

TỔNG HỢP NiO KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Tòa soạn 23-01-2008

LƯU MINH ĐẠI¹, ĐÀO NGỌC NHIỆM¹, PHẠM NGỌC CHỨC¹, VŨ THẾ NINH¹,
NGUYỄN THỊ TỔ LOAN²

¹Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

Nickel oxide powder has been synthesized at low temperature (600°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and Nickel nitrate. NiO product is examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), scanning electron microscopy (SEM) and BET (Brunaure-Enmet-Teller) measurements. Further thermal treatment at 300 - 600°C in 2h yields the single phase NiO with average size < 30 nm. Its specific surface area is 32.57m²/g for NiO.

I - MỞ ĐẦU

Niken ở dạng đơn chất là kim loại trắng, có ánh kim, có hai dạng thù hình chính: lục phương, lập phương diện tâm, niken có tính sắt từ. Trạng thái oxi hóa đặc trưng (II), lượng lớn nhất của niken tập trung trong quặng sunfua đồng niken, quặng này là nguyên liệu đa kim quý giá. Cùng với niken quặng thường chứa Cu, Ag, Au, Pt, các nguyên tố hiếm và phân tán. Cũng như những nguyên tố chuyển tiếp khác, niken tạo thành các hợp chất có liên kết kim loại với đa số các nguyên tố tạo thành những dung dịch rắn, hợp kim có tính năng đặc biệt. Chẳng hạn một số hợp chất của niken như Ni₃Mn, Ni₃Fe, Ni₃Ti, Ni₃Cr, Ni₃Al, NiMn, NiAl. Gần 80% niken được dùng để sản xuất các hợp kim niken và thép đặc biệt (thép chịu nhiệt, thép không gỉ, đối với kỹ thuật tên lửa, tuabin khí...). Từ niken người ta chế tạo những thiết bị đặc biệt cho các quá trình sản xuất hóa học. Nó còn được dùng làm các lớp mạ bảo vệ và trang trí trên các vật liệu khác, làm men màu. Niken và hợp chất của niken còn được dùng rộng rãi

trong hóa học xúc tác mang lại hiệu quả cao [1, 2]. Đặc biệt, vật liệu chứa niken có kích thước nanomet gần đây được nghiên cứu rất rộng rãi [4, 6, 7, 9]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp để nghiên cứu tìm điều kiện tối ưu tổng hợp oxit NiO kích thước nanomet với diện tích bề mặt lớn. Phương pháp này đã được dùng để tổng hợp một số vật liệu chứa oxit đất hiếm kích thước nanomet [3, 10].

II - THỰC NGHIỆM

1. Dụng cụ hóa chất

Muối Ni(NO₃)₂.6H₂O (99%), polivinyl ancol (PVA) và một số hóa chất khác có độ sạch phân tích.

Máy khuấy từ gia nhiệt (Itania), tủ sấy (Đức) và lò nung (Anh) và một số dụng cụ thủy tinh.

Trộn dung dịch Ni(NO₃)₂ với dung dịch PVA theo tỉ lệ mol tương ứng, khuấy gia nhiệt rồi làm bay hơi ở nhiệt độ thích hợp cho đến khi

tạo gel nhớt. Sấy khô gel sau đó cho vào nung thu được bột xốp màu nâu đen.

2. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy DTA-50 và TGA-50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen được thực hiện trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức) với bức xạ CuK_α bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của bột oxit được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL- 5300 (Nhật Bản).

