

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

TRẦN ANH TÀI

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NANO OXIT SPINEL  
HỆ  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG  
HẤP PHỤ ASENI TRONG DUNG DỊCH**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC**

THÁI NGUYÊN - 2019

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

**TRẦN ANH TÀI**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NANO OXIT SPINEL  
HỆ  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG  
HẤP PHỤ ASEN TRONG DUNG DỊCH**

**Ngành: Hóa Vô cơ**

**Mã số: 8 44 01 13**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC**

**Người hướng dẫn khoa học: TS. Vũ Thế Ninh**

**THÁI NGUYÊN - 2019**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Vũ Thế Ninh. Các số liệu, kết quả trong luận văn là hoàn toàn trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

*Thái Nguyên, tháng 09 năm 2019*

**Tác giả luận văn**

**Trần Anh Tài**

## LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành đề tài luận văn, tôi đã nhận được rất nhiều sự giúp đỡ, tạo điều kiện của Ban Giám hiệu, khoa Sau đại học, khoa Hóa học, các thầy cô giáo trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên và ban lãnh đạo cùng tập thể cán bộ nhân viên phòng Vật liệu Vô cơ, Viện Khoa học Vật liệu thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tôi xin chân thành cảm ơn.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Vũ Thế Ninh, người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận văn.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến người thân trong gia đình, đồng nghiệp, bạn bè đã luôn quan tâm, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

*Thái Nguyên, tháng 09 năm 2019*

**Tác giả luận văn**

**Trần Anh Tài**

## MỤC LỤC

Lời cam đoan .....	i
Lời cảm ơn.....	ii
Mục lục .....	iii
Danh mục các ký hiệu, chữ viết tắt .....	iv
Danh mục các bảng.....	v
Danh mục các hình .....	vi
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	1
<b>Chương 1: TỔNG QUAN</b> .....	3
1.1. Tổng quan về oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	3
1.1.1. Đặc điểm cấu trúc tinh thể oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	3
1.1.2. Tính chất và ứng dụng oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	4
1.2. Ứng dụng oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ trong lĩnh vực môi trường .....	6
1.2.1. Vật liệu hấp phụ oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	6
1.2.2. Phương pháp tách hạt nano từ tính từ môi trường nước .....	7
1.2.3. Ứng dụng một số vật liệu hấp phụ nano oxit spinel ferit.....	8
1.2.4. Sản xuất vật liệu hấp phụ nền oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	12
1.3. Phương pháp chế tạo nano oxit spinel ferit $\text{Fe}(\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	14
1.3.1. Phương pháp đốt cháy gel .....	14
1.3.2. Phương pháp đồng kết tủa .....	17
1.3.3. Phương pháp vi nhũ tương .....	18
<b>Chương 2: KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM</b> .....	20
2.1. Hóa chất, dụng cụ .....	20
2.2. Tổng hợp nano oxit spinel ferit hệ $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	21
2.2.1. Lựa chọn phương pháp tổng hợp vật liệu.....	21
2.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp vi nhũ tương .....	22
2.3. Phương pháp nghiên cứu .....	24

2.3.1. Phương pháp phân tích nhiệt .....	24
2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X .....	25
2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử.....	26
2.3.4. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X .....	26
2.3.5. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng .....	27
2.3.6. Phương pháp quang phổ hồng ngoại .....	28
2.3.7. Phương pháp đo từ kế mẫu rung.....	29
2.3.8. Phương pháp xác định điểm điện tích không .....	29
2.3.9. Quy trình đánh giá khả năng hấp phụ As(V).....	30
2.3.10. Phương pháp phân tích nguyên tố .....	31
<b>Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>33</b>
3.1. Tổng hợp và đặc trưng oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	33
3.1.1. Tổng hợp oxit spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ .....	33
3.1.2. Chế tạo, đặc trưng oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	41
3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) trên oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	48
3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý mẫu spinel ferit.....	48
3.2.2. Ảnh hưởng thành phần thay thế của oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	49
3.2.3. Xác định điểm $pH_{pzc}$ của vật liệu oxit spinel $Mn_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$ .....	50
3.2.4. Ảnh hưởng pH đến sự hấp phụ As(V) trên spinel $Mn_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$ .....	51
3.2.5. Mô hình hấp phụ Langmuir của As(V) trên spinel $Mn_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$ .....	51
<b>KẾT LUẬN.....</b>	<b>53</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>54</b>
<b>PHỤ LỤC</b>	

