

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

LÝ THỊ VÂN

**TỔNG HỢP, XÁC ĐỊNH ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC
VÀ TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA
HẠT NANO COMPOSIT $ZrO_2.CuO$ PHA TẠP Ce
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2020

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

LÝ THỊ VÂN

**TỔNG HỢP, XÁC ĐỊNH ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC
VÀ TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA
HẠT NANO COMPOSIT $ZrO_2.CuO$ PHA TẠP Ce
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT**

Ngành: Hóa phân tích

Mã ngành: 8.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. Chu Mạnh Nương

THÁI NGUYÊN - 2020

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: "*Tổng hợp, xác định đặc trưng cấu trúc và tính chất quang xúc tác của hạt nano composit $ZrO_2.CuO$ pha tạp Ce bằng phương pháp thủy nhiệt*" 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 8 năm 2020

Tác giả luận văn

Lý Thị Vân

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập và thực hiện đề tài luận văn thạc sĩ, chuyên ngành Hóa Phân tích, Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên, em đã nhận được sự ủng hộ, giúp đỡ của các thầy cô giáo, các đồng nghiệp, bạn bè và gia đình.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành đến các thầy giáo, cô giáo trong Ban Giám hiệu, phòng Đào tạo, khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi, giúp đỡ em trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Chu Mạnh Nhung, khoa Hóa học - trường ĐHSP - ĐHTN, đã tận tình hướng dẫn, truyền đạt kiến thức và kinh nghiệm quý báu để em có thể hoàn thành luận văn này.

Luận văn đã nhận được sự giúp đỡ thực hiện các phép đo tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Đại học Bách khoa Hà Nội. Xin gửi lời cảm ơn chân thành đến NCS Phạm Văn Huấn - Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) - Đại học Bách khoa Hà Nội đã giúp đỡ nhiệt tình trong quá trình nghiên cứu và thực hiện đề tài luận văn.

Tôi xin chân thành cảm ơn UBND tỉnh Lạng Sơn, Sở Nội vụ Lạng Sơn, Sở Giáo dục & Đào tạo Lạng Sơn và trường THPT Bình Gia (huyện Bình Gia, tỉnh Lạng Sơn) đã tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong quá trình nghiên cứu đề tài khoa học và hoàn thành khóa học.

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 của em 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 để luận văn của em hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 8 năm 2020

Tác giả

Lý Thị Vân

MỤC LỤC

	Trang
LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	vi
DANH MỤC CÁC BẢNG	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH	viii
MỞ ĐẦU	1
1. Lí do chọn đề tài.....	1
2. Mục tiêu của đề tài.....	2
3. Nội dung nghiên cứu.....	2
4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận văn	2
5. Bố cục của luận văn	3
Chương 1: TỔNG QUAN	4
1.1. Vật liệu nano	4
1.1.1. Giới thiệu về vật liệu nano.....	4
1.1.2. Một số ứng dụng của vật liệu nano	4
1.2. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác	5
1.3. Vật liệu nano ứng dụng quang xúc tác	6
1.3.1. Vật liệu nano TiO ₂	6
1.3.2. Vật liệu nano ZnO ứng dụng trong quang xúc tác.....	7
1.4. Giới thiệu về ZrO ₂	8
1.4.1. Tính chất vật lý và tính chất hóa học của ZrO ₂	8
1.4.2. Tính chất quang xúc tác của ZrO ₂	9
1.5. Giới thiệu về CuO	9
1.5.1. Tính chất vật lý và tính chất hóa học của CuO	9
1.5.2. Tính chất quang xúc tác của CuO	10
1.6. Giới thiệu về CeO ₂	11
1.6.1. Tính chất của CeO ₂	11
1.6.2. Tính chất quang xúc tác của CeO ₂	11

