

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ VÂN ANH

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO ZnO  
CÓ PHA TẠP Mn, Ce BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY  
VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CỦA CHÚNG

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Thái Nguyên, năm 2014

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

**NGUYỄN THỊ VÂN ANH**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO ZnO  
CÓ PHA TẠP Mn, Ce BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY  
VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CỦA CHÚNG**

**Chuyên ngành: HÓA VÔ CƠ**

**Mã số: 60 44 01 13**

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

**Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Thị Tố Loan**

**Thái Nguyên, năm 2014**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Thị Tố Loan các số liệu, kết quả nêu trong luận văn này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả

*Nguyễn Thị Vân Anh*

Luận văn đã được chỉnh sửa theo những ý kiến đóng góp của các thầy, cô giáo trong hội đồng khoa học.

Xác nhận của khoa chuyên môn

Xác nhận của giáo viên hướng dẫn

*TS. Nguyễn Thị Tố Loan*

## LỜI CẢM ƠN

Luận văn đã được hoàn thành tại khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Trước tiên em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Nguyễn Thị Tố Loan người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo trong ban Giám hiệu, khoa Sau đại học, 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 các bạn bè đồng nghiệp đã động viên, giúp đỡ, tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực nghiệm và hoàn thành luận văn.

Thái Nguyên, tháng 05 năm 2014

**Tác giả**

*Nguyễn Thị Vân Anh*

# MỤC LỤC

Trang

Trang phụ bìa	
Lời cảm ơn	
Lời cam đoan	
Mục lục.....	i
Danh mục các ký hiệu, chữ viết tắt.....	ii
Danh mục các bảng.....	iii
Danh mục các hình.....	iv
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>Chương 1. TỔNG QUAN .....</b>	<b>2</b>
1.1. Một số phương pháp điều chế oxit kim loại kích thước nanomet.....	2
1.1.1. Phương pháp đồng kết tủa .....	2
1.1.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	2
1.1.3. Phương pháp sol-gel .....	2
1.1.4. Phương pháp tổng hợp đốt cháy .....	3
1.2. Giới thiệu về oxit kẽm, poli (vinyl ancol) và phenol đỏ .....	5
1.2.1. Oxit kẽm (ZnO) .....	5
1.2.2. Giới thiệu về poli (vinyl ancol) .....	9
1.2.3. Giới thiệu về phenol đỏ .....	10
1.3. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu .....	12
1.3.1. Phương pháp phân tích nhiệt .....	12
1.3.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen.....	12
1.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM).....	14
1.3.4. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng.....	16
1.3.5. Phương pháp trắc quang .....	16
1.3.6. Phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	19
1.3.7. Phương pháp đo phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS).....	20
1.3.8. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu.....	20
<b>Chương 2. THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>22</b>
2.1. Dụng cụ, hóa chất .....	22
2.1.1. Hóa chất .....	22
2.1.2. Dụng cụ, máy móc.....	22
2.2. Xây dựng đường chuẩn xác định phenol đỏ.....	22

2.3. Tổng hợp oxit nano ZnO pha tạp Ce, Mn bằng phương pháp đốt cháy gel...	23
2.4. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo pha và kích thước hạt của oxit ZnO có pha tạp Ce .....	25
2.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung .....	25
2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian nung .....	27
2.4.3. Ảnh hưởng của pH tạo gel.....	28
2.4.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol KL/PVA.....	28
2.4.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel.....	30
2.4.6. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Ce pha tạp .....	31
2.5. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo pha và kích thước hạt của oxit ZnO có pha tạp Mn .....	32
2.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung .....	32
2.5.2. Ảnh hưởng của thời gian nung .....	34
2.5.3. Ảnh hưởng của pH tạo gel.....	35
2.5.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol KL/PVA.....	35
2.5.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel.....	37
2.5.6. Ảnh hưởng tỉ lệ mol Mn pha tạp .....	37
2.6. Xác định một số đặc trưng của các mẫu ZnO pha tạp 1% Ce và 1% Mn ở điều kiện tối ưu .....	39
2.6.1. Xác định thành phần pha và thành phần phần trăm các nguyên tố trong mẫu ở điều kiện tối ưu.....	39
2.6.2. Xác định hình thái học và diện tích bề mặt riêng của mẫu .....	41
2.6.3. Kết quả đo phổ phản xạ khuếch tán (UV- Vis) .....	44
2.7. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu đối với phản ứng phân hủy phenol đỏ.....	45
2.7.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng .....	45
2.7.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu .....	47
2.7.3. Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ.....	48
2.7.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	50
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>53</b>
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN .....</b>	<b>54</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>55</b>
<b>PHỤ LỤC</b>	

