

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ SONG THƯỜNG

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU
NANOCOMPOSITE Ag:TiO₂; Au:TiO₂

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN - 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ SONG THƯƠNG

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU
NANOCOMPOSITE Ag:TiO₂; Au:TiO₂

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8440110

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
TS ĐỖ HOÀNG TÙNG

THÁI NGUYÊN - 2018

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Đỗ Hoàng Tùng, người thầy trực tiếp dẫn dắt, chỉ bảo tận tình, tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất và giúp đỡ tôi thực hiện luận văn này.

Tôi cũng xin cảm ơn các thầy cô, anh, chị, em và bạn bè trong Trường Đại học khoa học – Đại học Thái Nguyên đã dành cho tôi những tình cảm tốt đẹp, động viên và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian vừa qua.

Tôi xin cảm ơn gia đình, những người thân của tôi, Ban giám hiệu, các đồng nghiệp tại trường THPT Nguyễn Bình Khiêm – Vĩnh Bảo- Hải Phòng, nơi tôi công tác đã luôn sát cánh và tạo điều kiện cho tôi học tập, nghiên cứu để hoàn thành luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan rằng đây là công trình nghiên cứu của tôi, với sự hướng dẫn của TS Đỗ Hoàng Tùng. Các nội dung nghiên cứu và kết quả trong đề tài này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất cứ công trình nghiên cứu nào trước đây. Những nội dung khóa luận có tham khảo và sử dụng các tài liệu, thông tin được đăng tải trên các tác phẩm, tạp chí và các trang Web được liệt kê trong danh mục tài liệu tham khảo của khóa luận.

Hải Phòng, ngày 01 tháng 10 năm 2018

HỌC VIÊN THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

Nguyễn Thị Song Thương

BẢNG KÍ HIỆU HOẶC CHỮ VIẾT TẮT

UV	Tử ngoại
TiO ₂	Titan ôxit
AuNPs	Hạt nano vàng (Gold nanoparticles)
AgNPs	Hạt nano bạc (Silver nanoparticles)
HAuCl ₄	Muối vàng clorua
AgNO ₃	Muối bạc nitrate
UV- vis	Phổ hấp thụ tử ngoại – nhìn thấy
MPTMS	3-mercaptopropyl trimethoxysilane
DUV	Tử ngoại sâu

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Đường đặc trưng V-A của vật liệu kích thước nano.....	6
Hình 1.2. Đồ thị sự phụ thuộc kích thước của nhiệt độ nóng chảy của hạt nano vàng.....	6
Hình 1.3. Quá trình dao động cùng pha của tập thể điện tử trên bề mặt hạt cầu nano kim loại (hình trên) và dao động ngang, dao động dọc của các điện tử trong thanh nano kim loại (hình dưới).	7
Hình 1.4. Sự xuất hiện các bức xạ tương ứng với các dao động bậc cao trong tương tác với ánh sáng khi kích thước hạt kim loại tăng. (a) Tương tác của hạt kim loại với ánh sáng (hạt có kích thước nhỏ hơn bước sóng ánh sáng), (b) Bức xạ lưỡng cực, (c) Bức xạ tứ cực của hạt có kích thước lớn.....	9
Hình 1.5. (a) Vị trí đỉnh hấp thụ công hưởng của các hạt nano vàng với kích thước khác nhau [5], (b) phổ hấp thụ Uv – vis của thanh nano vàng khi tỷ số hình dạng thay đổi.....	11
Hình 1.6.(a) Sự dịch đỉnh hấp thụ trong thanh nano vàng, (b) Ảnh hưởng của chiều dày lớp vỏ bao bọc bên ngoài hạt nano vàng tới vị trí đỉnh hấp thụ cực đại [2]	12
Hình 1.7 : Sơ đồ chế tạo Au:TiO ₂ nanocomposite bằng phương pháp hoá học	24
Hình 1.8 : Sơ đồ chế tạo Au:TiO ₂ nanocomposite bằng phương pháp plasma tương tác dung dịch.....	25
Hình 2.1: Sơ đồ thí nghiệm: a) hệ chế tạo AuNPs, b) đầu phát microplasma, c) sơ đồ mạch nguồn cao áp một chiều	28
Hình 2.2: Buồng phản ứng plasma tương tác dung dịch	29
Hình 3.1. Phổ hấp thụ của TiO ₂ ; 0,06mM HAuCl ₄ Plasma 15 phút, composite Au:TiO ₂ thương mại với TiO ₂ chưa biến tính.....	34
Hình 3.2. Ảnh TEM của Au:TiO ₂ nanocomposite chế tạo bằng phương pháp plasma tác tương tác dung dịch trên TiO ₂ thương mại	35
Hình 3.3. Ảnh của dung dịch a) TiO ₂ được xử lý plasma b) TiO ₂ thương mại	37
Hình 3.4. So sánh phổ hấp thụ của TiO ₂ được xử lý plasma với TiO ₂ không được xử lý.....	38
Hình 3.5. Phổ hấp thụ của nanocomposite Au:TiO ₂ với thời gian xử lý plasma khác nhau ...	39
Hình 3.6: Ảnh TEM của mẫu Au:TiO ₂ chiếu plasma 45min ở các độ phóng đại khác nhau.....	40
Hình 3.7: Phổ hấp thụ xử lý MB của Ag:TiO ₂ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời	43

