

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

BÙI THỊ TRANG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANO TiO₂
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ
KHÍ ĐỘC NO VÀ NO₂ DÙNG PHƯƠNG PHÁP
QUANG XÚC TÁC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Thái Nguyên, năm 2016

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

BÙI THỊ TRANG

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANO TiO₂
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ
KHÍ ĐỘC NO VÀ NO₂ DÙNG PHƯƠNG PHÁP
QUANG XÚC TÁC

Chuyên ngành: HOÁ VÔ CƠ

Mã số: 60440113

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: 1. TS ĐẶNG VĂN THÀNH
2. PGS.TS ĐỖ TRÀ HƯƠNG

Thái Nguyên, năm 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: “**Nghiên cứu chế tạo hạt nano TiO₂ bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng xử lý khí độc NO và NO₂ dùng phương pháp quang xúc tác**” là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Thái nguyên, tháng 4 năm 2016

Tác giả luận văn

Bùi Thị Trang

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới TS. Đặng Văn Thành, PGS. TS Đỗ Trà Hương đã tận tình hướng dẫn tôi thực hiện báo cáo này. Tôi cũng xin được gửi lời cảm ơn tới Ths. Nguyễn Văn Chiến, TS Lê Hữu Phước, TS Nguyễn Nhật Huy tại Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Giao thông Quốc gia Đà Loan đã nhiệt tình giúp tôi đo đạc để tôi có thể hoàn thành tốt các kết quả nghiên cứu.

Xin trân trọng cảm ơn các thầy cô giáo tại Khoa Hóa học, Khoa sau Đại học, Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi trong quá trình học tập, nghiên cứu, để hoàn thành luận văn khoa học. Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các cán bộ của Trường Đại học Y Dược - Đại học Thái Nguyên đã cho phép tôi sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm.

Báo cáo này được sự hỗ trợ to lớn từ nguồn kinh phí của đề tài nghiên cứu NAFOSTED mã số 103.02-2014.68 do TS. Đặng Văn Thành chủ trì. Tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ to lớn này.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn tới những người thân trong gia đình, tất cả bạn bè thân thiết đã ủng hộ, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập cũng như trong quá trình nghiên cứu hoàn thành luận văn này.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2016

Tác giả luận văn

Bùi Thị Trang

MỤC LỤC

Trang

Trang bìa phụ	
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục các bảng	iv
Danh mục các hình	v
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Vật liệu TiO ₂	4
1.1.1. Giới thiệu về TiO ₂	4
1.1.2. Tính chất quang của vật liệu TiO ₂	5
1.1.3. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO ₂	6
1.2. Các phương pháp chế tạo hạt nano TiO ₂	11
1.2.1. Nguyên tắc chung để chế tạo dạng pha lỏng của các hạt nano	11
1.2.2. Phương pháp sol-gel	12
1.2.3. Phương pháp thủy phân	14
1.2.4. Phương pháp thủy nhiệt	15
1.2.5. Phương pháp mixen (đảo)	17
1.2.6. Phương pháp điện hóa	17
1.2.7. Chế tạo hạt nano TiO ₂ bằng phương pháp điện hóa	21
1.3. Tình hình nghiên cứu TiO ₂ trong nước	23
1.4. Tình hình ô nhiễm không khí trong nhà và phương pháp xử lý	24
1.5. Ứng dụng của TiO ₂ xử lý phân hủy khí NO _x bằng phương pháp quang xúc tác	25

1.6. Một số phương pháp nghiên cứu sản phẩm.....	27
1.6.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction, XRD).....	27
1.6.2. Phổ tán xạ Raman	28
1.6.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope)	29
1.6.4. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	29
1.6.5. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng BET (Brunauer Emmett Teller)	30
Chương 2. THỰC NGHIỆM	31
2.1. Thiết bị và hóa chất	31
2.1.1. Thiết bị.....	31
2.1.2. Hoá chất.....	31
2.2. Chế tạo vật liệu nano TiO ₂ bằng phương pháp điện hóa.....	31
2.2.1. Chuẩn bị dung dịch.....	31
2.2.2. Chế tạo vật liệu	32
2.3. Xử lý khí NO _x trong nhà bằng vật liệu TiO ₂ sử dụng hiệu ứng quang xúc tác.....	33
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	37
3. 1. Ảnh hưởng của chất điện ly và điện thế phân cực tới quá trình anot hóa Ti	37
3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới cấu trúc tinh thể.....	41
3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hình thái học bề mặt của TiO ₂	44
3.4. Cơ chế tạo thành TiO ₂ bởi quá trình anot hóa điện cực dương Ti	48
3.5. Ứng dụng vật liệu TiO ₂ để xử lý khí NO _x bằng hiệu ứng quang xúc tác	49
KẾT LUẬN	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO	52

