

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGÔ VĂN CƯỜNG

**CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG
CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP CARBON - NANO VÀNG**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

THÁI NGUYÊN - 2017

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGÔ VĂN CƯỜNG

**CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG
CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP CARBON - NANO VÀNG**

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số: 60.44.01.04

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: TS. Vũ Thị Hồng Hạnh

THÁI NGUYÊN - 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan tự cá nhân tôi đã trực tiếp làm hết các nội dung của đề tài dưới sự hướng dẫn của TS. Vũ Thị Hồng Hạnh - Trường Đại học sư phạm, thuộc Đại học Thái Nguyên và TS. Vũ Đức Chính - Viện khoa học vật liệu thuộc Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, các số liệu trong đề tài là trung thực, không chỉnh sửa, không sao chép kết quả của người khác, các số liệu, kết quả nghiên cứu của luận văn này chưa từng được công bố.

Tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về lời cam đoan trên.

Tác giả luận văn

Ngô Văn Cường

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập và nghiên cứu tại khoa Vật lý - Trường Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên, tôi đã nhận được sự quan tâm sâu sắc và sự giúp đỡ tận tình của các thầy cô trong bộ môn Vật lý đại cương của Trường Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên và các thầy cô tại Viện khoa học vật liệu - Viện Hàn Lâm Khoa Học Và Công Nghệ Việt Nam. Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn với những giúp đỡ đó.

Đặc biệt, tôi xin chân thành cảm ơn TS. Vũ Thị Hồng Hạnh giảng viên khoa Vật lý - Trường Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên và TS. Vũ Đức Chính cán bộ Viện khoa học vật liệu - Viện Hàn Lâm Khoa Học Và Công Nghệ Việt Nam thầy cô đã trực tiếp hướng dẫn tôi thực hiện luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy trong bộ môn Vật lý đại cương Trường Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên đã truyền dạy cho tôi những bài học quý báu, giúp tôi có sự nhìn nhận sâu sắc hơn về chuyên ngành của mình.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Văn Chúc và TS. Phan Ngọc Hồng - Phòng vật liệu carbon nano thuộc Viện Khoa Học Vật Liệu đã cung cấp ống nano carbon và graphene, giúp tôi thực hiện đề tài này.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn tất cả bạn bè và những người đã tạo điều kiện giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận văn này.

Thái Nguyên, ngày 15 tháng 04 năm 2017

Tác giả luận văn

Ngô Văn Cường

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC BẢNG	v
DANH MỤC HÌNH	vi
MỞ ĐẦU	1
1. Lý do chọn đề tài	1
2. Mục đích nghiên cứu	2
3. Nội dung nghiên cứu	2
4. Cách tiếp cận và phương pháp nghiên cứu.....	2
5. Cấu trúc luận văn.....	3
Chương 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu và sự cần thiết tiến hành nghiên cứu....	4
1.1.1. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước	4
1.1.2. Sự cần thiết tiến hành nghiên cứu	13
1.2. Vật liệu nano.....	14
1.2.1. Khái niệm vật liệu nano.....	14
1.2.2. Phân loại vật liệu nano	15
1.2.3. Cấu trúc tinh thể vàng	16
1.2.4. Các dạng thù hình của carbon	18
Kết luận chương 1.....	22
Chương 2. THỰC NGHIỆM	23
2.1. Phương pháp thực nghiệm chế tạo Titan đioxit (TiO ₂).....	23
2.1.1. Hóa chất, thiết bị.....	23
2.1.2. Quy trình chế tạo oxit TiO ₂	23
2.2. Phương pháp thực nghiệm chế tạo vật liệu tổ hợp carbon - nano vàng .	24

2.2.1. Hóa chất, thiết bị.....	24
2.2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp ống nano carbon-hạt nano vàng.....	25
2.2.3. Chế tạo vật liệu tổ hợp graphene-hạt nano vàng.....	26
2.3. Phương pháp khảo sát tính chất hóa lý của vật liệu.....	27
2.3.1. Phương pháp khảo sát cấu trúc vật liệu.....	27
2.3.2. Phương pháp khảo sát tính chất vật liệu.....	32
Kết luận chương 2.....	42
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	43
3.1. Kết quả oxi hóa các ống nano carbon.....	43
3.1.1. Ảnh SEM của các ống nano carbon.....	43
3.1.2. Phổ tán xạ Raman của các ống nano carbon.....	44
3.1.3. Phổ XPS của ống nano carbon.....	46
3.2. Kết quả về tổ hợp ống nano carbon - vàng.....	48
3.2.1. Ảnh SEM của các hạt nano vàng và tổ hợp ống nano carbon - nano vàng.....	49
3.2.2. Phổ XPS của tổ hợp CNTs - Au.....	50
3.3. Kết quả về khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp graphene-vàng.....	54
3.3.1. Ảnh SEM của các vật liệu tổ hợp graphene-vàng.....	54
3.3.2. Phổ hấp thụ của các vật liệu tổ hợp tấm graphene, graphene-vàng	55
3.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của TiO ₂ kết hợp với vật liệu tổ hợp graphene-vàng.....	56
3.4.1. Khảo sát cấu trúc tinh thể của vật liệu trong tổ hợp.....	56
3.4.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của tổ hợp graphene - vàng - TiO ₂	58
Kết luận chương 3.....	63
KẾT LUẬN.....	64
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	67

