

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

PHẠM THỊ NGỌC LAN

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU QUANG
XÚC TÁC CuS/ZnS CẤU TRÚC LỖI/VỎ DẠNG
TINH THỂ NANO HOẠT ĐỘNG TRONG VÙNG PHỔ
KHẢ KIẾN NHẪM ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ
Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

THÁI NGUYÊN - 2018

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI KHOA HỌC**

PHẠM THỊ NGỌC LAN

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU QUANG
XÚC TÁC CuS/ZnS CẤU TRÚC LỖI/VỎ DẠNG
TINH THỂ NANO HOẠT ĐỘNG TRONG VÙNG PHỔ
KHẢ KIẾN NHẪM ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ
Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Chuyên ngành: Quang học

Mã số 8440110

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

PGS. TS ỨNG THỊ DIỆU THÚY

THÁI NGUYÊN - 2018

Công trình được hoàn thành tại:

Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS Ứng Thị Diệu Thúy, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

Phản biện 1: TSKH Trần Đình Phong, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

Luận văn được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận văn họp tại:

Khoa Vật lí Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

Vào hồi..... giờ..... ngày 27 tháng 10 năm 2018.

Có thể tìm hiểu luận văn tại trung tâm học liệu Đại học Thái Nguyên

Và thư viện Trường/Khoa: Đại học Khoa học/Khoa Vật lí-Công nghệ.

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới PGS. TS Ứng Thị Diệu Thúy, người đã tận tình chỉ bảo, giúp đỡ cho tôi hoàn thành bản luận văn tốt nghiệp này.

Trong khi thực hiện luận văn, tôi đã nhận được sự giúp đỡ rất nhiệt tình của các cán bộ nghiên cứu thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tôi xin chân thành cảm ơn TS Trần Thị Kim Chi, ThS Đinh Xuân Lộc và các cán bộ phòng Vật liệu quang điện tử đã giúp tôi thực hiện các thí nghiệm chế tạo mẫu, đo đạc SEM, giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ EDX, phổ huỳnh quang.

Cũng nhân dịp này, cho phép tôi được cảm ơn Lãnh đạo Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên đã tạo nhiều điều kiện thuận lợi cho tôi thực hiện luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn gia đình, bạn bè đã luôn ở bên tôi, động viên và giúp đỡ rất nhiều trong lúc tôi thực hiện luận văn.

MỤC LỤC

KÝ HIỆU VÀ THUẬT NGỮ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC CÁC BẢNG, HÌNH VẼ	ii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	3
1.1. Vật liệu quang xúc tác cấu trúc nano.	3
1.2. Tình hình nghiên cứu vật liệu quang xúc tác	5
1.3. Tính chất quang xúc tác.	8
1.4. Một số ứng dụng của vật liệu quang xúc tác.....	10
1.5. Một số phương pháp chế tạo vật liệu quang xúc tác.....	12
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	14
2.1. Quy trình công nghệ chế tạo tinh thể nano CuS/ZnS.....	14
2.1.1. Hóa chất.	14
2.1.2. Quy trình chế tạo tinh thể nano CuS lõi.....	14
2.1.3. Quy trình chế tạo tinh thể nano CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ.	15
2.2. Một số phương pháp nghiên cứu vi hình thái, cấu trúc của vật liệu.....	16
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).....	16
2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	17
2.2.3. Phương pháp nghiên cứu phổ EDX.	19
2.3. Một số phương pháp nghiên cứu tính chất quang và quang hóa của vật liệu. ..	19
2.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ.	20
2.3.2. Phương pháp phổ huỳnh quang.	21
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	23
3.1. Kết quả nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc, thành phần nguyên tố của tinh thể nano CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ.	23
3.2. Kết quả nghiên cứu tính chất quang xúc tác của tinh thể nano CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ.....	29
KẾT LUẬN	34
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	35

