

TỔNG HỢP OXIT KIM LOẠI VÀ OXIT ĐẤT HIỀM BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Lưu Minh Đại, Nguyễn Gia Hưng, Đào Ngọc Nhiệm,
Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, Hà Nội; Email: dailm@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt: Phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp tạo ra các oxit kim loại, oxit đất hiếm và vật liệu chứa oxit đất hiếm có kích thước nanomet đã được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác, hấp phụ xử lý môi trường. Quy trình tổng hợp đơn giản, không yêu cầu các thiết bị và hóa chất đắt tiền, tạo ra sản phẩm có kích thước đồng nhất <50 nanomet với diện tích bề mặt lớn và có khả năng triển khai lượng lớn, thời gian tổng hợp nhanh, phù hợp với thực tế ở Việt Nam. Một số tính chất hóa lý của các oxit kim loại, oxit đất hiếm và vật liệu chứa oxit đất hiếm như cấu trúc pha, kích thước hạt, diện tích bề mặt được xác định bằng phân tích nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử (SEM,TEM) và hấp phụ (BET).

I. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây vật liệu có kích thước nanomet là một vật liệu được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều trong lĩnh vực: xúc tác và hấp phụ xử lý môi trường [1,2,3], chúng có nhiều ưu việt hơn so với vật liệu được chế tạo bằng phương pháp truyền thống. Do quá trình tổng hợp ở nhiệt độ thấp nên sản phẩm thu được có kích thước hạt nhỏ và diện tích bề mặt lớn cho khả năng hấp phụ và xúc tác cao.

Để tiếp cận với những nghiên cứu về vật liệu nanomet trên thế giới, trong thời gian gần đây tập thể nghiên cứu phòng Vật liệu Vô Cơ đã tập trung nghiên cứu tổng hợp các vật liệu có kích thước nanomet có diện tích bề mặt lớn và bước đầu thu được một số kết quả khả quan [1,2,3].

II. THỰC NGHIỆM

1. Dụng cụ hóa chất

Các muối nitrat kim loại, PVA, HNO₃ và một số hóa chất dùng trong thí nghiệm đều có độ sạch phân tích.

Lò nung S-4800 (Mỹ), tủ sấy (Đức), máy khuấy từ gia nhiệt (Italia), cốc nung, chén nung và một số dụng cụ thủy tinh.

2. Các phương pháp nghiên cứu

Trộn muối nitrat kim loại, muối nitrat đất hiếm với dung dịch PVA theo tỉ lệ mol tương ứng, khuấy gia nhiệt cho đến khi tạo gel nhót, xử lý nhiệt thu được sản phẩm là các oxit kim loại, oxit đất hiếm hay các vật liệu có kích thước nanomet.

Giàn đo phân tích nhiệt được ghi trên máy TGA-50 và DTA-50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản)

Giàn đo nhiễu xạ tia X được ghi 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 các mẫu được xác định trên máy JEOL-5300 (Nhật bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp Brunauer – Emmet – Teller (BET) trên máy SA-4800 của hãng COULTER (Mỹ).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

PVA là loại polyme có chứa các nhóm chức ưa nước (hydrophilic) là các nhóm hydroxyl, khi bị chuyển hóa sâu hơn hình thành các nhóm cacboxylat. Các nhóm cacboxylat này có vai trò như một tác nhân tạo phức vòng (chelating agent), tạo ra mối liên kết giữa các cation kim loại và nền polyme khiến chúng được phân tán đồng đều trong dung dịch và ngăn cản sự kết tụ các hạt. Trong quá trình xử lý nhiệt các ion NO_3^- cung cấp một môi trường oxy hóa mạnh cho sự phân hủy cacboxylat kim loại. Với sự bốc cháy hoàn toàn của dung dịch, quá trình tự bốc cháy lan truyền xảy ra mãnh liệt làm tăng cường cho quá trình chia tách hạt trong Gel tiền chất.

