ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

VŨ ĐỨC TÍNH

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA MÀNG TÍCH HỢP $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ TRÊN CHỦNG NẤM ASPERGILLUS NIGER

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8.44.01.10

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÍ

Người hướng dẫn khoa học: **TS. Phạm Thế Tân**

THÁI NGUYÊN - 2018

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Phạm Thế Tân. Các số liệu, kết quả nghiên cứu nêu trong luận văn là trung thực và đáng tin cậy. Nếu không đúng như đã nêu trên, tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về đề tài của mình.

Người cam đoan

Vũ Đức Tính

Lời cảm ơn

Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn và bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Thầy giáo TS. Phạm Thế Tân, người đã tận tình giúp đỡ, hỗ trợ, hướng dẫn tôi trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận văn này.

Xin trân trọng cám ơn các Thầy, cô Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, hướng dẫn tôi trong suốt chương trình học cao học.

Cám ơn các Thầy, cô giáo khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano - Trường ĐH Công nghệ- ĐHQGHN, các thầy cô thuộc Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Hóa học- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội, Viện Hóa học- ĐHBK Hà Nội và các thầy cô Khoa Công nghệ Hóa học và môi trường thuộc Trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên… đã tận tình giúp đỡ tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập, nghiên cứu, thực hành thí nghiệm để thực hiện luận văn này.

Cuối cùng, tôi xin tỏ lòng biết ơn đến gia đình, những người thân và các bạn đồng nghiệp đã luôn hỗ trợ về vật chất, động viên tinh thần và tạo điều kiện cho tôi trong suốt thời gian học tập.

Xin chân thành cám ơn!

Tác giả

Vũ Đức Tính

MỤC LỤC

Lời cam đoan i
Lời cảm ơn iii
MỤC LỤC iv
DANH MỤC VIẾT TẮT vi
DANH MỤC HÌNH vii
DANH MỤC BẢNG ix
MỞ ĐẦU 1
TỔNG QUAN 5
1.1. Giới thiệu về Titan đioxit TiO_2 5
1.1.1. Cấu trúc và tính chất vật lý 5
1.1.2. Sự chuyển dạng thù hình của titan đioxit 8
1.1.3. Một số phương pháp điều chế Titan đioxit 9
1.1.4. Tình hình sản xuất và tiêu thụ Titan đioxit trên thế giới hiện nay 11
1.1.5. Ứng dụng của Titan đioxit 12
1.2. Tính năng quang xúc tác 14
1.2.1. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác dị thể 14
1.2.2. Cơ chế xúc tác quang của TiO_2 15
1.3. Phương pháp cải thiện khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 17
1.4. Giới thiệu vật liệu $Ca_3Mn_2O_7$. 19
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 23
2.1. Chuẩn bị phủ lớp màng TiO_2 trên đế gỗ 23
2.2.1. Mẫu thử nghiệm 23
2.2.2. Thiết bị thí nghiệm 23
2.2.3. Kiểm soát độ ẩm và cấy nấm 24
2.2.4.Phương pháp phân tích khả năng kháng nấm 24
2.2. Chế tạo hệ vật liệu $Ca_3Mn_2O_7$ 24
2.1.1 Quy trình chế tạo hệ gốm M1($Ca_3Mn_2O_7$) 25
2.1.2. Quy trình chế tạo hệ gốm M2($Ca_3Mn_2O_7$) 26
2.3. Chế tạo hệ vật liệu $Ca_3Mn_2O_7$ /TiO_2 26
2.3. Các phép đo. 27
2.3.1. Chụp ảnh bề mặt mẫu trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) 27
2.3.2. Phép phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ kế tia X (X-RAY). 28
2.3.3. Nguyên lý và ứng dụng của phổ UV-VIS: 29

2.3.4. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) 30
2.3.5. Kính hiển vi lực nguyên tử hay kính hiển vi nguyên tử lực 31
2.3.5. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai DSC 32
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 34
3.1. Kết quả nghiên cứu hệ vật liệu TiO_2 34
3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên cấu trúc vật liệu 34
3.2. Kết quả nghiên cứu hệ vật liệu $Ca_3Mn_2O_7$ 40
3.2.1. Kết quả phân tích nhiệt vi sai 41
3.2.2. Kết quả nghiên cứu cấu trúc mẫu M1 ($Ca_3Mn_2O_7$) 42
3.2.3. Kết quả nghiên cứu cấu trúc mẫu M2($Ca_3Mn_2O_7$) 43
3.3. Nghiên cứu tính kháng nấm mốc của lớp phủ màng mỏng $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ trên đế gỗ. 44
3.3.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc của hợp chất $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ 45
3.3.2. Kết quả hoạt tính kháng nấm của hợp chất $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ 45
3.3.3. Kết luận chung về hệ $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ 50
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 50
TÀI LIỆU THAM KHẢO 52

