

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ HƯƠNG QUỲNH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU
GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN LY
PLASMA VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO
HẤP PHỤ $As(III)$ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

THÁI NGUYÊN - 2016

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ HƯƠNG QUỲNH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU
GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN LY
PLASMA VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO
HẤP PHỤ As(III) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 60.44.01.13

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Đỗ Trà Hương
2. TS. Đặng Văn Thành

THÁI NGUYÊN – 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu graphene bằng phương pháp điện ly plasma và định hướng ứng dụng cho hấp phụ As(III) 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 năm 2016

Tác giả đề tài

NGUYỄN THỊ HƯƠNG QUỲNH

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới TS. Đặng Văn Thành, PGS.TS Đỗ Trà Hương đã tận tình hướng dẫn tôi thực hiện báo cáo này. Tôi cũng xin được gửi lời cảm ơn tới Ths. Nguyễn Văn Chiến, TS Lê Hữu Phước tại Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Giao thông Quốc gia Đà Loan đã nhiệt tình giúp tôi đo đạc để tôi có thể hoàn thành tốt các kết quả nghiên cứu.

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 các cán bộ của Trường Đại học Y Dược - Đại học Thái Nguyên đã cho phép tôi sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm.

Báo cáo này được hỗ trợ to lớn từ nguồn kinh phí của đề tài nghiên cứu NAFOSTED mã số 103.02-2014.68 do TS. Đặng Văn Thành 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 báo cáo này.

MỤC LỤC

Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục các hình	iv
Danh mục các bảng	v
Danh mục từ viết tắt	vi
MỞ ĐẦU	1
1. Lý do chọn đề tài	1
2. Mục tiêu	3
3. Nội dung chính	3
Chương 1: TỔNG QUAN	4
1.1. Vật liệu cacbon	4
1.1.1. Kim cương và graphite	4
1.1.2. Graphene	5
1.2. Một số phương pháp chính để chế tạo graphene	7
1.2.1. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học CVD	8
1.2.2. Phương pháp tách mở ống nano cacbon	10
1.2.3. Phương pháp tách cơ học	11
1.2.4. Phương pháp khử hóa học graphene oxit	12
1.2.5. Phương pháp điện hóa	14
1.2.6. Điện ly plasma	17
1.2.7. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước của vật liệu graphene	18
1.3. Ứng dụng của Graphene	20
1.3.1. Vật liệu điện cực trong siêu tụ điện	20
1.3.2. Transistor hiệu ứng trường	21
1.3.3. Vật liệu hấp phụ	22
1.4. Giới thiệu về Asen	23
1.4.1. Giới thiệu chung về Asen	23
1.4.2. Dạng tồn tại của Asen trong tự nhiên	23
1.4.3. Ảnh hưởng của pH	24
1.4.4. Độc tính của Asen	25
Chương 2: THỰC NGHIỆM, CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ..	27
2.1. Thiết bị và hóa chất	27

2.1.1. Thiết bị.....	27
2.1.2. Hoá chất	27
2.2. Chế tạo vật liệu graphene	27
2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu	29
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	29
2.3.2. Phương pháp phổ quang điện tử tia X.....	29
2.3.3. Phổ tán xạ Raman.....	30
2.3.4. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).....	30
2.3.5. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	31
2.3.6. Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM)	31
2.3.7. Phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử (AAS).....	33
2.3.8. Phương pháp nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu graphene.....	34
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	35
3.1. Ảnh hưởng của chất điện ly, điện thế phân cực tới sự hình thành plasma.....	35
3.2. Kết quả nghiên cứu về cấu trúc vật liệu graphene.....	40
3.3. Kết quả nghiên cứu về đặc điểm hình thái học bề mặt của vật liệu graphene...	43
3.4. Cơ chế tạo thành của graphene bởi quá trình điện ly plasma.....	45
3.5. Ảnh hưởng của chế độ phân cực tới hình thái học và cấu trúc vật liệu ...	48
3.6. Ứng dụng của graphene cho hấp phụ As(III) trong môi trường nước	54
KẾT LUẬN	57
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	58
PHỤ LỤC.....	64