KÝ HIỆU VÀ THUẬT NGỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu	Ý nghĩa, đơn vị
SEM	Phương pháp hiển vi điện tử quét
EDX	Phổ tán xạ năng lượng tia X
f, v	Tần số (Hz)
m_e , q_e	Khối lượng, điện tích electron (kg, C)
h	Hằng số Plăng
Z	Nguyên tử số
RhB	Dung dịch thuốc nhuộm Rhodamine B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)
TAA	Thioacetamide (CH_3NH_2S)
λ	Bước sóng của tia X
I	Cường độ huỳnh quang
α	Hệ số hấp thụ ánh sáng
eV	Đơn vị năng lượng, $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}C$
X - ray	Phép đo nhiễu xạ tia X
β	Độ rộng bán cực đại của vạch nhiễu xạ tia X (rad)
θ	Góc nhiễu xạ

DANH MỤC CÁC BẢNG, HÌNH VẼ

Tên hình vẽ	Trang
Bảng 1.1. Mối quan hệ giữa kích thước và số nguyên tử bề mặt	3
Hình 1.1. Năng lượng vùng dẫn và vùng hóa trị của một số chất bán dẫn	6
Hình 1.2. Quá trình quang xúc tác	9
Hình 2.1: Sơ đồ chế tạo các tinh thể nano CuS	16
Hình 2.2: Sơ đồ chế tạo các tinh thể nano CuS/ZnS	17
Hình 2.3: Mô hình máy đo nhiễu xạ tia X.	18
Hình 2.4: Phương pháp nhiễu xạ tia X.	19
Hình 2.5: Sơ đồ khối hệ đo phổ hấp thụ.	22
Hình 2.6: Sơ đồ khối hệ đo huỳnh quang	23
Hình 3.1: Ảnh SEM của các tinh thể CuS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước ở 60 ⁰ C, trong 10 phút với các tỉ lệ mol Cu:S khác nhau: a) 1:4; b) 1:2; c) 1:1; d) 1:0,5.	24
Hình 3.2: Ảnh SEM của các tinh thể CuS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước ở 120 ⁰ C, trong 24 giờ với các tỉ lệ mol Cu:S khác nhau: (a), (b) 1:1,5; (c), (d) 1:2; (e), (f) 1:3; (g), (h) 1:4	25
Hình 3.3: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các tinh thể CuS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước ở 60 ⁰ C, trong 10 phút với các tỉ lệ mol Cu:S khác nhau: a) 1:4; b) 1:2; c) 1:1,5; d) 1:1; e) 1:0,8; f) 1:0,5.	26
Hình 3.4: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các tinh thể CuS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước (a), ethanol (b), EDA (c)	27
Hình 3.5: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của (a) các tinh thể CuS lõi và (b) các tinh thể CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ	28
Hình 3.6: Phổ EDX và phần trăm các nguyên tố của các tinh thể	29

CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ.	
Hình 3.7: Phổ huỳnh quang của RhB theo thời gian chiếu sáng trong điều kiện có mặt các tinh thể nano CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ.	30
Hình 3.8: Tốc độ suy giảm huỳnh quang của RhB trong điều kiện có mặt và không có mặt các tinh thể nano CuS và CuS/ZnS.	31
Hình 3.9: Độ dập tắt huỳnh quang của RhB theo thời gian chiếu sáng, có mặt các tinh thể nano CuS/ZnS lõi/vỏ trong 5 lần thử nghiệm.	32
Hình 3.10: Ảnh của 1ml dung dịch RhB $10^{-5}M$ và 1mg tinh thể nano CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ trước (trái) và sau (phải) 4 ngày dưới ánh sáng trong phòng thí nghiệm.	33

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, giải quyết vấn đề môi trường liên quan đến các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, tìm giải pháp khắc phục. Các công nghệ đang được sử dụng hiện nay trong xử lý nước thải là tuyển nổi - hấp phụ - trao đổi ion - thẩm thấu ngược và siêu lọc, các phương pháp điện hóa, sinh học dựa trên các phương pháp hiếu khí. Các phương pháp này không loại bỏ hết được ô nhiễm, tồn đọng hóa chất, hình thành các sản phẩm phụ độc hại, tạo ra chất độc hại thải ngược lại môi trường, giá thành cao, ...

