

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

KEOMANY INTHAVONG

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP
HÓA SIÊU ÂM, NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ Cr(VI),
QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ METYLEN XANH
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

KEOMANY INTHAVONG

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO ZnO BẰNG PHƯƠNG PHÁP
HÓA SIÊU ÂM, NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ Cr(VI),
QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ Metylen Xanh
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Đỗ Trà Hương

THÁI NGUYÊN - 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: *“Chế tạo vật liệu nano ZnO bằng phương pháp hóa siêu âm, nghiên cứu hấp phụ Cr(VI), quang xúc tác xử lý metylen xanh trong môi trường nước”* 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 4 năm 2018

Tác giả luận văn

Keomany INTHAVONG

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin chân thành cảm ơn **PGS.TS Đỗ Trà Hương**, cô giáo trực tiếp hướng dẫn em làm luận văn này. Cảm ơn các thầy, cô giáo Khoa Hóa học, các thầy cô Phòng Đào tạo, các thầy cô trong Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ em trong quá trình học tập, nghiên cứu, để hoàn thành luận văn khoa học.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo và các cán bộ phòng thí nghiệm Hoá lý - Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên và các bạn đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn.

Luận văn này được hỗ trợ to lớn từ nguồn kinh phí của Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Tiên Tiến, địa chỉ văn phòng: Số 21, Ngõ 107 Đào Tấn, Phường Ngọc Khánh, Quận Ba Đình, Thành phố Hà Nội thông qua sự cộng tác của cử nhân Nguyễn Thanh Hải và Phùng Thị Oanh. Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ to lớn này.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới **TS. Đặng Văn Thành**, Trường Đại học Y- Dược đã cho phép em sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị của phòng thí nghiệm Lý - Lý sinh y học và Dược trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu có thể còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn, để luận văn được hoàn thiện hơn.

Em xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2018

Tác giả

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN	3
1.1. Giới thiệu vật liệu ZnO	3
1.2. Cấu trúc tinh thể ZnO	4
1.3. Tính chất quang của ZnO	4
1.3.1. Các cơ chế hấp thụ ánh sáng.....	4
1.3.2. Các quá trình tái hợp bức xạ	5
1.4. Tính chất quang xúc tác của ZnO	7
1.5. Một số phương pháp chính để tổng hợp vật liệu nano ZnO	9
1.5.1. Phương pháp thủy nhiệt (hydrothermal process).....	10
1.5.2. Phương pháp dung nhiệt (Solvothermal process).....	11
1.5.3. Phương pháp vi nhũ tương.....	11
1.5.4. Phương pháp hóa siêu âm	13
1.6. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước về tổng hợp và ứng dụng vật liệu oxit nano ZnO	14
1.7. Metylen xanh	17
1.8. Giới thiệu về crom	19
1.8.1. Vai trò của crom	19
1.8.2. Độc tính của Crom.....	19
1.8.3. Quá trình trao đổi chất	20
1.8.4. Độ độc hại	20
1.8.5. Ảnh hưởng của crom đối với động thực vật	20
1.8.6. Ảnh hưởng của crom đối với con người	21

1.8.7. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải công nghiệp.....	22
1.9. Một số phương pháp đặc trưng vật liệu.....	22
1.9.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen.....	22
1.9.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét.....	23
1.9.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua.....	24
1.9.4. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X.....	25
1.9.5. Phương pháp phổ tán xạ Raman.....	26
1.9.6. Phương pháp phổ hồng ngoại.....	27
1.9.7. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng.....	28
1.9.8. 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. Dụng cụ.....	31
2.1.2. Hóa chất.....	31
2.2. Chế tạo vật liệu nano ZnO.....	31
2.3. Khảo sát đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần hóa học của vật liệu nano ZnO.....	33
2.4. Lập đường chuẩn xác định nồng độ Cr(VI).....	33
2.5. Xác định điểm đẳng điện của UZN.....	34
2.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ Cr(VI) của UZN theo phương pháp hấp phụ tĩnh.....	34
2.6.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	34
2.6.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	35
2.6.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu.....	35
2.6.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.....	35
2.6.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu.....	35
2.7. Nghiên cứu hiệu ứng quang xúc tác xử lý metylen xanh của vật liệu UZn.....	36
2.7.1. Lập đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	36
2.7.2. Ảnh hưởng thời gian chiếu.....	37
2.7.3. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác UZN.....	38
2.7.4. Ảnh hưởng của nồng độ metylen xanh.....	38

