

TỔNG HỢP α -Fe₂O₃ KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Tòa soạn 20-01-2009

LUU MINH ĐẠI¹, NGUYỄN THỊ TỐ LOAN²

¹Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

ABSTRACT

α -Fe₂O₃ powder has been synthesised at low temperature (600°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and iron nitrates. Factors affecting on process synthesis of nanometer oxides α -Fe₂O₃ including temperature of gel formation, molar ratio of concentration of ion metal and the concentration of polyvinyl alcohol, temperature of calcining on structure and sizes were investigated. The crystalline process and the morphology of oxides particles were considered by X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM). Surface areas of oxides were determined by the BET (Brunaure-Emmet-Teller) method. Further thermal treatment at 400 - 700°C for 2 hours yields the single phase α -Fe₂O₃. Its specific surface area is 35.5 m²/g for Fe₂O₃.

I - MỞ ĐẦU

Các vật liệu có kích thước nanomet, thường được gọi là vật liệu nano gần đây đã trở thành một trong những hướng nghiên cứu sôi nổi nhất trong các lĩnh vực vật lí chất rắn và hoá học. Với kích thước cỡ nanomet, vật liệu nano thể hiện nhiều tính chất khác biệt so với vật liệu dạng khối với các tính chất vốn có được nâng cao hơn so với vật liệu thông thường. Đặc biệt các vật liệu nano có hoạt tính xúc tác cao do diện tích bề mặt lớn và các vùng hoạt tính mạnh trên bề mặt. Vì vậy vật liệu nano được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như xúc tác, huỳnh quang, bảo vệ môi trường, y dược... [1 - 3].

II - THỰC NGHIỆM

- Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết phân tích Fe(NO₃)₃.9H₂O và polyvinyl ancol.

- α -Fe₂O₃ được điều chế bằng phương pháp

đốt cháy gel polyvinyl ancol (PVA). Dung dịch muối Fe(NO₃)₃ được khuấy trộn với dung dịch PVA 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 trong suốt. Sấy khô gel và nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau trong hai giờ.

- Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen được đo trên máy SIEMENS D5000 của Đức với $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 0 - 70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$, điện áp 30 KV, cường độ ống phát 0,03 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 (0,154056 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).

- Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của oxit được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL—5300 (Nhật Bản).

- Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được đo trên máy COULTER—SA 3100 của Mỹ bằng phương pháp hấp phụ N₂ lỏng ở 77 K.

- Hàm lượng sắt được xác định bằng phương pháp so màu với chất chỉ thị là *o*-phenaltrolin trên máy Pharmacia Biotech Novaspec II, Anh

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ mol Fe³⁺/PVA

Điều chế các gel có tỷ lệ mol Fe³⁺/PVA lần lượt là 1/1; 1/2; 1/3; 2/1 và 3/1, ở 80°C. Sấy khô và nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được trình bày trên hình 1.

Kết quả cho thấy, ở các tỷ lệ mol Fe³⁺/PVA = 1/3; 2/1 và 3/1 đều thu được đơn pha α -Fe₂O₃ nhưng có kích thước hạt tăng dần. Khi tăng lượng PVA lên thì kích thước hạt giảm. Chúng tôi cho rằng đó là do sự tăng mức độ đồng đều của các ion kim loại trong PVA làm cho quá

trình cháy diễn ra thuận lợi hơn. Với tỷ lệ mol Fe³⁺/PVA là 1/3 thu được đơn pha của α -Fe₂O₃ có kích thước hạt nhỏ nhất. Do vậy, đã lựa chọn tỷ lệ mol này cho các thí nghiệm tiếp theo.

