

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT**

LÊ THỊ HÀ LAN

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO
VÀ KHẢ NĂNG HẤP THU ^{137}Cs , ^{60}Co VÀ ^{90}Sr
TRONG XỬ LÝ THẢI PHÓNG XẠ LỎNG**

**Chuyên ngành: Vật lý kỹ thuật
Mã số: 9 52 04 01**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH VẬT LÝ KỸ THUẬT

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. PGS.TS. Nguyễn An Sơn**
- 2. TS. Nguyễn Đình Trung**

Đà Lạt, năm 2022

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Đà Lạt.

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Nguyễn An Sơn

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Nguyễn Đình Trung

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp trường, họp tại Trường Đại học Đà Lạt vào giờ ngày tháng năm 2022.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Trường Đại học Đà Lạt
- Website <http://www.dlu.edu.vn>

MỞ ĐẦU

Vì tính chất phát thải phóng xạ từ nhà máy điện hạt nhân làm cho các nhân phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co có thể rò rỉ và khuếch tán ra bên ngoài, nên việc nghiên cứu để tìm ra vật liệu hấp thu các đồng vị phóng xạ này luôn được quan tâm, đặc biệt hơn là trong lĩnh vực nghiên cứu tìm ra các vật liệu hấp thu các đồng vị phóng xạ này với hiệu suất hấp thu cao, giá thành rẻ và dễ chế tạo. Chính vì vậy, chúng tôi lựa chọn đề tài: *“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano và khả năng hấp thu ^{137}Cs , ^{60}Co và ^{90}Sr trong xử lý thải phóng xạ lỏng”* làm nội dung nghiên cứu để thực hiện luận án tiến sĩ.

Phương pháp nghiên cứu:

Chọn lựa nguyên vật liệu để tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; đánh giá hiệu suất hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Ý nghĩa khoa học

Về mặt lý thuyết, đây là một hướng nghiên cứu khoa học cơ bản và kỹ thuật trong lĩnh vực hấp thu, xử lý nước thải, ngoài ra còn được ứng dụng trong phân tích kim loại ở hàm lượng vết. Kết quả nghiên cứu cũng góp phần về mặt lý luận cho việc giải thích cơ chế của quá trình hấp thu các ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Ý nghĩa thực tiễn

NCS đã chế tạo thành công các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, ứng dụng chúng trong việc hấp thu các ion kim loại Cs^+ , Co^{2+} , Sr^{2+} góp phần xử lý và giảm thiểu ô nhiễm môi trường nước từ nguồn thải phóng xạ.

Tính mới của luận án:

Đã chế tạo và thử nghiệm thành công các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ dùng hấp thu trên cả ba ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} , mở ra hướng ứng dụng trong xử lý, thu gom nhân thải phóng xạ của Cs, Sr và Co - đây là vấn đề luôn được quan tâm của thế giới trong lĩnh vực công nghệ xử lý thải phóng xạ, nhà máy điện hạt nhân và kỹ thuật hạt nhân.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về các nguyên tố Cs, Sr và Co

1.1.1. Nguyên tố Cs

Cs thuộc nhóm IA, là kim loại kiềm, có tính khử rất mạnh. Cs là kim loại rất mềm và có màu trắng bạc, có ánh kim. Ánh kim này nhanh chóng biến mất khi Cs tiếp xúc với không khí. Một số tính chất tiêu biểu của Cs được chỉ ra ở Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một số tính chất của nguyên tố Cs

Các thông số	Nguyên tố Cs
Số thứ tự trong bảng HTTH	55
Khối lượng nguyên tử (g/mol)	132,905
Cấu hình electron	[Xe] 6s ¹
Bán kính nguyên tử (nm)	0,274
Bán kính ion (nm)	0,167
Hằng số mạng (nm)	0,605
Khối lượng riêng (g/cm ³)	1,90
Nhiệt độ nóng chảy (K)	302,85
Nhiệt độ sôi (K)	973
Thế ion hóa (eV)	I ₁ (3,89), I ₂ (23,11)
Ái lực với electron (kJ/mol)	-45,5
Độ âm điện	0,86
Thế điện cực chuẩn E ⁰ (V)	-2,92
Số oxi hóa	0; +1
Tỉ số bình phương điện tích ion và bán kính Z ² /r	0,60

Cs có ít nhất 39 đồng vị đã biết, nhiều hơn bất kỳ một nguyên tố nào (ngoại trừ Fr). Nguyên tử khối của các đồng vị này nằm trong khoảng từ 112 tới 151.

1.1.2. Nguyên tố Sr

Sr là kim loại kiềm thổ, thuộc nhóm IIA, số hiệu nguyên tử 38. Sr là một loại kim loại mềm, có màu xám bạc hoặc hơi vàng. Bảng 1.3. trình bày một số tính chất của Sr.

Bảng 1.3. Một số thông số của nguyên tố Sr

Các thông số	Nguyên tố Sr
Số thứ tự trong bảng HTTH	38
Khối lượng nguyên tử	87,62

Cấu hình electron	[Kr]5s ²
Bán kính nguyên tử (nm)	0,215
Bán kính ion (nm)	0,118
Hằng số mạng (nm)	a=0,6072
Khối lượng riêng (g/cm ³)	2,60
Nhiệt độ nóng chảy (K)	1023
Nhiệt độ sôi (K)	1640
Thế ion hóa (eV)	I ₁ (5,76), I ₂ (11,03), I ₃ (43,6)
Độ âm điện theo Pauling	0,95
Thế điện cực chuẩn E ⁰ (V)	-2,89
Mức oxi hóa	0; +2
Tỉ số bình phương điện tích ion và bán kính Z ² /r	3,4

Sr có 16 đồng vị từ ⁸¹Sr đến ⁹⁷Sr, không có đồng vị ⁹⁶Sr. Trong các đồng vị phóng xạ thì chỉ có ⁹⁰Sr có thời gian bán rã dài (28,8 năm). Chu kỳ bán rã của các nhân Sr khác là ít hơn 65 ngày. ⁹⁰Sr phân rã beta trừ và trở thành ⁹⁰Y, sau đó ⁹⁰Y tiếp tục phân rã bằng cách phát ra beta trừ có năng lượng lớn hơn, thời gian bán rã là 64 giờ để tạo thành ⁹⁰Zr.

1.1.3. Nguyên tố Co

Co là kim loại thuộc nhóm VIIIB. Co là một kim loại cứng, có màu bạc trắng xuất hiện trong tự nhiên. Một số tính chất của Co được chỉ ra ở Bảng 1.5.