1.7. Giới thiệu về xanh metylen (MB).....	12
1.8. Ứng dụng quang xúc của vật liệu nano ở trong và ngoài nước	12
1.9. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano.....	15
1.9.1. Phương pháp thủy nhiệt.....	15
1.9.2. Phương pháp đồng kết tủa	16
1.9.3. Phương pháp sol - gel	16
1.9.4. Phương pháp tổng hợp đốt cháy gel polime	17
1.9.5. Phương pháp đồng tạo phức	17
Chương 2: THỰC NGHIỆM	18
2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất.....	18
2.1.1. Thiết bị	18
2.1.2. Dụng cụ	18
2.1.3. Hóa chất.....	18
2.2. Quy trình chế tạo mẫu.....	19
2.3. Quá trình thử nghiệm quang xúc tác	22
2.3.1. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis	22
2.3.2. Khảo sát bước sóng tối ưu và xây dựng đường chuẩn xác định MB	23
2.3.3. Ảnh hưởng của thời gian phân hủy MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	24
2.3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$ đến hiệu suất phân hủy MB.....	24
2.3.5. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất phân hủy MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	24
2.3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	25
2.4. Các phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu	25
2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	25
2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)	26
2.4.3. Phương pháp phổ UV-Vis-DRS	26
2.4.4. Phương pháp ảnh hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscopy) và truyền qua TEM (Transmission Electron Microscopy)	26
2.4.5. Phương pháp đo diện tích bề mặt BET (Brunauer - Emmett -Teller).....	26

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	27
3.1. Hình thái và cấu trúc của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	27
3.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	27
3.1.2. Phổ hồng ngoại của vật liệu ZrO_2/CuO pha tạp và không pha tạp Ce.....	28
3.1.3. Diện tích bề mặt và kích thước mao quản của vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	30
3.1.4. Phổ phản xạ UV-Vis-DRS của vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	31
3.1.4. Kết quả phân tích ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)	32
3.1.5. Kết quả phân tích ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	33
3.2. Khảo sát tính chất quang xúc tác của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	34
3.2.1. Khảo sát bước sóng tối ưu và xây dựng đường chuẩn xác định MB	34
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng quang xúc tác của các vật liệu.....	35
3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến tính quang xúc tác.....	42
3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến tính quang xúc tác của vật liệu	50
3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng quang xúc tác	57
3.3. Động học phân hủy xanh metylen và cơ chế quang xúc tác.....	61
3.3.1. Động học phân hủy xanh metylen.....	61
3.3.2. Cơ chế quang xúc tác	65
KẾT LUẬN	67
KIẾN NGHỊ NGHIÊN CỨU TIẾP THEO	68
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	69
TÀI LIỆU THAM KHẢO	70
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
BET	Brunauer- Emmett-Teller (đo diện tích bề mặt)
CCS	Có chiếu sáng đèn Xenon 30 W
IR	Infrared Spectroscopy (phổ hồng ngoại)
KCS	Không chiếu sáng (dưới ánh sáng khả kiến)
MB	Xanh metylen
SEM	Scanning Electron Microscopy (hiển vi điện tử quét)
TEM	Transmission Electron Microscopy (hiển vi điện tử truyền qua)
UV-Vis	Ultraviolet - Visible (phổ tử ngoại - khả kiến)
UV-Vis- DRS	Phổ phản xạ khuếch tán
VL	Vật liệu
XRD	X-Ray Diffraction (Nhiều xạ tia X)

