ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ THANH THỦY

PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC, KHẢ NĂNG XÚC TÁC QUANG PHÂN HỦY MỘT SỐ CHẤT MÀU HỮU CƠ CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP CuO/ZnO

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Thái Nguyên - 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ THANH THỦY

PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC, KHẢ NĂNG XÚC TÁC QUANG PHÂN HỦY MỘT SỐ CHẤT MÀU HỮU CƠ CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP CuO/ZnO

Chuyên ngành : Hóa phân tích
Mã số : 8 44 01 18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: TS. Trương Thị Thảo

Thái Nguyên – 2018

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên em xin được tỏ lòng cảm ơn chân thành nhất tới các thầy cô Khoa Hóa học Trường Đại học Khoa học Thái Nguyên đã trang bị kiến thức cho em trong hai năm học tập và nghiên cứu.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo trường Đại học khoa học Thái Nguyên, Ban chủ nhiệm khoa Hóa học và các cán bộ nhân viên phòng thí nghiệm đã tạo mọi điều kiện thuận lợi giúp đỡ em thực hiện luận văn tốt nghiệp này.

Cuối cùng em xin được gửi lời cảm ơn sâu sắc tới người đã hướng dẫn và giúp đỡ em hoàn thành luận văn tốt nghiệp này đó là cô Trương Thị Thảo.

Dù đã rất cố gắng trong quá trình thực hiện luận văn này, nhưng do còn hạn chế về mặt năng lực, thời gian nên chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót cần bổ sung, sửa chữa. Vì vậy em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của quý thầy cô để luận văn tốt nghiệp của em được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Tác giả luận văn

Nguyễn Thị Thanh Thủy

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

Kí hiệu	Ý nghĩa
a, b, c	Hằng số mạng tinh thể
h, k, l	Các chỉ số Miler
ppm	parts per million
mM	mini mol
MR	Methyl red
TBA	Tert - butylancohol
p-BQ	Para benzoquinone
EDTA	Etylen diamin tetra axetic
SEM	Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy)
TG– DTA	Phép phân tích nhiệt (Thermal Analysis)
XRD	Nhiễu xạ tia X (X - Ray Diffraction)
UV - Vis	Tử ngoại khả kiến (Ultraviolet - visible spectroscopy)

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Các thông số cấu trúc của CuO [28] 7
Bảng 2.1. Khối lượng các chất lấy để chế tạo các cặp CuO/ZnO 29
Bảng 2.2. Bảng pha các dung dịch chuẩn MR xác định khoảng tuyến tính 32
Bảng 3.1.Độ hấp thụ quang các dung dịch MR nồng độ 1 ppm đến 40 ppm 43
Bảng 3.2. Hiệu suất phân hủy methyl đỏ trong quá trình quang xúc tác có mặt CuO/ZnO với tỷ lệ CuO khác nhau nung ở các nhiệt độ khác nhau 45
Bảng 3.3. Hiệu suất quang phân hủy MR của vật liệu 47
CuO/ZnO 1-30 nung ở 550°C ,1h khảo sát ở hàm lượng vật liệu khác nhau 47
Bảng 3.4. Hiệu suất quang phân hủy MR của vật liệu 47
CuO/ZnO 1-30 nung ở 550°C ,1h khảo sát ở nồng độ chất phản ứng 47
Bảng 3.5. Tái sử dụng vật liệu CuO/ZnO 1-30 nung ở 550°C ,1h 48
với dung dịch MR 30ppm, nồng độ vật liệu 0,1 g/l 48
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của các tác nhân tác nhân t – BuOH, Na_2EDTA, p – BQ ... 49

