

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO ZnAl_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến tòa soạn 16 – 7 – 2015

Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Quang Hải
Khoa hóa học, trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

STUDING SYNTHESIS ZnAl_2O_4 NANOSIZED BY THE GEL COMBUSTION METHOD

ZnAl_2O_4 powder has been synthesised at low temperature (600°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA), aluminum nitrates, and zinc nitrates.

Factors affecting the structure and particle size of nanometer oxides ZnAl_2O_4 include: heating temperature, gelling temperature, molar ratio of metal ions, PVA concentration, pH, heating time.

Study the crystal structure and morphology of the oxide by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy through (TEM). Further thermal treatment at $600\text{-}700^\circ\text{C}$ in 2h yields the single phase ZnAl_2O_4 . ZnAl_2O_4 powders with crystallite size 20 nm have been prepared. Its specific surface area is $41,37\text{ m}^2/\text{g}$ for ZnAl_2O_4

Keyword: Spinel, ZnAl_2O_4 , nanomaterials, combustions, PVA

1. MỞ ĐẦU

ZnAl_2O_4 là một trong số oxit hỗn hợp được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do ứng dụng phong phú của nó. Trong lĩnh vực xúc tác, ZnAl_2O_4 đã được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác cho nhiều phản ứng hóa học [1] [2].... Các phương pháp thường dùng để tổng hợp oxit này như phương pháp đồng kết tủa [3], sol-gel [4], thủy nhiệt [5].... Tùy thuộc vào từng phương pháp điều chế mà oxit thu được có

những đặc trưng riêng. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp oxit nano ZnAl_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy gel.

2. THỰC NGHIỆM

- Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết phân tích: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, polivinyl ancol (PVA), NH_3 , CH_3COOH .
- ZnAl_2O_4 được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel polivinyl ancol (PVA). Dung

dịch muối $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ được khuấy trộn với dung dịch PVA theo tỉ lệ mol tương ứng. Điều chỉnh pH của dung dịch rồi khuấy liên tục trên máy khuấy từ ở nhiệt độ thích hợp cho đến khi hình thành gel trong suốt. Sấy khô gel và nung ở các nhiệt độ khác nhau

-Giản đồ nhiễu xạ Ronghen được đo trên máy D8 ADVANCE Bruker của Đức với $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 0-70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$, điện áp 30KV, cường độ ống phát 0,03A. Kích thước hạt trung bình (nm) của oxit được tính theo phương trình Scherrer:

$$\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}, \text{ trong đó: } \bar{r} \text{ là kích thước hạt}$$

trung bình (nm), λ là bước sóng K_α của anot Cu (0,154056 nm), β là độ rộng của pic ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

- Giản đồ phân tích nhiệt của gel được ghi trên máy METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ) với tốc độ nâng nhiệt là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ $30-800^\circ\text{C}$.

- Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của mẫu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL – 5300 (Nhật Bản) và truyền qua (TEM) JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản).

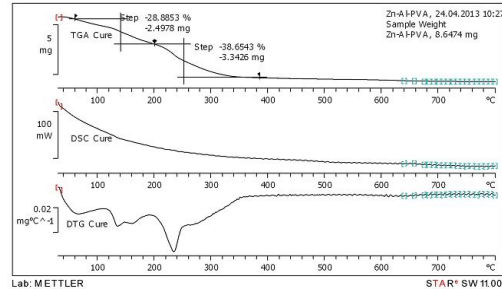
Diện tích bề mặt riêng của mẫu được đo bằng phương pháp BET trên máy Tri star 3000 của hãng Micromeritic (Mỹ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

