

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

HOÀNG THỊ LINH

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH
QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO TiO_2 BIẾN TÍNH BẰNG Ag_2O VÀ
CuO**

Chuyên ngành: HÓA VÔ CƠ
Mã số: 60.44.01.13

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. BÙI ĐỨC NGUYỄN

Thái Nguyên, năm 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Bùi Đức Nguyên. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn này là trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác. Mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận văn này đã được cảm ơn và các thông tin trích dẫn trong luận văn đều đã được chỉ rõ nguồn gốc.

Thái Nguyên, tháng 09 năm 2018

Tác giả luận văn

HOÀNG THỊ LINH

Xác nhận của Trưởng khoa Hóa học

Xác nhận của giáo viên hướng dẫn

PGS.TS. NGUYỄN THỊ HIỀN LAN

PGS.TS. BÙI ĐỨC NGUYÊN

LỜI CẢM ƠN

Luận văn đã được hoàn thành tại khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Trước tiên em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Bùi Đức Nguyên 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 giáo, 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.

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.

Với khối lượng công việc lớn, thời gian nghiên cứu có hạn, khả năng nghiên cứu còn hạn chế, chắc chắn luận văn không thể tránh khỏi những thiếu sót. Rất mong nhận được các ý kiến đóng góp từ thầy giáo, cô giáo và bạn đọc.

Xin chân thành cảm ơn !

Thái Nguyên, tháng 09 năm 2018

Tác giả

Hoàng Thị Linh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	ii
LỜI CẢM ƠN	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC CÁC BẢNG	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH	ix
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	2
1.1. Vật liệu nano TiO ₂	2
1.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu nano TiO ₂	4
1.2.1. Giới thiệu về xúc tác quang bán dẫn.....	4
1.2.2. Cơ chế xúc tác quang trên chất bán dẫn	5
1.3. ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU NANO TiO ₂	9
1.3.1. Xử lý chất hữu cơ độc hại ô nhiễm nguồn nước	9
1.3.2. Xử lý ion kim loại độc hại ô nhiễm nguồn nước.....	10
1.3.3. Xử lý các khí độc hại ô nhiễm không khí.....	10
1.3.4. Điều chế hydro từ phân hủy nước	10
1.4. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO TiO ₂	12
1.4.1. Pha tạp TiO ₂ với nguyên tố kim loại hoặc phi kim.....	12
1.4.2. Kết hợp TiO ₂ với một chất bán dẫn khác	13
1.5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU.....	14
1.5.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)	14
1.5.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	15
1.5.3. Tán xạ năng lượng tia X (EDX)	16
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	18
2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ.....	18
2.1.1. Hóa chất	18
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị.....	18
2.2. CHẾ TẠO VẬT LIỆU	19
2.2.1. Tổng hợp vật liệu nano TiO ₂ biến tính CuO.....	19
2.2.2. Tổng hợp vật liệu nano TiO ₂ biến tính Ag ₂ O	20

2.2.3. Tổng hợp vật liệu nano TiO ₂ biến tính Ag ₂ O, CuO.....	21
2.3. CÁC KỸ THUẬT ĐO KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU.....	22
2.3.1. Nhiễu xạ tia X.....	22
2.3.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	23
2.3.3. Phổ tán xạ tia X (EDX).....	23
2.4. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY HỢP CHẤT RHODAMINE B CỦA CÁC VẬT LIỆU.....	23
2.4.1. Thí nghiệm khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu	23
2.4.2. Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng (%) Ag ₂ O, CuO trong các vật liệu đến hoạt tính quang xúc tác của TiO ₂	24
2.4.3. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu theo thời gian ..	24
2.4.4. Hiệu suất quang xúc tác	24
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	26
3.1. THÀNH PHẦN, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU.....	26
3.1.1. Kết quả nhiễu xạ tia X(XRD)	26
3.1.2. Kết quả chụp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	28
3.1.3. Kết quả chụp TEM.....	31
3.2. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC VẬT LIỆU.....	35
3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu	35
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của phần trăm Ag ₂ O, CuO biến tính đến hoạt tính quang xúc tác của TiO ₂	37
3.2.3. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB theo thời gian của vật liệu 1,5% Ag ₂ O/TiO ₂ ;1% CuO/TiO ₂ ; 1,5% Ag ₂ O,CuO/TiO ₂	42
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO	47
PHỤ LỤC	50
Phụ lục 1: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của TiO ₂ -TM.....	50
Phụ lục 2: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 0,5%Ag ₂ O/TiO ₂	50
Phụ lục 3: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1%Ag ₂ O/TiO ₂	51
Phụ lục 4: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1,5%Ag ₂ O/TiO ₂	51

