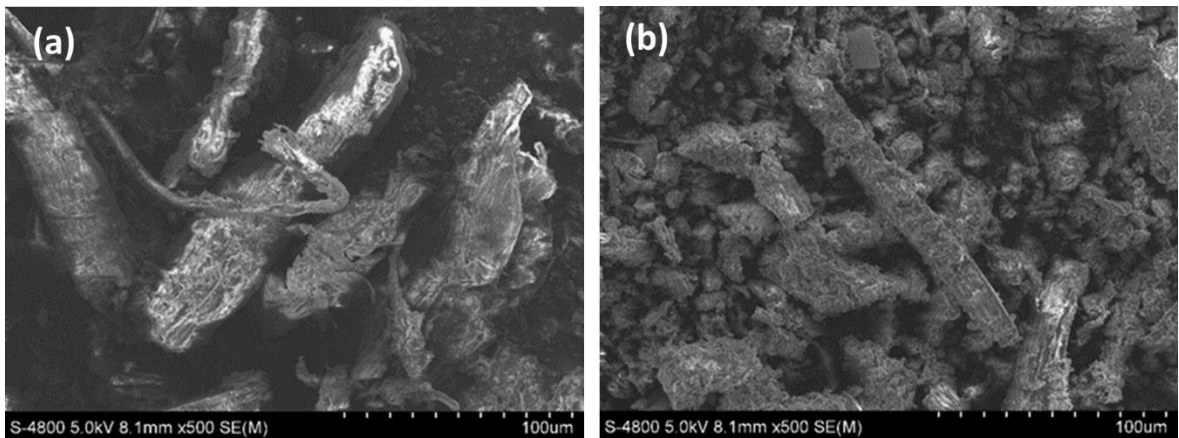
Hình 3.2. Phổ FTIR của RS và các mẫu BC

Nhằm làm rõ hơn ảnh hưởng của sự đồng biến tính rơm bởi HTC và muối $ZnCl_2$, một số đặc trưng cấu trúc khác của vật liệu được thực hiện. Phân tích thành phần nguyên tố và các thông số bề mặt của RS và BCZn được đưa ra trong Bảng 3.4. Từ Bảng 3.4 có thể nhận thấy hàm lượng C, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ xốp (VP) tăng đáng kể và kích thước lỗ xốp (DP) giảm rõ rệt, sau khi HTC rơm trong dung dịch muối $ZnCl_2$. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitrogen ở 77 K của RS và BCZn được cho trong Hình 3.3. Theo phân loại của IUPAC, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitrogen của mẫu BCZn thể hiện đường đẳng nhiệt loại IV và có một vòng từ trễ giữa các nhánh hấp phụ và giải hấp phụ, cho thấy có sự gia tăng số lượng mao quản dẫn đến mở rộng cấu trúc xốp của vật liệu. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với ảnh SEM thu được (Hình 3.4). Như vậy, so với rơm ban đầu,

mẫu than sinh học biến tính $ZnCl_2$ có cấu trúc xốp hơn, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn hơn. Đây là cơ sở chủ yếu để sử dụng vật liệu BCZn làm vật liệu hấp phụ hiệu quả.



Hình 3.3. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của mẫu RS và BCZn



Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu RS (a) và BCZn (b)

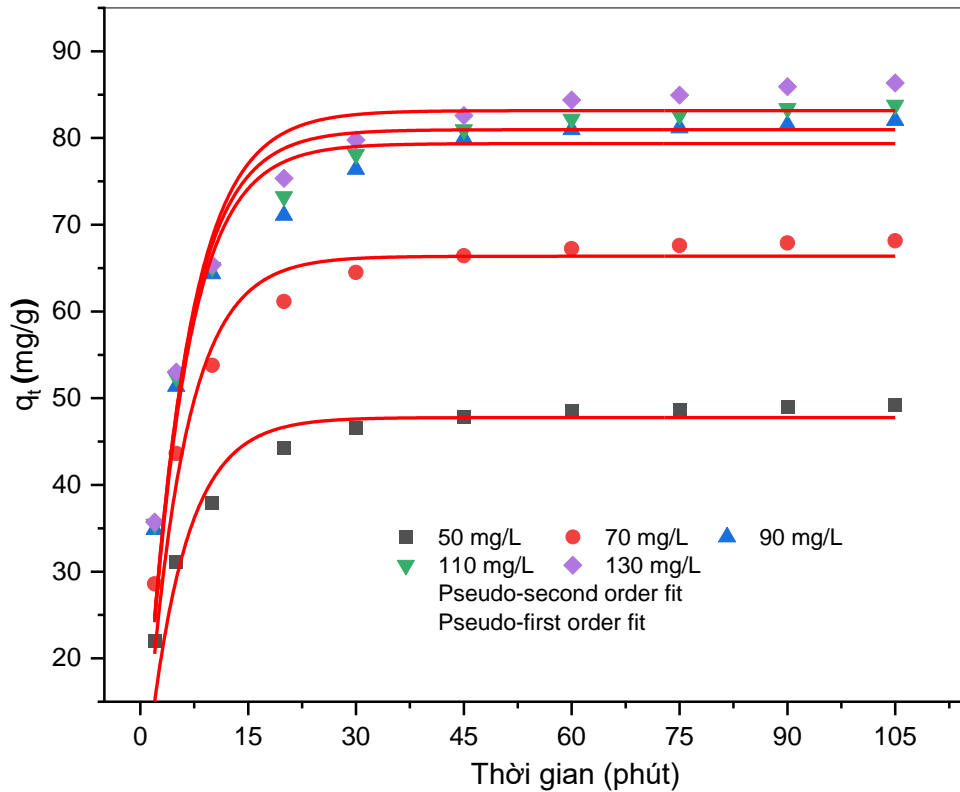
3.2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ MB trên mẫu BCZn

3.2.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

Hình 3.5 biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào thời gian tiếp xúc. Từ đồ thị cho thấy, khả năng hấp phụ của BCZn trên thuốc nhuộm MB tăng mạnh ở giai đoạn đầu (0 - 10 phút), sau đó chậm lại và gần như đạt trạng thái cân bằng hấp phụ sau thời gian khoảng 30 phút.

Ngoài ra, trên Hình 3.5 còn đưa ra các đường cong biểu diễn sự hấp phụ theo hai mô hình động học biểu kiến bậc một và biểu kiến bậc hai. Các thông số động học, hệ số tương quan (R^2) và Non-linear Chi-square (χ^2) được xác định từ hai mô

hình được liệt kê trong Bảng 3.5. Từ kết quả thực nghiệm cho thấy hồi quy phi tuyến tính của sự hấp phụ MB trên BCZn tuân theo mô hình biểu kiến bậc 2 tốt hơn mô hình biểu kiến bậc 1. Các giá trị R^2 của chúng theo mô hình biểu kiến bậc 2 đều cao hơn, trong khi đó các giá trị χ^2 thấp hơn so với mô hình biểu kiến bậc 1 ở tại mỗi nồng độ tương ứng. Ngoài ra, giá trị q_e thu được từ các giá trị thực nghiệm cũng cho thấy sự phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2.



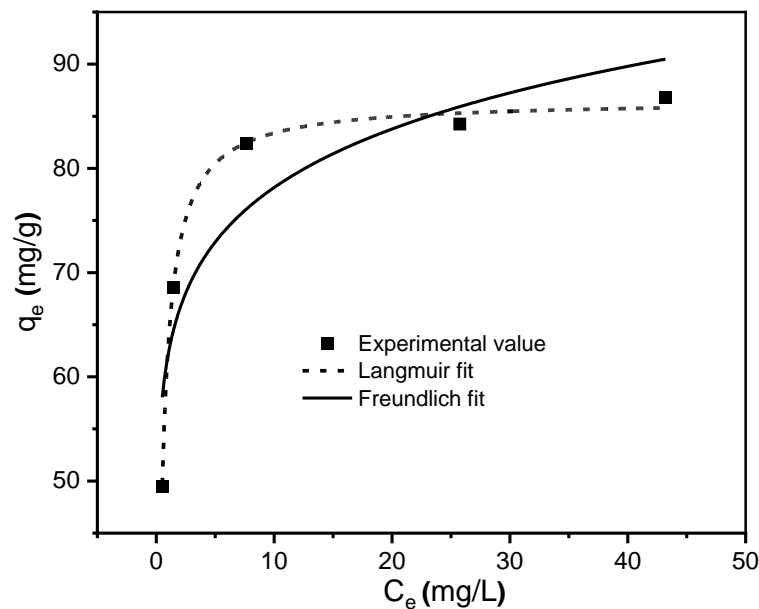
Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu BCZn

Bảng 3.5. Các thông số động học của sự hấp phụ MB trên BCZn ở 30 °C

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Mô hình biểu kiến bậc 1				Mô hình biểu kiến bậc 2			
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	χ^2	k_2 (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	χ^2
50	49.23	0.1883	47.77	0.896	3.827	0.0067	50.60	0.994	0.177
70	68.14	0.1849	65.36	0.898	4.411	0.0047	69.37	0.999	0.102
90	82.03	0.1816	79.35	0.899	5.935	0.0039	83.22	0.996	0.030
110	83.79	0.1809	80.96	0.900	5.978	0.0038	84.94	0.997	0.029
130	86.34	0.1737	83.16	0.904	5.596	0.0035	87.47	0.997	0.031

3.2.2.2. Đẳng nhiệt hấp phụ

Hình 3.6 biểu diễn các đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được chuẩn hóa theo dữ liệu thực nghiệm. Các kết quả được trình bày được trong Bảng 3.6. Có thể nhận thấy, các giá trị R^2 theo mô hình Langmuir cao hơn và giá trị χ^2 thấp hơn so với mô hình Freundlich. Hơn nữa, kết quả $q_{\max} = 86,55 \text{ mg/g}$ tính toán theo lý thuyết từ mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir khá phù hợp với các giá trị $q_{e,\text{exp}}$ thu được từ thực nghiệm. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ MB trên BCZn tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Giá trị R_L thuộc khoảng từ 0 đến 1, chứng minh sự hấp phụ MB trên BCZn xảy ra thuận lợi.



Hình 3.6. Dữ liệu thực nghiệm và các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Bảng 3.6. Các thông số đẳng nhiệt của sự hấp phụ MB trên BCZn

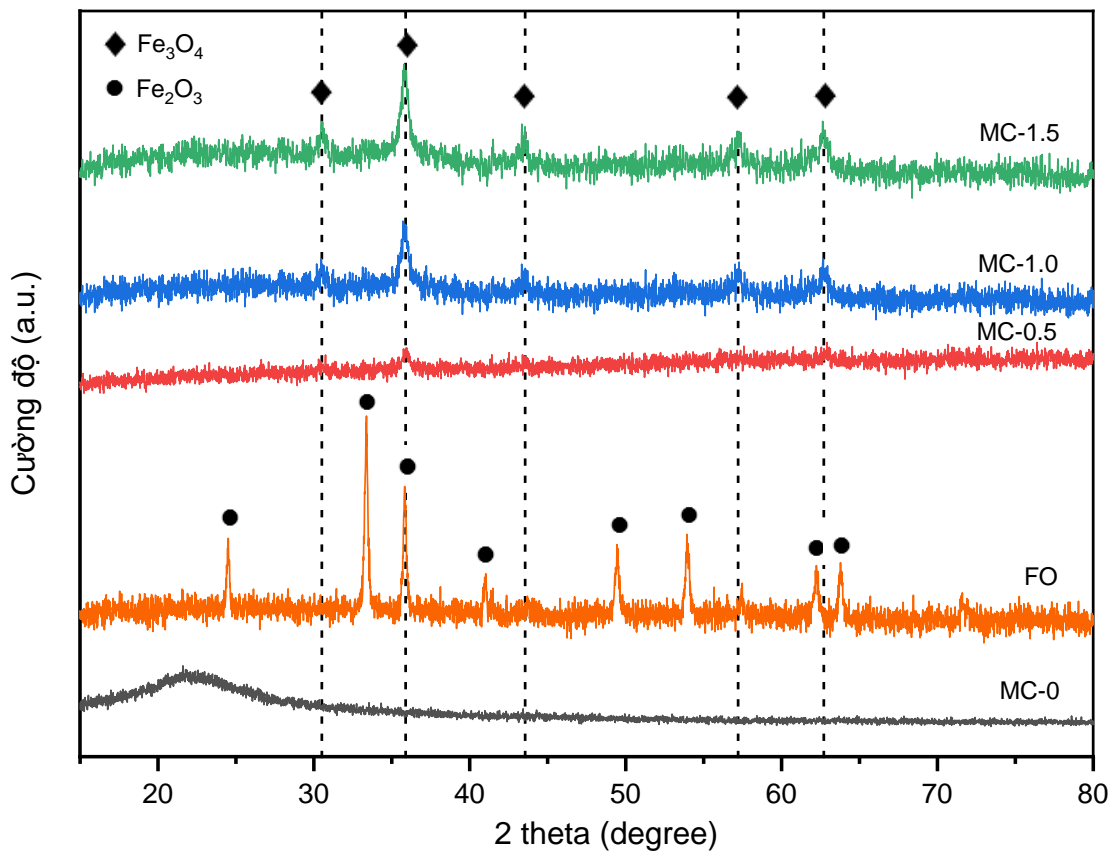
$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	Mô hình đẳng nhiệt Langmuir					Mô hình đẳng nhiệt Freundlich			
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F (mg/g L ^{-1/n} mg ^{1/n})	n_F	R^2	χ^2
86,80	86,55	2,645	0,003	0,997	0,027	62,08	9,996	0,834	33,443

So sánh với các công trình đã công bố, dung lượng hấp phụ cực đại MB trên BCZn có thể cạnh tranh với nhiều chất hấp phụ được báo cáo trước đây [101, 154, 155]. Như vậy, từ nguồn thải rom đã điều chế vật liệu than sinh học bằng phương pháp đơn giản, chi phí thấp, khả năng hấp phụ tốt trong xử lý môi trường nước thải.

3.3. Kết quả quá trình điều chế MC

3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $FeCl_3$ đến tính chất của MC

Giản đồ XRD của FO và các mẫu MC được cho trong Hình 3.7. Đối với các mẫu so sánh, trong FO xuất hiện các pic đặc trưng của pha tinh thể hematite Fe_2O_3 (JCPDS 00-001-1053) tại các vị trí $2\theta = 24,51; 33,31; 35,90; 40,89; 49,57; 53,95; 62,25; 63,81^\circ$, trong khi mẫu MC-0 có một pic rộng ở khoảng $2\theta = 22^\circ$ được cho là của tinh thể carbon mới hình thành hoặc từ lignin và SiO_2 trong các nguồn thải sinh khối [103, 105, 156, 157].



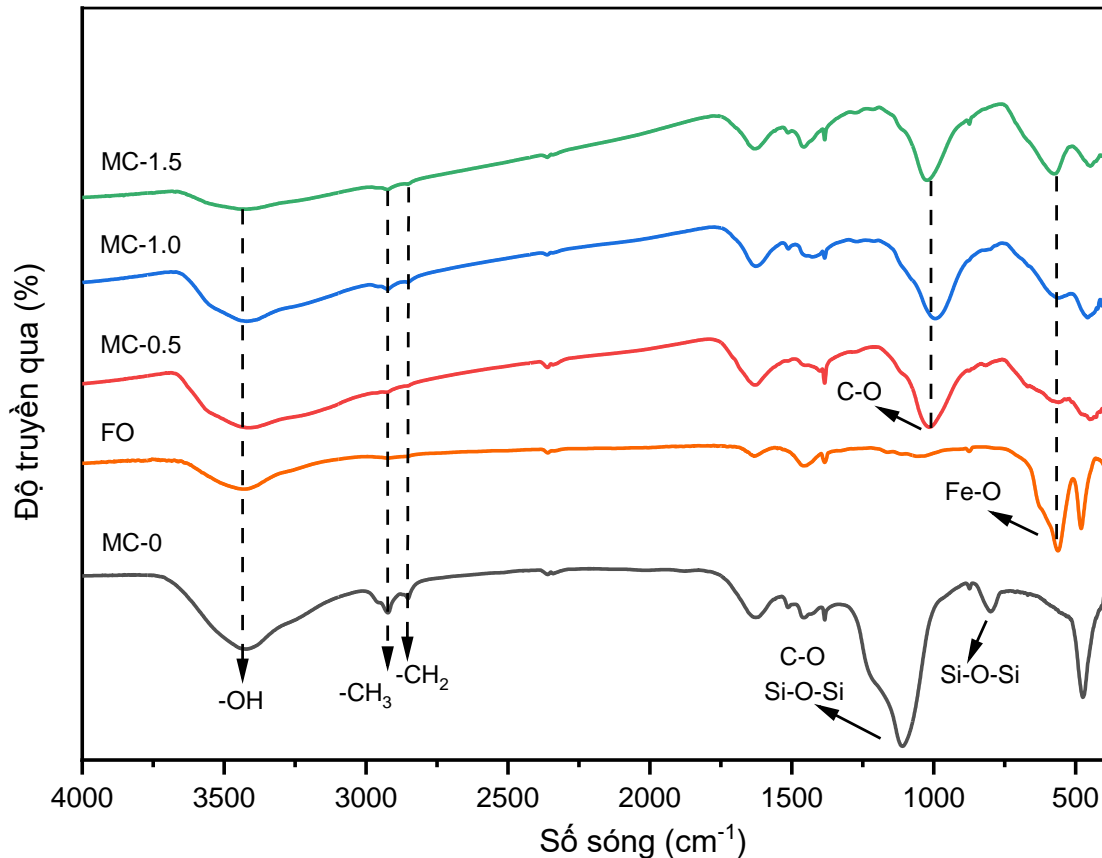
Hình 3.7. Giản đồ XRD của FO và các mẫu MC

Đối với các mẫu MC, cả 3 mẫu đều cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng của các pha tinh thể từ tính magnetite Fe_3O_4 (JCPDS 00-019-0629) tại các vị trí $2\theta = 30,46; 35,86; 43,58; 57,25; 62,65^\circ$. Điều này cho thấy các ion Fe^{3+} được bổ sung

trong quá trình HTC đã bị khử một phần bởi carbon từ sinh khối thành các ion Fe^{2+} , sau cùng được chuyển hoá thành Fe_3O_4 [105, 158] theo các phương trình sau:



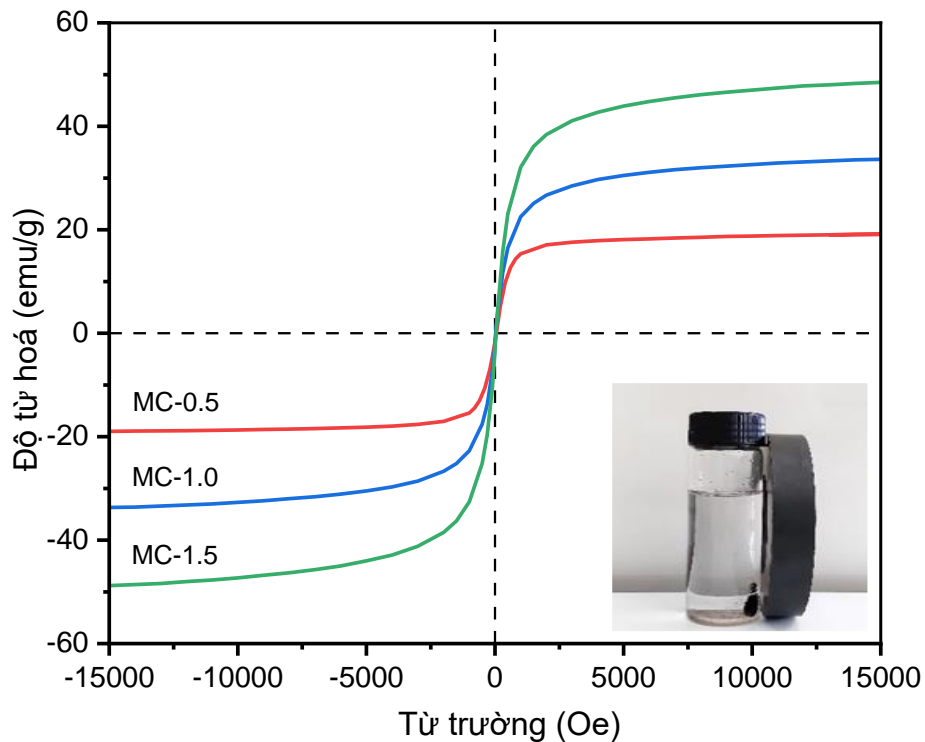
Ngoài ra, cường độ các pic của pha Fe_3O_4 tỉ lệ với nồng độ muối FeCl_3 thêm vào. Như vậy, khi lượng Fe^{3+} tăng sẽ giúp hỗ trợ quá trình hình thành tinh thể magnetite trong vật liệu MC.



Hình 3.8. Phổ FTIR của FO và các mẫu MC

Phổ FTIR của FO và các mẫu MC được đưa ra ở Hình 3.8. Có thể thấy rằng, cả năm mẫu đều có dải hấp thụ rộng ở khoảng 3420 cm^{-1} ứng với dao động kéo dài của nhóm $-\text{OH}$ [159]. Đối với các mẫu MC, các dải ở 2920 cm^{-1} và 2850 cm^{-1} có thể được gán cho dao động hoá trị C-H của các nhóm methyl và methylene [160]. Đối với mẫu MC-0, xuất hiện dải hấp thụ cực đại ở vị trí 1110 cm^{-1} có thể gán cho dao

động hoá trị C-O của lignin hoặc dao động hoá trị Si-O-Si và dao động biến dạng uốn của Si-O-Si ở 798 cm^{-1} [161, 162]. Đối với các mẫu MC có chứa Fe, dao động kéo dài của C-O được dịch chuyển đến 1000 cm^{-1} [163]. Nhìn chung, cường độ của tất cả các pic trong MC có chứa Fe đều thấp hơn so với MC-0 và có sự dịch chuyển nhẹ, chứng tỏ phản ứng hóa học đã xảy ra khi cho Fe^{3+} vào dung dịch. Đáng chú ý là xuất hiện đỉnh hấp thụ ở 560 cm^{-1} và cường độ của chúng tăng dần từ mẫu MC-0.5 đến MH-1.5 được cho là do dao động hoá trị của liên kết Fe-O [102].

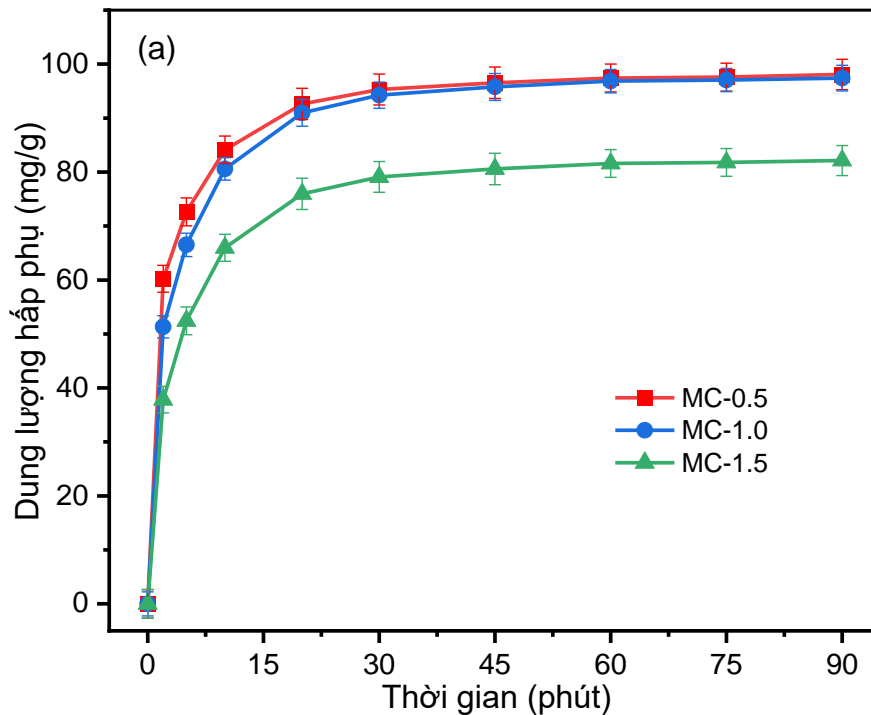


Hình 3.9. Đường cong từ hoá của các mẫu MC và khả năng thu hồi bằng từ trường ngoài của mẫu MC-1.0

Từ các đường cong từ hoá (Hình 3.9) cho thấy độ từ hóa của các mẫu MC-0.5, MC-1.0, MC-1.5 tăng dần, lần lượt đạt khoảng 18,97; 33,7 và 48,8 emu/g. Nhìn chung, các mẫu có độ từ hoá cao và vật liệu có thể được tách ra khỏi dung dịch sau khi hấp phụ, đặc biệt là khi nồng độ dung dịch $\text{FeCl}_3 \geq 1,0\text{ M}$. Điều này cho thấy sự phù hợp với kết quả phân tích XRD và FTIR rằng các vật liệu than sinh học từ tính có thể thu hồi để tái sử dụng một cách dễ dàng bằng từ trường ngoài sau quá trình hấp phụ [164, 165].

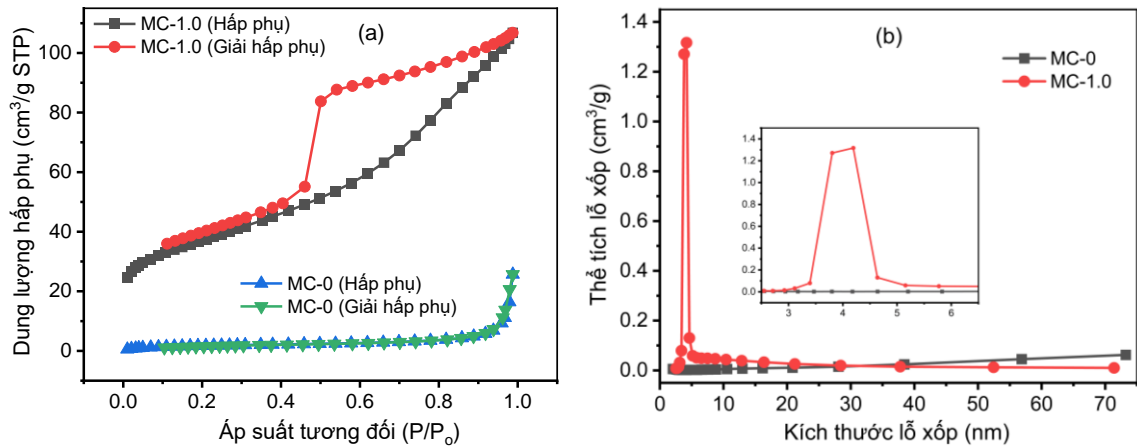
Để xác định nồng độ dung dịch FeCl_3 thích hợp cho quá trình điều chế MC, khả năng hấp phụ MB trên các mẫu MC được tiến hành trong cùng điều kiện thử

nghiệm. Dung lượng hấp phụ theo thời gian của các mẫu MC được biểu diễn trong Hình 3.10. Có thể thấy rằng tại cùng một thời điểm, khả năng hấp phụ luôn theo thứ tự MC-0.5 ~ MC-1.0 > MC-1.5. Khi hệ đạt trạng thái cân bằng hấp phụ, dung lượng hấp phụ của các mẫu MC-0.5, MC-1.0, MC-1.5 đạt được lần lượt là 98,07; 97,40 và 82,14 mg/g. Như vậy, mẫu MC-1.0 vừa có khả năng hấp phụ tốt, vừa có độ từ hóa cao, do đó được chọn để thực hiện các phân tích đặc trưng chuyên sâu nhằm làm rõ cấu trúc vật liệu than sinh học từ tính.



Hình 3.10. Dung lượng hấp phụ theo thời gian của các mẫu MC

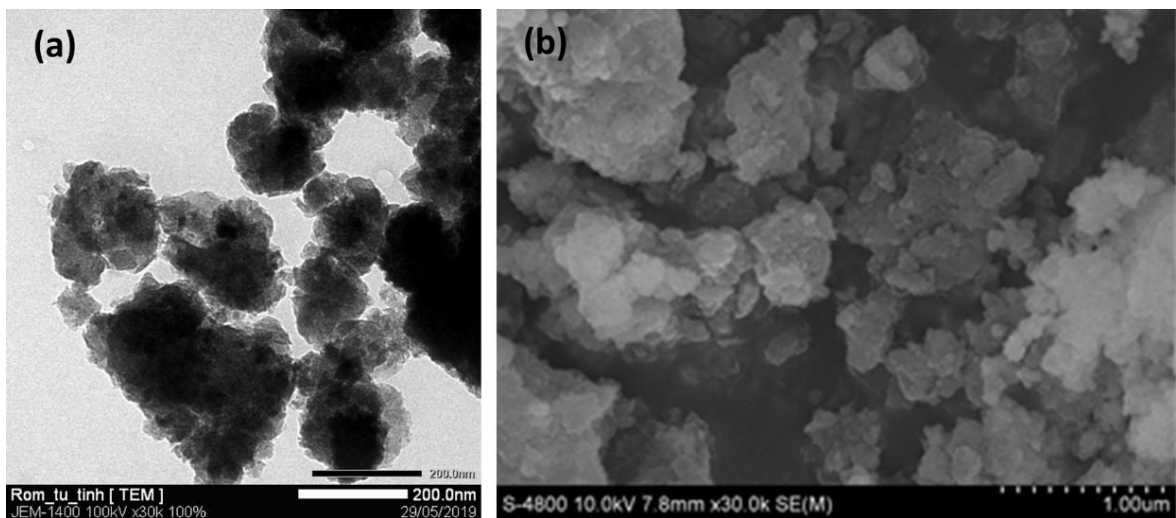
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitrogen ở 77 K và các thông số bề mặt của MC-0 và MC-1.0 được trình bày trong Hình 3.11 và Bảng 3.7. Mẫu MC-0 có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp đều thấp, tương ứng là $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,032 \text{ cm}^3/\text{g}$. Điều thú vị là trong mẫu MC-1.0, có sự gia tăng đáng kể $S_{\text{BET}} = 171,4 \text{ m}^2/\text{g}$; $VP = 0,154 \text{ cm}^3/\text{g}$. Theo phân loại của IUPAC, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitrogen của mẫu MC-1.0 thể hiện đường đẳng nhiệt loại IV và có một vòng trễ giữa các nhánh hấp phụ và giải hấp phụ của chúng, điều này cho thấy sự hiện diện của cấu trúc mesopore trong vật liệu. Hơn nữa, kích thước lỗ xốp của MC-1.0 là $4,43 \text{ nm}$ (nằm trong khoảng $2 - 50 \text{ nm}$), chứng tỏ sự hiện diện của cấu trúc mesopore trong MC-1.0 [98, 166].