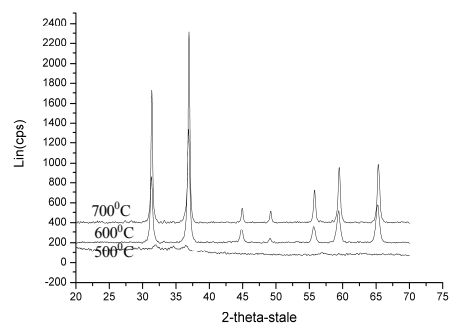
Để xác định khoảng nhiệt độ nung thích hợp chúng tôi dựa vào kết quả ghi giản đồ phân

tích nhiệt của gel. Điều chế gel của $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}=1/2$) và PVA với tỷ lệ mol KL/PVA=1/3, nhiệt độ tạo gel 70°C . Để cho gel ổn định sau đó ghi giản đồ phân tích nhiệt (hình 1).



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của gel $\text{Zn}^{2+}-\text{Al}^{3+}$ -PVA

Hình 1 cho thấy sự giảm khối lượng của gel chủ yếu xảy ra trong khoảng $100-400^\circ\text{C}$. Trong khoảng nhiệt độ này xảy ra sự mất nước kết tinh, phân hủy ion NO_3^- và phân hủy PVA. Ở nhiệt độ lớn hơn 400°C sự biến đổi khối lượng là rất ít, ở trên 400°C thì hầu như không có sự biến đổi nào về khối lượng, như vậy sự hình thành ZnAl_2O_4 là tinh khiết.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ZnAl_2O_4 nung ở các nhiệt độ khác nhau

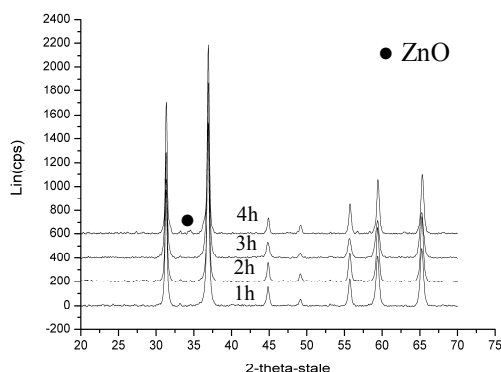
Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi cho rằng để thu được ZnAl_2O_4 tinh khiết phải nung ở nhiệt độ trên 400°C . Do đó chúng tôi tiến hành nung mẫu ở các nhiệt độ từ $500-700^\circ\text{C}$.

Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được đưa ra ở hình 2.

Từ hình 2 cho thấy ở nhiệt độ 500°C pha của $ZnAl_2O_4$ chưa được hình thành. Từ 600-700°C thu được đơn pha của $ZnAl_2O_4$. Khi nung ở 600°C mẫu thu được có kích thước hạt nhỏ hơn (19,6 nm) so với khi nung ở 700°C (28,6 nm). Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu tối ưu là 600°C.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung

Điều chế gel ở nhiệt độ là 70°C, tỉ lệ mol $Zn^{2+}/Al^{3+} = 1/2$ và $(Zn^{2+}, Al^{3+})/PVA = 1/3$. Sấy khô rồi đem nung ở nhiệt độ 600°C trong thời gian từ 1÷4 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 3.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu $ZnAl_2O_4$ khi nung ở thời gian khác nhau

Từ hình 3 cho thấy, trong khoảng thời gian nung từ 1÷3 giờ đều thu được đơn pha $ZnAl_2O_4$. Khi tăng thời gian nung mẫu, các hạt tinh thể kết tinh hoàn chỉnh hơn và kích thước hạt có xu hướng tăng từ 24,1 đến 28,6 nm. Khi nung mẫu là 4 giờ thì ngoài pha $ZnAl_2O_4$ còn lẫn pha ZnO. Chúng tôi chọn thời gian nung là 2 giờ để tiến hành khảo sát vì ở thời gian này các hạt tinh thể kết tinh tốt hơn và có kích thước nhỏ (bảng 1).

