

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO $\text{LiAVO}_4$ ( $A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY

Đến tòa soạn 25 – 5 - 2015

**Nguyễn Văn Hải**

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

**Nguyễn Thế Giang**

Trường THPT Huyện Điện Biên

### SUMMARY

#### SYNTHESIS NANO-CRYSTALLINE $\text{LiAVO}_4$ ( $A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) BY COMBUSTION PROCESS

*$\text{LiNO}_3$ ,  $A(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  were used to synthesize nano-crystalline  $\text{LiAVO}_4$  by combustion method using glycine as a reducer. The resulting products were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, energy dispersive X-rays spectroscopy, scanning electron microscopy and BET surface area analyzer. It was found that nano-crystalline  $\text{LiAVO}_4$  with inverse spinel structure. The degradation of *m*-xylene was studied at 350, 400 and 450°C over  $\text{LiAVO}_4$  catalyst. The oxidative degradation of the  $\text{LiZnVO}_4$  nanopowder was higher than that of  $\text{LiCoVO}_4$  or  $\text{LiNiVO}_4$ .*

**Keywords:** lithium vanadate, *m*-xylene, combustion method.

### 1. MỞ ĐẦU

Xử lý ô nhiễm không khí hiện là một vấn đề cấp bách ở nước ta [1]. Đối với các tác nhân gây ô nhiễm là các chất hữu cơ, cần thiết phải chuyển hóa chúng thành các chất ít độc hại hơn hoặc chuyển hóa hoàn toàn thành cacbon đioxit và nước. Hiệu quả của quá trình chuyển hóa đó phụ thuộc chủ yếu vào hoạt tính của chất xúc tác được sử dụng.

Về mặt xúc tác, vật liệu nano vanadat thể hiện khả năng xúc tác phong phú [2, 3]. Tuy nhiên, trong chuyển hóa các chất hữu

cơ độc hại, xúc tác được tập trung nghiên cứu là hệ vật liệu perovskit [3], các vật liệu vanadat còn ít được đề cập. Riêng với hệ  $\text{LiAVO}_4$  các nghiên cứu chỉ đề cập đến tính chất quang và ứng dụng trong chế tạo catot [4-8, 12]. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano  $\text{LiAVO}_4$  được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy, sau đó được sử dụng để làm chất xúc tác chuyển hóa *m*-xylen, một chất dễ bay hơi, độc hại và khó bền.

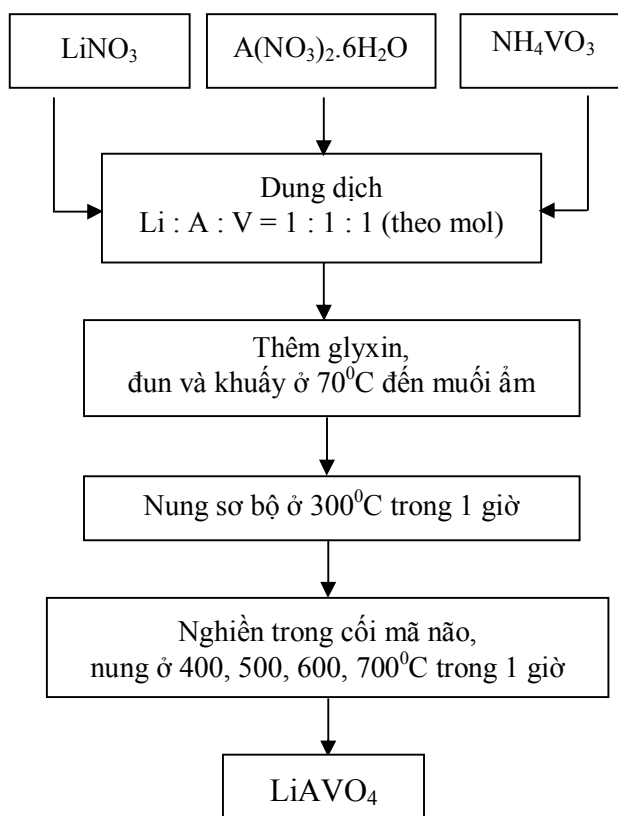
### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Hòa tan các chất  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{A}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  trong các cốc riêng biệt rồi trộn lẫn chúng thành một dung dịch đồng nhất. Hòa tan thêm glyxin vào dung dịch rồi đun nóng ở  $70^\circ\text{C}$ , đồng thời khuấy từ liên tục cho đến khi thu được muối ẩm. Sấy khô muối ẩm rồi đem nung sơ bộ ở  $300^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Tiếp đó, nghiền nhỏ sản phẩm trong