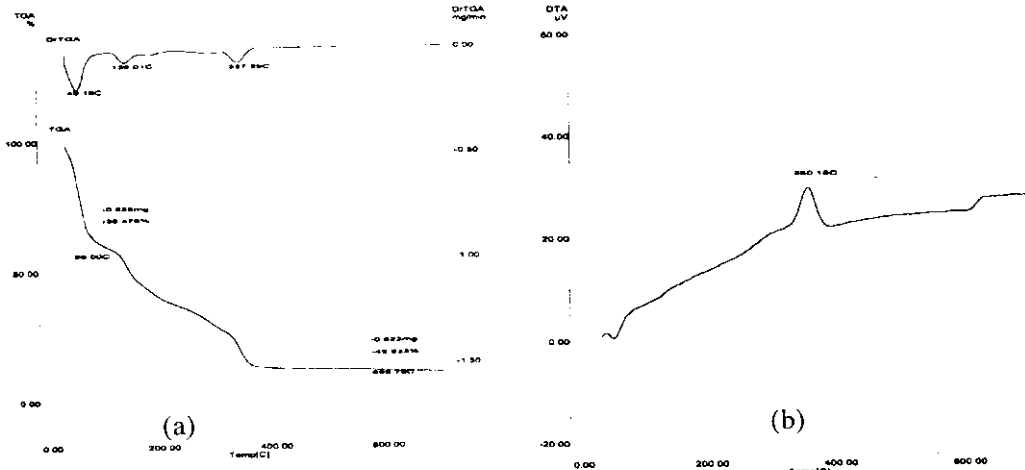
Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Brunaure-Emmet- Teller) trên máy SA của

hãng COULTER (Mỹ).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phân tích nhiệt

Trên hình 1 (a) cho thấy sự giảm khối lượng của gel chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn 400°C . Ở vùng nhiệt độ thấp hơn 136°C xảy ra sự mất nước kết tinh (giảm 38,48% khối lượng). Trong khoảng nhiệt độ từ $136 - 390^\circ\text{C}$ sự giảm khối lượng (49,63%) kèm theo sự tỏa nhiệt diễn ra mạnh ở 350°C trên giản đồ DTA (hình 1b), do sự phân hủy PVA và ion NO_3^- của mẫu. Ở nhiệt độ lớn hơn 400°C không có sự biến đổi nào về khối lượng, như vậy có thể gán cho sự hình thành NiO tinh khiết.



Hình 1: Giản đồ TGA (a) và DTA (b) của gel Ni/PVA

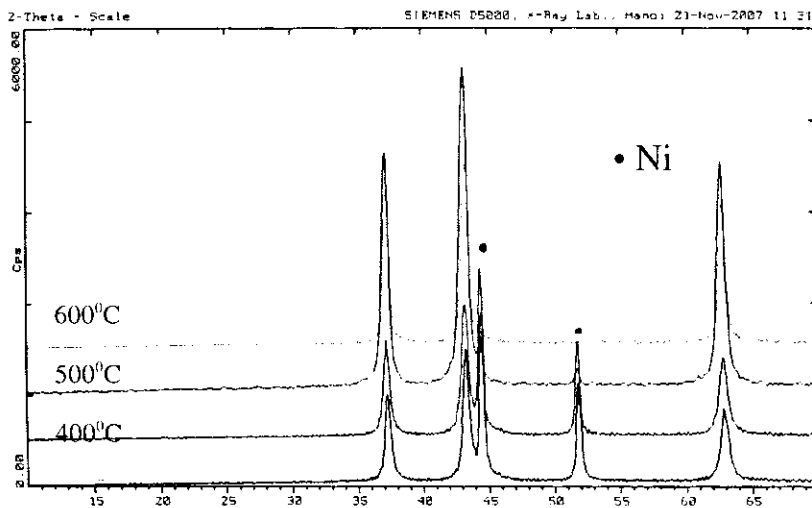
2. Lựa chọn nhiệt độ nung

Điều chế các mẫu của Ni/PVA với tỉ lệ mol tương ứng là 1/3; nhiệt độ tạo gel là 80°C ; sau đó nung gel ở các nhiệt độ 300, 400, 500 và 600°C trong thời gian 2h. Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên. Kết quả được chỉ ra ở hình 2.

