

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
3/43/43/43/43/43/43/43/43/43/43/43/43/43/4

NGUYỄN THỊ THANH MAI

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 , CoO , La_2O_3

Chuyên ngành: Hoá vô cơ
Mã số: 60.44.0113

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HOÁ HỌC

Thái Nguyên, năm 2014

LỜI CAM ĐOAN

Luận văn này được hoàn thành tại phòng thí nghiệm bộ môn Hóa học vô cơ - Khoa Hóa – Trường ĐHSP – ĐH Thái Nguyên.

Tôi xin cam đoan các số liệu trong luận văn là trung thực, chưa từng công bố trong bất cứ công trình và tài liệu nào.

Thái Nguyên, ngày 16.tháng 04 năm 2014

Giáo viên hướng dẫn

Trưởng khoa Hóa học

Học viên cao học

TS. Bùi Đức Nguyên

PGS TS. Nguyễn Thị Hiền Lan

Nguyễn Thị Thanh Mai

LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được hoàn thành tại phòng thí nghiệm bộ môn hóa học vô cơ – Khoa Hóa học - Trường Đại học sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn TS. Bùi Đức Nguyên đã trực tiếp hướng dẫn, tận tình giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô khoa Hóa – Trường ĐHSP -Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện, giúp đỡ và cho em những ý kiến đóng góp quý báu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn trường phổ thông Vùng Cao Việt Bắc, bạn bè đồng nghiệp và người thân trong gia đình đã tạo điều kiện thuận lợi giúp đỡ tôi trong thời gian học tập và nghiên cứu.

Tôi xin cảm ơn các anh chị, các bạn học viên, gia đình, người thân đã động viên giúp đỡ về cả vật chất và tinh thần giúp tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Thái Nguyên, ngày 16 tháng 04 năm 2014

Nguyễn Thị Thanh Mai

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	2
1.1. VẬT LIỆU NANO TiO ₂	2
1.1.1. Giới thiệu về vật liệu titan đioxit.....	2
1.1.2. Cấu trúc của vật liệu nano TiO ₂	2
1.1.3. Tính chất điện tử.....	4
1.1.4. Tính chất quang xúc tác của vật liệu nano TiO ₂	5
1.2. VẬT LIỆU NANO TiO ₂ BIẾN TÍNH	9
1.2.1. Pha tạp TiO ₂ với nguyên tố kim loại hoặc phi kim	9
1.2.2. Kết hợp TiO ₂ với một chất bán dẫn khác.....	10
1.3. ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU NANO TiO ₂	11
1.3.1. Xúc tác quang xử lý môi trường.....	11
1.3.2. Chế tạo các loại sơn quang xúc tác.....	11
1.3.3. Xử lý ion kim loại độc hại ô nhiễm nguồn nước.....	12
1.3.4. Điều chế hydro từ phân hủy nước	12
1.4. GIỚI THIỆU VỀ CÁC CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC	14
1.5. MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HIỆU SUẤT QUANG XÚC TÁC	16
1.5.1. Ảnh hưởng pH	16
1.5.2. Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác sử dụng trong phản ứng	17
1.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của chất hữu cơ	17
1.5.4. Ảnh hưởng của các ion lạ có trong dung dịch.....	18
1.5.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ	18
1.6. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH MẪU TRONG KHÓA LUẬN	18
1.6.1. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis	18
1.6.2. Nhiễu xạ tia X (XRD)	19
1.6.3. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	21
1.6.4. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS)	23
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	24

