ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

HÀ NAM PHƯƠNG

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ METHYLEN XANH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC SỬ DỤNG VẬT LIỆU TỔ HỢP GRAPHEN/ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA PLASMA

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÍ

THÁI NGUYÊN - 2020

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

HÀ NAM PHƯƠNG

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ METHYLEN XANH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC SỬ DỤNG VẬT LIỆU TỔ HỢP GRAPHEN/ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA PLASMA

Ngành: Quang học

Mã số: 8440110

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÍ

Cán bộ hướng dẫn khoa học: **1. TS. TRẦN QUANG PHÚ**

2. TS. NGUYỄN THỊ LUYẾN

THÁI NGUYÊN - 2020

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, em xin chân thành cảm ơn **TS. Nguyễn Thị Luyến và TS Trần Quang Phú** đã trực tiếp hướng dẫn, chỉ bảo và giúp đỡ em trong suốt quá trình làm đề tài. Cảm ơn ban lãnh đạo Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, ban chủ nhiệm Khoa Vật lý và Công nghệ đã tạo điều kiện thuận lợi, giúp đỡ em trong khóa học vừa qua.

Em xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Đặng Văn Thành, Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên đã cho phép em sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị trong suốt quá trình nghiên cứu.

Em cũng xin cảm ơn gia đình, bạn bè đã luôn ủng hộ, giúp đỡ em trong quá trình thực hiện đề tài. Mặc dù đã cố gắng, song do thời gian và khả năng của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý của thầy cô và các bạn để đề tài của em được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Thái Nguyên, ngày 30 tháng 11 năm 2020

Tác giả

Hà Nam Phương

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN i
MỤC LỤC.....ii
DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....iv
DANH MỤC CÁC BẢNG.....v
DANH MỤC CÁC HÌNH.....vi
MỞ ĐẦU 1
Chương 1: TỔNG QUAN VỀ THUỐC NHUỘM METHYLEN XANH VÀ VẬT LIỆU TỔ HỢP G - ZnO.....3
1.1. Thuốc nhuộm methylen xanh.....3
1.2. Ứng dụng và tác hại của methylen xanh.....3
1.2.1.Ứng dụng của methylen xanh 4
1.2.2. Tác hại của methylen xanh.....5
1.2.3. Thuốc nhuộm và thuốc nhuộm methylen xanh trong nước thải công nghiệp 6
1.3. Các phương pháp xử lý methylen xanh 6
1.3.1. Clo hóa 6
1.3.2. Phương pháp sinh học.....6
1.3.3. Phương pháp oxi hóa dùng Ozone 7
1.3.4. Phương pháp keo tụ.....7
1.3.5. Phương pháp hấp phụ.....7
1.3.6. Phương pháp quang xúc tác 8
1.4. Phương pháp chế tạo vật liệu graphen/ZnO.....9
1.4.1. Phương pháp đồng kết tủa.....9
1.4.2.Trộn cơ học trên cơ sở dung dịch.....10
1.4.3. Phương pháp điện hóa.....10
1.4.4. Điện ly plasma.....10

1.5. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước 12
1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....12
1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước.....15
Chương 2: THỰC NGHIỆM.....18
2.1. Trang thiết bị và hóa chất.....18
2.2. Quá trình tiến hành nghiên cứu.....19
2.2.1. Thực nghiệm 19
2.3. Các phương pháp khảo sát cấu trúc vật liệu 22
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....22
2.3.2. Phương pháp phổ tán xạ Raman 23
2.3.3. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).....24
2.3.4.Phương pháp phổ hồng ngoại (FT- IR).....24
2.3.5. Phương pháp phổ hấp thụ UV-VIS.....24
2.4. Lập đường chuẩn xác định nồng độ.....26
2.5. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu tổ hợp graphen/ZnO (GZ) 28
2.6. Quy trình xử lý methylen xanh 28
2.6.1. Cấu tạo mô hình thí nghiệm.....28
2.6.2. Quy trình xử lý MBbằng vật liệu xúc tác G - ZnO.....29
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 31
3.1. Các đặc trưng của vật liệu tổ hợp graphen/ZnO (GZ) 31
3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác của vật liệu tổ hợp graphen/ZnO (GZ) 36
3.2.1. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu GZ.....37
3.2.2. Xác định đường chuẩn MB(MB) 37
3.3.3. Nghiên cứu hiệu ứng quang xúc tác xử lý MB của vật liêu GZ.....40
KẾT LUẬN 49
TÀI LIỆU THAM KHẢO 50

DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

G/ZnO	Graphen - ZnO
HG	Thanh graphite với độ tinh khiết 99,99%
MB	Methylen xanh
XRD	Chụp quang phổ nhiễu xạ Xray
SEM	Hiển vi điện tử quét
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis	Tử ngoại khả kiến
Abs	Độ hấp thụ
FT - IR	Hồng ngoại
H	Hiệu suất hấp phụ
q	Dung lượng hấp phụ
Co	Nồng độ MB ban đầu
C_x	Nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
C_t	Nồng độ MB tại thời điểm khảo sát
BOD	Lượng oxy hòa tan sử dụng để phân hủy chất hữu cơ sử dụng (Biochemical oxygen Demand)
COD	Nhu cầu oxy hóa hóa học (Chemical Oxygen Demand)
TSS	Tổng chất rắn lơ lửng (turbidity & suspendid solids)

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Độc tính của MB 5
Bảng 3.1. Bảng xây dựng đường chuẩn dung dịch methylen xanh 39
Bảng 3.2. Hiệu suất quang xúc tác của GZ, ZnO, MB và hiệu suất hấp ..40
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy MB 42
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp thụ MB.....43
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến khả năng phân hủy MB 45
Bảng 3.6. So sánh kết quả quang xúc tác của GZ với các vật liệu khác...47

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của MB.....3
Hình 1.2. Sử dụng trong điều trị bệnh thủy đậu 4
Hình 1.3. Cơ chế quang xúc tác của chất bán dẫn 9
Hình 1.4. Sơ đồ thí nghiệm hệ điện ly plasma chất lỏng để chế tạo graphen 11
Hình 1.5 (a) Quy trình chế tạo vật liệu graphen/ZnO 13
Hình 1.5 (b) Cơ chế quang xúc tác của vật liệu tổ hợp ZnO/rGO 14
Hình 1.6. Sự giảm nồng độ của Cr(VI) bằng ZnO, ZG-1, ZG-2, ZG-3 và ZG-4 dưới sự chiếu xạ của tia UV. Nồng độ của Cr(VI) và khối lượng vật liệu xúc tác lần lượt là 10 mg/L và 1 g/L 15
Hình 2.1. Sơ đồ thí nghiệm và ảnh chụp quá trình thí nghiệm tạo hạt ZnO.....20
Hình 2.2. Sơ đồ thí nghiệm chế tạo vật liệu PEG: 1- điện cực catot, 2- điện cực anot, 3- vùng plasma, 4- bình điện phân, 5-con từ, 6- máy khuấy từ, 7-nguồn điện một chiều, 8- bình cung cấp dung dịch điện ly, 9-cặp nhiệt độ.....21
Hình 2.3. Các giai đoạn chế tạo vật liệu G - ZnO.....21
Hình 2.4. Phản xạ của tia X trên họ mặt mạng tinh thể.....22
Hình 2.5. Cân điện tử cân điện tử 4 số Mettler Toledo (a) và máy đo phổ hấp phụ phân tử UV-vis (b).....27
Hình 2.6. Ảnh chụp dung dịch MB nồng độ khác nhau 27
Hình 2.7. Mô hình thí nghiệm quang xúc tác xử lý MB trong nước sử dụng vật liệu G - ZnO, ảnh chụp hệ thí nghiệm 29
Hình 3.1. Giản đồ XRD của GZ50, GZ75, GZ 100.....31
Hình 3.2. Giản đồ XRD của vật liệu ZnO 31
Hình 3.3. Phổ Raman của vật liệu GZ (a) và ZnO (b) và graphen (c).....33
Hình 3.4. Giản đồ FT-IR của ZnO, graphen và G/ZnO.....34
Hình 3.5. Ảnh SEM của (a) graphen, (b) ZnO, (c) GZ.....35
Hình 3.6. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu G/ZnO 37
Hình 3.7. Phổ UV-Vis của MB.....38

