

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO NiO/Cr₂O₃/ZnO VÀ THỬ NGHIỆM XỬ LÝ CHẤT THẢI CHỨA DẪN XUẤT HALOGEN

Trịnh Đình Định¹, Trần Thị Huyền², Tống Văn Giang³, Trần Thị Thảo⁴,
Nguyễn Đức Minh⁵, Trịnh Lan Hồng⁶

TÓM TẮT

Tổng hợp vật liệu nano NiO/Cr₂O₃/ZnO bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất Zn(CH₃COO)₂.2H₂O; Ni(NO₃)₂.6H₂O; Cr(NO₃)₃.9H₂O khi có mặt triethanolamine (TEA). Đã xác định thành phần pha, kích thước hạt, hình thái học, thành phần hóa học bằng phương pháp X-ray, SEM, EDX. Kết quả, vật liệu NiO/Cr₂O₃/ZnO có một số tính chất như kích thước hạt nano trong khoảng 10 nm đến 50 nm, tỷ lệ phần trăm nguyên tử giữa Zn, Ni và Cr là 65,1:23,8:11,1; tinh thể NiO/Cr₂O₃/ZnO tồn tại ở dạng wurtzite của Zn, vật liệu có khả năng phân hủy monochlorobenzene nhanh, ngay cả ở vùng nhiệt độ thấp và có độ chuyển hóa cao hơn (đạt 84,58% tại 400°C).

Từ khóa: Nano NiO/Cr₂O₃/ZnO, phân hủy monochlorobenzene, phương pháp sol-gel.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Những năm gần đây sự phát triển mạnh mẽ của khoa học công nghệ, trong đó có rất nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu nano để xử lý chất thải nhiễm chất hữu cơ khó phân hủy, những phương pháp truyền thống và những phương pháp mới như: Phương pháp ngưng tụ pha hơi, đồng kết tủa, nhiệt phân, thủy phân, điện kết tủa, phản ứng sol-gel... [1], [2]. Tuy nhiên, điều quan trọng nhất trong tổng hợp vật liệu nano là kiểm soát kích thước và sự phân bố theo kích thước của các cấu tử hay các pha tạo thành, phương pháp oxi hóa nâng cao đã được nghiên cứu thay thế phương pháp truyền thống để xử lý chất thải nhiễm chất hữu cơ khó phân hủy dựa trên các loại vật liệu nano như: nano ZnO, hệ nano NiO/Cr₂O₃/ZnO, ZnO/V₂O₅, ZnO/Al₂O₃... phương pháp này đã thu được kết quả đầy hứa hẹn trong vấn đề xử lý chất thải nhiễm monochlorobenzene [3], [4], [5]. Tuy nhiên, việc sử dụng nano ZnO vẫn còn hạn chế do nano ZnO sạch chỉ phát huy được khả năng xúc tác trong khoảng nhiệt độ cao hơn 500°C [6], [7], [8]. Để tiết kiệm năng lượng, đặc biệt là giảm nhiệt độ trong quá trình xử lý monochlorobenzene và đạt hiệu quả cao hơn, cần mở rộng phổ hấp thụ dẫn xuất monochlorobenzene của ZnO. Để giải quyết vấn đề nêu trên chúng tôi thực hiện đề tài “*Tổng hợp vật liệu NiO/Cr₂O₃/ZnO kích thước nano và ứng dụng xử lý chất thải chứa monochlorobenzene*”.

^{1,3,4,5} Công ty Cổ phần Công nông nghiệp Tiến Nông, Thanh Hóa

^{2,6} Giảng viên khoa Nông - Lâm - Ngư nghiệp, Trường Đại học Hồng Đức

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (>99%); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99%); $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (>99%), HNO_3 86% (AR), NaOH (>96%) (AR), CH_3COCH_3 (>99%).

Thiết bị sử dụng: Cân phân tích (độ chính xác $\pm 0,0001$ g), máy khuấy từ IKA (Mỹ), tủ sấy (20°C đến 300°C), lò nung Lenton (Anh, nhiệt độ từ 20°C đến 1200°C), máy đo pH.

