

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO CoAl_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL GLYXIN

Đến tòa soạn 5-12-2016

Lê Hữu Thiêng, Đào Hồng Hạnh

Trường Đại học sư phạm, Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

STUDY SYNTHESIS OF OXIDE NANO CoAl_2O_4 BY GEL GLYCINE COMBUSTION METHOD

CoAl₂O₄ powder has been synthesised at low temperature (500°C) by the combustion of gel prepared from glycine, cobalt nitrates and aluminum nitrates. Factors affecting on process synthesis of nanometer oxides CoAl₂O₄ including temperature of gel formation, pH of the solution, molar ratio of concentration of ion metal and the concentration of glycine, temperature of calcining and heating time on structure and sizes were investigated. The crystalline process of oxides particles were considered by X-Ray diffraction (XRD). Further thermal treatment at 500 - 700°C for 2 hours yields the single phase CoAl₂O₄. CoAl₂O₄ powders with crystallite size 10 nm have been prepared.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano là một lĩnh vực nghiên cứu được nhiều nhà khoa học quan tâm. Vật liệu nano thể hiện những tính chất lý hóa ưu việt như độ bền cơ học cao, tính siêu thuận từ, các tính chất quang học nổi trội, có hoạt tính xúc tác và tạo ra các vùng hoạt tính mạnh trên bề mặt. Coban aluminat (CoAl_2O_4) là bột màu có cấu trúc spinel. CoAl_2O_4 có nhiều tính chất quý như bền nhiệt và hóa học được sử dụng làm chất màu cho gốm sứ, sơn và chất dẻo. Ngoài ra nó còn được sử dụng trong lĩnh vực vật liệu từ, phát quang, xúc tác, hấp phụ và

trong y học. Do vậy, việc nghiên cứu tổng hợp chất màu này được nhiều nhà khoa học và các cơ sở sản xuất quan tâm.

Có nhiều phương pháp để tổng hợp CoAl_2O_4 . Với các phương pháp tổng hợp khác nhau, trong các chất nền khác nhau sẽ thu được các oxit nano có kích thước, hình dạng, phân bố, diện tích bề mặt khác nhau dẫn đến tính chất của chúng khác nhau. [1,2,3,4,5]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp CoAl_2O_4 có kích thước nano sử dụng phương pháp đốt cháy gel trong chất nền glyxin.

2. THỰC NGHIỆM

- Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết phân tích: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, glyxin.

- CoAl_2O_4 được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel glyxin (Gly). Dung dịch muối $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ và dung dịch muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ được khuấy trộn với dung dịch Gly theo tỉ lệ mol tương ứng. Hỗn hợp được gia nhiệt và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi hình thành gel. Sấy khô gel và nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau.

- Giản đồ nhiễu xạ Ronghen được đo trên máy SIEMENS D5000 và D8 Advance Bruker với

$\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ở nhiệt độ phòng, góc quét $\theta = 0 - 70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$, điện áp 30 kV, cường độ ống phát $0,03 \text{ A}$.

Kích thước hạt trung bình (nm) của oxit được tính theo phương trình Scherrer:

$$\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

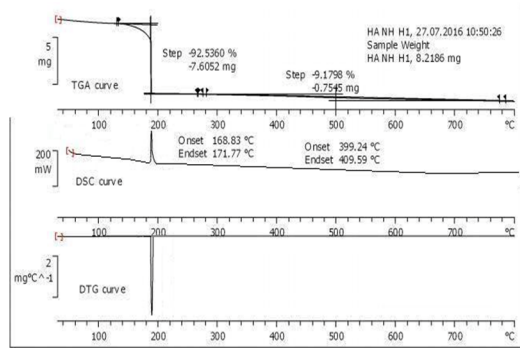
Trong đó: $\bar{r}$ là kích thước hạt trung bình (nm), λ là bước sóng K_α của anot Cu ($0,15406 \text{ nm}$), β là độ rộng của pic ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

* Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu:

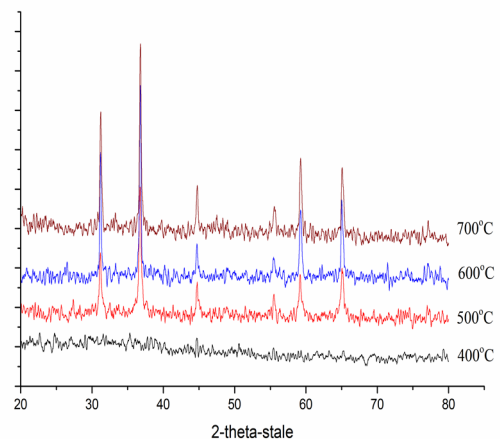
Để xác định khoảng nhiệt độ nung thích hợp chúng tôi dựa vào kết quả ghi giản đồ phân tích nhiệt của gel. Điều chế gel của $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$) và gly với tỷ lệ mol $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly} = 1/4$, nhiệt độ tạo gel 70°C , pH tạo gel là 4. Sau khi gel ổn định, ghi giản đồ phân tích nhiệt (hình 1).



