

ĐIỀU CHẾ NANO α - MnO_2 THEO PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG PHA RẮN GIỮA KMnO_4 VÀ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ CÓ MẶT NaCl LÀM CHẤT PHÂN TÁN

Đến Tòa soạn 29-10-2007

DƯƠNG PHƯỚC ĐẠT, THÁI THỊ DIỆU HIỀN, BÙI QUANG CƯ, BÙI TRUNG

Viện Công nghệ Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Single-crystal α - MnO_2 nanoneedles have been synthesized by a solid state reaction of KMnO_4 and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at room temperature with sodium chloride salt as a dispersant. The main manganese oxidation state, crystal structure and morphology of the synthesized products were examined by chemical analysis, XRD, SEM, TEM, ...methods. The results show that α - MnO_2 nanoneedles with diameters of 10 -20 nm and lengths of a few hundred nanometers were prepared in high yield (> 95%). Mean S_{BET} of 162 m^2/g was achieved for the α - MnO_2 products. It has also established that the existence of crystalline NaCl as a dispersant was the important factor effecting to the growth of α - MnO_2 crystals.

I - MỞ ĐẦU

Mangan dioxit có nhiều tính chất hóa lý đặc trưng, tương đối rẻ và thân thiện với môi trường nên được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Nó có thể tồn tại dưới hơn 14 dạng thù hình khác nhau, bao gồm α , β , γ , ϵ , δ - MnO_2 , ... [1, 2]. Trong đó, α - MnO_2 là một trong những dạng tiêu biểu với nhiều ứng dụng quan trọng như làm vật liệu điện cực cho pin li-ti [3 - 5], vật liệu rây phân tử hoặc ion (ion/molecular sieves) [6, 7], chất quang xúc tác (photocatalyst) [6], ... α - MnO_2 thuộc hệ tinh thể tứ diện 14/m (No. 87), hệ hollandit, với cấu trúc rỗng kiểu ống (tunnel) [6, 8, 9].

Ngày nay, các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu điều chế mangan dioxit cỡ nano với hy vọng tạo ra được vật liệu có tính năng vượt trội và mở ra hướng ứng dụng mới so với mangan dioxit thông thường. Một vài nghiên cứu trước đây cho thấy có thể tổng hợp nano α -

MnO_2 từ các tiền chất KMnO_4 và Mn(II) theo các phương pháp phản ứng khác nhau. Chẳng hạn, bằng phản ứng oxi hóa khử ở trạng thái rắn (solid state redox reaction) giữa KMnO_4 với các muối hydrat của Mn(II) , Qingwen Li (2003) [1] đã điều chế được hỗn hợp $(\alpha+\delta)$ - MnO_2 có cỡ hạt trung bình khoảng 10-50 nm và hình dạng thay đổi từ hạt hình kim đến hạt hình cầu tùy theo thời gian nghiền. Gần đây hơn, Yuanhui Zheng và các cộng sự (2006) [2] đã tổng hợp thành công nano α - MnO_2 dạng sợi đa nhánh từ phương pháp phản ứng ngược dòng (refluxing reaction method) giữa KMnO_4 và $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ở 100°C.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu điều chế nano α - MnO_2 theo phương pháp phản ứng pha rắn giữa KMnO_4 và $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong điều kiện có mặt muối NaCl làm chất phân tán. Sự ảnh hưởng của chất phân tán và các yếu tố khác đến hiệu quả phản ứng và các đặc tính cấu trúc của sản phẩm được khảo sát.

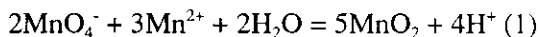
II - THỰC NGHIỆM

1. Vật liệu: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , NaCl hạng tinh khiết.

2. Phương pháp nghiên cứu

a) Điều chế nano mangan dioxit

Phương pháp phản ứng oxi hóa khử pha rắn giữa KMnO_4 và muối $\text{Mn}(\text{II})$ dựa trên phản ứng cơ sở sau:



Theo Qingwen Li [1], nước kết tinh trong các tác chất là rất cần thiết cho phản ứng (1). Ngoài ra, ion H^+ sinh ra trong phản ứng với hàm lượng ngày càng tăng có thể phá hủy sản phẩm. Do vậy, tác chất $\text{Mn}(\text{II})$ nên là muối hydrat có gốc anion tạo được axit dễ bay hơi với ion H^+ . Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vì mục đích đó. Đồng thời, nhằm giảm mật độ tiếp xúc giữa các cấu tử tác chất, NaCl được sử dụng như là chất phân tán.

