

TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP Fe_2O_3 - Mn_2O_3 KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Lưu Minh Đại¹, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức

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

Đến Tòa soạn 10-8-2010

Abstract

Nanostructured Fe_2O_3 - Mn_2O_3 mixed oxide particles have been prepared by using polyvinyl alcohol gel method without any intermediate phase formation. The crystal structure and particles morphology have been investigated by XRD (X-Ray Diffraction). SEM (Scanning Electron Microscopy) and BET (Brunauer-Emmet-Teller) measurement. Further thermal treatment at 180-550°C for 2 hours yield the phases of the mixed oxides Fe_2O_3 - Mn_2O_3 with average size < 25 nm. Its specific surface area is 68.5 m²/g.

Keywords: Nanostructured Fe_2O_3 - Mn_2O_3 mixed oxide, polyvinyl alcohol, combustion method.

1. MỞ ĐẦU

Những nghiên cứu gần đây cho thấy việc chế tạo ứng dụng các hợp chất của sắt, mangan để hấp phụ sắt, mangan, asen ngày càng được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm [1, 4] Trong bài báo này thông báo một số kết quả nghiên cứu tổng hợp oxit hỗn hợp Fe_2O_3 - Mn_2O_3 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ

Dung dịch $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, NH_4OH , axit nitric HNO_3 , polyvinyl ancol (PVA) đều có độ sạch phân tích.

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, bình định mức 25 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, pipet, máy khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, chén nung, tủ sấy, lò nung.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Cho PVA vào cốc 100 ml, thêm nước cất thích hợp và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA. Thêm một lượng dung dịch $Fe(NO_3)_3$ và $Mn(NO_3)_2$, theo tỷ lệ mol tương ứng. Dung dịch được khuấy cho đến khi hệ gel đồng nhất được tạo thành gel được sấy ở 120°C. Sau khi xử lý nhiệt mẫu được phân tích X-Ray xác định cấu trúc, kích thước hạt và hình thái học.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Gián 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) S-4800 (Nhật Bản).

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

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn nhiệt độ nung

Dựa trên các kết quả nghiên cứu đã công bố về điều kiện hình thành pha của Fe_2O_3 và Mn_2O_3 riêng rẽ [5, 6] chúng tôi tiến hành điều chế oxit hỗn hợp Fe_2O_3 - Mn_2O_3 kích thước nanomet.

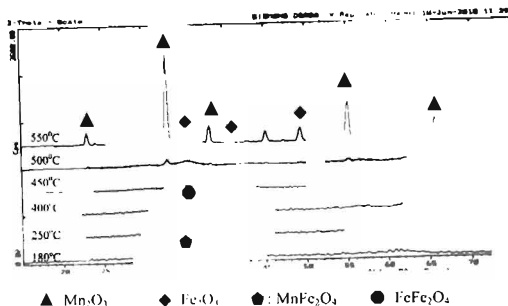
Điều chế các mẫu với tỷ lệ Fe/Mn là 1/1; tỷ lệ kim loại $(Fe+Mn)/PVA = 1/3$, nhiệt độ tạo gel 80°C; pH = 4; gel được nung ở nhiệt độ khác nhau 180°C, 250°C, 400°C, 450°C, 500°C và 550°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu. Kết quả được chỉ ra ở hình 1.

Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở 180°C cho thấy pha kết tinh của mẫu có cấu trúc spinen $MnFe_2O_4$ là chính và lẫn một phần nhỏ pha Fe_2O_3 . Khi nung mẫu ở 250°C và 400°C pha chính là Fe_2O_4 được phát hiện dưới dạng spinen $FeFe_2O_4$, có lẫn pha Fe_2O_3 , không thấy sự xuất hiện pha của mangan oxit. Khi nung mẫu ở 550°C chỉ có pha của oxit hỗn hợp Fe_2O_3 - Mn_2O_3 được hình thành. Do vậy, để điều chế oxit hỗn hợp Fe_2O_3 - Mn_2O_3 cần nung ở 550°C trong 2 giờ.