cối mã não rồi tiếp tục nung ở các nhiệt độ  $400\text{--}700^\circ\text{C}$  trong 1 giờ, các vật liệu nano  $\text{LiAVO}_4$  được tạo thành do trong quá trình nung xảy ra sự đốt cháy các gốc nitrat và glyxin, kèm theo tỏa nhiệt rất mạnh.

Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu nano  $\text{LiAVO}_4$  được biểu diễn trên hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano  $\text{LiAVO}_4$  bằng phương pháp đốt cháy.

Vật liệu nano  $\text{LiAVO}_4$  được xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại, chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét, chụp phổ tán sắc năng lượng tia X và đo diện tích bề mặt riêng. Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D5000 với bức xạ  $\text{Cu K}\alpha$  tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy Hitachi S4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

## 2.2 Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của vật liệu trong phản ứng oxi hóa  $m$ -xylen được nghiên cứu trên hệ thiết bị vi dòng tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội với các điều kiện như sau:

Khối lượng mẫu xúc tác là 0,2 gam và được hoạt hóa ở  $400^\circ\text{C}$  trong 2 giờ.

Lưu lượng khí  $m$ -xylen là 2 lít/giờ (bình nguyên liệu được giữ ở  $0^\circ\text{C}$ ).

Áp suất tổng cộng của dòng khí phản ứng và khí mang bằng 760 mmHg.

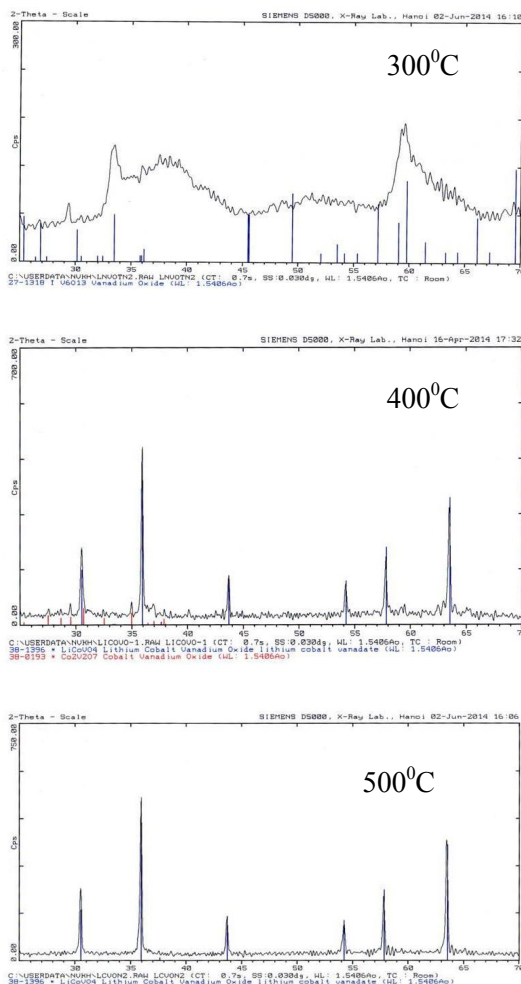
Hàm lượng *m*-xylene trong dòng khí tổng là 2165 ppm theo thể tích.