2.1. MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	24
2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu	24
2.1.2. Nội dung nghiên cứu	24
2.2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ.....	24
2.2.1. Hóa chất.....	24
2.2.2. Dụng cụ và thiết bị.....	24
2.3. CHẾ TẠO VẬT LIỆU	25
2.3.1. Tổng hợp vật liệu nano TiO ₂ biến tính CoO	25
2.3.2. Tổng hợp vật liệu nano TiO ₂ biến tính La ₂ O ₃	26
2.3.3. Tổng hợp vật liệu nano TiO ₂ biến tính Ag ₂ O.....	27
2.4. CÁC KỸ THUẬT ĐO KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU	28
2.4.1. Nhiễu xạ tia X.....	28
2.4.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	28
2.4.3. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS)	28
2.4.4. Phổ tán xạ tia X (EDX)	28
2.5. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY HỢP CHẤT RHODAMINE B CỦA CÁC VẬT LIỆU.....	28
2.5.1. Thí nghiệm khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu	28
2.5.2. Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng (%) Ag ₂ O, CoO, La ₂ O ₃ trong các vật liệu đến hoạt tính quang xúc tác của TiO ₂	29
2.5.3. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu.....	29
2.5.4. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu theo thời gian.....	30
2.5.5. Hiệu suất quang xúc tác	30
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	31
3.1. THÀNH PHẦN, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU.....	31
3.1.1. Kết quả nhiễu xạ tia X(XRD).....	31
3.1.2. Kết quả chụp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	32
3.1.3. Kết quả chụp TEM.....	34
3.1.4. Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS)	36

3.2. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC VẬT LIỆU	39
3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu	39
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của phần trăm Ag_2O , CoO , La_2O_3 biến tính đến hoạt tính quang xúc tác của TiO_2	41
3.2.3. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB theo thời gian của vật liệu 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	49
3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu.....	50
3.2.5. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB theo thời gian của vật liệu 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, 0,5% CoO/TiO_2 , 0,5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ tại giá trị pH tối ưu.	56
KẾT LUẬN.....	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	60
PHỤ LỤC.....	1
Phụ lục 1: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO_2	1
Phụ lục 2: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.....	1
Phụ lục 3: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	2
Phụ lục 4: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CoO/TiO_2	2

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

STT	Từ viết tắt	Từ gốc	Tiếng Việt
1	VB	Vanlence Band	Vùng hóa trị
2	CB	Conduction Band	Vùng dẫn
3	TEM	Transsmision Electronic Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
4	RhB	Rhodamine B	Thuốc nhuộm
5	XRD	X-ray diffraction	Phổ nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Một số tính chất vật lý của tinh thể rutile và anatase	3
Bảng 1.2. Các các hợp chất hữu cơ thường được sử dụng nghiên cứu trong phản ứng quang xúc tác của TiO_2	14
Bảng 1.3. Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ độc hại [18].....	17
Bảng 2.1. Thể tích dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của CoO (x) trong vật liệu x%CoO/ TiO_2	25
Bảng 2.2. Thể tích dung dịch $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của La_2O_3 (x) trong vật liệu x% La_2O_3 / TiO_2	26
Bảng 2.3. 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% Ag_2O / TiO_2	27

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Các dạng thù hình khác nhau của TiO_2 rutile, (B) anatase, (C) brookite.	3
Hình 1.2. Khối bát diện của TiO_2	3
Hình 1.3. Giảm đồ MO của anatase: (a)-Các mức AO của Ti và O; (b)-Các mức tách trong trường tinh thể; (c)- Trạng thái tương tác cuối cùng trong anatase.	4
Hình 1.4. Các quá trình diễn ra trong hạt bán dẫn khi bị chiếu xạ với bước sóng thích hợp.	6
Hình 1.5. Giảm đồ thế oxi hóa khử của các cặp chất trên bề mặt TiO_2	7
Hình 1.6. Giảm đồ năng lượng của pha anatase và pha rutile.	8
Hình 1.7. Sự hình thành gốc HO^\bullet và O_2^-	8
Hình 1.8. Cơ chế quang xúc tác TiO_2 tách nước cho sản xuất hydro	13
Hình 1.9. Công thức cấu tạo của Rhodamine B.	15
Hình 1.10. Cường độ tia sáng trong phương pháp UV-Vis	19
Hình 1.11. Mô tả hiện tượng nhiễu xạ tia X trên các mặt phẳng tinh thể chất rắn.	20
Hình 1.12. Sơ đồ mô tả hoạt động nhiễu xạ kế bột.	21
Hình 1.13. Kính hiển vi điện tử truyền qua	22
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính CoO.	25
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính La_2O_3	26
Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính Ag_2O	27
Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu.	31
Hình 3.2. Phổ EDX của mẫu TiO_2 -TM.	32
Hình 3.3. Phổ EDX của mẫu 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	33
Hình 3.4. Phổ EDX của mẫu 0,5% CoO/TiO_2	33
Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu 0,5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	34
Hình 3.6. Ảnh TEM của vật liệu (a) TiO_2 -TM; (b) 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$; (b) 0,5% CoO/TiO_2 ; (b) 0,5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	35
Hình 3.7. Phổ DRS của TiO_2 và x% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	36
Hình 3.8. Phổ DRS của TiO_2 và x% CoO/TiO_2	37
Hình 3.9. Phổ DRS của TiO_2 và x% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	38