Hình 3.11. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của mẫu MC-0 và MC-1.0

Bảng 3.7. Các thông số bề mặt của các mẫu MC-0 và MC-1.0

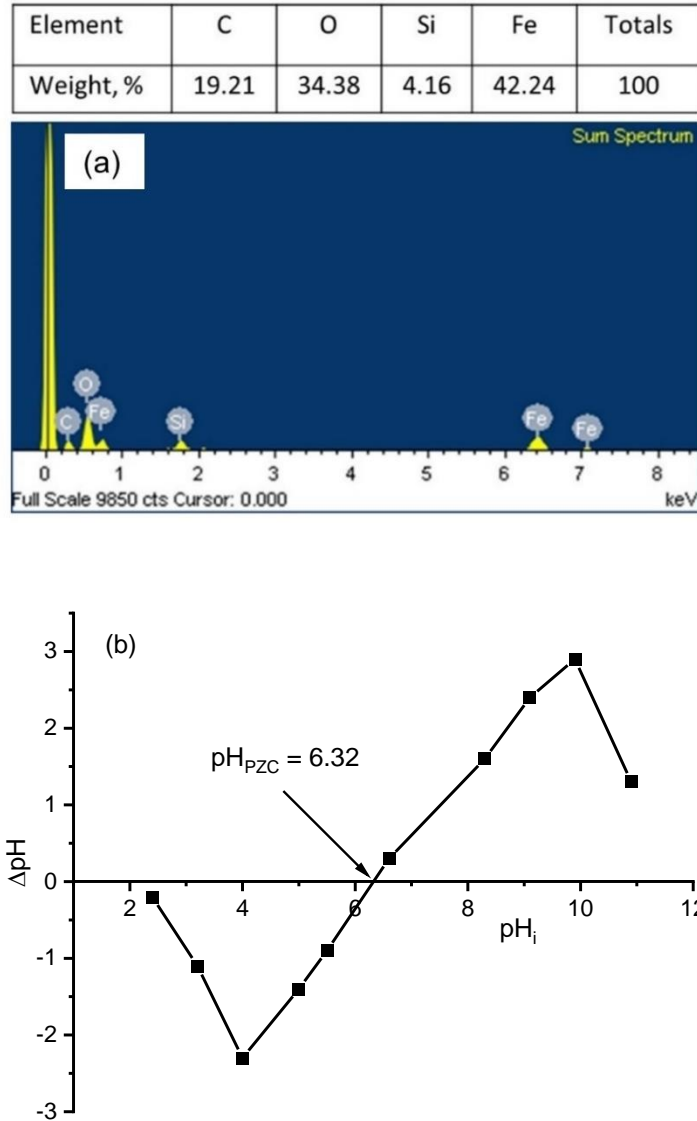
Mẫu	S_{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DP (nm)
MC-0	6,6	0,032	23,01
MC-1.0	171,4	0,154	4,43



Hình 3.12. Ảnh TEM (a), SEM (b) của mẫu MC-1.0

Từ ảnh TEM của mẫu MC-1.0 (Hình 3.12a) cho thấy sản phẩm gồm các hạt có kích thước khoảng 100 - 200 nm. Cùng với kết quả thu được từ phương pháp hiển vi SEM (Hình 3.12b) có thể thấy rằng sản phẩm MC-1.0 có cấu trúc tương đối xốp, một tính chất quan trọng làm nâng cao hiệu quả hấp phụ cho vật liệu than sinh học từ tính. Phổ chụp EDX (Hình 3.13a) cho thấy mẫu MC-1.0 có thành phần khối lượng nguyên tố chủ yếu là C (19,21 %), O (34,38 %) và Fe (42,24 %). Từ đây có

thể tính toán được tỉ lệ khối lượng C : Fe₃O₄ thích hợp trong mẫu than sinh học từ tính là 58,33 : 19,21, tương ứng khoảng 3 : 1. pH_{PZC} của mẫu MC-1.0 được xác định là 6,32 (Hình 3.13b).



Hình 3.13. a) Phổ EDS và b) Đồ thị xác định pH_{PZC} của mẫu MC-1.0

3.3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0

3.3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

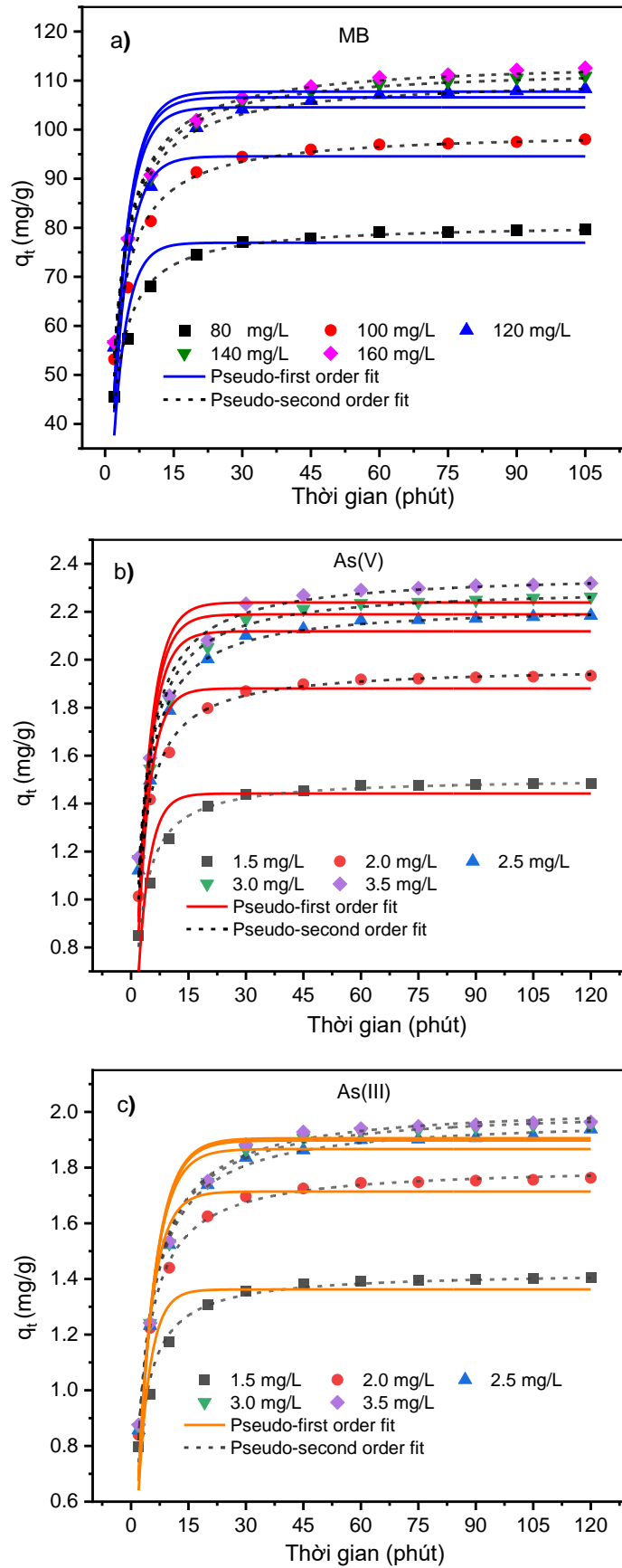
Các nghiên cứu động học hấp phụ là rất cần thiết vì cung cấp thông tin về hiệu quả và cơ chế của quá trình hấp phụ. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ của thuốc nhuộm MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 được trình bày trong Hình 3.14. Khả năng hấp phụ của MC-1.0 trên thuốc nhuộm MB tăng mạnh ở giai đoạn đầu (0 - 10 phút), sau đó chậm lại và gần như đạt trạng thái cân bằng sau thời gian 30 phút.

Trong khi đó, khả năng hấp phụ của MC-1.0 trên As(V) và As(III) tăng nhanh ở khoảng 30 phút đầu, sau đó tăng chậm và gần như đạt trạng thái cân bằng sau khoảng 75 phút tiếp xúc. Vì vậy, để chắc chắn rằng cân bằng được thiết lập, thời gian hấp phụ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo là 60 phút đối với MB, 90 phút đối với As(V) và As(III).

Ngoài ra, trên Hình 3.14 còn có các đường cong biểu diễn sự hấp phụ theo hai mô hình động học biểu kiến bậc một và biểu kiến bậc hai. Các thông số động học, hệ số tương quan (R^2) và Chi-square (χ^2) phi tuyến tính được xác định từ hai mô hình được trình bày trong Bảng 3.8. Kết quả thu được cho thấy dữ liệu thực nghiệm của sự hấp phụ tuân theo hồi quy phi tuyến tính của mô hình biểu kiến bậc 2 tốt hơn mô hình biểu kiến bậc 1. Các giá trị R^2 theo mô hình biểu kiến bậc 2 đều cao hơn và các giá trị χ^2 thấp hơn so với mô hình biểu kiến bậc 1 ở tại mỗi nồng độ tương ứng. Hơn nữa, giá trị q_e thu được từ thực nghiệm phù hợp với mô hình biểu kiến bậc 2 hơn mô hình biểu kiến bậc 1. Nhiều công trình nghiên cứu hấp phụ MB và As trên vật liệu carbon từ tính cũng đưa ra kết quả tương tự [167-170].

Bảng 3.8. Các thông số động học của sự hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 ở 30 °C

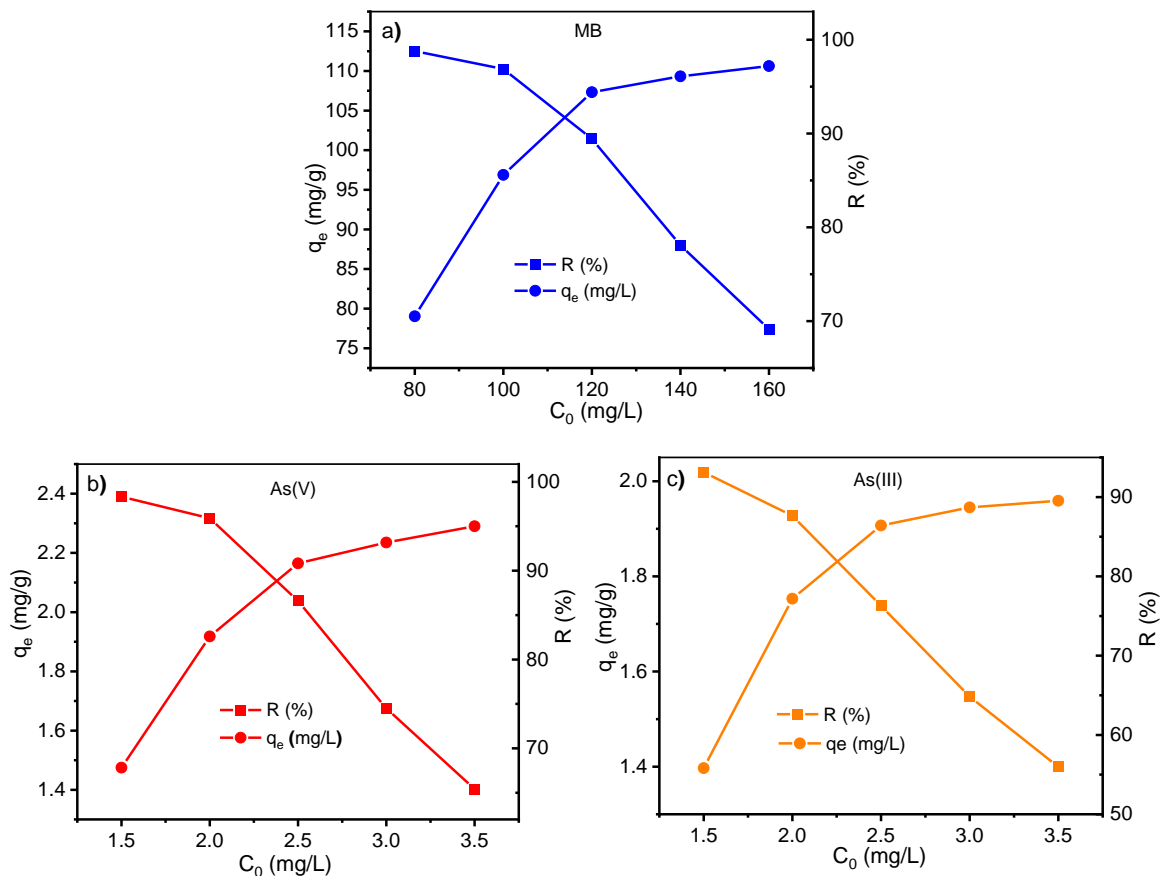
Chất bị hấp phụ	C_0 mg/L	$q_{e,exp}$ mg/g	Mô hình biểu kiến bậc 1				Mô hình biểu kiến bậc 2			
			k_1 min ⁻¹	$q_{e,cal}$ mg/g	R^2	χ^2	k_2 g/mg min	$q_{e,cal}$ mg/g	R^2	χ^2
MB	80	79.74	0.3357	76.94	0.864	3.043	0.0071	80.87	0.987	0.274
	100	98.03	0.2972	94.56	0.875	4.403	0.0050	99.72	0.986	0.459
	120	108.35	0.2870	104.55	0.900	3.950	0.0042	110.51	0.994	0.207
	140	110.91	0.2830	106.58	0.899	4.120	0.0041	112.78	0.995	0.193
	160	112.57	0.2796	107.75	0.893	4.473	0.0039	114.12	0.994	0.244
As(V)	1.5	1.482	0.3325	1.442	0.867	0.059	0.3774	1.507	0.987	0.006
	2.0	1.929	0.3084	1.880	0.915	0.053	0.2608	1.971	0.998	0.001
	2.5	2.179	0.2784	2.119	0.902	0.089	0.2049	2.227	0.993	0.006
	3.0	2.257	0.2752	2.189	0.888	0.104	0.1961	2.302	0.991	0.009
	3.5	2.312	0.2713	2.239	0.886	0.108	0.1855	2.362	0.989	0.010
As(III)	1.5	1.404	0.3176	1.362	0.857	0.067	0.3793	1.426	0.981	0.008
	2.0	1.763	0.2635	1.714	0.936	0.051	0.2362	1.806	0.998	0.001
	2.5	1.938	0.2264	1.867	0.937	0.073	0.1795	1.978	0.997	0.003
	3.0	1.954	0.2189	1.897	0.931	0.085	0.1709	2.002	0.995	0.006
	3.5	1.964	0.2178	1.905	0.928	0.092	0.1689	2.015	0.994	0.008



Hình 3.14. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở các nồng độ khác nhau của mẫu MC-1.0

3.3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ và đẳng nhiệt hấp phụ

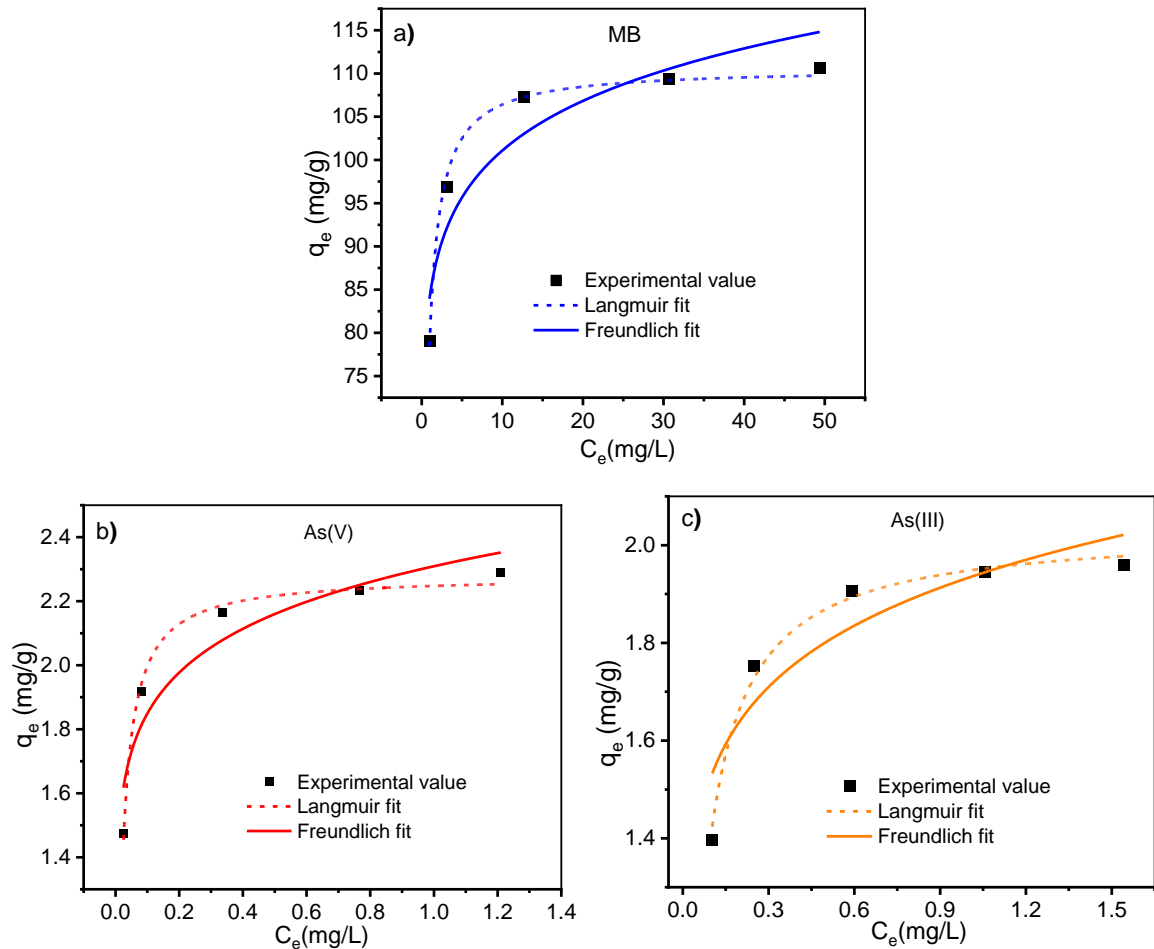
Hình 3.15 cho thấy sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch MB, As(V) và As(III) ban đầu đến khả năng hấp phụ của mẫu MC-1.0. Dung lượng hấp phụ MB và As trên MC-1.0 lần lượt tăng nhanh trong khoảng nồng độ 80 - 120 mg/L và 1,5 - 2,5 mg/L. Sau đó nếu tiếp tục tăng nồng độ ban đầu của MB > 120 mg/L và As > 2,5 mg/L, dung lượng hấp phụ tăng chậm, gần như không đáng kể. Dung lượng hấp phụ MB, As(V) và As(III) của MC-1.0 lần lượt đạt giá trị cao nhất là 112,57 mg/L (tại nồng độ MB ban đầu 160 mg/L), 2,312 mg/L và 1,964 mg/L (tại nồng độ ban đầu As(V) và As(III) 3,5 mg/L).



Hình 3.15. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ban đầu đến dung lượng và hiệu suất loại bỏ của mẫu MC-1.0.

Dung lượng hấp phụ tăng là do ở nồng độ cao hơn của các chất bị hấp phụ, lực truyền khối lớn hơn và tăng số lượng va chạm giữa các phân tử chất bị hấp phụ và MC-1.0, giúp cho các tâm hấp phụ có sẵn trên bề mặt vật liệu dễ dàng tham gia liên kết hơn. Ngoài ra, Hình 3.15 cũng cho thấy hiệu suất hấp phụ MB, As(V) và

As(III) trên MC-1.0 giảm khi tăng nồng độ các chất bị hấp phụ ban đầu tăng. Hiệu suất hấp phụ giảm là do số lượng các tâm hoạt động trên bề mặt MC-1.0 giảm khi tăng nồng độ chất ban đầu [170-172]. Đáng quan tâm là với nồng độ ban đầu MB < 120 mg/L và As(V), As(III) < 2,5 mg/L, lần lượt trên 80 % chất ô nhiễm đã được loại bỏ khỏi dung dịch, cho thấy hiệu quả của MC-1.0 trong việc ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý nước ô nhiễm bởi MB, As(V) và As(III).



Hình 3.16. Dữ liệu thực nghiệm và các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich trên MC-1.0

Bảng 3.9. Các thông số đẳng nhiệt của sự hấp phụ trên MC-1.0 ở 30 °C

Chất bị hấp phụ	$q_{e,exp}$ mg/g	Mô hình đẳng nhiệt Langmuir					Mô hình đẳng nhiệt Freundlich				
		q_{max} mg/g	K_L L/mg	R_L	R^2	χ^2	K_F mg/g L ^{-1/n} mg ^{1/n}	n_F	R^2	χ^2	
MB	110.63	110.64	2.518	0.003	0.996	0.027	84.138	12.546	0.884	24.427	
As(V)	2.31	2.285	81.919	0.003	0.985	0.003	2.325	10.950	0.904	0.608	
As(III)	1.19	2.034	22.69	0.012	0.987	0.001	1.934	9.783	0.830	0.311	

Bảng 3.10. Bảng so sánh độ từ hoá và dung lượng hấp phụ của MC-1.0 với các chất hấp phụ khác

Nguyên liệu	Điều kiện tổng hợp	Độ từ hoá, emu/g	q_{max} , mg/g			Công trình
			MB	As(V)	As(III)	
Rom, FeCl ₃ , KOH	HTC 180 °C, 14 giờ	18,97 – 48,80	110,6	2,31	1,19	Đề tài này
Vỏ cà phê, FeCl ₃ , FeSO ₄ , NH ₃	HTC 220 °C, 6 giờ	7,05	78	-	-	[102]
Bột giấy, FeCl ₃	HTC 200 °C, 1 giờ	2	11,03	-	-	[103]
Fe(NO ₃) ₃ , NaOH, ethylene glycol	Nhiệt phân 800 °C, 2 giờ	30,74	72	-	-	[173]
Chitosan, FeCl ₂ , FeCl ₃ , NH ₃	Thủy phân	22,7	50,37	-	-	[174]
FeCl ₂ , FeCl ₃ , NH ₃ , TEOS	Thủy phân	58,7	43,15	-	-	[175]
Bột giấy, FeCl ₃	Nhiệt phân 500 °C, 2 giờ	-	-	2,00	0,71	[106]
Than hoạt tính, FeCl ₂ , KOH	Ngâm, sấy 100 °C, 10 giờ, nhiều lần	-	-	1,95	-	[176]
Vỏ trấu, FeCl ₃	Nhiệt phân 600 °C, 1 giờ	-	-	-	0,09	[177]
Vỏ lúa mì, FeCl ₃	Nhiệt phân 600 °C, 1 giờ	-	-	-	0,11	[177]

Hình 3.16 biểu diễn các đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được chuẩn hóa theo dữ liệu thực nghiệm. Các kết quả được trình bày được trong Bảng 3.9. Có thể nhận thấy, cả hai đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của MB, As(V) và As(III) đều có hệ số tương quan lớn. Các giá trị của $n > 1$ và R_L với $0 < R_L$

< 1 , chứng tỏ rằng sự hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 diễn ra thuận lợi. Tuy nhiên, các hệ số tương quan R^2 và các kết quả q_{\max} tính toán theo lý thuyết từ mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir phù hợp với các giá trị $q_{e,\text{exp}}$ thu được từ thực nghiệm hơn so với mô hình Freundlich. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ trên MC-1.0 tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Điều này phù hợp với một số công trình nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ MB và As trên vật liệu điều chế từ sinh khối [169, 178-181].

Bảng 3.10 so sánh dung lượng hấp phụ của MC-1.0 với các chất hấp phụ khác nhau. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 lớn hơn so với nhiều chất hấp phụ được báo cáo trước đây. Như vậy, bằng phương pháp điều chế đơn giản và nguyên liệu rẻ tiền, có thể điều chế được vật liệu carbon từ tính hấp phụ MB, As(III) và As(V) tốt, dễ thu hồi bằng từ trường ngoài, hứa hẹn một dòng vật liệu hiệu quả kinh tế cao trong xử lý môi trường nước ô nhiễm.

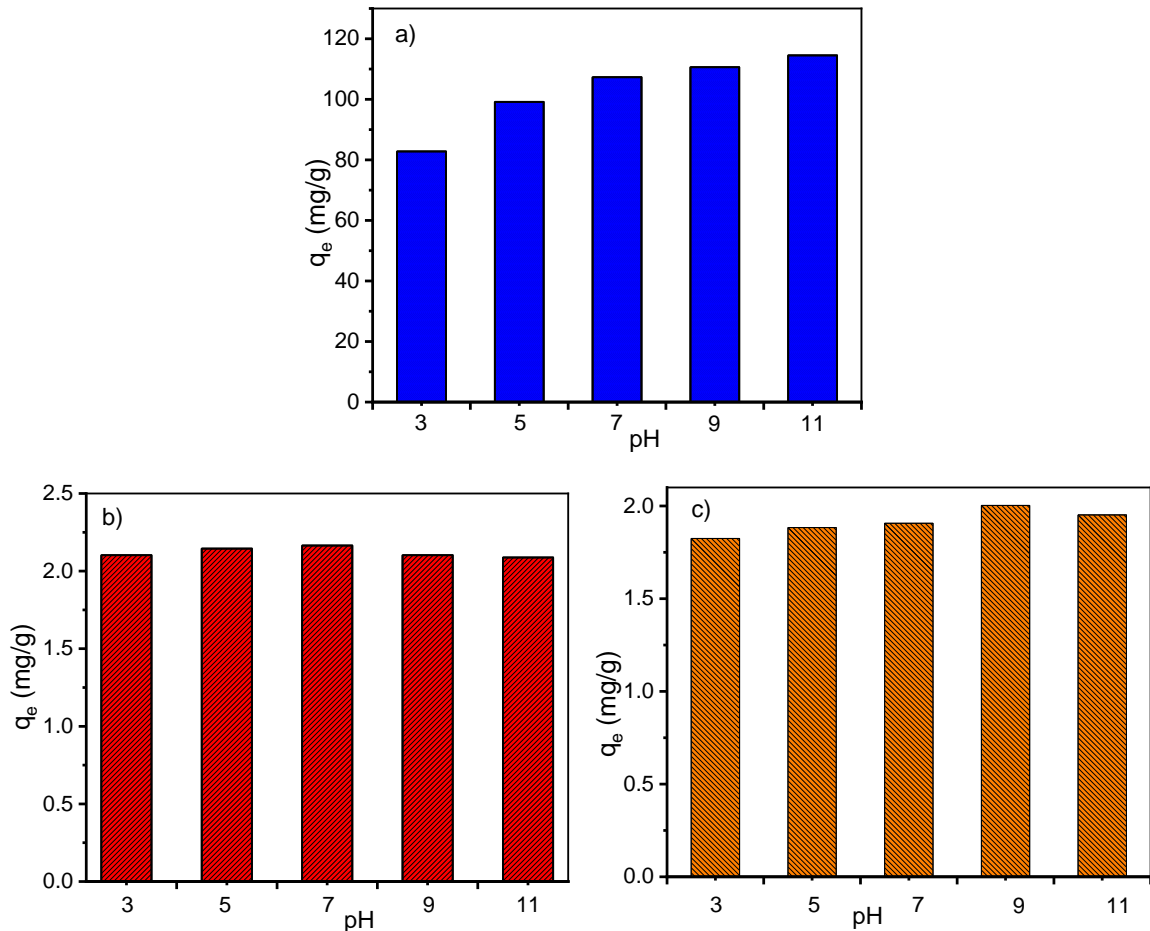
3.3.2.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch đầu

Độ pH của dung dịch ban đầu có vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ của vật liệu, đặc biệt là về hiệu quả hấp phụ [182]. Sự thay đổi điện tích bề mặt của MC-1.0 theo giá trị pH làm thay đổi hiệu quả hấp phụ MB, As(V) và As(III) trong dung dịch [183]. Ảnh hưởng của pH dung dịch ban đầu đến sự hấp phụ của MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 được mô tả trong Hình 3.17.