Đầu tiên, nghiền trộn riêng từng tác chất KMnO_4 và $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ với 1/2 lượng chất phân tán (tất cả các chất đã được sấy khô ở 60°C) trong khoảng 30 phút. Sau đó, hai hỗn hợp được đưa vào nghiền phản ứng tại nhiệt độ phòng, trong thiết bị nghiền hành tinh Pulverisette 6 (Fritsch-Đức) với tốc độ 200 vòng/phút và thời gian xác định. Hỗn hợp sau nghiền được già hóa trong một bể điều nhiệt tại các chế độ nhiệt và thời gian khác nhau. Sau già hóa, rửa sạch sản phẩm với nước cất rồi sấy khô ở 105°C trong 12 giờ và nung ở 200°C trong 2 giờ. Cho mỗi thí nghiệm, lượng tác chất sử dụng là: $m_{\text{KMnO}_4} = 20\text{g}$; $n_{\text{KMnO}_4}/n_{\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 2/3$.

b) Đặc trưng các tính chất hóa lý của vật liệu

- Chỉ số x của MnO_x và hàm lượng MnO_x trong sản phẩm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện thế với dung dịch FeSO_4 trong môi trường axit và phương pháp chuẩn độ complexon với EDTA [8].

- Phân tích thành phần và cấu trúc tinh thể sản phẩm bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị SIEMEN 500 (Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Phổ đồ được ghi trong

vùng $2\theta = 10 - 80^\circ$, với bước nhảy là $0,030^\circ$ và thời gian đếm 0,7 giây/bước.

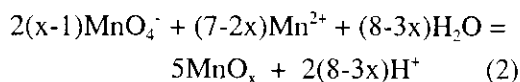
- Phương pháp chụp ảnh SEM (Hitachi S-4800 UHR-FE-SEM, Nhật) và TEM (JEOL TEM 1010 - Nhật) được sử dụng để xác định kích thước và hình thái bề mặt của sản phẩm.

- Diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp hấp thụ/giải hấp thụ N_2 tại 77K trên máy CHEMBET 3000 (Quantachrome, USA).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Mức độ oxi hóa và hiệu suất phản ứng

Sản phẩm thu được từ phản ứng oxi hóa Mn^{2+} bởi MnO_4^- không chỉ là MnO_2 mà có thể còn các tạp phẩm với trạng thái oxi hóa của mangan thấp hơn +4, tùy vào mức độ oxi hóa của phản ứng. Tổng quát, phản ứng này có thể được viết như sau:



Để đánh giá hiệu quả của qui trình điều chế, cần xác định được mức độ oxi hóa và hiệu suất phản ứng. Mức độ oxi hóa được khảo sát thông qua chỉ số x trong sản phẩm MnO_x (mức độ oxi hóa của phản ứng được xem là cao nhất khi $x = 2$). Hiệu suất được tính từ tỷ lệ khối lượng giữa MnO_x thực thu và MnO_2 lý thuyết theo phản ứng (2) với $x = 2$.

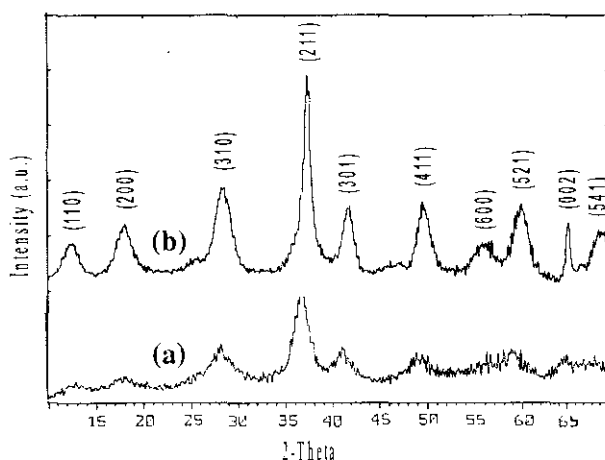
Thực nghiệm cho thấy, phản ứng diễn ra nhanh ngay nhiệt độ thường nhưng hiệu quả của cả qui trình điều chế chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như thời gian nghiền phản ứng, nhiệt độ và thời gian già hóa, hàm lượng chất phân tán (bảng 1).