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt của gel $\text{Co}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{Gly}$

Từ 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 Gly. Ở nhiệt độ lớn hơn 400°C thì không có hiệu ứng giảm khối lượng nào, như vậy có thể gán cho sự hình thành CoAl_2O_4 tinh thể. Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi cho rằng để thu được CoAl_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 400°C đến 700°C .

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



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

Từ hình 2 cho thấy ở nhiệt độ 400°C pha của CoAl_2O_4 chưa được hình thành. Từ $500^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ thu được đơn pha của

CoAl_2O_4 . Ở 500°C tinh thể thu được có kích thước hạt nhỏ hơn. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu tối ưu là 500°C .

Bảng 1. Kích thước hạt tinh thể CoAl_2O_4 ở các nhiệt độ nung khác nhau.

$t_{\text{nung}} (^\circ\text{C})$	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	$\bar{r}$ (nm)
500	0,15406	18,310	0,827	10
600	0,15406	18,395	0,256	32,4
700	0,15406	18,384	0,254	32,6

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung

Điều chế gel của $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly}$ ở nhiệt độ tạo gel là 70°C , pH tạo gel là 4, tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$ và $(\text{Co}^{2+}$ và $\text{Al}^{3+})/\text{Gly} = 1/4$. Sấy khô rồi đem nung ở nhiệt độ 500°C trong các thời gian khác nhau từ 1÷4 giờ.

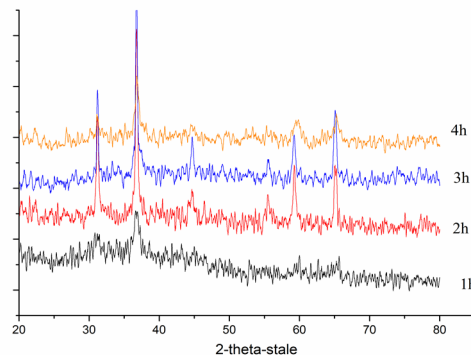
Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu. Kết quả chỉ ra được ở hình 3.

Bảng 2. Kích thước hạt tinh thể CoAl_2O_4 ở các thời gian nung khác nhau

t_{nung} (giờ)	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	Độ kết tinh(%)	$\bar{r}$ (nm)
1	0,15406	18,547	1,375	69,18	6
2	0,15406	18,310	0,827	100	10
3	0,15406	18,417	0,616	100	13,4
4	0,15406	18,390	0,362	100	22,9

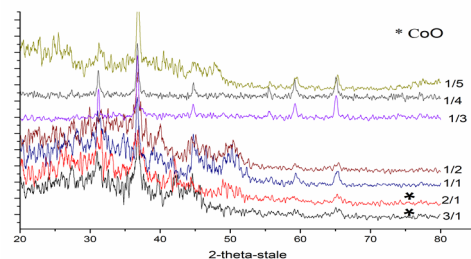
3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly}$

Điều chế các gel của $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly}$ ở nhiệt độ tạo gel là 70°C , pH tạo gel là 4, với các tỷ lệ mol khác nhau là 3/1; 2/1; 1/1; 1/2; 1/3; 1/4; 1/5. Sấy khô các gel rồi đem nung ở nhiệt độ 500°C trong 2 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 4.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở các thời gian khác nhau

Từ hình 3 cho thấy, trong khoảng thời gian nung từ 1÷4 giờ đều thu được đơn pha CoAl_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 6 đến 22,9 nm (bảng 2). Chúng tôi chọn thời gian nung là 2 giờ để tiến hành khảo sát vì ở thời gian này độ kết tinh của tinh thể tốt hơn và có kích thước nhỏ.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu với các tỉ lệ mol $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly}$ khác nhau

