ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ HÀ

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TiO_2 CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG XỬ LÝ XANH METHYLENE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Thái Nguyên - 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ HÀ

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TiO_2 CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG XỬ LÝ XANH METHYLENE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8.440110

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: TS. ĐẶNG VĂN THÀNH

Thái Nguyên - 2018

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin chân thành cảm ơn TS. Đặng Văn Thành đã tận tình hướng dẫn em thực hiện luận văn này. Em cũng gửi lời cảm ơn sâu sắc tới các thầy, cô giáo Khoa Vật lí và Công nghệ, Phòng Đào tạo, Ban Giám hiệu Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ em trong suốt khóa học vừa qua.

Tôi xin chân thành cảm ơn thạc sỹ Nguyễn Thị Khánh Vân đã nhiệt tình giúp đỡ trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm để hoàn thành luận văn. Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban giám hiệu Trường Đại học Y- Dược, Đại học Thái Nguyên đã cho phép em sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị của phòng thí nghiệm Vật Lý - Lý sinh y học và Dược trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế nên kết quả nghiên cứu có thể còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn, để luận văn được hoàn thiện hơn.

Em xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 9 năm 2018

Tác giả

Nguyễn Thị Hà

LỜI CAM ĐOAN

Tôi tên là: Nguyễn Thị Hà

Sinh ngày 20 tháng 01 năm 1980

Quê quán: Bắc Ninh

Hiện công tác tại: Trường THPT Chuyên Trần Phú – Hải Phòng

Là học viên cao học khóa 2016 của Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

Tôi cam đoan: Đề tài *"**Nghiên cứu hiệu ứng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 chế tạo bằng phương pháp điện hóa ứng dụng xử lý xanh methylene trong môi trường nước**"* là công trình nghiên cứu của tôi. Các số liệu trong luận văn được sử dụng trung thực, nguồn trích dẫn có chú thích rõ ràng, minh bạch, có tính kế thừa, phát triển từ các tài liệu, tạp chí, các công trình nghiên cứu đã được công bố, các website. Tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về lời cam đoan.

Thái Nguyên, tháng 9 năm 2018

Tác giả

Nguyễn Thị Hà

MỤC LỤC

Trang

Trang bìa phụ

Lời cảm ơn i

Lời cam đoan ii

Mục lục iii

Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt vi

Danh mục các bảng vii

Danh mục các hình viii

MỞ ĐẦU 1

Chương 1:TỔNG QUAN VỀ THUỐC NHUỘM VÀ VẬT LIỆU NANO TiO_2 3

1.1. Sơ lược về thuốc nhuộm 3

1.2. Phân loại thuốc nhuộm 3

1.2.1. Thuốc nhuộm xanh methylene 4

1.2.2. Ứng dụng của xanh methylene 4

1.2.2.1. Sử dụng trong công nghiệp 5

1.2.2.2. Sử dụng trong y học 5

1.2.2.3. Tác hại của xanh methylene 6

1.2.2.4. Thuốc nhuộm và thuốc nhuộm xanh methylene trong nước thải công nghiệp 7

1.3. Các phương pháp xử lý xanh methylene 8

1.3.1.Clo hóa 9

1.3.2. Phương pháp oxi hóa dùng Ozone 9

1.3.3. Phương pháp hấp phụ 10

1.3.4. Phương pháp keo tụ 10

1.3.5. Phương pháp sinh học 11

1.3.6. Phương pháp quang xúc tác 11

1.4. Vật liệu TiO_2 13
1.4. 1 Cấu trúc mạng tinh thể của TiO_2 13
1.4. 2.Các tính chất của vật liệu TiO_2 15
1.4.2.1. Tính chất vật lý của vật liệu TiO_2 15
1.4.2.2. Tính chất hóa học của vật liệu TiO_2 16
1.4.2.3. Tính chất quang của vật liệu TiO_2 17
1.4.2.4. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2 17
1.4.3. Các phương pháp chế tạo vật liệu nano TiO_2 20
1.4.3.1.Phương pháp sol-gel 20
1.4.3.2. Phương pháp thuỷ nhiệt 22
1.4.3.3. Phương pháp điện hóa 24
1.5. Tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực của đề tài 28
Chương 2:CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM 34
2.1. Quy trình chế tạo mẫu 34
2.1.1.Các dụng cụ và hóa chất sử dụng 34
2.1.1.1. Dụng cụ thí nghiệm 34
2.1.1.2. Hoá chất 34
2.1.2. Chế tạo vật liệu TiO_2 bằng phương pháp điện hóa 35
2.2. Các phương pháp khảo sát cấu trúc và tính chất vật liệu 37
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X 37
2.2.2. Phương pháp phổ tán xạ Raman 38
2.2.3. Phương pháp chụp hiển vi điện tử quét (SEM) 38
2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) 39
2.2.5. Phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis 39
2.3. Lập đường chuẩn xác định nồng độ 41
2.4. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu TiO_2 42
2.5. Quy trình xử lý xanh methylene 43
2.5.1. Cấu tạo mô hình thí nghiệm 43
2.5.2.Quy trình xử lý xanh methylen bằng vật liệu xúc tác TiO_2 44