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1.	Một số thông tin về xanh metylen.....	12
Bảng 2.1.	Kí hiệu các mẫu vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$ ($x = 0 - 10$)	20
Bảng 3.1.	Tỉ lệ thành phần các pha của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	28
Bảng 3.2.	Các thông số BET của các vật liệu nano composit $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	30
Bảng 3.3.	Giá trị độ hấp thụ quang của các dung dịch đường chuẩn MB.....	34
Bảng 3.4.	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy 2,337 mg/L MB của vật liệu ZrO_2/CuO khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W.....	36
Bảng 3.5.	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy 2,337 mg/L MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W	39
Bảng 3.6.	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy 2,350 mg/L MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/6\%Ce$ và $ZrO_2/CuO/8\%Ce$ khi chiếu sáng đèn Led 30W.....	41
Bảng 3.7.	Ảnh hưởng của các khối lượng vật liệu ZrO_2/CuO đến hiệu suất phân hủy 2,386 mg/L MB khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W	44
Bảng 3.8.	Ảnh hưởng của các khối lượng vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ đến hiệu suất phân hủy 2,319 mg/L MB khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W	46
Bảng 3.9.	Ảnh hưởng của các khối lượng các vật liệu $ZrO_2/CuO/6\%Ce$ và $ZrO_2/CuO/8\%Ce$ đến hiệu suất phân hủy MB khi chiếu sáng đèn Led 30W	49
Bảng 3.10.	Ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất phân hủy MB của vật liệu ZrO_2/CuO khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W	51
Bảng 3.11.	Ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất phân hủy MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi không và có chiếu sáng đèn Led	53
Bảng 3.12.	Ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất phân hủy các vật liệu $ZrO_2/CuO/6\%Ce$ và $ZrO_2/CuO/8\%Ce$ khi chiếu ánh sáng đèn Led 30W.....	56
Bảng 3.13.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy 2,417 mg/L MB của vật liệu ZrO_2/CuO khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W.....	58
Bảng 3.14.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy 2,344 mg/L MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W.....	60
Bảng 3.15.	Giá trị $\ln(C_0/C)$ theo thời gian phân hủy MB của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W.....	62
Bảng 3.16.	Giá trị $\ln(C_0/C)$ theo thời gian phân hủy MB của vật liệu ZrO_2/CuO khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W	64

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 2.1.	Sơ đồ các bước tổng hợp vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	20
Hình 2.2.	Một số hình ảnh quá trình tổng hợp các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$...	21
Hình 3.1.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZrO_2/CuO	27
Hình 3.2.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	27
Hình 3.3.	Phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu ZrO_2/CuO	29
Hình 3.4.	Phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$	29
Hình 3.5.	Đường đẳng nhiệt hấp thụ N_2 của vật liệu ZrO_2/CuO	30
Hình 3.6.	Đường đẳng nhiệt hấp thụ N_2 của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$	31
Hình 3.7.	Phổ hấp thụ UV-Vis-DRS của ZrO_2	31
Hình 3.8.	Phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$:	32
Hình 3.9.	Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của các vật liệu $ZrO_2/CuO/x\%Ce$	33
Hình 3.10.	Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM của các vật liệu	33
Hình 3.11.	Phổ UV-Vis của các dung dịch MB (0,0 - 10,0 mg/L)	34
Hình 3.12.	Đường chuẩn xác định MB tại bước sóng 663,0 nm	35
Hình 3.13.	Phổ UV-Vis khi phân hủy 2,337 mg/L MB sau các thời gian khác nhau của vật liệu ZrO_2/CuO khi không chiếu sáng	35
Hình 3.14.	Phổ UV-Vis khi phân hủy 2,337 mg/L MB sau các thời gian khác nhau của vật liệu ZrO_2/CuO khi chiếu sáng đèn Led 30W ..	36
Hình 3.15.	Hiệu suất phân hủy 2,337 mg/L MB theo thời gian của vật liệu ZrO_2/CuO khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W.....	37
Hình 3.16.	Phổ UV-Vis khi phân hủy 2,337 mg/L MB sau các thời gian khác nhau của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi không chiếu sáng ...	38
Hình 3.17.	Phổ UV-Vis khi phân hủy 2,337 mg/L MB sau các thời gian khác nhau của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi chiếu sáng đèn Led 30W	38
Hình 3.18.	Hiệu suất phân hủy 2,337 mg/L MB theo thời gian của vật liệu $ZrO_2/CuO/2\%Ce$ khi không và có chiếu sáng đèn Led 30W.....	40