

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP ĐỒNG KIM LOẠI CÓ KÍCH THƯỚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỬ GLYXERAT TRONG VI SÓNG

Đinh Xuân Lộc^{1,2}, Nguyễn Hoàng Duy², Phạm Duy Khanh², Lương Thị Bích², Ngô Trung Kiên² và Nguyễn Phương Tùng²

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 1-7-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

Copper metal materials with nano size were successfully synthesized by copper glycerate reduction method in microwave. The technical analysis of morphology, structure and infrared spectroscopy of the materials were carried out. The morphology and the structure of the prepared materials were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). FESEM images and XRD patterns showed that the materials have phase single and the size of 60-100 nm. UV-VIS spectrum shows absorption peak at 595 nm.

Keywords. Copper metal, oxalate, glycine, UV-VIS spectrum, microwave.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu đồng kim loại ở kích thước nano đã được quan tâm nghiên cứu vì đồng là một trong những kim loại quan trọng được ứng dụng nhiều trong các ngành kỹ thuật. Ngày nay đồng kim loại có kích thước nano đã được đưa vào nhiều ứng dụng như: sử dụng làm chất xúc tác, trong các thiết bị quang học, hay sử dụng trong các linh kiện điện tử...[1]. Nano đồng được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phân hủy nhiệt [2], bức xạ [3], phóng điện hồ quang [4], kỹ thuật vi nhũ [5], kỹ thuật siêu tới hạn [6], dùng kỹ thuật lade [7].... Việc tổng hợp đồng kim loại có kích thước nano khá dễ vì phản ứng xảy ra rất nhanh và êm dịu nhưng cho hiệu suất phản ứng cao, vì vậy hạt nano đồng có giá thành khá rẻ. Do đó đây là một trong những ưu điểm lớn của kim loại đồng có kích thước nano trong việc ứng dụng dùng để thay thế cho các kim loại quý hiếm như vàng và bạc.

Đã tổng hợp thành công vật liệu kim loại đồng có kích thước nano bằng phương pháp khử đồng glyxerat trong vi sóng ở nhiệt độ lớn hơn 200 °C trong khoảng thời gian 5 phút. Đây là phương pháp hóa ướt dùng glyxerin với sự hỗ trợ của polyme: polyvinyl pyrrolido (PVP) làm môi trường ổn định và tạo kích thước hạt.