DANH MỤC VIẾT TẮT

AN: Chủng nấm Aspergillus niger

DSC: phép phân tích nhiệt vi sai

2D: Hai chiều

DDT: dichloro-diphenyl-trichloroethane (một loại thuốc trừ sâu)

quasi-2D: Giả hai chiều

DTG: Phép phân tích nhiệt vi sai

TLTK: Tài liệu tham khảo

SEM: Kính hiển vi điện tử quét

TEM: Kính hiển vi điện tử truyền qua

XRD: Khảo sát đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X

UV: Chiếu sáng tử ngoại

ERH (equilibrium relative humidity): độ ẩm tương đối cân bằng

UVA tia cực tím, tia tử ngoại có bước sóng 315-380 nm

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc pha tinh thể của rutile [17,24]. 6
Hình 1.2. Cấu trúc pha tinh thể của anatase [17,24]. 6
Hình 1.3. Cấu trúc pha tinh thể của brookite [17,24]. 7
Hình 1.4. Khối bát diện của TiO2 [17,24]. 7
Hình 1.5. Sơ đồ ứng dụng quang xúc tác của TiO2[5,27]. 12
Hình 1.6. Kính chống đọng sương 13
Hình 1.7. Giản đồ năng lượng của pha anatase và pha rutile[28] 16
Hình 1.8. Sự hình thành gốc OH* và O2[3,4,24]. 17
Hình 1.9. CaMnO3 (a), Ca2MnO4 (b) và Ca3Mn2O7 (c) [29]. 20
Hình 2.1. Ảnh chụp mỏng TiO2 trên bề mặt gỗ. (a) TiO2 # 1, (b) TiO2 # 2, . 23
Hình 2.2. Sơ đồ thử nghiệm 23
Hình 2.3. Giản đồ nung sơ bộ mẫu M1 25
Hình 2.4. Giản đồ nung thiêu kết mẫu M1 26
Hình 2.5. Giản đồ nung thiêu kết mẫu M2 26
Hình 2.6. Kính hiển vi điện tử quét JSM 5410 LV và phân tích phổ EDS 28
Hình 2.7. Sơ đồ phương pháp chụp ảnh SEM. 28
Hình 2.8. Sơ đồ phương pháp nhiễu xạ tia X. 29
Hình 2.9. Thiết bị nhiễu xạ tia X D5005 - Germany 29
Hình 2.10. Cường độ tia sáng trong phương pháp đo UV -VIS 30
Hình 2.11. Máy UV-Vis Cary 100 Conc - Variant 30
Hình 2.12. Sơ đồ cấu tạo máy TEM 31
Hình 2.13. Máy JEM – 1400 31
Hình 2.14.Máy Nanotec Electronica S.L 32
Hình 2.15. Sơ đồ cấu tạo máy AFM 32
Hình 2.16. Thiết bị phân tích nhiệt vi sai 32
Hình 3.1.Giản đồ XRD của mẫu TiO2 nung ở các nhiệt độ khác nhau 34
Hình 3.2. Mức độ tăng trưởng AN trên bề mặt phủ khác nhau với ánh sáng tự nhiên trong nhà (trồng trong 20 ngày). (a) Bề mặt không được xử lý, có khử trùng; (b) Bề mặt phủ TiO2 # 1, có khử trùng; (c) Bề mặt phủ TiO2 # 2 có khử trùng; (d) Bề mặt không được xử lý, ERH 90%; (e) Bề mặt phủ TiO2 # 1 với ERH 90%; và (f) Bề mặt phủ TiO2 # 2 với ERH 90%. 36
Hình 3.3. Ảnh hưởng của phản ứng quang xúc tác TiO2 lên A. niger với chiếu xạ UV trong 20 ngày. (a) Bề mặt chưa được xử lý; (b) TiO2 # 1; và (c) TiO2 # 2. 37

Hình 3.4.Tác dụng kháng nấm của TiO2 chống lại A. niger trên đế bằng sơn alkyd. 38
Hình 3.5. A. niger tái phát triển trong bóng tối sau khi chiếu xạ UV theo thời gian. 39
Hình 3.6. Điểm số tăng trưởng của mẫu được xử lý TiO_2 trong và sau khi ngừng chiếu xạ. (a) Mẫu thử được làm ướt bằng nước; (b) Mẫu thử ERH 90%. 39
Hình 3.7. Giản đồ phân tích nhiệt (DSC- TGA) của mẫu $Ca_3Mn_2O_7$ chế tạo bằng phản ứng pha rắn 41
Hình 3.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu M1 42
Hình 3.9. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu M2 ($Ca_3Mn_2O_7$) 43
Hình 3.10. a) Huyền phù chất lỏng $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ khi x = 0,05. b) ảnh hiển vi điện tử truyền qua của các hạt nano $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$. 45
Hình 3.11. Cơ chế phép đo sự phát triển của nấm dựa trên cường độ ánh sáng phản xạ từ bề mặt tấm gỗ 46
Hình 3.12. Quá trình hấp thụ bức xạ UV của kính lọc sắc 47
Hình 3.13. Sự phát triển của AN dưới sự chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến. .. 48
Hình 3.14. Bề mặt gỗ sau 20 ngày 48
Hình 3.15. Sự phát triển của AN khi chiếu bức xạ UV (365 nm) với công suất 0,2W/cm^2 49
Hình 3.16. Ảnh hưởng cường độ ánh sáng lên sự phát triển của AN sau 7 ngày của quá trình ủ. Mẫu được phủ TiO_2 tinh khiết cho thấy sự phụ thuộc ít vào cường độ sáng, các mẫu được phủ lớp hợp chất $Ca_3Mn_2O_7/TiO_2$ không biểu hiện sự phụ thuộc này 50