2.1.2. Phương pháp nghiên cứu

2.1.2.1. Tổng hợp vật liệu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Vật liệu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Dung dịch $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,5M; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,5M đã được chuẩn bị. Lấy 20ml $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 10ml $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ và 5ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ cho vào cốc chịu nhiệt, thêm 1ml dung dịch TEA khuấy đều bằng máy khuấy từ thu được dung dịch đồng nhất A. Nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 2M vào dung dịch A, khuấy mạnh (1000 vòng/ phút) đến khi pH = 9, quá trình thủy phân diễn ra thu được dạng sol. Tiếp tục khuấy đều và gia nhiệt cho dung dịch ở nhiệt độ 80°C trong một giờ, sau đó để yên trong 24 giờ để chuyển từ dạng sol sang dạng gel màu tím nhạt. Hỗn hợp dạng gel tạo thành được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ muối của Na^+ và các ion tan khác, sấy khô trong 10 giờ ở nhiệt độ 105°C . Sản phẩm nung ở nhiệt độ 450°C ; 500°C ; 550°C và 600°C trong thời gian 2 giờ thu được vật liệu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

2.1.2.2. Tính chất và khả năng phân hủy monochlorobenzene của nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Tính chất của vật liệu

Dạng thù hình của tinh thể $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ được xác định bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X (X-ray) trên thiết bị Brucker D8 - Advance của Đức, nguồn phát xạ Cu K_α , kính lọc tinh thể đơn sắc, đệm chuẩn bằng Al_2O_3 , tốc độ quay $3,03^\circ/0,5\text{s}$.

Thành phần nguyên tố xác định bằng phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Hình thái của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM).