Từ bảng 1, nhận thấy tại điều kiện không có chất phân tán và các yếu tố khác không đổi, khi kéo dài thời gian nghiền phản ứng từ 30 đến 120 phút thì hiệu suất phản ứng tăng mạnh từ 86,2 lên 98,1%; đồng thời trạng thái oxi hóa trung bình của Mn trong sản phẩm cũng tăng từ 3,68 đến 3,74. Điều này có nghĩa hiệu quả của qui trình điều chế được nâng cao khi tăng thời gian nghiền phản ứng.

Sau công đoạn nghiền, công đoạn già hóa

cũng có ý nghĩa quan trọng đối với qui trình điều chế mangan dioxit theo phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả khảo sát cho thấy sản phẩm thu được sau 60 phút nghiền phản ứng mà không qua già hóa có chỉ số x thấp, khoảng 1,71. Trong khi, chỉ số x của các sản phẩm được già hóa đều cao hơn 1,77, thậm chí với thời gian nghiền phản ứng chỉ là 30 phút. Như vậy, trong công đoạn nghiền, phản ứng đã xảy ra nhưng chưa hoàn toàn. Quá trình già hóa giúp cho sự chuyển hóa của các tác chất tiếp diễn. Sự

chuyển hóa này sẽ triệt để hơn khi được già hóa ở nhiệt độ cao và thời gian kéo dài. Điều này dễ dàng được nhận thấy từ bảng 1: khi tăng nhiệt độ già hóa từ 50 đến 120°C thì trạng thái oxy hóa trung bình của Mn trong sản phẩm tăng từ 3,56 lên 3,88 và hiệu suất phản ứng tăng từ 90,7 lên 99,1%. Tương tự, thời gian già hóa tăng từ 60 lên 180 phút thì chỉ số x của sản phẩm tăng thêm 0,1; còn hiệu suất phản ứng tăng thêm 5,7%.



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu sản phẩm được điều chế trong 2 trường hợp:

(a) - không có chất phân tán; (b) - 60% NaCl làm chất phân tán

Các điều kiện khác: $n_{\text{KMnO}_4}/n_{\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 2/3$; $t_{\text{nghiền p.u}} = 60'$; $T_{\text{già hóa}} = 120^\circ\text{C}$; $t_{\text{già hóa}} = 120'$

Khi muối NaCl được đưa vào hỗn hợp phản ứng làm chất phân tán, quan sát sự chuyển màu của hỗn hợp tác chất và phân tích các số liệu ghi nhận được, nhận thấy: so với trường hợp không có NaCl, trong khoảng 30 phút đầu, tốc độ phản ứng chậm hơn; hiệu suất phản ứng và chỉ số x của sản phẩm thấp hơn. Để nâng cao hiệu suất phản ứng và chỉ số x của sản phẩm cần thiết phải tiến hành nghiền phản ứng và già hóa trong khoảng thời gian đủ dài, ở nhiệt độ thuận lợi. Theo kết quả trong bảng 1 thì phản ứng đạt hiệu suất đến 98,4% và sản phẩm có chỉ số x là 1,92 khi thực hiện phản ứng tại điều kiện $t_{\text{nghiền phản ứng}} = 60$ phút, $t_{\text{già hóa}} = 120$ phút, $T_{\text{già hóa}} = 120^\circ\text{C}$, mặc dù lượng NaCl được sử dụng tương đối lớn (chiếm đến 60% khối lượng hỗn hợp). Kết quả thực nghiệm còn cho thấy tại điều kiện thích

