

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

ĐỖ HẢI LINH

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA
VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2019

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

ĐỖ HẢI LINH

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA
VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG**

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. PGS.TS. Đỗ Trà Hương**
- 2. TS. Trần Quốc Toàn**

THÁI NGUYÊN - 2019

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài “**Chế tạo vật liệu nano ZnO bằng phương pháp điện hóa và định hướng ứng dụng**” là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Thái nguyên, tháng 04 năm 2018

Tác giả đề tài

ĐỖ HẢI LINH

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới PGS.TS Đỗ Trà Hương, TS Trần Quốc Toàn đã tận tình hướng dẫn tôi thực hiện luận văn này.

Xin trân trọng cảm ơn các thầy cô giáo tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã trang bị những tri thức khoa học và tạo điều kiện thuận lợi giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện báo cáo này.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban giám hiệu Trường Đại học Y Dược - Đại học Thái Nguyên đã cho phép tôi sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị của phòng thí nghiệm Lý – Lý sinh y học Dược trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm. Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn tới TS. Nguyễn Văn Chiến, CN Phùng Thị Oanh tại Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Giao thông Quốc gia Đà Lạt và TS Đặng Văn Thành, NCS Phạm Văn Hảo trong việc xây dựng hệ thiết bị chế tạo mẫu và đo đạc các mẫu cho luận văn.

Luận văn này được thực hiện dưới sự hỗ trợ từ nguồn kinh phí của đề tài nghiên cứu cấp Bộ giáo dục và đào tạo mã số 60/B2018-TNA-60 do TS Đặng Thị Hồng Phương chủ trì. Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ to lớn này.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn tới những người thân trong gia đình, tất cả bạn bè thân thiết đã ủng hộ, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập cũng như trong quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

MỤC LỤC

	Trang
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục các từ viết tắt	iv
Danh mục các bảng	v
Danh mục các hình	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN	3
1.1. Vật liệu ZnO	3
1.1.1. Đặc tính của ZnO	3
1.1.2. Cấu trúc ZnO	3
1.1.3. Tính chất cơ học, điện và quang của ZnO	4
1.2. Một số phương pháp chế tạo vật liệu nano ZnO.....	5
1.3. Giới thiệu về photphat	10
1.3.1. Các nguồn gây ô nhiễm photphat	10
1.3.2. Tác hại của photphat	11
1.3.3. Các hướng xử lý photphat.....	14
1.4. Các công thức tính toán	19
1.5. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động học hấp phụ	20
1.5.1. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	20
1.5.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.....	22
1.5.3. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin.....	22
1.5.4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Dubinin – Radushkevich	23
1.5.5. Động học hấp phụ	23
1.6. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu	25
1.6.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	25
1.6.2. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)	26
1.6.3. Phương pháp phổ tán xạ Raman	27

1.6.4. Phương pháp hiện vi điện tử truyền qua.....	28
1.7. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis	28
Chương 2: THỰC NGHIỆM	31
2.1. Dụng cụ, hóa chất	31
2.1.1. Thiết bị.....	31
2.1.2. Hoá chất	31
2.2. Chế tạo vật liệu nano ZnO	31
2.3. Khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý, cấu trúc của EZ.....	32
2.4. Xác định photphat.....	33
2.5. Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu ZnO.....	34
2.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} EZ theo phương pháp hấp phụ tĩnh.....	34
2.6.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	34
2.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian	35
2.6.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng EZ	35
2.6.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.....	35
2.6.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu	35
2.7. Xử lý mẫu nước thải lấy từ Công ty Cổ phần Supe Phốt phát và Hóa chất Lâm Thao	36
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	37
3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý của ZnO	37
3.2. Xây dựng đường chuẩn photphat.....	40
3.3. Kết quả điểm đẳng điện của vật liệu ZnO	41
3.4. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ PO_4^{3-} theo phương pháp hấp phụ tĩnh của EZ	42
3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	42
3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian	45
3.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.....	46
3.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ	47
3.4.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu	48

3.4.6. Khảo sát theo các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt	49
3.4.6.2. Khảo sát theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freunlick	50
3.4.6.3. Khảo sát theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin	52
3.4.6.4. Khảo sát theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich	53
3.4.7. So sánh khả năng hấp phụ của vật liệu EZ với các vật liệu khác	56
3.5. Động học quá trình hấp phụ photphat của vật liệu EZ	56
3.6. Nhiệt động lực học quá trình hấp phụ photphat của vật liệu EZ	59
3.7. Xử lý nước thải Công ty Cổ phần Supe phốt phát và Hóa chất Lâm Thao	60
3.7.1. Nước thải trước khi xử lý.....	60
3.7.2. Nước thải sau khi xử lý.....	61
KẾT LUẬN	63
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN	64
TÀI LIỆU THAM KHẢO	65