A. Tổng hợp một số oxit đất hiếm có kích thước nanomet.

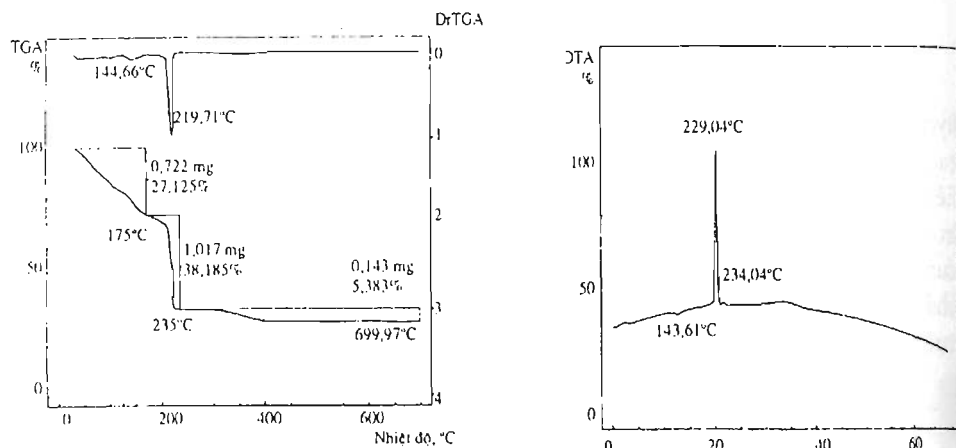
Cùng với nhịp độ phát triển khoa học và công nghệ, các tính năng ưu việt của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) ngày càng được khám phá, ứng dụng vào đời sống trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Từ nhiều năm nay, việc triển khai công nghệ và ứng dụng đất hiếm đã đạt được những kết quả đầy thuyết phục. Đặc biệt trong những năm cuối của thế kỷ 20, cùng với những phát triển mạnh của các ngành công nghiệp hiện đại, đất hiếm với những tính chất vật lý và hóa học vô cùng phong phú cho ta những ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành kinh tế quốc dân. Nguyên tố đất hiếm là nguyên liệu không thể thiếu trong lĩnh vực chế tạo các vật liệu từ, vật liệu siêu dẫn, vật liệu hạt nhân... Vật liệu từ chứa đất hiếm có mật độ lưỡng lượng từ cao giá thành rẻ, đã được ứng dụng nhiều trong việc chế tạo các động cơ điện, máy gia tốc proton, máy vi tính... NTĐH được ứng dụng trong lĩnh vực luyện kim để chế tạo hợp kim trung gian, biến tính chất lượng thép và hợp kim. Trong lĩnh vực thủy tinh các NTĐH được dùng làm chất khử màu, tạo màu cho vật liệu thủy tinh, chế tạo lăng kính, thấu kính chịu nhiệt, làm vật liệu mài đánh bóng thủy tinh và thiết bị quang học đặc biệt. NTĐH được sử dụng để sản xuất chất xúc tác trong công nghệ xử lý khí thải, công nghệ xúc tác hóa dầu và tổng hợp hữu cơ. Đất hiếm còn được sử dụng như chế phẩm dinh dưỡng kích thích sinh trưởng cho cây trồng và mang lại hiệu quả kinh tế cao trong nông nghiệp.

Báo cáo này trình bày một số các kết quả nghiên cứu có liên quan trong thời gian vừa qua tại phòng Vật Liệu Vô Cơ.