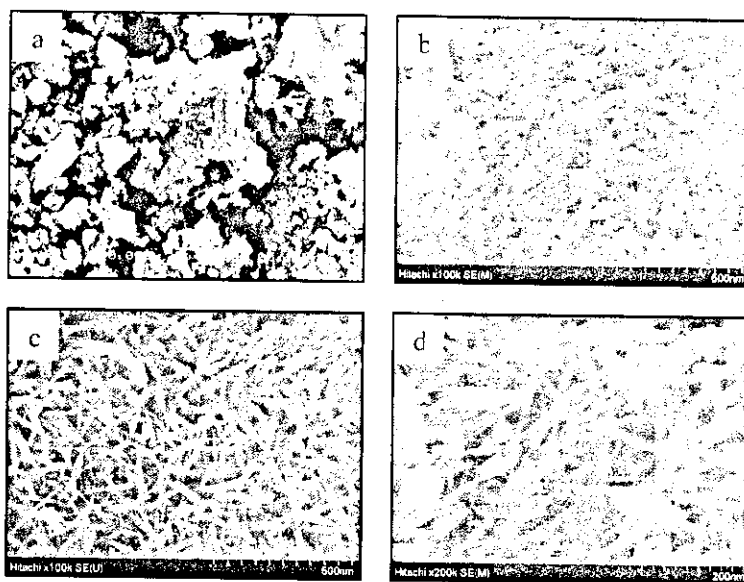
hợp này, sự hiện diện của NaCl trong hỗn hợp tác chất với hàm lượng khác nhau không làm ảnh hưởng lớn đến hiệu suất và chỉ số x của sản phẩm: hàm lượng NaCl tăng từ 0 đến 60% thì chỉ số x của sản phẩm thay đổi khoảng 0,02; còn hiệu suất phản ứng giảm khoảng 0,7%. Tuy nhiên, chất phân tán NaCl có tác dụng làm giảm tốc độ phản ứng đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành và ổn định tinh thể MnO_2 kích thước nano. Vai trò tích cực này của NaCl sẽ được nhận thấy rõ hơn trong các phần thảo luận sau (mục 2 và 3).

2. Cấu trúc tinh thể của sản phẩm

Hình 1 biểu diễn phổ XRD của các mẫu MnO_2 thu được trong điều kiện phản ứng có và không có chất phân tán NaCl.

Bảng 1: Hiệu suất phản ứng và trạng thái oxi hóa trung bình của Mn trong sản phẩm thu được tại các điều kiện tổng hợp khác nhau

Điều kiện phản ứng				Chỉ số x của sản phẩm MnO_x	Trạng thái oxi hóa trung bình của Mn trong sản phẩm MnO_x	Hiệu suất phản ứng, %
Chất phân tán và hàm lượng	Thời gian nghiền phản ứng, phút	Nhiệt độ già hóa, °C	Thời gian già hóa, phút			
Không có chất phân tán	30	80	120	1,84	3,68	86,2
	60	80	120	1,86	3,72	92,4
	120	80	120	1,87	3,74	98,1
	60	Không già hóa		1,71	3,42	87,6
	60	80	60	1,80	3,60	89,7
	60	80	180	1,90	3,80	95,4
	60	50	120	1,78	3,56	90,7
	60	120	120	1,94	3,88	99,1
30% NaCl	60	120	120	1,94	3,88	96,6
60% NaCl	60	120	120	1,92	3,84	98,4



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu sản phẩm thu được trong các trường hợp hàm lượng chất phân tán và kỹ thuật nghiền trộn khác nhau

a. không có chất phân tán + nghiền trộn theo cách 1; b. 30% NaCl làm chất phân tán + nghiền trộn theo cách 1; c. 60% NaCl làm chất phân tán + nghiền trộn theo cách 1; d. 60% NaCl làm chất phân tán + nghiền trộn theo cách 2; Các điều kiện khác: $n_{KMnO_4}/n_{Mn(CH_3COO)_2} = 2/3$; $t_{\text{nghiền p.u}} = 60'$; $T_{\text{già hóa}} = 120^\circ\text{C}$; $t_{\text{già hóa}} = 120'$;

Nhận thấy, trong trường hợp không có chất phân tán, tất cả các mũi phổ (với cường độ có thể xác định) trên phổ đồ (hình 1a) đều tương

ứng với hệ tinh thể tứ diện [nhóm không gian $I4/m$ (No.87)]. Các hằng số mạng tính được là $a = 9,83 \text{ \AA}$ và $c = 2,86 \text{ \AA}$, gần như trùng hợp với

giá trị các hằng số mạng của $\alpha\text{-MnO}_2$ tổng hợp, đã được thừa nhận trong nhiều công trình nghiên cứu trước [2, 7, 10, 11]. Tuy nhiên, hàm lượng tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ trong sản phẩm không lớn. Điều này thể hiện qua độ sắc nét và cường độ của các mũi phổ thấp.