Từ hình 4 cho thấy mẫu tổng hợp với tỷ lệ mol (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly là 3/1; 2/1 ngoài pha của CoAl_2O_4 còn lẫn pha của CoO . Mẫu tổng hợp theo tỷ lệ mol (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly là 1/1; 1/2; 1/3; 1/4 và 1/5 thì thu được đơn pha của CoAl_2O_4 . Khi tăng lượng Gly trong mẫu thì kích thước hạt giảm từ 24,8 nm xuống 10 nm

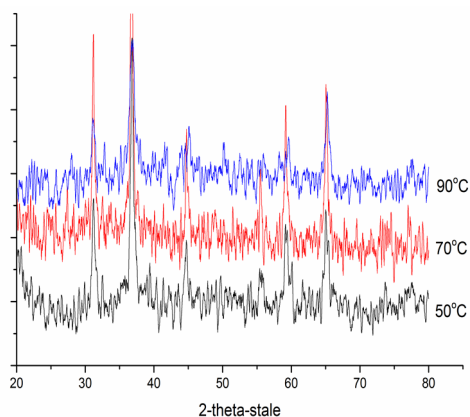
(bảng 3). Ở đây có thể cho rằng với lượng Gly càng lớn thì sự phân bố của ion kim loại càng đồng đều, gel tổng hợp được càng xốp và cháy tốt làm cho hạt tạo thành có kích thước càng nhỏ. Do đó chúng tôi chọn tỷ lệ mol (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly tối ưu là 1/4 để tiến hành khảo sát các điều kiện tiếp theo.

Bảng 3. Kích thước hạt tinh thể CoAl_2O_4 ở các tỉ lệ mol (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly khác nhau.

Tỉ lệ (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	$\bar{r}$ (nm)
1/1	0,15406	18,383	0,317	24,8
1/2	0,15406	18,359	0,437	19
1/3	0,15406	18,415	0,674	12,3
1/4	0,15406	18,310	0,827	10
1/5	0,15406	18,434	0,489	16,9

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Điều chế các mẫu với tỷ lệ mol (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly = 1/4, pH tạo gel là 4, ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau từ 50°C - 90°C. Sấy khô gel, sau đó nung ở 500°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên, kết quả được chỉ ra ở hình 5.



Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau
 Từ hình 5 cho thấy ở các nhiệt độ tạo gel từ 50°C - 90°C đều thu được đơn pha của CoAl_2O_4 . Ở đây nhiệt độ tạo

gel không ảnh hưởng đến sự tạo thành pha của CoAl_2O_4 . Khi tạo gel ở 70°C mẫu thu được có kích thước hạt nhỏ hơn (bảng 4). Ở nhiệt độ 50°C thì 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.

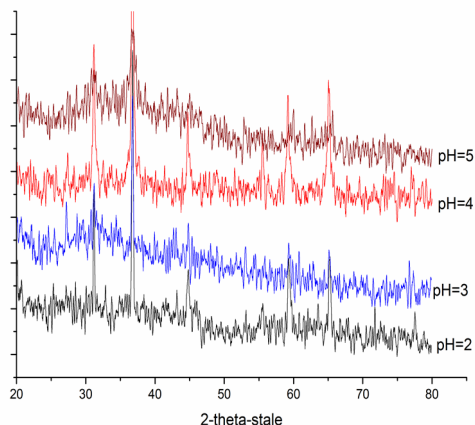
Bảng 4. Kích thước hạt tinh thể CoAl_2O_4 ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau.

t° tạo gel	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	$\bar{r}$ (nm)
50°C	0,15406	18,409	0,423	19,6
70°C	0,15406	18,310	0,827	10
90°C	0,15406	18,475	0,817	10,2

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel

Điều chế các mẫu với tỷ lệ mol (Co^{2+} , Al^{3+})/Gly = 1/4, nhiệt độ tạo gel là 70°C ở các pH tạo gel khác nhau từ 2 đến 5. Sấy khô gel, sau đó nung ở 500°C trong

2 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên được chỉ ra ở hình 6.



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

Từ hình 6 cho thấy ở các pH tạo gel từ 2 - 5 đều thu được đơn pha của CoAl_2O_4 . Khi pH tăng từ 2 - 4 kích thước hạt giảm từ 33,7 nm xuống 10 nm và tăng lên 24,8 nm ở pH = 5. Chúng tôi chọn pH tạo gel tối ưu là 4 vì ở môi trường này các hạt tinh thể kết tinh tốt hơn và có kích thước nhỏ.