1. Phân tích nhiệt

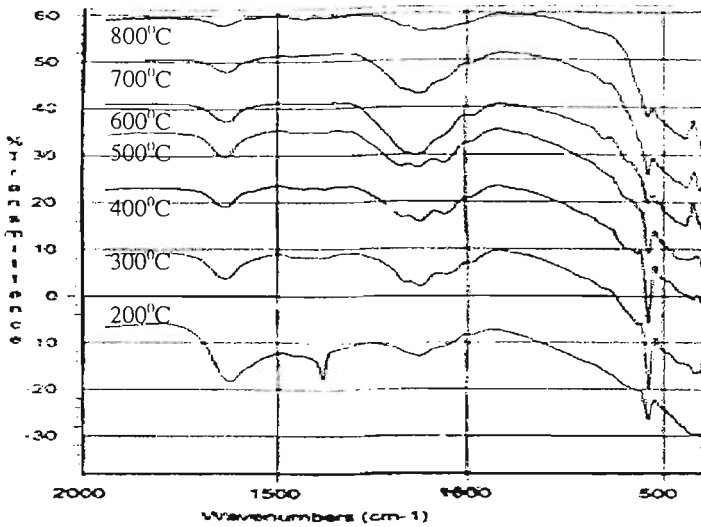
Phân tích nhiệt TGA và DTA cho những thông tin về hiệu ứng nhiệt, sự giảm khối lượng của mẫu liên quan đến các phản ứng chuyển pha trong quá trình gia tăng tuyến tính

nhệt độ. Một thí dụ điển hình trình bày trên hình 1. Sự giảm khối lượng từ nhiệt độ phòng đến 170⁰C (27,12%) trên đường TG là sự mất nước hydrat và sự phân hủy các ion nitrat, sự dehydrat của PVA tương ứng với peak thu nhiệt ở 144⁰C trên đường DTA. Quá trình giảm khối lượng từ 170⁰C đến 235⁰C (38,18%) được coi là sự đốt cháy hydrocacbon của phân tử PVA tương ứng với một peak phát nhiệt rất mạnh và hẹp có cực đại ở 229⁰C trên đường DTA. Từ 235⁰C đến 400⁰C quan sát thấy giảm khối lượng (5,38%) trên đường TG tương ứng với quá trình đốt cháy bã cacbon của PVA còn lại. Trên 400⁰C không thấy có sự biến đổi nào về khối lượng, điều này cho thấy sự hình thành của oxit xêri.



Hình 1: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA – DTG của gel Ce – PVA

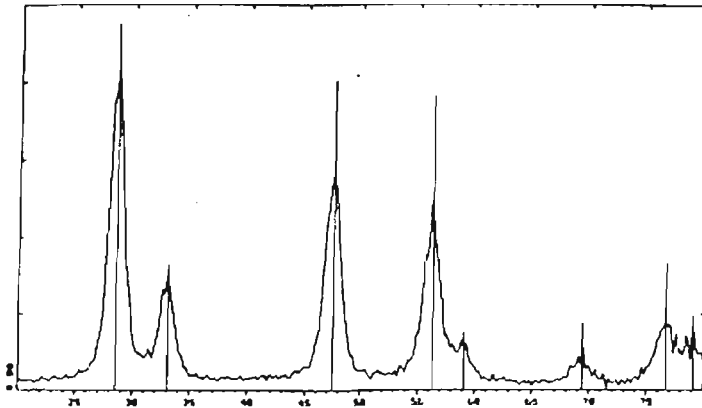
Quang phổ hồng ngoại (IR) cho biết những thông tin về sự biến đổi của gel precursor theo nhiệt độ. Trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý nhiệt xảy ra sự khử đồng thời các ion nitrat cùng với quá trình oxi hóa các nhóm hydroxyl (OH) của PVA thành nhóm cacboxyl (COOH). Các phối tử cacboxylat trong cấu trúc của PVA có thể tạo phức với các ion kim loại hình thành phức chelat kim loại trong cấu trúc polime của PVA có tác dụng ngăn cản sự kết tụ của các ion xêri. Sự có mặt của ion COO⁻ và ion nitrat trong precursor được thấy ở dải hấp thụ mạnh trong vùng 1634 và 1445 cm⁻¹ tương ứng với các ion cacboxylat phối trí. Dải hấp thụ ở vùng 1384 cm⁻¹ tương ứng với ion nitrat. Khi nhiệt độ nung mẫu ở 200⁰C dải hấp thụ 1634cm⁻¹ dịch chuyển về phía tần số thấp 1629 cm⁻¹ chứng tỏ các ion xêri đã liên kết phối trí qua oxy của nhóm cacboxyl (COOH) và dải hấp thụ 1445cm⁻¹ của ion nitrat cũng dịch chuyển về phía tần số thấp hơn 1394cm⁻¹. Khi tăng nhiệt độ các dải hấp thụ trong vùng 650 đến 442cm⁻¹ xuất hiện với cường độ tăng dần, điều này cho thấy bắt đầu có sự xuất hiện dao động hóa trị Ce – O của oxit xêri. Khi nhiệt độ tăng trên 500⁰C thì không thấy sự biến đổi nào trong phổ (Hình 2)