Khi sử dụng tinh thể NaCl làm chất phân tán (với hàm lượng 60%) thì sản phẩm thu được có phổ XRD như hình 1b. Trên phổ đồ này, toàn bộ các mũi của sản phẩm MnO_2 trường hợp không có chất phân tán đều hiện diện. Tuy có sự xuất hiện của 2 mũi mới tại $d = 1,634$ và $1,356$, nhưng chúng vẫn thuộc dạng thù hình $\alpha\text{-MnO}_2$ [tương ứng với 2 mặt mạng (600) và (541)]. Như vậy, xét về thành phần pha tinh thể trong sản phẩm thì so với khi không có chất phân tán, sự có mặt của NaCl không làm thay đổi cấu trúc tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ và cũng không sinh ra dạng thù hình mới. Nhưng sự hiện diện của chất phân tán đã có ảnh hưởng tích cực đến độ kết tinh và hàm lượng tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ trong sản phẩm. Dễ dàng nhận thấy độ sắc nét và cường độ của các mũi phổ XRD trên hình 2b cao hơn nhiều so với hình 2a. Kết quả này chỉ rằng sản phẩm thu được khi sử dụng chất phân tán NaCl có độ kết tinh tốt hơn nên hàm lượng $\alpha\text{-MnO}_2$ trong sản phẩm cao hơn và cấu trúc mạng của nó hoàn thiện hơn.

3. Hình thái bề mặt và kích thước tinh thể sản phẩm

Sự ảnh hưởng của chất phân tán NaCl đến sự hình thành tinh thể MnO_2 kích thước nano đã được khảo sát. Ngoài ra, hai cách nghiền trộn khác nhau sau đây cũng được thử nghiệm:

Cách 1: Như mô tả trong phần thực nghiệm

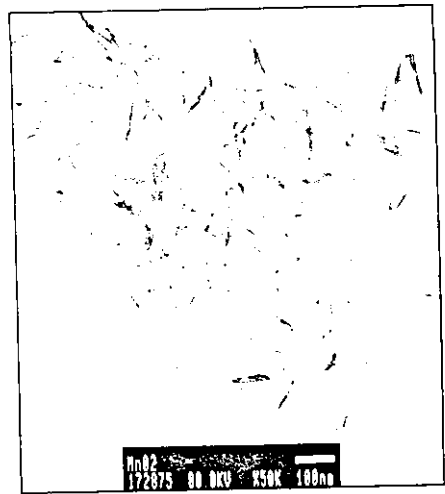
Cách 2: Hai tác chất $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và KMnO_4 được nghiền trộn cùng lúc với chất phân tán NaCl.

Ảnh chụp dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) của sản phẩm $\alpha\text{-MnO}_2$ thu được ở các chế độ hàm lượng NaCl và kỹ thuật nghiền trộn khác nhau được trình bày trên hình 2.

Nhận thấy, chất phân tán có vai trò quan trọng đối với quá trình kết tinh sản phẩm. Các ảnh 2a, 2b và 2c cho thấy khi hàm lượng NaCl càng cao thì sản phẩm $\alpha\text{-MnO}_2$ thu được ở dạng đơn tinh thể càng rõ nét và kích thước càng nhỏ.

Điều này cũng được xác nhận qua kết quả phân tích phổ XRD.

Kỹ thuật nghiền trộn cũng được ghi nhận là một yếu tố ảnh hưởng đến độ kết tinh của sản phẩm. Ảnh 2c và 2d chỉ rằng kỹ thuật nghiền trộn từng tác chất với chất phân tán NaCl trước khi nghiền phản ứng đã làm cho tinh thể từng tác chất được làm nhỏ tối đa và pha loãng đều trong chất phân tán nên sản phẩm $\alpha\text{-MnO}_2$ có độ kết tinh tốt, kích thước tinh thể bé và đồng đều hơn sản phẩm thu được theo kỹ thuật nghiền trộn cả 3 hợp phần cùng lúc.