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	4
1.1. Tổng quan về hạt nano vàng – AuNPs, nano bạc – AgNPs.	4
1.1.1. Một số tính chất đặc trưng của vật liệu nano vàng, nano bạc.	5
1.1.2. Các phương pháp chế tạo hạt nano vàng, nano bạc.	12
1.2. Tính chất quang xúc tác của TiO ₂	14
1.2.1. Cơ chế quang xúc tác của TiO ₂	14
1.2.2. Các biện pháp nâng cao hiệu quả quang xúc tác TiO ₂	15
1.2.3. Ứng dụng tính quang xúc tác của TiO ₂	18
1.3. Vật liệu composite Ag:TiO ₂ ; Au:TiO ₂	20
1.4. Chế tạo vật liệu Ag:TiO ₂ ; Au:TiO ₂ nanocomposite bằng phương pháp plasma .	22
1.4.1. Tổng quan về phương pháp plasma	22
1.4.2. Ưu điểm của phương pháp plasma so với các phương pháp khác	22
1.4.3. Ưu điểm của phương pháp plasma tương tác với dung dịch để chế tạo vật liệu nanocomposite Au:TiO ₂	23
CHƯƠNG II: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	27
2.1.1. Các dụng cụ và hóa chất sử dụng	27
2.1.2. Chế tạo AuNPs bằng phương pháp plasma tương tác với dung dịch.	27
2.1.3. Điều chế AuNPs từ HAuCl ₄	29
2.1.4. Biến tính vật liệu nền TiO ₂	30
2.1.5. Chế tạo vật liệu composite Au:TiO ₂ bằng phương pháp plasma tương tác với dung dịch.....	31
2.1.6. Chế tạo vật liệu composite Ag:TiO ₂ bằng phương pháp plasma tương tác với dung dịch.....	31
2.1.7. Thử khả năng quang xúc tác của Ag:TiO ₂ trên MB bằng ánh sáng mặt trời.....	31
2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng vật liệu	32
2.2.1. Hiển vi điện tử truyền qua - TEM	32
2.2.2. Quang phổ hấp thụ UV-vis.....	32
CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	34
3.1. Gắn hạt nano vàng lên TiO ₂ thương mại	34
3.2. Biến tính vật liệu nền TiO ₂	36

3.3. Gắn hạt AuNPs lên TiO ₂ biến tính	38
3.4. Hoạt tính quang xúc tác của Ag:TiO ₂	43
IV. KẾT LUẬN.....	45
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	46

MỞ ĐẦU

Nhiều hợp chất bán dẫn như TiO_2 , ZnO ... có tính năng quang xúc tác, trong đó nano TiO_2 là một vật liệu quang xúc tác tiêu biểu, được nghiên cứu rộng rãi nhất vì hoạt tính quang hóa cao, giá thành thấp, tính độc thấp, bền hóa học và bền nhiệt tốt.