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

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
CTAB	Cetyl trimetyl amoni bromua
SDS	Natri dodecyl sunfat
PEG	Poli etylen glicol
EDA	Etylen diamin
EDX	Energy dispersive X- ray (phổ tán sắc năng lượng tia X)
CS	Combustion Synthesis
SHS	Self Propagating High Temperature Synthesis Process
SSC	Solid State Combustion
SC	Solution Combustion
PGC	Polimer Gel Combustion
GPC	Gas Phase Combustion
PVA	Poli vinyl ancol
PAA	Poli acrylic axit
TFTs	Thin film transitors
DTA	Differential Thermal Analysis (phân tích nhiệt vi sai)
TGA	Thermo Gravimetric Analysis-TGA (Phân tích nhiệt trọng lượng)
XRD	X-Ray Diffraction (Nhiễu xạ Ronghen)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Hiển vi điện tử quét)
KL	Kim loại
TEM	Transnission Electron Microscopy (Hiển vi điện tử truyền qua)
BET	Brunauer- Emmett-Teller



## DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 2.1: Số liệu dựng đường chuẩn xác định phenol đỏ .....	22
Bảng 2.2: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Ce ở các nhiệt độ nung khác nhau .....	26
Bảng 2.3: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Ce nung ở 500 <sup>0</sup> C trong thời gian .....	27
Bảng 2.4: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Ce ở các pH tạo gel khác nhau .....	28
Bảng 2.5: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Ce ở các tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau....	29
Bảng 2.6: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Ce ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau ..	30
Bảng 2.7: Kích thước hạt tinh thể ZnO- Ce với tỉ lệ mol pha tạp Ce khác nhau ...	31
Bảng 2.8: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Mn ở các nhiệt độ nung khác nhau ....	33
Bảng 2.9: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Mn nung ở 500 <sup>0</sup> C trong thời gian khác nhau .....	34
Bảng 2.10: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Mn ở các pH tạo gel khác nhau .....	35
Bảng 2.11: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Mn ở các tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau	36
Bảng 2.12: Kích thước hạt tinh thể ZnO-Mn ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau	37
Bảng 2.13: Kích thước hạt tinh thể ZnO- Mn với tỉ lệ mol pha tạp Mn khác nhau	38
Bảng 2.14: Giá trị bước sóng hấp thụ $\lambda$ và năng lượng vùng cấm $E_g$ của oxit ZnO tinh khiết ; ZnO-1% Ce ; ZnO-1% Mn .....	44
Bảng 2.15: Hiệu suất phân hủy phenol đỏ (H) của các oxit ZnO, ZnO- 1% Ce, ZnO- 1% Mn. ....	45
Bảng 2.16. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ (H) .....	46
Bảng 2.17 : Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ (H) .....	47
Bảng 2.18: Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ (H)....	49
Bảng 2.19: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ (H) đối với vật liệu ZnO-1% Ce.....	50
Bảng 2.20: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ (H) đối với vật liệu ZnO- 1% Mn .....	50

## DANH MỤC CÁC HÌNH

	Trang
Hình 1.1 Cấu trúc wurtzite của ZnO .....	5
Hình 1.2 Cấu trúc Rocksalt và Blende của ZnO .....	6
Hình 1.3: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của dây nano ZnO (a); ZnO dạng lò xo (b); ZnO dạng lá kim (c) .....	6
Hình 1.4: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của oxit nano ZnO tinh khiết (a) ZnO pha tạp Ce (b) .....	7
Hình 1.5: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của ZnO (a); ZnO pha tạp 1% Ce (b); ZnO pha tạp 2% Ce (c); ZnO pha tạp 3% Ce (d) .....	8
Hình 1.6: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của ZnO (a), CeO <sub>2</sub> (b) ; ZnO-(40%)CeO <sub>2</sub> (c); ZnO-(10%)CeO <sub>2</sub> (d) .....	8
Hình 1.7: Công thức cấu tạo của phenol đỏ .....	10
Hình 1.8: Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch phenol đỏ trong nước.....	11
Hình 1.9: Sơ đồ nguyên lý của thiết bị hiển vi điện tử quét (SEM) .....	14
Hình 1.10: Sơ đồ nguyên lý hoạt động của máy đo phổ EDX.....	19
Hình 2.1: Đường chuẩn xác định phenol đỏ.....	23
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp oxit ZnO có pha tạp Ce, Mn bằng phương pháp đốt cháy gel.....	24
Hình 2.3. Giảm đồ phân tích nhiệt của gel PVA- Zn <sup>2+</sup> - Ce <sup>4+</sup> .....	25
Hình 2.4: Giảm đồ XRD của các mẫu ở các nhiệt độ nung khác nhau .....	26
Hình 2.5: Giảm đồ XRD của các mẫu ở các thời gian nung khác nhau .....	27
Hình 2.6: Giảm đồ XRD của các mẫu có pH tạo gel khác nhau.....	28
Hình 2.7: Giảm đồ XRD của các mẫu có tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau .....	29
Hình 2.8: Giảm đồ XRD của các mẫu có nhiệt độ tạo gel khác nhau .....	30
Hình 2.9: Giảm đồ XRD của các mẫu có tỉ lệ mol pha tạp Ce khác nhau.....	31
Hình 2.10: Giảm đồ phân tích nhiệt của gel PVA- Zn <sup>2+</sup> - Mn <sup>2+</sup> .....	32
Hình 2.11 : Giảm đồ XRD của các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau .....	33
Hình 2.12: Giảm đồ XRD của các mẫu ở các thời gian nung khác nhau .....	34