2. THỰC NGHIỆM

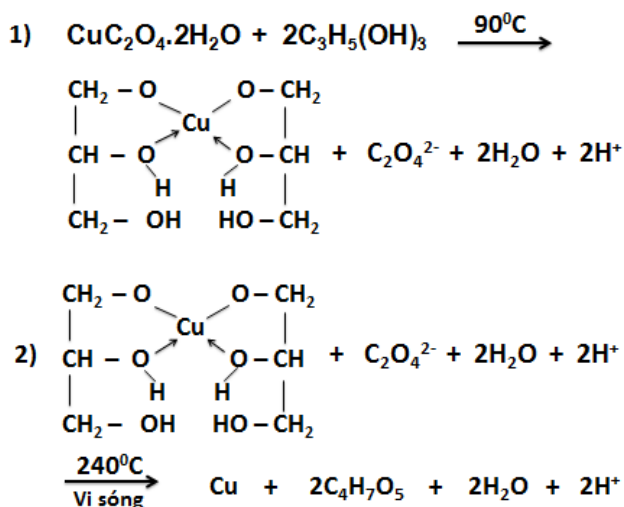
2.1. Hóa chất

Đồng sunfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), glyxerin, axeton, axit oxalic ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), polyvinyl pyrrolido (PVP), tất cả các hóa chất trên có độ sạch PA.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Cân lượng muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (đồng sunfat) và $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (axit oxalic) với tỷ lệ mol đã tính sẵn, sau đó hòa tan hai muối này vào trong nước cất. Vừa khuấy vừa trộn hai dung dịch muối này vào nhau để tạo thành kết tủa oxalat đồng màu xanh coban. Tách và rửa sạch kết tủa oxalat đồng nhiều lần bằng nước cất, sấy khô tủa ở nhiệt độ 70-80 °C trong chân không rồi nghiền mịn. Bột đồng oxalat đã được nghiền mịn sau đó lại được cân theo tỷ lệ mol 1:1 với polyme PVP và glyxerin. Cứ mỗi lượng 30 ml glyxerin, cho vào 50 mg đồng oxalat, và tương tự là lượng PVP, vừa khuấy vừa đun nóng đến 90 °C cho tan hết đồng oxalat trong glyxerin, tạo thành dịch có màu xanh lục nhạt. Dung dịch PVP trong glyxerin tạo thành dịch trong suốt. Thêm dần từng lượng nhỏ dung dịch đồng oxalat trong glyxerin vào dung dịch PVP, khuấy kỹ rồi đưa vào chạy vi sóng trong thời gian 5 phút ở nhiệt độ hơn 200 °C. Do năng lượng vi sóng là rất lớn, vì vậy các mối liên kết trong phân tử glyxerat đồng có thể bị bẻ gãy và sắp xếp lại nhanh chóng nên dịch sản phẩm từ màu xanh lục trở thành có màu đỏ đồng. Cuối cùng sản phẩm được đem kết tủa và rửa sạch nhiều lần bằng cách thêm axeton và nước cất. Ly tâm kết tủa và cuối cùng đem sấy sản

phẩm trong môi trường khí N₂ ở nhiệt độ 70-80 °C thu được bột mịn màu đỏ đặc trưng của đồng kim loại. Phản ứng khử đồng (II) glyxerat được biểu diễn như sau:



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

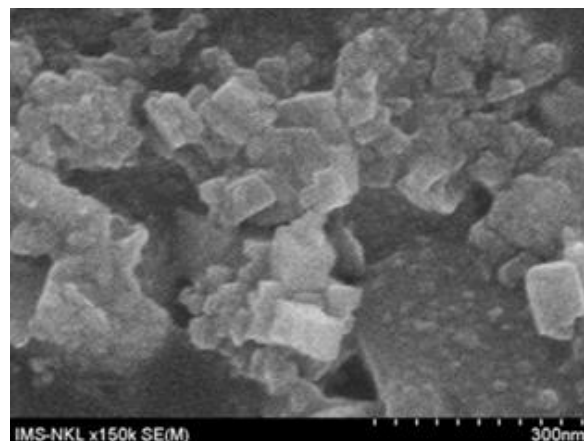
Hình 1 là đường nhiễu xạ tia X của vật liệu đồng kim loại có kích thước nano được đo trên hệ đo nhiễu xạ tia X (SIEMENS-D5000) của Viện Khoa học Vật liệu (với nguồn phát tia X là CuK_α, và λ = 0,1541 nm). Trên giản đồ nhiễu xạ tia X, quan sát thấy chỉ có một đường nhiễu xạ tia X duy nhất và phù hợp với thẻ chuẩn số 4-0836 của vật liệu đồng kim loại, chứng tỏ vật liệu đã chế được là tinh khiết.

Tuy nhiên, đường nhiễu xạ khá sắc nét với độ bán rộng của vạch phổ hẹp, cho thấy hạt vật liệu có kích thước còn khá lớn. Trên hình 2, ảnh FESEM (Hitachi-S4800) cho thấy hạt vật liệu dạng tinh thể với kích thước khoảng 50-60 nm. Các tinh thể có dạng lập phương giống tinh thể của hạt NaCl và không đồng đều, tuy nhiên các hạt tinh thể đã không bị kết đám. Như vậy ảnh FESEM cho kết quả phù hợp với đường nhiễu xạ tia X của vật liệu.