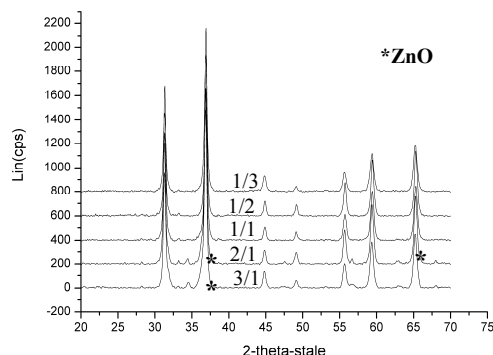
Bảng 1: Kích thước hạt tinh thể $ZnAl_2O_4$ ở các thời gian nung khác nhau.

t_{nung} (giờ)	2 θ	β (độ)	Độ kết tinh (%)	r(nm)
1	36,889	0,343	58,65	24,1
2	36,902	0,305	62,46	27,1
3	36,950	0,289	64,00	28,6

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol KL/PVA

Điều chế các gel của $(Zn^{2+}, Al^{3+})/PVA$ ở nhiệt độ tạo gel là 70°C với các tỉ lệ mol khác nhau là 3/1; 2/1; 1/1; 1/2; 1/3. Sấy khô các gel rồi đem nung ở nhiệt độ 600°C trong 2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên được chỉ ra ở hình 4.

Từ hình 4 cho thấy, mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol KL/PVA là 3/1; 2/1 ngoài pha của $ZnAl_2O_4$ còn lẫn pha của ZnO. Mẫu tổng hợp theo tỉ lệ mol PVA/KL là 1/1; 2/1; 3/1 thì thu được đơn pha của $ZnAl_2O_4$. Khi tăng lượng PVA trong mẫu thì kích thước hạt giảm từ 23 nm xuống còn 19 nm (bảng 2). Ở đây có thể do lượng PVA càng lớn thì sự phân bố của ion kim loại càng đồng đều, gel tổng hợp được càng xốp và cháy tốt làm cho hạt tạo thành có kích thước càng nhỏ. Do đó chúng tôi chọn tỉ lệ KL/PVA tối ưu là 1/3 để tiến hành khảo sát các điều kiện tiếp theo.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu $ZnAl_2O_4$ có tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau

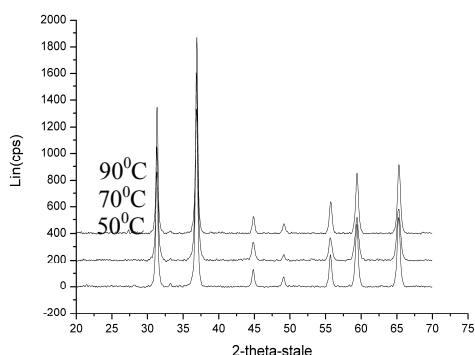
Bảng 2: Kích thước hạt tinh thể $ZnAl_2O_4$ ở các tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau.

KL/PVA	2 θ	β (độ)	r(nm)
1/1	36,908	0,361	22,9
1/2	36,805	0,403	20,6
1/3	36,883	0,421	19,6

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Điều chế các mẫu với tỉ lệ mol KL/PVA= 1/3, ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau từ 50÷90°C. Sấy khô và nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên được chỉ ra ở hình 5.

Từ hình 5 cho thấy ở các nhiệt độ tạo gel từ 50÷90°C đều thu được đơn pha của $ZnAl_2O_4$. Ở đây nhiệt độ tạo gel không ảnh hưởng đến sự tạo thành pha của $ZnAl_2O_4$. Khi tạo gel ở 70°C mẫu thu được có kích thước hạt nhỏ hơn (bảng 3). Ở nhiệt độ 50°C thời gian tạo gel quá lâu không thuận lợi cho quá trình thực nghiệm, còn ở 90°C thì nhiệt độ tạo gel quá cao sẽ dễ làm cho gel cháy trong quá trình thực nghiệm. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel tối ưu là 70°C.