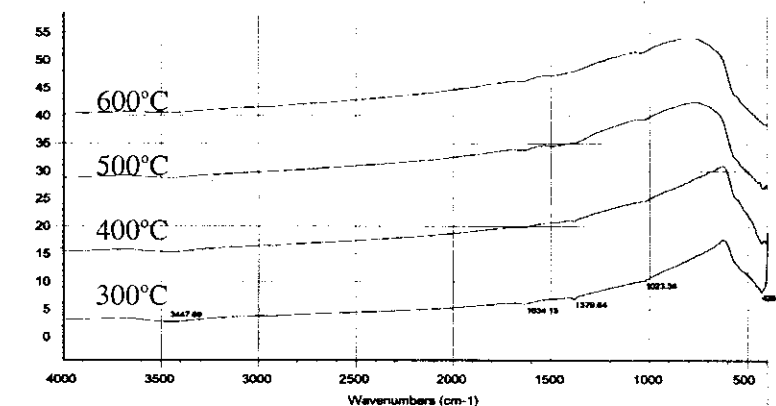
Từ kết quả hình 2 ta thấy để chế tạo NiO đơn pha ta phải nung ở 600°C , mẫu nung ở 300, 400 và ở 500°C thu được NiO nhưng có lẫn Ni.

Để làm rõ thêm sự hình thành pha NiO theo nhiệt độ, phổ FTIR của các mẫu nung ở 300°C ,

400°C , 500°C và 600°C được chỉ ra ở hình 3. Mẫu nung ở 300, 400 và 500°C vẫn còn chứa các pic ở $1634,13 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm CO, và pic ở $1023,36 - 1379,64 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động của nhóm nitrat. Các pic này hầu như biến mất khi nung ở nhiệt độ 500°C và không thay đổi khi nung ở 600°C . Điều này cho thấy cacbon chưa phân hủy hết vẫn ở nhiệt độ thấp, có thể là cacbonat hoặc hydrocacbonat. Các pic trong khoảng $428,66 \text{ cm}^{-1}$ thể hiện rõ nhất ở mẫu nung 600°C đặc trưng cho dao động Ni-O trong tinh thể NiO, điều này phù hợp với X-Ray ở trên.



Hình 2: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu khi nung ở 300, 400, 500 và 600°C



Hình 3: Quang phổ FTIR của các mẫu nung ở 300°C, 400°C, 500°C và 600°C

Từ kết quả trên chúng tôi chọn nhiệt độ nung ở 600°C cho các nghiên cứu tiếp theo.

3. Ảnh hưởng của pH để tổng hợp NiO kích thước nanomet

Tổng hợp các mẫu của Ni/PVA với tỉ lệ mol Ni/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel là 80°C ở các giá trị pH lần lượt là 2, 3, 4, 5 và nung ở 600°C trong 2h. Tiến hành đo giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột trên. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.

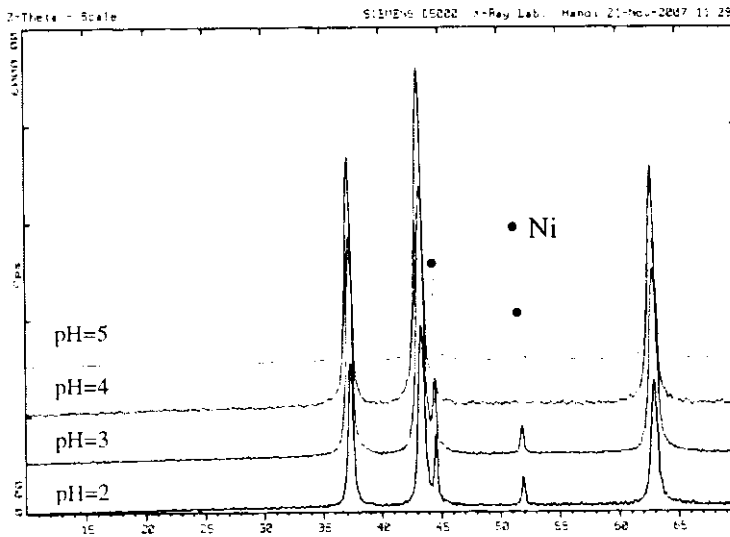
Trên hình 4 cho thấy các mẫu ở pH = 2, 3, 5 thu được pha NiO nhưng đều lẫn pha Ni nhưng ở pH = 4 thu được đơn pha của NiO. Do vậy,

trong các thí nghiệm tiếp theo chọn pH = 4 để điều chế mẫu.