Từ Hình 3.17a cho thấy khả năng hấp phụ MB của vật liệu than sinh học từ tính MC-1.0 tăng từ 3 đến 7 và thay đổi nhẹ khi pH dung dịch vượt quá 7. Như đã biết, điện tích bề mặt của vật liệu được đánh giá bằng điểm điện tích không pH_{PZC} , khi $pH < pH_{PZC}$ thì bề mặt vật liệu tích điện dương và khi $pH > pH_{PZC}$, bề mặt tích điện âm. Trong trường hợp này, pH_{PZC} của MC-1.0 là khoảng 6,32 (Hình 3.13b). Ở pH thấp, khả năng hấp phụ thấp là do lực đẩy tĩnh điện giữa cation MB và các vị trí hoạt động tích điện dương trên MC-1.0. Lực hút tĩnh điện xảy ra giữa các vị trí hoạt động âm trên MC-1.0 và ion cation MB ở mức pH cao hơn, tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi hơn.

Hình 3.17b chỉ ra rằng pH thuận lợi nhất ở cho sự hấp phụ As(V) là 7 và As(III) là 9 trên vật liệu MC-1.0. Đối với acid H_3AsO_4 (pK_{a1} , pK_{a2} và pK_{a3} tương ứng là 2,1; 6,7 và 11,2 [184]), có thể thấy rằng ngoài sự tạo phức bề mặt với vật

liệu than sinh học từ tính [185], ở $\text{pH} < 7$, MC-1.0 với các vị trí hoạt động tích điện dương có thể thu hút các ion arsenate (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), làm tăng khả năng hấp phụ từ 84,12 % lên 86,6 %. Ngược lại, ở độ pH dao động từ 7 đến 11, MC-1.0 với các tâm hoạt động tích điện âm sẽ ức chế sự hấp phụ As(V) do OH^- cạnh tranh với các ion arsenate, dẫn đến giảm sản lượng xuống còn 83,54 % [186].



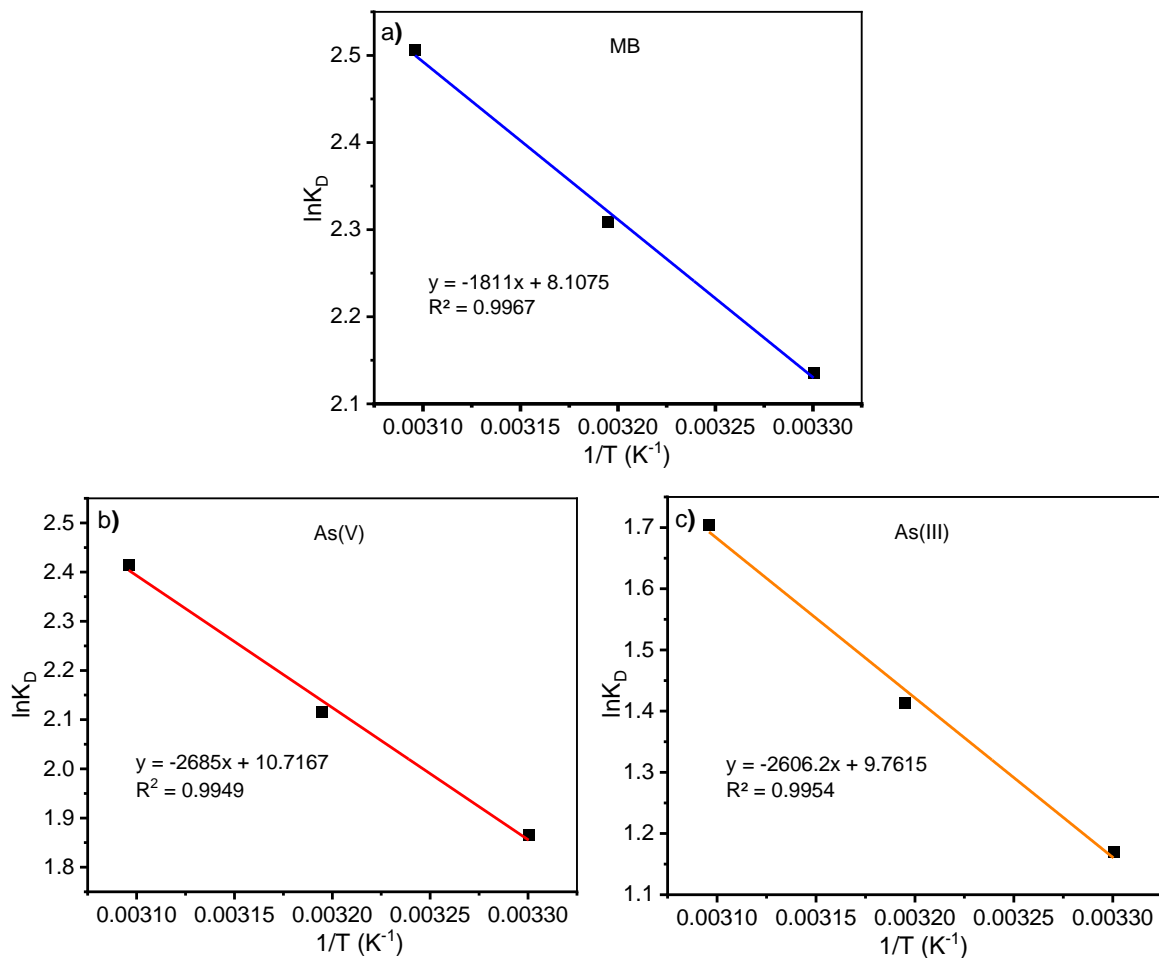
Hình 3.17. Ảnh hưởng của pH dung dịch đầu đến khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0

Với acid H_3AsO_3 (pKa_1 , pKa_2 và pKa_3 lần lượt là 9,1, 12,1 và 13,4 [184]), khi $\text{pH} > 9$ sẽ xuất hiện tương tác đẩy giữa các tâm hoạt động tích điện âm của MC-1.0 với các ion arsenite, dẫn đến giảm sự hấp phụ As(III). Trong khi đó, ở $\text{pH} < 9$, khả năng hấp phụ tăng dần do sự tạo phức của As(III) với magnetite Fe_3O_4 tăng dần trong khoảng pH này [187], chứng tỏ có sự tạo phức bề mặt trong quá trình hấp phụ. Kết quả này cho thấy khả năng hấp phụ As của vật liệu than sinh học từ tính phụ thuộc chủ yếu vào hai yếu tố tương tác tĩnh điện và sự tạo phức bề mặt. Ngoài ra, dựa các giá trị pka có thể lý giải tại sao nhìn chung dung lượng hấp phụ cực đại của

As(V) (2,28 mg/g) cao hơn so với As(III) (2,03 mg/g). Nguyên nhân là do tương tác tĩnh điện của vật liệu với các ion arsenate lớn hơn phân tử trung hoà H_3AsO_3 trong vùng pH khảo sát.

3.3.2.4. Nhiệt động học hấp phụ

Các thông số nhiệt động lực học có thể được sử dụng để đánh giá định hướng và tính khả thi của các phản ứng hấp phụ. Các giá trị của ΔH° và ΔS° được tính từ độ dốc và giao điểm của hồi quy tuyến tính của $\ln K_D$ so với $1/T$ (Hình 3.18), qua đó xác định được giá trị ΔG° . Kết quả tính toán được cho trong Bảng 3.11 cho thấy các giá trị âm của ΔG° , chỉ ra rằng các quá trình hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 là tự phát và thuận lợi về mặt nhiệt động lực. Đồng thời, nhận thấy khi tăng nhiệt độ ΔG° trở nên âm nhiều hơn cho thấy sự hấp phụ MB, As(V) và As(III) hiệu quả hơn ở nhiệt độ cao, do đó quá trình hấp phụ này có thể được coi là một quá trình thu nhiệt.



Hình 3.18. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\ln K_D$ vào $1/T$ của sự hấp phụ trên MC-1.0

Tất cả đều có các giá trị ΔH° dương, chứng tỏ rằng các phản ứng hấp phụ của các thuốc nhuộm này là thu nhiệt. Giá trị dương của ΔH° thu được cũng được tìm thấy ở một số công trình [106, 158, 179, 188]. Độ lớn của ΔH° được sử dụng để chỉ ra sự hấp phụ là vật lý hoặc hóa học. Nói chung, nhiệt trao đổi trong quá trình hấp phụ vật lý thường rơi vào khoảng 0 to 20 kJ/mol, trong khi nhiệt hấp phụ hóa học thường rơi vào khoảng 80 to 200 kJ/mol [171]. Ở đây, sự hấp phụ MB trên MC-1.0 có giá trị ΔH° là 15,06 kJ/mol, tức là nằm trong giới hạn từ 0 to 20 kJ/mol nên sự hấp phụ này chủ yếu là vật lý [140]. Trong khi đó, sự hấp phụ As(V) và As(III) trên MC-1.0 có giá trị ΔH° là 22,32 kJ/mol và 21,67 kJ/mol tức là nằm trong giới hạn từ 20 đến 80 kJ/mol nên sự hấp phụ chủ yếu là vật lý, đồng thời sự hấp phụ hóa học cũng có thể tồn tại [106, 189]. Các giá trị dương của ΔS° chỉ ra ái lực của MC đối với MB và As tăng tính ngẫu nhiên ở giao diện rắn/lỏng trong quá trình hấp phụ. Các kết quả tương tự cũng được báo cáo đối với sự hấp phụ MB [140, 158] và As [106, 188, 189] trên than sinh học.

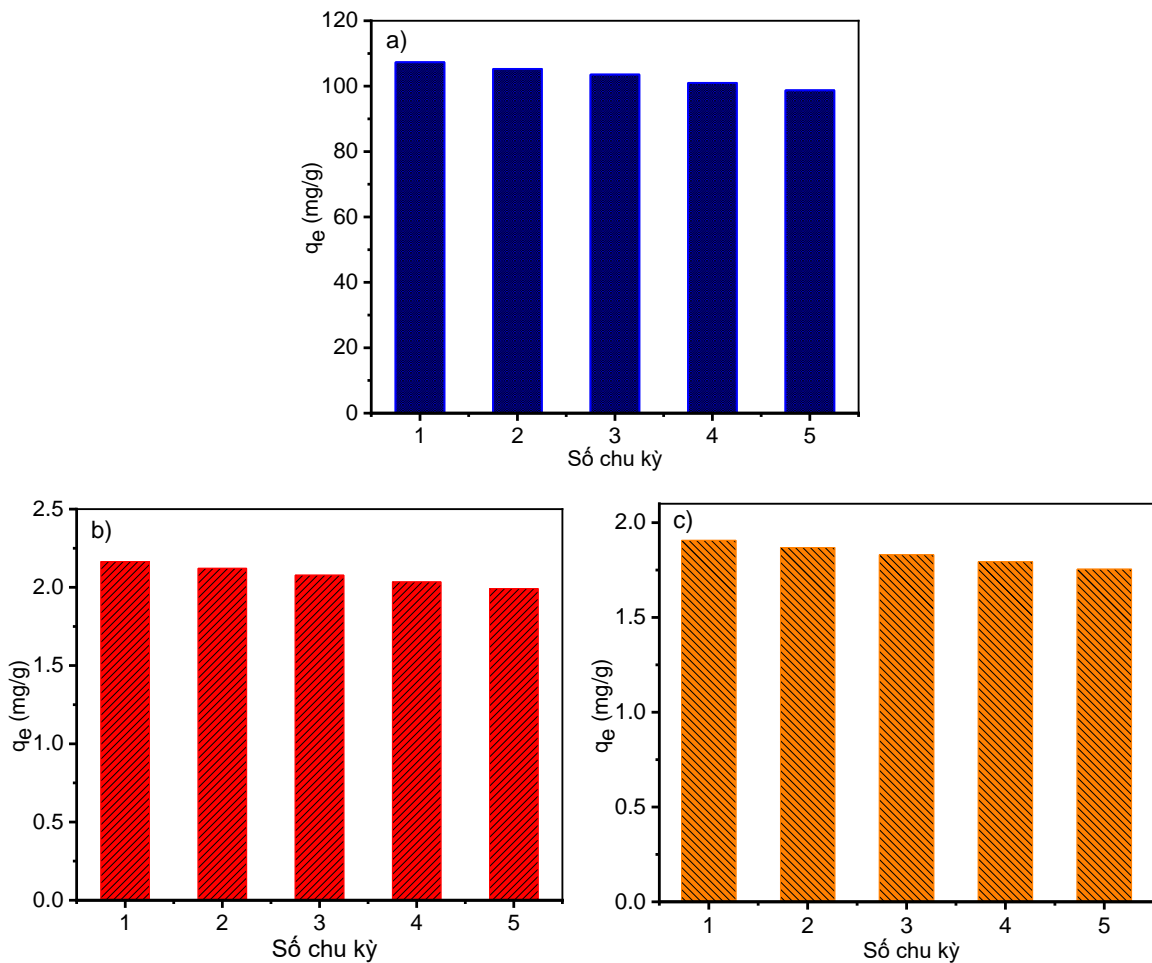
Bảng 3.11. Các thông số nhiệt động của sự hấp phụ trên MC-1.0 ở các nhiệt độ khác nhau

Chất bị hấp phụ	Nhiệt độ (K)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
MB	303			-5,38
	313	67,41	15,06	-6,01
	323			-6,73
As(V)	303			-4,70
	313	89,10	22,32	-5,51
	323			-6,49
As(III)	303			-2,95
	313	81,16	21,67	-3,68
	323			-4,57

3.3.2.5. Khả năng tái sinh

Khả năng tái sinh của vật liệu rất quan trọng đối với ứng dụng thực tế. Như thể hiện trong Hình 3.19, sau năm chu kỳ, chỉ có sự giảm rất ít trong việc loại bỏ từ 107,32 xuống 98,73 mg/g đối với MB, từ 2,165 xuống 1,992 mg/g đối với As(V) và từ 1,907 xuống 1,755 mg/g đối với As(III). Tất cả đều có khả năng sử dụng trên 90

% sau năm chu kỳ, cho thấy rằng MC-1.0 khả năng tái sinh cao trong việc ứng dụng để xử lý MB, As(V) và As(III).



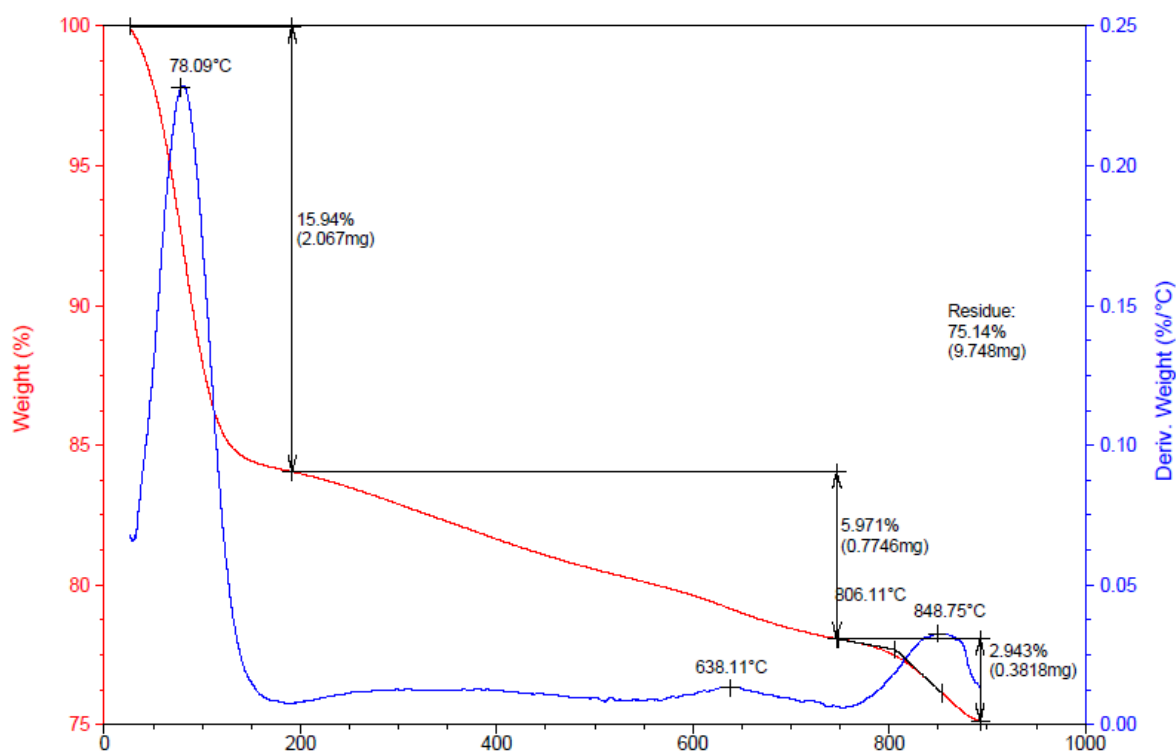
Hình 3.19. Khả năng tái sinh sau khi hấp phụ (a) MB, (b) As(V) và (c) As(III) trên mẫu MC-1.0

3.4. Kết quả quá trình điều chế SiO₂

Nhằm xác định nhiệt độ nung thích hợp cho quá trình khảo sát, mẫu kết tủa sau khi già hoá được phân tích TGA để đánh giá sự thay đổi khối lượng theo nhiệt độ (Hình 3.20). Kết quả cho thấy, có thể chia làm hai giai đoạn mất khối lượng chủ yếu. Một là, giai đoạn nằm trong khoảng nhiệt độ từ 78 đến 200 °C, giảm 15,94 % khối lượng. Sự giảm khối lượng trong giai đoạn này được cho là quá trình mất các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt, mất nước trong cấu trúc và quá trình cháy phân hủy các hợp chất hữu cơ. Hai là, giai đoạn nằm trong khoảng nhiệt độ từ 200 °C đến 800 °C, giảm 5,97 % khối lượng. Giai đoạn này được cho là quá trình tiếp tục cháy các hợp chất hữu cơ có nhiệt cháy cao và phân hủy một số hợp chất muối vô cơ có

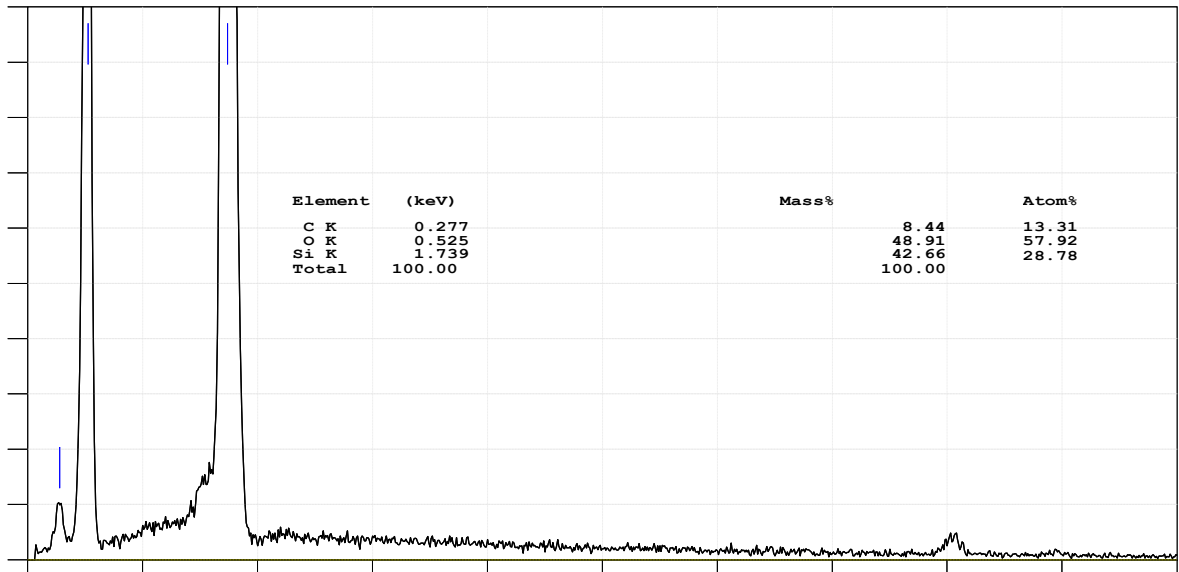
trong tro trấu.

Nhìn chung, trong vùng từ 450 đến 750°C vật liệu SiO₂ tương đối ổn định về mặt khối lượng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung trên 550 °C có thể dẫn đến sự kết khối mạnh giữa các hạt SiO₂ làm tăng kích thước hạt tinh thể, giảm diện tích bề mặt riêng của SiO₂ [34]. Do đó, nhiệt độ nung kết tủa được chọn để thu sản phẩm SiO₂ thích hợp là 550 °C.

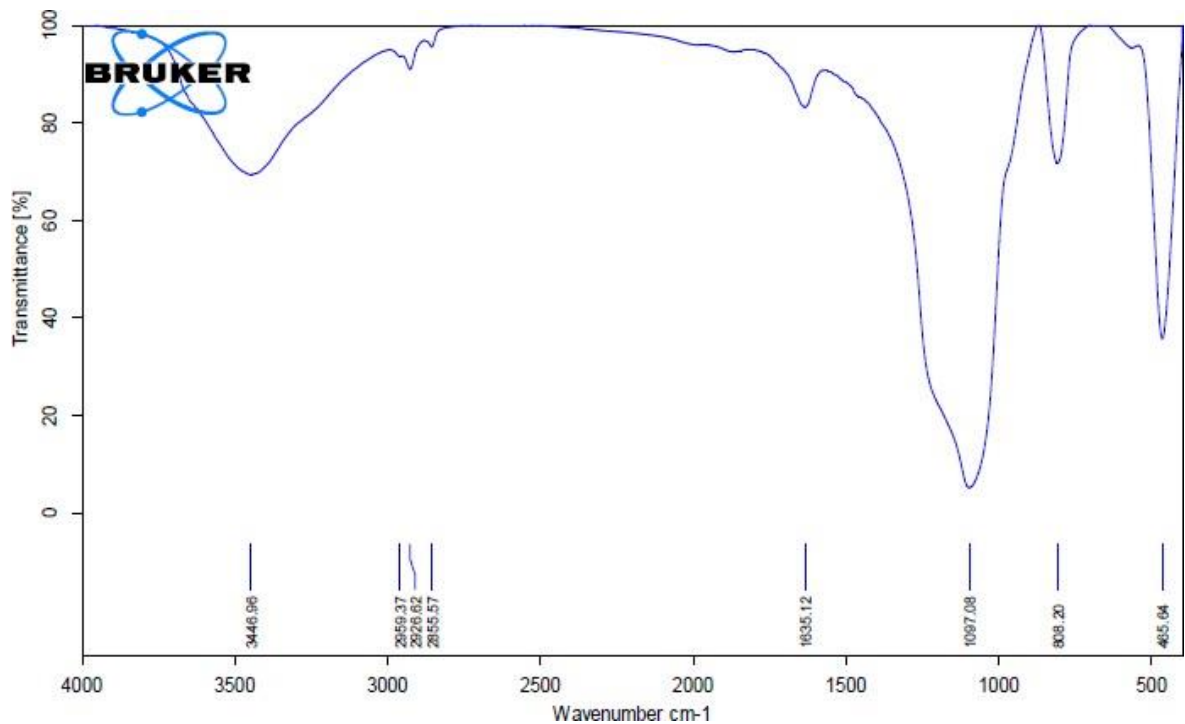


Hình 3.20. Giảm đồ TGA của mẫu kết tủa thu được sau già hóa

Kết quả ghi phổ EDX (Hình 3.21) xác định thành phần các nguyên tố trong mẫu như trên cũng khá phù hợp khi chúng tôi chụp phổ FTIR. Từ kết quả phổ FTIR (Hình 3.22) cho thấy, các vùng hấp thụ tại các số sóng 465,64; 808,20 và 1097,08 cm⁻¹ là những dao động đối xứng và bất đối xứng của liên kết Si-O-Si [190]. Dải hấp thụ tại 3446,96 cm⁻¹ được quy gán cho dao động các nhóm -OH của nước bị hấp phụ và dải tại 1635,12 cm⁻¹ là dao động của các phân tử nước hấp phụ [190]. Ngoài ra, các dải hấp thụ rất yếu tại các số sóng 2855,57; 2926,62 và 2959,37 cm⁻¹ được cho là dao động của các liên kết C-H. Có thể nói kết quả phổ FTIR đã cho thấy được tính đặc trưng của vật liệu SiO₂ và kết quả này cũng phù hợp với kết quả về phổ FTIR trong công trình nghiên cứu [191].



Hình 3.21. Phổ EDS và thành phần các nguyên tố trong sản phẩm SiO₂

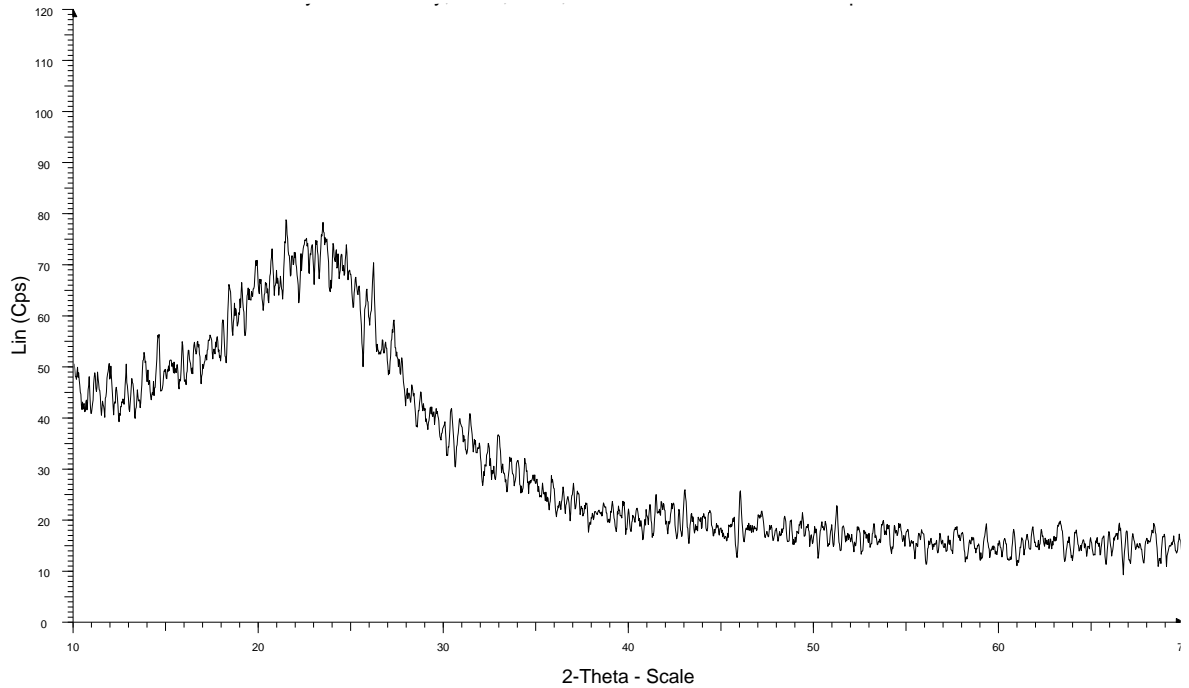


Hình 3.22. Phổ FT-IR của sản phẩm SiO₂

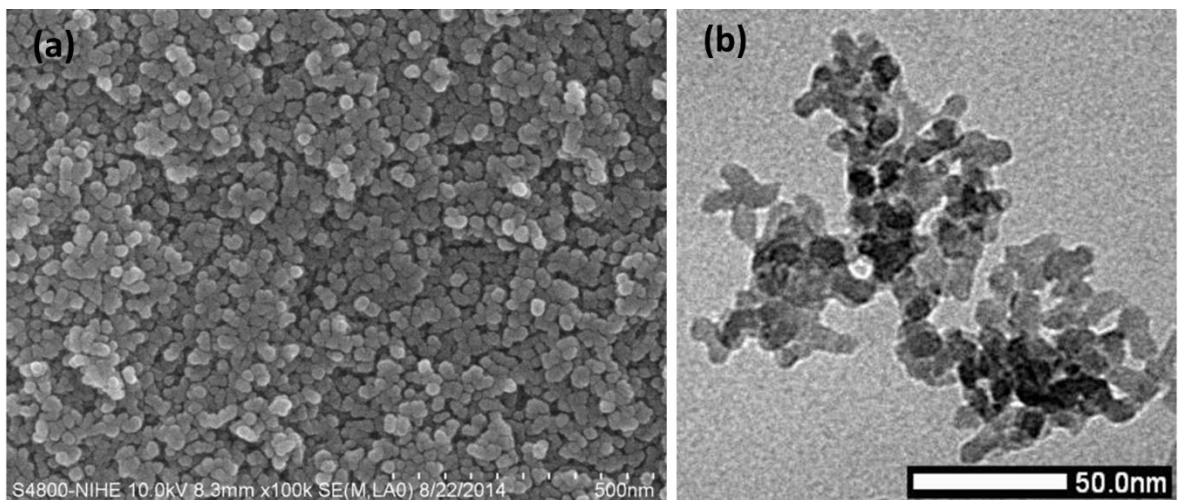
Giản đồ XRD của mẫu SiO₂ nung ở 550 °C được đưa ra ở Hình 3.23. Kết quả phổ XRD nhận thấy mẫu SiO₂ xuất hiện một pic rộng với tâm ứng với $2\theta = 22,75^\circ$ được cho rằng vật liệu SiO₂ tồn tại ở dạng pha monoclinic với mức độ tinh thể thấp, đồng thời có lẫn pha vô định hình (đường nền phổ bị nhiễu).

Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu SiO₂ thu được khá lớn (258,3 m²/g). Điều này phù hợp với các kết quả thu được từ SEM và TEM (Hình 3.24). Từ các

ảnh SEM và TEM cho thấy các hạt SiO_2 có phân bố khá đồng đều, hơn nữa, ảnh TEM chỉ ra kích thước các hạt vi tinh thể khoảng 10 - 15 nm tạo nên cấu trúc xốp của vật liệu. Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho vật liệu SiO_2 tách từ tro trấu có tính xốp cao ứng dụng trong điện cực điện hóa.



Hình 3.23. Phổ XRD của mẫu SiO_2



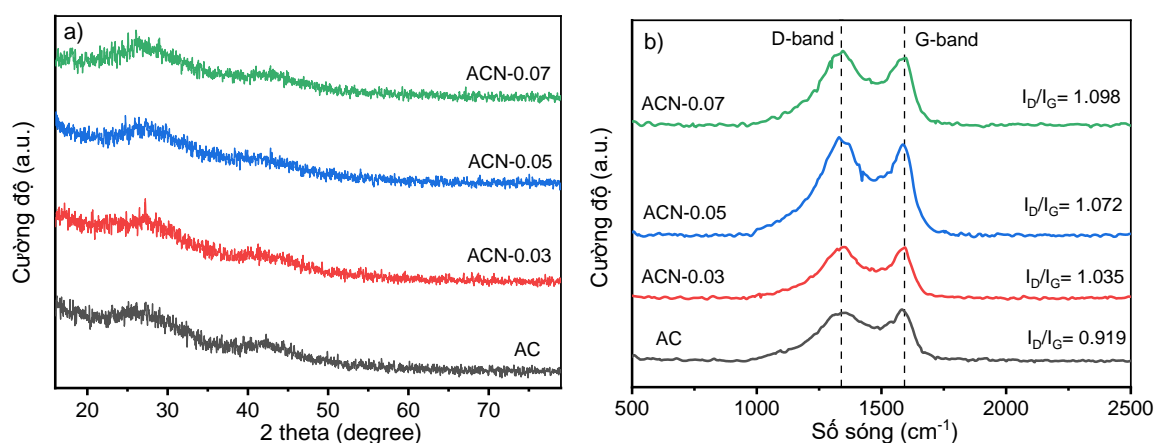
Hình 3.24. Ảnh SEM (a) và ảnh TEM (b) của sản phẩm SiO_2

3.5. Kết quả quá trình điều chế ACN

3.5.1. Ảnh hưởng của lượng urea đến tính chất của các mẫu ACN

Giản đồ XRD của các mẫu ACN được cho thấy trong Hình 3.25a. Hai đỉnh nhiễu xạ rộng ở khoảng $2\theta = 26^\circ$ và $2\theta = 43^\circ$ được quan sát thấy trên XRD của tất

cả các mẫu, chúng được xác định là mặt phẳng tinh thể (002) và (101) của mạng tinh thể than chì [192]. Sự tồn tại của mặt mạng (002) chủ yếu là do sự liên kết và xếp chồng song song của các lớp graphite, trong khi sự tồn tại của mặt phẳng tinh thể (101) chỉ ra rằng các mẫu chứa carbon với cấu trúc tổ ong lục giác. Tuy nhiên, các mẫu carbon hoạt hóa này phần lớn ở dạng vô định hình nên hai đỉnh nhiễu xạ này có cường độ thấp và bề rộng lớn. Như vậy, phân tích XRD cho thấy rằng các mẫu ACN có cấu trúc carbon vô định hình với một số tinh thể graphite [193].

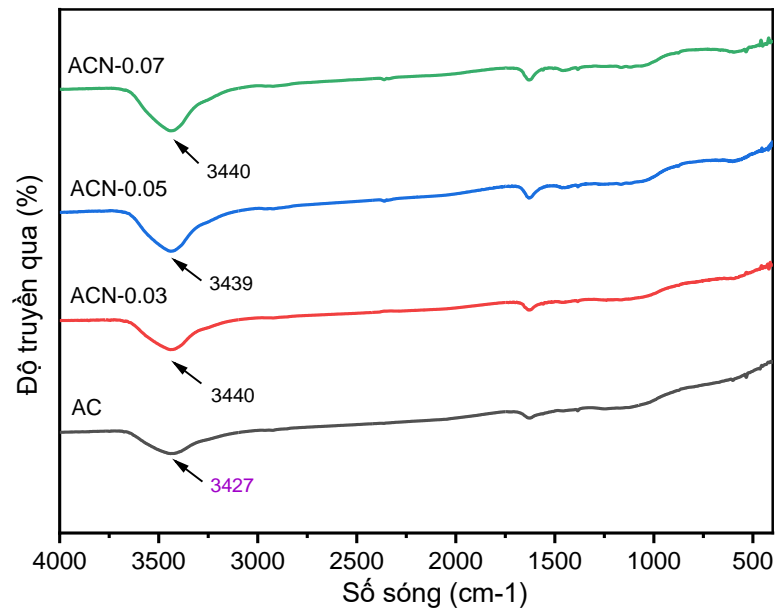


Hình 3.25. a) Giảm đồ XRD và b) của các mẫu ACN

Mức độ phân hóa graphite của các mẫu ACN được nghiên cứu sâu hơn bằng phổ Raman như trong Hình 3.25b. Có thể quan sát thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện hai cực đại mạnh ở vị trí 1350 cm^{-1} và 1580 cm^{-1} , đó tương ứng là các pic D-band và G-band của carbon [31]. D-band được quy gán là của cấu trúc carbon vô định hình, trong khi G-band tương ứng với các cấu trúc tinh thể graphite hóa. Mức độ graphite hóa của vật liệu carbon có thể được đánh giá bằng tỷ lệ cường độ tương đối của D-band với G-band (I_D / I_G), tỉ lệ này càng thấp thì mức độ graphite hóa của mẫu carbon càng cao [194]. Giá trị I_D / I_G của AC, ACN-0.03, ACN-0.05 và ACN-0.07 trong nghiên cứu này lần lượt là 0,919; 1,035; 1,072 và 1,098. Kết quả cho thấy mức độ graphite hóa của các mẫu giảm dần khi tăng tỷ lệ pha tạp urea. Như vậy, hàm lượng pha tạp N càng cao càng làm giảm độ kết tinh của vật liệu carbon thu được.

Các nhóm chức năng bề mặt của các mẫu ACN đã được phân tích bằng FTIR như được thể hiện trong Hình 3.26. Các dao động cường độ thấp từ khoảng $1100 - 1600\text{ cm}^{-1}$ được cho là do dao động của các liên kết trong vật liệu sinh khối ban đầu

còn lại [151]. Đối với mẫu AC, dải rộng ở 3427 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị của liên kết -OH. Tuy nhiên, với các mẫu ACN, dải phổ này bị dịch chuyển về 3440 cm^{-1} được là cho sự xuất hiện của dao động N – H, chứng tỏ rằng sự biến tính N đã đi vào cấu trúc vật liệu carbon thu được [115].

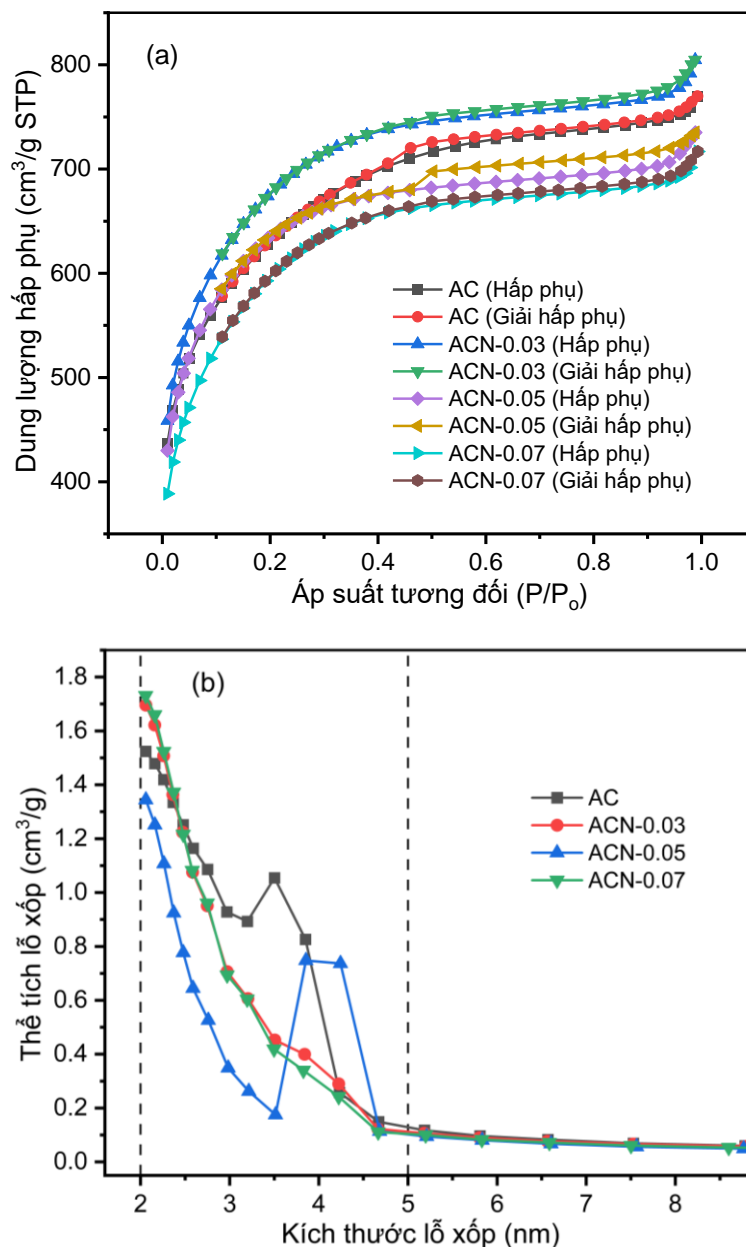


Hình 3.26. Phổ FT-IR của các mẫu CAN

Bảng 3.12. Các thông số bề mặt các mẫu ACN

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	DP (nm)
AC	2198,30	1708,57	0,961	3,10
ACN-0.03	2360,53	1938,16	0,996	3,20
ACN-0.05	2211,22	1919,17	0,969	3,26
ACN-0.07	2105,64	1679,23	0,939	2,98

Bảng 3.12 trình bày tóm tắt các thông số bề mặt các mẫu ACN, bao gồm diện tích bề mặt riêng, thể tích và kích thước lỗ xốp trung bình. Từ Bảng 3.12, có thể thấy rằng diện tích bề mặt riêng của AC, ACN-0.03, ACN-0.05 và ACN-0.07 lần lượt là 2198,30; 2329,85; 2211,22 và 2105,64 m^2/g . So với AC, diện tích bề mặt riêng của hai mẫu ACN-0.03 và ACN-0.05 cao hơn nhưng lại giảm đối với ACN-0.07.

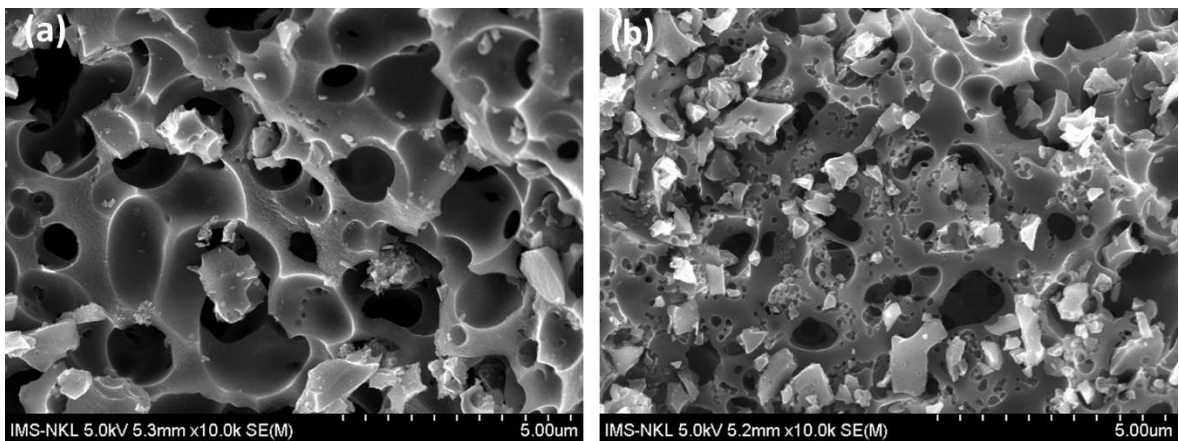


Hình 3.27. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu ACN

Hình 3.27 cho thấy các đường hấp phụ - giải hấp phụ và Phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu ACN. Theo phân loại của IUPAC, có thể thấy rằng đường đẳng nhiệt - giải hấp phụ N_2 của hai mẫu AC và ACN-0.05 thuộc đường cong loại IV. Vòng trễ kiểu H4 trong đường đẳng nhiệt liên quan đến cấu trúc mesopore và sự ngưng tụ mao quản xảy ra ở áp suất tương đối cao hơn ($P/P_0 \geq 0,4$) [195]. Trong khi đó, đường đẳng nhiệt - giải hấp phụ N_2 của hai mẫu ACN-0.03 và ACN-0.07 đều thể hiện đặc trưng thuộc loại I mà không có bất kỳ vòng trễ nào.

Như vậy, khi hàm lượng pha tạp N thấp sẽ thúc đẩy hình thành các lỗ xốp meso và làm tăng diện tích bề mặt riêng. Hầu hết các lỗ xốp mesopore có kích thước lỗ từ 2 đến 5 nm có thể thúc đẩy sự di chuyển của các ion chất điện ly và cung cấp các vị trí hấp phụ ion [196]. Tuy nhiên, có sự giảm diện tích bề mặt riêng khi hàm lượng N cao, có thể suy đoán là do một số vi hạt bị chặn trong quá trình pha tạp [114]. Có thể thấy rằng mẫu ACN-0.05 có nhiều đặc điểm thuận lợi về diện tích và kích thước lỗ xốp cho sự khuếch tán các ion trong việc sử dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

Để cho thấy một cách trực quan hơn về các sự khác biệt hình thái giữa mẫu có và không có biến tính N, phương pháp hiển vi SEM đã thực hiện với mẫu AC và ACN-0.05. Hình 3.28 biểu hiện các bề mặt giống như tổ ong, cho thấy cả hai mẫu đều có độ xốp được làm giàu trong quá trình hoạt hoá ở 800 °C. Điều này trùng khớp với kết quả phân tích XRD thu được. Đáng chú ý, độ xốp được cấu tạo bởi các lỗ rỗng hẹp với định hướng không đều. Hơn nữa, có thể thấy rằng có các lỗ mao quản nhỏ trong các lỗ mao quản rộng, có nghĩa là vật liệu có cấu trúc phân cấp [197]. Đặc biệt là đối với mẫu có thêm urea trong quá trình hoạt hoá ACN-0.05, số lượng lỗ xốp mao quản nhỏ nhiều hơn hẳn so với AC, lý giải vì sao diện tích bề mặt riêng của ACN-0.05 cao hơn mẫu AC.



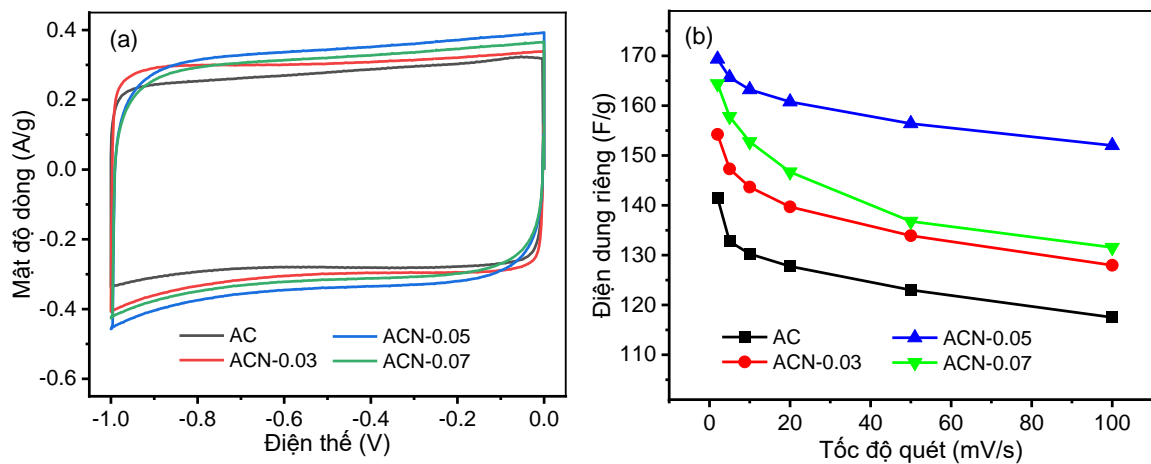
Hình 3.28. Ảnh SEM của mẫu AC (a) và ACN-0.05 (b)

3.5.2. Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACN

Hình 3.29a cho thấy các đường cong CV của các mẫu ACN ở tốc độ quét cố định là 5 mV/s. Hình dạng của đường cong CV có thể được sử dụng để xác định tốc độ di chuyển/ khuếch tán của các ion trong vật liệu. Nếu đường cong CV gần với

hình chữ nhật, điều đó có nghĩa là vật liệu điện cực có hiệu suất vận chuyển ion tuyệt vời, tương ứng với hành vi EDLC điển hình [198]. Đường CV các mẫu ACN có dạng gần như hình chữ nhật, cho thấy vật liệu điện cực có các đặc tính của EDLC. Bên cạnh đó, ở tốc độ quét không đổi, điện dung riêng của điện cực tỷ lệ với diện tích của đường cong CV của nó [114]. Có thể quan sát được rằng điện cực ACN-0.05 có diện tích đường cong lớn nhất trong đường cong CV trong số các mẫu điện cực này, cho thấy rằng nó có điện dung riêng cao hơn các mẫu điện cực khác.

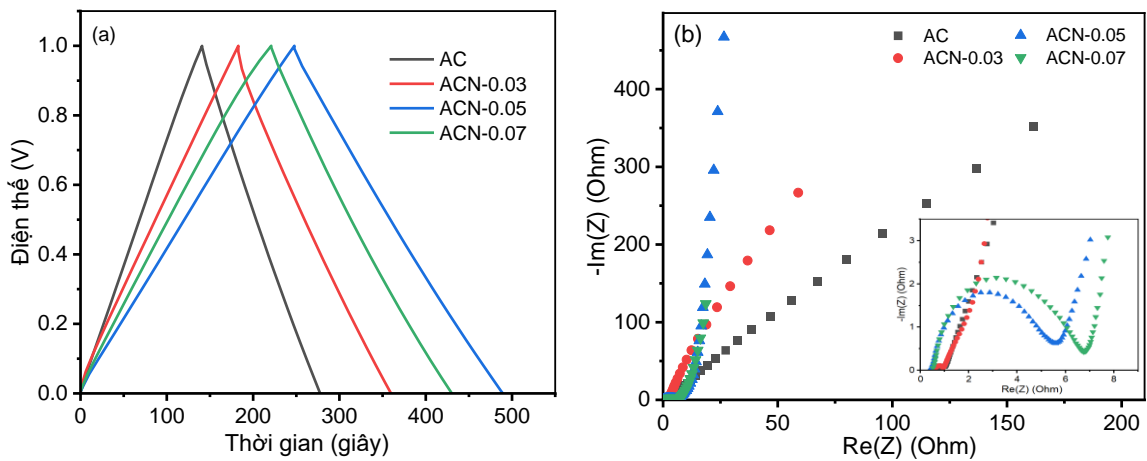
Hình 3.29b cho thấy điện dung riêng của các mẫu ACN ở các tốc độ quét khác nhau từ 2 đến 100 mV/s. Ở tốc độ quét 2 mV/s, điện dung riêng của các mẫu ACN, ACN-0.03, ACN-0.05 và ACN-0.07 đạt các giá trị cao nhất lần lượt là 141,5; 154,2; 169,3 và 156,7 F/g. Có thể thấy rằng các mẫu có pha tạp N có điện dung cao hơn mẫu không pha tạp. Điều này có thể được giải thích là việc chứa dị nguyên tử N trong cấu trúc đã cải thiện hiệu suất điện hóa của chúng bằng cách cải thiện độ khuếch tán kết hợp với cơ chế giả tụ điện [115, 199].



Hình 3.29. a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m s^{-1} và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACN

Đường cong GCD của các mẫu ACN ở mật độ dòng cố định 0,5 A/g được thể hiện trong Hình 3.30a. Có thể quan sát rằng các đường cong GCD của tất cả các mẫu này có dạng hình tam giác và đối xứng. Các kết quả trên chỉ ra rằng vật liệu điện cực thể hiện đặc tính điện dung lý tưởng và khả năng thuận nghịch điện hóa tốt [200]. Đáng chú ý rằng mẫu ACN-0.05 có thời gian sạc xả duy trì dài nhất so với các mẫu còn lại.

Tuy nhiên, mẫu ACN-0.07 được đưa vào lượng urea cao nhất, nhưng điện dung riêng thấp hơn mẫu ACN-0.05, cho thấy rằng quá nhiều urea có thể gây ra một mức độ phá hủy cấu trúc lỗ mao quản bên trong carbon hoạt hóa. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của ACN-0.07 cũng thấp hơn đáng kể so với các mẫu có pha tạp N khác. Trong khi đó, mẫu ACN-0.03 mặc dù có diện tích bề mặt riêng cao hơn, nhưng điện dung riêng thu được thấp hơn mẫu ACN-0.05. Như vậy, điện dung riêng của mẫu ACN-0.05 cao nhất so với các vật liệu còn lại. Do đó, có thể nói rằng điện dung riêng của than hoạt tính không chỉ phụ thuộc vào diện tích bề mặt mà còn phụ thuộc vào hóa học bề mặt.

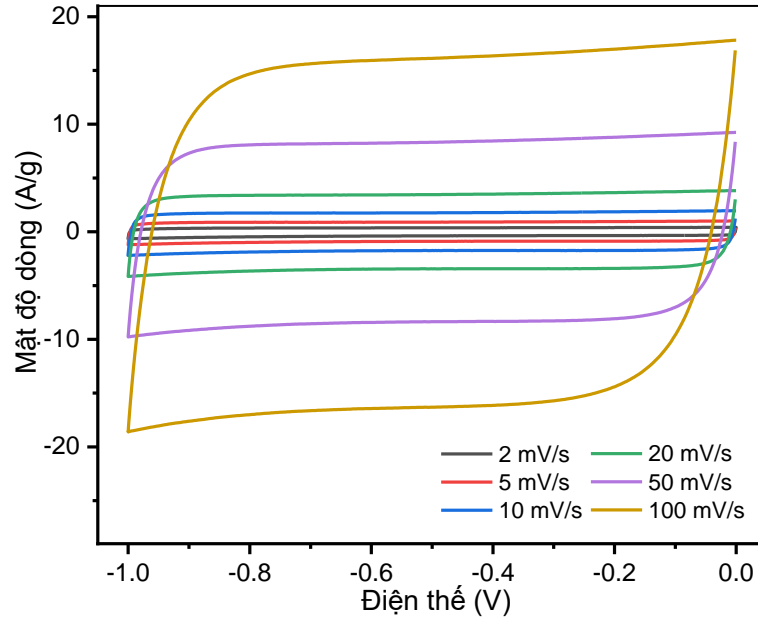


Hình 3.30. a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACN

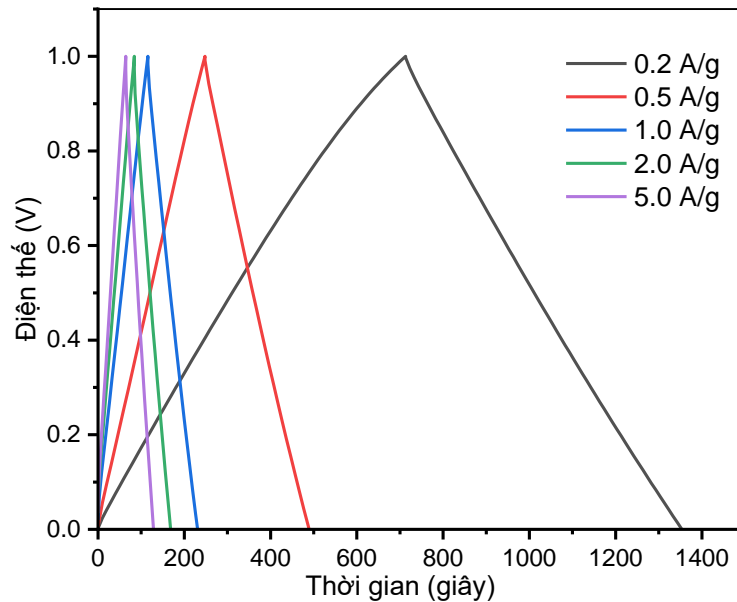
Đồ thị EIS của các mẫu ACN được biểu diễn trên Hình 3.30b, có thể cung cấp thông tin về điện trở của điện cực và tương tác của nó với chất điện giải. Nói chung, ở vùng tần số thấp thì có dạng đường thẳng nghiêng cho thấy tốc độ truyền điện tích (điện dung), còn trong vùng tần số cao thì đồ thị có dạng hình bán nguyệt cho thấy điện trở chuyển điện tích (độ dẫn điện) [201]. Trong vùng tần số thấp, vùng đường thẳng có độ dốc tăng dần khi hàm lượng pha tạp N trong mẫu tăng, gần như song song với phương thẳng đứng đối với 2 mẫu ACN-0.05 và ACN-0.07, cho thấy đặc tính điện dung lý tưởng và khả năng khuếch tán tốt khi có sự tham gia của dị nguyên tử N trong vật liệu carbon, phù hợp với kết quả CV và GCD [200, 202].

Tuy nhiên, đối với các mẫu pha tạp N có thể quan sát được một đường bán nguyệt có đường kính tăng dần ở vùng tần số cao, cho thấy điện trở truyền điện tích tăng. Điều này là do sự xuất hiện của các khuyết tật có thể làm giảm độ dẫn điện

tổng thể [203]. Như vậy, mẫu ACN-0.05 có khả năng khuếch tán tốt và tổng trở tương đối thấp. Từ kết quả tính toán điện dung riêng, độ ổn định, thời gian duy trì và tổng trở cho thấy mẫu ACN-0.05 là thích hợp nhất cho việc ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ.



Hình 3.31. Đường cong CV của mẫu ACN-0.05 ở các tốc độ quét khác nhau



Hình 3.32. Đường cong GCD của mẫu ACN-0.05 ở các mật độ dòng khác nhau

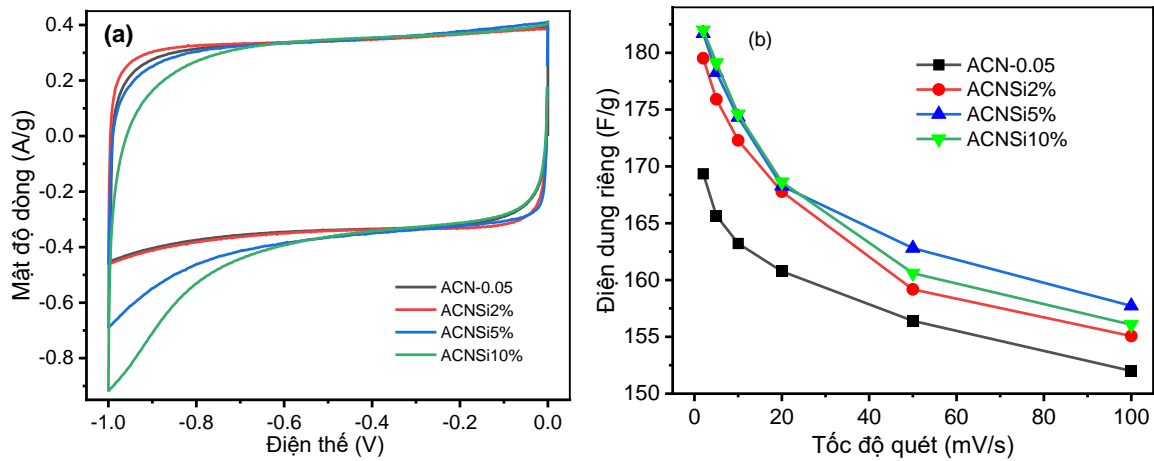
Để đánh giá chi tiết hơn hiệu suất điện hóa của ACN-0.05, đường cong CV ở các tốc độ quét khác nhau từ 2 – 100 mV/s (Hình 3.31) và đường cong GCD ở các mật độ dòng điện khác nhau từ 0,2 – 5,0 A/g (Hình 3.32) được khảo sát. Có thể thấy rằng hình dạng của các đường cong CV của mẫu ACN-0.05 mở rộng dần khi tốc độ

quét tăng lên, tuy nhiên vẫn giữ hình dạng gần như hình chữ nhật với độ đối xứng cao ở tốc độ quét cao 100 mV/s, chứng tỏ rằng điện cực thể hiện một hành vi điện hoá lý tưởng [192]. Các đường cong GCD của mẫu ACN-0.05 có dạng hình dạng tam giác và đối xứng khẳng định thêm rằng siêu tụ thu được gần với siêu tụ lý tưởng.

Trong nhiều nghiên cứu về vật liệu sinh khối biến tính N cũng đã ghi nhận rằng dị nguyên tử N có thể cung cấp các tâm hoạt động nhiều hơn và tăng khả năng thấm ướt giữa điện cực và dung dịch chất điện ly, có lợi để cải thiện hành vi của điện dung giả và do đó nâng cao hiệu suất điện hóa. Sự so sánh điện dung của các mẫu than điều chế với các vật liệu than biến tính khác được cho trong Bảng 3.15. Tính chất điện hóa của các nguyên tử carbon sinh khối bị ảnh hưởng đáng kể bởi các nguyên liệu thô, tuy nhiên ACN-0.05 được tổng hợp cho thấy khả năng tích trữ năng lượng tốt. Do đó, ACN-0.05 cho thấy khả năng cạnh tranh mạnh mẽ trong lĩnh vực nghiên cứu này.

3.5.3. Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACN/SiO₂

Hình 3.33a cho thấy các đường cong CV của các mẫu ACN-0.05 phối trộn với SiO₂ bằng phương pháp nghiền bi theo các tỉ lệ khác nhau lần lượt là 0, 2, 5 và 10 % ở tốc độ quét cố định là 5 mV/s. Kết quả cho thấy đường CV của các mẫu ACN/SiO₂ có dạng gần như hình chữ nhật, cho thấy vật liệu điện cực có đặc tính của EDLC. Bên cạnh đó, các mẫu có chứa SiO₂ trong hỗn hợp cho thấy sự gia tăng diện tích của đường cong CV so với mẫu không có SiO₂. Sự gia tăng diện tích của đường cong CV có xu hướng tỷ lệ thuận với hàm lượng SiO₂, chứng tỏ việc phối trộn SiO₂ với carbon hoạt tính giúp nâng cao dung lượng điện hoá cho siêu tụ. SiO₂ đã được báo cáo thể hiện điện dung riêng rất cao vì đường kính hạt nhỏ và diện tích bề mặt tương đối cao [204, 205]. Tuy nhiên, đối với các mẫu phối trộn SiO₂ với tỉ lệ cao hơn 2 %, đường CV xuất hiện sự biến dạng so với hình chữ nhật, do sự xuất hiện của các phân tử tạp chất SiO₂ gây cản trở quá trình vận chuyển điện tích. Điều này phù hợp với kết quả tính toán điện dung riêng (Hình 3.33b) ở các tốc độ quét khác nhau từ 2 đến 100 mV/s.

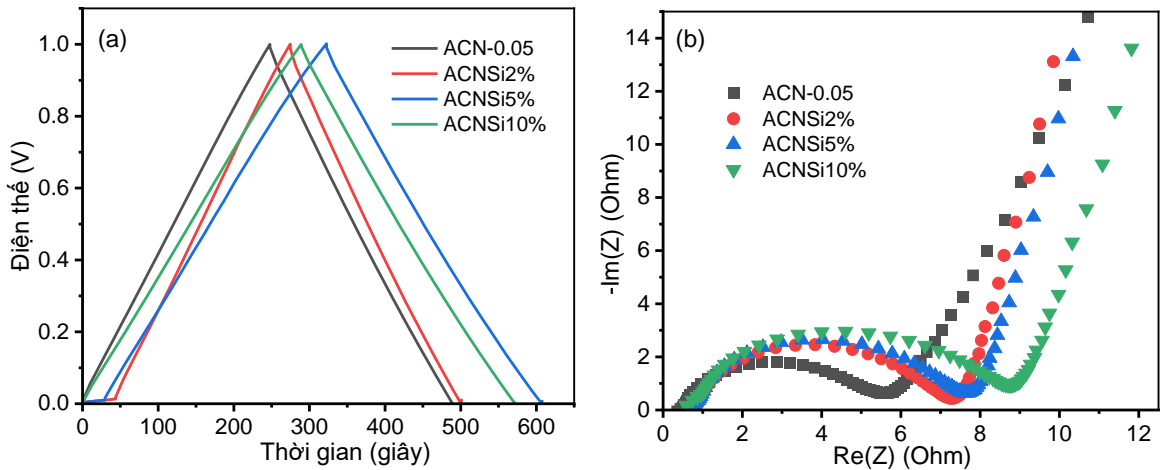


Hình 3.33. a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACN/SiO₂

Điện dung riêng của các mẫu ACN-0.05, ACNSi2%, ACNSi5% và ACNSi10% đạt các giá trị lần lượt là 169,4; 179,5; 181,7 và 182,0 F/g (tốc độ quét 2 mV/s) và 152,0; 155,1; 157,7 và 156,1 F/g (tốc độ quét 100 mV/s). Theo đó, hiệu suất dung lượng riêng của mẫu ACN-0.05 đạt 89,8 %, còn các mẫu chứa SiO₂ chỉ đạt khoảng 86 % khi tăng tốc độ quét từ 2 lên 100 mV/s. Đáng chú ý rằng mẫu ACNSi10% có điện dung riêng gần với mẫu ACNSi5%, cho thấy với hàm lượng quá SiO₂ cao gây cản trở sự di chuyển điện tích trên điện cực.

Đường cong GCD của các mẫu ACN/SiO₂ ở mật độ dòng cố định 0,5 A/g được thể hiện trong Hình 3.34a. Các đường cong GCD của các mẫu đều có dạng hình tam giác và đối xứng, thể hiện đặc tính điện dung lý tưởng và khả năng thuận nghịch điện hóa tốt. Ngoài ra, khi tăng hàm lượng SiO₂ thì thời gian của chu kỳ sạc xả có xu hướng tăng, đặc biệt mẫu ACNSi5% có thời gian sạc xả duy trì dài nhất so với các mẫu còn lại.

Hình 3.34b biểu diễn phổ EIS của các mẫu ACNSi. Có thể quan sát thấy, ở tần số thấp, vùng đường thẳng của các mẫu có chứa SiO₂ có độ dốc tăng so với mẫu ACN-0.05, chứng tỏ khả năng khuếch tán tăng khi có sự tham gia của SiO₂. Tuy nhiên, đối với các mẫu chứa SiO₂ có thể quan sát được một đường bán nguyệt có đường kính tăng dần ở vùng tần số cao, cho thấy sự suy giảm về độ dẫn điện. Điều này là do sự xuất hiện của các khuyết tật có thể làm giảm độ dẫn điện tổng thể [203]. Như vậy, việc bổ sung SiO₂ có thể tăng sự vận chuyển điện tích từ dung dịch điện ly đến bề mặt điện cực, nhưng đồng thời cũng tăng điện trở chuyển điện tích.



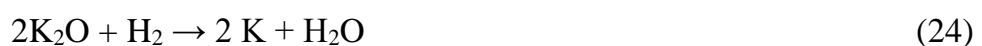
Hình 3.34. a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACNSi

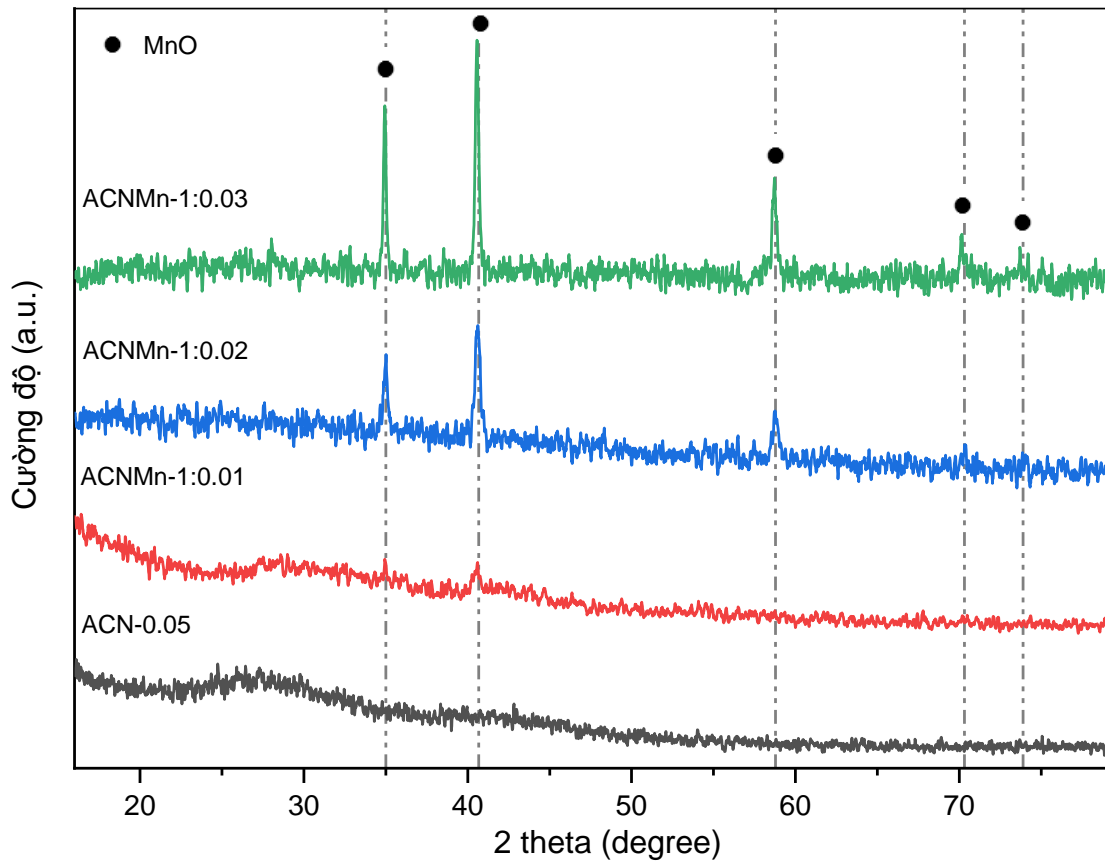
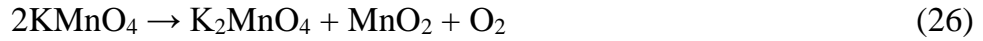
So sánh về điện dung của các composite than hoạt tính/SiO₂ theo phương pháp cơ học của đề tài này với các phương pháp khác như sol-gel, plasma,... (Bảng 3.15), cho thấy một số kết quả nổi bật. Như vậy, bằng phương pháp nghiền bi đơn giản, dễ kiểm soát hàm lượng SiO₂, vật liệu thu được có điện dung khá cao, thời gian duy trì sạc xả dài, mang lại nhiều tiềm năng lớn trong ứng dụng làm vật liệu điện cực.

3.6. Kết quả quá trình điều chế ACNMn

3.6.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ KMnO₄ đến tính chất của các mẫu ACNMn

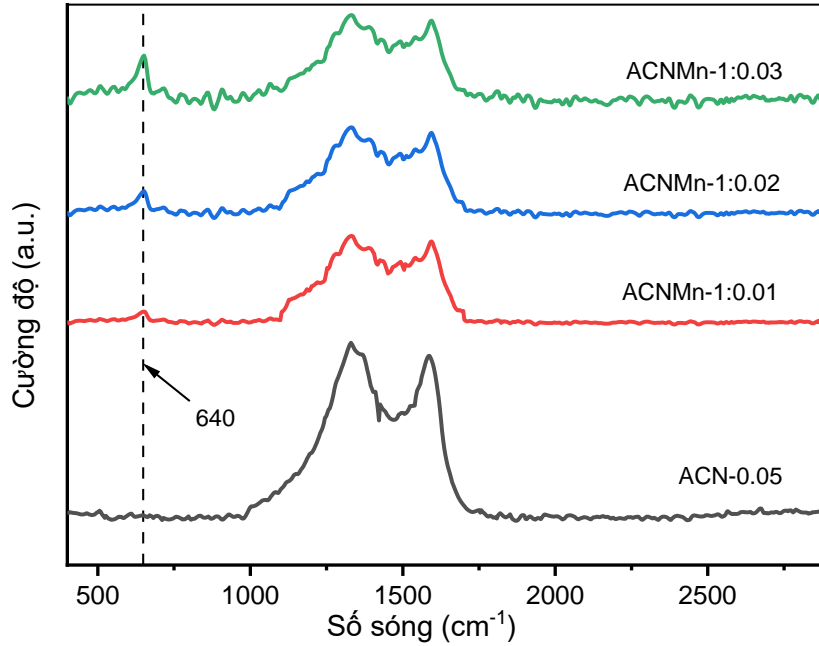
Vật liệu carbon hoạt tính được tổng hợp từ dịch chiết lignin với tác nhân biến tính là KOH, (NH₂)₂CO và KMnO₄ bằng phương pháp nhiệt phân trong môi trường khí N₂. Các lượng KMnO₄ thích hợp đã được thêm vào làm chất đồng hoạt hóa trong quá trình hoạt hóa hóa học của tiền chất lignin thành carbon hoạt tính. Kết quả là các hạt MnO được gắn trên bề mặt của ACNMn. Các hạt MnO hình thành từ sự phân hủy của KMnO₄ trong môi trường khử mạnh ở nhiệt độ cao. Cơ chế của quá trình biến tính khi có mặt của KOH và KMnO₄ được cho như sau [116]:





Hình 3.35. Giảm đồ XRD của các mẫu ACNMn

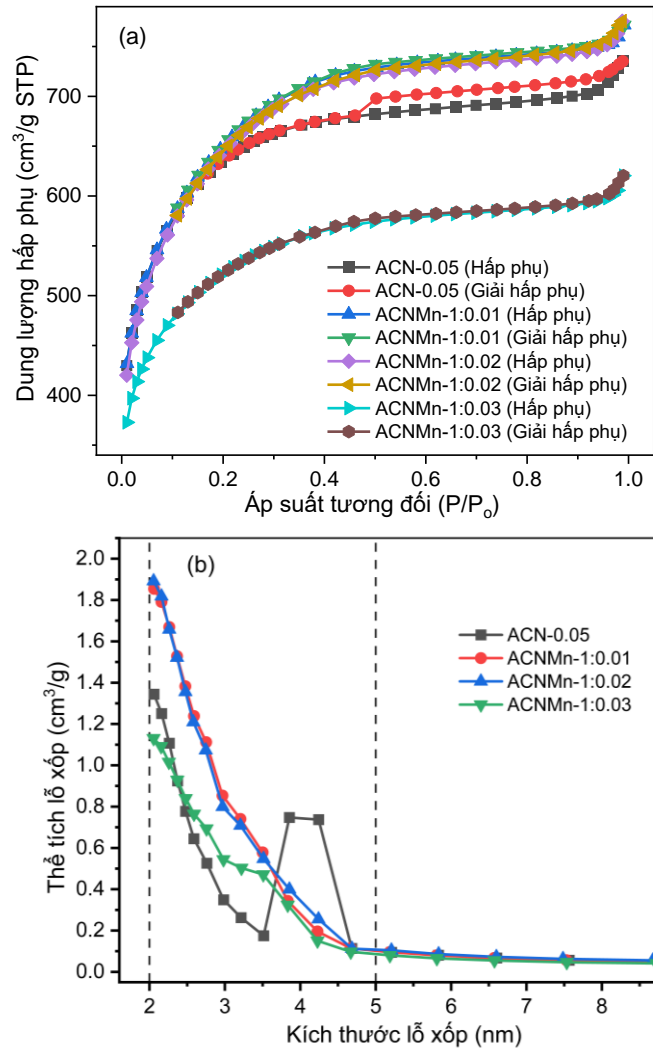
Cấu trúc tinh thể của các mẫu ACNMn được cho trên giảm đồ XRD ở Hình 3.35. Với sự có mặt của KMnO_4 , một loạt các nhiễu xạ có đỉnh nằm ở $2\theta = 34,9^\circ$; $40,6^\circ$; $58,9^\circ$; $70,2^\circ$ và $73,8^\circ$ có thể được gán lần lượt cho các phản xạ (111), (200), (220), (311) và (222) của cấu trúc lập phương MnO (JCPDS 89-4835). Cường độ nhiễu xạ của các đỉnh MnO tỷ lệ với lượng của KMnO_4 được bổ sung trong quá trình hoạt hoá. Trong quá trình nhiệt phân tiền chất lignin, các chất khử mạnh như C, H_2 và CO giúp hình thành MnO thay vì MnO_2 (phương trình 28-30).



Hình 3.36. Phổ Raman của các mẫu ACNMn

Hình 3.36 biểu diễn phổ Raman của các mẫu ACNMn. Tồn tại hai cực đại rộng ở $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ và dải G ở $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ đối với tất cả các mẫu khảo sát, ứng với các dải D và G của vật liệu carbon. Tỷ lệ cường độ I_D/I_G không có sự thay đổi rõ ràng, cho thấy sự than hoá không bị xáo trộn khi có sự hiện diện của KMnO_4 . Ngoài ra, còn quan sát được đỉnh ở $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ do sự có mặt của liên kết Mn-O [206] với cường độ tăng dần khi tăng lượng KMnO_4 , điều này càng phù hợp với kết quả phân tích XRD.

Hình 3.37 cho thấy các đường hấp phụ - giải hấp phụ và phân bố kích thước lỗ xốp và Bảng 3.13 trình bày các thông số lỗ xốp của các mẫu ACNMn. Với sự hiện diện của KMnO_4 , diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.01 và ACNMn-1:0.02 cao hơn so với mẫu ACN-0.05, do sự hiện diện của lượng thích hợp KMnO_4 đóng vai trò là chất đồng hoạt hóa với KOH. Tuy nhiên, đối với mẫu ACNMn-1:0.03, lượng cao KMnO_4 dẫn đến giảm đáng kể diện tích bề mặt riêng. Điều này có thể được cho là do sự hình thành các hạt MnO có kích thước lớn hơn.



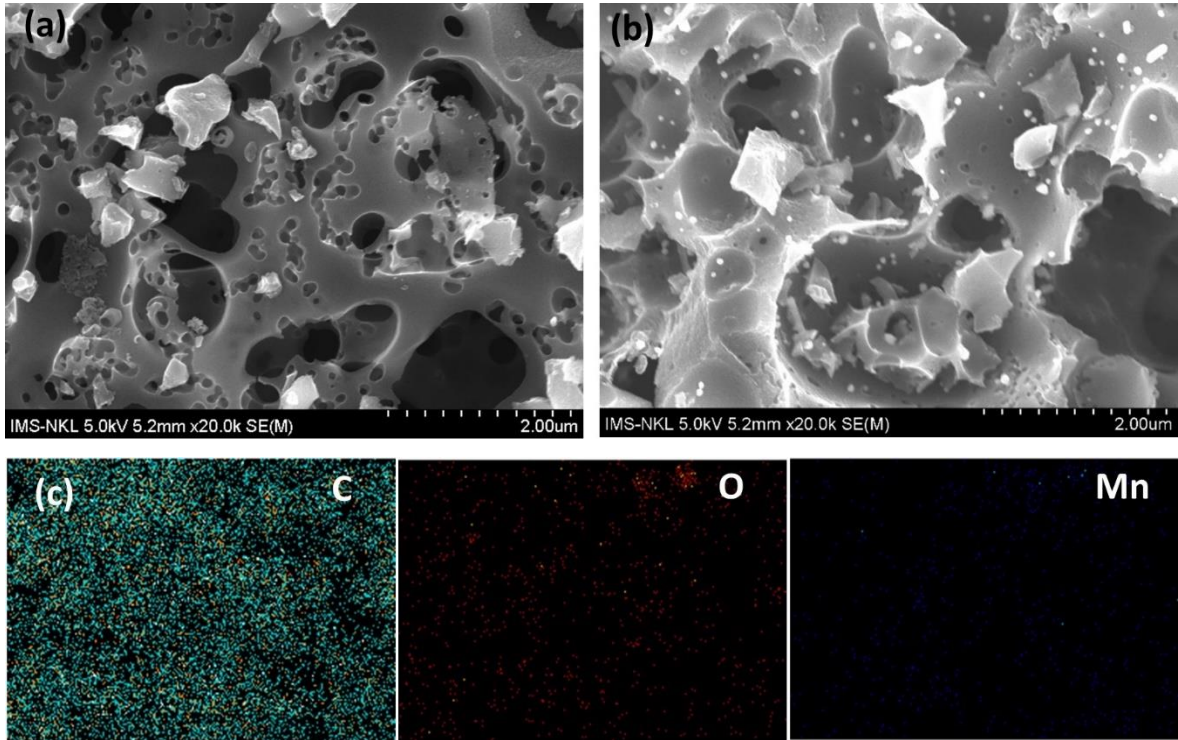
Hình 3.37. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu ACNMn

Bảng 3.13. Các thông số bề mặt các mẫu than biến tính đồng thời Mn và N

Mẫu	S_{BET} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	DP (nm)
ACN-0.05	2211,22	1919,17	0,969	3,26
ACNMn-1:0.01	2286,07	1813,22	1,017	2,87
ACNMn-1:0.02	2277,57	1799,91	0,997	2,97
ACNMn-1:0.03	1806,02	1502,64	0,803	3,10

Kết quả phân tích nguyên tố EDS của các mẫu ACNMn được trình bày trong Bảng 3.14. Có thể thấy rằng hàm lượng nguyên tố O và Mn tăng dần khi tăng lượng KMnO₄, chứng tỏ lượng MnO tăng trên vật liệu. Để quan sát sự phân bố của các hạt nano MnO trên bề mặt vật liệu chi tiết hơn, ảnh SEM (ACN-0.05 và ACNMn-

1:0.02) và EDS mapping (ACNMn-1:0.02) được thể hiện trong Hình 3.38. Qua các ảnh có thể quan sát được các hạt MnO phân tán khá đồng đều trên bề mặt của mẫu ACNMn-1:0.02, cho thấy quá trình điều chế đã phủ MnO thành công lên trên vật liệu carbon hoạt tính nhằm nâng cao hiệu suất điện hoá của sản phẩm.



Hình 3.38. Ảnh SEM của mẫu (a) ACN-0.05, (b) ACNMn-1:0.02 và (c) Ảnh EDS mapping các nguyên tố C, O, Mn của mẫu ACNMn-1:0.02

Bảng 3.14. Phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu than biến tính đồng thời Mn và N

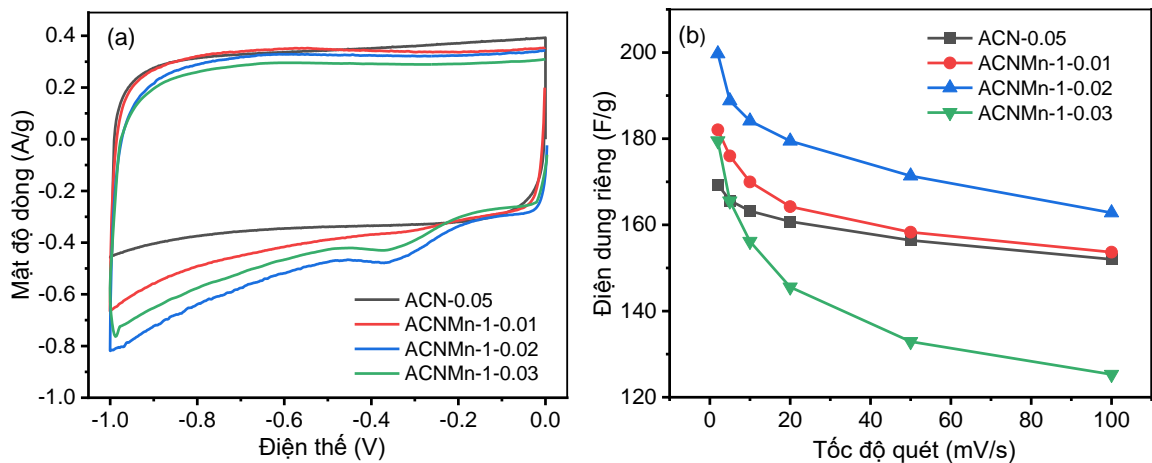
Mẫu	C %	O %	K %	Mn %
ACN-0.05	94,02	5,98	-	-
ACNMn-1:0.01	90,36	8,41	1,14	0,09
ACNMn-1:0.02	86,29	11,13	2,39	0,19
ACNMn-1:0.03	83,24	12,57	3,88	0,31

3.6.2. Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACNMn

Hình 3.39a mô tả các đường cong CV cho tất cả các điện cực ACNMn ở tốc độ quét 5 mV/s. Các mẫu ACN-0.05 và ACNMn-1:0.01 cho thấy một đường cong

CV hình chữ nhật mà không có bất kỳ đỉnh oxy hóa khử nào, cho thấy hành vi điện dung hai lớp điển hình. Với hai mẫu ACNMn-1:0.02 và ACNMn-1:0.03, các cực đại xuất hiện ở khoảng -0,45 đến -0,25 V trong quá trình quét, chỉ ra sự kết hợp của siêu tụ lớp kép và giả tụ điện. Phản ứng trong giả tụ điện được cho là do quá trình oxi hóa - khử của Mn (II) \leftrightarrow Mn (III) dựa trên giản đồ Pourbaix của các ion Mn [207].

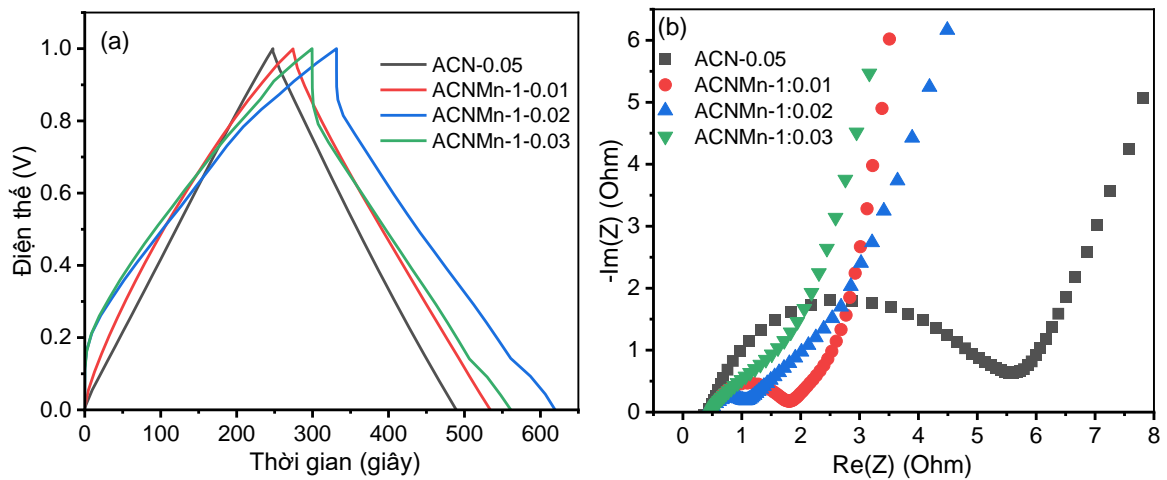
Nhìn chung, diện tích đường cong CV của các mẫu ACNMn lớn hơn với mẫu ACN. Tuy nhiên, mẫu ACNMn-1:0.03 có sự suy giảm diện tích đường CV so với mẫu ACNMn-1:0.02, phù hợp với kết quả điện tích bề mặt riêng và điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau từ 2 đến 100 mV/s (Hình 3.38b). Điện dung riêng của các mẫu ACN-0.05; ACNMn-1:0.01; ACNMn-1:0.02 và ACNMn-1:0.03 đạt các giá trị lần lượt là 169,3; 182,0; 199,7; 179,5 F/g ở tốc độ quét 2 mV/s. Có thể thấy rằng các mẫu có chứa MnO thể hiện dung lượng điện tốt của một giả tụ. Tuy nhiên, điện dung giảm đã được ghi lại đối với mẫu ACNMn-1:0.03 khi tăng lượng MnO. Sự giảm điện dung này có thể là do sự giảm nghiêm trọng của diện tích bề mặt cụ thể do gắn các hạt MnO làm che phủ các lỗ xốp mao quản.



Hình 3.39. a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACNMn

Đường cong GCD của các mẫu ACNMn ở mật độ dòng cố định 0,5 A/g được thể hiện trong Hình 3.40a. Có thể quan sát rằng các đường cong GCD của tất cả các mẫu ACNMn có dạng hình tam giác, tuy nhiên các đường sạc - xả không còn tuyến tính và đối xứng như mẫu ACN, khẳng định sự tồn tại của giả tụ điện [116, 117,

208]. Đáng chú ý rằng mẫu ACNMn-1:0.03 có thời gian sạc xả duy trì dài nhất so với các mẫu còn lại.



Hình 3.40. a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACNMn

Bảng 3.15. So sánh điện lượng riêng của mẫu than điều chế với các than biến tính khác

Tiền chất	Pha tạp	Chất điện ly	Điện dung riêng (F/g)	Công trình
Lignin từ rom	-	Na ₂ SO ₄ 1 M	109,7	Đề tài này
Sợi đay	-	Na ₂ SO ₄ 1 M	43,4	[196]
Cellulose	-	Na ₂ SO ₄ 1 M	117	[209]
Lignin từ rom, urea	N	Na ₂ SO ₄ 1 M	139,9	Đề tài này
Vỏ tỏi	N	KOH 6 M	119,2	[210]
Vỏ đậu	N, B	KOH 6 M	119,0	[200]
Lignin từ rom	N, SiO ₂	Na ₂ SO ₄ 1 M	179,5	Đề tài này
Benzene và trimethoxyphenylsilane	SiO ₂	KOH 6M	41,8	[204]
Carbon nano ống	SiO ₂	KOH 6M	134,6	[211]
Thiamine	N, P, Si	H ₂ SO ₄ 1 M	144	[212]
Ethanol	Fe ₃ O ₄ , Si	NaOH 1 M	154,8	[213]
Lignin từ rom	N, MnO	Na ₂ SO ₄ 1 M	199,7	Đề tài này
Vỏ vải	MnO	KOH 6M	162,7	[116]
Graphene oxide	MnO ₂	Na ₂ SO ₄ 1 M	197,0	[214]

Đồ thị EIS của các mẫu ACNMn được biểu diễn trên Hình 3.40b. Trong vùng tần số thấp, mẫu ACNMn-1:0.01 cho thấy dạng đường thẳng có độ dốc cao hơn các mẫu còn lại, thể hiện khả năng khuếch tán tuyệt do diện tích bề mặt riêng lớn nhất. Tuy nhiên, ở vùng tần số cao, đường kính của đường bán nguyệt giảm dần, cho thấy sự gia tăng độ dẫn điện khi hàm lượng MnO trong mẫu tăng. Điều này có thể giải thích rằng MnO là oxide kim loại chuyển tiếp, với nhiều trạng thái oxy hoá, giúp thuận lợi cho việc vận chuyển điện tử.

