

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

---

**NGUYỄN ĐỨC THẮNG**

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH  
QUANG XÚC TÁC CỦA ỚNG NANO  $\text{TiO}_2$  BIẾN TÍNH BẰNG  $\text{NiO}$  VÀ  $\text{CuO}$**

**Chuyên ngành: Hóa vô cơ**

**Mã số: 60.44.01.13**

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

**Hướng dẫn khoa học: TS. BÙI ĐỨC NGUYỄN**

**THÁI NGUYÊN - NĂM 2016**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan rằng, số liệu và kết quả nghiên cứu trong luận văn này là trung thực và chưa hề được sử dụng trong bất cứ một công trình nào. Tôi xin cam đoan rằng, mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận văn này đã được cảm ơn và các thông tin trích dẫn trong luận văn đều đã được chỉ rõ nguồn gốc.

*Thái Nguyên, tháng 11 năm 2016*

Tác giả luận văn

**NGUYỄN ĐỨC THẮNG**

## LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập và thực hiện luận văn tác giả đã nhận được rất nhiều sự quan tâm, động viên và giúp đỡ của các thầy giáo, cô giáo, bạn bè và gia đình.

Tác giả bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới: Khoa Hóa học, Phòng Đào tạo - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên, các thầy cô giáo tham gia giảng dạy đã cung cấp những kiến thức giúp tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới thầy giáo: TS Bùi Đức Nguyên người đã tận tình hướng dẫn chỉ bảo và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu, thực hiện và hoàn thành luận văn.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp những người đã luôn bên tôi, động viên và khuyến khích tôi trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu của mình.

Với khối lượng công việc lớn, thời gian nghiên cứu có hạn, khả năng nghiên cứu còn hạn chế, chắc chắn luận văn không thể tránh khỏi những thiếu sót. Tác giả rất mong nhận được các ý kiến đóng góp từ thầy giáo, cô giáo và bạn đọc.

Xin chân thành cảm ơn !

*Thái Nguyên, tháng 11 năm 2016*

*Tác giả*

***Nguyễn Đức Thắng***

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN .....	ii
LỜI CẢM ƠN .....	iii
MỤC LỤC .....	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG .....	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ .....	viii
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT .....	x
LỜI CAM ĐOAN .....	ii
LỜI CẢM ƠN .....	iii
MỞ ĐẦU.....	<b>1</b>
1.1. VẬT LIỆU NANO TiO <sub>2</sub> .....	3
1.1.1. Giới thiệu về vật liệu titan đioxit .....	3
1.1.3. Tính chất điện tử .....	5
1.1.4. Tính chất quang xúc tác của vật liệu nano TiO <sub>2</sub> .....	5
1.2. VẬT LIỆU NANO TiO <sub>2</sub> BIẾN TÍNH .....	10
1.3. ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU NANO TiO <sub>2</sub> .....	11
1.3.1. Xúc tác quang xử lý môi trường .....	11
1.3.2. Chế tạo các loại sơn quang xúc tác .....	12
1.3.3. Xử lý ion kim loại độc hại ô nhiễm nguồn nước .....	12
1.3.4. Điều chế hydro từ phân hủy nước.....	13
1.4. GIỚI THIỆU VỀ CÁC CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC .....	14
1.5.1. Ảnh hưởng pH.....	15
1.5.2.Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác sử dụng trong phản ứng .....	16
1.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của chất hữu cơ.....	17
1.5.4. Ảnh hưởng của các ion lạ có trong dung dịch .....	17
1.5.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ .....	17
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>18</b>
2.1. MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU .....	18
2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu.....	18
2.2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ.....	18
2.2.1. Hóa chất .....	18