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Cấu trúc Wurtzite và Blende của ZnO 4
Hình 1.2. Phổ huỳnh quang của ZnO khối loại n 6
Hình 1.3. Cấu trúc của vật liệu CuO ở nhiệt độ phòng 6
Hình 1.4. Phổ huỳnh quangcủa các mẫu CuO [30] 8
Hình 1.5. Sự dịch chuyển của bờ hấp thụ trong vật liệu ZnO có nồng độ điện tử cao 10
Hình 1.6. Quá trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp sol - gel 12
Hình 1.7.Diễn biến quá trình sol - gel 13
Hình 1.8. Quá trình ngưng tụ 14
Hình 1.9. Vùng năng lượng của chất dẫn điện, bán dẫn, chất dẫn điện 15
Hình 1.10. Electron và lỗ trống quang sinh khi chất bán dẫn bị kích thích 16
Hình 1.11. Cơ chế xúc tác quang của chất bán dẫn 16
Hình 1.12. Màu của dung dịch methyl đỏ ở giá trị pH khác nhau 18
Hình 1.13. Công thức hóa học của methyl đỏ 18
Hình 1.14.Sơ đồ để mẫu và cặp nhiệt điện cho TGA - DTA 20
Hình 1.15. Minh hoạ sự nhiễu xạ của tia X 21
Hình 1.16. Nguyên tắc phát xạ tia X dùng trong phổ 24
Hình 2.1.Sơ đồ chế tạo vật liệu CuO/ZnO 29
Hình 3.1. Giản đồ phân tích nhiệt mẫu xerogel 35
Hình 3.2. Giản đồ XRD mẫu vật liệu CuO/ZnO 1- 30 nung 450°C 1h 36
Hình 3.3. Giản đồ XRD mẫu vật liệu CuO/ZnO 1- 45 nung 450°C 1h 36
Hình 3.4. Giản đồ XRD mẫu vật liệu CuO/ZnO 1- 10 nung 550°C 1h 37
Hình 3.5. Giản đồ XRD mẫu vật liệu CuO/ZnO 1- 30 nung 550°C 1h 37
Hình 3.6. Giản đồ XRD mẫu vật liệu CuO/ZnO 1- 45 nung 550°C 1h 38
Hình 3.7. Phổ EDX mẫu vật liệu CuO/ZnO 1-30 nung 450°C 1h 39
Hình 3.8. Phổ EDX mẫu vật liệu CuO/ZnO 1-45 nung 450°C 1h 39
Hình 3.9. Phổ EDX mẫu vật liệu CuO/ZnO 1-10 nung 550°C 1h 40
Hình 3.10. Phổ EDX mẫu vật liệu CuO/ZnO 1-30 nung 550°C 1h 40
Hình 3.11. Phổ EDX mẫu vật liệu CuO/ZnO 1-45 nung 550°C 1h 40
Hình 3.12. Ảnh SEM một số mẫu vật liệu nghiên cứu 41

Hình 3.13.Ảnh TEM một số mẫu vật liệu nghiên cứu 41
Hình 3.14. Phổ hấp thụ UV - Vis DRS mẫu vật liệu có tỷ lệ nguyên tử CuO/ZnO 1-30 nung ở 450°C so với mẫu bột ZnO..... 42
Hình 3.15. Phổ hấp thụ phân tử của Methyl đỏ 43
Hình 3.16. Đường chuẩn xác định nồng độ MR 44
Hình 3.17. Theo dõi quang phổ hấp thụ UV - Vis của sự phân hủy quang xúc tác của MR khi sử dụng TB 45
Hình 3.18. Hiệu suất quang phân hủy MR với nồng độ vật liệu khác nhau 47
Hình 3.19. Hiệu suất quang phân hủy MR với nồng độ chất phản ứng khác nhau 48
Hình 3.20. Hiệu suất quang phân hủy MR khi tái sử dụng 3 lần 48
Hình 3.21. Sự ảnh hưởng khi có mặt của các tác nhân oxi hóa t – BuOH, Na_2EDTA, p – BQ..... 49

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN i
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT ii
DANH MỤC BẢNG BIỂU iii
DANH MỤC HÌNH VẼ iv
1.1. VẬT LIỆU CuO/ZnO 4
1.1.1. Vật liệu ZnO 4
1.1.2. Vật liệu CuO 6
1.1.3. Vật liệu ZnO pha tạp CuO 9
1.2. PHƯƠNG PHÁP SOL – GEL TỔNG HỢP VẬT LIỆU KÍCH THƯỚC NANO 11
1.2.1. Diễn biến quá trình sol – gel 12
1.2.2. Phản ứng thủy phân 13
1.2.3. Phản ứng ngưng tụ 13
1.3. HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU CuO/ZnO 14
1.3.1. Khái niệm 14
1.3.2. Vùng hóa trị - vùng dẫn, năng lượng vùng cấm 14
1.3.3. Cặp electron - lỗ trống quang sinh 15
1.3.4. Cơ chế phản ứng quang xúc tác 16
1.3.5. Giới thiệu chất hữu cơ màu methyl đỏ 18
1.4. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA LÝ 19
1.4.1. Phương pháp phân tích nhiệt TGA - DTA 19
1.4.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X 20
1.4.3. Hiển vi điện tử quét 21
1.4.4. Hiển vi điện tử truyền qua 22
1.4.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X – phổ EDX 23
1.4.6. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến 24
2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU 27
2.2. NGUYÊN LIỆU, HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ 27