Trong các mẫu điện cực than biến đồng biến tính N và Mn, mẫu ACNMn-1:0.02 cho điện dung riêng và thời gian duy trì sạc xả cao nhất, đồng thời có khả năng khuếch tán tốt và tổng trở tương đối thấp thể hiện hiệu suất điện hoá nổi bật. Sự so sánh điện dung riêng của mẫu điều chế với các vật liệu carbon biến tính Mn khác (Bảng 3.15) cho thấy sự cạnh tranh mạnh mẽ của dòng vật liệu này.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Từ những kết quả đạt được của Luận án, có thể rút ra các kết luận như sau:

1. Đã điều chế thành công vật liệu than sinh học từ nguồn thải rơm bằng phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn với sự có mặt của các muối khác nhau, trong đó muối $ZnCl_2$ là thích hợp nhất cho quá trình carbon hoá và sự hấp phụ chất màu MB. Dung lượng hấp phụ cực đại MB của sản phẩm đạt 86,55 mg/g.

2. Đã điều chế thành công vật liệu than sinh học từ tính từ rơm bằng phương pháp thủy nhiệt hai giai đoạn với các nồng độ khác nhau của dung dịch $FeCl_3$. Vật liệu điều chế được có diện tích bề mặt riêng cao và độ từ hóa lớn. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 110,64 mg/g MB, 2,28 mg/g As(V) và 2,03 mg/g As(III).

3. Đã tổng hợp thành công vật liệu SiO_2 bằng phương pháp hòa tan - kết tủa với nguồn nguyên liệu đầu là tro trấu. Vật liệu SiO_2 thu được có cấu trúc pha tinh thể, các hạt phân bố tương đối đồng đều (khoảng 10 - 15 nm) và diện tích bề mặt riêng lớn (258,3 m^2/g), thích hợp sử dụng trong vật liệu điện cực.

4. Đã điều chế thành công than hoạt tính biến tính N và Mn từ rơm. Các sản phẩm có diện tích bề mặt riêng trên 2000 m^2/g . Các thử nghiệm đo tính chất điện hoá cho thấy khi biến tính bằng N, Mn và trộn với SiO_2 giá trị điện dung được cải thiện đáng kể, lần lượt đạt 169,3; 199,7 và 181,7 F/g ở tốc độ quét 2 mV/s. Điện dung vẫn được bảo toàn sau nhiều chu kỳ phóng nạp ở các thế quét và cường độ dòng thay đổi.

Kiến nghị

Qua những kết quả được công bố trong luận án, chúng tôi kiến nghị cần tiến hành một số nghiên cứu tiếp theo như sau:

1. Mở rộng các kết quả nghiên cứu của đề tài trên quy mô pilot, nhằm tiến tới triển khai ứng dụng vào thực tế.

2. Mở rộng phạm vi áp dụng các quy trình nghiên cứu theo hướng tận dụng nguồn carbon và silica từ các nguồn sinh khối thải khác như lõi bắp, vỏ cà phê, bã mía,... cũng như dịch thải đen giàu lignin và kiềm từ các nhà máy lọc sinh học và sản xuất giấy.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đưa ra quy trình điều chế than sinh học biến tính bởi các muối khác nhau bằng phương pháp carbon hoá thuỷ nhiệt, là phương pháp xanh hạn chế sử dụng hóa chất, nhiệt độ và tận dụng phế thải nông nghiệp. Đây là công trình đầu tiên ở Việt Nam tổng hợp than sinh học có dung lượng hấp phụ cao từ rơm bằng phương pháp thuỷ nhiệt một giai đoạn.

2. Đưa ra quy trình điều chế vật liệu than sinh học từ tính bằng phương pháp carbon hoá thuỷ nhiệt hai giai đoạn. Đây là công trình đầu tiên công bố vật liệu than sinh học có từ tính và dung lượng hấp phụ cao từ dịch chiết lignin của rơm.

3. Đưa ra quy trình điều chế SiO_2 từ nguyên liệu tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa. Sản phẩm có cấu trúc tinh thể và phân bố kích thước hạt đồng đều, thích hợp để phối trộn với carbon hoạt tính sử dụng làm vật liệu điện cực.

4. Đưa ra quy trình điều chế than hoạt tính biến tính N và Mn từ dịch chiết lignin trong KOH bằng phương pháp nhiệt phân trong môi trường khí trơ, một phương pháp kinh tế và thân thiện với môi trường. Sản phẩm than hoạt tính có hiệu suất điện hoá cao vượt trội so với các dòng vật liệu có nguồn gốc sinh khối.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. Ngoc Bich Nguyen, Thi Que Phuong Phan, Cao Thanh Tung Pham, Huu Nghi Nguyen, Sy Nguyen Pham, Quoc Khuong Anh Nguyen, Dinh Thanh Nguyen, *Performance of carbon-coated magnetic nanocomposite in methylene blue and arsenate treatment from aqueous solution*, Journal of the Serbian Chemical Society, 2023, 88(4), 423-435, <https://doi.org/10.2298/JSC220802080N> (ISI Q3).
2. Bich N. Nguyen, Nghi H. Nguyen, Phuong T.Q. Phan, Tung C.T. Pham, Thanh D. Nguyen, Nguyen S. Pham, Anh Q.K. Nguyen, *Hydrothermal conversion of black liquor to magnetic hydrochar and its potential for methylene blue removal*, 2022, Chemical Engineering Transactions, 96, 469-474, <https://doi.org/10.3303/CET2296079> (SCOPUS Q3).
3. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghị, Nguyễn Đình Thành, *Nghiên cứu xử lý Arsenic trong nước bằng vật liệu carbon từ tính tổng hợp từ nguồn thải rom rạ*, Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp, 2021, 11(2), 45-54.
4. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Đình Thành, *Tổng hợp vật liệu từ tính bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguồn thải rom rạ ứng dụng xử lý thuốc nhuộm xanh methylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2019, 2(8), 114-119.
5. Ngoc Bich Nguyen, Thi Que Phuong Phan, Huu Thien Pham, Dinh Thanh Nguyen, *Magnetic nanoparticle catalyst Fe₃O₄@C-SO₃H for hydrolysis of cellulose into glucose*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2017, 6(3), 139-144.
6. Nguyễn Văn Hưng, Lê Thanh Tuyền, Nguyễn Ngọc Bích, *Điều chế các hạt nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa có mặt polyethylen glycol để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2017, 6(3), 66-71.
7. Nguyen Ngoc Bich, Pham Cao Thanh Tung, Nguyen Dinh Thanh, *Effect of preparation conditions of biochar from rice straw by hydrothermal carbonization*, 2017, Journal of Science and Technology, 2017, 55(1B), 223-229.
8. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghị, Nguyễn Văn Hưng, *Điều chế vật liệu nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Hóa học, 2016, 54(5e1,2), 83-87.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Zou, T. Yang, *Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications*, Rice Bran and Rice Bran Oil, 2019, 207-246.
2. A. Pandey, B. Kumar, *Evaluation of water absorption and chloride ion penetration of rice straw ash and microsilica admixed pavement quality concrete*, Heliyon, 2019, 5 (e02256), 1-15.
3. H. A. Lê, T. V. Anh, N. T. Q. Hung, *Ước tính tổng lượng khí thải từ hoạt động đốt rơm rạ ngoài đồng ruộng trên địa bàn thành phố Hà Nội*, Tạp chí KHKT Nông Lâm nghiệp, 2017, 5, 101-107.
4. G. B. B. S, M. C, *Air pollutant emissions from rice straw open field burning in India, Thailand and the Philippines*, Environ Pollut, 2009, 157 (5), 1554-1558.
5. C.-H. Chang, C.-C. Liu, P.-Y. Tseng, *Emissions Inventory for Rice Straw Open Burning in Taiwan Based on Burned Area Classification and Mapping Using Formosat-2 Satellite Imagery*, Aerosol and Air Quality Research, 2013, 13, 474-487.
6. T. T. N. Sơn, T. T. A. Thu, N. N. Nam *et al.*, *Nghiên cứu ảnh hưởng của rơm rạ xử lý bằng chế phẩm trichoderma đến năng suất lúa và hiệu quả kinh tế trồng lúa ở Đồng Bằng Sông Cửu Long*, Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, 2011, 521-533.
7. H. Quyền, T. Q. Q. Việt, H. Q. Khánh, *Nghiên cứu công nghệ tổng hợp Butanol nhiên liệu từ bã mía*, Tạp chí Công nghệ Sinh học, 2011, 9 (4A), 565-574.
8. H. Quyền, P. Đ. Tuấn, *Biomass và khả năng ứng dụng tại Việt Nam*, Báo cáo Hội thảo Nhiên liệu sinh học, Bộ Công Thương, 2010, Hà Nội.
9. K.-L. Chang, C.-C. Chen, J.-H. Lin *et al.*, *Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution*, Online English edition of the Chinese language journal, 2014, 29 (1), 47-54.

10. F. Ogata, D. Imai, N. Kawasaki, *Cation dye removal from aqueous solution by waste biomass produced from calcination treatment of rice bran*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3, 1476-1485.
11. H. Ma, J.-B. Li, W.-W. Liu *et al.*, *Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal*, Bioresource Technology, 2015, 190, 13–20.
12. A. Veksha, P. Pandya, J. M. Hill, *The removal of methyl orange from aqueous solution by biochar and activated carbon under microwave irradiation and in the presence of hydrogen peroxide*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3, 1452– 1458.
13. A. Gupta, S. R. Vidyarthi, N. Sankararamakrishnan, *Concurrent removal of As(III) and As(V) using green low cost functionalized biosorbent – Saccharum officinarum bagasse*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3, 113–121.
14. A. Gupta, S. R. Vidyarthi, N. Sankararamakrishnan, *Thiol functionalized sugarcane bagasse - A low cost adsorbent for mercury remediation from compact fluorescent bulbs and contaminated water streams*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2, 1378–1385.
15. H. Chen, D. Liu, Z. Shen *et al.*, *Functional biomass carbons with hierarchical porous structure for supercapacitor electrode materials*, Electrochimica Acta, 2015, 180, 241– 251.
16. W.-H. Qu, Y.-Y. Xu, A.-H. Lu *et al.*, *Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes*, Bioresource Technology, 2015, 189, 285-291.
17. L. Wei, G. Yushin, *Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors*, Nano Energy, 2012, 1, 552–565.
18. Y. Yao, F. Wu, *Naturally derived nanostructured materials from biomass for rechargeable lithium batteries*, Nano Energy, 2015, 17, 91-103.

19. D. Liu, W. Zhang, W. Huang, *Effect of removing silica in rice husk for the preparation of activated carbon for supercapacitor applications*, Chinese Chemical Letters, 2019, 30 (6), 1315-1319.
20. *Báo cáo kế hoạch thực hiện 12 tháng năm 2015 của Ngành Nông nghiệp và phát triển nông thôn*, Bộ Nông Nghiệp và Phát triển nông thôn, 2015, Hà Nội.
21. J. D. Martínez, T. Pineda, J. P. López *et al.*, *Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash*, Energy, 2011, 36 (6), 3846-3854.
22. S. A. Ismail, R. F. Ali, *Physico-chemical properties of biodiesel manufactured from waste frying oil using domestic adsorbents*, Sci Technol Adv Mater, 2015, 16 (3), 1-9.
23. M. C. Manique, C. S. Faccini, B. Onorevoli *et al.*, *Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil*, Fuel, 2012, 92 (1), 56-61.
24. D. Sarkar, S. K. Das, A. Bandyopadhyay, *Analysis of Bio-Sorption of Cr(VI) onto Raw Rice Husk by a Hybrid Theoretical Model Using Results of Batch Experiments*, Adsorption Science & Technology, 2013, 31 (8), 747-765.
25. J. H. Al-Baidhani, S. T. Al-Salihy, *Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Using Low Cost Rice Husk in Batch and Continuous Fluidized Experiments*, International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2016, 7 (1), 6-10.
26. D. Alexander, R. Ellerby, A. Hernandez *et al.*, *Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis*, Microchemical Journal, 2017, 135, 129-139.
27. L. Dawei, Z. Xiaoxiao, W. Yu *et al.*, *Adjusting ash content of char to enhance lithium storage performance of rice husk-based SiO₂/C*, Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854, 1-10.
28. Y. L. Loow, T. Y. Wu, K. A. Tan *et al.*, *Recent Advances in the Application of Inorganic Salt Pretreatment for Transforming Lignocellulosic Biomass into Reducing Sugars*, J Agric Food Chem, 2015, 63 (38), 8349-63.

29. Y. D. Singh, P. Mahanta, U. Bora, *Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production*, Renewable Energy, 2017, 103, 490-500.
30. T. H. Sơn, *Nghiên cứu tổng hợp và tính chất hấp phụ một số chất hữu cơ trong môi trường nước của than hoạt tính từ vỏ cà phê*, Luận án tiến sĩ hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 2022, Hà Nội.
31. J. Ralph, K. Lundquist, G. Brunow *et al.*, *Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids*, Phytochemistry Reviews, 2004, 3, 29–60.
32. B. A. Goodman, *Utilization of waste straw and husks from rice production: A review*, Journal of Bioresources and Bioproducts, 2020, 5 (3), 143-162.
33. M. N. Nguyễn, T. C. T. Lê, L. H. Huỳnh *et al.*, *Sinh khối từ phụ phẩm nông nghiệp: Tiềm năng và hướng ứng dụng cho năng lượng tái tạo tại Đồng bằng sông Cửu Long*, Can Tho University Journal of Science, 2022, 58 (SDMD), 201-213.
34. N. N. Bích, N. H. Nghi, N. V. Hưng, *Điều chế vật liệu nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Hóa học, 2016, 54 (5e1,2), 83-87.
35. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghi, N. V. Hưng., *Điều chế vật liệu nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Hóa học, 2016, 54 (5e1,2), 83-87.
36. P. T. Dự, *Điều chế carbon hoạt tính từ hạt nhân để hấp phụ hợp chất màu hữu cơ trong nước*, Luận văn Thạc sỹ Hóa lý thuyết và Hóa lý, Trường Đại học Đồng Tháp, 2019, Đồng Tháp.
37. T. H. Nguyen, T. H. Pham, H. T. N. Thi *et al.*, *Synthesis of Iron-Modified Biochar Derived from Rice Straw and Its Application to Arsenic Removal*, Journal of Chemistry, 2019, 2019 (5295610), 1-8.
38. H. T. C. Nhân, L. K. Quốc, N. T. Độ *et al.*, *The Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk - Application for adsorption of heavy metals in industrial wastewater*, Science and Technology Development Journal - Natural Sciences, 2020, 4 (4), 789-799.

39. R. Sharma, K. Jasrotia, N. Singh *et al.*, *A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications*, Chemistry Africa, 2019, 3 (1), 1-19.
40. T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu *et al.*, *A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90, 223-247.
41. Z. Liu, A. Quek, S. K. Hoekman *et al.*, *Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization*, Fuel, 2013, 103, 943–949.
42. H. Arai, Y. Hosen, V. N. Pham Hong *et al.*, *Greenhouse gas emissions from rice straw burning and straw-mushroom cultivation in a triple rice cropping system in the Mekong Delta*, Soil Science and Plant Nutrition, 2015, 61 (4), 719-735.
43. C. Liu, M. Lu, J. Cui *et al.*, *Effects of straw carbon input on carbon dynamics in agricultural soils: a meta-analysis*, Global Change Biology, 2014, 20 (5), 1366-1381.
44. D. K. Ray, N. Ramankutty, N. D. Mueller *et al.*, *Recent patterns of crop yield growth and stagnation*, Nat Commun, 2012, 3 (1293), 1-7.
45. R. Conrad, *Microbial Ecology of Methanogens and Methanotrophs*, Advances in Agronomy, 2007, 96, 1-63.
46. P. J. Van Soest, *Rice straw, the role of silica and treatments to improve quality*, Animal Feed Science and Technology, 2006, 130 (3-4), 137-171.
47. D. Wang, Dennis.R.Buckmaster, Y. Jiang *et al.*, *Experimental study on baling rice straw silage*, Int J Agric & Biol Eng, 2011, 4 (1), 1-6.
48. R. Kamthan, I. Tiwari, *Agricultural Wastes- Potential Substrates For Mushroom Cultivation*, European Journal of Experimental Biology, 2017, 7 (5), 1-4.
49. M. Balat, *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review*, Energy Conversion and Management, 2011, 52 (2), 858-875.

50. P. Bajaj, R. Mahajan, *Cellulase and xylanase synergism in industrial biotechnology*, Appl Microbiol Biotechnol, 2019, 103 (21-22), 8711-8724.
51. Y. H. Lai, H. C. Sun, M. H. Chang *et al.*, *Feasibility of substituting old corrugated carton pulp with thermal alkali and enzyme pretreated semichemical mechanical rice straw pulp*, Sci Rep, 2022, 12 (3493), 1-14.
52. C. Xiao, R. Bolton, W. L. Pan, *Lignin from rice straw Kraft pulping: effects on soil aggregation and chemical properties*, Bioresour Technol, 2007, 98 (7), 1482-1488.
53. A. Buasri, N. Chaiyut, K. Tapang *et al.*, *Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Biosorption on Rice Straw - an Agricultural Waste Biomass*, International Journal of Environmental Science and Development, 2012, 3 (1), 10-14.
54. N. Nawar, M. Ebrahim, E. Sami, *Removal of Heavy Metals Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ from Wastewater by Using Rice Straw as Low Cost Adsorbent*, Academic Journal of Interdisciplinary Studies, 2013, 2 (6), 85-95.
55. H. Gao, Y. Liu, G. Zeng *et al.*, *Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste--rice straw*, J Hazard Mater, 2008, 150 (2), 446-452.
56. M. N. Amin, A. I. Mustafa, M. Rahman *et al.*, *Adsorption of phenol onto rice straw biowaste for water purification*, Clean Techn Environ Policy, 2012, 14, 837-844.
57. N. A. Fathy, O. I. El-Shafey, L. B. Khalil, *Effectiveness of Alkali-Acid Treatment in Enhancement the Adsorption Capacity for Rice Straw: The Removal of Methylene Blue Dye*, ISRN Physical Chemistry, 2013, 2013 (208087), 1-15.
58. I. Kim, M. S. U. Rehman, J.-I. Han, *Fermentable sugar recovery and adsorption potential of enzymatically hydrolyzed rice straw*, Journal of Cleaner Production, 2014, 66, 555-561.
59. W. Cao, Z. Dang, X.-Q. Zhou *et al.*, *Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance*, Carbohydrate Polymers, 2011, 85 (3), 571-577.

60. J.-Y. Wang, H. Cui, C.-W. Cui *et al.*, *Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by Aspergillus niger-treated rice straw*, *Ecological Engineering*, 2016, 95, 793-799.
61. K. Chen, H. Lyu, S. Hao *et al.*, *Separation of phenolic compounds with modified adsorption resin from aqueous phase products of hydrothermal liquefaction of rice straw*, *Bioresour Technol*, 2015, 182, 160-168.
62. Y.-F. Huang, P.-T. Chiueh, C.-H. Shih *et al.*, *Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture*, *Energy*, 2015, 84, 75-82.
63. K.-L. Chang, J.-F. Hsieh, B.-M. Ou *et al.*, *Adsorption Studies on the Removal of an Endocrine-Disrupting Compound (Bisphenol A) using Activated Carbon from Rice Straw Agricultural Waste*, *Separation Science and Technology*, 2012, 47 (10), 1514-1521.
64. A. A. Daifullah, S. M. Yakout, S. A. Elreefy, *Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw*, *J Hazard Mater*, 2007, 147 (1-2), 633-43.
65. M. O. Faruque, M. J. Uddin, *Removal of arsenic from groundwater using burnt rice straw*, *Asian Transactions on Engineering*, 2016, 2 (3), 103-129.
66. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste*, *Adv Colloid Interface Sci*, 2009, 152 (1-2), 39-47.
67. Q. Feng, Q. Lin, F. Gong *et al.*, *Adsorption of lead and mercury by rice husk ash*, *J Colloid Interface Sci*, 2004, 278 (1), 1-8.
68. V. Ganvir, K. Das, *Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash*, *J Hazard Mater*, 2011, 185 (2-3), 1287-1294.
69. S. Chandrasekhar, P. N. Pramada, *Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature*, *Adsorption*, 2006, 12 (1), 27-43.
70. D. Sarkar, A. Bandyopadhyay, *Adsorptive Mass Transport of Dye on Rice Husk Ash*, *Journal of Water Resource and Protection*, 2010, 02 (05), 424-431.

71. L. V. Phong, N. T. K. Anh, *Nghiên cứu khả năng xử lý ammonia bằng zeolite 4A được tổng hợp từ silica tro trấu* Tạp chí Khoa học, 2021, 18 (12), 2178-2189.
72. N. P. L. Tran, K. P. Ly, H. V. T. Luong *et al.*, *Removal of methylene blue using zeolite NaX with silica derived from rice husk ash*, Ministry of Science and Technology, Vietnam, 2022, 64 (6), 14-18.
73. *Điều chế các hạt nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa có mặt polyethylen glycol để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam 2017, 6 (3), 66-71.
74. D. Singh Aulakh, J. Singh, S. Kumar, *The Effect of Utilizing Rice Husk Ash on Some Properties of Concrete - A Review*, Current World Environment, 2018, 13 (2), 224-231.
75. L. Zhu, F. Shen, R. L. Smith *et al.*, *Black liquor-derived porous carbons from rice straw for high-performance supercapacitors*, Chemical Engineering Journal, 2017, 316, 770-777.
76. L. T. Tuyền, *Điều chế vật liệu nano SiO₂ dạng pha bán tinh thể để hấp phụ methylen xanh trong dung dịch nước*, Luận văn Thạc sỹ Hóa lý thuyết và Hóa lý, Trường Đại học Đồng Tháp, 2018, Đồng Tháp.
77. M. Vaclavikova, G. P. Gallios, S. Hredzak *et al.*, *Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques*, Clean Technologies and Environmental Policy, 2007, 10 (1), 89-95.
78. N. T. Vũ, *Xử lý asen trong nước bằng vật liệu hấp phụ xốp*, Luận văn Thạc sỹ Hóa vô cơ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP HCM, 2013, TP HCM.
79. N. N. Khánh, *Nghiên cứu xử lý các hợp chất asen và photphat trong nguồn nước ô nhiễm với than hoạt tính cố định Zr (IV)*, Luận văn Thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 2010, Hà Nội.
80. T. V. Nhân, *Hóa keo*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2004, Hà Nội.
81. N. T. Thu, *Hóa keo*, NXB Sư phạm Hà Nội, 2002, Hà Nội.
82. X. Tan, Y. Liu, G. Zeng *et al.*, *Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions*, Chemosphere, 2015, 125, 70-85.

83. X. Zhang, Y. Wang, J. Cai *et al.*, *Bio/hydrochar Sorbents for Environmental Remediation*, Energy & Environmental Materials, 2020, 3 (4), 453-468.
84. P. Zhang, D. O'Connor, Y. Wang *et al.*, *A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal*, J Hazard Mater, 2020, 384 (121286), 1-8.
85. S. S. A. Alkurdi, I. Herath, J. Bundschuh *et al.*, *Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research?*, Environ Int, 2019, 127, 52-69.
86. V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y. S. Lee *et al.*, *Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors*, Chem Rev, 2014, 114 (23), 11619-11635.
87. V. Vandeginste, *A Review of Fabrication Technologies for Carbon Electrode-Based Micro-Supercapacitors*, Applied Sciences, 2022, 12 (862), 1-28.
88. B. N, D. H, *Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*, Journal of Material Science & Engineering, 2016, 5 (4), 1-21.
89. Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu *et al.*, *Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives*, Electrochemical Energy Reviews, 2019, 2 (1), 1-28.
90. Y. Zhao, O. Pohl, A. I. Bhatt *et al.*, *A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling*, Sustainable Chemistry, 2021, 2 (1), 167-205.
91. B. Xu, D. Qian, Z. Wang *et al.*, *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 2012, 73 (5-6), 51-65.
92. H. Gao, S. Liu, Y. Li *et al.*, *A Critical Review of Spinel Structured Iron Cobalt Oxides Based Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion*, Energies, 2017, 10 (11), 1-21.
93. M. S. Halper, J. C. Ellenbogen, *Supercapacitors: A Brief Overview*, Mitre Nanosystems Group, 2006, 1-34.

94. R. Kořtz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 2483–2498.
95. A. S. Aricò, P. Bruce, R. Scrosati *et al.*, *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*, *Nature materials* 2005, 4, 148-159.
96. A. Chu, P. Braatz, *Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles*, *Journal of Power Sources*, 2002, 112, 236–246.
97. M. Şahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich, *A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments*, *Energies*, 2022, 15 (674), 1-26.
98. K. Sing, *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*, *Colloids and Surfaces*, 2001, 187–188, 3–9.
99. E. Frackowiak, *Carbon materials for supercapacitor application*, *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9 (15), 1774-1785.
100. J. G. Lynam, M. Toufiq Reza, V. R. Vasquez *et al.*, *Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass*, *Fuel*, 2012, 99, 271-273.
101. F. Li, A. R. Zimmerman, X. Hu *et al.*, *One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂*, *Chemosphere*, 2020, 254 (126866), 1-6.
102. T. P. Krishna Murthy, B. S. Gowrishankar, R. H. Krishna *et al.*, *Magnetic modification of coffee husk hydrochar for adsorptive removal of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies*, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2020, 2, 205-212.
103. H. Saygili, *Hydrothermal synthesis of magnetic nanocomposite from biowaste matrix by a green and one-step route: Characterization and pollutant removal ability*, *Bioresour Technol*, 2019, 278, 242-247.
104. N. Besharati, N. Alizadeh, S. Shariati, *Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by Coffee and Peanut husk Modified with*

- Magnetite Iron Oxide Nanoparticles*, Journal of the Mexican Chemical Society, 2019, 62 (3), 110-124.
105. H. Zeng, W. Qi, L. Zhai *et al.*, *Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (5), 1-13.
 106. L. Verma, M. A. Siddique, J. Singh *et al.*, *As(III) and As(V) removal by using iron impregnated biosorbents derived from waste biomass of Citrus limmeta (peel and pulp) from the aqueous solution and ground water*, J Environ Manage, 2019, 250 (109452), 1-13.
 107. A. Pholosi, E. B. Naidoo, A. E. Ofomaja, *Enhanced Arsenic (III) adsorption from aqueous solution by magnetic pine cone biomass*, Materials Chemistry and Physics, 2019, 222, 20-30.
 108. R. Sandoval, A. M. Cooper, K. Aymar *et al.*, *Removal of arsenic and methylene blue from water by granular activated carbon media impregnated with zirconium dioxide nanoparticles*, J Hazard Mater, 2011, 193, 296-303.
 109. N. Nguyen, T. Phan, C. Pham *et al.*, *Performance of carbon-coated magnetic nanocomposite in methylene blue and arsenate treatment from aqueous solution*, Journal of the Serbian Chemical Society, 2023, 88 (4), 423-435.
 110. Bich N. Nguyen, Nghi H. Nguyen, Phuong T.Q. Phan *et al.*, *Hydrothermal Conversion of Black Liquor to Magnetic Hydrochar and its Potential for Methylene Blue Removal*, Chemical Engineering Transactions, 2022, 96, 469-474.
 111. N. B. Nguyễn, H. N. Nguyễn, Đ. T. Nguyễn, *Nghiên cứu xử lý arsenic trong nước bằng vật liệu carbon từ tính tổng hợp từ nguồn thải rơm rạ*, Dong Thap University Journal of Science, 2022, 11 (2), 45-54.
 112. *Tổng hợp vật liệu từ tính bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguồn thải rơm rạ ứng dụng xử lý thuốc nhuộm xanh methylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2019, 2 (8), 114-119.
 113. *Magnetic nanoparticle catalyst Fe₃O₄@C-SO₃H for hydrolysis of cellulose into glucose*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2017, 6 (3), 139-144.