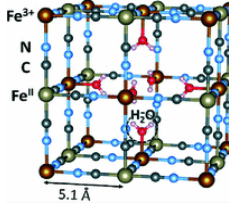
Bảng 1.5. Một số tính chất của nguyên tố Co

Các thông số	Nguyên tố Co
Số thứ tự trong bảng HTTH	27
Khối lượng nguyên tử	58,933
Cấu hình electron	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Bán kính nguyên tử (nm)	0,125
Bán kính ion (nm)	Co ²⁺ (0,078), Co ³⁺ (0,064)
Khối lượng riêng (g/cm ³)	8,7
Nhiệt độ nóng chảy (K)	1767
Nhiệt độ sôi (K)	3173
Thế ion hóa (eV)	I ₁ (7,86)
Độ âm điện	1,88
Thế điện cực chuẩn E ⁰ (V)	-0,277; +1,842

Co có 9 đồng vị phóng xạ chủ yếu. Trong số đó, chỉ ^{57}Co và ^{60}Co có chu kỳ bán rã đủ dài cần quan tâm. Thời gian bán rã của tất cả các đồng vị khác ít hơn 80 ngày. ^{57}Co phân rã với thời gian bán rã 270 ngày do sự bắt electron quỹ đạo và phát gamma.

1.2. Tổng quan về vật liệu nano họ prussian blue

Prussian Blue (PB) hay sắt (III) hexacyanoferrate (II) còn được gọi là ferric ferrocyanide. Đây là một phức chất của các hợp chất phối trí tổng hợp có lịch sử lâu đời khoảng 300 năm (Sharpe, 1976) (Dunbar & Heintz, 1997). Cấu trúc của PB được coi là mẫu nguyên thủy của hexacyanua kim loại chuyển tiếp đa nhân.



Hình 1.8. Cấu trúc ô đơn vị của Prussian Blue

1.3. Tổng quan về các phương pháp tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Có hai dạng tổng hợp nano là từ trên xuống (top - down) và từ dưới lên (bottom - up) (Habiba và cộng sự, 2014). Nổi bật là phương pháp hóa ướt. Phương pháp hóa ướt gồm có phương pháp thủy nhiệt, sol-gel và đồng kết tủa. Ưu điểm của phương pháp hóa ướt là các vật liệu có thể chế tạo được rất đa dạng, chúng có thể là vật liệu vô cơ, hữu cơ, kim loại. Đặc điểm của phương pháp này là rẻ tiền và có thể chế tạo được một khối lượng lớn vật liệu nano. Tuy nhiên, nhược điểm là các hợp chất có liên kết với phân tử nước, còn phương pháp sol-gel thì hiệu suất không cao, sản phẩm không đồng nhất.

1.4. Tổng quan ứng dụng của vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Trong lĩnh vực chế tạo pin, xúc tác và lưu trữ năng lượng, chế tạo cảm biến sinh học và xử lý môi trường

1.5. Tổng quan về sự hấp thu

Hấp thu là quá trình trong đó các cấu tử từ hỗn hợp lỏng hoặc khí được chuyển lên bề mặt của chất rắn, xốp.

Các phương trình đẳng nhiệt hấp thu là các phương trình toán

học được dùng để mô tả sự phân bố của chất bị hấp thu trong các pha lỏng lên trên bề mặt pha rắn, dựa trên sự giả định liên quan đến tính không đồng nhất hoặc tính đồng nhất của bề mặt rắn, độ phủ lượng chất và khả năng tương tác giữa chất hấp bị thu. Các phương trình đẳng nhiệt hấp thu thường được dùng để mô tả sự hấp thu của chất lỏng lên bề mặt rắn như Langmuir, Freundlich.

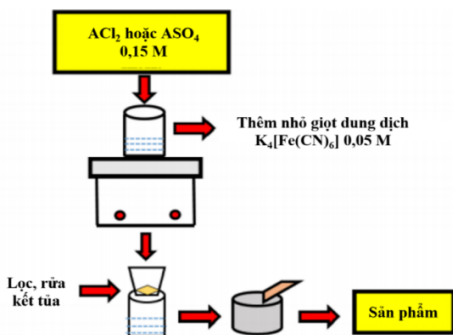
1.6. Một số kỹ thuật thực nghiệm xác định khả năng hấp thu của các thải phóng xạ

Một số phương pháp xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu trước và khi hấp thu là phương pháp phổ hấp thụ (AAS) và phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF). Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF).

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp đồng kết tủa

Hình 2.1 mô tả quy trình chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.

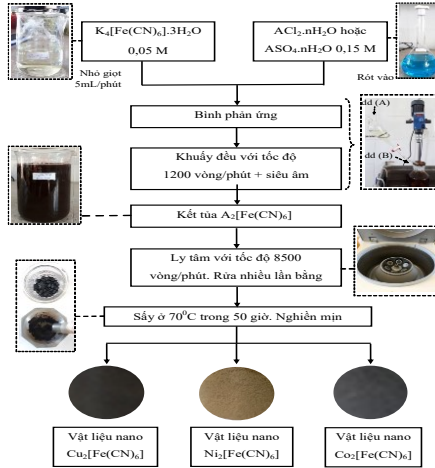


Hình 2.1. Quy trình chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

2.2. Tổng hợp vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

Bảng 2.2. Khối lượng các chất trong dung dịch để tạo vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

	$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$	$CuCl_2.2H_2O$	$CoCl_2.6H_2O$	$NiSO_4.6H_2O$
Dung dịch A	5,2798 g			
Dung dịch B		19,1790 g	26,7671 g	29,5700 g

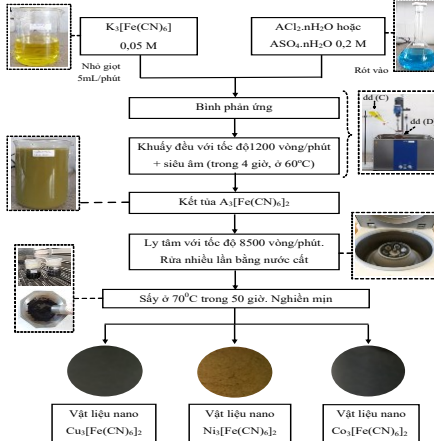


Hình 2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

2.3. Tổng hợp vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Bảng 2.3. Khối lượng các chất trong dung dịch để tạo vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

	$K_3[Fe(CN)_6]$	$CuCl_2.2H_2O$	$CoCl_2.6H_2O$	$NiSO_4.6H_2O$
Dung dịch C	4,1156 g			
Dung dịch D		25,5720 g	35,6895 g	39,4200 g