Hình 3.10. Phổ hấp phụ phân tử RhB của vật liệu 1%Ag ₂ O/TiO ₂ sau những khoảng thời gian khác nhau.....	39
Hình.3.11. Phổ hấp phụ phân tử RhB của vật liệu 0,5%CoO/TiO ₂ sau những khoảng thời gian khác nhau.....	40
Hình 3.12. Phổ hấp phụ phân tử Rh B của vật liệu 0,5%La ₂ O ₃ /TiO ₂ sau những khoảng thời gian khác nhau.....	40
Hình 3.13. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử dung dịch Rh B sau xử lý bằng các mẫu x%Ag ₂ O/TiO ₂ (điều kiện thí nghiệm 20 mg chất xúc tác, 20 mL dung dịch RhB, chiếu sáng bằng đèn UV-11W, thời gian chiếu sáng 30 phút, pH=7).....	41
Hình 3.14. Hiệu suất quang xúc tác (H%) phân hủy Rhodamine B của các vật liệu x%Ag ₂ O/TiO ₂	42
Hình 3.15. Sơ đồ mô tả cơ chế quang xúc tác của hệ Ag ₂ O/TiO ₂	43
Hình 3.16. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử dung dịch Rh B sau xử lý bằng các mẫu x%CoO/TiO ₂ (điều kiện thí nghiệm: 20 mg chất xúc tác, 20 mL dung dịch RhB, thời gian chiếu sáng 30 phút bằng đèn UV-11W, pH=7).....	44
Hình 3.17. Hiệu suất quang xúc tác (H %) phân hủy Rhodamine B (pH= 7) của vật liệu x%CoO/TiO ₂ (x =0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 và 1,5).....	44
Hình 3.18. Sơ đồ mô tả cơ chế quang xúc tác của hệ CoO/TiO ₂	45
Hình 3.19. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử dung dịch RhB sau xử lý bằng các mẫu x%La ₂ O ₃ /TiO ₂ (điều kiện thí nghiệm: 20 mg chất xúc tác, 20 mL dung dịch RhB, thời gian chiếu sáng 30 phút, pH=7)	46
Hình 3.20. Hiệu suất quang xúc tác (H %) phân hủy Rhodamine B của các vật liệu x%La ₂ O ₃ /TiO ₂ (x =0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 và 1,5)(pH= 7).....	47
Hình 3.21. Sơ đồ mô tả cơ chế quang xúc tác của hệ La ₂ O ₃ /TiO ₂	47
Hình 3.22. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB (pH=7) của các vật liệu	49
A) TiO ₂ -TM; B) 1%Ag ₂ O/TiO ₂ ; C) 0,5%CoO/TiO ₂ ; D) 0,5%La ₂ O ₃ /TiO ₂	49
Hình.3.23. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB (pH=7) của mẫu 1%Ag ₂ O/TiO ₂ (điều kiện thí nghiệm: 100 mg chất xúc tác, 100 mL dung dịch Rh B).....	49
Hình 3.24. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy Rh B (pH = 7) theo thời gian của vật liệu 1%Ag ₂ O/TiO ₂	50