114. X. Jiang, F. Guo, X. Jia *et al.*, *Synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbons from peanut shell as a promising electrode material for high-performance supercapacitors*, *Journal of Energy Storage*, 2020, 30, 1-11.
115. A. Alabadi, X. Yang, Z. Dong *et al.*, *Nitrogen-doped activated carbons derived from a co-polymer for high supercapacitor performance*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2 (30), 11697-11705.
116. N. Zhao, L. Deng, D. Luo *et al.*, *One-step fabrication of biomass-derived hierarchically porous carbon/MnO nanosheets composites for symmetric hybrid supercapacitor*, *Applied Surface Science*, 2020, 526, 1-9.
117. Y. Jia, Z.-w. Yang, H.-j. Li *et al.*, *Reduced graphene oxide encapsulated MnO microspheres as an anode for high-rate lithium ion capacitors*, *New Carbon Materials*, 2021, 36 (3), 573-584.
118. J. Guo, J. Liang, C. Cui *et al.*, *Oleic acid-treated synthesis of MnO@C with superior electrochemical properties*, *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26 (3), 340-345.
119. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu *et al.*, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, *Nat Nanotechnol*, 2008, 3 (1), 31-35.
120. H. Li, X. Liu, T. Zhai *et al.*, *Li₃VO₄: A Promising Insertion Anode Material for Lithium-Ion Batteries*, *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 (4), 428-432.
121. P. Fan, S. Lou, B. Sun *et al.*, *Improving electrochemical performance of Nano-Si/N-doped carbon through tuning the microstructure from two dimensions to three dimensions*, *Electrochimica Acta*, 2020, 332, 1-20.
122. T. W. Kwon, J. W. Choi, A. Coskun, *The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes*, *Chem Soc Rev*, 2018, 47 (6), 2145-2164.
123. H. Zhang, Y. Du, N. Zhang *et al.*, *Turning rice husks to a valuable boron and nitrogen co-doped porous C/SiO_x composite for high performance lithium-ion battery anodes*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 335, 1-10.

124. J. Song, S. Guo, L. Kou *et al.*, *Controllable synthesis Honeycomb-like structure SiO_x/C composites as anode for high-performance lithium-ion batteries*, *Vacuum*, 2021, 186, 1-7.
125. H. Zhang, Z. Yang, N. Zhang *et al.*, *Boron-doped rice husk-derived C/SiO_x composites as high-property anode for Li-ion batteries*, *Ionics*, 2022, 28 (9), 4159-4167.
126. Y. Ren, X. Wu, M. Li, *Highly stable SiO_x/multiwall carbon nanotube/N-doped carbon composite as anodes for lithium-ion batteries*, *Electrochimica Acta*, 2016, 206, 328-336.
127. A. D. Roberts, X. Li, H. Zhang, *Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials*, *Chem Soc Rev*, 2014, 43 (13), 4341-4356.
128. H. Wei, J. Chen, N. Fu *et al.*, *Biomass-derived nitrogen-doped porous carbon with superior capacitive performance and high CO₂ capture capacity*, *Electrochimica Acta*, 2018, 266, 161-169.
129. M. N. Ahmed, R. N. Ram, *Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent*, *Environmental Pollution*, 1992, 77 (1), 79–86.
130. P. Lv, H. Zhao, J. Wang *et al.*, *Facile preparation and electrochemical properties of amorphous SiO₂/C composite as anode material for lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources*, *Journal of Power Sources*, 2013, 237, 291–294.
131. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu *et al.*, *Carbon–Silicon Core–Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries*, *Nano Letters*, 2009, 9 (9), 3370–3374.
132. P. M. L. Le, M. V. Tran, T. T. K. Huynh *et al.*, *Preparation of silica/carbon composite from rice husk and its electrochemical properties as anode material in Li-ion batteries*, *Science and Technology Development Journal - Natural Sciences*, 2020, 4 (4), 767-775.
133. A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz *et al.*, *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, *Laboratory Analytical Procedure*, National laboratory of the U.S. Department of Energy, 2012, USA.

134. C. T. T. P. Ngoc Bich Nguyen, Dinh Thanh Nguyen *Effect of preparation conditions of biochar from rice straw by hydrothermal carbonization*, Journal of Science and Technology, 2017, 55 (1B), 229–235.
135. Z. M. Magriotis, S. S. Vieira, A. A. Saczk *et al.*, *Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2 (4), 2199-2210.
136. R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon Adsorption*, Taylor & Francis, 2005.
137. D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, *Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast*, Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10, 1445-1451.
138. L. Alcaraz, A. L. Fernandez, I. Garca-Daz *et al.*, *Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue*, Adsorption Science & Technology, 2018, 36 (5-6), 1031-1051.
139. T. V. Nhân, *Hóa lý- Tập II*, NXB Giáo Dục, 1998, Hà Nội.
140. R. Wu, J.-H. Liu, L. Zhao *et al.*, *Hydrothermal preparation of magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles for dye adsorption*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2 (2), 907-913.
141. L. Ai, C. Zhang, F. Liao *et al.*, *Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis*, J Hazard Mater, 2011, 198, 282-290.
142. M. Aryal, M. Ziagova, M. Liakopoulou-Kyriakides, *Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of Staphylococcus xylosus*, Chemical Engineering Journal, 2010, 162 (1), 178-185.
143. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, from book: Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, 32, 143-248.
144. P. N. Nguyễn, *Giáo trình kỹ thuật phân tích vật lý*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2004, Hà Nội.

145. N. Đ. V. Quyên, *Nghiên cứu tổng hợp, biến tính vật liệu cacbon nano ống và ứng dụng*, Luận án Tiến sỹ Hóa vô cơ, 2018, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.
146. N. H. Đĩnh, T. T. Đà, *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, NXB Giáo Dục, 1999, Hà Nội.
147. L. Divband Hafshejani, A. Hooshmand, A. A. Naseri *et al.*, *Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar*, *Ecological Engineering*, 2016, 95, 101-111.
148. N. Fechner, S.-A. Wohlgemuth, P. Jaker *et al.*, *Salt and sugar: direct synthesis of high surface area carbon materials at low temperatures via hydrothermal carbonization of glucose under hypersaline conditions*, *Materials Chemistry A*, 2013, 1, 9418–9421.
149. J. G. Lynam, M. T. Reza, V. R. Vasquez *et al.*, *Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass*, *Fuel*, 2012, 99, 271–273.
150. P. Reangchim, K. Nakason, N. Viriya-empikul *et al.*, *The Effect of Calcium-Based Salt on Hydrothermal Carbonization of Corncob*, *Key Engineering Materials*, 751, 477-482.
151. Y. Tu, Z. Peng, P. Xu *et al.*, *Characterization and Application of Magnetic Biochars from Corn Stalk by Pyrolysis and Hydrothermal Treatment*, *BioResources*, 2017, 12 (1), 1077-1089.
152. W. Guo, S. Wang, Y. Wang *et al.*, *Sorptive removal of phenanthrene from aqueous solutions using magnetic and non-magnetic rice husk-derived biochars*, *Royal Society Open Science*, 2018, 5 (5), 1-11.
153. S. Ji, C. Miao, H. Liu *et al.*, *A Hydrothermal Synthesis of Fe₃O₄@C Hybrid Nanoparticle and Magnetic Adsorptive Performance to Remove Heavy Metal Ions in Aqueous Solution*, *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13 (178), 1-10.
154. L. Sun, S. Wan, W. Luo, *Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies*, *Bioresour Technol*, 2013, 140, 406-413.

155. D. K. Mahmoud, M. A. M. Salleh, W. A. W. A. Karim *et al.*, *Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Chemical Engineering Journal, 2012, 181-182, 449-457.
156. A. Goudarzi, L.-T. Lin, F. K. Ko, *X-Ray Diffraction Analysis of Kraft Lignins and Lignin-Derived Carbon Nanofibers*, Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine, 2014, 5 (2), 1-5.
157. X. Bao, Z. Qiang, J.-H. Chang *et al.*, *Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water*, Journal of Environmental Sciences, 2014, 26 (5), 962-969.
158. L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, *Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite*, J Hazard Mater, 2011, 192 (3), 1515-1524.
159. Y. Li, A. R. Zimmerman, F. He *et al.*, *Solvent-free synthesis of magnetic biochar and activated carbon through ball-mill extrusion with Fe₃O₄ nanoparticles for enhancing adsorption of methylene blue*, Sci Total Environ, 2020, 722, 1-40.
160. T. Liu, Z. Chen, Z. Li *et al.*, *Preparation of magnetic hydrochar derived from iron-rich Phytolacca acinosa Roxb. for Cd removal*, Sci Total Environ, 2021, 769, 1-10.
161. L. Cheng, Y. Ji, X. Liu, *Insights into interfacial interaction mechanism of dyes sorption on a novel hydrochar: Experimental and DFT study*, Chemical Engineering Science, 2021, 233, 1-11.
162. L. Adumeau, C. Genevois, L. Roudier *et al.*, *Impact of surface grafting density of PEG macromolecules on dually fluorescent silica nanoparticles used for the in vivo imaging of subcutaneous tumors*, Biochim Biophys Acta Gen Subj, 2017, 1861 (6), 1587-1596.
163. S. Tong, J. Shen, X. Jiang *et al.*, *Recycle of Fenton sludge through one-step synthesis of aminated magnetic hydrochar for Pb(2+) removal from wastewater*, J Hazard Mater, 2021, 406, 1-11.

164. M. T. H. Siddiqui, S. Nizamuddin, H. A. Baloch *et al.*, *Synthesis of magnetic carbon nanocomposites by hydrothermal carbonization and pyrolysis*, *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16 (3), 821-844.
165. J. Qu, S. Wang, Y. Wang *et al.*, *Removal of Cd(II) and anthracene from water by beta-cyclodextrin functionalized magnetic hydrochar: Performance, mechanism and recovery*, *Bioresour Technol*, 2021, 337, 1-8.
166. P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms*, *Colloids and Surfaces*, 2001, 187–188, 11–21.
167. L. Huang, J. Cai, M. He *et al.*, *Room-Temperature Synthesis of Magnetic Metal–Organic Frameworks Composites in Water for Efficient Removal of Methylene Blue and As(V)*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (18), 6201-6209.
168. K. Zoroufchi Benis, J. Soltan, K. N. McPhedran, *Electrochemically modified adsorbents for treatment of aqueous arsenic: Pore diffusion in modified biomass vs. biochar*, *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423, 1-13.
169. M. Davodi, H. Alidadi, A. Ramezani *et al.*, *Study of the removal efficiency of arsenic from aqueous solutions using Melia azaderach sawdust modified with FeO: Isotherm and kinetic studies*, *Desalination and Water Treatment*, 2019, 137, 292-299.
170. G. García-Rosales, L. C. Longoria-Gándara, G. J. Cruz-Cruz *et al.*, *Fe-TiO_x nanoparticles on pineapple peel: Synthesis, characterization and As(V) sorption*, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2018, 9, 112-121.
171. M. A. Ahmad, N. A. Ahmad Puad, O. S. Bello, *Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation*, *Water Resources and Industry*, 2014, 6, 18-35.
172. T. G. Asere, S. Mincke, J. De Clercq *et al.*, *Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Chitosan-Red Scoria and Chitosan-Pumice Blends*, *Int J Environ Res Public Health*, 2017, 14 (8), 1-19.

173. M. B. Gayathri, J. B. Mathangi, P. Raji *et al.*, *Equilibrium and kinetic studies on methylene blue adsorption by simple polyol assisted wet hydroxyl route of NiFe₂O₄ nanoparticles*, Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2019, 17, 539–547.
174. E. Türkeş, Y. Sağ Açikel, *Synthesis and characterization of magnetic halloysite–chitosan nanocomposites: use in the removal of methylene blue in wastewaters*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 17 (3), 1281-1294.
175. Z. Jiaqi, D. Yimin, L. Danyang *et al.*, *Synthesis of carboxyl-functionalized magnetic nanoparticle for the removal of methylene blue*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 572, 58-66.
176. Q. Chang, W. Lin, W. C. Ying, *Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water*, J Hazard Mater, 2010, 184 (1-3), 515-522.
177. P. Singh, A. Sarswat, C. U. Pittman, Jr. *et al.*, *Sustainable Low-Concentration Arsenite [As(III)] Removal in Single and Multicomponent Systems Using Hybrid Iron Oxide-Biochar Nanocomposite Adsorbents-A Mechanistic Study*, ACS Omega, 2020, 5 (6), 2575-2593.
178. M. Zhang, B. Gao, *Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite*, Chemical Engineering Journal, 2013, 226, 286-292.
179. R. Li, W. Liang, J. J. Wang *et al.*, *Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash*, J Environ Manage, 2018, 212, 77-87.
180. R. R. Pawar, Lalhmunsiana, M. Kim *et al.*, *Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads*, Applied Clay Science, 2018, 162, 339-350.

181. S. Yao, Z. Liu, Z. Shi, *Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite*, Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2014, 12:58, 1-8.
182. Y. Bulut, H. Aydın, *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*, Desalination, 2006, 194 (1-3), 259-267.
183. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *An overview of dye removal via activated carbon adsorption process*, Desalination and Water Treatment, 2012, 19 (1-3), 255-274.
184. Y. Zhao, H. Shi, X. Tang *et al.*, *Performance and Mechanism of As(III/V) Removal from Aqueous Solution by Fe(3)O(4)-Sunflower Straw Biochar*, Toxics, 2022, 10 (9), 1-16.
185. B. E. Monárrez-Cordero, P. Amézaga-Madrid, C. C. Leyva-Porrás *et al.*, *Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD*, Materials Research, 2016, 19 (suppl 1), 103-112.
186. X. Shi, C. Wang, Y. Ma *et al.*, *Template-free microwave-assisted synthesis of FeTi coordination complex yolk-shell microspheres for superior catalytic removal of arsenic and chemical degradation of methylene blue from polluted water*, Powder Technology, 2019, 356, 726-734.
187. S. Dixit, J. G. Hering, *Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility*, Environ. Sci. Technol., 2003, 37 (18), 4182-4189.
188. C.-H. Liu, Y.-H. Chuang, T.-Y. Chen *et al.*, *Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies*, Environmental Science & Technology, 2015, 49 (13), 7726–7734.
189. L. Verma, J. Singh, *Synthesis of novel biochar from waste plant litter biomass for the removal of Arsenic (III and V) from aqueous solution: A mechanism characterization, kinetics and thermodynamics*, J Environ Manage, 2019, 248, 1-13.

190. Z. Luo, X. Cai, R. Y. Hong *et al.*, *Preparation of silica nanoparticles using silicon tetrachloride for reinforcement of PU*, Chemical Engineering Journal, 2012, 187, 357-366.
191. I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut *et al.*, *Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process*, Ceramics International, 2008, 34, 2059- 2066.
192. D. Wang, G. Fang, T. Xue *et al.*, *A melt route for the synthesis of activated carbon derived from carton box for high performance symmetric supercapacitor applications*, Journal of Power Sources, 2016, 307, 401-409.
193. S. S. Samantaray, S. R. Mangisetti, S. Ramaprabhu, *Investigation of room temperature hydrogen storage in biomass derived activated carbon*, Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789, 800-804.
194. A. A. Mohammed, C. Chen, Z. Zhu, *Low-cost, high-performance supercapacitor based on activated carbon electrode materials derived from baobab fruit shells*, J Colloid Interface Sci, 2019, 538, 308-319.
195. Y. Li, J. Shao, X. Wang *et al.*, *Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption*, Energy & Fuels, 2014, 28 (8), 5119-5127.
196. P. Manasa, Z. J. Lei, F. Ran, *Biomass Waste Derived Low Cost Activated Carbon from Carchorus Olitorius (Jute Fiber) as Sustainable and Novel Electrode Material*, Journal of Energy Storage, 2020, 30, 1-11.
197. L. Wang, X. Feng, X. Li *et al.*, *Hydrothermal, KOH-assisted synthesis of lignin-derived porous carbon for supercapacitors: value-added of lignin and constructing texture properties/specific capacitance relationships*, Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16, 570-580.
198. S. Uppugalla, P. Srinivasan, *High-performance supercapacitor coin cell: polyaniline and nitrogen, sulfur-doped activated carbon electrodes in aqueous electrolyte*, Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 23 (1), 295-306.

199. Y. Deng, Y. Xie, K. Zou *et al.*, *Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors*, Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (4), 1144-1173.
200. Y. Zhou, W. Yan, X. Yu *et al.*, *Boron and nitrogen co-doped porous carbon for supercapacitors: A comparison between a microwave-assisted and a conventional hydrothermal process*, Journal of Energy Storage, 2020, 32, 1-9.
201. A. F. M. El-Mahdy, T. C. Yu, S.-W. Kuo, *Synthesis of multiple heteroatom-doped mesoporous carbon/silica composites for supercapacitors*, Chemical Engineering Journal, 2021, 414, 1-15.
202. C. J. Raj, M. Rajesh, R. Manikandan *et al.*, *High electrochemical capacitor performance of oxygen and nitrogen enriched activated carbon derived from the pyrolysis and activation of squid gladius chitin*, Journal of Power Sources, 2018, 386, 66-76.
203. B. Xue, X. Wang, Y. Feng *et al.*, *Self-template synthesis of nitrogen-doped porous carbon derived from rice husks for the fabrication of high volumetric performance supercapacitors*, Journal of Energy Storage, 2020, 30, 1-8.
204. H. Lee, I.-S. Park, H.-J. Bang *et al.*, *Preparation of silicon oxide-carbon composite from benzene and trimethoxyphenylsilane by a liquid phase plasma method for supercapacitor applications*, Applied Surface Science, 2019, 481, 625-631.
205. Y. Feng, L. Liu, X. Liu *et al.*, *Enabling the ability of Li storage at high rate as anodes by utilizing natural rice husks-based hierarchically porous SiO₂/N-doped carbon composites*, Electrochimica Acta, 2020, 359, 1-10.
206. F. Zheng, Z. Yin, H. Xia *et al.*, *Porous MnO@C nanocomposite derived from metal-organic frameworks as anode materials for long-life lithium-ion batteries*, Chemical Engineering Journal, 2017, 327, 474-480.
207. C. P. Yi, S. R. Majid, *The Electrochemical Performance of Deposited Manganese Oxide-Based Film as Electrode Material for Electrochemical Capacitor Application*, Semiconductors - Growth and Characterization, Intech, Open Access book publisher, 2018.

208. Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun *et al.*, *Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors*, Chem Rev, 2018, 118 (18), 9233-9280.
209. J. Fischer, B. Pohle, E. Dmitrieva *et al.*, *Symmetric supercapacitors with cellulose-derived carbons and Na₂SO₄ electrolytes operating in a wide temperature range*, Journal of Energy Storage, 2022, 55, 1-11.
210. V. S. Bhat, P. Kanagavalli, G. Sriram *et al.*, *Low cost, catalyst free, high performance supercapacitors based on porous nano carbon derived from agriculture waste*, Journal of Energy Storage, 2020, 32, 1-11.
211. M. Javed, S. M. Abbas, S. Hussain *et al.*, *Amino-functionalized silica anchored to multiwall carbon nanotubes as hybrid electrode material for supercapacitors*, Materials Science for Energy Technologies, 2018, 1 (1), 70-76.
212. S. K. Ramasahayam, Z. Hicks, T. Viswanathan, *Thiamine-Based Nitrogen, Phosphorus, and Silicon Tri-doped Carbon for Supercapacitor Applications*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3 (9), 2194-2202.
213. I. Oh, M. Kim, J. Kim, *Fe₃O₄/carbon coated silicon ternary hybrid composite as supercapacitor electrodes*, Applied Surface Science, 2015, 328, 222-228.
214. Sheng Chen, Junwu Zhu, Xiaodong Wu *et al.*, *Graphene Oxide MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors*, American Chemical Society, 2010, 4 (5), 2822–2830.

PHỤ LỤC

- Phụ lục 1. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu MCZn
- Phụ lục 2. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 3. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ As(V) khác nhau của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 4. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ As(III) khác nhau của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 5. Hiệu suất hấp phụ (%) tại thời điểm cân bằng ở các nồng độ ban đầu khác nhau của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 6. Dung lượng hấp phụ (mg/g) tại thời điểm cân bằng ở các pH ban đầu khác nhau của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 7. Các thông số nhiệt động học hấp phụ tại thời điểm cân bằng ở các nhiệt độ khác nhau của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 8. Các giá trị pH xác định pHPZC của mẫu MC-1.0
- Phụ lục 9. Phổ FTIR của mẫu RS
- Phụ lục 10. Phổ FTIR của mẫu BC-0
- Phụ lục 11. Phổ FTIR của mẫu BCZn
- Phụ lục 12. Phổ FTIR của mẫu BCNa
- Phụ lục 13. Phổ FTIR của mẫu BCCa
- Phụ lục 14. Phổ FTIR của mẫu AC
- Phụ lục 15. Phổ FTIR của mẫu ACN-0.03
- Phụ lục 16. Phổ FTIR của mẫu ACN-0.05
- Phụ lục 17. Phổ FTIR của mẫu ACN-0.07
- Phụ lục 18. Phổ EDS của mẫu AC
- Phụ lục 19. Phổ EDS của mẫu ACN-0.05
- Phụ lục 20. Phổ EDS của mẫu ACNMn-1:0.02
- Phụ lục 21. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu RS
- Phụ lục 22. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu BCZn
- Phụ lục 23. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu MC-1.0

Phụ lục 24. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu MC-0

Phụ lục 25. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu AC

Phụ lục 26. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACN-0.03

Phụ lục 27. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACN-0.05

Phụ lục 28. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACN-0.07

Phụ lục 29. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.01

Phụ lục 30. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.02

Phụ lục 31. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.04

Phụ lục 1. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu MCZn

Thời gian (phút)	q_t (mg/g)				
	50 mg/L	70 mg/L	90 mg/L	110 mg/L	130 mg/L
2	22.01	28.58	34.86	35.47	35.73
5	31.14	43.62	51.37	52.42	53.03
10	37.92	53.79	64.33	65.08	65.39
20	44.29	61.15	71.08	73.24	75.35
30	46.59	64.5	76.39	78.12	79.75
45	47.88	66.42	79.95	80.97	82.58
60	48.54	67.25	80.97	82.18	84.39
75	48.7	67.61	81.17	82.66	84.95
90	48.96	67.89	81.51	83.41	85.91
105	49.23	68.14	82.03	83.79	86.34

Phụ lục 2. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu MC-1.0

Thời gian (phút)	q_t (mg/g)				
	80 mg/L	100 mg/L	120 mg/L	140 mg/L	160 mg/L
2	45.64	53.20	55.64	56.22	56.66
5	57.32	67.80	76.16	77.26	77.75
10	68.13	81.33	88.39	90.18	90.77
20	74.54	91.32	100.38	101.39	101.89
30	77.05	94.46	104.15	105.79	106.51
45	77.89	95.93	105.91	107.76	108.77
60	79.05	96.96	107.15	109.28	110.6
75	79.21	97.16	107.61	109.77	111.16
90	79.48	97.50	107.90	110.53	112.13
105	79.74	98.03	108.35	110.91	112.57

Phụ lục 3. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ As(V) khác nhau của mẫu MC-1.0

Thời gian (phút)	q_t (mg/g)				
	1.5 mg/L	2.0 mg/L	2.5 mg/L	3.0 mg/L	3.5 mg/L
2	0.849	1.013	1.122	1.167	1.175
5	1.068	1.417	1.497	1.545	1.59
10	1.255	1.613	1.788	1.832	1.85
20	1.390	1.798	2.003	2.052	2.081
30	1.437	1.869	2.101	2.169	2.233
45	1.453	1.898	2.128	2.211	2.268
60	1.475	1.918	2.165	2.235	2.29
75	1.476	1.921	2.167	2.24	2.298
90	1.479	1.926	2.172	2.249	2.309
105	1.482	1.929	2.179	2.257	2.312
120	1.485	1.933	2.184	2.262	2.319

Phụ lục 4. Dung lượng hấp phụ theo thời gian ở các nồng độ As(III) khác nhau của mẫu MC-1.0

Thời gian (phút)	q_t (mg/g)				
	1.5 mg/L	2.0 mg/L	2.5 mg/L	3.0 mg/L	3.5 mg/L
2	0.797	0.840	0.857	0.8658	0.876
5	0.986	1.224	1.232	1.2408	1.242
10	1.173	1.440	1.523	1.5278	1.534
20	1.308	1.625	1.738	1.7478	1.751
30	1.355	1.696	1.836	1.8648	1.883
45	1.381	1.725	1.863	1.9068	1.928
60	1.393	1.745	1.900	1.9308	1.94
75	1.394	1.748	1.902	1.9358	1.948
90	1.397	1.753	1.907	1.9448	1.954
105	1.401	1.756	1.914	1.9521	1.961
120	1.404	1.763	1.938	1.954	1.964

Phụ lục 5. Hiệu suất hấp phụ (%) tại thời điểm cân bằng ở các nồng độ ban đầu khác nhau của mẫu MC-1.0

Chất bị hấp phụ	R (%)				
	80 mg/L	100 mg/L	120 mg/L	140 mg/L	160 mg/L
MB	98.79	96.88	89.43	78.09	69.14
	1.5 mg/L	2.0 mg/L	2.5 mg/L	3.0 mg/L	3.5 mg/L
As(V)	98.33	95.90	86.60	74.50	65.43
	1.5 mg/L	2.0 mg/L	2.5 mg/L	3.0 mg/L	3.5 mg/L
As(III)	93.13	87.65	76.28	64.83	55.97

Phụ lục 6. Dung lượng hấp phụ (mg/g) tại thời điểm cân bằng ở các pH ban đầu khác nhau của mẫu MC-1.0

Chất bị hấp phụ	q_e (mg/g)				
	3	5	7	9	11
MB	82.78	99.15	107.32	110.62	114.51
As(V)	2.103	2.145	2.165	2.103	2.088
As(III)	1.825	1.884	1.907	2.003	1.952

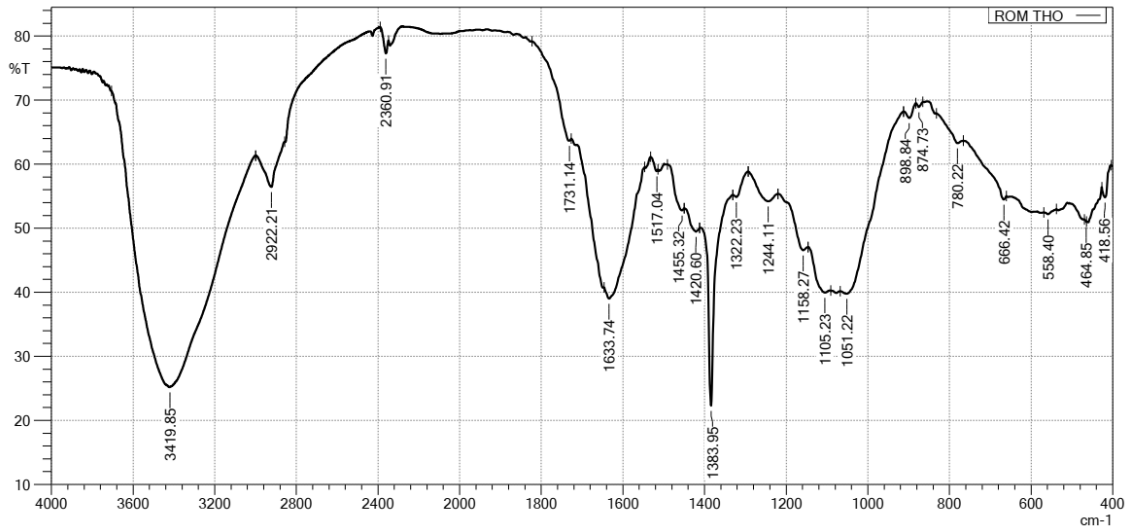
Phụ lục 7. Các thông số nhiệt động học hấp phụ tại thời điểm cân bằng ở các nhiệt độ khác nhau của mẫu MC-1.0

Chất bị hấp phụ	T (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	K_D	$\ln K_D$
MB	303	0.00330	12.68	107.32	8.4637	2.13579
	313	0.00319	10.85	109.15	10.0599	2.30856
	323	0.00310	9.05	110.95	12.2597	2.50631
As(V)	303	0.00330	0.335	2.165	6.4627	1.86604
	313	0.00319	0.269	2.231	8.2937	2.11549
	323	0.00310	0.205	2.295	11.1951	2.41548
As(III)	303	0.00330	0.592	1.908	3.222973	1.17030
	313	0.00319	0.489	2.011	4.112474	1.41402
	323	0.00310	0.385	2.115	5.493506	1.70357

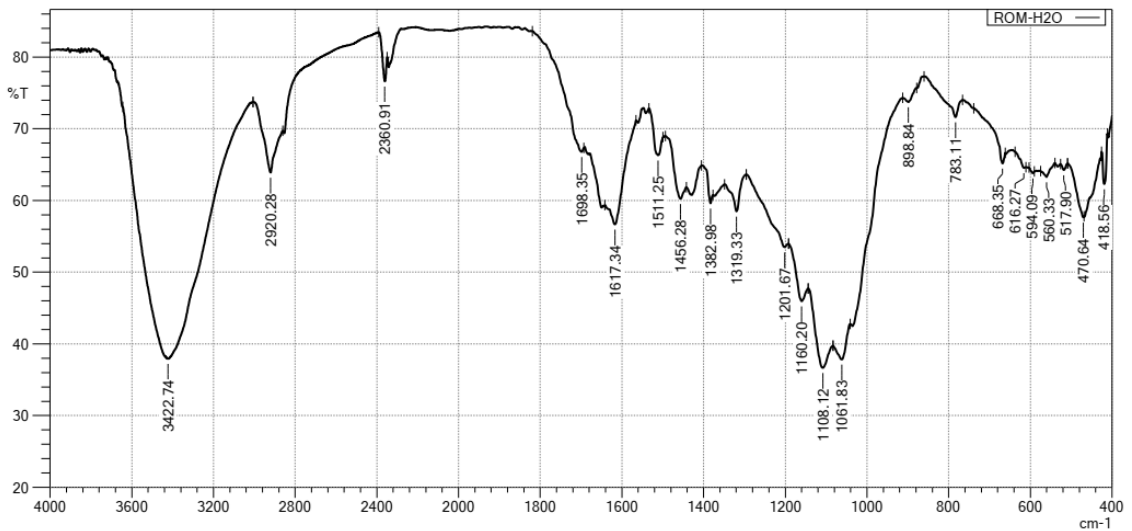
Phụ lục 8. Các giá trị pH xác định pH_{PZC} của mẫu MC-1.0

pH_i	2.4	3.2	4	5	5.5	6.6	8.3	9.1	9.9	10.9
pH_f	2.2	2.1	1.7	3.6	4.6	6.9	9.9	11.5	12.8	12.2
ΔpH	-0.2	-1.1	-2.3	-1.4	-0.9	0.3	1.6	2.4	2.9	1.3

