

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ THANH HƯƠNG

**ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRẮC QUANG
ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY
XANH METHYLENE VÀ METHYL DA CAM CỦA
VẬT LIỆU TỔNG HỢP ZnO**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2017

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ THANH HƯƠNG

**ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRẮC QUANG
ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY
XANH METHYLENE VÀ METHYL DA CAM CỦA
VẬT LIỆU TỔNG HỢP ZnO**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 60440118

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: TS. TRƯƠNG THỊ THẢO

THÁI NGUYÊN - 2017

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên em xin được tỏ lòng cảm ơn chân thành nhất tới các thầy cô Khoa Hóa học Trường Đại học Khoa học Thái Nguyên đã trang bị kiến thức cho em trong hai năm học tập và nghiên cứu.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo trường Đại học khoa học Thái Nguyên, Ban chủ nhiệm khoa Hóa học và các cán bộ nhân viên phòng thí nghiệm đã tạo mọi điều kiện thuận lợi giúp đỡ em thực hiện khoá luận tốt nghiệp này.

Cuối cùng em xin được gửi lời cảm ơn sâu sắc tới người đã hướng dẫn và giúp đỡ em hoàn thành luận văn tốt nghiệp này đó là cô Trương Thị Thảo.

Dù đã rất cố gắng trong quá trình thực hiện khoá luận này, nhưng do còn hạn chế về mặt năng lực, thời gian nên chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót cần bổ sung, sửa chữa. Vì vậy em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của quý thầy cô để khoá luận tốt nghiệp của em được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Học viên

Nguyễn Thị Thanh Hương

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	a
MỤC LỤC	b
DANH MỤC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT	d
DANH MỤC CÁC BẢNG	e
DANH MỤC CÁC HÌNH	f
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN	3
1.1. Kẽm và Kẽm Oxit	3
1.1.1. Kẽm	3
1.1.2. Oxit kẽm (ZnO)	4
1.1.3. Một số phương pháp điều chế oxit kim loại kích thước nanomet	8
1.2. Một số chất màu hữu cơ (MB, MO)	10
1.2.1. Xanh Methylene (MB)	10
1.2.2. Methyl Da cam (MO)	12
1.3. Chất xúc tác quang và cơ chế phản ứng quang xúc tác	14
1.3.1. Khái niệm	14
1.3.2. Vùng hóa trị - vùng dẫn, năng lượng vùng cấm	14
1.3.3. Cặp electron - lỗ trống quang sinh	15
1.3.4. Cơ chế phản ứng quang xúc tác	16
1.4. Một số phương pháp phân tích cấu trúc và thành phần vật liệu	18
1.4.1. Phương pháp phân tích nhiệt	18
1.4.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)	19
1.4.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	21
1.4.4. Phương pháp đo phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS)	24
1.5. Phương pháp phân tích định tính và định lượng MB và MO	26
1.5.1. Phương pháp sắc kí	26
1.5.2. Phương pháp trắc quang	30

Chương 2: THỰC NGHIỆM	34
2.1. Hoá chất và dụng cụ.....	34
2.1.1. Hoá chất.....	34
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị.....	34
2.2. Tổng hợp và phân tích đặc trưng vật liệu ZnO.....	35
2.2.1. Tổng hợp vật liệu ZnO.....	35
2.2.2. Phân tích đặc trưng của vật liệu.....	37
2.3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu ZnO tổng hợp đối với xúc tác chuyển hóa MB và MO bằng phương pháp phân tích trắc quang.....	38
2.3.1. Khảo sát một số yếu tố của phép đo MB và MO bằng phương pháp trắc quang.....	38
2.3.2. Quy trình đánh giá hoạt tính xúc tác quang.....	40
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	42
3.1. Nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu.....	42
3.1.1. Phân tích nhiệt quy trình tổng hợp vật liệu.....	42
3.1.2. Phân tích thành phần hóa học và cấu trúc vật liệu tổng hợp.....	42
3.1.3. Nghiên cứu bề mặt vi mô của vật liệu.....	44
3.1.4. Phép đo phổ UV - Vis DR.....	45
3.2. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis xác định hàm lượng MB và MO.....	46
3.2.1. Phương pháp phổ xác định hàm lượng MO, MB.....	46
3.3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu bằng phương pháp UV - VIS.....	53
3.3.1. Khả năng quang xúc tác phân hủy MO.....	53
3.3.2. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu bằng phương pháp UV - VIS của MB.....	61
KẾT LUẬN	69
TÀI LIỆU THAM KHẢO	70