2.5.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu quả xử lý xanh methylene 45
2.5.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH 45
2.5.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác 45
2.5.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu 45
2.5.3.4. So sánh khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 với P25 45
Chương 3:KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 46
3. 1. Ảnh hưởng của điện thế phân cực tới quá trình anot hóa Ti..... 46
3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới cấu trúc tinh thể 47
3.3. Phổ Raman của vật liệu TiO_2 49
3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hình thái học bề mặt của TiO_2 51
3. 5. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu T45 53
3.5.1 Phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2 53
3.5.2. Đường chuẩn xác định nồng độ 54
3.5.3. Điểm đẳng điện của T45 54
3.5.4. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng quang xúc tác MB của vật liệu T45 56
3.5.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH 56
3.5.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác 57
3.5.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu 58
3.5.4.4. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 59
3.5.4.5. So sánh với vật liệu P25 59
KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ 61
CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ 62
TÀI LIỆU THAM KHẢO 63
PHỤ LỤC ..... .68

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

STT	Kí hiệu viết tắt	Nội dung
1	MB	Xanh methylen
2	SEM	Scanning Electron Microscopy (hiển vi điện tử quét)
3	TEM	Transmission electron microscopy (hiển vi điện tử truyền qua)
4	XRD	X-ray Diffraction (nhiễu xạ tia X)
5	UVA	Ultraviolet A
6	T0	Mẫu TiO_2 không ủ
7	T45	Mẫu TiO_2 ủ 450^0C
8	T70	Mẫu TiO_2 ủ 700^0C
9	P25	Vật liệu TiO_2 thương mại

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Độc tính của xanh methylene [24]..... 7
Bảng 1.2: Các đặc tính cấu trúc và một số thông số vật lý của TiO_2 [14, 25] 15
Bảng 1.3: Một số tính chất vật lý của TiO_2 dạng anatase và rutile [14, 25]..... 16
Bảng 1.4: Tổng hợp một số nghiên cứu tiêu biểu trong nước liên quan đến hướng sử dụng liệu quang xúc tác TiO_2.....32
Bảng 3.1: Kết quả đo độ hấp thụ quang của MB với các nồng độ khác nhau..... 54
Bảng 3.2: Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu T45 54

DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH

Hình 1.1: Công thức cấu tạo của MB 4
Hình 1.2: Bệnh thủy đậu ở trẻ nhỏ 6
Hình 1.3: Cơ chế quang xúc tác của chất bán dẫn 12
Hình 1.4: Cấu trúc tinh thể của TiO2 anatase (a), rutile (b)và brookite (c) 13
Hình 1.5: Cấu trúc khối bát diện của TiO_2 14
Hình 1.6: Cơ chế quang xúc tác của chất bán dẫn TiO_2 18
Hình 1.7: Giản đồ năng lượng của pha anatase và pha rutile 19
Hình 1.8: Biểu diễn ảnh TEM của TiO_2 chế tạo bằng phương pháp sol-gel với các nồng độ amoniac khác nhau (a) 0, (b) 0,50, (c) 1,0, và (d) 2,0 M 22
Hình 1.9: Hệ thủy nhiệt chế tạo mẫu 23
Hình 1.10: Ảnh HRTEM của các hạt nano TiO_2 chế tạo bằng phương thủy nhiệt với tiền chất $TiOSO_4$, NH_4OH (a) Hình ảnh mẫu (b), (c) và (d) là các phần mở rộng của ảnh (a) 24
Hình 1.11: Sơ đồ quá trình chế tạo các hạt nano TiO_2 từ một thanh Ti bằng phương pháp điện hóa 25
Hình 1.12: Ảnh FESEM (a) và TEM (b)của hạt nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch KCl 1M 27
Hình 1.13: (A) Sơ đồ minh họa quá trình điện hóa sử dụng hệ Autolab để tổng hợp hạt nano TiO_2 và (B) ảnh mẫu thu được 27
Hình 1.14: Sự phân hủy của MB bằng quang xúc tác với thời gian hấp thụ trong bóng tối 90 phút và với hai dải $\lambda = 290$ nm và ở $\lambda = 340$ nm 29
Hình 1.15: Sự loại bỏ khí NO cuả sơn chứa TiO_2 29
Hình 1.16: Hiệu suất loại bỏ NOx (NO + NO_2) bằng quá trình quang xúc tác xử dụng vật liệu TiO_2 và TiO_2 pha tạp Mo 30
Hình 2.1: Quá trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp điện hóa 35
Hình 2.2: Các giai đoạn chế tạo vật liệu TiO_2 bằng phương pháp điện hóa..... 36
Hình 2.3: Phản xạ của tia X trên họ mặt mạng tinh thể 37
Hình 2.4: Cân điện tử cân điện tử 4 số Mettler Toledo (a) và máy đo phổ hấp phụ phân tử UV-vis (b) 41