Hình 3.8. Đồ thị đường chuẩn xanh methylen 39
Hình 3.9. Hiệu suất xúc tác quang của vật liệu tổ hợp GZ, ZnO và hiệu suất phân hủy MB ảnh hưởng của đèn, hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu tổ hợp GZ 40
Hình 3.10. Phổ UV_Vis của dung dịch MB được chiếu xạ tại các giá trị pH khác nhau 41
Hình 3.11. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu GZ phụ thuộc pH khi được chiếu sáng 42
Hình 3.12. Hiệu suất ảnh hưởng của nồng độ MB tới khả năng quang xúc tác của vật liệu GZ 44
Hình 3.13. Hiệu suất phụ thuộc của khối lượng GZ.....45
Hình 3.14. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu sau 3 lần thu hồi 46

MỞ ĐẦU

Methylen xanh (MB) là một loại thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, giấy, mỹ phẩm, y tế… Do tính tan cao, thuốc nhuộm là tác nhân gây ô nhiễm các nguồn nước và hậu quả tổn hại đến con người, các sinh vật sống. Do vậy việc xử lý MB trong nước trước khi thải ra môi trường là rất cần thiết. Hiện nay có nhiều phương pháp để xử lý MB trong nước khác nhau như hóa học (ozon hóa, chlorin hóa), vật lý (hấp phụ), sinh học (phân hủy sinh học), quang xúc tác,...Trong đó phương pháp sử dụng các kim loại bán dẫn như TiO_2, $CuWO_4$, $ZnWO_4$, ZnO quang xúc tác phân hủy MB đang được nhiều người quan tâm. Trong số đó, ZnO là chất quang xúc tác mạnh dùng để oxy hóa các chất hữu cơ và phẩm màu đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu trong thời gian qua. Ưu điểm khi sử dụng ZnO quang xúc tác xử lý MB là giá thành rẻ, không độc hại, hiệu suất xử lý cao và không đưa thêm vào môi trường các tác nhận độc hại. Tuy nhiên, ứng dụng ZnO trong xử lý môi trường còn nhiều hạn chế do khả năng quang xúc tác chỉ xảy ra trong điều kiện có tia bức xạ tử ngoại (chiếm 4 - 5 % trong bức xạ mặt trời). Một trong những phương án để mở rộng khả năng làm việc là kết hợp ZnO với vật liệu cacbon cấu trúc nano như các ống nano cacbon, fullerenes, graphen, than hoạt tính,… đã tăng cường hiệu suất quang xúc tác của ZnO [1,2]. Trong số họ vật liệu cacbon cấu trúc nano, vật liệu graphen có nhiều tính chất cơ, lý, hóa nổi trội như diện tích bề mặt riêng lớn; độ linh động điện tử cao và trơ về mặt hóa học. Chính vì vậy, tổ hợp vật liệu ZnO trên nền graphen hiện đang là một trong những lĩnh vực thu hút mạnh mẽ sự quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước khi tổ hợp ZnO với graphen đa số đều đi từ các tiền chất là graphen oxide dạng dung dịch, do đó yêu cầu phải khử graphen oxide thành graphen. Thêm vào đó, graphen oxide thường được chế tạo dựa trên phương pháp Hummers sử dụng các chất oxi hóa và axit mạnh dẫn gây hại môi trường [2,3,4].