Hình 3: Ảnh TEM của các mẫu sản phẩm thu được ở các chế độ: $n_{\text{KMnO}_4}/n_{\text{Mn(II)}} = 2/3$; $t_{\text{nghiền p.ư}} = 60$; $T_{\text{phản ứng}} = 120^\circ\text{C}$; $t_{\text{giải hòa}} = 120$; 60% NaCl làm chất phân tán và nghiền trộn theo cách 1

Các ảnh SEM (hình 2c) và TEM (hình 3) cho thấy khi có mặt chất phân tán NaCl với các điều kiện phản ứng và kỹ thuật nghiền trộn thích hợp, sản phẩm thu được là $\alpha\text{-MnO}_2$ đơn tinh thể, dạng hình kim với bán kính đáy khoảng 10 - 20 nm và chiều dài khoảng vài chục đến vài trăm nm. Kết quả này khá phù hợp với giá trị trung bình của kích thước tinh thể sản phẩm được tính theo công thức Scherrer trên sự nhiễu xạ tia X của mặt (211) (hình 1) là 13,98 nm. Diện tích bề mặt riêng tương ứng của sản phẩm này khoảng $162 \text{ m}^2/\text{g}$. Kết quả thực nghiệm còn cho thấy, dạng hình kim của tinh thể sản phẩm không thay đổi khi kéo dài thời gian nghiền phản ứng đến 120 phút.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ thường giữa $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và KMnO_4 có sử dụng tinh thể NaCl làm chất phân tán đã tổng hợp $\alpha\text{-MnO}_2$ đơn tinh thể, dạng hình kim với bán kính đáy khoảng 10 - 20 nm và chiều dài khoảng vài chục đến vài trăm nm. Hiệu suất của qui trình điều chế đạt trên 95%.

Sự hiện diện của chất phân tán NaCl trong phản ứng có tác động tích cực đến quá trình tạo ra đơn tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ kích thước nano. Ngoài ra, kỹ thuật nghiền trộn cũng là một yếu tố khá quan trọng ảnh hưởng đến quá trình này.

Phương pháp này tương đối đơn giản, không sử dụng xúc tác, dung môi, nguyên liệu và thiết bị đắt tiền, có thể mở rộng để chế tạo tinh thể hợp $\alpha\text{-MnO}$, cỡ nm ở qui mô lớn. Sản phẩm nano $\alpha\text{-MnO}_2$ có thể ứng dụng làm vật liệu catốt trong pin, đặc biệt là pin lithi.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Khoa học tự nhiên, mã số 530405.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Qingwen Li, Guoan Luo, Juan Li, Xi Xia. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 137, 25 - 29 (2003)
2. Yuanhui Zheng, Yao cheng, Feng Bao, Yuansheng Wang and Yong Qin. Journal of Crystal Growth, Vol. 286, 156 - 161 (2006).
3. M. Sugantha, P. A. Ramakrishnan, A. M. Hermann, C. P. Warm Singh and D. S. Ginley. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 28(6), 597 - 600 (2003).
4. Sukriti Bhusan Kanungo, Sushree Swarupa Tripathy, Santosh Kumar Mishra, Biswanath Sahoo and Rajeev. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 269(1), 11 - 21 (2004).
5. Fangyi Cheng, Jianzhi Zhao, Wene Song, Chungsen Li, Hua Ma, Jun Chen and Panwen Shen. Inorganic. Chem., Vol. 45, 2038 - 2044 (2006).
6. Qi Feng, Hirofumi Kanoh, Kenta Ooi. J. Mater. Chem., Vol. 9, 319 - 333 (1999).
7. Hong-en Wang, Dong Qian, Zhouguang Lua, Yujie Lia, Ruijing Chenga, Wei Zhang. Journal of Crystal Growth, In Press, Corrected Proof, Available online 8 February 20.
8. Jinxiang Dai, Sam F. Y. Li, Kok Siong Siow, Zhiqiang Gao, Electrochimica Acta, Vol. 45, 2211 - 2217 (2000).
9. C. S. Jonhson, M. F. Mansuetto, M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn and S. A. Hackney. J. Electrochem. Soc., Vol. 144(7), 2279 - 2283 (1997).
10. G. H. Yue, P. X. Yan, D. Yan, D. M. Qu, X. Y. Fan, M. X. Wang and H.T. Shang. Journal of Crystal Growth, Vol. 294, 385 - 388 (2006).
11. Qi Feng, Hirofumi Kanoh, Kenta Ooi, Masato Tani, and Y. Nakacho. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, L135 (1994).