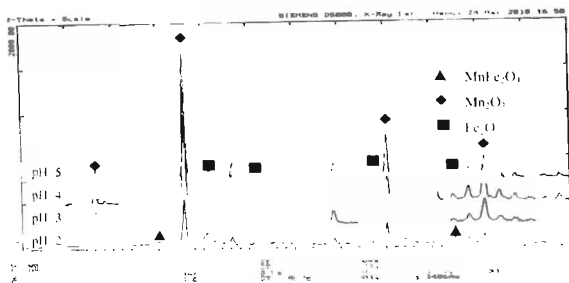
3.2. Ảnh hưởng của pH

Tổng hợp mẫu của Fe/Mn với tỷ lệ mol là 1/1,

nhệt độ tạo gel là 80°C ở các giá trị pH lần lượt là 2, 3, 4, 5 và nung ở nhiệt độ 550°C trong 2 giờ. Kết quả ghi gián đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu chỉ ra ở hình 2.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau



Hình 2: Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu được tổng hợp ở pH khác nhau

Trên giản đồ ta thấy mẫu điều chế ở pH = 2 có lẫn lượng nhỏ pha spinel $MnFe_2O_4$, ở pH = 3 chỉ thấy xuất hiện duy nhất pha Mn_2O_3 và không thấy xuất hiện pha tinh thể của oxit sắt, ở pH = 4 và 5 chỉ có oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$. Chúng tôi chọn pH = 4 cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol kim loại và PVA

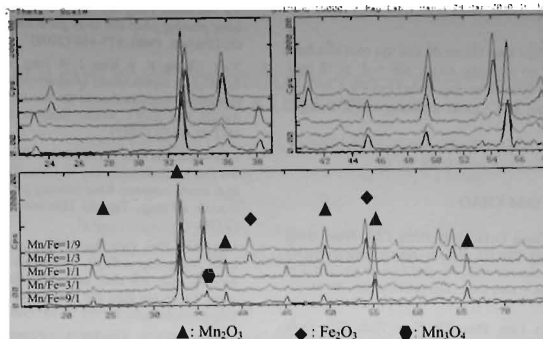
Điều chế các mẫu gel ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel là 80°C và tỷ lệ mol Fe/Mn (KL/PVA = 1/3) lần lượt là 9/1; 3/1; 1/1; 1/3; 1/9. Sấy khô và nung gel ở 550°C trong 2 giờ. Ghi gián đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu tổng hợp chỉ ra ở hình 3.

Trên giản đồ hình 3 mẫu điều chế với tỷ lệ mol Mn/Fe = 9:1 có các pha kết tinh Mn_2O_3 , Fe_2O_3 và

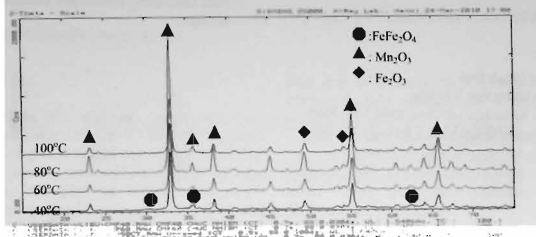
Mn_2O_3 . Ở tỷ lệ mol Mn/Fe = 3:1 pha kết tinh của mẫu là Mn_2O_3 và Fe_2O_3 . Ở tỷ lệ mol Mn/Fe = 1:3 và 1:9 pha kết tinh là Fe_2O_3 không thấy xuất hiện tinh thể bất kỳ nào có chứa mangan. Ở tỷ lệ mol Mn/Fe = 1:1 chỉ có pha của oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$. Do vậy, để điều chế oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$ chúng tôi chọn tỷ lệ mol Mn/Fe = 1.1.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Điều chế các gel với tỷ lệ mol Mn/Fe = 1:1, pH = 4 và ở nhiệt độ tạo gel khác nhau (40, 60, 80, 100°C). Gel được sấy khô và nung ở 550°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi gián đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu. Kết quả chỉ ra ở hình 4.