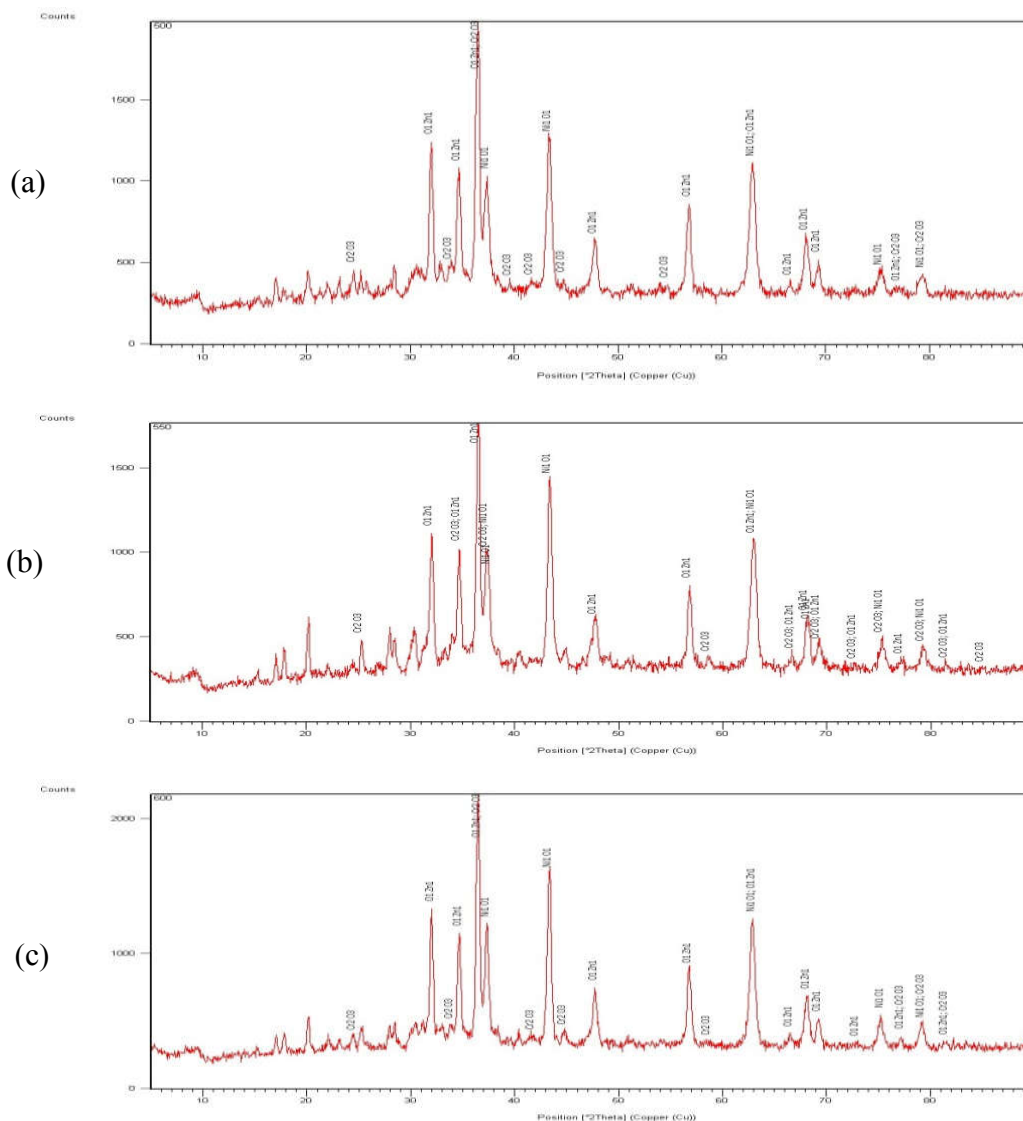
Khả năng xúc tác của vật liệu

Khả năng xúc tác của vật liệu nano được xác định bằng phương pháp sắc kí khối phổ GC-MS. Mỗi một nhiệt độ nghiên cứu, mẫu được bơm trực tiếp 3 lần vào máy sắc kí đảm bảo sai số với giá trị dùng cho tính toán hiệu suất là gia trị chiều cao trung bình pic sắc kí trên gian đồ của ba lần bơm. Xúc tác được khảo sát từ nhiệt độ $200 \div 800^\circ\text{C}$, hiệu suất chuyển hóa monochlorobenzene được so sánh với nồng độ monochlorobenzene tại 30°C không qua xúc tác (gọi là nồng độ C_0 - chiều cao pic H_0).

2.2. Kết quả và thảo luận

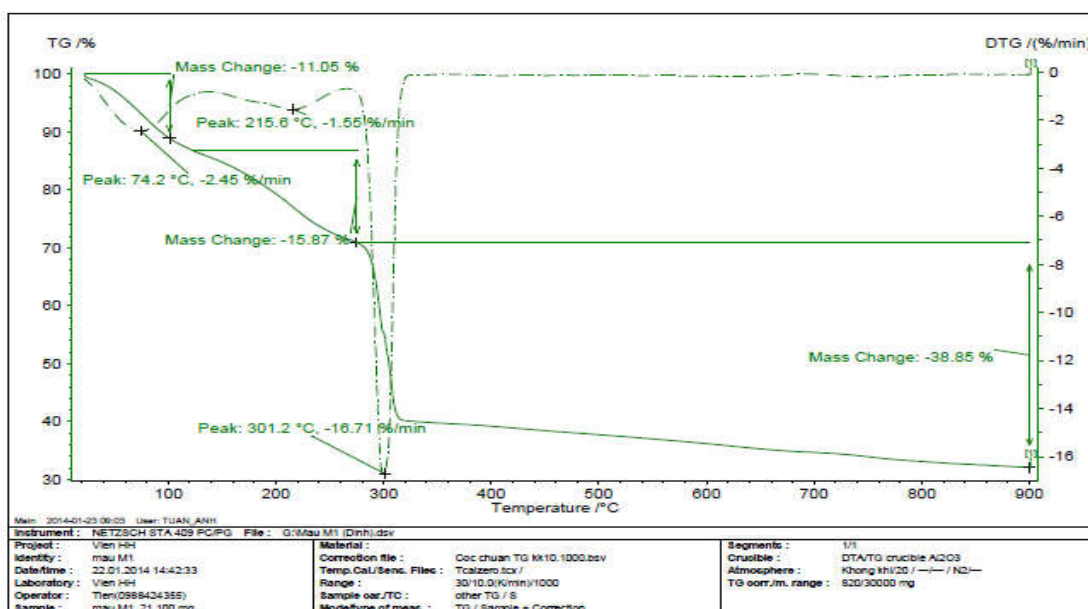
2.2.1. Tính chất của vật liệu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Hình 1 cho thấy, đặc trưng thành phần pha và cấu trúc của vật liệu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ tổng hợp được sau khi nung ở các nhiệt độ 500°C , 550°C và 600°C .