Hình 2: Quang phổ IR của mẫu nung ở 200,300,400,500,600,700 và 800°C.

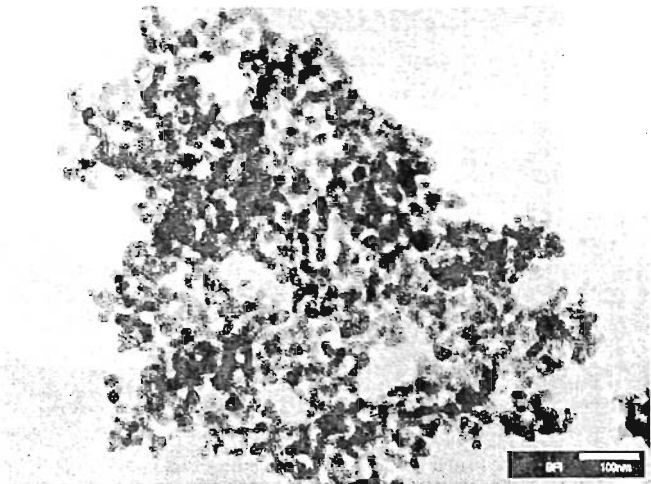
2. Xác định cấu trúc, hình thái học và diện tích bề mặt của mẫu.

Cấu trúc mạng tinh thể của mẫu nung ở 500°C đã được xác định bằng phổ XRD kết quả thu được CeO₂ có cấu trúc thuộc hệ lập phương. Điều này phù hợp với các nghiên cứu ở trên.



Hình 3: Giảm nhiễu tia X của mẫu nung ở 500°C.

Qua kính hiển vi điện tử cho thấy CeO₂ thu được có kích thước < 50nm (hình 4) và xác định diện tích bề mặt riêng của CeO₂ là 55m²/g.



Hình 4: Ảnh TEM của CeO_2 .

Đã sử dụng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp để tổng hợp một số oxit đất hiếm kết quả thu được như sau: La_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $23,75\text{m}^2/\text{g}$; Nd_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $18,99\text{m}^2/\text{g}$; Eu_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $9,43\text{m}^2/\text{g}$; Y_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $35,97\text{m}^2/\text{g}$.

B. Tổng hợp một số oxit kim loại có kích thước nanomet.

Đã nghiên cứu tổng hợp một số kim loại có nhiều ứng dụng trong thực tế như MnO_2 , NiO ...

1. Tổng hợp MnO_2 .

Từ lâu mangan là nguyên tố đã được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như vật liệu từ, vật liệu xúc tác, vật liệu hấp phụ, xúc tác oxi hóa dị thể $\text{Mn} - \text{Ce}$, $\text{Mn} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn} - \text{Zn} - \text{Cr}$ để oxi hóa chọn lọc các chất độc hại trong nước, nước thải. Hơn nữa MnO_2 còn là nhiên liệu rất quan trọng cho pin.

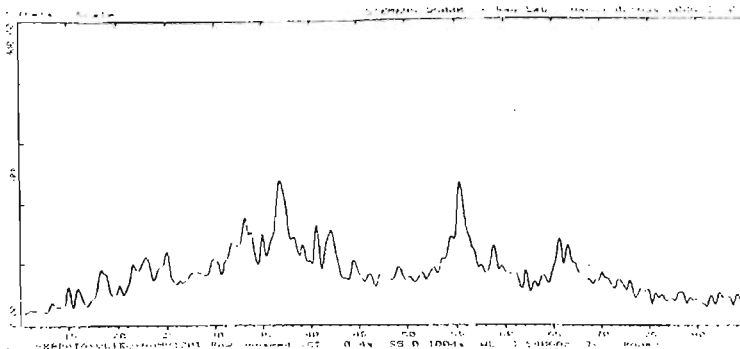
Đã nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt như pH tạo gel, nhiệt độ tạo gel, tỷ lệ giữa kim loại và PVA, thời gian nung, nhiệt độ nung..