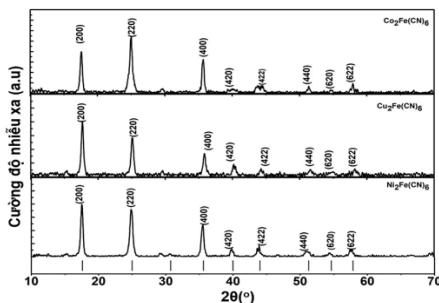
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

3.1.1. Đánh giá vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ bằng phương pháp XRD

Các mẫu vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ sau khi chế tạo được kiểm tra cấu trúc bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả nhiễu xạ được trình bày trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của nhóm vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ ($A = Cu, Co, Ni$)

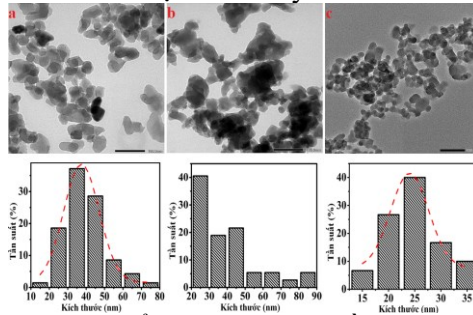
Kết quả đo nhiễu xạ XRD cho thấy, các mẫu vật liệu nano $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_2[Fe(CN)_6]$ đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ lần lượt ứng với vị trí góc 2θ tương ứng với mặt tinh thể có giá trị hkl lần lượt là: (200); (220); (400); (420); (422); (440); (620) và (622). Các mặt tinh thể này đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt ($Fm\bar{3}m$). Các kết quả chụp XRD của các vật liệu mà chúng tôi chế tạo hoàn toàn trùng khớp với các kết quả đã được công bố (Adak và cộng sự, 2011; Xu và cộng sự, 2008).

Do các vật liệu $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_2[Fe(CN)_6]$ có cấu trúc lập phương, nên sử dụng công thức (2.8) ÷ (2.11) để xác định các tham số vật liệu, kết quả trình bày ở Bảng 3.1. Hằng số mạng của nhóm vật liệu được tính toán và cho kết quả hằng số mạng lần lượt là $9,92 \pm 0,10$ Å đối với $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $10,22 \pm 0,20$ Å với $Co_2[Fe(CN)_6]$ và $10,26 \pm 0,20$ Å với $Ni_2[Fe(CN)_6]$. Kết quả tính toán này hoàn toàn phù hợp với hằng số mạng của nhóm vật

liệu đã được nghiên cứu trước đây (Adak và cộng sự, 2011; Xu và cộng sự, 2008). Kết quả phân tích phổ XRD cho thấy, nhóm vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ với các vật liệu thành phần là $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_2[Fe(CN)_6]$ đã chế tạo trong nghiên cứu này ở dạng vật liệu nano. Các vật liệu này đều ở dạng vật liệu kết tinh và có tỉ phần đơn pha rất cao.

3.1.2. Đánh giá vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ bằng phương pháp TEM và EDX

Hình thái và kích thước của nhóm vật liệu $A_2Fe(CN)_6$ được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả về hình thái và kích thước được trình bày ở Hình 3.2.



Hình 3.2. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ phân bố kích thước của nhóm vật liệu

(a) $Co_2[Fe(CN)_6]$, (b) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ và (c) $Ni_2[Fe(CN)_6]$

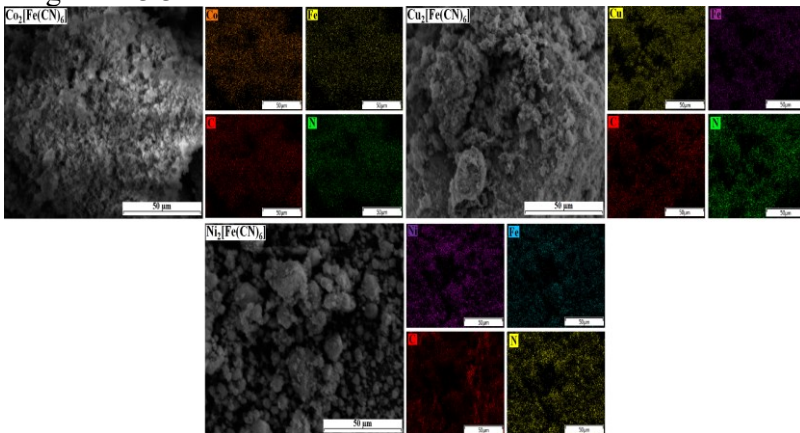
Vật liệu $Cu_2[Fe(CN)_6]$ phân bố kích thước từ 25 nm đến 85 nm. Tập trung nhiều nhất với kích thước 25 nm với tỉ lệ phần trăm là 40,54%. Các hạt có phổ phân bố rộng và độ đồng đều không cao. Kết quả kích thước đã thu nhỏ đáng kể so với kết quả được công bố của nhóm Kazuko Matsumoto và cộng sự (Matsumoto và cộng sự, 2018).

Vật liệu $Co_2[Fe(CN)_6]$ có phổ phân bố kích thước từ 15 nm đến 75 nm. Tập trung nhiều nhất với kích thước 35 nm với tỉ lệ phần trăm là 37,1%. Vật liệu $Co_2[Fe(CN)_6]$ có phổ phân bố kích thước rộng hơn so với $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Kích thước hạt $Co_2[Fe(CN)_6]$ lớn hơn khi so sánh với nghiên cứu của nhóm tác giả

A. Shanmugavani và cộng sự (Shanmugavani và cộng sự, 2015).

Vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có kích thước nhỏ hơn hai vật liệu trên. Phổ phân bố trong khoảng từ 15 nm đến 35 nm. Kích thước hạt tập trung nhiều trong khoảng từ 20 nm đến 25 nm với tỉ phần phân bố lần lượt là 26% và 40%. Kết quả về kích thước của vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vẫn còn lớn khi so sánh với kết quả được trình bày trong công trình của nhóm nghiên cứu Joulia Larionova (Larionova và cộng sự, 2009). Điều này có thể được giải thích là do phương pháp chế tạo khác nhau nên đưa đến kết quả về kích thước khác nhau.

Sự phân bố các nguyên tố hóa học được đo bởi EDX, trình bày trong Hình 3.3.