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu $ZnAl_2O_4$ khi tạo gel ở nhiệt độ khác nhau

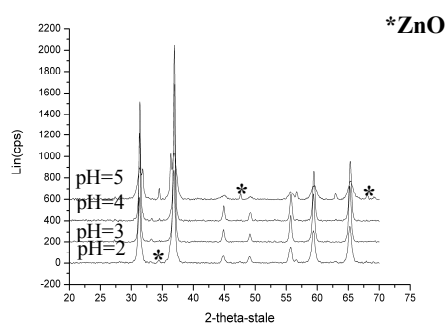
Bảng 3: Kích thước hạt tinh thể $ZnAl_2O_4$ ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau.

$t_{\text{tạo gel}}$	2 θ	β (độ)	r(nm)
50°C	36,875	0,339	24,4
70°C	36,950	0,421	19,6
90°C	36,902	0,327	25,3

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel

Điều chế các mẫu với tỉ lệ mol KL/PVA=1/3, ở các pH tạo gel khác nhau từ 2 ÷ 5. Sấy khô gel, sau đó nung ở 600°C trong 2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên được chỉ ra ở hình 6.

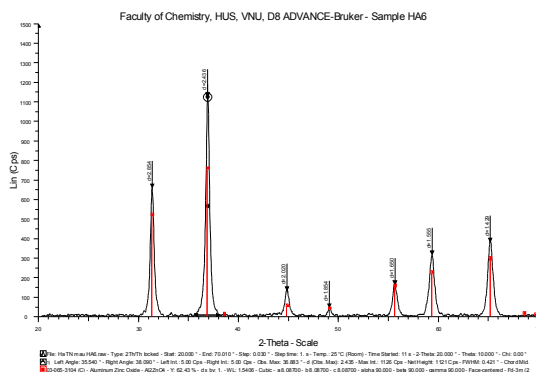
Từ hình 6 cho thấy ở các pH tạo gel bằng 3 và 4 đều thu được đơn pha của $ZnAl_2O_4$. Tuy nhiên, ở pH = 2 và pH = 5 thì ngoài pha của $ZnAl_2O_4$ là chủ yếu còn có pha của ZnO. Với mẫu tạo gel ở pH=3 cho kích thước hạt nhỏ hơn (24,4nm) và độ kết tinh cao hơn với mẫu tạo gel ở pH=4 (26,7nm) nên chúng tôi chọn pH tạo gel tối ưu là 3.



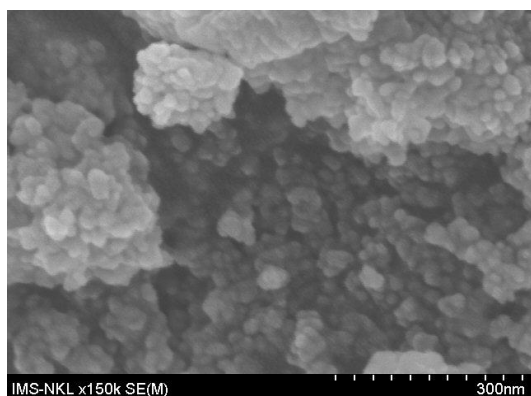
Hình 6: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu $ZnAl_2O_4$ ở các pH tạo gel khác nhau