2.2.2. Dụng cụ và thiết bị .....	18
2.3. CHẾ TẠO VẬT LIỆU .....	19
2.3.1. Tổng hợp TiO <sub>2</sub> dạng ống (TNT) .....	19
2.3.2. Tổng hợp vật liệu TNT biến tính NiO .....	19
Quy trình tổng hợp vật liệu được trình bày ở sơ đồ sau: .....	19
2.3.3. Tổng hợp vật liệu TNT biến tính CuO .....	20
2.3.4. Tổng hợp vật liệu TNT biến tính NiO, CuO .....	20
2.4. CÁC KỸ THUẬT VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH MẪU, ĐO KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU.....	21
2.4.1. Nhiễu xạ tia X .....	21
2.4.2. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	21
2.4.3. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) .....	21
2.4.4. Phổ tán xạ tia X (EDX) .....	21
2.4.5. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis .....	21
2.5.1. Thí nghiệm khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu.....	22
2.5.2. Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng (%) NiO, CuO trong các vật liệu đến hoạt tính quang xúc tác của TNT .....	23
2.5.3. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu .....	23
2.5.4. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu theo thời gian	23
2.5.5. Hiệu suất quang xúc tác .....	24
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	25
3.1. THÀNH PHẦN, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU.....	25
3.1.1.1. Tổng hợp TiO <sub>2</sub> dạng ống (TNT) .....	25
3.1.1.2. Tổng hợp vật liệu TNT biến tính CuO.....	25
3.1.1.3. Tổng hợp vật liệu TNT biến tính NiO .....	25
3.1.1.4. Tổng hợp vật liệu TNT biến tính NiO, CuO.....	26
3.1.2. Kết quả nhiễu xạ tia X(XRD) .....	26
3.1.3. Kết quả chụp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) .....	27
3.1.4. Kết quả chụp TEM.....	29
3.1.5. Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) .....	31
3.2. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC VẬT LIỆU .....	33

3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu .....	33
3.2.2. Ảnh hưởng của phần trăm CuO biến tính .....	34
3.2.3. Ảnh hưởng của phần trăm NiO biến tính.....	37
3.2.4. Ảnh hưởng của phần trăm CuO, NiO và hỗn hợp của chúng biến tính .....	39
3.2.5. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy 2,4 – DCP theo thời gian của vật liệu 1,5%NiO, 2%CuO/TNT.....	40
3.2.6. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy 2,4-DCP của 1,5% NiO, 2%CuO/TNT .....	41
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	45
PHỤ LỤC.....	47

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Một số tính chất vật lý của tinh thể rutil và anatase .....	4
Bảng 1.2. Các các hợp chất hữu cơ thường được sử dụng nghiên cứu trong phản ứng quang xúc tác của $\text{TiO}_2$ .....	14
Bảng 1.3. Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ độc hại .....	16
Bảng 2.1 :Thế tích dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của NiO (x) trong vật liệu x%NiO/TNT .....	26
Bảng 2.2: Thế tích dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với % khối lượng của CuO (x) trong vật liệu x%CuO/TNT .....	25
Bảng 1.1: Một số tính chất vật lý của tinh thể rutil và anatase .....	4
Bảng 1.2. Các các hợp chất hữu cơ thường được sử dụng nghiên cứu trong phản ứng quang xúc tác của $\text{TiO}_2$ .....	14
Bảng 1.3. Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ độc hại [12].....	16
Bảng 2.2: Thế tích dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với %khối lượng của CuO (x) trong vật liệu x%CuO/TNT .....	25
Bảng 2.1 :Thế tích dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M được lấy tương ứng với %khối lượng của NiO (x) trong vật liệu x%NiO/TNT .....	26

## DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Các dạng thù hình khác nhau của TiO <sub>2</sub> rutile, (B) anatase, (C) brookite. ....	4
Hình 1.2. Khối bát diện của TiO <sub>2</sub> .....	4
Hình 1.3. Giảm đồ MO của anatase: (a)-Các mức AO của Ti và O; (b)-Các mức tách trong trường tinh thể; (c)- Trạng thái tương tác cuối cùng trong anatase.....	5
Hình 1.4. Các quá trình diễn ra trong hạt bán dẫn khi bị chiếu xạ với bước sóng thích hợp. ....	7
Hình 1.5. Giảm đồ thế oxi hóa khử của các cặp chất trên bề mặt TiO <sub>2</sub> .....	8
Hình 1.6. Giảm đồ năng lượng của pha anatase và pha rutile. ....	8
Hình 1.7. Sự hình thành gốc HO <sup>•</sup> và O <sub>2</sub> <sup>-</sup> . ....	9
Hình 1.8. Cơ chế quang xúc tác TiO <sub>2</sub> tách nước cho sản xuất hydro .....	13
Hình 1.9. Công thức cấu tạo của 2,4- Dichlorophenol.....	15
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TNT biến tính NiO.....	19
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TNT biến tính CuO.....	20
Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu TNT biến tính NiO,CuO .....	20
Hình 2.4. Cường độ tia sáng trong phương pháp UV-Vis .....	22
Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu .....	26
Hình 3.2. Phổ EDX của mẫu 1,5% NiO/TNT .....	27
Hình 3.3. Phổ EDX của mẫu 2% CuO/TNT .....	28
Hình 3.4. Phổ EDX của mẫu 1,5% NiO, 2%CuO/TNT .....	28
Hình 3.5. Ảnh TEM của vật liệu TiO <sub>2</sub> thương mại .....	29
Hình 3.6. Ảnh TEM của vật liệu TiO <sub>2</sub> dạng ống (TNT) .....	29
Hình 3.7. Ảnh TEM của vật liệu 2% CuO/TNT .....	30
Hình 3.8. Ảnh TEM của vật liệu 1,5% NiO/TNT.....	30
Hình 3.9. Ảnh TEM của vật liệu NiO, CuO/TNT.....	31
Hình 3.10. Phổ DRS của TNT và x% NiO/TNT .....	32
Hình 3.11. Phổ DRS của TNT và x% CuO/TNT .....	32
Hình 3.12. Phổ DRS của các vật liệu.....	33
Hình 3.13. Phổ hấp phụ phân tử của 2,4-DCP ban đầu và sau bị hấp phụ bởi vật liệu 1,5% CuO/TNT ở những khoảng thời gian khác nhau. ....	34
Hình 3.14. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch 2,4-DCP xử lý bằng các vật liệu x% CuO/TiO <sub>2</sub> .....	35
Hình 3.15. Sơ đồ biểu diễn hiệu suất quang xúc tác (H%) phân hủy .....	36



2,4-DCP của các vật liệu x% CuO /TNT .....	36
Hình 3.16. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch 2,4 - DCP xử lý bằng các vật liệu x%NiO/TNT .....	37
Hình 3.17. Sơ đồ biểu diễn hiệu suất quang xúc tác (H%) phân hủy .....	38
2,4-DCP của các vật liệu x% NiO/TNT .....	38
Hình 3.18. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch 2,4 - DCP xử lý bằng các vật liệu khác nhau.....	39
Hình 3.19. Sơ đồ biểu diễn hiệu suất quang xúc tác (H%) phân hủy .....	39
2,4-DCP của các vật liệu 1,5% NiO/TNT; 2% CuO/TNT; 1,5% NiO, 2%CuO/TNT .....	39
Hình 3.20. Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch 2,4 - DCP xử lý bằng 1,5%NiO, 2%CuO/TNT theo thời gian.....	40
Hình 3.21. Sơ đồ biểu diễn hiệu suất quang xúc tác (H%) phân hủy .....	41
2,4-DCP của các vật liệu 1,5% NiO, 2%CuO/TNT theo thời gian .....	41
Hình 3.22.Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang xúc tác của 1,5% NiO, 2%CuO/TNT .....	42
Hình 3.23. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2%CuO/TNT .....	47
Hình 3.24. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1,5%NiO, 2%CuO/TNT.....	48
Hình 3.25. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1,5%NiO/TNT .....	48

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

<b>STT</b>	<b>Từ viết tắt</b>	<b>Từ gốc</b>
1	VB	Valence Band
2	CB	Conduction Band
3	TEM	Transmission Electronic Microscopy
4	2,4 - DCP	2,4- dichlorophenol
5	XRD	X-ray diffraction
6	TNT	Titanium nanotube
7	EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
8	UV - Vis	Ultraviolet–visible spectroscopy
9	$\lambda$	Wavelength - Bước sóng
10	H(%)	Hiệu suất quang xúc tác
11	Abs	Absorbance – Độ hấp thụ quang