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

<b>AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b>	Công thức tổng quát của spinel
<b>BET:</b>	Brunauer Emmett Teller (tên riêng)
<b>CS:</b>	Combustion Synthesis: Tổng hợp đốt cháy
<b>DGDE</b>	Dietylen glycol dietyl ete (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> )
<b>DTA:</b>	Differential Thermal Analysis: Phân tích nhiệt vi sai
<b>EDX:</b>	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy: Phổ tán xạ năng lượng tia X
<b>F-AAS:</b>	Quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng ngọn lửa
<b>GF-AAS:</b>	Quang phổ hấp thụ nguyên tử không sử dụng ngọn lửa
<b>GPC:</b>	Gas Phase Combustion: Đốt cháy pha khí
<b>HDBM:</b>	Chất hoạt động bề mặt
<b>PGC:</b>	Polymer Gel Combustion: Đốt cháy gel polime
<b>pH<sub>PZC</sub>:</b>	Point of zero charge: điểm điện tích không của vật liệu
<b>PVA:</b>	Poly vinyl ancohol: polyme vinyl ancol
<b>S<sub>BET</sub>:</b>	Diện tích bề mặt riêng xác định theo phương pháp BET
<b>SC:</b>	Solution Combustion: Đốt cháy dung dịch
<b>SEM:</b>	Scanning Electron Microscopy: Hiển vi điện tử quét
<b>SSC:</b>	Solid State Combustion: Đốt cháy trạng thái rắn
<b>TGA:</b>	Thermal Gravity Analysis: Phân tích nhiệt trọng lượng
<b>VOCs:</b>	Volatile organic compounds: Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
<b>VSM:</b>	Vibrating Sample Magnetometer: từ kế mẫu rung
<b>XRD:</b>	X-Ray Diffraction: Nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1:	Kích thước pha tinh thể trung bình oxit spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ theo tỷ lệ D/N .....	35
Bảng 3.2:	Kích thước pha tinh thể trung bình của oxit spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ theo nồng độ cation kim loại .....	36
Bảng 3.3:	Kích thước pha tinh thể trung bình của oxit spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ theo nhiệt độ phản ứng .....	37
Bảng 3.4:	Kích thước pha tinh thể trung bình của oxit spinel ferit phụ thuộc vào nhiệt độ nung .....	40
Bảng 3.5:	Kích thước pha tinh thể trung bình các oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	42
Bảng 3.6:	Một số đặc trưng diện tích bề mặt riêng của oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ được xác định theo phương pháp BET.....	44
Bảng 3.7:	Độ bão hòa từ của các mẫu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	46



## DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1:	Ô mạng cơ sở của oxit spinel .....	3
Hình 2.1:	Sơ đồ tổng hợp mẫu bằng phương pháp kết tủa tạo vi nhũ tương .....	23
Hình 3.1:	Giản đồ XRD của mẫu kết tủa theo tỷ lệ D/N .....	34
Hình 3.2:	Phổ EDX của mẫu kết tủa ở tỷ lệ D/N = 1/3.....	35
Hình 3.3:	Giản đồ XRD của mẫu kết tủa theo nồng độ ion $Fe^{2+}+Mn^{2+}+Fe^{3+}$ .....	36
Hình 3.4:	Giản đồ XRD của mẫu kết tủa theo nhiệt độ phản ứng .....	37
Hình 3.5:	Giản đồ phân tích nhiệt DTA-TGA của mẫu spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ ....	38
Hình 3.6:	Giản đồ XRD của mẫu spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ theo nhiệt độ nung ...	39
Hình 3.7:	Phổ FTIR của mẫu spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ xử lý theo nhiệt độ ....	40
Hình 3.8:	Giản đồ XRD các mẫu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	42
Hình 3.9:	Ảnh SEM các mẫu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	45
Hình 3.10:	Đường cong từ trễ các mẫu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	47
Hình 3.11:	Hiệu suất hấp phụ As(V) trên vật liệu oxit spinel $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$ được xử lý nhiệt .....	49
Hình 3.12:	Hiệu suất hấp phụ As(V) trên vật liệu oxit spinel $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ .....	49
Hình 3.13:	Đồ thị sự phụ thuộc của $\Delta pH_i$ vào $pH_i$ trên spinel $Mn_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$ .....	50
Hình 3.14:	Đồ thị sự phụ thuộc của $\Delta pH_i$ vào $pH_i$ trên spinel $Mn_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$ khi có As(V) .....	50
Hình 3.15:	Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ As(V).....	51
Hình 3.16:	Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến khả năng hấp phụ As(V).....	52
Hình 3.17:	Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên spinel $Mn_{0,1}Fe_{0,9}Fe_2O_4$ ..	52

## MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển vượt trội của các lĩnh vực khoa học kỹ thuật và các ngành công nghiệp sản xuất phục vụ đời sống đã kéo theo môi trường sống bị ô nhiễm nghiêm trọng, đặc biệt là môi trường nước. Đó là, nguồn nước ngày càng bị nhiễm bẩn từ nguồn thải của các nhà máy, xí nghiệp và khu công nghiệp, khu dân cư... trong số các chất thải ô nhiễm, phải kể đến các chất dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, các kim loại nặng và nguyên tố độc hại như As, Cd, Pb... Việc sử dụng các nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm, đã và đang ảnh hưởng trực tiếp tới chất lượng cuộc sống của con người, có liên quan tới các bệnh hiểm nghèo như ung thư, tim mạch, trao đổi chất...

Do đó, việc nghiên cứu loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi nguồn nước sinh hoạt là cần thiết có ý nghĩa thực tế. Với công nghệ xử lý nước hiện nay, có nhiều cách để loại bỏ hiệu quả các chất gây ô nhiễm nguồn nước như các phương pháp: kết tủa-keo tụ, lọc-hấp phụ, trao đổi ion, thẩm thấu ngược... Mặt khác, trong quy trình công nghệ hiện hành của các nhà máy xử lý nước, không thể thiếu được công đoạn lọc-hấp phụ giúp xử lý triệt chất ô nhiễm và bổ sung vật liệu hấp phụ chọn lọc đối với một số chất ô nhiễm. Điều đó đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học về lĩnh vực vật liệu hấp phụ này. Trong đó, những nghiên cứu về thực trạng ô nhiễm asen và giải pháp xử lý đã được đề cập nhiều trong khoảng hai thập niên trở lại đây, chủ yếu liên quan đến các loại vật liệu hấp phụ asen.

Sự ô nhiễm asen trong nguồn nước có nguyên nhân cả từ tự nhiên lẫn con người, sự phơi nhiễm asen đang diễn ra ở Việt Nam và nhiều quốc gia trên thế giới đã ảnh hưởng trực tiếp đến sinh hoạt và sức khỏe con người. Do đặc tính không mùi, vị, không kết tủa với hầu hết các chất tan khác, tan tốt trong môi trường ở các điều kiện pH và thế oxi hóa-khử khác nhau, nên việc loại bỏ asen từ môi trường trở nên khó khăn. Cho tới nay, người ta đã chứng minh asen chỉ có thể bị hấp phụ (loại bỏ) trên một số vật liệu với hiệu quả cao thông qua quá