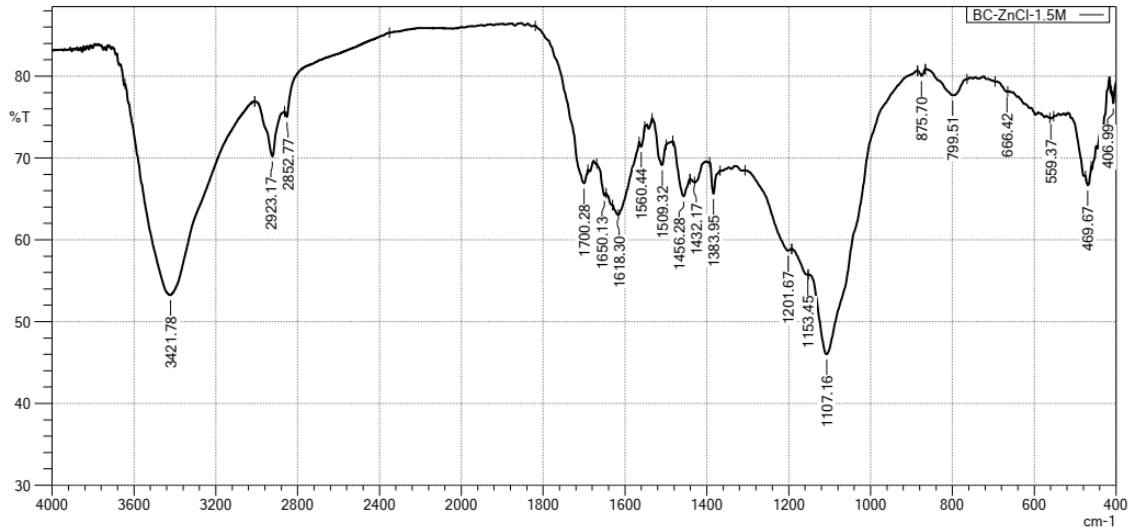
Phụ lục 9. Phổ FTIR của mẫu RS



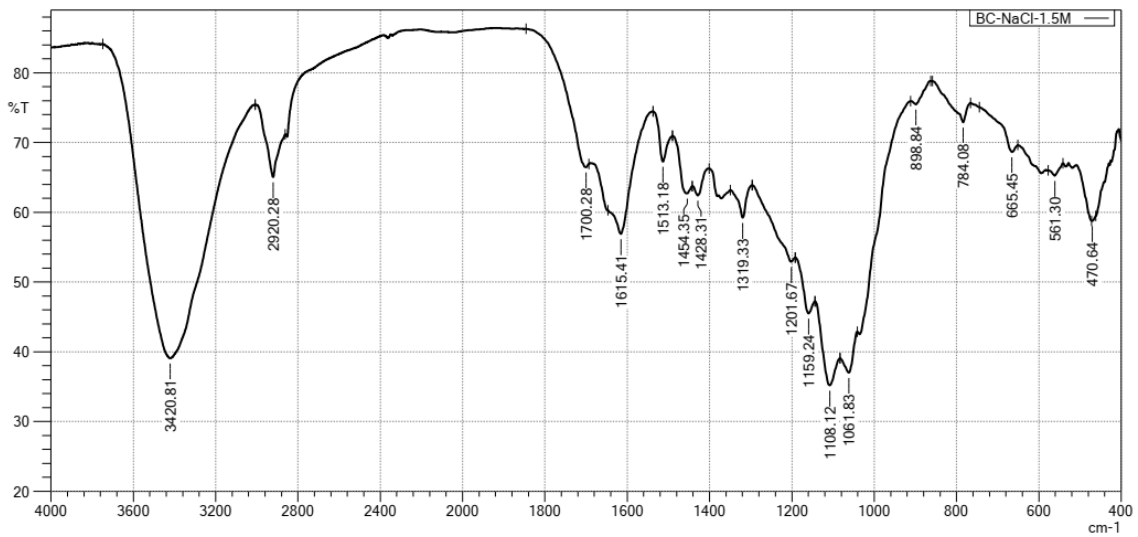
Phụ lục 10. Phổ FTIR của mẫu BC-0



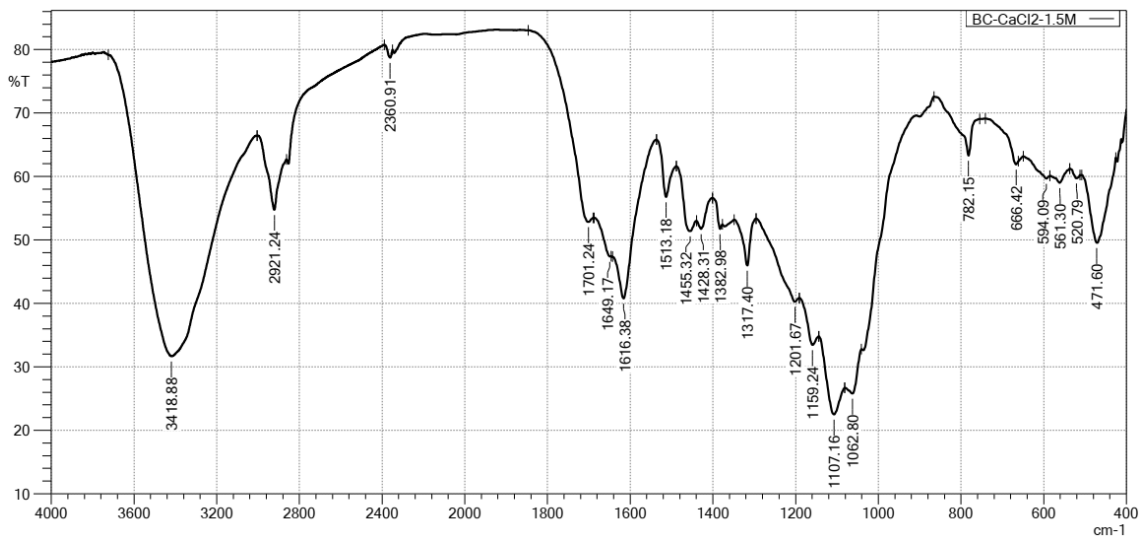
Phụ lục 11. Phổ FTIR của mẫu BCZn



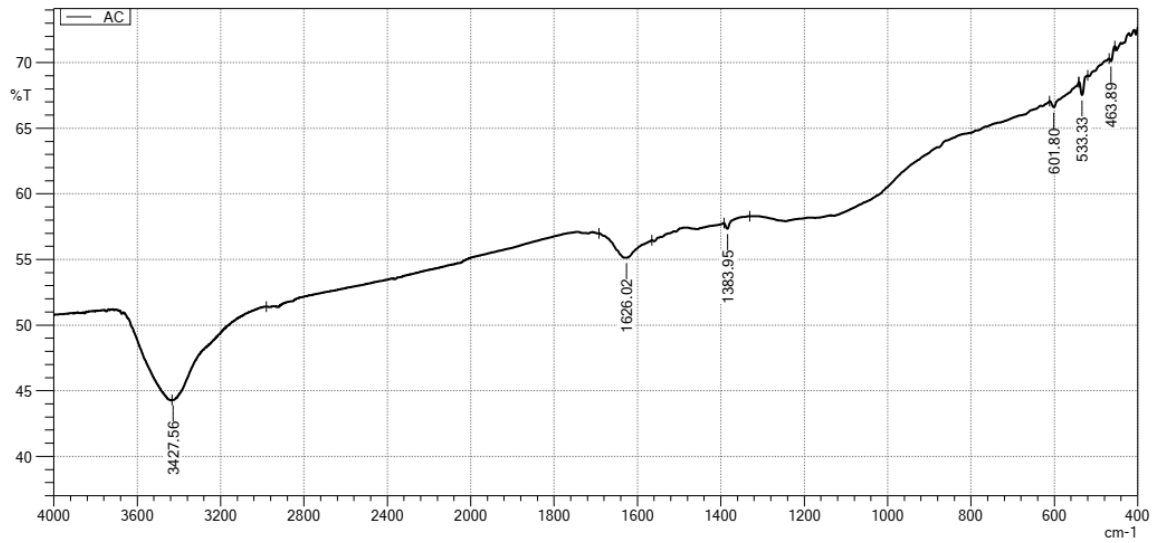
Phụ lục 12. Phổ FTIR của mẫu BCNa



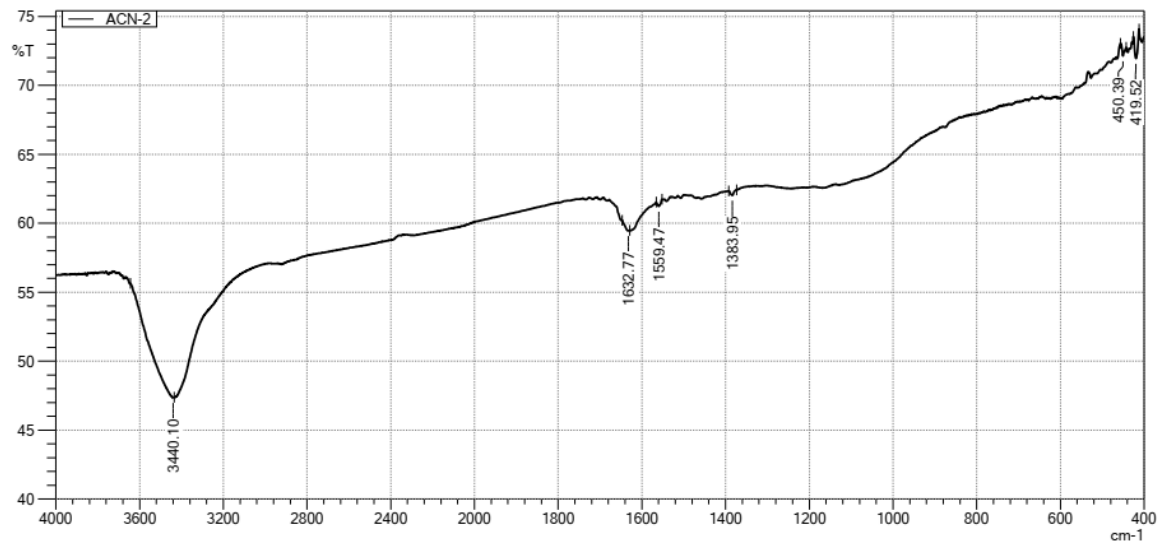
Phụ lục 13. Phổ FTIR của mẫu BCCa



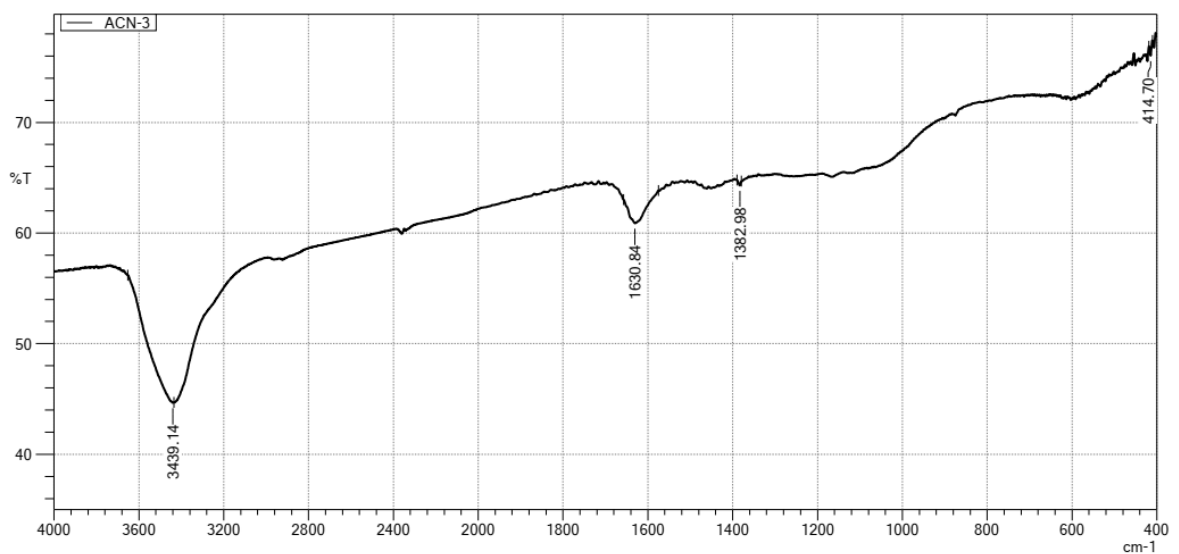
Phụ lục 14. Phổ FTIR của mẫu AC



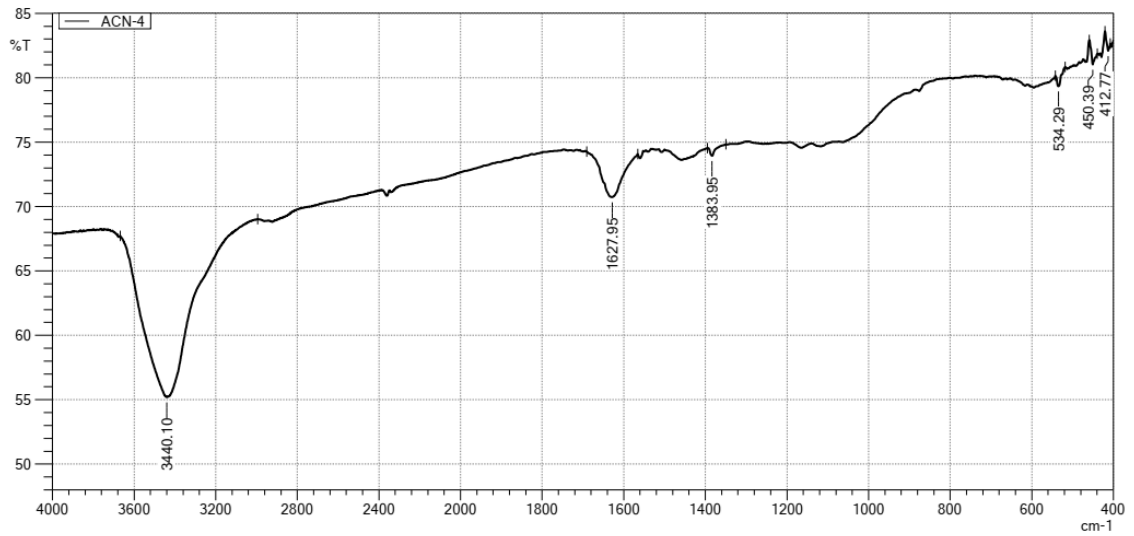
Phụ lục 15. Phổ FTIR của mẫu ACN-0.03



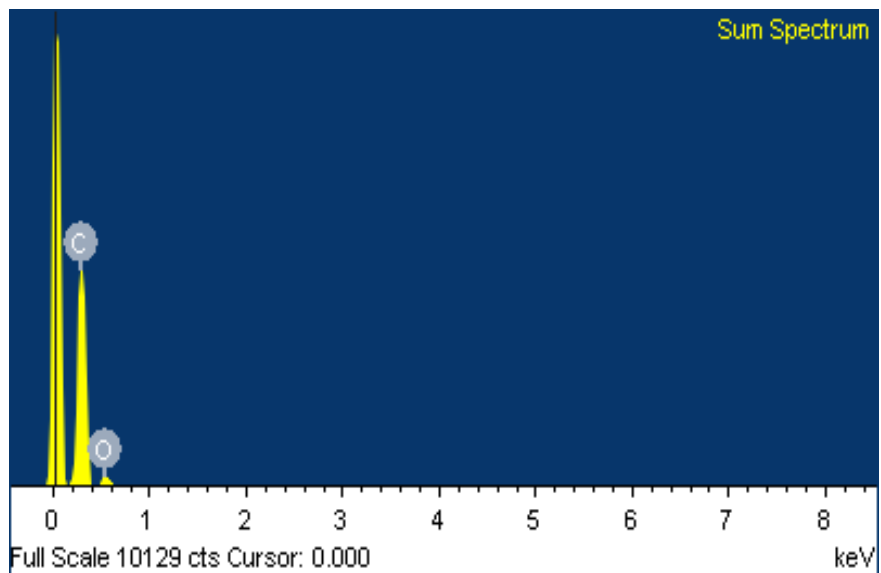
Phụ lục 16. Phổ FTIR của mẫu ACN-0.05



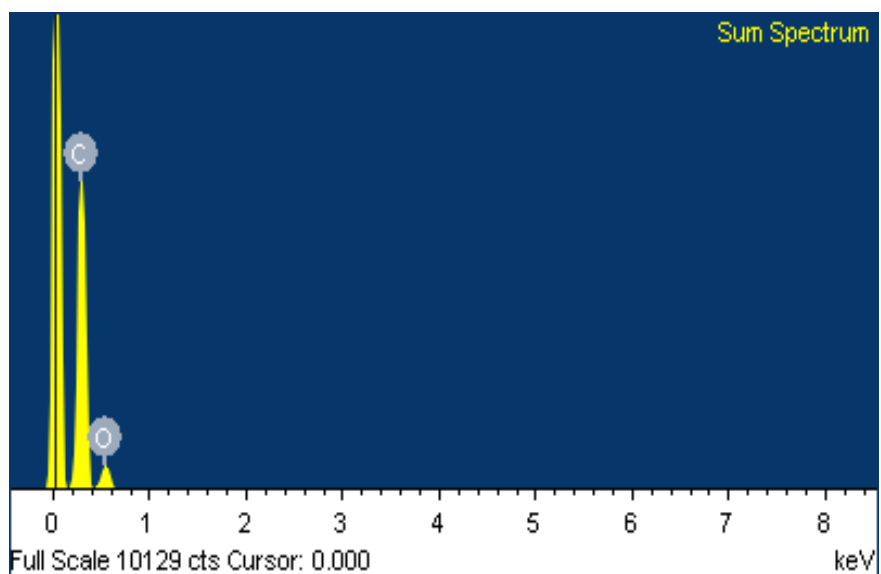
Phụ lục 17. Phổ FTIR của mẫu ACN-0.07



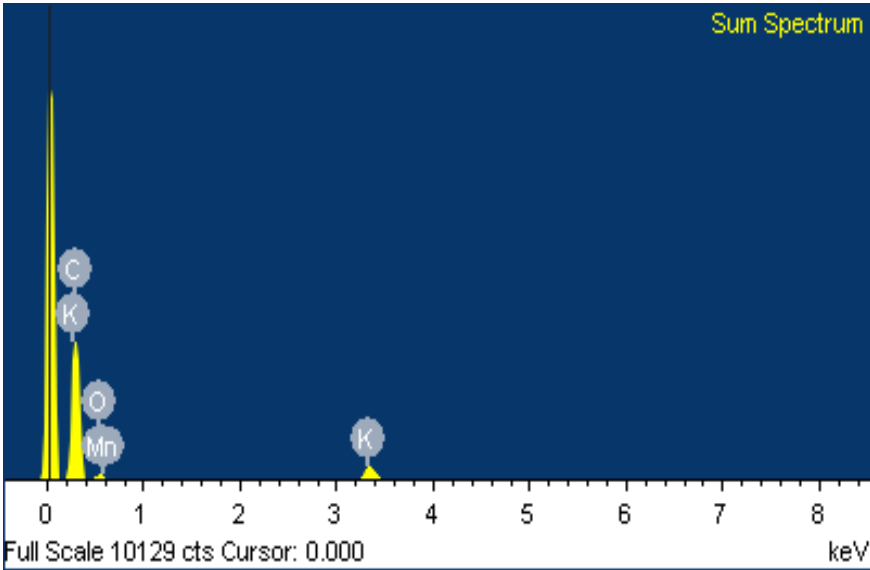
Phụ lục 18. Phổ EDS của mẫu AC



Phụ lục 19. Phổ EDS của mẫu ACN-0.05



Phụ lục 20. Phổ EDS của mẫu ACNMn-1:0.02



Phụ lục 21. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu RS



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 1

Serial #: 2125

Page 25

Sample: RS
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH Dong Thap
File: C:\WIN3000\DATA\2021\002-957.SMP

Started: 11/18/2021 4:33:58PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 11/18/2021 8:08:41PM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 11/19/2021 10:48:42AM	Sample Mass: 0.1865 g
Warm Free Space: 6.7340 cm ³ Entered	Cold Free Space: 21.1885 cm ³ Entered
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: RS. Degas o 200C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 18-11-2021.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^0 = 0.255173749$: 1.1879 m²/g

BET Surface Area: 1.2775 m²/g

t-Plot Micropore Area: 0.6672 m²/g

t-Plot External Surface Area: 0.6103 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.7848 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.8049 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.000281 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.006015 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.004356 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 30.6560 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 21.6463 nm

Phụ lục 22. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu BCZn



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 1

Serial #: 2125

Page 25

Sample: BC
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH Dong Thap
File: C:\WIN3000\DATA\2021\002-948.SMP

Started: 11/16/2021 6:40:59PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 11/17/2021 11:03:03AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 11/17/2021 12:18:26PM	Sample Mass: 0.2012 g
Warm Free Space: 6.6408 cm ³ Measured	Cold Free Space: 20.7106 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: BC. Degas o 200C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 16-11-2021.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^0 = 0.249372795$: 7.4882 m²/g

BET Surface Area: 7.9594 m²/g

t-Plot Micropore Area: 0.8200 m²/g

t-Plot External Surface Area: 7.1394 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 7.1702 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 11.9712 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.000186 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.054626 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.051354 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 30.4737 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 17.1593 nm

Phụ lục 23. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu MC-1.0



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 2

Serial #: 2125

Page 22

Sample: MC
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH Dong Thap
File: C:\WIN3000\DATA\2021\002-949.SMP

Started: 11/16/2021 6:40:59PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 11/17/2021 11:03:03AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 11/17/2021 12:22:29PM	Sample Mass: 0.4651 g
Warm Free Space: 7.0891 cm ³ Measured	Cold Free Space: 22.5417 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: MC. Degas o 200C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 16-11-2021.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.248309446$: 165.2814 m²/g

BET Surface Area: 171.4530 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 169.0449 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 240.2937 m²/g

Pore Volume

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.145664 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.153921 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 5.9629 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 4.4326 nm

Phụ lục 24. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu MC-0



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 3

Serial #: 2125

Page 25

Sample: Lignin
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH Dong Thap
File: C:\WIN3000\DATA\2021\002-950.SMP

Started: 11/16/2021 6:40:59PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 11/17/2021 11:03:03AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 11/17/2021 12:24:11PM	Sample Mass: 0.0869 g
Warm Free Space: 7.1633 cm ³ Measured	Cold Free Space: 22.6639 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: Lignin. Degas o 200C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 16-11-2021.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.249354103$: 6.1242 m²/g

BET Surface Area: 6.6454 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1.9384 m²/g

t-Plot External Surface Area: 4.7070 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 4.7146 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 5.5569 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.000684 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.038947 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.031971 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 33.0431 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 23.0137 nm

Phụ lục 25. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu AC



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 1

Serial #: 2125

Page 25

Sample: M1
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-060.SMP

Started: 8/24/2022 4:45:41PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 8/25/2022 4:23:56AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 8/25/2022 7:07:57AM	Sample Mass: 0.0901 g
Warm Free Space: 6.7415 cm ³ Measured	Cold Free Space: 22.1576 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: M1. Degas o 250C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 24-8-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.216841276$: 2176.3893 m²/g

BET Surface Area: 2198.3014 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1708.5705 m²/g

t-Plot External Surface Area: 489.7309 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 489.2042 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 515.6602 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.960783 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.397593 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.399282 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.2509 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.0973 nm

Phụ lục 26. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACN-0.03



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 1

Serial #: 2125

Page 25

Sample: ACN
Operator: LvK
Submitter: Hung-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-019.SMP

Started: 4/27/2022 7:19:44PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 4/28/2022 4:44:21PM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 4/29/2022 4:26:30PM	Sample Mass: 0.1155 g
Warm Free Space: 6.7541 cm ³ Measured	Cold Free Space: 22.3194 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: ACN. Degas o 250C voi N2 trong 5h. Mau cua Hung-DH DongThap. Ngay 27-4-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.2190911111$: 2329.8456 m²/g

BET Surface Area: 2360.5313 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1938.1601 m²/g

t-Plot External Surface Area: 422.3712 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 421.7196 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 449.2108 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.995404 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.354592 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.359516 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.3633 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.2013 nm

Phụ lục 27. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACN-0.05



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 2

Serial #: 2125

Page 25

Sample: M3
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-061.SMP

Started: 8/24/2022 4:45:41PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 8/25/2022 4:23:56AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 8/25/2022 7:15:47AM	Sample Mass: 0.0728 g
Warm Free Space: 6.9441 cm ³ Measured	Cold Free Space: 22.7799 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: M3. Degas o 250C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 24-8-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.219725412$: 2183.1741 m²/g

BET Surface Area: 2211.2215 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1919.1669 m²/g

t-Plot External Surface Area: 292.0546 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 292.1834 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 340.8492 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.969253 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.252051 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.277693 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.4506 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.2588 nm

Phụ lục 28. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACN-0.07



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 3

Serial #: 2125

Page 25

Sample: M4
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-062.SMP

Started: 8/24/2022 4:45:41 PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 8/25/2022 4:23:56 AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 8/25/2022 7:19:12 AM	Sample Mass: 0.0884 g
Warm Free Space: 6.7165 cm ³ Measured	Cold Free Space: 21.9240 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: None
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mẫu: M4. Degas ở 250C với N2 trong 5h. Mẫu của Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngày 24-8-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.215917255$: 2062.2005 m²/g

BET Surface Area: 2105.6366 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1679.2282 m²/g

t-Plot External Surface Area: 426.4084 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 426.6740 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 442.7620 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.939326 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.321072 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.329925 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.0100 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 2.9806 nm

Phụ lục 29. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.01



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 3

Serial #: 2125

Page 25

Sample: A1
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-068.SMP

Started: 8/29/2022 7:05:21PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 8/30/2022 7:27:00AM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 8/31/2022 4:00:50PM	Sample Mass: 0.1391 g
Warm Free Space: 7.0355 cm ³ Measured	Cold Free Space: 23.6007 cm ³ Measured
Equilibration Interval: 10 s	Low Pressure Dose: 3.000 cm ³ /g STP
Sample Density: 1.000 g/cm ³	Automatic Degas: No

Comments: Mau: A1. Degas o 250C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 29-8-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.217595434$: 2245.5101 m²/g

BET Surface Area: 2286.0690 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1813.2177 m²/g

t-Plot External Surface Area: 472.8514 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 472.6846 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 491.8186 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 1.016855 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.344075 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.352719 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 2.9117 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 2.8687 nm

Phụ lục 30. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.02



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 1

Serial #: 2125

Page 25

Sample: A2
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-069.SMP

Started: 8/30/2022 4:39:59PM
Completed: 8/31/2022 5:10:36AM
Report Time: 8/31/2022 4:04:32PM
Warm Free Space: 7.0552 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Sample Density: 1.000 g/cm³

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Sample Mass: 0.0625 g
Cold Free Space: 23.1656 cm³ Measured
Low Pressure Dose: 3.000 cm³/g STP
Automatic Degas: No

Comments: Mau: A2. Degas o 250C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 30-8-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.214926778$: 2230.6383 m²/g

BET Surface Area: 2277.5685 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1799.9053 m²/g

t-Plot External Surface Area: 477.6632 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 477.4371 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 499.1136 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.996676 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.360815 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.371113 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.0229 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 2.9742 nm

Phụ lục 31. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu ACNMn-1:0.04



HANOI NATIONAL UNIVERSITY OF EDUCATION

TriStar 3000 V6.07 A

Unit 1 Port 2

Serial #: 2125

Page 25

Sample: A3
Operator: LvK
Submitter: Bich-DH DongThap
File: C:\WIN3000\DATA\2022\003-070.SMP

Started: 8/30/2022 4:39:59PM
Completed: 8/31/2022 5:10:36AM
Report Time: 8/31/2022 4:08:30PM
Warm Free Space: 6.9028 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Sample Density: 1.000 g/cm³

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Sample Mass: 0.1137 g
Cold Free Space: 22.8969 cm³ Measured
Low Pressure Dose: 3.000 cm³/g STP
Automatic Degas: No

Comments: Mau: A3. Degas o 250C voi N2 trong 5h. Mau cua Nguyen Ngoc Bich-DH Dong Thap. Ngay 30-8-2022.

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.219186104$: 1796.1318 m²/g

BET Surface Area: 1806.0234 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1502.6439 m²/g

t-Plot External Surface Area: 303.3795 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 303.8097 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 325.8868 m²/g

Pore Volume

t-Plot micropore volume: 0.802902 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.241245 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.252280 cm³/g

Pore Size

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 3.1763 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 3.0965 nm