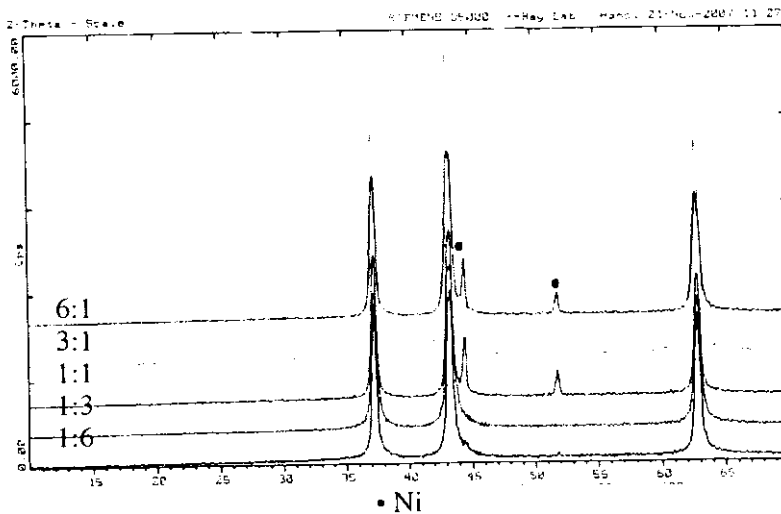
4. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol kim loại và PVA

Điều chế các gel ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80°C và tỉ lệ mol Ni/PVA lần lượt là 1/1; 1/3; 1/6 ; 3/ 1 và 6/1. Sấy khô và nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Đo phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được chỉ ra ở hình 5.

Kết quả cho thấy mẫu điều chế với tỉ lệ mol Ni/ PVA = 1/3 và 1/6 chỉ chứa một pha của NiO duy nhất, còn các mẫu với tỉ lệ Ni/PVA khác còn lẫn pha của Ni. Trong các thí nghiệm tiếp theo chọn tỉ lệ mol Ni/ PVA = 1/3 để tổng hợp mẫu.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH = 2, 3, 4, 5 và nung ở 600°C



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel với tỉ lệ Ni/PVA = 1/1; 1/3; 1/6; 3/1 và 6/1; nung ở 600°C

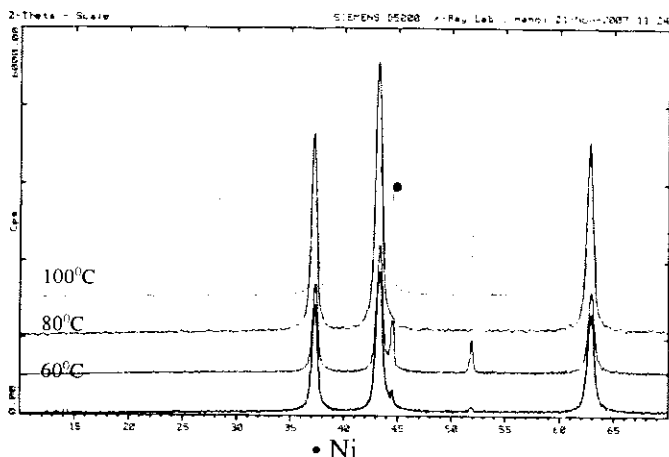
5. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Điều chế các gel với tỉ lệ mol Ni/PVA = 1/3, pH = 4 và ở các nhiệt độ khác nhau (40, 60, 80, 100°C). Sấy khô và sau đó nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Tiến hành đo giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột tạo thành. Kết quả được chỉ ra ở hình 6.