Sử dụng vật liệu quang xúc tác là một công nghệ đầy hứa hẹn cho việc xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ vì nó có giá thành rẻ, không độc hại và thân thiện với môi trường, đầu tư một lần sử dụng lâu dài, có khả năng phát huy tác dụng xúc tác quang hóa nhanh ở điều kiện bình thường. Nhiều nghiên cứu đã được báo cáo về sử dụng vật liệu nano oxit kim loại như chất quang xúc tác để phân hủy hoặc phá hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Trong số các vật liệu quang xúc tác, TiO_2 được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi hơn cả. Mặc dù vậy nhưng TiO_2 là một bán dẫn vùng cấm rộng, chỉ hấp thụ vùng phổ tử ngoại (chiếm khoảng 5% bức xạ Mặt trời) nên hiệu quả ứng dụng thực tế thấp. Để mở rộng phổ hấp thụ về vùng năng lượng thấp, nhiều nhóm nghiên cứu đã pha tạp vào tinh thể các nguyên tố phi kim (quá trình kết tinh chính là quá trình làm sạch nên hạn chế hiệu quả pha tạp; nồng độ pha tạp không thể quá lớn nên số lượng nguyên tử tạp chất trong một tinh thể nano quá nhỏ để tham gia vào quá trình hấp thụ ánh sáng khả kiến); hoặc biến tính bề mặt TiO_2 bằng cách phủ các lớp kim loại quý; hoặc tạo cấu trúc lõi kim loại và vỏ là TiO_2 . Các biện pháp này có nhược điểm là hiệu suất chuyển đổi năng lượng cuối cùng không cao, sử dụng kim loại quý làm tăng giá thành của vật liệu quang xúc tác [1].

Vì vậy, việc chọn công nghệ xử lý ô nhiễm bằng cách dùng các vật liệu quang xúc tác với nguồn năng lượng Mặt trời là một giải pháp công nghệ đầy triển vọng, tương lai có thể áp dụng một cách rộng rãi và đạt hiệu quả cao trong thực tiễn.

Hệ vật liệu trên cơ sở hợp chất của đồng CuX (X là O, S hoặc Se) có năng lượng vùng cấm hẹp ($1,2\text{eV} \div 2,2\text{eV}$) có thể hấp thụ hiệu quả ánh sáng vùng phổ khả kiến phù hợp làm vật liệu quang xúc tác ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường có thể hạn chế được những nhược điểm trên. Tuy nhiên, vật liệu CuX rất dễ bị ăn mòn quang. Do đó, chúng tôi đã sử dụng ZnS với vùng cấm lớn ($3,6\text{eV}$ với cấu trúc lập phương và $3,8\text{eV}$ với cấu trúc lục giác) làm lớp vỏ bảo vệ CuX khỏi việc bị oxy hóa. Hơn nữa, với sự chênh lệch năng lượng giữa CuX và ZnS có thể tạo thành cấu trúc lưỡng tử loại II làm tăng khả năng tách các hạt tải điện nhằm làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CuX/ZnS [2].

Vì vậy, chúng tôi đã chọn đề tài **“Nghiên cứu chế tạo vật liệu quang xúc tác CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ dạng tinh thể nano hoạt động trong vùng phổ khả kiến nhằm ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường”**.

Mục tiêu của luận văn:

- Chế tạo tinh thể nano CuS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ đạt chất lượng tốt.
- Nghiên cứu vai trò là vật liệu quang xúc tác hiệu quả cao của tinh thể nano CuS/ZnS trong vùng phổ khả kiến.
- Ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường nước.

Trong đề tài này, chúng tôi tập trung chế tạo vật liệu quang xúc tác lõi CuS có vỏ bọc ZnS ở dạng tinh thể nano bằng phương pháp thủy nhiệt với sự thay đổi các điều kiện phản ứng như tỉ lệ các chất phản ứng, nhiệt độ, áp suất, thời gian phát triển tinh thể nhằm đạt được vật liệu có cấu trúc nano chất lượng cao có hoạt tính quang xúc tác mạnh trong vùng phổ khả kiến.