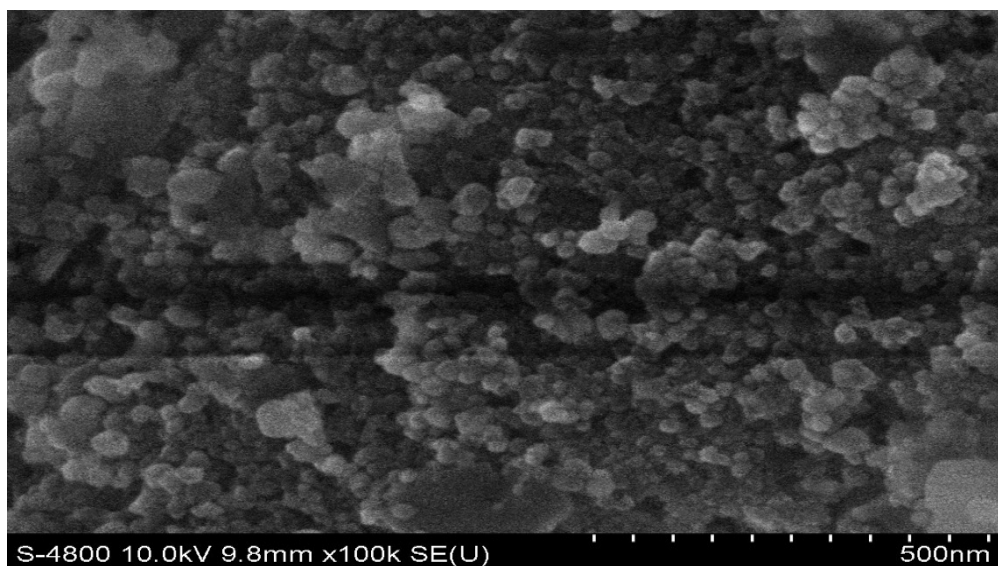
Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X mẫu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nung ở nhiệt độ 500°C (a); 550°C (b) và 600°C (c)

Từ giản đồ X-ray ta thấy mẫu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ có cấu trúc và thành phần pha tương đối ổn định ở các nhiệt độ khác nhau, điều này chứng tỏ nhiệt độ nung không ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc cũng như thành phần pha của vật liệu. Kết quả cũng cho biết vật liệu nano $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ có kích thước trung bình khoảng 20nm. Kết quả này phù hợp với kết quả đo ảnh SEM của vật liệu tổng hợp được thể hiện trên hình 2.



