

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ YẾN

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC
VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC
CỦA NANO SPINEL $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,5$)**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2020

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

NGUYỄN THỊ YẾN

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC
VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC
CỦA NANO SPINEL $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,5$)**

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 8 440 113

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. NGUYỄN THỊ TỐ LOAN

THÁI NGUYÊN - 2020

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Nguyễn Thị Tố Loan. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận văn

Nguyễn Thị Yến

LỜI CẢM ƠN

Luận văn đã được hoàn thành tại khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Nguyễn Thị Tố Loan người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo trong Ban giám hiệu, phòng Đào tạo, khoa Hóa học - trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện đề tài.

Luận văn đã nhận được sự giúp đỡ thực hiện các phép đo của phòng thí nghiệm Hóa vô cơ - trường Đại học sư phạm Thái Nguyên, Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học tự nhiên Hà Nội, Phòng thí nghiệm siêu cấu trúc - Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương, Viện Khoa học Vật liệu. Xin cảm ơn những sự giúp đỡ quý báu này.

Xin chân thành cảm ơn các bạn bè đồng nghiệp đã động viên, giúp đỡ, tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực nghiệm và hoàn thành luận văn. Xin gửi lời cảm ơn chân thành đến sự giúp đỡ nhiệt tình của NCS Nguyễn Thị Thúy Hằng - trường Đại học Công nghiệp Thái nguyên.

Sau cùng tôi xin dành lời cảm ơn sâu sắc nhất tới gia đình tôi, bố mẹ tôi, anh em và họ hàng đã cho tôi động lực và quyết tâm hoàn thành bản luận văn.

Thái Nguyên, tháng 6 năm 2020

Tác giả luận văn

Nguyễn Thị Yến

MỤC LỤC

Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn.....	ii
Mục lục	iii
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt	v
Danh mục các bảng.....	vi
Danh mục các hình	vii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1 TỔNG QUAN	2
1.1. Vật liệu nano.....	2
1.1.1. Định nghĩa và phân loại vật liệu nano	2
1.1.2. Tính chất của vật liệu nano	3
1.1.3. Ứng dụng của vật liệu nano	4
1.2. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano	7
1.2.1. Phương pháp đồng kết tủa	9
1.2.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	10
1.2.3. Phương pháp sol-gel	10
1.2.4. Phương pháp tổng hợp đốt cháy	13
1.3. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu	15
1.3.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen.....	15
1.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại.....	16
1.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét và hiển vi điện tử truyền qua.....	17
1.3.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X	18
1.3.5. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại- khả kiến.....	19
1.4. Tổng quan về vật liệu nano spinel	21
1.4.1. Cấu trúc và phân loại spinel	21
1.4.2. Tính chất của spinel.....	23
1.4.3. Một số kết quả nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng các nano spinel ferit	24

1.5. Giới thiệu về metylen xanh	27
Chương 2 THỰC NGHIỆM.....	29
2.1. Dụng cụ, hóa chất, máy móc	29
2.1.1. Dụng cụ, máy móc.....	29
2.1.2. Hóa chất.....	29
2.2. Tổng hợp spinel $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,5$) bằng phương pháp đốt cháy dung dịch.....	29
2.2.1. Tổng hợp $NiFe_2O_4$ tinh khiết.....	29
2.2.2. Tổng hợp các mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,5$)	30
2.3. Các phương pháp nghiên cứu mẫu	30
2.4. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các nano spinel $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$	31
2.4.1. Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh	31
2.4.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	32
2.4.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân huỷ metylen xanh	32
2.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của lượng H_2O_2	33
2.4.5. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu	33
Chương 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	34
3.1. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen	34
3.2. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp phổ hồng ngoại.....	37
3.3. Kết quả nghiên cứu hình thái học của vật liệu	38
3.4. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X..	40
3.5. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các mẫu	41
3.5.1. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ	41
3.5.2. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân huỷ metylen xanh.....	42
3.5.3. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2	45
3.5.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu	47

