

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

---

ĐÀM THU HIẾU

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CÁC OXIT HỖN HỢP  
KÍCH THƯỚC NANOMET  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ,  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$   
VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC  
CỦA CHÚNG**

Chuyên ngành : Hoá vô cơ

Mã số : 60.44.0113

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS LÊ HỮU THIỀNG**

Thái Nguyên, năm 2015

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: đề tài này là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ các công trình nào khác. Nếu sai sự thật tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm.

*Thái nguyên, tháng 6 năm 2015*

Tác giả luận văn

**Đàm Thu Hiếu**

## LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa Học của Trường Đại Học Sư Phạm – Đại Học Thái Nguyên. Để hoàn thành được luận văn này tôi đã nhận được rất nhiều sự động viên, giúp đỡ của nhiều cá nhân và tập thể.

Trước hết em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Lê Hữu Thiềng đã hết lòng giúp đỡ và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho em hoàn thành luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo trong ban Giám hiệu, phòng đào tạo, khoa Hóa học - trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện đề tài.

Xin chân thành cảm ơn cán bộ các phòng máy XRD, SEM, BET, Viện Khoa học Vật liệu, phòng máy IR, Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; phòng máy TEM - Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung Ương; các bạn bè đồng nghiệp đã động viên, giúp đỡ nhiệt tình, tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình, nghiên cứu và thực hiện đề tài.

Xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn đến gia đình, những người đã không ngừng động viên, hỗ trợ và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt thời gian học tập và thực hiện luận văn.

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 cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn để bản luận văn được hoàn thiện hơn.

Xin trân trọng cảm ơn!

*Thái Nguyên, tháng 6 năm 2015*

Tác giả

**Đàm Thu Hiếu**

# MỤC LỤC

	Trang
Lời cam đoan.....	i
Lời cảm ơn.....	ii
Mục lục .....	iii
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt.....	iv
Danh mục bảng .....	v
Danh mục hình .....	vi
MỞ ĐẦU .....	1
Chương 1: TỔNG QUAN .....	2
1.1. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano.....	2
1.1.1. Phương pháp gốm truyền thống .....	2
1.1.2. Phương pháp đồng tạo phức .....	2
1.1.3. Phương pháp đồng kết tủa .....	3
1.1.4. Phương pháp sol – gel .....	3
1.1.5. Phương pháp thủy nhiệt.....	4
1.1.6. Phương pháp tổng hợp đốt cháy .....	4
1.2. Các phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu .....	5
1.2.1. Phương pháp phân tích nhiệt .....	5
1.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia Ronghen (X – ray Diffraction - XRD) .....	6
1.2.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM – Transmission Electron Microscopy) .....	8
1.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM – Scanning Electron Microscopy) .....	9
1.2.5. Phương pháp đo diện tích bề mặt (BET – Brunauer Emmett Teller) .	10
1.2.6. Phương pháp phở hấp thụ hồng ngoại.....	11
1.3. Phương pháp trắc quang .....	12
1.4. Tình hình nghiên cứu oxit hỗn hợp trong hệ đất hiếm – Zirconium .....	13

1.4.1. $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ .....	13
1.4.2. $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .....	14
1.4.3. $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .....	18
Chương 2: THỰC NGHIỆM.....	22
2.1. Hóa chất và thiết bị.....	22
2.1.1. Hóa chất.....	22
2.1.2. Thiết bị.....	22
2.2. Tổng hợp các oxít .....	23
2.2.1. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành pha tinh thể và kích thước hạt của $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ .....	24
2.2.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành pha tinh thể và kích thước hạt của $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ .....	25
2.2.3. Hình thái học, diện tích bề mặt riêng của mẫu tối ưu .....	26
2.2.4. Sử dụng $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ làm xúc tác trong phản ứng quang hóa khử màu metylen xanh.....	26
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	28
3.1. Tổng hợp oxít $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ .....	28
3.1.1. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành pha tinh thể và kích thước hạt $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ .....	28
3.1.2. Hình thái học, diện tích bề mặt riêng của mẫu tối ưu của $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ .....	34
3.2. Tổng hợp oxít $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ .....	37
3.2.1 Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành pha tinh thể và kích thước hạt $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ .....	37
3.2.2. Hình thái học, diện tích bề mặt riêng của mẫu tối ưu của $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ .....	43
3.3. Kết quả sử dụng $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ nano làm xúc tác trong phản ứng quang hóa khử màu metylen xanh.....	46

3.3.1. Dụng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	46
3.3.2. Đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu tổng hợp được .....	47
KẾT LUẬN .....	50
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	51
PHỤ LỤC .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
BET	Brunauer- Emmett-Teller (Đo diện tích bề mặt riêng)
DMC	dimethyl carbonate
DSC	Differential scanning calorimetry (phân tích nhiệt vi sai)
DTA	Differential Thermal Analysis (phân tích nhiệt vi sai)
IR	Infrared spectroscopy (Phổ hồng ngoại)
PVA	Poli vinyl ancol
SEM	Scanning Electron Microscopy (Kính hiển vi điện tử quét)
SHS	Self Propagating High Temperature Synthesis Process
TGA	Thermo Gravimetric Analysis-TGA (Phân tích nhiệt trọng lượng)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Kính hiển vi điện tử truyền qua)
XRD	X-Ray Diffraction (Nhiều xạ Ronghen)