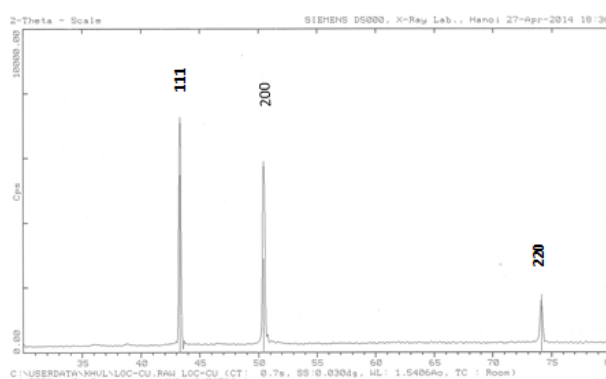
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ của phương pháp khử đồng glyxerat trong vi sóng lên tính chất của đồng kim loại cho thấy: khi nhiệt độ < 200 °C dịch sản phẩm vẫn còn lẫn nhiều đồng oxalat nên có màu đỏ lẫn màu xanh lục, tương ứng với đỉnh hấp thụ UV-VIS khoảng 570 nm.

Nhiệt độ tăng dần lên 210, 220, 230 °C, màu đỏ của dịch phản ứng cũng đậm dần lên, các đỉnh hấp thụ cũng dịch chuyển dần về vùng bước sóng dài. Nhiệt độ phản ứng đạt đến 240 °C, màu đỏ của đồng kim loại đã rõ ràng, khi đó đỉnh hấp thụ UV-VIS của đồng kim loại ở vị trí 584 nm.



Hình 2: Ảnh FESEM của vật liệu đồng kim loại kích thước nano



Hình 1: XRD của vật liệu đồng kim loại kích thước nano

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ (PVP)

Ảnh hưởng của nồng độ polyme: polyvinyl pyrrolido (PVP) làm môi trường ổn định và tạo kích thước hạt lên hạt đồng kim loại cũng đã được chúng tôi khảo sát (bảng 1).

Bảng 1: Tỷ lệ nồng độ polyme PVP/đồng oxalat

Mẫu	Tỷ lệ PVP/CuC ₂ O ₄	Mẫu	Tỷ lệ PVP/CuC ₂ O ₄
M1	1/10	M5	1/2
M2	1/8	M6	1/1
M3	1/6	M7	1,25/1
M4	1/4	M8	1,50/1

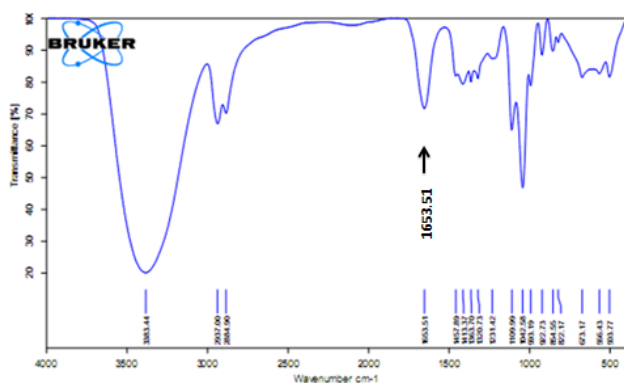
Kết quả bảng 1 cho thấy, nồng độ polyme tăng lên, đường kính của hạt đồng kim loại cũng nhỏ hơn. Khi tỷ lệ polyme: polyvinyl pyrrolido so với đồng oxalat tăng lên đến 1:1(M6), thì kích thước hạt đồng kim loại đạt khoảng 50 nm. Kết quả cho thấy kích thước của hạt đồng kim loại phù hợp với trong ảnh chụp FESEM.



Hình 3: (1) Ảnh của dung dịch muối đồng oxalat, (2) Ảnh dung dịch muối đồng (II) glyxerat, (3) Ảnh dung dịch vật liệu đồng kim loại có kích thước nano

Kết quả phân tích mẫu vật liệu bằng phổ hồng ngoại (IR) (hình 4) cũng cho thấy vật liệu chúng tôi tạo được bằng phương pháp khử đồng (II) glyxerat trong vi sóng là đồng kim loại có độ tinh khiết cao.