Chúng tôi chọn mangan để trình bày cụ thể hơn vì đây là nguyên tố có nhiều ứng dụng trong thực tế như làm xúc tác xử lý khí, xử lý nước có nhiễm asen, sắt, mangan....

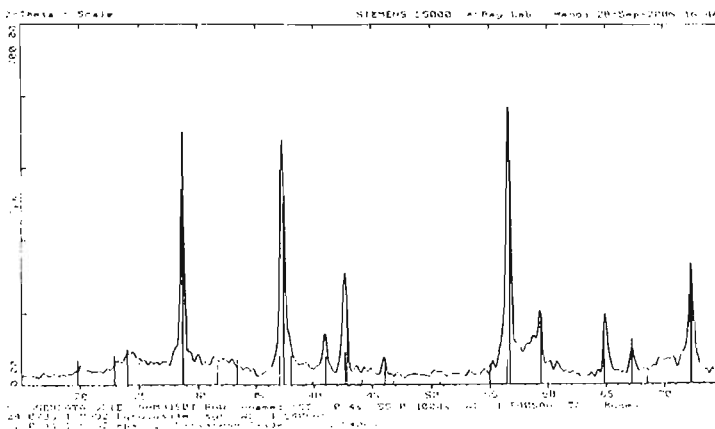
1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên cấu trúc pha của MnO_2 .

Mẫu được điều chế với tỷ lệ mol tương ứng Mn/PVA là $1/3$, nhiệt độ tạo gel là 80°C , sau đó nung ở các nhiệt độ khác nhau. Tiến hành ghi phổ nhiễu xạ tia X. Kết quả được chỉ ra ở (hình 5).

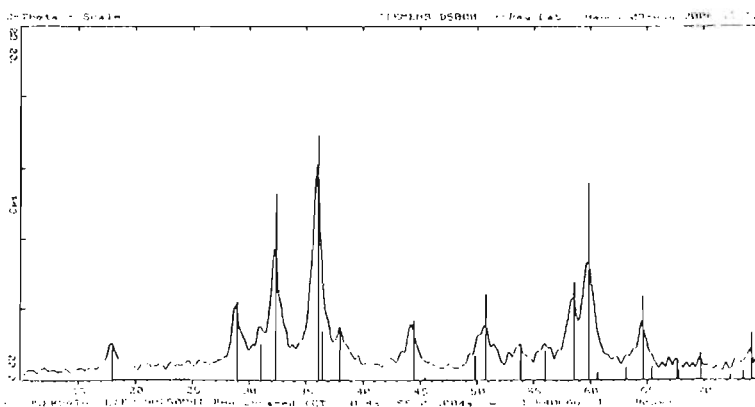
Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở 120°C.



Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở 150°C.



Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở 250°C.



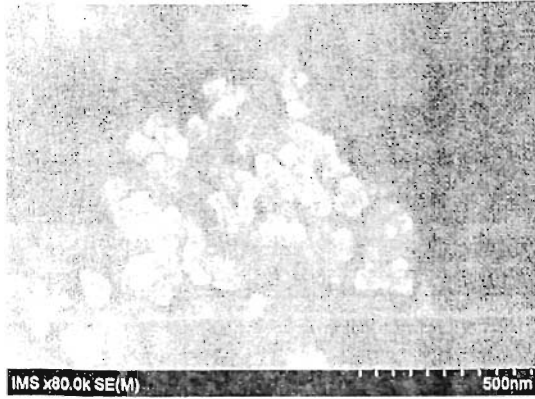
Hình

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở 120 ° C cho thấy mẫu bắt đầu hình thành tinh thể. Trong mẫu nung ở 150 ° C ta thấy pha kết tinh của mẫu là MnO_2 . Mẫu nung ở

250 °C xuất hiện pha kết tinh của mẫu là Mn_3O_4 . Qua đó thấy rằng để điều chế MnO_2 cần nung mẫu ở 150°C.