Phụ lục 5: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2%Ag ₂ O/TiO ₂	52
Phụ lục 6: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 3%Ag ₂ O/TiO ₂	52
Phụ lục 7: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 0,5%CuO/TiO ₂	53
Phụ lục 8: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1%Ag ₂ O/TiO ₂	53
Phụ lục 9: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1,5%CuO/TiO ₂	54
Phụ lục 10: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2%CuO/TiO ₂	54
Phụ lục 11: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 3%CuO/TiO ₂	55
Phụ lục 12: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 0,5%Ag ₂ O,CuO/TiO ₂	55
Phụ lục 13: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1%Ag ₂ O,CuO/TiO ₂	56
Phụ lục 14: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1,5%Ag ₂ O,CuO/TiO ₂	56
Phụ lục 15: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2%Ag ₂ O,CuO/TiO ₂	57
Phụ lục 16: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 3%Ag ₂ O,CuO/TiO ₂	57

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
EDX	Energy dispersive X- ray
TEM	Transnission Electron Microscope
XRD	X-Ray Diffraction
RhB	Rhodamine B
VB	Valence band
CB	Conduction band

DANH MỤC CÁC BẢNG

STT	Tên bảng	Trang
1	Bảng 1.1. Một số tính chất vật lý của tinh thể rutile và anatase	4
2	Bảng 2.1. Thể tích dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của CuO (x) trong vật liệu $x\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$	19
3	Bảng 2.2. Thể tích dung dịch $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của Ag_2O (x) trong vật liệu $x\%\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	20
4	Bảng 2.3. Thể tích dung dịch $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M và $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của CuO (x) và Ag_2O (x) trong vật liệu $x\%\text{CuO}, \text{Ag}_2\text{O} / \text{TiO}_2$	21

DANH MỤC CÁC HÌNH

STT	Tên hình	Trang
1	Hình 1.1. Các dạng thù hình khác nhau của TiO_2 (A) rutile, (B) anatase, (C) brookite	3
2	Hình 1.2. Khối bát diện của TiO_2	4
3	Hình 1.3. Các quá trình diễn ra trong hạt bán dẫn khi bị chiếu xạ với bước sóng thích hợp	6
4	Hình 1.4. Giảm đồ thế oxi hóa khử của các cặp chất trên bề mặt TiO_2	7
5	Hình 1.5. Giảm đồ năng lượng của pha anatase và pha rutile	8
6	Hình 1.6. Sự hình thành gốc HO^\bullet và O_2^- .	8
7	Hình 1.7. Công thức cấu tạo của Rhodamine B	10
8	Hình 1.8. Cơ chế quang xúc tác TiO_2 tách nước cho sản xuất hydro	11
9	Hình 1.9. Mô tả hiện tượng nhiễu xạ tia X trên các mặt phẳng tinh thể chất rắn	14
10	Hình 1.10. Sơ đồ mô tả hoạt động nhiễu xạ kế bột	15
11	Hình 1.11. Kính hiển vi điện tử truyền qua	16
12	Hình 1.12: Nguyên lý phép phân tích EDX	17
13	Hình 1.13: Sơ đồ nguyên lý của hệ ghi nhận tín hiệu phổ EDX trong TEM	18
14	Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính CuO	20
15	Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính Ag_2O	21
16	Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính Ag_2O , CuO	22

17	Hình 2.4. Đường chuẩn dung dịch Rhodamine B	25
18	Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $x\%Ag_2O/TiO_2$ ($x=0,5\div 3$)	26
19	Hình 3.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $x\%CuO/TiO_2$ ($x=0,5\div 3$)	26
20	Hình 3.3. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $x\%Ag_2O,CuO/TiO_2$ ($x=0,5\div 3$)	27
21	Hình 3.4. Phổ EDX của mẫu TiO_2-TM	28
22	Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu $1\%Ag_2O/TiO_2$	29
23	Hình 3.6. Phổ EDX của mẫu $1\%CuO/TiO_2$	30
24	Hình 3.7. Phổ EDX của mẫu $1\%Ag_2O, CuO/TiO_2$	31
25	Hình 3.8. Ảnh TEM của vật liệu TiO_2-TM	31
26	Hình 3.9. Ảnh TEM của vật liệu $1\%Ag_2O/TiO_2$	32
27	Hình 3.10. Ảnh TEM của vật liệu $1\%CuO/TiO_2$	33
28	Hình 3.11. Ảnh TEM của vật liệu $1\% Ag_2O,CuO /TiO_2$	34
29	Hình 3.12. Phổ hấp phụ phân tử RhB của vật liệu $1\%Ag_2O/TiO_2$ sau những khoảng thời gian khác nhau.	35
30	Hình.3.13. Phổ hấp phụ phân tử RhB của vật liệu $1\%CuO/TiO_2$ sau những khoảng thời gian khác nhau	36
31	Hình 3.14. Phổ hấp phụ phân tử RhB của vật liệu $3\%Ag_2O,CuO/TiO_2$ sau những khoảng thời gian khác nhau.	36
32	Hình 3.15. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử dung dịch RhB của mẫu $x\%Ag_2O /TiO_2$	37