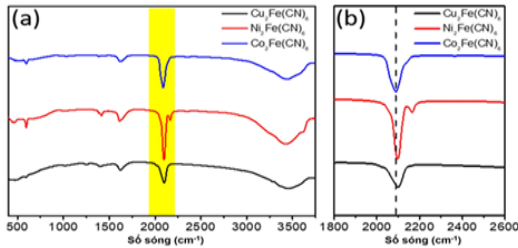


Hình 3.3. Ảnh phân bố các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Đối với vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ các nguyên tố được thể hiện lần lượt với các màu cam là Co, vàng là Fe, đỏ là C và xanh lá là N. Tương tự như vậy, các mẫu vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cũng được biểu diễn các thành phần nguyên tố hóa học hợp thành với các màu sắc khác nhau.

3.1.3. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp FT-IR

Phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) được sử dụng để kiểm tra các liên kết xuất hiện trong nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Kết quả được trình bày ở Hình 3.4



Hình 3.4. Kết quả phổ FT-IR của nhóm vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$

Kết quả phổ hấp thụ của 3 vật liệu nano $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_2[Fe(CN)_6]$ đều cho thấy có liên kết CN ở khoảng số sóng $2058 \div 2186 \text{ cm}^{-1}$ (Ghosh, 1974; Itaya và cộng sự, 1986). Trong khi, liên kết Fe-C được thể hiện trong khoảng số sóng $540 \div 590 \text{ cm}^{-1}$ (Karadas và cộng sự, 2012; Lejeune và cộng sự, 2014).

Ngoài ra, một số hấp thụ được tìm thấy ở khoảng số sóng $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ được cho là của liên kết kéo dài của H-O-H (Li và cộng sự, 2015). Đặc biệt, các đỉnh hấp thụ $\sim 3360 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với sự tồn tại H_2O (Li và cộng sự, 2015). Điều này chỉ ra rằng các mẫu vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ được chế tạo có chứa một lượng đáng kể các phân tử H_2O cư trú trong các hốc tinh thể (Li và cộng sự, 2015).

3.1.4. Đánh giá vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ bằng phương pháp BET

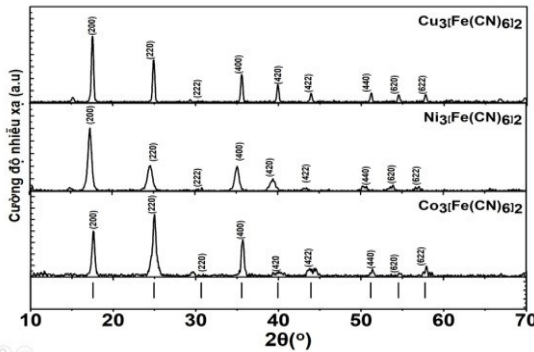
Bảng 3.3. Kích thước lỗ xốp hấp thụ và diện tích bề mặt của các vật liệu

Vật liệu nano	$Co_2[Fe(CN)_6]$	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6]$
Kích thước lỗ xốp BJH (nm)	34,94	34,02	22,11
Diện tích bề mặt BET (m^2/g)	63,96	59,04	5,86

Kết quả phân tích cho thấy các vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ là vật liệu nano xốp, có kích thước mao quản trung bình. Tuy nhiên, diện tích bề mặt của $Cu_2[Fe(CN)_6]$ nhỏ hơn khoảng 10,91 lần so với $Co_2[Fe(CN)_6]$ và nhỏ hơn 10,08 lần so với $Ni_2[Fe(CN)_6]$.

3.2. Kết quả chế tạo vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

3.2.1. Đánh giá vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ bằng phương pháp XRD



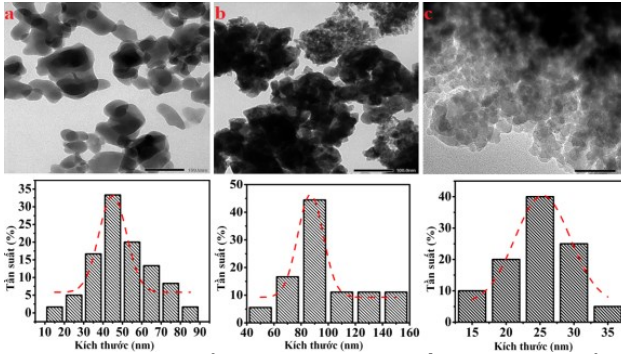
Hình 3.5. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của nhóm vật liệu $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ và $Co_3[Fe(CN)_6]_2$

Hình 3.5 trình bày kết quả nhiễu xạ tia X của các vật liệu nhóm $A_3[Fe(CN)_6]_2$. Trong đó, các vật liệu $Co_3[Fe(CN)_6]_2$, và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc lập phương ($F43m$), và ($Fm3m$) với $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ (Adak và cộng sự, 2011).

Sử dụng công thức (2.8) ÷ (2.11) để xác định các tham số vật liệu, kết quả được trình bày ở Bảng 3.4. Hằng số mạng của các vật liệu là $10,10 \pm 0,10$ Å với $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $10,30 \pm 0,10$ Å với $Co_3[Fe(CN)_6]_2$, và $10,21 \pm 0,10$ Å với $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$. Các kết quả tính toán này hoàn toàn trùng khớp với kết quả hằng số mạng đã được công bố trước đó về nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ (Adak và cộng sự, 2011; Jiao và cộng sự, 2017).

3.2.2. Đánh giá vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ bằng phương pháp TEM và EDX

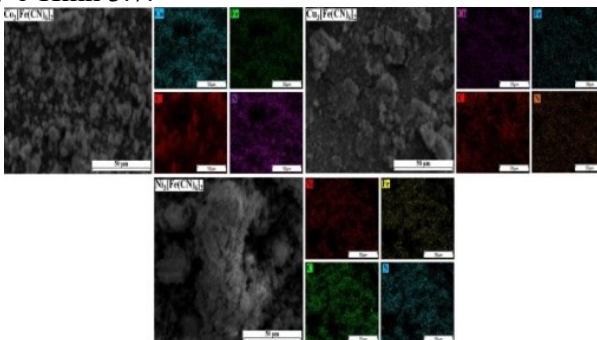
Hình thái và kích thước của nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được kiểm tra bằng TEM, kết quả như Hình 3.6.



Hình 3.6. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ phân bố kích thước của nhóm vật liệu (a) $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (b) $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và (c) $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Các mẫu được trình bày lần lượt từ Hình 3.6a ÷ Hình 3.6c, tương ứng với các mẫu từ $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đến $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có kích thước khá lớn. Phổ phân bố kích thước nằm trong khoảng từ 50 nm đến 150 nm. Kích thước tập trung ở khoảng 90 nm với tỉ lệ phần trăm là 44,44%. Hình 3.6a hạt có xu hướng kết đám, tạo thành các nhóm hạt có kích thước lớn hơn. Kích thước hạt lớn hơn khi so sánh với công bố của Do-Hwan Nam (Nam và cộng sự, 2019).