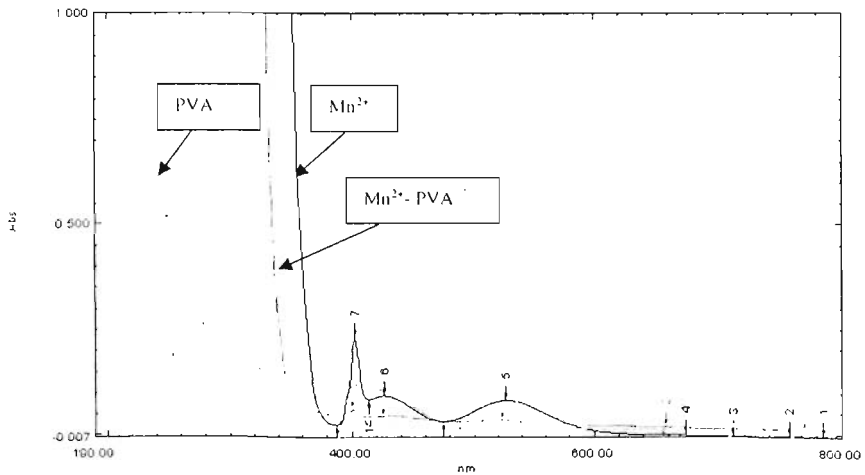
1.2. Xác định hình thái học và diện tích bề mặt của MnO_2 .

Mẫu MnO_2 chế tạo được đem phân tích hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét, kết quả cho thấy MnO_2 có kích thước < 50nm (hình 6).



Hình 6: Ảnh SEM của MnO_2 .

Như đã biết, PVA là một polyme dễ tan trong nước tạo chất nền để các cation kim loại phân bố đồng đều. Mặt khác, PVA còn có thể tạo phức với các ion kim loại. Để minh chứng cho sự tạo phức này chúng tôi đã tiến hành đo phổ tử ngoại của Mn^{2+} , dung dịch PVA và của gel Mn^{2+} - PVA. Kết quả được chỉ ra ở hình 7.



Hình 7: Phổ tử ngoại của Mn^{2+} , dung dịch PVA và của gel Mn^{2+} - PVA.

Qua hình 7 ta thấy phổ tử ngoại của dung dịch PVA có cực đại ở 240nm còn của Mn^{2+} có cực đại ở 410nm. Khi tạo gel của Mn^{2+} với PVA cực đại ở 410nm mất đi và chuyển về 400nm. Điều này cho ta thấy giữa Mn^{2+} với PVA có sự tạo phức từ đó dẫn tới gel đồng nhất và tạo hạt riêng rẽ (không bị kết hạt).

1.3. Đánh giá khả năng hấp phụ của MnO_2 nanomet theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Đường hấp phụ đẳng nhiệt langmuir được áp dụng thành công vào nhiều quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm và sử dụng rộng rãi nhất trong việc mô tả quá trình hấp phụ chất tan từ môi trường lỏng. Phương trình Langmuir có dạng:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f}$$