Nhiệt độ phản ứng từ 350 - 450°C.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Khảo sát điều kiện tổng hợp

Ảnh hưởng của nhiệt độ: Vật liệu  $\text{LiCoVO}_4$  nung nóng ở các nhiệt độ 300, 400 và 500°C, sau đó được xác định cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD (hình 2a).

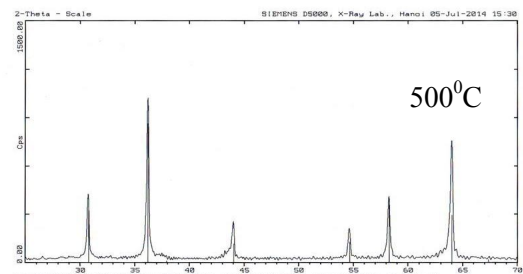


Hình 2a. Giản đồ XRD của  $\text{LiCoVO}_4$  nung ở các nhiệt độ 300, 400 và 500°C.

Hình 2a cho thấy, ở 400°C vật liệu được hình thành nhưng chưa đơn pha. Đến 500°C thì vật liệu đã được hình thành đơn pha, ảnh nhiễu xạ có nền thấp, chứng tỏ cấu trúc tinh thể đã

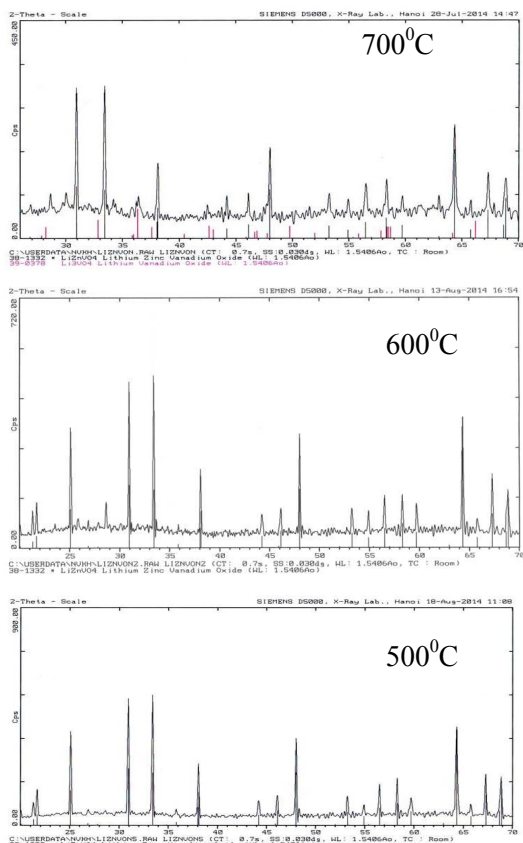
ổn định. Như vậy, nhiệt độ 500°C là thích hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu  $\text{LiCoVO}_4$ .

Từ kết quả trên, vật liệu  $\text{LiNiVO}_4$  cũng được tổng hợp thành công ở 500°C (hình 2b).



Hình 2b. Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{LiNiVO}_4$  nung ở nhiệt độ 500°C.

Tuy nhiên, với vật liệu  $\text{LiZnVO}_4$ , đến 700°C vật liệu mới được tạo thành đơn pha (hình 2c).



Hình 2c. Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{LiZnVO}_4$ .

Ảnh hưởng của tỉ lệ mol giữa glyxin và vanadat: Kết quả nghiên cứu cho thấy, dùng số mol glyxin gấp đôi số mol vanadat là tỉ lệ thích hợp cho quá trình đốt cháy tổng hợp vật liệu.