Hình 3: Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu được chế tạo ở tỷ lệ Fe/Mn khác nhau

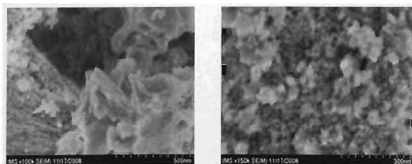


Hình 4: Phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau

Trên giản đồ ta thấy mẫu điều chế từ gel hình thành ở nhiệt độ 40°C có lẫn pha $FeFe_2O_4$, các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel 60, 80, 100°C là đơn pha của oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$. Chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel là 80°C để tổng hợp vật liệu.

Mẫu tổng hợp theo tỷ lệ mol $Mn/Fe = 1:1$, tỷ lệ mol kim loại $(Mn+Fe)/PVA = 1:3$, pH = 4, nhiệt độ tạo gel là 80°C, nhiệt độ nung 550°C trong 2 giờ được phân tích hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Trên hình 5 cho thấy mẫu điều chế ra

rất xốp, với cấu trúc nano với nhiều lỗ trống. Trong quá trình PVA tạo gel với các ion kim loại, một mặt PVA phân bố đồng đều các ion kim loại trong mạng lưới cấu trúc, mặt khác khi cháy PVA đã làm cho quá trình tổng hợp đốt cháy tức thời tạo ra sản phẩm oxit có cấu trúc nano với nhiều lỗ trống (hình 5). Diện tích bề mặt riêng của oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$ được xác định bằng phương pháp BET là $68,5 \text{ m}^2/\text{g}$ và kích thước hạt cỡ 25 nm.



Ảnh SEM của mẫu nung ở 550°C

4. KẾT LUẬN

Đã tìm được điều kiện tối ưu để chế tạo oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$ có cấu trúc nano: pH = 4, tỷ lệ mol Mn/Fe = 1/1; tỷ lệ kim loại (Mn+Fe)/PVA = 1:3; nhiệt độ tạo gel 80°C; nhiệt độ nung 550°C trong 2 giờ.

Sản phẩm oxit hỗn hợp $Fe_2O_3-Mn_2O_3$ có kích thước cỡ 25 nm và diện tích bề mặt 68,5 m²/g

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Uyên, Trần Hồng Côn, Phạm Hùng Việt, Hoàng Văn Hà. *Nghiên cứu sử dụng quặng sắt (Limonit) làm tác nhân hấp phụ loại bỏ an toàn asen ra khỏi nước sinh hoạt*. Tạp chí Hóa học, 38(4), 72-76 (2000).
2. Phạm Văn Lâm, Phan Thị Ngọc Bích, Đào Quốc hương. *Chế tạo, khảo sát các đặc trưng và hiệu ứng hấp phụ asen của vật liệu oxit sắt từ kích thước nano*. Tạp chí Hóa học, 45, 11-15 (2007).
3. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chúc,

Vũ Thế Ninh. *Tổng hợp $NiFe_2O_4$ kích thước nanome bằng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp*. Tạp chí Hóa học, 46(6), 675-680 (2008).

4. Y. Y. Chang, K. S. Kim, J. H. Jung, J. K. Yang and S. M. Lee. *Application of iron - coated sand and manganese - coated sand on the treatment of both As(III) and As(V)*. Water Science & Technology, 55(1-2), 69-75 (2007).
5. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chúc, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan. *Tổng hợp Mn_2O_3 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp*. Tạp chí Hóa học, 46(4), 451-455 (2008).
6. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tố Loan. *Tổng hợp $\alpha-Fe_2O_3$ kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel và sử dụng để hấp phụ asen*. Tuyển tập Báo cáo Khoa học Hội Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ V, 341-346 (2009).
7. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr. *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review*. Department of Chemistry, Mississippi State University, Mississippi State, MS 39762, USA (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.