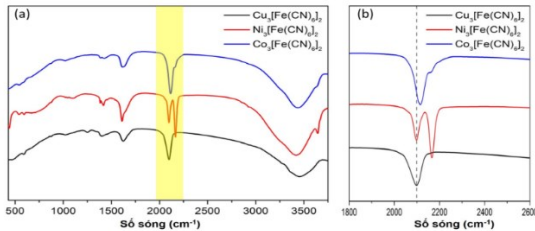
Sự phân bố các nguyên tố hóa học trong các mẫu vật liệu được kiểm tra bằng phép đo EDX. Phân bố các nguyên tố hóa học được trình bày ở Hình 3.7.



Hình 3.7. Ảnh phân bố các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Đối với các mẫu vật liệu $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đều xuất hiện các nguyên tố đặc trưng như Co, Cu và Ni. Đặc biệt không xuất hiện các nguyên tố lạ nằm ngoài công thức hóa học. Điều này thể hiện các mẫu được chế tạo với độ tinh sạch cao.

3.2.3. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp FT-IR



Hình 3.8. Kết quả phổ FT-IR của $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Hình 3.8 trình bày kết quả đo phổ hấp thụ hồng ngoại của nhóm vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Kết quả phổ hấp thụ đều thể hiện có liên kết CN ở khoảng số sóng $2058 \div 2186 \text{ cm}^{-1}$, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây (Ghosh, 1974; Itaya và cộng sự, 1986). Liên kết Fe-C thể hiện trong khoảng số sóng $540 \div 590 \text{ cm}^{-1}$ (Karadas và cộng sự, 2012; Lejeune và cộng sự, 2014). Hấp thụ ở khoảng số sóng $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ là của liên kết kéo dài của H-O-H (Li và cộng sự, 2015). Các đỉnh hấp thụ $\sim 3360 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với chế độ hấp thụ H_2O (Li và cộng sự, 2015). Điều này chỉ ra rằng các mẫu vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được chế tạo có chứa một lượng đáng kể các phân tử H_2O cư trú trong các hốc tinh thể (Li và cộng sự, 2015).

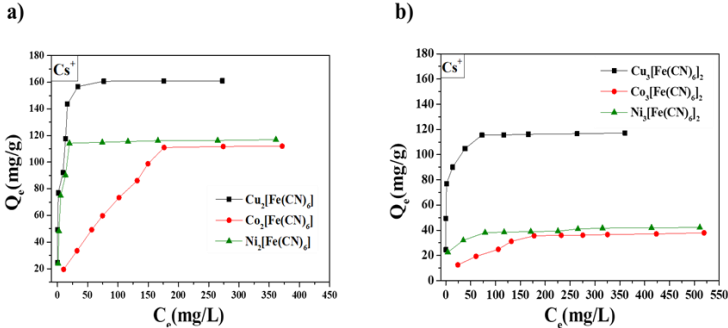
3.2.4. Đánh giá $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp BET

Bảng 3.6. Kích thước lỗ xốp hấp thụ và diện tích bề mặt của các vật liệu

Vật liệu nano	$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Kích thước lỗ xốp BJH (nm)	21,05	15,37	14,57
Diện tích bề mặt BET (m^2/g)	64,45	39,46	29,01

Kết quả phân tích cho thấy các vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ là vật liệu nano xốp, có kích thước mao quản trung bình. Tuy nhiên, diện tích bề mặt của $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ nhỏ hơn khoảng 1,36 lần so với $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ và nhỏ hơn khoảng 2,22 lần so với $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$.

3.3. Ứng dụng vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ hấp thu ion Cs^+



Hình 3.9. Khả năng hấp thu ion Cs^+ của vật liệu nano:

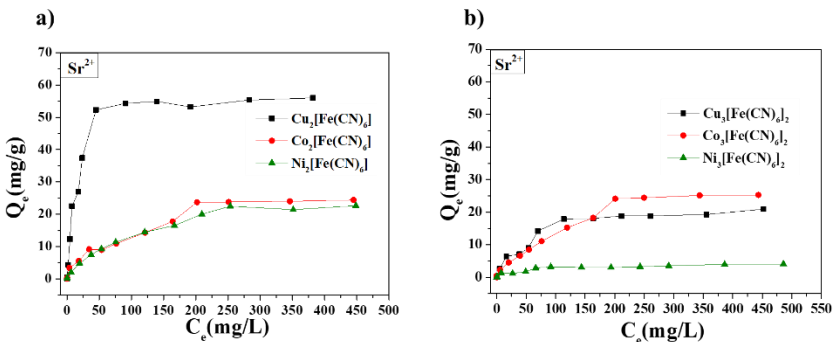
(a) $A_2[Fe(CN)_6]$, (b) $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Quá trình hấp thu các ion Cs^+ trên vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được thực hiện tại nhiệt độ phòng ở $25^\circ C$, $pH = 7,0$ và thời gian phản ứng trong 24 giờ là đủ để đạt được trạng thái cân bằng. Vì thế, nồng độ ion Cs^+ còn lại (C_e , mg/L) và dung lượng hấp thu (q_e , mg/g) sau 24 giờ được đưa ra dưới dạng các giá trị cân bằng. Kết quả dung lượng hấp thu các ion Cs^+ lên trên 06 vật liệu được thể hiện tại Hình 3.9. Đối với cả hai vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$, ion Cs^+ bị hấp thu tăng lên khi tăng nồng độ đầu và trở nên bão hòa khi nồng độ ban đầu đạt tới hơn 250 mg/L đối với $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Co_3[Fe(CN)_6]_2$; 300 mg/L đối với $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$; 350 mg/L đối với $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ và 400 mg/L đối với $Cu_2[Fe(CN)_6]$ và $Co_2[Fe(CN)_6]$. Nguyên nhân là khi nồng độ ban đầu của các ion Cs^+ còn thấp, tức là dung dịch càng loãng thì sự tương tác giữa các phân tử bị hấp thu (ion Cs^+) lên các trung tâm hấp thu trên bề mặt của vật liệu hấp thu càng thấp nên dung lượng hấp thu thấp. Hơn nữa, khi nồng độ các ion Cs^+ tăng lên thì

sự tương tác giữa các phân tử bị hấp thu (ion Cs^+) lên các trung tâm hấp thu trên bề mặt của vật liệu hấp thu càng cao nên dung lượng hấp thu tăng là nhờ cấu trúc xốp của khung kim loại hữu cơ của vật liệu hấp thu. Ngoài ra, khi nồng độ ion Cs^+ tăng có khả năng tạo dạng “keo cation kim loại”, ngăn cản quá trình tập hợp cation kim loại lên trung tâm bề mặt vật liệu hấp thu, nên làm giảm hiệu suất hấp thu của nó khi tăng nồng độ đầu.