DANH MỤC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

CB	Vùng dẫn (Conduction band)
DTA	Phân tích nhiệt vi sai (Differential thermal analysis)
E_g	Năng lượng vùng cấm (Band gap energy)
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
MB	Methylene Blue
MO	Methyl Da cam
PVA	Polyvinyl Alcohol
SEM	Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
TG	Phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetric analysis)
XRD	Nhiều xạ tia X (X-Ray Diffraction)
UV-Vis	Tử ngoại khả kiến (Ultraviolet - visible spectroscopy)
UV-Vis DR	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy)
VB	Vùng hoá trị (Valence band)
ZAO	Kẽm acetate, Poly vinyl Ancol, axit Oxalic, cồn
ZAC	Kẽm acetate, axit Oxalic, cồn

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1: Kí hiệu sản phẩm	36
Bảng 2.2: Bảng pha các dung dịch chuẩn khảo sát khoảng tuyến tính.....	39
Bảng 3.1: Độ hấp thụ quang các dung dịch MB nồng độ 1mg/l đến 30 mg/l	48
Bảng 3.2: Độ hấp thụ quang các dung dịch MO nồng độ 1 mg/l đến 30 mg/l.....	50
Bảng 3.3: Bảng giá trị đo độ hấp thụ của mẫu ZAC 500°C 1h ở T120	51
Bảng 3.4: Bảng giá trị đo độ hấp thụ của mẫu ZAC 500°C 1h ở T120	52
Bảng 3.5: Ảnh hưởng của tiền chất đến khả năng chuyển hóa MO theo thời gian	53
Bảng 3.6: Ảnh hưởng của điều kiện phân hủy, nồng độ chất oxi hóa đến khả năng chuyển hóa MO theo thời gian.....	55
Bảng 3.7: Ảnh hưởng của nhiệt độ đốt cháy gel đến khả năng chuyển hóa MO theo thời gian	58
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của thời gian đốt cháy gel đến khả năng phân hủy MO của vật liệu ZAC, ZAO	60
Bảng 3.9: Ảnh hưởng của tiền chất đến khả năng chuyển hóa MB theo thời gian	62
Bảng 3.10: Ảnh hưởng của điều kiện phân hủy, nồng độ chất oxi hóa đến khả năng chuyển hóa MB theo thời gian	64
Bảng 3.11: Ảnh hưởng của nhiệt độ đốt cháy gel đến khả năng chuyển hóa MB theo thời gian	66
Bảng 3.12: Ảnh hưởng của thời gian đốt cháy gel đến khả năng chuyển hóa MB theo thời gian	68

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Sphalerit (ZnS), một loại quặng kẽm phổ biến.....	3
Hình 1.2. Cấu trúc wurtzite của ZnO	4
Hình 1.3. Cấu trúc Rocksalt (a) và Blende (b) của ZnO.....	5
Hình 1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của dây nano ZnO (a); ZnO dạng lò xo (b); ZnO dạng lá kim (c).....	5
Hình 1.5. Dạng oxi hóa và dạng khử của xanh methylene	11
Hình 1.6. Vùng năng lượng của chất dẫn điện, bán dẫn, chất dẫn điện.....	15
Hình 1.7. Electron và lỗ trống quang sinh khi chất bán dẫn bị kích thích.....	16
Hình 1.8. Cơ chế xúc tác quang của chất bán dẫn	16
Hình 1.9. Sơ đồ tán xạ tia X bởi nguyên tử	20
Hình 1.10. Sơ đồ nhiễu xạ tia X bởi tinh thể	20
Hình 1.11. Sơ đồ cấu tạo máy SEM.....	23
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu bột ZnO.....	36
Hình 3.1. Giảm đồ phân tích nhiệt của ZAO, ZAC, ZAH	42
Hình 3.2a. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột ZAC nung ở 500°C 1h	43
Hình 3.2b. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột ZAH nung ở 500°C 1h.....	43
Hình 3.2c. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột ZAO nung ở 500°C 1h.....	44
Hình 3.3a. Ảnh chụp SEM của vật liệu ZAC 500°C 1h	44
Hình 3.3b. Ảnh chụp SEM của vật liệu ZAO500°C 1h.....	45
Hình 3.4. Ảnh chụp TEM của vật liệu ZAC 500°C 1h.....	45
Hình 3.5. Giảm đồ phổ hấp thụ UV - Vis DRS của các vật liệu ZAO, ZAC, ZAH	46
Hình 3.6. Giảm đồ phổ hấp thụ phân tử của MB	47
Hình 3.7. Giảm đồ phổ hấp thụ phân tử của MO	47
Hình 3.8. Đồ thị khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của MB	48
Hình 3.9. Đường chuẩn xác định nồng độ MB	49