3.5.5. Động học của phản ứng	48
KẾT LUẬN	50
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO	52
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
CH	Cacbohydrazin
CS	Combustion Synthesis
EDX	Energy dispersive X-ray Spectroscopy
GPC	Gas Phase Combustion
IR	Infrared spectra
MB	Methylene xanh
MDH	Malonic dihydrazin axit
ODH	Oxalyl dihydrazin
PGC	Polimer Gel Combustion
RhB	Rhodamine B
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHS	Self Propagating High Temperature Synthesis Process
SSC	Solid State Combustion
TC	Tetracycline
TEM	Transmission Electron Microscope
TFTA	Tetra formal trisazine
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
XRD	X-Ray Diffraction

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất của một số spinel.....	23
Bảng 2.1. Khối lượng các chất ban đầu trong các mẫu.....	30
Bảng 2.2. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	31
Bảng 3.1. Kích thước tinh thể của mẫu NiFe_2O_4 ở các nhiệt độ nung khác nhau ..	35
Bảng 3.2. Kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V) của mẫu $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,5$).....	36
Bảng 3.3. Số sóng của các liên kết ở lỗ trống tứ diện (ν_1) và lỗ trống bát diện (ν_2) của các mẫu $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,5$) khi nung ở 500°C	37
Bảng 3.4. Thành phần % khối lượng có trong mẫu NiFe_2O_4 và $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	41
Bảng 3.5. Hiệu suất phân hủy MB khi có mặt H_2O_2 và các vật liệu $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,5$) sau 300 phút chiếu sáng.....	45
Bảng 3.6. Bảng giá trị $\ln(C_0/C_t)$ theo thời gian khi có mặt các vật liệu $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,5$).....	48
Bảng 3.7. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \div 0,5$).....	49

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1.	Một số ví dụ về vật liệu nano: hạt nano (a), ống nano (b), màng nano (c) và vật liệu có cấu trúc nano (d).....	2
Hình 1.2.	Hai phương pháp cơ bản để điều chế vật liệu nano	9
Hình 1.3.	Sơ đồ minh họa tam giác cháy	13
Hình 1.4.	Sơ đồ nguyên lí hoạt động của máy đo phổ EDX.....	19
Hình 1.5.	Cấu trúc tinh thể của spinel.....	22
Hình 1.6.	Mẫu $ZnFe_2O_4$ trước và sau khi có từ trường tác dụng [32]	26
Hình 1.7.	Công thức cấu tạo của metylen xanh	27
Hình 1.8.	Phổ UV-Vis của dung dịch metylen xanh.....	28
Hình 2.1.	Đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	31
Hình 3.1.	Giản đồ XRD của mẫu $NiFe_2O_4$ khi nung ở $500 \div 800^\circ C$	34
Hình 3.2.	Giản đồ XRD của mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,5$) khi nung ở $500^\circ C$...	36
Hình 3.3.	Phổ IR của mẫu $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,5$) khi nung ở $500^\circ C$	37
Hình 3.4.	Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu $NiFe_2O_4$	38
Hình 3.5.	Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$	38
Hình 3.6.	Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu $NiFe_2O_4$	39
Hình 3.7.	Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$	39
Hình 3.8.	Phổ EDX của vật liệu $NiFe_2O_4$	40
Hình 3.9.	Phổ EDX của vật liệu $Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$	40
Hình 3.10.	Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian khi có mặt vật liệu $NiFe_2O_4$ và hiệu suất hấp phụ MB	41
Hình 3.11.	Đồ thị $(C/C_0) \times 100$ theo thời gian t khi chỉ có mặt H_2O_2 (1), $NiFe_2O_4$ + bóng tối (2), $NiFe_2O_4$ + chiếu sáng (3), $NiFe_2O_4$ + H_2O_2 + bóng tối (4) và $NiFe_2O_4$ + H_2O_2 + chiếu sáng (5)	43
Hình 3.12.	Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian khi có mặt H_2O_2 và vật liệu $NiFe_2O_4$ và $Zn_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$	44