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Các đặc tính cấu trúc của các dạng thù hình của TiO2[3,4].....5
Bảng 1.2. Sản lượng TiO2 trên thế giới qua một số năm 11
Bảng 1.3. Các thông số cấu trúc và thông số nhiệt của CaMnO3 [29].....20
Bảng 1.4. Các thông số cấu trúc và thông số nhiệt của Ca3Mn2O7[29].....21
Bảng 2.1. Mối liên hệ giữa dhkl với hằng số mạng tinh thể :.....29
Bảng 3.1. Đặc điểm tinh thể của các mẫu sau nung 35
Bảng 3.2. Chỉ số tăng trưởng trung bình của A. Niger trên các đế gỗ* 36
Bảng 3.3. Liệt kê khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể tương ứng của mẫu $Ca_3Mn_2O_7$ (M2) và so sánh với thông số trên thẻ chuẩn.....44

MỞ ĐẦU

Với đặc điểm khí hậu nhiệt đới nóng và ẩm, nước ta có điều kiện tự nhiên thuận lợi là cây cối tươi tốt, tạo nên một nền nông nghiệp nhiệt đới đa dạng. Tuy vậy, khí hậu nóng và ẩm cũng tạo ra nhiều dịch bệnh cho con người, cây trồng và vật nuôi. Một trong những nguyên nhân cơ bản, phổ biến tạo ra các dịch bệnh đó là những chủng loại nấm gây hại, đặc biệt là loại nấm Aspergillus niger (AN)**,** loại nấm này là một trong những loài phổ biến nhất của các chi Aspergillus. Nó gây ra một căn bệnh được gọi là nấm mốc đen trên một số loại trái cây, rau quả như nho, hành tây, đậu phộng, đây là một chất gây ô nhiễm phổ biến của thực phẩm và đồ gia dụng... Nấm Aspergillus niger còn gây ra nhiễm trùng tai gây đau, thính lực tạm thời mất mát.Trong trường hợp nghiêm trọng, thiệt hại cho ống tai và màng tympanic.

Nấm mốc Aspergillus có hình dạng sợi, phân nhánh có vách ngăn (cấu tạo đa bào), không màu, màu nhạt hoặc trở nên nâu, nâu nhạt ở một số vùng nhất định của khuẩn lạc. Để phòng trừ các loại nấm gây hại, nhất là nấm Aspergillus niger, các nhà khoa học trong và ngoài nước đã có nhiều công trình nghiên cứu đã ứng dụng có hiệu quả vào thực tế. Trong số đó, giải pháp sử dụng các loại vật liệu quang xúc tác đã được nhiều nhà khoa học tập trung nghiên cứu trong những năm gần đây. Với rất nhiều loại vật liệu có tính năng quang xúc tác như ZnO, Ta_2O_5, ZrO_2, TiO_2...

Vật liệu titan dioxit TiO_2 được biết tới là chất xúc tác quang và rất phát triển trong nhiều ứng dụng phản ứng quang. Trong số các chất bán dẫn khác nhau được sử dụng thì TiO_2 được nghiên cứu nhiều nhất là do hoạt tính phản ứng quang cao của nó, bền vững hóa học, không độc hại, giá thành thấp. Hiệu suất xúc tác quang của titan dioxit phụ thuộc mạnh vào các thông số như: thành phần pha tinh thể, diện tích riêng bề mặt, kích cỡ hạt và điều kiện xử lý nhiệt. Theo các nghiên cứu [1-7], cấu trúc tinh thể TiO_2 là một trong những tính chất cơ bản nhất để dự đoán hoạt tính xúc tác quang của nó. Trong đó, pha tinh thể anatase có hoạt tính xúc tác quang cao hơn so với pha tinh thể rutile. Điều này có thể là do kết quả từ mối quan hệ hấp phụ chất hữu cơ của dạng anatase là cao hơn và tốc độ tái kết hợp cặp điện tử, lỗ trống quang sinh của nó là thấp hơn.

Với mục đích làm biến tính vật liệu xúc tác quang TiO_2 để đạt được hiệu quả xúc tác quang cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy, để tận dụng được nguồn năng lượng có sẵn của mặt trời, các phương pháp biến tính bề mặt hoặc biến tính cấu trúc TiO_2 đã được áp dụng. Hướng nghiên cứu này đã được nhiều nhóm trên thế giới đang tập trung nghiên cứu để chế tạo ra những hệ vật liệu xúc tác quang hóa có hoạt tính cao