Phân tích dữ liệu thực nghiệm, kết hợp kết quả tính toán các thông số của quá trình hấp thu đẳng nhiệt ion Cs^+ lên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ theo mô hình Freundlich và Langmuir, kết quả được trình bày ở Bảng 3.7, Hình 3.10 cho thấy quá trình hấp thu ion Cs^+ thuộc dạng hấp thu vật lý vì $n > 1$. Thông số S_L tính toán được theo bảng PL1 có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ là vật liệu rất thích hợp để sử dụng hấp thu ion Cs^+ . Cả hai phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều có hệ số tương quan R^2 khá cao từ 0,708 đến 0,973. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp thu ion Cs^+ trong môi trường nước trên các vật liệu khác (Khandaker và cộng sự, 2020; Sheha và cộng sự, 2007).

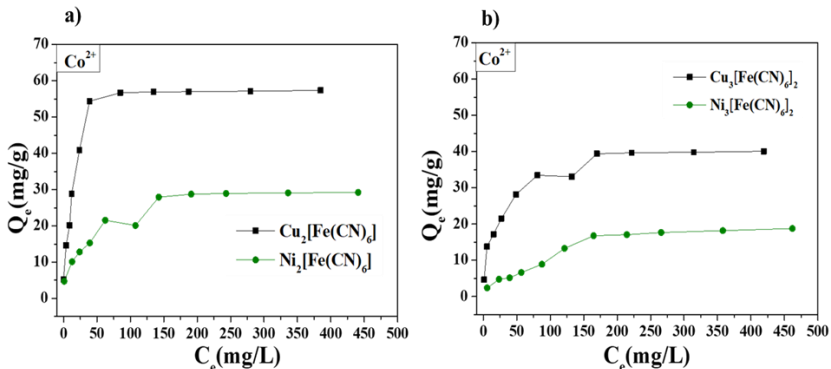
3.4. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Sr^{2+}



Hình 3.11. Khả năng hấp thu ion Sr^{2+} của vật liệu nano: (a) $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Phân tích dữ liệu thực nghiệm và đánh giá với kết quả tính toán các thông số của quá trình hấp thu đẳng nhiệt của ion Sr^{2+} lên các vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ theo mô hình Freundlich và Langmuir được trình bày ở Bảng 3.8, Hình 3.12 cho thấy quá trình hấp thu ion Sr^{2+} thuộc dạng hấp thu vật lý vì $n > 1$. Thông số R_L tính toán được theo Bảng PL3 có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là vật liệu thích hợp để sử dụng hấp thu ion Sr^{2+} . Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quy luật đẳng nhiệt hấp thu Sr^{2+} tốt hơn nhiều so với phương trình đẳng nhiệt Freundlich vì có hệ số tương quan R^2 cao hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp thu ion Sr^{2+} trong môi trường nước trên các vật liệu khác (Mironyuk và cộng sự, 2019).

3.5. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Co^{2+}



Hình 3.13. Khả năng hấp thu ion Co^{2+} của vật liệu nano: (a) $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

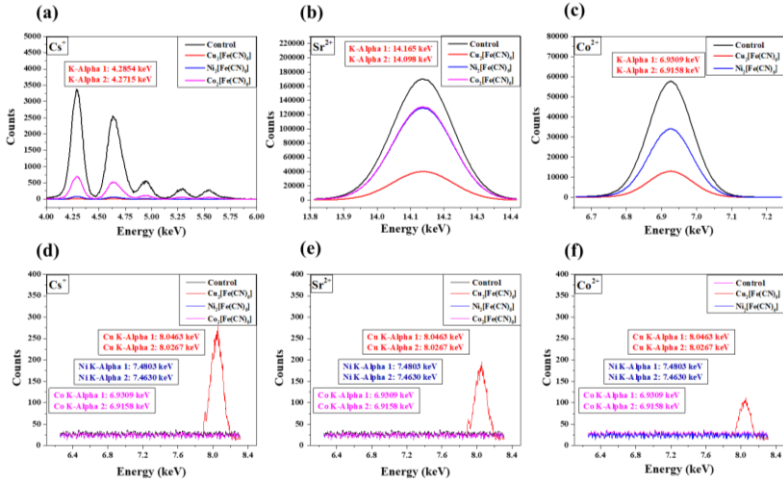
Kết hợp kết quả thực nghiệm với kết quả tính toán các thông số của quá trình hấp thu đẳng nhiệt ion Co^{2+} lên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ theo mô hình hấp thu đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được thể hiện tại Bảng 3.9, Hình 3.14 cho thấy quá trình hấp thu ion Co^{2+} thuộc dạng hấp thu vật lý vì $n > 1$. Thông số S_L tính

toán được theo Bảng PL5 có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ và $A_2[Fe(CN)_6]$ là vật liệu thích hợp để sử dụng hấp thu ion Co^{2+} . Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quy luật đẳng nhiệt hấp thu Co^{2+} tốt hơn nhiều so với phương trình đẳng nhiệt Freundlich vì có hệ số tương quan R^2 cao hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp thu ion Co^{2+} trong môi trường nước trên các vật liệu khác (Monier và cộng sự, 2010).

3.6. Đánh giá hiệu suất hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$

3.6.1. Hiệu suất hấp thu trên vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

Kết quả hấp thu với các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ được trình bày ở Bảng PL13 và Hình 3.15. Ở Hình 3.15, thể hiện phổ TXRF trước và sau khi hấp phụ ba ion Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} trên vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$. Tại vị trí đỉnh tia X đặc trưng của ba nguyên tố, gồm: 4,854 keV và 4,272 keV (tia X đặc trưng $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$ của nguyên tố Cs), 14,165 keV và 14,098 keV (tia X đặc trưng $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ của nguyên tố Sr) và 6,931 keV và 6,946 keV (tia X đặc trưng $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ của nguyên tố Co). Kết quả ở Bảng PL13 cho thấy hiệu suất hấp thu với các ion chứa đồng vị phóng xạ gồm Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano dạng $Cu_2[Fe(CN)_6]$ thì với $Cu_2[Fe(CN)_6]$ là cao nhất, đạt 99,76% đối với Cs^+ , 95,87% đối với Sr^{2+} và 99,50% đối với Co^{2+} tương ứng với các nồng độ 49,23 mg/L, 0,10 mg/L và 10,57 mg/L.