### 3.2. Xác định cấu trúc vật liệu

Trước hết, cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

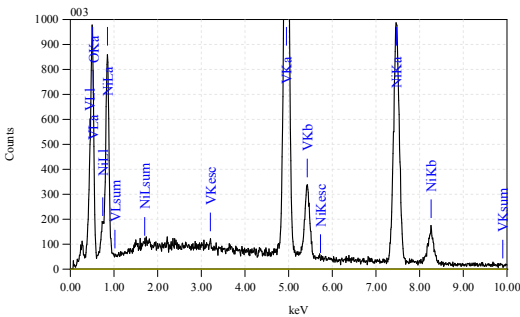
Trên giản đồ XRD của  $\text{LiAVO}_4$ , tất cả các vạch nhiễu xạ đều trùng với cấu trúc kiểu spinen ngược với nhóm đối xứng  $\text{Fd}3\text{m}$  [9-11].

Từ kết quả XRD, kích thước trung bình của tinh thể được xác định theo công thức Scherrer (bảng 1).

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình

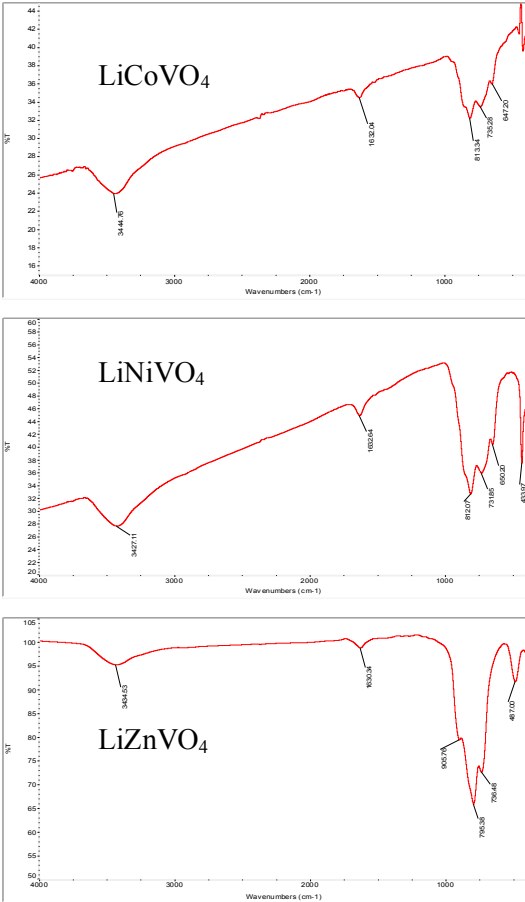
| Mẫu   | $\text{LiCoVO}_4$ | $\text{LiNiVO}_4$ | $\text{LiZnVO}_4$ |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a, nm | 40                | 41                | 48                |

Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần của vật liệu được xác định bằng phép đo EDX (hình 3). Kết quả cho thấy có sự xuất hiện tín hiệu của các nguyên tố đúng như thành phần dự kiến. Điều này chứng tỏ các vật liệu với cấu trúc spinen nghịch đã được tổng hợp thành công.



Hình 3. Giản đồ EDX của vật liệu  $\text{LiNiVO}_4$ .

Để xác định thêm cấu trúc của vật liệu, phổ hồng ngoại của các vật liệu đã được ghi lại (hình 4).



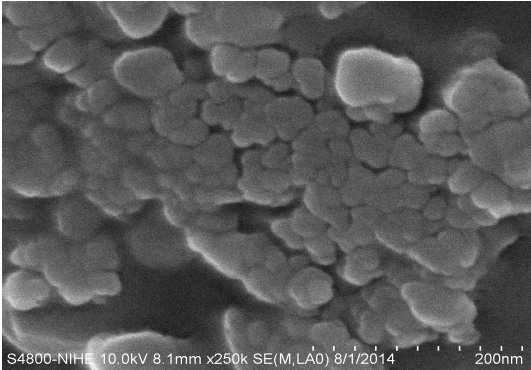
Hình 4. Phổ IR của vật liệu  $\text{LiAVO}_4$

Phổ IR của vật liệu  $\text{LiAVO}_4$  xuất hiện các vân hấp thụ nhọn, mạnh ở khoảng 730; 810  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của liên kết V-O (của nhóm tứ diện  $\text{VO}_4$ ), các vân 430  $\text{cm}^{-1}$  được quy cho dao động của liên kết Li-O (của nhóm bát diện  $\text{LiO}_6$ ) [12-14].

