

TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP V_2O_5 - WO_3 KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHẤY GEL

Lưu Minh Đại¹, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức

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

Đến Tòa soạn 10-9-2010

Abstract

Using Polyvinyl Alcohol (PVA) as polymer basic for the gel combustion method, nanosized of mixed oxides powder V_2O_5 - WO_3 have been synthesized by the combustion of gel from PVA and metal nitrate at low temperature (550°C). Characterization of mixed oxides powder V_2O_5 - WO_3 was determined by X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Brunauer Emmet Teller (BET). The gel combustion method was a successful method with short time for synthesis, with available raw materials and without special equipment. The simple phase of mixed oxides powder V_2O_5 - WO_3 were obtained from thermal treatment at 550°C for two hour. The optimum condition of synthesis method: Molar ratio metal/PVA = 1:3, pH = 4, gel formation temperature at 80°C. The specific surface area of mixed oxides powder V_2O_5 - WO_3 was 39.70 m²/g and average partical size was less than 50 nm.

Keywords: Mixed oxides V_2O_5 - WO_3 powders, polyvinyl alcohol, combustion method.

1. MỞ ĐẦU

Tính nổi trội trong các ứng dụng đa dạng của TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 là chất oxi hoá mạnh được sử dụng trong rất nhiều phản ứng oxi hoá, xúc tác oxi hoá trong hoá học hữu cơ cho nhiều hợp chất như toluen và các dẫn xuất của nó. Các nghiên cứu gần đây cho thấy V_2O_5/TiO_2 , WO_3/TiO_2 , V_2O_5 - WO_3/TiO_2 có kích thước nanomet được dùng để xử lý các khí độc hại như NO_x , SO_x , dioxin, furan [1-7]. Trong công trình này chúng tôi dùng phương pháp đốt cháy gel PVA để tổng hợp oxit hỗn hợp V_2O_5 - WO_3 kích thước nanomet ở nhiệt độ thấp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và dụng cụ

NH_4VO_3 , NH_4OH , $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O$, polyvinyl ancol (PVA), axit nitric HNO_3 , hidropeoxit H_2O_2 30%, NaOH đều có độ sạch phân tích.

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, bình định mức các loại, pipet, máy khuấy từ, con khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, lò nung, chén nung, tủ sấy.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cho PVA vào cốc 100 ml, thêm một lượng nước

cát thích hợp và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA. Thêm một lượng dung dịch muối kim loại V^{5+} , W^{6+} với tỷ lệ mol $(V^{5+}+W^{6+})/PVA = 1/3$ và tiến hành quá trình tạo gel ở 80°C cho đến khi gel màu xanh trong suốt được tạo thành. Gel được sấy ở 120°C. Sau khi xử lý nhiệt mẫu được đưa đi phân tích nhiệt, phân tích X-ray xác định cấu trúc, kích thước hạt và hình thái học.

Giàn đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ $CuK\alpha$.

Chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-530 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Bruauer-Emmet-Teller) trên máy SA-3100 của hãng Coulter (Mỹ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn nhiệt độ nung

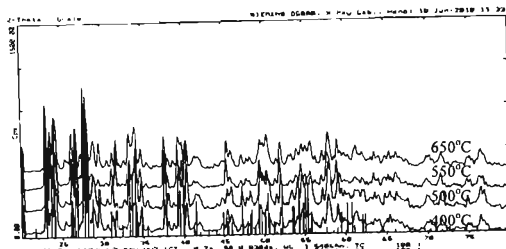
Mẫu được điều chế ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80°C, tỷ lệ $(V^{5+}+W^{6+})/PVA = 1/3$. Mẫu được nung ở 400, 500, 550 và 650°C sau đó đem phân tích cấu trúc trên máy Siemens D 5000. Kết quả được đưa ra ở hình 1.

Kết quả hình 1 cho thấy, mẫu nung ở 400°C và 500°C, pha WO_3 - V_2O_5 thu được là chủ yếu nhưng còn lẫn pha VO_2 (điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đây của chúng tôi về sự hình thành pha V_2O_5 vào nhiệt độ nung), khi mẫu nung ở 550 và

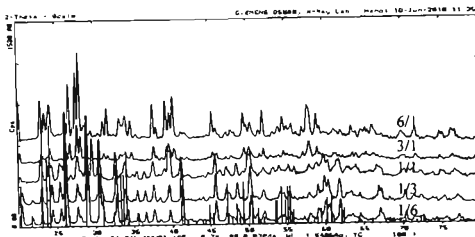
650°C đều thu được $WO_3-V_2O_5$ duy nhất. Trong các thí nghiệm tiếp theo nhiệt độ nung 550°C đã được chọn.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol V/W/PVA

Khảo sát tỷ lệ mol (V/W)/PVA trong quá trình hình thành pha $WO_3-V_2O_5$, tiến hành khảo sát tỷ lệ mol kim loại/PVA thay đổi lần lượt là 6/1, 3/1, 1/1, 1/3, 1/6, nhiệt độ tạo gel 80°C, pH = 4, nhiệt độ nung 550°C trong 2 giờ. Kết quả chỉ ra ở hình 2.