Hình 3.10. Đồ thị khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính của MO	50
Hình 3.11. Đường chuẩn xác định nồng độ MO.....	51
Hình 3.12. Hiệu suất của ZAH, ZAO và ZAC theo thời gian	54
Hình 3.13. Hiệu suất của ZAC5001h; ZAO5001h; ZAOH35001h; ZACH35001h; ZACH65001h; ZAOH65001h theo thời gian.....	57
Hình 3.14. Hiệu suất của ZACH65001h; ZACH66001h, ZAOH65001h; ZAOH66001h theo thời gian	59
Hình 3.15. Hiệu suất của ZAOH65001h;ZACH65001h; ZAOH65002h; ZACH65002h theo thời gian	61
Hình 3.16. Hiệu suất của ZAC5001h; ZAO5001h theo thời gian	63
Hình 3.17. Hiệu suất của ZAO5001h; ZAC5001h; ZACH35001h; ZAOH35001h; ZAOH65001h theo thời gian.....	65
Hình 3.18. Hiệu suất của ZAOH65001h; ZAOH66001h theo thời gian	67
Hình 3.19. Hiệu suất của ZAOH65001h; ZAOH65002h theo thời gian	68

MỞ ĐẦU

Trong hai thập kỷ gần đây, quá trình xúc tác quang hoá trên vật liệu bán dẫn được xem như là một phương pháp hiệu quả và có triển vọng thay thế các phương pháp truyền thống để xử lý các chất hữu cơ trong môi trường nước hoặc không khí. Khi các chất bán dẫn được chiếu sáng với bức xạ UV có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của bán dẫn sẽ làm phát sinh ra cặp điện tử và lỗ trống (e^-/h^+) mà sau đó các cặp e^-/h^+ này có thể di chuyển ra bề mặt của hạt để khởi đầu cho những phản ứng oxy hoá khử đối với các chất hữu cơ được hấp phụ trên bề mặt chất bán dẫn và trong đa số trường hợp, quá trình oxy hoá khử này dẫn đến sự oxy hoá hoàn toàn chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O .

Nhiều báo cáo khoa học trong thời gian gần đây tập trung vào vật liệu bán dẫn điển hình là TiO_2 , nó có tính năng quang xúc tác rất mạnh trong việc ứng dụng môi trường, có rất nhiều công trình trong và ngoài nước nghiên cứu vật liệu này. Ngoài ra còn có vật liệu TiO_2 pha các nguyên tố nhóm 3d tạo và đã thu được những kết quả khoa học tốt mở đường cho các ứng dụng của vật liệu này. Không chỉ dừng lại ở TiO_2 mà các nghiên cứu tiếp tục mở rộng tìm kiếm, phát hiện các vật liệu mới, một trong số đó là ZnO và SnO_2 .

ZnO là một trong những vật liệu có các ứng dụng thực tế trong nhiều lĩnh vực khác nhau của khoa học và đời sống. ZnO là chất bán dẫn, nó có vùng cấm rộng, tính truyền qua cao, tính dẫn điện và độ hoạt động hóa học mạnh. Đây là các tính chất hấp dẫn của vật liệu để tạo ra khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: chế tạo điện cực pin mặt trời, gương phản xạ nhiệt, sensor hóa học, quang xúc tác...

Từ những ứng dụng trên, tôi chọn đề tài khóa luận là: ***“Ứng dụng phương pháp phân tích trắc quang đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy xanh methylene và methyl da cam của vật liệu tổng hợp ZnO”***

Mục đích của khoá luận:

- Tổng hợp vật liệu ZnO qua quá trình đốt cháy gel polyme.