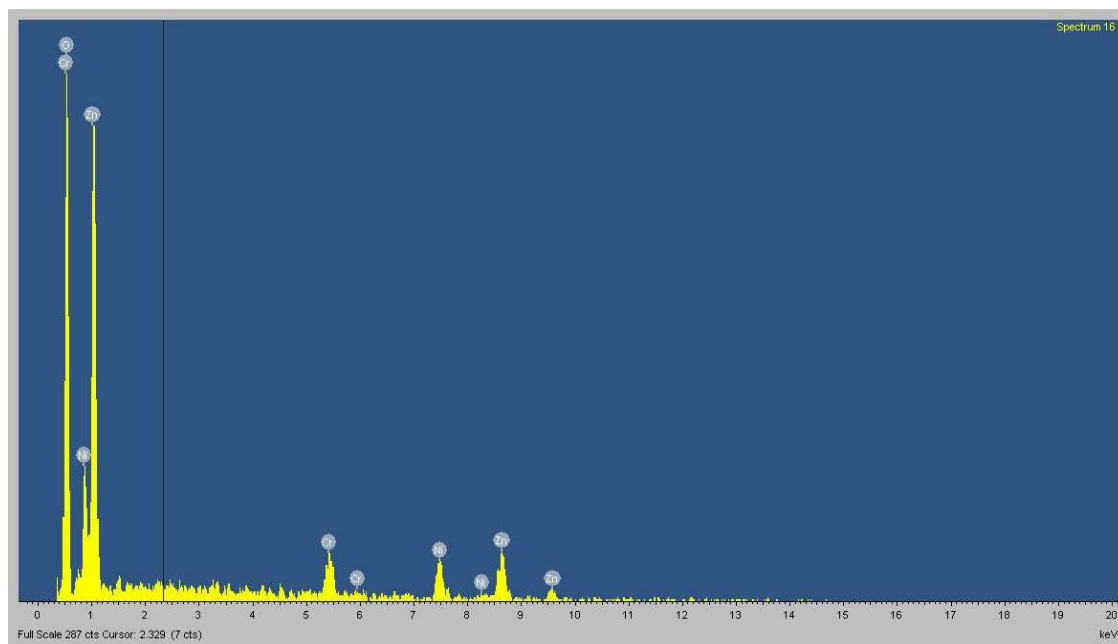
Hình 2. Giảm đồ TGA của vật liệu nano NiO/Cr₂O₃/ZnO

Từ hình 2 ta thấy, hệ xúc tác có khối lượng tương đối ổn định từ khoảng nhiệt độ lớn hơn 350°C. Vì vậy, tác giả lựa chọn khoảng nhiệt độ từ 400° ÷ 700°C để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hình thái học của vật liệu tổng hợp.



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu vật liệu nano NiO/Cr₂O₃/ZnO

Hình 3 ta thấy, vật liệu nano NiO/Cr₂O₃/ZnO được nung ở nhiệt độ 550°C có kích thước hạt khá đồng so với các mẫu ở nhiệt độ nung khác và có kích thước khoảng 10 ÷ 50nm. Vì vậy, tác giả lựa chọn nhiệt độ nung là 550°C sử dụng trong đề tài nghiên cứu cho các khảo sát tiếp theo của vật liệu.



Hình 4. Giải đồ EDX mẫu vật liệu nano NiO/Cr₂O₃/ZnO

Hình 4 là phổ EDX và bảng 1 thành phần nguyên tố của mẫu nano ZnO/Cr₂O₃/NiO nung ở 550°C cho thấy sự có mặt các nguyên tố trong mẫu như: C, O, Zn, Ni, Cr. Nguyên tố Zn, Ni, Cr và O là các nguyên tố đưa vào để tổng hợp vật liệu, sự có mặt của nguyên tố C trong mẫu cao một phần có thể là do quá trình rửa chưa loại bỏ hết TEA, phần khác là do quá trình lọc mẫu bị lẫn với giấy lọc quá trình nung bị phân hủy tạo thành C.

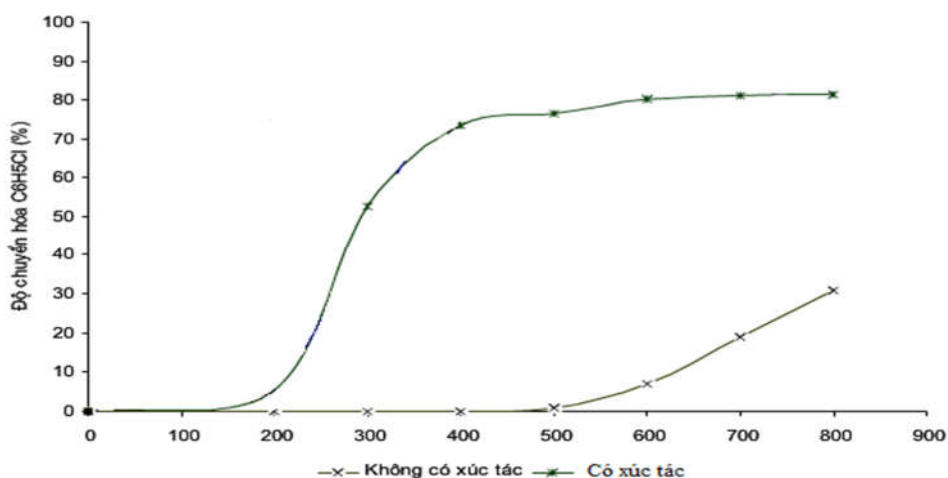
Bảng 1. Thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu

Nguyên tố	Phần trăm khối lượng	Phần trăm nguyên tử
C	17,57	33,85
O	33,03	47,79
Cr	4,59	2,04
Ni	11,12	4,38
Zn	33,70	11,93

Bảng 1 cho thấy, tỷ lệ phần trăm nguyên tử giữa Zn, Ni và Cr trong hỗn hợp là 11,93:4,38:2,04 (tương ứng tỷ lệ 65,1:23,8:11,1 at%). Như vậy, với điều kiện tổng hợp như trên đã chế tạo được vật liệu nano ZnO/Cr₂O₃/NiO trong đó tỷ lệ phần trăm nguyên tử giữa Zn, Ni và Cr là 65,1:23,8:11,1 có thành phần pha ở dạng wurtzite của Zn, kích thước hạt từ 10nm đến 50nm.

2.2.2. Khả năng phân hủy monochlorobenzene của vật liệu NiO/Cr₂O₃/ZnO

Khoảng nhiệt độ nghiên cứu lựa chọn từ 200°C đến 800°C, kết quả khảo sát được chuyển hóa monochlorobenzene được trình bày ở hình 5.

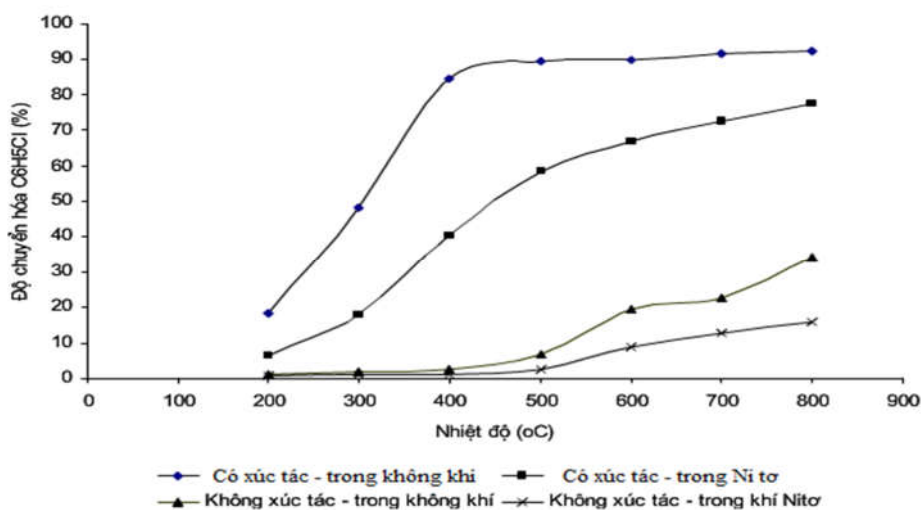


Hình 5. Đồ thị sự phụ thuộc độ chuyển hóa monochlorobenzene trên xúc tác đến nhiệt độ

Kết quả trong hình 5 ta thấy, trong điều kiện không có xúc tác, trong môi trường không khí, độ chuyển hóa của monochlorobenzene diễn ra rất chậm, chỉ đạt 7,14% ở 600°C và 31% ở 800°C. Như vậy, monochlorobenzene rất bền trong điều kiện oxy hóa thông thường hầu như không biến đổi dưới tác dụng của oxy không khí và nhiệt độ cao.

Khi có mặt xúc tác thì độ chuyển hóa monochlorobenzene xảy ra nhanh, ngay cả ở vùng nhiệt độ thấp và có độ chuyển hóa cao hơn (đạt 84,58% tại 400°C).