## DANH MỤC BẢNG

	Trang
Bảng 1.1 : Bảng thông số kết cấu của các chất xúc tác .....	19
Bảng 1.2: Bảng giá trị kích thước hạt theo nhiệt độ nung.....	20
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt .....	30
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt.....	33
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ /glyxin đến sự tạo thành pha tinh thể .....	34
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt .....	39
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt.....	41
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ /glyxin đến sự tạo thành pha tinh thể.....	43
Bảng 3.7. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh .....	46
Bảng 3.8. Hiệu suất phân hủy metylen xanh theo thời gian chiếu xạ của $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (sử dụng ánh sáng đèn UV).....	47
Bảng 3.9. Hiệu suất phân hủy metylen xanh theo thời gian chiếu xạ của $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (sử dụng ánh sáng đèn UV) .....	48
Bảng 3.10. Hiệu suất phân hủy metylen xanh theo thời gian của $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (Sử dụng ánh sáng tự nhiên).....	48
Bảng 3.11 Hiệu suất phân hủy metylen xanh theo thời gian của $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (Sử dụng ánh sáng tự nhiên) .....	49



## DANH MỤC HÌNH

	Trang
Hình 2.1. Sơ đồ điều chế vật liệu.....	24
Hình 3.1. Giảm đồ phân tích nhiệt của gel $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ / glyxin.....	29
Hình 3.2. Giảm đồ XRD của các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau .....	30
Hình 3.3. Phổ IR của gel nung ở các nhiệt độ khác nhau .....	31
Hình 3.4. Giảm đồ XRD của các mẫu $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ được tạo gel ở pH khác nhau .....	32
Hình 3.5. Giảm đồ XRD của các mẫu ở tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ /glyxin khác nhau.....	33
Hình 3.6. Ảnh TEM của oxit $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ .....	35
Hình 3.7. Ảnh SEM của oxit $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ .....	36
Hình 3.8. Ảnh oxit $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ tối ưu sau khi nung.....	36
Hình 3.9. Giảm đồ phân tích nhiệt của gel $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ /glyxin.....	37
Hình 3.10. Giảm đồ XRD của các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau .....	38
Hình 3.11. Phổ IR của các mẫu gel nung ở nhiệt độ khác nhau.....	40
Hình 3.12. Giảm đồ XRD của các mẫu được tạo gel ở pH khác nhau .....	41
Hình 3.13. Giảm đồ XRD của các mẫu ở tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ /glyxin khác nhau .....	42
Hình 3.14. Ảnh TEM của oxit $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ .....	44
Hình 3.15. Ảnh SEM của oxit $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . .....	45
Hình 3.16. Ảnh của oxit $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ tối ưu sau khi nung. ....	45
Hình 3.17. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh .....	46
Hình 3.18. Hiệu suất phân hủy metylen xanh theo thời gian chiếu xạ .....	48
Hình 3.19. Hiệu suất phân hủy metylen xanh theo thời gian.....	49

## MỞ ĐẦU

Vật liệu nano đóng vai trò quan trọng trong hầu hết các lĩnh vực như: Vật lý, hóa học, đặc biệt trong sinh học vì kích thước nano so sánh được với kích thước của tế bào (10-100nm), virus (20-450nm), protein (5-50nm), gen (2nm rộng và 10-100nm chiều dài). Với kích thước nhỏ bé, cộng với việc “ngụy trang” giống như các thực thể sinh học khác và có thể thâm nhập vào các tế bào hoặc virus (phân tách tế bào,...), y dược, công nghệ cao cục bộ, tăng độ sắc nét hình ảnh trong cộng hưởng từ hạt nhân và nhiều ứng dụng khác. Sở dĩ như vậy là bởi vật liệu nano có những tính chất kỳ lạ khác hẳn so với các tính chất của vật liệu khối đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu trước đó. Tính chất thú vị của vật liệu nano bắt nguồn từ kích thước rất nhỏ bé có thể so sánh với các kích thước tới hạn của nhiều tính chất hóa lý của vật liệu nghĩa là kích thước của vật liệu nano đủ nhỏ để so sánh với các kích thước tới hạn của một số tính chất. Vật liệu nano nằm giữa tính chất lượng tử của nguyên tử và tính chất khối của vật liệu. Nguyên nhân khác biệt về tính chất của vật liệu nano so với vật liệu khối là do hai hiện tượng: Hiệu ứng bề mặt và kích thước tới hạn.

Hiện nay trên thế giới có nhiều tác giả đang quan tâm tới việc chế tạo các vật liệu nano xúc tác vì loại vật liệu này có thể làm cho phản ứng đạt được tốc độ lớn nhất và hiệu quả sản phẩm cao nhất. Hệ đất hiếm – kim loại chuyển tiếp Mn, Co, Fe, Cr, Zr...có nhiều triển vọng ứng dụng trong thực tế: các nhà khoa học đã tìm cách đưa công nghệ nano vào việc giải quyết các vấn đề mang tính toàn cầu như thực trạng ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng, xúc tác hóa học...

Sự thay thế từng phần kim loại đất hiếm và kim loại chuyển tiếp trong oxit phức hợp có thể thay đổi tính chất, sự thay đổi nhỏ trong cấu trúc sẽ làm thay đổi rõ rệt tính chất của vật liệu: tính chất quang, tính chất từ, hoạt tính xúc tác.

Từ nhận định trên, chúng tôi thực hiện đề tài **“Nghiên cứu tổng hợp các oxit hỗn hợp kích thước nanomet  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ,  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của chúng”**