Quan sát phổ hồng ngoại (IR) cho thấy rõ vùng đỉnh hấp thụ $3383,44\text{ cm}^{-1}$ là biến dạng kéo của liên kết O-H trong dung môi hữu cơ và nước. Vùng đỉnh hấp thụ từ $2883,90$ đến $2937,00\text{ cm}^{-1}$ là biến dạng kéo của liên kết C-H. Vùng đỉnh hấp thụ từ $1231,42$ đến $1457,89\text{ cm}^{-1}$ là biến dạng uốn của liên kết C-H. Vùng đỉnh hấp thụ từ $993,19$ đến $1109,99\text{ cm}^{-1}$ là biến dạng kéo của liên kết C-O. Cuối cùng vùng đỉnh hấp thụ $1653,51\text{ cm}^{-1}$ được cho là đặc trưng của hạt nano đồng kim loại [8].



Hình 4: Phổ hồng ngoại (IR) của đồng kim loại có kích thước nano

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp khử đồng (II) glyxerat có sự hỗ trợ của vi sóng, trong môi trường ổn định và tạo

Liên hệ: **Đinh Xuân Lộc**

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội. E-mail: dinhxuanloc.ims@gmail.com.

kích thước hạt là polyme: polyvinyl pyrrolido (PVP), chúng tôi đã bước đầu chế tạo được vật liệu đồng kim loại có kích thước nano. Các kỹ thuật phân tích đánh giá cấu trúc, chụp ảnh vi hình thái và đo phổ hấp thụ UV-VIS... đã bước đầu cho thấy rõ vật liệu có cấu trúc đặc trưng của kim loại đồng với kích thước các hạt là 50-60 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Yong, B. C. Zhang, et al. *Cool copper template for formation of oriented nanocrystalline α -tantalum*, J. Phys. Chem. B, **106**, 12366-12368 (2002).
2. Masoud Salavati Niasari, Fatemeh Davar, Noshin Mir. *Synthesis and characterization of metallic copper nano-particles via thermal decomposition*, Polyhedron, **27**, 3514-3518 (2008).
3. S. S. JoShi, et al. *Synthesis of high-concentration copper nanoparticles in aqueous CTAB solutions*, Nanostruct. Mater., **10**, 1135 (1998).
4. X. F. Zhang, et al. *High permittivity from defective carbon coated Cu nanocapsules*, Nanotech, **18**, 275701 (2007).
5. M. P. Pileni, et al. *Direct relationship between shape and size of template and synthesis of copper metal particles*, Adv. Mater., **11**, 1358 (1999).
6. K. J. Ziegler, et al. *Synthesis of organically stabilized copper nanoparticles in supercritical water*, J. Am. Chem. Soc., **123**, 7797 (2001).
7. R. G. Song, et al. *Investigation of metal nanoparticles produced by laser ablation and their catalytic activity*, Appl. Surf. Sci. **253**, 3093 (2007).
8. Thi My Dung Dang, Thi Tuyet Thu Le, Eric Fribourg-Blanc and Mau Chien Dang. *Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2 (2011) 015009 (6pp).
9. Bong Kyun Park, Sunho Jeong, Dongjo Kim, Jooho Moon, Soonkwon Lim, Jang Sub Kim. *Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method*, J. Coll. Int. Sci., **311**, 417-424 (2007).
10. Razium Ali Soomro, Syed Tufail Hussain Sherazi, et al. *Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis*, Advanced Materials Letters, Accepted Manuscript, Accepted Date 18 October (2013).
11. Azam Nasirian. *Synthesis and characterization of Cu nanoparticles and studying of their catalytic properties*, Int. J. Nano. Dim., **2(3)**, 159-164 (2012) ISSN: 2008-8868.
12. Shaowei Chen and Jennifer M. Sommers. *Alkanethiolate Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid State Morphological Evolution*, J. Phys. Chem. **B105**, 8816-8820 (2001).