Hình 3.15. Phổ TXRF trước và sau khi hấp thu của các ion (a) Cs^+ , (b) Sr^{2+} , (c) Co^{2+} . Phổ TXRF của các nguyên tố Cu, Co, Ni trước và sau khi hấp thu các đồng vị phóng xạ (d) Cs^+ , (e) Sr^{2+} , (f) Co^{2+} trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

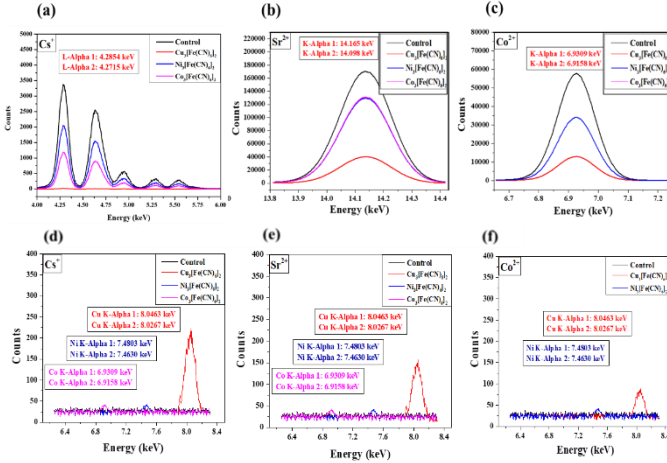
Từ Hình 3.15a ÷ 3.15c cho thấy, khả năng hấp thu của $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đối các ion trên là cao nhất. Bên cạnh đó, phương pháp TXRF cũng cho thấy rất rõ sự trao đổi ion của vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trên các đồng vị phóng xạ Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thông qua sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của đồng (8,0575 keV) trong dung dịch sau khi hấp thu, còn vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ không quan sát thấy đỉnh năng lượng tia X đặc trưng nên hiện tượng trao đổi ion không góp phần vào khả năng hấp phụ của chúng (Hình 3.15d ÷ 3.15f). Số đếm đỉnh phổ của nguyên tố đồng lần lượt là 279, 195 và 111, tương ứng với ba nguyên tố phóng xạ lần lượt là Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} . Từ đó cho thấy khả năng trao đổi ion còn phụ thuộc vào vật liệu được trao đổi, hiệu suất trao đổi cao nhất trên dung dịch chứa ion Cs^+ và thấp nhất ở dung dịch ion Co^{2+} .

Mặt khác, theo các nghiên cứu trước đây cho thấy, số sóng càng cao thì liên kết giữa phối tử $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ với ion kim loại Cu^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} càng yếu (Clark-Baldwin và cộng sự, 1998). Chính vì vậy các ion kim loại Cu^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} càng dễ phân li vào dung dịch và vị trí trống của khung kim loại hữu cơ AHCF được thay thế bởi các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} .

Theo kết quả FT-IR, số sóng hấp thu của các phức $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cao nhất so với $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, cụ thể đối với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là 2099 cm^{-1} , $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ số sóng dịch chuyển về vị trí thấp hơn tại vị trí 2097 cm^{-1} , số sóng hấp thu của $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ thấp nhất tại vị trí 2088 cm^{-1} (Clark-Baldwin và cộng sự, 1998). Từ kết quả thực nghiệm trên, liên kết phối trí giữa ion Cu^{2+} và phối tử $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là yếu nhất so với liên kết phối trí của $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Chính vì vậy, ion Cu^{2+} dễ dàng tách ra từ khung kim loại hữu cơ của $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vào dung dịch (Liu và cộng sự, 2017). Trong khi đó, các ion có chứa nhân phóng xạ bao gồm Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thay thế vào vị trí trống của ion Cu^{2+} trong bộ khung kim loại hữu cơ. Sự giải thích này đồng nhất với kết quả đo thực nghiệm bằng phương pháp TXRF.

3.6.2. Hiệu suất hấp thu trên vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Kết quả hấp thu với các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được trình bày ở Bảng PL14 và Hình 3.16. Ở Hình 3.16 kết quả phân tích định lượng bằng kỹ thuật TXRF cho thấy rất rõ sự trao đổi ion của vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ trên các ion có chứa nhân phóng xạ Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thông qua sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của đồng (8.05 keV) trong dung dịch sau khi hấp thu, còn vật liệu $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ không quan sát thấy đỉnh năng lượng tia X đặc trưng rõ rệt nên hiện tượng trao đổi ion không góp phần vào khả năng hấp thu của chúng. Số đếm đỉnh phổ của nguyên tố đồng lần lượt là 232, 156 và 89, tương ứng với ba nguyên tố phóng xạ lần lượt là Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} . Từ đó cho thấy khả năng trao đổi ion còn phụ thuộc vào vật liệu được trao đổi, hiệu suất trao đổi cao nhất trên dung dịch chứa ion Cs^+ và thấp nhất ở dung dịch ion Co^{2+} .



Hình 3.16. Phổ TXRF trước và sau khi hấp thu của các ion (a) Cs⁺, (b) Sr²⁺, (c) Co²⁺. Phổ TXRF của các nguyên tố Cu, Co, Ni trước và sau khi hấp thu các đồng vị phóng xạ (d) Cs⁺, (e) Sr²⁺, (f) Co²⁺ trên vật liệu A₃[Fe(CN)₆]₂.

Cũng tương tự như khả năng hấp thu và trao đổi ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺ với các vật liệu A₂[Fe(CN)₆], hiệu suất hấp thu và trao đổi ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺ với các vật liệu A₃[Fe(CN)₆]₂ thể hiện ở các Hình 3.16. Ở các Hình 3.16d ÷ 3.16f, bằng phương pháp TXRF cho thấy sự trao đổi ion của vật liệu Cu₃[Fe(CN)₆]₂ trên các đồng vị phóng xạ Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺ thông qua sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của đồng (8,058 keV) trong dung dịch sau khi hấp thu, còn vật liệu Ni₃[Fe(CN)₆]₂ và Co₃[Fe(CN)₆]₂ không quan sát thấy đỉnh năng lượng tia X đặc trưng nên hiện tượng trao đổi ion không góp phần đáng kể vào khả năng hấp thu của chúng. Số đếm đỉnh phổ của nguyên tố đồng lần lượt là 232, 156 và 89, tương ứng các ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺.