3.3. Ảnh hưởng của môi trường phản ứng đến quá trình phân hủy monochlorobenzene



Hình 6. Độ chuyển hóa monochlorobenzene trong môi trường không khí và nito

Hình 6 cho thấy, khi có mặt xúc tác trong môi trường không khí chuyển hóa tăng nhanh đạt 84,58% tại 400°C và gần như ít thay đổi nếu ta tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng. Còn trong môi trường nito, quá trình chuyển hóa của monochlorobenzene có xảy ra nhưng với hiệu suất

chuyển hóa thấp so với môi trường không khí, đạt giá trị 77,5% tại nhiệt độ 800°C. Như vậy, với sự có mặt của xúc tác đã làm tăng quá trình chuyển hóa monochlorobenzene trong quá trình xử lý hơi monochlorobenzene.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu nano NiO/Cr₂O₃/ZnO được tổng hợp từ các tiền chất là Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Cr(NO₃)₃.9H₂O và Ni(NO₃)₂.6H₂O với điều kiện lựa chọn phù hợp như nhiệt độ nung mẫu 550°C, thời gian nung 2 giờ có kích thước trong khoảng 10 ÷ 50nm, tỷ lệ phần trăm nguyên tử giữa Zn, Ni và Cr là 65,1 : 23,8 : 11,1; tinh thể NiO/Cr₂O₃/ZnO tồn tại ở dạng wurtzite của Zn tinh thể tồn tại ở dạng pha > 90% và đảm bảo các chỉ tiêu kỹ thuật, có khả năng ứng dụng trong xử lý môi trường. Ứng dụng xử lý chất thải hữu cơ có chứa monochlorobenzene với xúc tác NiO/Cr₂O₃/ZnO dạng bột cho hiệu quả tốt với điều kiện nhiệt độ 400°C đạt 84,58%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lâm Vĩnh Ánh (2002), *Nghiên cứu công nghệ xử lý chất độc quân sự và hóa chất độc hại cơ clo bằng phương pháp thiêu đốt có mặt của phụ gia và xúc tác*, Hà Nội.
- [2] Báo cáo khoa học (2005), *Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ III - 2005*, Hội xúc tác và hấp phụ VN.
- [3] Báo cáo khoa học (2003), *Công nghệ mới - công nghệ nano*, Tổng luận khoa học - công nghệ - kinh tế, trung tâm thông tin tư liệu khoa học công nghệ Quốc gia, số 1.
- [4] Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà (1999) *Ứng dụng một số phương pháp nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội.
- [5] Nguyễn Đức Nghĩa (2007), *Hóa học nano*, Nxb. Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Hà Nội.
- [6] Nguyễn Việt Thái (2005), *Tài liệu hội thảo: Vật liệu nano và một số ứng dụng trong quốc phòng*, Học viện Kỹ thuật quân sự, Hà Nội.
- [7] Nguyễn Đình Triệu (2002), *Các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý tập 1,2*. Nxb. Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

SYNTHESIS NANO MATERIAL OF NIO/CR₂O₃/ZNO AND ITS APPLICATION FOR HALOGEN DERIVATIVE TREATMENT

Trinh Dinh Dinh, Tran Thi Huyen, Tong Van Giang, Tran Thi Thao,
Nguyen Duc Minh, Trinh Lan Hong

ABSTRACT

The nanoscale material of NiO/Cr₂O₃/ZnO was synthesized by sol-gel method, using several chemicals of Zn(CH₃CO₃)₂.2H₂O; Ni(NO₃)₂.6H₂O; Cr(NO₃)₃.9H₂O with the triethanolamine (TEA). The particle size, morphology, chemical composition of this

nanoscale material were determined by X-ray, SEM, EDX. The experimental results showed that the synthesis of NiO/Cr₂O₃/ZnO nanoscale material had some properties such as nanoparticle size in the range of 10 nm to 50 nm, the atomic proportion of Zn, Ni and Cr is 65.1: 23.8: and 11.1 respectively; NiO/Cr₂O₃/ZnO crystals exist in the wurtzite form of Zn, which was capable of rapid decomposing monochlorobenzene even at lower temperatures and with higher conversion (84.58% at 400°C).

Keywords: *Nano NiO/Cr₂O₃/ZnO, monochlorobenzene decomposition, sol-gel method.*