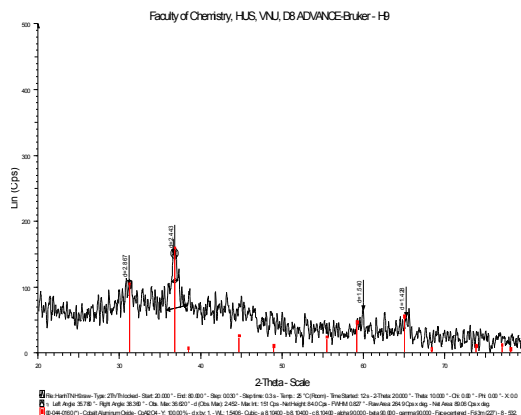
Bảng 5. Kích thước hạt tinh thể CoAl_2O_4 ở các pH tạo gel khác nhau.

pH tạo gel	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	Độ kết tinh (%)	$\bar{r}$ (nm)
2	0,15406	18,386	0,246	66,67	33,7
3	0,15406	18,374	0,263	75	31,5
4	0,15406	18,310	0,827	100	10
5	0,15406	18,373	0,334	100	24,8

3.6. Các đặc trưng của mẫu CoAl_2O_4 tổng hợp ở điều kiện tối ưu

Điều chế gel với tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$, tỷ lệ mol $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly} = 1/4$, nhiệt độ tạo gel là 70°C , pH tạo gel là 4, nhiệt độ nung mẫu là 500°C , thời gian nung là 2 giờ. Ghi giản đồ nhiễu xạ

Ronghen của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu. Kết quả được chỉ ra ở hình 7.



Hình 7. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu

Từ hình 7 cho thấy, mẫu thu được chứa đơn pha CoAl_2O_4 có kích thước hạt trung bình là 10 nm.

Oxit nano CoAl_2O_4 tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel Gly có kích thước hạt nhỏ hơn so với phương pháp đốt cháy gel polyacrlamide, axit citric [4,5] và có nhiệt độ nung thấp hơn, thời gian nung ngắn hơn phương pháp đốt cháy gel trong các chất nền tinh bột, chitosan [1,2].

4. KẾT LUẬN

- Đã xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp CoAl_2O_4 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel glyxin là: tỷ lệ mol $(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{Gly} = 1/4$, nhiệt độ tạo gel 70°C , pH tạo gel là 4, nung ở 500°C trong 2 giờ.

- Oxit CoAl_2O_4 tổng hợp được có kích thước hạt trung bình là 10 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 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.
- E.R Abaide, C.G Anchieta, V.S

- Foletto, Beatriz Reinehr, L.F Nunes, R.C Kuhn, M.A Mazutti, E.L Foletto, (2015) *Production of copper and cobalt aluminate spinels and their application as supports for inulinase immobilization*, Materials Research, 18, pp. 1062-1069.
3. I. Mindru, G. Marinescu, D. Gingasu, L. Patrona, C. Ghicab, M. Giurgincac, (2010) *Blue CoAl₂O₄ spinel via complexation method*, Materials Chemistry and Physics, 122, pp. 491-497.
4. Mahsa Jafari, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, (2014) *Preparation of CoAl₂O₄ nanoblu pigment via polyacrylamide gel method*, Powder Technology, 266, pp. 236-239.
5. 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, pp. 201-206.

HẤP PHỤ CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG(tiếp theo tr. 45)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Hữu Thiêng, Ngô Thị Lan Anh, Đào Hồng Hạnh, Nguyễn Thị Thúy (2011), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ metylen xanh trong dung dịch nước của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía*, Tạp chí KH&CN, Đại học Thái Nguyên, Tập 78 (2), trang 45-50.
2. Nguyễn Đức Vũ Quyên, Trần Ngọc Tuyền (2013), *Nghiên cứu tách loại ion Cu²⁺ trong dung dịch nước bằng zeolit 4A tổng hợp từ tro trấu*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, Tập 2 (1), trang 102-106.
3. Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. (2003), *Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans*, Materials Letters Vol. 57, pp. 1723-1731.
4. Bùi Thị Lệ Thủy (2013), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion kim loại chì trong dung dịch nước bằng tro trấu*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, Tập 2, trang 63-68.
5. Hồ Sỹ Thắng (2014), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu*, Tạp chí Hóa học, Tập 52 (5A), trang 301-305.
6. Kul A. R., Koyuncu H. (2010), *Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and+ activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 179, pp. 332-339.
7. Ngah W. S. W., Fatinathan S. (2010), *Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, Journal of Environmental Management, Vol. 91, pp. 958-969.
8. Gobin O. C. and Kaliaguine S., (2006), *SBA-16 Materials*, Laval University, Quebec, Canada.