Theo kết quả đo bằng phương pháp FT-IR, số sóng hấp thu của các phức Cu₃[Fe(CN)₆]₂ cao nhất so với Co₃[Fe(CN)₆]₂ và Ni₃[Fe(CN)₆]₂. Từ kết quả thực nghiệm trên, liên kết phối trí giữa ion Cu³⁺ và phối tử [Fe(CN)₆] là yếu nhất so với liên kết phối trí của Co₃[Fe(CN)₆]₂ và Ni₃[Fe(CN)₆]₂. Chính vì vậy, ion Cu³⁺ dễ dàng tách ra từ khung kim loại hữu cơ của Cu₃[Fe(CN)₆]₂ vào dung dịch (Liu và cộng sự, 2017), trong khi đó, các ion có chứa nhân

phóng xạ bao gồm Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thay thế vào vị trí trống của ion Cu^{3+} trong bộ khung kim loại hữu cơ. Sự giải thích này đồng nhất với kết quả đo thực nghiệm bằng phương pháp TXRF.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết quả nghiên cứu đáp ứng với nội dung đặt ra ban đầu, cụ thể:

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu nano hexacyanoferrate (II) của các kim loại chuyển tiếp gồm: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

2. Đã tổng hợp thành công vật liệu nano hexacyanoferrate (III) của các kim loại chuyển tiếp, gồm: $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$;

3. Đã ứng dụng thành công vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ để hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trong môi trường nước - đây là những ion của các đồng vị phóng xạ như ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co .

Kết quả nghiên cứu này cho thấy, khả năng hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} không có cạnh tranh giữa các ion khác bởi các vật liệu nano mà chúng tôi chế tạo là rất cao, có những nhân phóng xạ bị hấp thu gần như 100% (~99,87% đối với Cs^+ khi sử dụng vật liệu nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tại nồng độ 49,23 mg/L; tương tự ~99,76% với vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Điều này cho thấy, việc chọn lựa để chế tạo vật liệu dùng trong quá trình xử lý thải trong môi trường nước chứa các ion trên là hợp lý, mang tính hiệu quả cao trong xử lý môi trường. Phương pháp và nhiên vật liệu, hóa chất mà chúng tôi chế tạo các vật liệu nano trên rất dễ triển khai, giá thành thấp, đây cũng là một tính nổi trội khác trong nghiên cứu này.

Mặt khác, nội dung nghiên cứu của luận án cho thấy, nghiên cứu này vừa thực hiện chế tạo các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đồng thời thử nghiệm trong hấp thu trên cả ba ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , mở ra hướng ứng dụng xử lý, thu gom các đồng vị phóng xạ của Cs, Sr và Co - đây là vấn đề luôn được quan tâm của thế giới trong lĩnh vực công nghệ xử lý thải phóng xạ nói chung và xử lý thải môi trường nói riêng đối với các nguyên tố trên.

Tuy nhiên, trong nghiên cứu này các đồng vị phóng xạ và đồng

vị bền là tương đồng về bản chất hóa học và kích thước ion, do đó các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} được chúng tôi sử dụng là các đồng vị bền. Hơn nữa, việc đánh giá hấp thu của các ion này với vật liệu hấp thu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ chỉ tiến hành ở một điều kiện môi trường nhất định (25°C , $\text{pH} = 7,0$); đồng thời thực hiện trong môi trường đơn chất, nghĩa là không có sự cạnh tranh hấp thu của các cation kim loại khác - điều này chưa đánh giá một cách hoàn chỉnh các quá trình thay đổi độ phản ứng theo điều kiện môi trường, cũng như khả năng cạnh tranh hấp thu của các cation trong môi trường nước, đặc biệt là môi trường nước biển - nơi dễ xảy ra các quá trình rò rỉ chất thải phóng xạ từ các nhà máy điện hạt nhân.

Thiết nghĩ, để khắc phục một số hạn chế trên, cần phát triển tiếp theo hướng nghiên cứu của đề tài. Cụ thể: cần đánh giá trực tiếp khả năng hấp thu của các nhân phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co lên các vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; đồng thời, khảo sát các điều kiện môi trường khác nhau về nhiệt độ, độ pH để xác định ảnh hưởng của chúng lên môi trường xử lý thải phóng xạ. Một vấn đề cũng cần quan tâm là sử dụng môi trường có chứa các cation kim loại tương tự như môi trường nước biển để khảo sát, đánh giá khả năng tác động phản ứng hấp thu của các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đối các đồng vị phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co .

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

NGOÀI NƯỚC

1. Le Thi Ha Lan, Nguyen Thi Minh Sang, Nguyen Dinh Trung, Nguyen An Son, Suk Soo Dong. *Application of Cobalt Hexacyanoferrate Coated Fe_3O_4 Nanoparticle for Cesium ion (Cs^+) Adsorption.*, the KNS 2019 Spring Meeting, Jeju, May 22-24, 2019 (Oral presentation- Proceedings).
2. Le Thi Ha Lan, Nguyen An Son, Nguyen Dinh Trung, Le Thi Cam Van, Cao Van Hai, Nguyen Bao Ngoc, Le Thi Phuong Thao, 2021. *Prussian Blue Analogues of $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (A: Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+}) and Their Composition-Dependent Sorption Performances towards Cs^+ , Sr^{2+} , and Co^{2+} .* Journal of Nanomaterial, USA (Hindawi)

Publishing Corporation), Q2, Volume 2021, Article ID 5533620
<https://doi.org/10.1155/2021/5533620>

TRONG NƯỚC

3. Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc, Nguyễn An Sơn, 2018. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs^+ bởi vật liệu nano $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$* . *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*, 2(6), 192-200.

DOI: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v2i6.882>

4. Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan, Đoàn Phương Hồng Ngọc, 2019. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs^+ bởi vật liệu nano $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$* . *Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai*, số 15 (2019), ISSN 2354-1482.

5. Lê Thị Hà Lan, Nguyễn Đình Trung, Thạch Thị Ngọc Trân, Trương Văn Minh, Nguyễn An Sơn, Đỗ Thị Lệ, Nguyễn Thị Phúc, 2020. *Tổng hợp, đặc tính của nano $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ và ứng dụng trong hấp phụ ion cesi (Cs^+)*. *Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai*.

6. Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan, Nguyễn An Sơn, Lê Vũ Trâm Anh, Đường Thị Hương Giang, Thạch Thị Ngọc Trân, 2020. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cs^+ bởi vật liệu nano $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Cu_2[Fe(CN)_6]$* . *Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai*.

7. Lê Thị Hà Lan, Nguyễn An Sơn, Thạch Thị Ngọc Trân, Nguyễn Đình Trung, Đỗ Thị Lệ, Nguyễn Thị Phúc, 2020. *Tổng hợp, đặc tính và ứng dụng của nano $Cu_2[Fe(CN)_6]$ trong hấp phụ ion cesium (Cs^+)*. *Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh*, tập 17, số 9 (2020): 1696-1702.