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

STT	TỪ VIẾT TẮT	TỪ ĐẦY ĐỦ
1.	BOD	Biochemical Oxygen Demand- nhu cầu oxy sinh hoá
2.	BOD ₅	Biochemical Oxygen Demand- nhu cầu oxy sinh hoá
3.	COD	Chemical Oxygen Demand - nhu cầu oxy hóa học
4.	TN	Tổng nito
5.	TP	Tổng photpho
6.	TSS	Tổng chất rắn lơ lửng

DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 1.1. Tính chất quang và điện của đơn tinh thể wurtzite.	5
Bảng 1.2. Tóm tắt công nghệ loại bỏ và thu hồi photphat.....	14
Bảng 3.1. Kết quả kích thước tinh thể của vật liệu EZ theo các điều kiện.....	38
Bảng 3.2. Số liệu xây dựng đường chuẩn photphat.....	41
Bảng 3.3. Kết quả xác định điểm đẳng điện.....	41
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của EZ	43
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của EZ	45
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của EZ	46
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của EZ.....	47
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của EZ	48
Bảng 3.9. Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số b	50
Bảng 3.10: Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của $\log q$ vào $\log C_{cb}$ trong quá trình hấp phụ photphat	50
Bảng 3.11: Các hằng số của phương trình Freundlich	51
Bảng 3.12: Giá trị $\ln C_{cb}$ và q_e ở các nồng độ khác nhau.	52
Bảng 3.13: Giá trị các tham số hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin.....	53
Bảng 3.14: Giá trị $\ln q_e$ và ϵ_2 ở các nồng độ khác nhau.	54
Bảng 3.15: Giá trị các tham số hấp phụ photphat theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich.	55
Bảng 3.16: So sánh các mô hình hấp phụ photphat đối với vật liệu hấp phụ.....	55
Bảng 3.17. So sánh dung lượng hấp phụ của photphat trên các chất hấp phụ khác ...	56
Bảng 3.18. Số liệu khảo sát động học hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu EZ.....	56
Bảng 3.19. Một số tham số động học hấp phụ bậc 1 đối với PO_4^{3-}	57
Bảng 3.20. Một số tham số động học hấp phụ bậc 2 đối với PO_4^{3-}	58
Bảng 3.21: Giá trị năng lượng hoạt hóa quá trình hấp phụ photphat của EZ	58
Bảng 3.22. Kết quả tính K_D tại các nhiệt độ khác nhau.....	59
Bảng 3.23. Các thông số nhiệt động đối với quá trình hấp phụ	60
Bảng 3.24. Đặc trưng nước thải của Công ty Cổ phần Supe photphát và Hóa chất Lâm Thao.....	60
Bảng 3.25. Hiệu quả xử lý các thông số ô nhiễm trong nước thải Công ty Cổ phần Supe photphát và Hóa chất Lâm Thao.....	61

DANH MỤC CÁC HÌNH

Trang

Hình 1.1. Mô hình cấu trúc tinh thể của ZnO ở (a) dạng muối (khối), (b) kẽm hỗn hợp (khối) và (c) wurtzite (lục giác)	4
Hình 1.2. Một số kỹ thuật chính để tổng hợp vật liệu nano ZnO	6
Hình 1.3. Một số cấu trúc hình thái khác nhau của vật liệu nano ZnO (a) dây (wire), (b) tấm (sheet) và (c) hình cầu	7
Hình 1.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu nano bằng phương pháp điện hóa hai điện cực.....	8
Hình 1.5. Phương pháp chế tạo vật liệu ZnO thông qua thực vật và vi khuẩn	10
Hình 1.6. Hiện tượng tảo xanh ở trên bề mặt nước ở bang Florida, Hoa Kỳ	12
Hình 1.7. Hiện tượng tảo nở hoa ở Việt Nam.....	13
Hình 1.8. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.....	21
Hình 1.9. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb}	21
Hình 1.10. Đồ thị sự phụ thuộc của $\lg(q_e - q_t)$ vào t	24
Hình 1.11. Phản xạ của tia X trên bề mặt mạng tinh thể	26
Hình 2.1. Sơ đồ mô hình thí nghiệm chế tạo vật liệu nano ZnO	32
Hình 3.1. Giảm đồ XRD của vật liệu EZ theo các nồng độ KCl khác nhau	37
Hình 3.2. Phổ Raman của vật liệu EZ chế tạo với nồng độ KCl 0,5M	38
Hình 3.3. Ảnh SEM của EZ.....	39
Hình 3.4. Ảnh TEM của EZ.....	39
Hình 3.5. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ photphat.....	41
Hình 3.6. Đồ thị xác định điểm đẳng điện	42
Hình 3.7. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào pH.....	43
Hình 3.8. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào thời gian	45
Hình 3.9. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nhiệt độ	46
Hình 3.10. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào khối lượng vật liệu	47
Hình 3.11. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ PO_4^{3-} ban đầu	48
Hình 3.13. Sự phụ thuộc của của C_{cb}/q vào C_{cb}	50
Hình 3.17. Đồ thị biểu diễn phương trình bậc 2 đối với PO_4^{3-}	57
Hình 3.16. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln K_D$ vào $1/T$	60