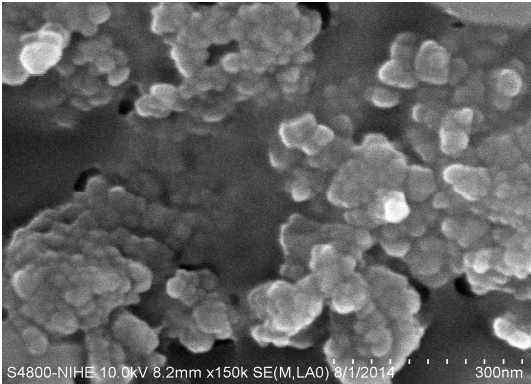
Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (hình 5). Kết quả cho thấy các hạt vật liệu  $\text{LiAVO}_4$  có dạng hình cầu, có xu hướng kết đám, kích thước hạt khá đồng đều trong khoảng 40-50 nm.

Kết quả ảnh SEM cũng cho thấy có sự phù hợp với tính toán theo công thức Scherrer ở bảng 1. Ở mẫu  $\text{LiZnVO}_4$ , các hạt có kích thước nhỏ hơn, điều này sẽ làm

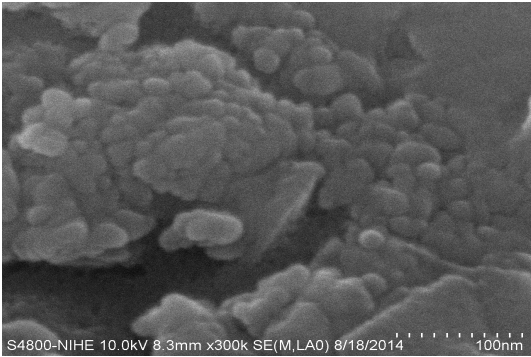
tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, từ đó có thể làm tăng hoạt tính xúc tác.



(a)



(b)



(c)

Hình 5. Ảnh SEM của vật liệu  $\text{LiCoVO}_4$  (a),  $\text{LiNiVO}_4$  (b) và  $\text{LiZnVO}_4$  (c).

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng ( $\sigma$ ) đối với các vật liệu được trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy các vật liệu đều có diện tích riêng bề mặt trung bình, trong đó  $\text{LiZnVO}_4$  có giá trị  $\sigma$  lớn nhất.

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

| Mẫu                           | $\text{LiCoVO}_4$ | $\text{LiNiVO}_4$ | $\text{LiZnVO}_4$ |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\sigma, \text{m}^2/\text{g}$ | 5,2               | 7,8               | 9,1               |

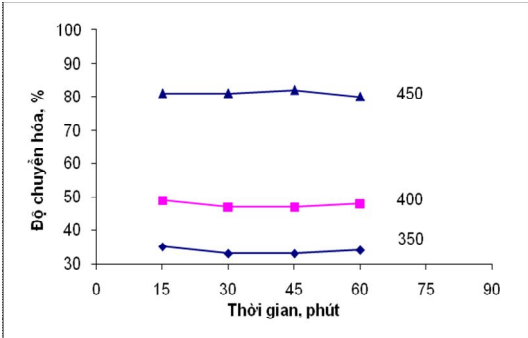
3.3 Hoạt tính xúc tác của vật liệu

Trước tiên, hoạt tính xúc tác của mẫu  $\text{LiZnVO}_4$  được khảo sát trong phản ứng chuyển hóa *m*-xylen trong khoảng nhiệt độ từ 350 đến 450°C. Kết quả được đưa ra trên bảng 3 và hình 6a.

Bảng 3. Độ chuyển hóa *m*-xylen trên xúc tác  $\text{LiZnVO}_4$  ở 350-450°C

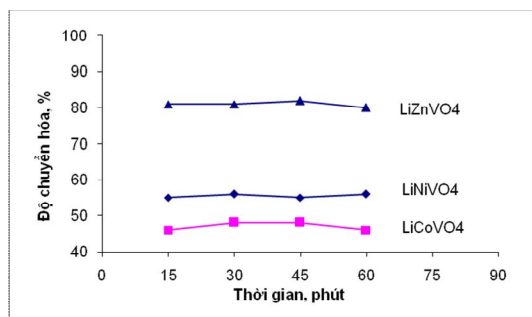
| Thời gian (phút)        |       | 15 | 30 | 45 | 75 |
|-------------------------|-------|----|----|----|----|
| Độ<br>chuyển<br>hóa (%) | 350°C | 35 | 33 | 33 | 34 |
|                         | 400°C | 49 | 47 | 47 | 48 |
|                         | 450°C | 81 | 81 | 82 | 80 |

Kết quả ở bảng 3 và hình 6a cho thấy, chất xúc tác  $\text{LiZnVO}_4$  có ưu điểm nổi bật là độ chuyển hóa *m*-xylen ổn định theo thời gian và thời gian bắt đầu có tác dụng xúc tác ngắn, độ chuyển hóa khá cao, đạt khoảng 80% ở 450°C.



Hình 6a. Độ chuyển hóa *m*-xylen theo thời gian trên xúc tác  $\text{LiZnVO}_4$  ở 350-450°C.

Hoạt tính xúc tác của các mẫu  $\text{LiCoVO}_4$  và  $\text{LiNiVO}_4$  cũng đã được khảo sát trong cùng điều kiện như trên. Kết quả so sánh hoạt tính xúc tác chuyển hóa *m*-xylen của hệ vật liệu  $\text{LiAVO}_4$  ở  $450^\circ\text{C}$  được đưa ra trên hình 6b.



Hình 6b. Độ chuyển hóa *m*-xylen theo thời gian trên xúc tác  $\text{LiAVO}_4$  ở  $450^\circ\text{C}$ .

Kết quả ở hình 6 cho thấy, vật liệu  $\text{LiAVO}_4$  đều có tác dụng xúc tác để chuyển hóa *m*-xylen, trong đó vật liệu  $\text{LiZnVO}_4$  có hoạt tính xúc tác tốt nhất.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano  $\text{LiAVO}_4$  ( $A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) đã được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy. Các điều kiện thích hợp của quá trình tổng hợp đã được xác định. Vật liệu thu được đều đơn pha với kích thước hạt khoảng 40-50 nm.

Vật liệu  $\text{LiAVO}_4$  có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa *m*-xylen, trong đó tốt nhất là  $\text{LiZnVO}_4$  (chuyển hóa trên 80% *m*-xylen ở  $450^\circ\text{C}$ ). Đây là một hiệu suất khá cao so với các hệ vật liệu tương tự ở cùng nhiệt độ, cho thấy khả năng ứng dụng của vật liệu này vào thực tiễn để xử lý khí thải độc hại.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lê Hải Đăng (2011), “Tổng hợp một số vật liệu perovskit kích thước nanomet và

nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxi hóa của chúng”, *Luận án Tiến sĩ Khoa học Hóa học*, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Hà Nội.

[2]. R.M. Mohamed, E.S. Aazam (2014). Novel  $\text{Ag/YVO}_4$  nanoparticles prepared by a hydrothermal method for photocatalytic degradation of methylene-blue dye. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 4377–4381.

[3]. R.M. Mohameda, F.A. Harrazb, I.A. Mkhallid (2012). Hydrothermal synthesis of size-controllable Yttrium Orthovanadate ( $\text{YVO}_4$ ) nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of direct blue dye. *Journal of Alloys and Compounds* 532, 55–60.

[4]. Lucio Forni, I. Rossetti (2002). Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* 38, 29-37.

[5]. Nimai Pathak, Santosh K. Gupta, Angelina Prince (2014). EPR investigation on synthesis of Lithium zinc vanadate using sol–gel combustion route and its optical properties. *Journal of Molecular Structure* 1056–1057, 121–126.

[6]. Yu-Jen Hsiao, Yin-Lai Chai, Liang-Wen Ji (2012). Optical characteristics of  $\text{LiZnVO}_4$  green phosphor at low temperature preparation. *Materials Letters* 70, 163–166.

[7]. Bhaskar Kumar Grandhe, S. Ramaprabhu (2012). Spectral characterization of novel  $\text{LiZnVO}_4$  phosphor. *Optics Communications* 285, 1194–1198.

[8]. S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu (2004). Glycerol-assisted

gel combustion synthesis of nano-crystalline  $\text{LiNiVO}_4$  powders for secondary lithium batteries. *Materials Letters* 58, 1218–1222.

[9]. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem (2007). Characterization of nano-crystalline  $\text{LiNiVO}_4$  synthesized by hydrothermal process. *Materials Letters* 61, 3805–3808.

[10]. N. Van Landschoot, E.M. Kelder, J. Schoonman (2004). Citric acid-assisted synthesis and characterization of doped  $\text{LiCoVO}_4$ . *Solid State Ionics* 166, 307–316.

[11]. A. Kazakopoulos, C. Sarafidis, K. Chrissafis (2008). Synthesis and characterization of inverse spinel  $\text{LiNiVO}_4$  and  $\text{LiCoVO}_4$  with impedance

spectroscopy. *Solid State Ionics* 179, 1980–1985.

[12]. M.S. Bhuvaneswari, S. Selvasekarapandian (2005). Vibrational analysis of lithium nickel vanadate. *Journal of Power Sources* 139, 279–283.

[13]. X. Li, Y.J. Wei, H. Ehrenberg, D.L. Liu, S.Y. Zhan (2009). X-ray diffraction and Raman scattering studies of  $\text{Li}^+/\text{e}^-$  extracted inverse spinel  $\text{LiNiVO}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds* 471, L26–L28.

[14]. Titipun Thongtem, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem (2008). Formation of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$  nano-crystals by solvothermal reaction. *Ceramics International* 34, 421–427.

---

## PHÂN TÍCH PHỔ ĐỂ XÁC ĐỊNH CẤU TẠO ..... (tiếp theo tr. 231)

[6] (a) J. Iqbal, B. Bhatia, N.K. Nayyar, (1994) “Transition metal-promoted free-radical reactions in organic synthesis: the formation of carbon-carbon bond”, *Chem. Rev.*, 94, p. 519-564. (b) B.B. Snider, (1996) “Manganese(III)-based oxidative free-radical cyclizations”, *Chem. Rev.*, 96, p. 339-363. (c) M. Yilmaz, A.T. Pekel, (2005) “Manganese(III) acetate mediated synthesis of 3-trifluoroacetyl-4,5-dihydrofurans and 3-(dihydrofuran-2(3H)-ilydene)-1,1,1-trifluoroacetones by free radical cyclization. Part I”, *J. Fluorine Chem.*, 126, p. 401-406. (d) M. Yilmaz, A.T. Pekel, (2011) “Synthesis of Fluoroacylated 4,5-dihydrofurans and fluoroalkylated tetrahydrofurans by the

radical cyclization using manganese(III) acetate. Part II”, *J. Fluorine Chem.*, 132, p. 628-635.

[7] E.I. Heiba, R.M. Dessau, W. J. Koehl, (1969) “Oxidation by Metal Salts. III. The Reaction of Manganese Acetate with Aromatic Hydrocarbons and the Reactivity of the Carboxymethyl Radical”, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, p. 138-145.

[8]. A. Klages, (1902) “Synthesis of Arylated Ethylenebenzenes”, *Ber.*, 35, p. 2646-2649.

[9]. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, (2005) “Spectrometric identification of organic compounds”, 7th Edition, John Wiley & Sons Inc.