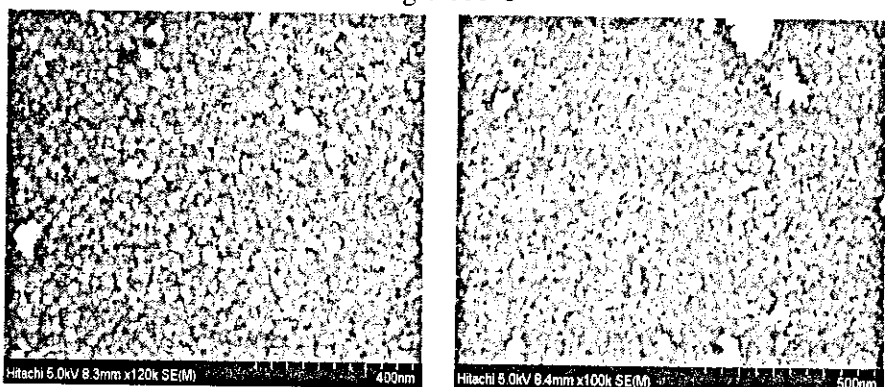
Từ hình 6 cho thấy mẫu điều chế từ gel ở 40, 60 và 100°C thu được pha NiO vẫn còn lẫn pha Ni. Còn ở 80°C chứa một pha duy nhất NiO. Do vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ 80°C để làm thí

nghiệm tiếp theo.

Sau khi khảo sát tìm các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp NiO kích thước nanomet, chúng tôi lấy mẫu điều chế ở pH = 4, tỉ lệ mol Ni/PVA = 1/3; nhiệt độ tạo gel 80°C và nung ở 600°C trong 2h đem chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy hạt thu được có kích thước nano (≤ 30 nm) (hình 7). Đo diện tích bề mặt bằng phương pháp BET của NiO trên thu được diện tích bề mặt riêng là (32,57 m²/g).



Hình 6: Giảm đồ nhiễu xạ Rơnghen của các mẫu điều chế từ gel tạo thành ở 40, 60, 80, 100°C và nung ở 600°C



Hình 7: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của mẫu Ni/PVA = 1/3, pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80°C; nhiệt độ nung 600°C

IV - KẾT LUẬN

Đã tìm được các điều kiện tối ưu để chế tạo NiO đơn pha có kích thước: pH = 4, tỉ lệ mol Ni/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, nhiệt độ nung 600°C.

Đã xác định hình thái học của NiO tổng hợp ra có kích thước ≤ 30 nm, với diện tích bề mặt là 32,57 m²/g.

Công trình này là sản phẩm của đề tài NCKH cấp Bộ trong lĩnh vực tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Phan Văn Tường. Vật liệu vô cơ, ĐH Khoa học Tự nhiên- ĐHQGHN (1998).
- Phan Văn Tường. Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm, ĐH Khoa học Tự nhiên- ĐHQGHN (2004).
- Luu Minh Đại, Nguyễn Gia Hưng, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T. 44(4), 471 - 474 (2006).
- Adriana Silva de Albuquerque, et al. Materials Research, 2(3), 235 - 238 (1999).
- L.A. Garcia Cerd, et al. Journal of Magnetic and Magnetic Materials (2005).
- Elsa E. Sileo, et al. Physica B: Condensed Matter (2002).
- Hong-Wen Wang, et al. Journal of magnetism and Magnetic Materials (2003).
- Lee, Seung Wha, et al. Magnetic properties of Zn²⁺ subtitled ultra fine Co- ferrite grown by a sol-gel method, Smithsonian/NASA ADS Physics Abstract Service (2002).
- Upadhyay, et al. Cation distribution in nanosized Ni-Zn ferrites, Energy Storm (2004).
- Luu Minh Dai, Nguyen Gia Hung, Dao Ngọc Nhiệm et al. Proceedings of the 1st IWOFM-3rd IWOFM Conference, Halong, Vietnam, December 6-9, 416 - 419 (2006).