PHỤ LỤC

DANH MỤC CÁC BẢNG

Trang

Bảng 1.1: Các đặc tính cấu trúc và một số thông số vật lý của các dạng thù hình của TiO_2	5
Bảng 1.2: Thế oxi hóa của một số gốc oxi hóa thường gặp	9
Bảng 3.1: Khảo sát các chất điện ly khác nhau như KOH, NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 và tổ hợp của chúng với các nồng độ, thế phân cực khác nhau trong quá trình anot hóa	38

DANH MỤC CÁC HÌNH

Trang

Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể của TiO_2	4
Hình 1.2: Cơ chế quang xúc tác của chất bán dẫn	7
Hình 1.3: Giảm đồ năng lượng của pha anatase và pha rutile	9
Hình 1.4: Sự hình thành gốc OH^* và O_2^-	10
Hình 1.5: Cơ chế hình thành và phát triển hạt nano hoặc nano tinh thể trong dung dịch.....	12
Hình 1.6: Sơ đồ tổng hợp theo phương pháp sol - gel	13
Hình 1.7: Ảnh hưởng của nồng độ amoni lên hình dạng và kích thước của các hạt nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp sol-gel.....	14
Hình 1.8: Sơ đồ chế tạo hạt nano TiO_2 anatase bởi phản ứng của titan etoxit với TiCl_4 theo sau bởi xử lý trong ancol benzylic	15
Hình 1.9: Ảnh SEM của các hạt nano TiO_2 chế tạo bằng phương thủy nhiệt sử dụng tổ hợp tiền chất titan butoxit $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ($\text{Bu} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) với các tỷ lệ khác nhau của dung dịch HF và H_2O_2	16
Hình 1.10: Sơ đồ điện hóa chế tạo các hạt nano oxit kim loại.....	18
Hình 1.11: Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo tạo lớp màng TiO_2 và quá trình ăn mòn định hướng lớp TiO_2 để tạo lớp màng TiO_2 dạng ống	20
Hình 1.12: Sơ đồ giải thích cơ chế tạo thành màng TiO_2 dạng ống	21
Hình 1.13: Sơ đồ minh họa quá trình điện hóa để tổng hợp hạt nano TiO_2	22
Hình 1.14: Sơ đồ minh họa quá trình hấp phụ và quang oxi hóa của khí độc sử dụng hiệu ứng quang xúc tác	26
Hình 1.15: Quá trình phân hủy khí NO_x sử dụng vật liệu quang xúc tác TiO_2	27
Hình 1.16: Phản xạ của tia X trên họ mặt mạng tinh thể	28
Hình 1.17: Chuẩn bị mẫu TEM, hình nhỏ là giọt dung dịch được nhỏ bởi một micropipet, hình nhỏ màu xanh là hộp đựng mẫu sau khi khô	30

Hình 2.1: Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo TiO ₂ bằng phương pháp điện hóa	32
Hình 2.2: Mô hình thí nghiệm loại bỏ NO _x bằng quang xúc tác.....	35
Hình 3.1: Phổ Raman của vật liệu chế tạo bởi anot hóa điện cực dương Ti sử dụng chất điện ly NH ₄ NO ₃ với các nồng độ 1,6 %; 3,2 %; 6,4 %; 12,8%; 25,6 % và điện thế phân cực 26,2V, nhiệt độ chất điện ly 50 ⁰ C	39
Hình 3.2. Ảnh chụp quá trình chế tạo TiO ₂ sử dụng phương pháp anot hóa điện cực kim loại Ti tại các điện thế phân cực khác nhau	40
Hình 3.3: Giảm đồ XRD của TiO ₂	41
Hình 3.4: Phổ Raman của TiO ₂	43
Hình 3.5: Ảnh SEM của vật liệu TiO ₂ ủ tại các nhiệt độ (a): 25 ⁰ C; (b): 300 ⁰ C; (c): 450 ⁰ C, (d): 750 ⁰ C	44
Hình 3.6: Ảnh TEM phân giải thấp và phân giải cao của mẫu thu được sau khi lọc và tách khỏi màng PVDF không nung	45
Hình 3.7: Ảnh TEM phân giải thấp và phân giải cao của mẫu được ủ tại 450 ⁰ C	45
Hình 3.8: Ảnh TEM phân giải thấp và phân giải cao của mẫu được ủ tại 750 ⁰ C	46
Hình 3.9: Ảnh TEM phân giải cao của mẫu được ủ tại 750 ⁰ C	47
Hình 3.10: Ảnh dạng huyền phù TiO ₂ .nH ₂ O trong dung dịch sau phản ứng	48
Hình 3.11: Hiệu suất xử lý NO _x trong phản ứng oxi hóa NO ₂ sử dụng P25 và mẫu T-01	49