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1: Cấu trúc mạng tinh thể của kim cương và graphite	4
Hình 1.2: Cấu trúc mạng tinh thể của một vài họ vật liệu graphene	5
Hình 1.3: Ảnh AFM và của graphene được chế tạo bằng phương pháp điện hóa sử dụng chất điện ly axit H ₂ SO ₄	6
Hình 1.4: Ảnh (b) TEM và (c) TEM có độ phân giải cao (HRTEM) của graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa sử dụng axit oxalic làm chất điện ly	7
Hình 1.5: Sơ đồ minh họa một số công nghệ chính để chế tạo graphene	7
Hình 1.6: Quá trình chế tạo graphene trên đế đồng (Cu) bằng phương pháp CVD.....	8
Hình 1.7: Sự hình thành graphene trên bề mặt đế niken từ CH ₄	9
Hình 1.8: Ảnh SEM của lớp màng graphene đơn lớp chất lượng cao với kích thước lên tới 75 cm được tổng hợp trên đế Cu sử dụng phương pháp CVD	10
Hình 1.9: (a) Quá trình hình thành băng nano graphene bằng tách mở ống CNTs, (b) ảnh TEM của lớp màng graphene đơn lớp chất lượng cao	11
Hình 1.10: Chế tạo graphene bằng phương pháp bóc tách cơ học	12
Hình 1.11: Sơ đồ mô tả quá trình hình thành graphene theo con đường khử tiền chất graphite oxit chế tạo bằng phương pháp Hummers	13
Hình 1.12: Sơ đồ chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa.....	14
Hình 1.13: Ảnh SEM của graphene được chế tạo bằng phương pháp điện hóa sử dụng chất điện ly H ₂ SO ₄ sử dụng hệ Autolab CHI 660E Electrochemical Analyzer/ Workstation	15
Hình 1.14: Phổ XPS của mẫu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa sử dụng chất điện ly (NH ₄) ₂ SO ₄	16
Hình 1.15: Sơ đồ cơ chế bóc tách dùng phương pháp điện hóa.....	16
Hình 1.16: Sơ đồ thí nghiệm của một hệ điện ly plasma chất lỏng để chế tạo graphene sử dụng nguồn một chiều dạng xung	18
Hình 1.17: Hình ảnh minh họa quá trình chế tạo siêu tụ sử dụng công nghệ ghi đĩa DVD	21

Hình 1.18: Transistor hiệu ứng trường sử dụng graphene như một điện cực gate cho ứng dụng nhận biết các gốc tự do trong DNA	21
Hình 1.19: Các cách sử dụng vật liệu nền graphene làm vật liệu hấp phụ ion kim loại khỏi môi trường nước	22
Hình 1.20: Ảnh hưởng của pH đến dạng tồn tại của Asen	24
Hình 1.21: Ảnh hưởng của asen lên da tay con người	25
Hình 2.1: Quá trình chế tạo graphene theo con đường điện ly plasma	29
Hình 2.2: Chuẩn bị mẫu TEM	31
Hình 2.3: Hình ảnh xử lý để Si bằng phương pháp plasma lạnh để tăng bám dính	33
Hình 3.1: Sơ đồ hệ điện ly plasma sử dụng cho việc chế tạo vật liệu graphene.....	35
Hình 3.2: Quá trình phản ứng diễn ra trong bình điện phân tại các thời điểm khác nhau (a-0V, b-10V, c-20V,d-55V, e-60V, f-ảnh chụp phóng đại của e-60V) và (g) dung dịch thu được sau quá trình phóng điện	39
Hình 3.3: Bề mặt của catot và anot tại thời điểm (a) trước phản ứng,(b) sau phản ứng điện ly plasma 10 phút, (c) sau 30 phút.....	39
Hình 3.4: (a) Giải đồ XRD, (b) phổ Raman, phổ XPS (tín hiệu C1s) của (c) HG và (d) PEEG	40
Hình 3.5: Ảnh SEM của HG và PEEG, TEM của PEEG	43
Hình 3.6: Ảnh AFM của mẫu PEEG trên đế Si/SiO ₂	44
Hình 3.7: Sơ đồ cấu tạo của plasma dung dịch.....	46
Hình 3.8: Sơ đồ mô tả cơ chế tạo thành graphene từ graphite.....	47
Hình 3.9: Ảnh SEM của các mẫu (a) HG, (b) APEEG, (c) EEG, (d)PEEG	49
Hình 3.10: Ảnh TEM của các mẫu (a) HG, (b) APEEG, (c)EEG, (d)PEEG, ảnh nhỏ trong các hình là ảnh HRTEM	50
Hình 3.11: Phổ XPS của các mẫu HG (a), APEEG (b),	51
EEG (c) và PEEG (d)	51
Hình 3.12: Phổ Raman của các mẫu HG, PEEG, APEEG và EEG	52
Hình 3.13: Sơ đồ minh họa lớp khí hidro tại bề mặt điện cực tiếp xúc chất điện ly khi có plasma.....	53
Hình 3.14: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ As(III)	55

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1: Khảo sát ảnh hưởng của chất điện ly và điện thế phân cực tới sự hình thành plasma	37
Bảng 3.2: Cố định điện thế phân cực tại 60V, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25 ml, 5 %), thay đổi nồng độ chất điện ly KOH tới sự hình thành plasma.....	38
Bảng 3.3: Kết quả tính toán hàm lượng những liên kết trong mẫu HG và PEEG	42
Bảng 3.4: So sánh hàm lượng những liên kết trong mẫu HG, APEEG, EEG và PEEG.....	52
Bảng 3.5: Vị trí các đỉnh D, G, 2D và tỷ số I_D/I_G	53
Bảng 3.6: Ảnh hưởng của pH đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ của graphene	55