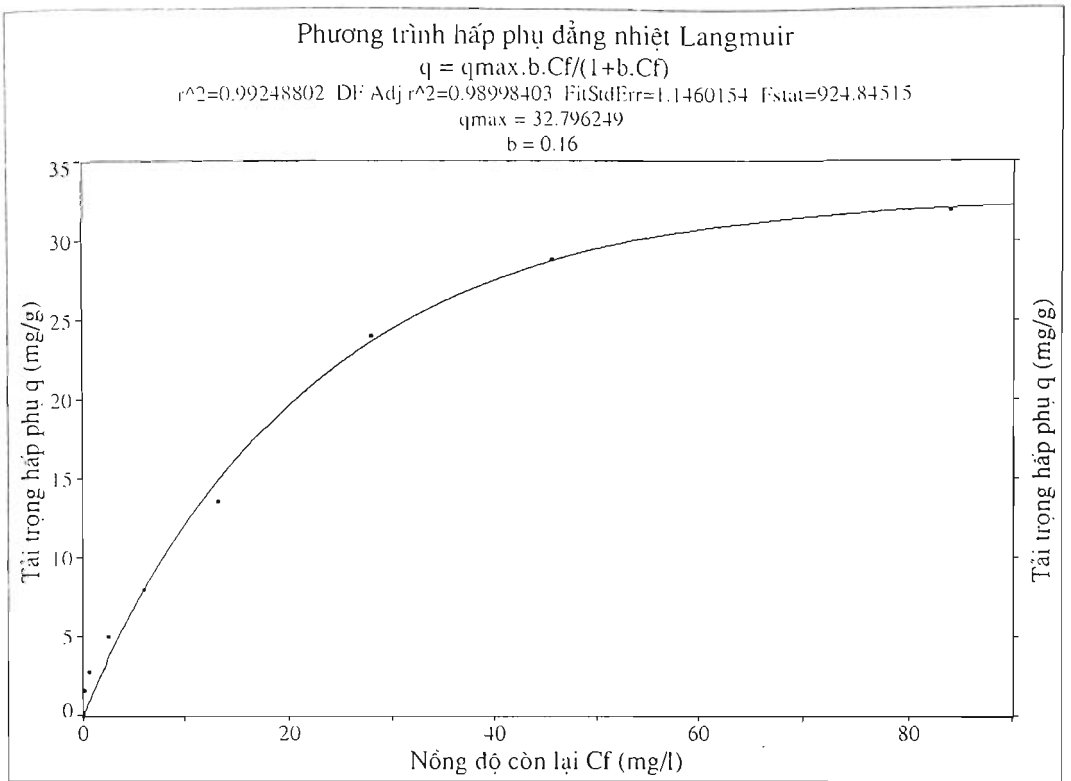
Trong đó: q_{\max} : Tải trọng hấp phụ trên bề mặt đơn lớp (mg/g)
 q : Hàm lượng kim loại đã được hấp phụ (mg/g)
 b : Hằng số đẳng nhiệt của phương trình (dm^3/mg)

Trong các thí nghiệm mẫu hấp phụ với nồng độ ban đầu của asen từ 1ppm đến 100ppm được pha từ dung dịch chuẩn asen 1000ppm (mesh-Đức), tiến hành trên máy khuấy từ (Hana-Y) liên tục một lượng bột MnO_2 với pha dung dịch asen, cứ sau khoảng thời gian xác định, đảm bảo quá trình hấp phụ đạt bão hoà (quá trình hấp phụ đạt cân bằng) chúng tôi lấy mẫu ra xác định nồng độ asen. Kết quả phân tích các mẫu thí nghiệm của chúng tôi đều đo trên máy hấp thụ nguyên tử AAS (shimadzu-Nhật), kết quả chi ra dưới bảng 1:

Bảng 1: Tải trọng hấp phụ phụ thuộc vào nồng độ asen ban đầu.

Nồng độ ban đầu C_0 ($\mu g/l$)	Nồng độ còn lại C_f ($\mu g/l$)	Tải trọng hấp phụ q (mg/g)
1000	200	1.6
2000	600	2,8
5000	2500	5
10000	6000	8
20000	13200	13.6
40000	28000	24
60000	45600	28.8
100000	84000	32

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ asen trên vật liệu MnO_2 từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm bằng phần mềm Table Curve được đưa ra trong hình 8.