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	39
3.1. Đặc điểm hình thái bề mặt, cấu trúc, thành phần vật liệu nano ZnO	39
3.2. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu UZN	45
3.3. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của UZN theo phương pháp hấp phụ tĩnh	46
3.3.1. Ảnh hưởng của pH	46
3.3.2 Ảnh hưởng của thời gian đối với khả năng hấp phụ ion Cr(VI).....	47
3.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu UZN đến khả năng hấp phụ Cr(VI).....	49
3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	50
3.3.5. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của Cr(VI)	51
3.3.6. Động học quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu UZN.....	53
3.3.7. Nhiệt động lực học quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu UZN.....	56
3.4. Nghiên cứu hiệu ứng quang xúc tác xử lý metylen xanh của vật liệu UZN.....	58
3.4.1. Ảnh hưởng thời gian chiếu sáng	58
3.4.2. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác	59
3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ metylen xanh	60
KẾT LUẬN	62
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN	63
TÀI LIỆU THAM KHẢO	64
PHỤ LỤC	

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

EDX	: Phương pháp phổ tán xạ năng lượng
FT - IR	: Phổ hồng ngoại
HĐBM	: Hoạt động bề mặt
MB	: Metylen xanh
Mo	: Molipden
SEM	: Phương pháp hiển vi điện tử quét
TEM	: Hiển vi điện tử truyền qua
XRD	: Phương pháp nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1:	Giá trị giới hạn nồng độ của một số ion kim loại trong nước thải công nghiệp	22
Bảng 2.1:	Số liệu xây dựng đường chuẩn Cr(VI).....	33
Bảng 2.2:	Kết quả đo độ hấp thụ quang dung dịch metylen xanh với các nồng độ khác nhau	37
Bảng 3.1:	Diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZN, UZN.....	43
Bảng 3.2:	Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu UZn.....	45
Bảng 3.3:	Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu UZN .	46
Bảng 3.4:	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu nano UZN.....	48
Bảng 3.5:	Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu UZN đến hiệu suất hấp phụ Cr(VI).....	49
Bảng 3.6:	Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ Cr(VI) vào nhiệt độ.....	50
Bảng 3.7:	Ảnh hưởng của nồng độ đầu của Cr(VI) đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ của vật liệu UZN	51
Bảng 3.8:	Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b	52
Bảng 3.9:	Số liệu khảo sát động học hấp phụ Cr(VI) của vật liệu UZN	53
Bảng 3.10:	Một số tham số động học hấp phụ bậc 1 đối với Cr(VI)	55
Bảng 3.11:	Một số tham số động học hấp phụ bậc 2 đối với Cr(VI)	55
Bảng 3.12:	Giá trị năng lượng hoạt hóa quá trình hấp phụ Cr(VI) của UZN.....	56
Bảng 3.13:	Kết quả tính K_D tại các nhiệt độ khác nhau	57
Bảng 3.14:	Các thông số nhiệt động đối với quá trình hấp phụ Cr(VI)	57

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1:	Cấu trúc tinh thể của ZnO ở ba dạng (a) Rocksalt, (b) Zinc blende và (c) Wurtzite	4
Hình 1.2:	Năng lượng vùng cấm của ZnO và các quang xúc tác bán dẫn khác.....	8
Hình 1.3:	Sơ đồ minh họa xúc tác quang hoá	8
Hình 1.4:	Hệ nhũ tương nước trong dầu và dầu trong nước	11
Hình 1.5:	Cơ chế hoạt động của phương pháp vi nhũ tương	12
Hình 1.6:	Công thức cấu tạo của metylen xanh	18
Hình 1.7:	Dạng oxi hóa và dạng khử của metylen xanh	18
Hình 1.8:	Phổ UV-Vis của dung dịch metylen xanh	19
Hình 1.9:	Nguyên tắc phát xạ tia X dùng trong phổ	26
Hình 2.1:	Ảnh chụp quá trình chế tạo vật liệu ZN không sử dụng siêu âm.....	32
Hình 2.2:	Ảnh chụp quá trình chế tạo vật liệu UZN sử dụng siêu âm.....	32
Hình 2.3:	Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ Cr(VI).....	34
Hình 2.4:	Ảnh chụp hệ quang xúc tác phân hủy metylen xanh, ảnh nhỏ hiển thị cường độ sáng.....	36
Hình 2.5:	Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh	37
Hình 3.1:	Ảnh SEM của vật liệu ZN.....	39
Hình 3.2:	Ảnh SEM của vật liệu UZN.....	39
Hình 3.3:	Ảnh TEM của ZN	40
Hình 3.4:	Ảnh TEM của UZN	40
Hình 3.5:	Giản đồ XRD của UZN (đen) và ZN (màu đỏ)	41
Hình 3.6:	Phổ tán xạ Raman của vật liệu UZN và ZN	42
Hình 3.7:	Giản đồ EDX của vật liệu UZN.....	42
Hình 3.8:	Phổ FT-IR của vật liệu UZn	44
Hình 3.9:	Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu nano UZN	45
Hình 3.10:	Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của vật liệu UZN	46
Hình 3.11:	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu UZN	48