

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

VŨ THU HOÀI

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG
CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC
CỦA NANO SPINEL CoFe_2O_4 PHA TẠP Zn^{2+}**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2020

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

VŨ THU HOÀI

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG
CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC
CỦA NANO SPINEL CoFe_2O_4 PHA TẠP Zn^{2+}**

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

Vũ Thu Hoài

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 9 năm 2020

Tác giả luận văn

Vũ Thu Hoài

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
1.1.4 Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano.....	7
1.1.4.1. Phương pháp đồng kết tủa	9
1.1.4.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	10
1.1.4.3. Phương pháp sol-gel.....	10
1.1.4.4. Phương pháp tổng hợp đốt cháy	13
1.1.5. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu	15
1.1.5.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen.....	15
1.1.5.2. Phương pháp phổ hồng ngoại	16
1.1.5.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét và hiển vi điện tử truyền qua.....	17
1.1.5.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X.....	18
1.1.5.5. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại- khả kiến.....	19
1.2. Tổng quan về vật liệu nano spinel.....	21
1.2.1. Cấu trúc và phân loại spinel	21
1.2.2. Tính chất của spinel.....	22
1.2.3. Một số kết quả nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng nano spinel coban ferit ..	23

1.3. 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 $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0 \div 0,1$) bằng phương pháp đốt cháy dung dịch	29
2.3. Các phương pháp nghiên cứu mẫu	30
2.4. Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	30
2.5. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các nano spinel $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	31
2.5.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	31
2.5.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các mẫu ..	32
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	33
3.1. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen	33
3.2. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp phổ hồng ngoại.....	34
3.3. Kết quả nghiên cứu hình thái học của vật liệu	35
3.4. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X.....	37
3.5. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của các mẫu	39
3.5.1. Kết quả xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	39
3.5.2. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của các mẫu	40
3.5.3. Động học của phản ứng	44
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO	47
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 2.1. Lượng chất ban đầu trong các mẫu ZCF0 ÷ ZCF10.....	30
Bảng 2.2. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	31
Bảng 3.1. Kích thước tinh thể (r), hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng cơ sở (V) của các mẫu ZCF0 ÷ ZCF10.....	34
Bảng 3.2. Số sóng của các liên kết M-O trong hóc tứ diện (ν_1) và bát diện (ν_2) của các mẫu ZCF0 ÷ ZCF10 khi nung ở 500°C	35
Bảng 3.3. Thành phần % khối lượng có trong mẫu ZCF0 và ZCF8.....	39
Bảng 3.4. Hiệu suất phân hủy MB khi có mặt H ₂ O ₂ và các vật liệu ZCF0 ÷ ZCF10, sau 300 phút chiếu sáng	42
Bảng 3.5. Bảng giá trị ln(C ₀ /C _t) theo thời gian khi có mặt các vật liệu ZCF0 ÷ ZCF10.....	44
Bảng 3.6. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB khi có mặt H ₂ O ₂ và vật liệu ZCF0 ÷ ZCF10.....	45

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. Cấu trúc tinh thể của spinel	21
Hình 1.5. Minh họa cơ chế quang xúc tác trong hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Vis}$	26
Hình 1.6. Công thức cấu tạo và phổ UV-Vis của dung dịch metylen xanh.....	28
Hình 2.1. Phổ UV-Vis của dung dịch MB (a) và đường chuẩn xác định nồng độ MB	31
Hình 3.1. Giảm độ XRD của mẫu ZCF0÷ ZCF10 khi nung ở 500°C	33
Hình 3.2. Phổ IR của mẫu ZCF0 ÷ZCF10 khi nung ở 500°C	35
Hình 3.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu ZCF0	36
Hình 3.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu ZCF8	36
Hình 3.5. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu ZCF0	37
Hình 3.6. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu ZCF8.....	37
Hình 3.7. Phổ EDX của vật liệu ZCF0.....	38
Hình 3.8. Phổ EDX của vật liệu ZCF8.....	38
Hình 3.9. Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian khi có mặt vật liệu ZCF0, ở trong bóng tối	39
Hình 3.10. Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian khi chỉ có mặt H_2O_2 ; ZCF0 + chiếu sáng	40
Hình 3.11. Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt đồng thời H_2O_2 và vật liệu ZCF0; ZCF2.....	41
Hình 3.12. Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian khi chiếu sáng có mặt đồng thời H_2O_2 và vật liệu ZCF4; ZCF6.....	41

Hình 3.13. Phổ UV-Vis của dung dịch MB theo thời gian chiếu sáng khi có mặt đồng thời H_2O_2 và vật liệu ZCF8; ZCF10.....	42
Hình 3.14. Minh họa cơ chế quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ trên các chất bán dẫn và ferit	43
Hình 3.15. Sự phụ thuộc $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian khi có mặt H_2O_2 và vật liệu ZCF0 ÷ZCF10.....	45