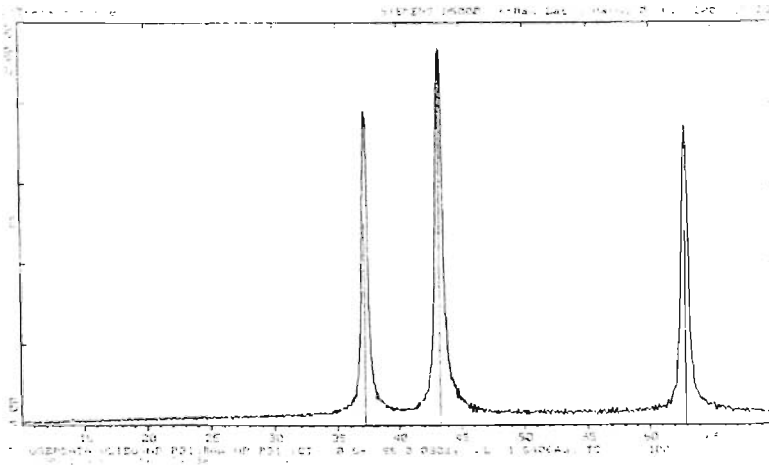
Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ arsen của MnO_2 nanomet.

Nhận xét: sự hấp phụ arsen trên MnO_2 nanomet được mô tả khá tốt bằng mô hình Langmuir hệ số hồi qui cho mô hình này đối với arsen là 99.2%

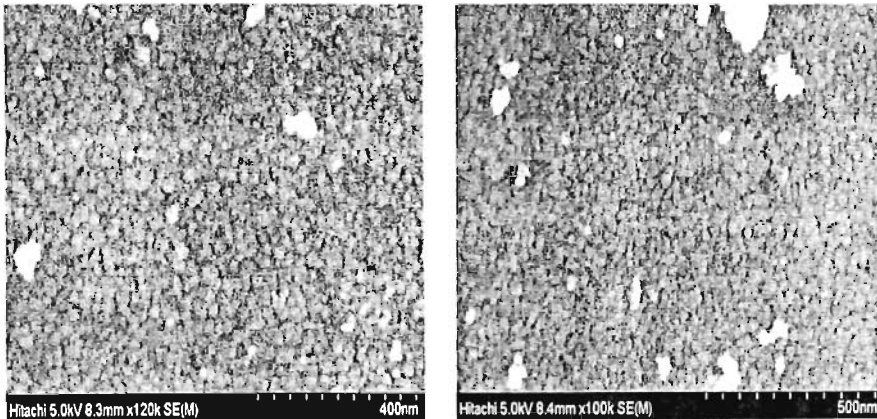
Kết quả cũng chỉ ra rằng tải trọng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 32.79 mg/g.

2. Điều chế NiO có kích thước nanomet.

Mẫu được tổng hợp ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel $80^{\circ}C$, tỷ lệ Ni/PVA là 1/3 đã được xử lý nhiệt cho ta NiO đơn pha (hình 9) có kích thước < 50nm (hình 10) với diện tích bề mặt $32,57m^2/g$.



Hình 9: Giản đồ nhiễu xạ tia X của NiO.



Hình 10: Ảnh SEM của NiO.

IV. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu công nghệ tổng hợp được một số oxit đất hiếm, oxit kim loại có kích thước nanomet với diện tích bề mặt lớn bằng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp: CeO_2 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $55\text{m}^2/\text{g}$; La_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $23,75\text{m}^2/\text{g}$; Nd_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $18,99\text{m}^2/\text{g}$; Eu_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $9,43\text{m}^2/\text{g}$; Y_2O_3 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $35,97\text{m}^2/\text{g}$. MnO_2 có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $49,75\text{m}^2/\text{g}$ và NiO có kích thước $< 50\text{nm}$ với diện tích bề mặt $32,57\text{m}^2/\text{g}$.

Đã nghiên cứu ứng dụng một số oxit đất hiếm và vật liệu chứa các oxit này làm xúc tác xử lý khí thải và đánh giá sự hấp phụ asen trên MnO_2 nanomet bằng phương trình Langmuir với hệ số hồi qui đối với asen là 99.2%, và tải trọng hấp phụ cực đại 32.79mg/g .