Hình 1: Giản đồ X-ray của mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau



Hình 2: Giản đồ X-ray của mẫu tỷ lệ V/W khác nhau

Theo hình 2, ở tỷ lệ mol kim loại/PVA là 1/1; 1/3 thu được $WO_3-V_2O_5$ đơn pha, còn các tỷ lệ khác pha thu được chủ yếu là $WO_3-V_2O_5$ nhưng còn lẫn pha VO_2 (khi tỷ lệ mol kim loại/PVA = 6/1, 3/1, lượng PVA không đủ để đốt cháy gel kim loại-PVA và oxi hóa VO_2 thành V_2O_5). Còn khi tỷ lệ 1/6 do lượng PVA dư thừa hydrocarbon trong quá trình cháy sinh ra khí CO, khí này khử một phần nhỏ V_2O_5 về VO_2). Do vậy tỷ lệ 1/3 đã được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của pH tạo gel

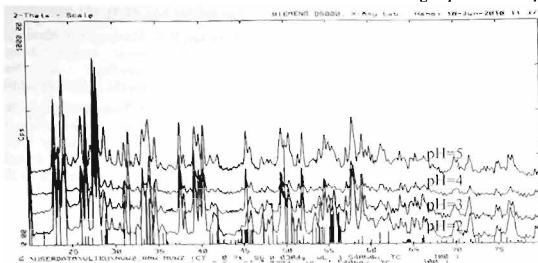
Tiến hành điều chế mẫu tương tự như phần trên

với pH thay đổi từ 2 đến 5. Mẫu thu được đem xác định cấu trúc kết quả được đưa ra ở hình 3.

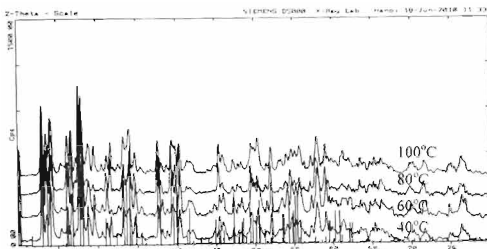
Từ giản đồ hình 3 cho thấy, quá trình tạo gel trong khoảng pH khảo sát gần như không ảnh hưởng đến sự tạo thành pha $WO_3-V_2O_5$. Tuy nhiên, để thuận lợi cho việc tiến hành tổng hợp mẫu cũng như thu được kích thước nanomet của mẫu giá trị pH = 4 được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Tiến hành điều chế mẫu tương tự như phần trên với nhiệt độ tạo gel thay đổi từ 60 đến 100°C. Kết quả phân tích X-ray được đưa ra ở hình 4.



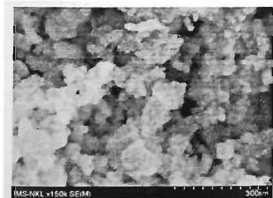
Hình 3: Giản đồ X-ray của mẫu ở các pH khác nhau



Hình 4: Giản đồ X-ray của mẫu ở nhiệt độ tạo gel khác nhau

Từ kết quả thu được trên hình 4 cho thấy, đều thu được $WO_3-V_2O_5$ đơn pha, tức là nhiệt độ tạo gel gần như không ảnh hưởng đến quá trình hình thành pha. Để thuận lợi cho quá trình nghiên cứu tiếp theo nhiệt độ tạo gel cần được tiến hành ở 80°C.

Mẫu được tổng hợp trong các điều kiện tối ưu nêu trên được đem chụp ảnh SEM trên máy JEOL-5300 (Nhật Bản). Kết quả chi ra ở hình 5.



Hình 5: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của $V_2O_5-WO_3$

Theo hình 5 cho thấy mẫu, $V_2O_5-WO_3$ có kích thước hạt đồng nhất < 50 nm với diện tích bề mặt riêng được đo trên máy SA-3100 là 39,70 m²/g.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp hệ $V_2O_5-WO_3$ ở nhiệt độ tạo gel 80°C, pH = 4, tỷ lệ kim loại/PVA = 1/3, nhiệt độ nung 500°C trong 2 giờ. Mẫu bột $V_2O_5-WO_3$ thu được đồng nhất có kích thước < 50 nm, với diện tích bề mặt riêng 39,70 m²/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Văn Tường. Các phương pháp tổng hợp gốm, ĐHKHTN-ĐHQG, Hà Nội (2004).
2. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức. Tạp chí Hóa học, 47(2), 198-202 (2009).
3. Byeong Woo Lee, Hyun Cho and Dong Woo Shin

- Journal Ceramic Processing Research, 8(3), 203-207 (2007).
4. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Văn Thị. *Một số đặc trưng trong quá trình điều chế xúc tác Vanadi oxit/TiO₂ bằng phương pháp LCD*, Tạp chí Hoá học, 40(4), 32-34 (2002).
 5. Phạm Thanh Huyền, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yêm. *Phương pháp khử hóa theo chương trình nhiệt độ (TPR) nghiên cứu tính chất oxy hóa khử và xác định trạng thái đơn lớp của hệ xúc tác V₂O₅/TiO₂*, Tạp chí Hoá học, 41(3), 101-104 (2003).
 6. H. Sarkas, P. G. Murray, et al. *Nanocrystalline mixed metal oxides novel oxygen storage materials*, Technical Proceedings of Nanotechnology Conference Nanotech, 3, 496-498 (2004).
 7. D. P. Debecker, F. Bertinchamps, N. Balangenois, P. Eloy, E.M. Gaigneaux. *On the impact of the choice of model VOC in the evaluation of V-Based catalysts for the total oxidation of Dioxins: Furan vs. Chlorobenzene*, Applied Catalysis B: Environmental, 74, 223-232 (2007).

Liên hệ: Lưu Minh Đại

Viện Khoa học Vật liệu,
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: nhiemdn@ims.vast.ac.vn.