3.6. Xác định các đặc trưng của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu

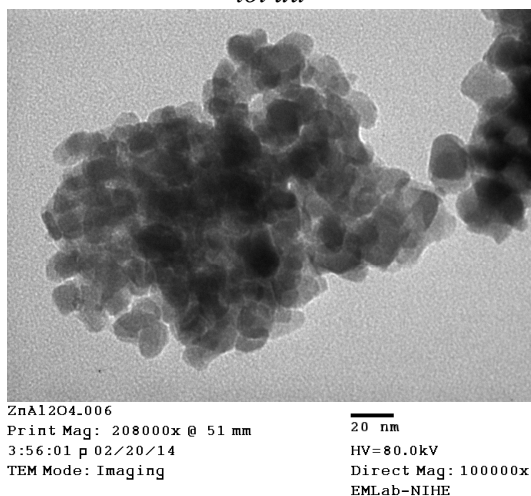
Qua khảo sát trên chúng tôi thu được điều kiện tối ưu để tổng hợp $ZnAl_2O_4$ là tỉ lệ mol $Zn^{2+}/Al^{3+} = 1/2$, tỉ lệ mol KL/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel tối ưu là 70°C ở pH= 3, nhiệt độ nung mẫu là 600°C trong thời gian 2 giờ.



Hình 7: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ZnAl_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu



Hình 8: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu ZnAl_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu



Hình 9: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu ZnAl_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu

Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (hình 7) cho thấy, mẫu thu được là đơn pha ZnAl_2O_4 . Oxit ZnAl_2O_4 thu được có dạng hình cầu, kích thước hạt nhỏ hơn 20 nm (hình 8-9). Diện tích bề mặt riêng của oxit ZnAl_2O_4 đo được theo phương pháp BET là $41,37 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. KẾT LUẬN

- Đã xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp oxit nano ZnAl_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy gel là: tỉ lệ mol (Zn^{2+} , Al^{3+})/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 70°C ở pH=3, nung ở 600°C trong 2 giờ.
- ZnAl_2O_4 thu được có dạng hình cầu, với kích thước hạt < 20 nm và có diện tích bề mặt riêng > $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S.D. Kapse, F.C. Raghuwanshi, V.D. Kapse, D.R. Patil (2012), “Characteristics of high sensitivity ethanol gas sensors based on nanostructured spinel $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ”, *Current Applied Physics*, 12, pp 307-312.
- [2]. Xiaojun Wang, Mingchang Zhang. Hui Ding. Huili Li, Zhuosun (2011), “Low-voltage cathodoluminescence properties of green-emitting ZnAl_2O_4 : Mn^{3+} nanophosphors for field emission display”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, pp 6317-6320.
- [3]. T.K. Parya, R.K. Bhattacharyya, S. Banerjee, U.B. Adhikadi (2010), “Co-precipitated ZnAl_2O_4 spinel precursor potential sintering aid for pure alumina system”, *ScienceDirect*, 36, pp 1211-1215.
- [4] Dong Zhang, Changzheng Wang, Yunlong LUI, Qiang Shi, Wenjun Wang, Ya Zhai (2012), “Green and red

photoluminescence from ZnAl_2O_4 : Mn phosphors prepared by sol-gel method”, *Journal of Luminescence*, 132, pp 1529-1531.
[5]. Edson Luiz Foletto, Suellen Batiston, Jana Marimon Simoes, Mariana Moro Bassaco, Leticia Severo Fagundes Pereira, Erico Marlon

de Moraes Flores, Edson Irineu Muller (2012), “Synthesis of ZnAl_2O_4 nanoparticles by different routes and the effects of its pore size on the photocatalytic process”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, pp 29-33.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Fe(III), Ni(II)..... (tiếp theo tr. 79)

2- Kathiresan Sathasivam and Mas Rosemal HaKim Mas Haris, (2010), *Banana trunk fibers as an efficient biosorbent for the removal of Cd(II), Cu(II), Fe(II), and Zn(II) from aqueous solutions*, Journal of the Chilean Chemical Society, Vol. 55 (2), pp. 278-282.

3- Mas Rosemal H. Mas Haris and Kathiresan Sathasivam, (2009), *The*

removal of Methyl Red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers, American Journal of Applied Sciences, Vol. 6 (9), pp. 690-1700.

4- Suleman Qaiser, Anwar R. Saleemi, Muhammad Mahmood Ahmad, (2007), *Heavy metal uptake by agro based waste materials*, Electronic Journal of Biotechnology, Vol. 10 (3), pp. 409-416.