2.2.1. Nguyên liệu, hóa chất.....27
2.2.2. Thiết bị 27
2.3. TỔNG HỢP VÀ XÁC ĐỊNH ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU 28
2.3.1. Quy trình tổng hợp hệ vật liệu CuO/ZnO 28
2.3.2. Các phương pháp phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu.....30
2.4. THỰC NGHIỆM ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TỔNG HỢP.....31
2.4.1. Khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại 31
2.4.2. Khảo sát khoảng tuyến tính, xây dựng đường chuẩn.....31
2.4.3. Đánh giá phương pháp 32
2.4.4. Quy trình đánh giá hoạt tính xúc tác quang 33
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 35
3.1. Phân tích các đặc trưng vật liệu 35
3.2. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV - Vis đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy MR của vật liệu CuO/ZnO 42
3.2.1 Một số đặc trưng của phép đo 42
3.2.2. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu CuO/ZnO tổng hợp được44
KẾT LUẬN 51

MỞ ĐẦU

ZnO là hợp chất bán dẫn thuộc nhóm $A^{II}B^{IV}$ có độ rộng vùng cấm lớn (cỡ 3.37 eV) và là chất quang xúc tác mạnh, có thể dùng để phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước và không khí [11, 13]. Nhưng việc ứng dụng ZnO trong xử lí môi trường còn hạn chế do khả năng quang xúc tác chỉ xảy ra dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại [14], mà bức xạ này chỉ chiếm 5% trong bức xạ Mặt Trời. Đã có nhiều công trình nghiên cứu với mục đích tăng khả năng quang xúc tác của ZnO trong vùng ánh sáng khả kiến như thay đổi kích thước hạt, tăng tỉ lệ số nguyên tử trên bề mặt hạt, tổ hợp với bán dẫn khác để làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu [8]. Trong các phương pháp trên thì việc tổ hợp hai bán dẫn khác loại để tạo ra lớp chuyển tiếp dị thể tạo ra vật liệu hấp thụ trong dải phổ khả kiến là phương pháp đầy hứa hẹn. Một số nghiên cứu đã phát hiện khi thêm bán dẫn khác vào ZnO thì bề rộng vùng cấm hiệu dụng giảm, vùng hấp thụ mở rộng sang vùng ánh sáng nhìn thấy và kết quả hoạt động quang xúc tác hiệu quả hơn. Có nhiều bán dẫn oxit kim loại đã được tổ hợp với ZnO như SnO_2, Fe_2O_3, WO_3, CdS, ZnS,...trong đó có CuO [16,18].

CuO là vật liệu bán dẫn loại p có vùng cấm hẹp (Eg=1,2 eV), khi tổ hợp với ZnO có thể tạo ra lớp chuyển tiếp dị thể p - n [9, 10]. Nhờ lớp chuyển tiếp dị thể p - n của vật liệu composite CuO/ZnO, các quá trình truyền hạt dẫn giữa hai chất bán dẫn xảy ra, dẫn đến độ rộng vùng cấm hiệu dụng giảm [11,12]. Nhờ đó khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng mặt trời của vật liệu tổ hợp sẽ có hiệu quả cao hơn. Một trong các ứng dụng quang xúc tác của vật liệu tổ hợp CuO/ZnO là tác dụng khử một số hợp chất màu hữu cơ.

Từ lý do đó, và căn cứ vào điều kiện thiết bị điều kiện nghiên cứu của phòng thí nghiệm, tôi chọn đề tài **“Phân tích đặc trưng cấu trúc và khả năng quang xúc tác phân hủy một số chất màu hữu cơ của vật liệu tổ hợp CuO/ZnO”.**

Cấu trúc của luận văn gồm các phần sau: