

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA OXIT NANO NiAl_2O_4

Đến tòa soạn 22 - 2 - 2016

Nguyễn Thị Tố Loan, Trần Thị Nụ
Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESIS, STUDY THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NANOPARTICLES NiAl_2O_4

Nickel aluminate particles were prepared by solution combustion method, starting from nickel (II) nitrate, aluminum nitrate and urea. The particles were calcined to temperatures between 500°C and 800°C , for the formation of the mixed oxide having spinel structure. The samples were characterized by X-ray diffraction, the obtained results showed that the samples have mesoporous structure with high surface area and nanocrystalline structure with crystals in the range of 10-20 nm. The samples calcined at 800°C showed the highest surface area $140,9 \text{ m}^2/\text{g}$. The NiAl_2O_4 containing amorphism had photo- absorption ability in visible light region. The photocatalytic result for degradation of phenol red (PR) indicated that the combustion- synthesized samples had photocatalytic activity.

Keywords: NiAl_2O_4 , Combustion, photocatalytic activity, phenol red.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano aluminat của các kim loại chuyển tiếp được coi là một trong những vật liệu đầy hứa hẹn và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như làm xúc tác, chất màu gốm sứ, sơn, vật liệu quang học...Đã có nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu tổng hợp

các aluminat như MgAl_2O_4 [0], NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 [0,0,0], FeAl_2O_4 [0]... Trong bài báo này, chúng tôi công bố kết quả tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của oxit nano NiAl_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy, có sử dụng chất nền là ure. Ngoài ra, chúng tôi đã bước đầu

nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của oxit này đối với sự phân hủy phenol đỏ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu NiAl_2O_4

Lấy 0,09 mol ure hòa tan vào nước cất, thêm vào đó 0,01 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Điều chỉnh pH của dung dịch đến 3. Hỗn hợp được đưa lên máy khuấy từ, khuấy liên tục trong vòng 3h ở nhiệt độ 70°C thu được gel màu xanh. Gel được sấy khô ở 70°C rồi đem nung ở 800°C trong 3h thu được vật liệu NiAl_2O_4 có màu xanh nhạt [0].

2.2. Xác định các đặc trưng của vật liệu

Thành phần pha của mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức ở nhiệt độ phòng với góc quét $2\theta = 20 - 70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$. Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của vật liệu 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 trên máy Tri Star 3000 của hãng Micromeritic (USA).

2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol đỏ của vật liệu

2.3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Lấy 200ml dung dịch phenol đỏ nồng độ 20mg/l vào cốc thủy tinh 500 ml, thêm vào đó 2ml H_2O_2 và 75mg vật liệu NiAl_2O_4 . Dung dịch trong cốc được khuấy trên máy khuấy từ 20 phút cho đạt cân bằng hấp phụ rồi được chiếu sáng bằng đèn tử ngoại UV, $P = 11\text{W}$ ở

nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 15 đến 180 phút. Xác định lại nồng độ của phenol đỏ sau phản ứng.

2.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ

Chuẩn bị 6 cốc thủy tinh 500 ml. Lấy 50 mg vật liệu cho vào từng cốc, thêm lần lượt 100 ml dung dịch phenol đỏ có nồng độ từ 10÷ 40 mg/l và H_2O_2 với thể tích tăng từ 0,5 ml đến 2,5 ml. Dung dịch được khuấy trên máy khuấy từ 20 phút cho đạt cân bằng hấp phụ rồi được chiếu sáng bằng đèn tử ngoại UV, $P = 11\text{W}$ ở nhiệt độ phòng và trong khoảng thời gian 60 phút. Xác định lại nồng độ của phenol đỏ sau phản ứng.

2.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Chuẩn bị 6 cốc 250ml, lấy 50 ml dung dịch phenol đỏ nồng độ 20 mg/l và 1 ml H_2O_2 cho vào mỗi cốc. Sau đó, thêm lần lượt vật liệu vào từng cốc đó với khối lượng lần lượt từ 10 mg đến 130 mg. Dung dịch được khuấy trên máy khuấy từ 20 phút cho đạt cân bằng hấp phụ rồi được chiếu sáng bằng đèn tử ngoại UV, $P = 11\text{W}$ ở nhiệt độ phòng và trong khoảng thời gian 60 phút. Xác định lại nồng độ của phenol đỏ sau phản ứng.

2.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Chuẩn bị 3 cốc 500 ml, lấy 200ml dung dịch phenol đỏ nồng độ 20 mg/l và 2 ml H_2O_2 cho vào mỗi cốc, thêm tiếp vào đó 75 mg vật liệu. Dung dịch trong các cốc được khuấy trên máy khuấy từ 20 phút cho đạt cân bằng hấp phụ rồi được

chiếu sáng bằng đèn tử ngoại UV, P = 11W ở nhiệt độ 40°C, 50°C, 60°C trong khoảng thời gian từ 15 đến 150 phút. Xác định lại nồng độ của phenol đỏ sau phản ứng.

Các dung dịch sau khi li tâm lọc bỏ chất rắn được đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 432 nm.

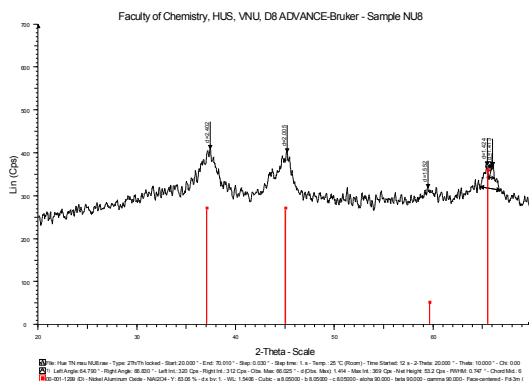
Hiệu suất phân hủy phenol đỏ được xác định bằng công thức :

$$H\% = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \cdot 100\%$$

Trong đó A_0 là độ hấp thụ quang của dung dịch phenol đỏ ban đầu, A là độ hấp thụ quang của dung dịch phenol đỏ sau phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của vật liệu nano $NiAl_2O_4$



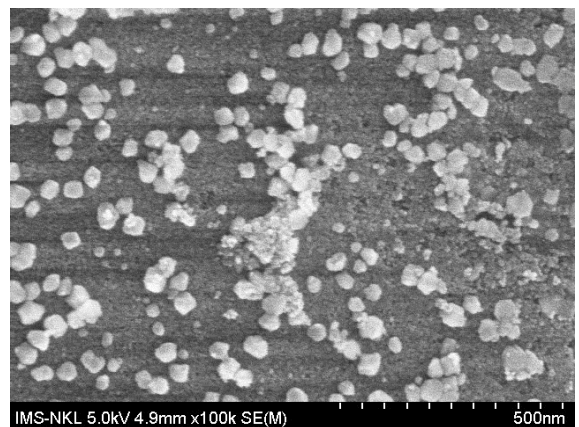
Hình 1: Giản đồ XRD của vật

Kết quả giản đồ XRD của mẫu cho thấy, mẫu thu được đơn pha $NiAl_2O_4$ với các peaks đặc trưng của góc 2θ là 37°, 45°, 59,8°, 65,7° (JCPDS card No-001-1299). Ảnh hiển vi điện tử quét (hình 2) và truyền qua (hình 3) cho thấy, các hạt thu được đều

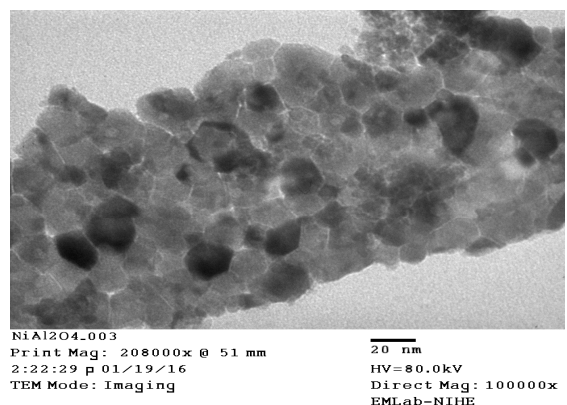
có hình cầu, phân bố khá đồng đều và có kích thước hạt ≤ 20 nm.

Diện tích bề mặt riêng đo theo phương pháp BET của vật liệu $NiAl_2O_4$ là 140,9 m^2/g .

Như vậy oxit $NiAl_2O_4$ được điều chế theo phương pháp đốt cháy với chất nền ure có kích thước nhỏ hơn và diện tích bề mặt riêng cao hơn nhiều so với khi điều chế cũng bằng phương pháp đốt cháy nhưng sử dụng chất nền là cacbohydrazin hoặc oxalyl dihydrazin [0].



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu $NiAl_2O_4$

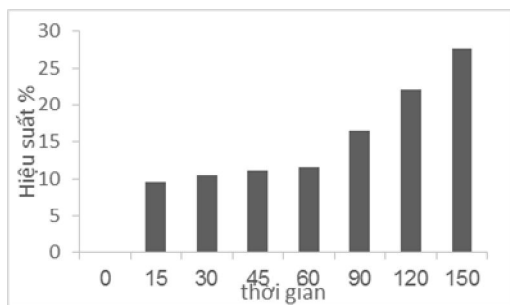


Hình 3: Ảnh TEM của vật liệu $NiAl_2O_4$

3.2. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol của vật liệu NiAl_2O_4

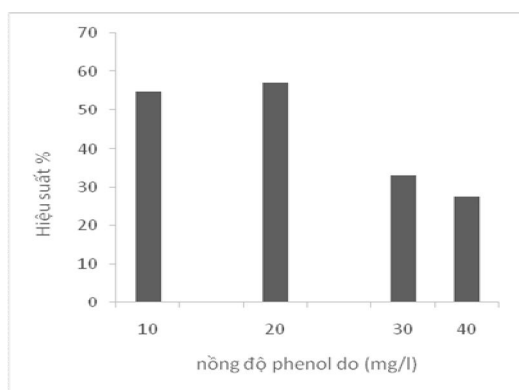
3.2.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Từ kết quả ở hình 4 cho thấy, hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng khi tăng thời gian phản ứng. Nguyên nhân là do khi tăng thời gian chiếu sáng thì H_2O_2 phân hủy càng nhiều, tạo ra nhiều gốc oxy hóa mạnh làm cho phenol đỏ bị phân hủy càng nhiều.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ

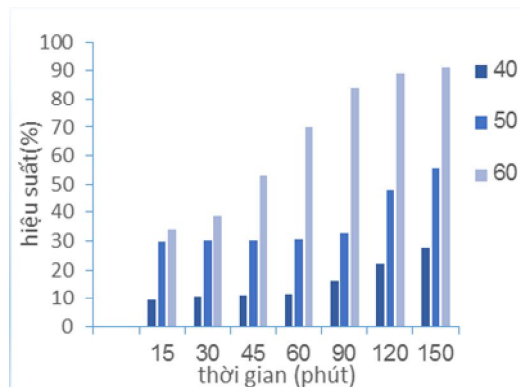


Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ

Khi nồng độ phenol đỏ tăng lên từ 10÷20 mg/l thì hiệu suất phân hủy tăng nhẹ và

sau đó giảm dần. Điều này được giải thích là khi các điều kiện thí nghiệm như nhau thì cùng lượng vật liệu chỉ có thể tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hóa tương đương nhau nên chỉ làm phân hủy được lượng phenol đỏ nhất định.

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu.

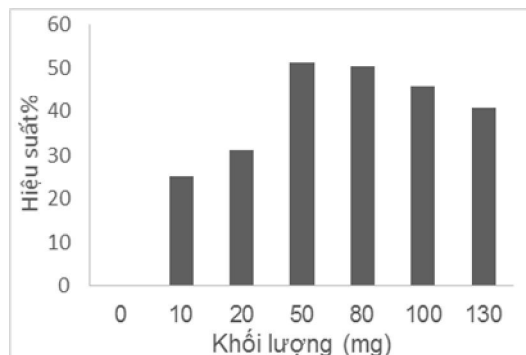


Hình 6: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ

Từ hình 6 cho thấy, khi khối lượng vật liệu tăng từ 10÷50 mg thì hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng và đạt cao nhất khi khối lượng vật liệu là 50 mg. Khi lượng vật liệu lớn hơn 50 mg thì hiệu suất phân hủy giảm. Điều này được giải thích như sau: Dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại, các phân tử oxit được hoạt hóa và trở thành chất xúc tác hoạt động, tạo được các gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh các hợp chất hữu cơ tạo ra CO_2 , H_2O hoặc các phân tử đơn giản thứ cấp. Khi lượng oxit NiAl_2O_4 tăng nó sẽ tạo được nhiều gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh làm cho dung dịch phenol đỏ mất màu nhiều hơn. Khi khối lượng oxit NiAl_2O_4 tăng tiếp (>50 mg) thì lại cản trở hoạt động của các

tâm phản ứng, dẫn đến hiệu suất giảm dần.

3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng phân hủy phenol đỏ



Hình 7: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ

Khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên từ 40÷60°C thì hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng lên rõ rệt theo thời gian phản ứng (hình 7). Khi thời gian phản ứng càng lâu thì lượng vật liệu càng được chiếu sáng nhiều, tạo ra nhiều gốc tự do có khả năng oxi hóa mạnh dẫn đến phenol đỏ bị phân hủy càng nhiều. Đặc biệt khi nhiệt độ tăng thì dẫn đến tốc độ phản ứng tăng mạnh và phenol đỏ bị phân hủy càng nhanh.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được oxit nano NiAl_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy với chất nền là ure. Oxit tổng hợp được là đơn pha NiAl_2O_4 , có dạng hình cầu, kích thước hạt khoảng 20nm và có diện tích bề mặt riêng lớn.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol đỏ của oxit NiAl_2O_4 . Kết quả bước đầu cho thấy, oxit có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng phân hủy phenol đỏ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fa-tang Li, Ye Zhao, Ying Liu, Ying-juan Hao, Rui- hong Liu, Di- shun Zhao (2011), “*Solution combustion synthesis and visible light- induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl_2O_4 nanopowdes*”, *Chemical Engineering Journal*, 173, pp 750- 759.
2. Alina Tirsoaga , Diana Visinescu, Bogdan Jurca , Adelina Ianculescu, Oana Carp (2011), “*Eco-friendly combustion-based synthesis of metal aluminates MAl_2O_4 (M: Ni, Co)*”, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, pp 6397–6408.
3. Marcos Zayat, David Levy (2002), “*Surface Area Study of High Area Cobalt Aluminate Particles Prepared by the Sol-Gel Method*”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25, paper 201–206
4. C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham (2004), “*The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*”, Wileyvch Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim.
5. Trond E. Jentoftsen, Odd-Arne, Lorentsen, Ernest W. Dewing, Geir M. Haarberg, and Jomar Thonstad (2002), “*Solubility of Some Transition Metal Oxides in CryoliteAlumina Melts: Part I. Solubility of FeO , FeAl_2O_4 , NiO , and NiAl_2O_4* ”, *Metallurgical and Materials Transaction B*, 33B, paper 901-908.