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Diễn giải
CCD	: Cảm biến điện tích kép
CNTs(Carbon nanotubes)	: Ống nano carbon
CVD (Chemical vapor deposition method)	: Phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi
MB(Methylene Blue)	: Xanh methylene
MWCNTs(Multi-Wall carbon nanotubes)	: Ống nano carbon đa vách
NIR(Near infrared)	: Hồng ngoại gần
PMT(Photo multiplier tube)	: Ống nhân quang điện
SEM(Scanning electron microscopy)	: Hiển vi điện tử quét
SWCNTs(Single-Wall carbon nanotubes)	: Ống nano carbon đơn vách
UV(Ultraviolet)	: Vùng tử ngoại
Vis(Visible ligh)	: Vùng khả kiến
XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)	: Phổ kế quang điện tử tia X
XRD(X-ray diffraction)	: Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1.	Bảng phân tích định lượng phổ XPS phân giải cao của C1s và O1s trong CNTs-COOH.....	48
Bảng 3.2.	Bảng phân tích định lượng phổ XPS phân giải cao của C1s, O1s, S2p và N1s trong mẫu CNTs/ Au	53

DANH MỤC HÌNH

- Hình 1.1. (a và b) Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của quang xúc tác cho chấm nano carbon/SiO₂ và chấm nano carbon/TiO₂; các hình nhỏ chỉ ra các ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) tương ứng; (c) mối quan hệ giữa nồng độ xanh methylene và thời gian phản ứng của các loại xúc tác khác nhau: chấm nano carbon/SiO₂, chấm nano carbon/TiO₂, hạt nano SiO₂, hạt nano TiO₂ và các chấm nano carbon 5
- Hình 1.2. Cơ chế xúc tác có thể xảy ra đối với các chấm nano carbon/TiO₂ dưới ánh sáng nhìn thấy [40]..... 6
- Hình 1.3. (a) So sánh hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy của TiO₂, chấm nano carbon, chấm nano carbon/TiO₂ và P25 khi phân hủy xanh methylene. (b) Các xung quang điện của chấm nano carbon/TiO₂ và P25 được chiếu sáng với bước sóng lớn hơn 510 nm. (c) Mô hình cơ chế với sự lai hóa các mức chuyển điện tích trên bề mặt của TiO₂ và các chấm nano carbon ... 7
- Hình 1.4. Các cơ chế được đưa ra cho hoạt tính quang xúc tác được tăng cường, a) CNTs là chất bắt lấy điện tử, và kéo các điện tử ra để hạn chế sự tái hợp. b) Cơ chế giới thiệu bởi nhóm nghiên cứu của Wang [68], ở đây photon tạo ra một cặp điện tử - lỗ trống trong CNTs. Dựa trên các vị trí tương đối của các vùng, một điện tử (hoặc lỗ trống) được thêm vào TiO₂ sinh ra O²⁻ hoặc OH⁻ 9
- Hình 1.5. Cơ chế hoạt tính quang xúc tác của Au/TiO₂: (a) dưới kích thích của ánh sáng tử ngoại và (b) dưới kích thích của plasmonic vàng. 10
- Hình 1.6. Cơ chế phân tách các hạt tải nhờ hiệu ứng plasmonic 11
- Hình 1.7. Cơ chế về quang xúc tác phân hủy xanh methylene sử dụng tổ hợp nano graphene-vàng 12
- Hình 1.8. Ảnh HR-TEM mẫu màng graphene 2 lớp (a) [13] và 5 lớp (b)..... 13

Hình 1.9. Cấu trúc lập phương tâm mặt tinh thể Au	17
Hình 1.10. Các dạng thù hình của carbon	18
Hình 1.11. Cấu trúc của ống nanô và carbon dạng hình cầu.....	19
Hình 1.12. Ống nano carbon	19
Hình 1.13. Ảnh TEM các ống carbon nano mọc bằng phương pháp CVD.....	20
Hình 1.14. Hệ tạo CNTs bằng phương pháp chùm laser	21
Hình 2.1. Chức năng hóa bề mặt CNTs bằng các nhóm carboxyl.....	25
Hình 2.2. Phản ứng ngưng tụ giữa thiol và các ống nano carbon đã chức năng hóa với nhóm carboxyl.....	25
Hình 2.3. Gắn các hạt nano vàng lên CNTs	26
Hình 2.4. a) Sơ đồ nguyên lý của phổ kế quang điện tử tia X	28
b) Phổ kế quang điện tử tia X.....	28
Hình 2.5. Minh họa về mặt hình học của định luật nhiễu xạ Bragg	31
Hình 2.6. Nhiễu xạ kế tia X SIEMENS D5005, Bruker, Đức	31
Hình 2.7. Sơ đồ nguyên lý của hệ đo hấp thụ UV-Vis hai chùm tia.....	33
Hình 2.8. Sơ đồ khối của kính hiển vi điện tử quét.....	34
Hình 2.9. FE-SEM S-4800	37
Hình 2.10. Sơ đồ biến đổi Raman	38
Hình 2.11. Hệ thống máy quang phổ Raman	39
Hình 3.1. Ảnh SEM của mẫu CNTs.....	43
Hình 3.2. Ảnh SEM của mẫu CNTs đã được oxi hóa bề mặt (CNTs-COOH)	44
Hình 3.3. Phổ Raman của mẫu CNTs (đường liền nét) và CNTs-COOH.....	45
Hình 3.4. Phổ XPS tổng quát của mẫu CNTs và CNTs-COOH.....	46
Hình 3.5. Phân tích phổ XPS phân giải cao của C1s và O1s trong CNTs-COOH.....	47
Hình 3.6. Ảnh SEM (a) và đồ thị phân bố kích thước (b) của các hạt nano vàng.....	49