Khi được chiếu sáng, nano TiO_2 trở thành chất oxy hóa mạnh nhất trong số những chất đã biết (gấp 1,5 lần O_3 , gấp 2 lần Cl ... là những chất vẫn dùng trong xử lý môi trường). Điều này tạo cho vật liệu nhiều ứng dụng phong phú, đa dạng và quý giá. Nano TiO_2 có thể phân hủy được các chất độc hại bền vững như dioxin, thuốc trừ sâu, benzen.... cũng như một số loại virus, vi khuẩn gây bệnh với hiệu suất cao hơn so với các phương pháp khác.

Để tăng hiệu quả quang xúc tác của TiO_2 người ta thường gắn các hạt nano kim loại lên bề mặt TiO_2 nhằm làm tăng thời gian sống hiệu dụng của lỗ trống cũng như mở rộng phổ hấp thụ của vật liệu.

Có nhiều cách chế tạo nano kim loại lên TiO_2 . Tuy nhiên việc gắn hạt nano kim loại lên vật liệu điện môi bằng phương pháp plasma tương tác với dung dịch là phương pháp mới. Vật liệu composite tạo được chế tạo bằng phương pháp này có độ tinh khiết cao, gắn kết giữa hạt nano và vật liệu điện môi tốt hơn. Hiệu suất truyền năng lượng giữa hạt nano và chất nền cao hơn so với phương pháp hóa học truyền thống do hạt nano không bị chất hoạt động bề mặt bao bọc lại. Phương pháp này sử dụng plasma trực tiếp, không cần dùng hóa chất phức tạp, chế tạo đơn giản, dễ sử dụng, đảm bảo các tính chất, yêu cầu của vật liệu. Với những ưu điểm nổi bật trên, việc nghiên cứu loại vật liệu mới cùng phương pháp chế tạo mới này là rất cần thiết, tăng khả năng ứng dụng của vật liệu.

Dựa trên ý nghĩa thực tiễn đó, qua thời gian tìm tòi, tổng hợp các tài liệu, tôi quyết định chọn đề tài: **Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu composite Ag:TiO₂; Au:TiO₂**

Nội dung của luận văn này gồm

- Chế tạo được vật liệu composite từ việc gắn AuNPs, AgNPs lên TiO₂
- Khảo sát cấu trúc và tính chất quang của vật liệu

Chúng tôi sử dụng các phương pháp:

- Phương pháp chế tạo plasma tương tác dung dịch để biến tính về mặt TiO₂ và chế tạo hạt nano.
- Đo quang phổ hấp thụ UV-vis,
- Chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Luận văn được chia làm 3 chương:

Chương 1: Tổng quan

Trong chương này, sẽ trình bày tổng quan về hạt nano vàng AuNPs, nano bạc AgNPs; titanoxit TiO₂ về vật liệu nanocomposite, việc gắn các hạt nano lên đế TiO₂ và về phương pháp plasma tương tác với dung dịch.

Chương 2: Chế tạo và khảo sát tính chất Au:TiO₂; Ag:TiO₂

Trong chương này, sẽ trình bày quy trình chế tạo hạt nano vàng AuNPs từ muối vàng HAuCl₄; hạt nano bạc AgNPs từ AgNO₃, biến tính vật liệu nền TiO₂, gắn AuNPs, AgNPs lên TiO₂ bằng phương pháp plasma tương tác với dung dịch; đo các thông số; khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu plasma xử lý TiO₂ lên quá trình gắn kết của AuNPs, AgNPs lên TiO₂. Giới thiệu các phương pháp phân tích đo phổ hấp thụ UV – Vis, ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua.

Chương 3: Kết quả và thảo luận