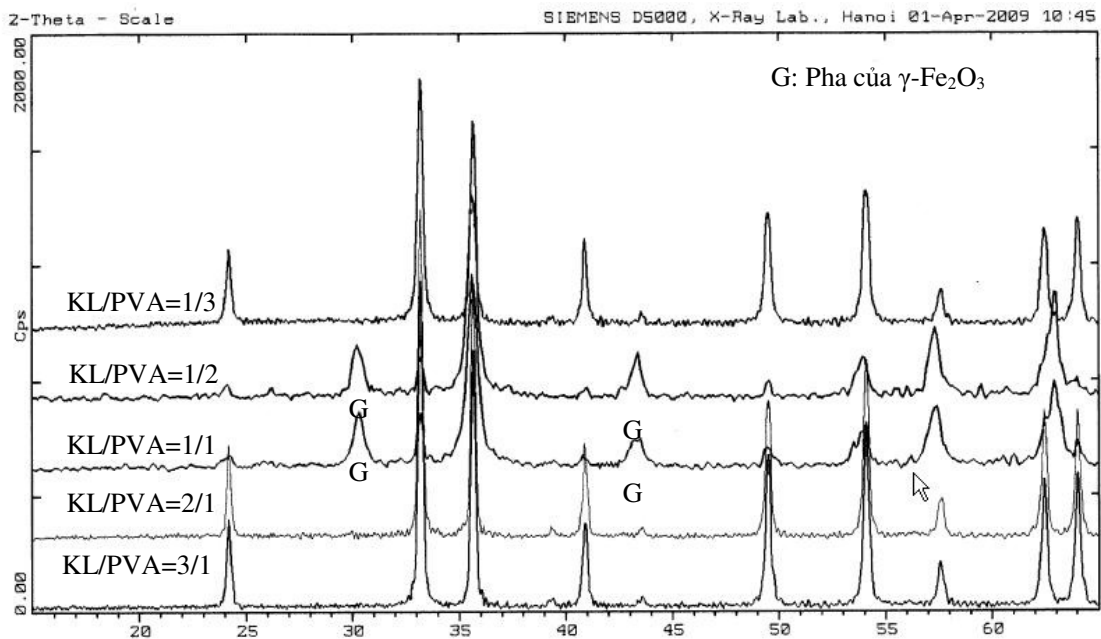
2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Điều chế các gel có tỷ lệ mol Fe³⁺/PVA = 1/3, ở các nhiệt độ là 40, 60, 80 và 100°C. Sấy khô và nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được chỉ ra ở hình 2.

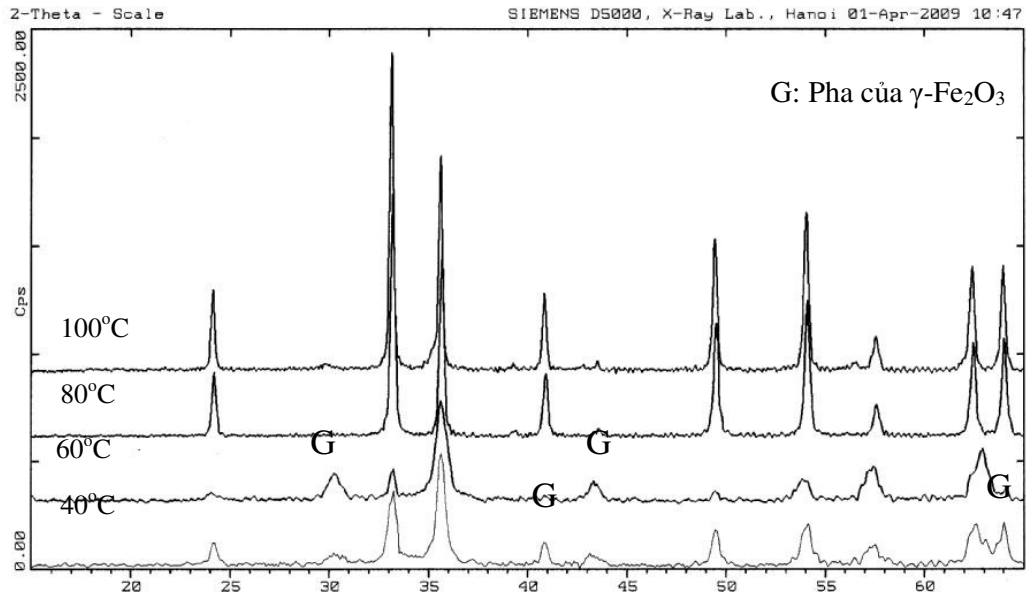
Từ hình 2 cho thấy, khi tạo gel ở 80 và 100°C đều thu được đơn pha α -Fe₂O₃, tuy nhiên ở 100°C do quá trình tạo gel quá nhanh làm cho kích thước hạt lớn hơn. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel tối ưu là 80°C.

3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

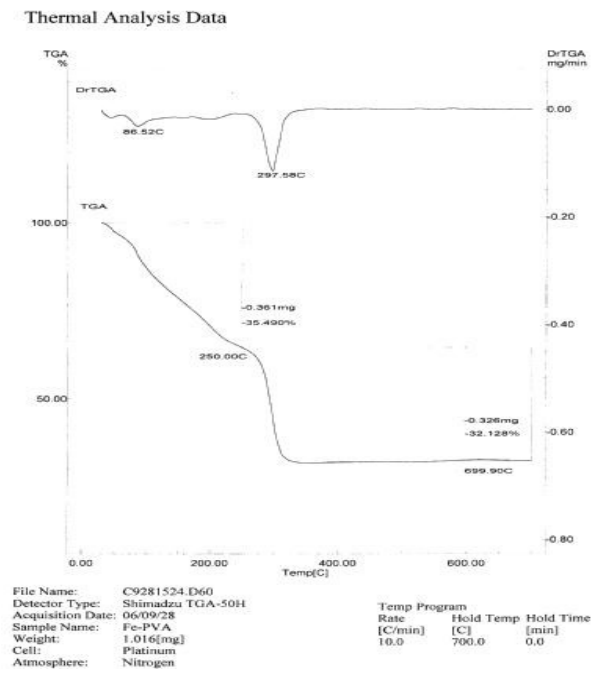
Nhiệt độ nung mẫu là yếu tố rất quan trọng đối với sự hình thành pha và kích thước của các hạt oxit tạo thành. Để tìm được điều kiện nung thích hợp cho sự tạo thành α -Fe₂O₃ chúng tôi tiến hành ghi giản đồ phân tích nhiệt của gel giữa PVA và Fe(NO₃)₃ (hình 3).



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel có tỷ lệ mol khác nhau



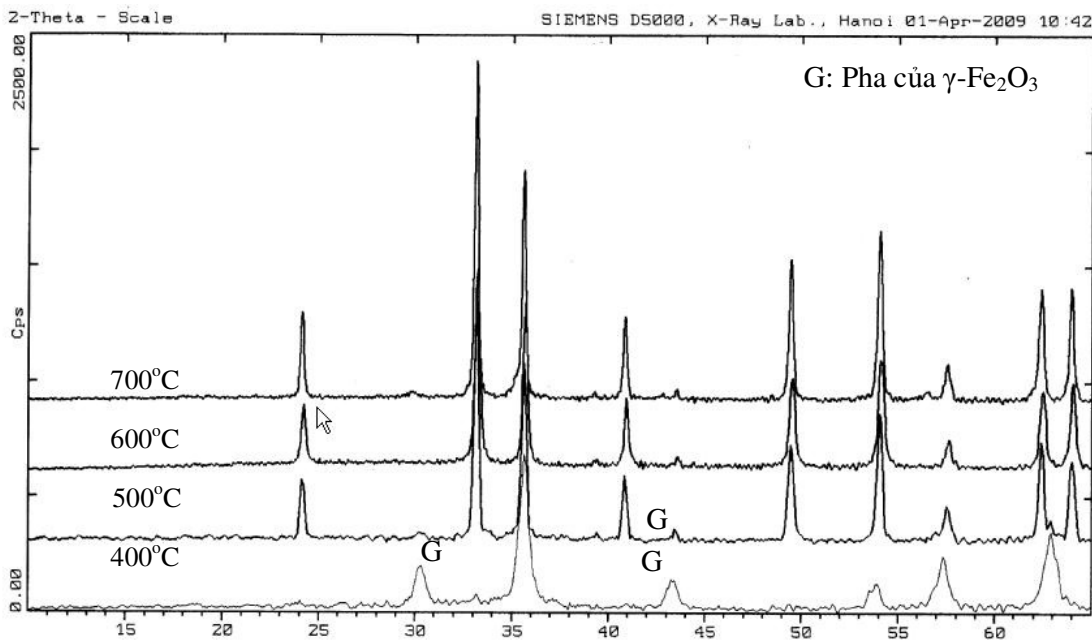
Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 3: Giải đồ TGA của gel PVA và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Hình 3 cho thấy sự giảm khối lượng của gel chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn 200°C. Ở vùng nhiệt độ thấp hơn 150°C xảy ra sự mất nước kết tinh, phân hủy ion NO_3^- và phân hủy một phần PVA. Trong khoảng nhiệt độ từ 150 - 400°C sự giảm khối lượng kèm theo sự tỏa nhiệt diễn ra mạnh do sự phân hủy PVA. Ở nhiệt độ lớn hơn 400°C không có sự biến đổi nào về khối lượng, như vậy có thể gán cho sự hình thành $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tinh khiết.

Dựa trên kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi cho rằng để thu được Fe_2O_3 cần phải nung gel ở nhiệt độ lớn hơn 400°C. Do đó chúng tôi tiến hành khảo sát nhiệt độ nung ở 400°C đến 700°C. Điều chế các mẫu của $\text{Fe}^{3+}/\text{PVA}$ với tỉ lệ mol tương ứng là 1/3, nhiệt độ tạo gel là 80°C, sau đó nung gel ở các nhiệt độ 400°C, 500°C, 600°C và 700°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Từ hình 4 cho thấy, từ 600 - 700°C thu được đơn pha của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tuy nhiên ở nhiệt độ tăng thì kích thước hạt tăng do sự kết tụ. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ nung 600°C để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

4. Xác định hình dạng kích thước, diện tích bề mặt riêng của mẫu tối ưu

Qua khảo sát trên chúng tôi thu được điều kiện tối ưu để tổng hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là tỉ lệ mol $\text{Fe}^{3+}/\text{PVA} = 1/3$, nhiệt độ tạo gel 80°C, nhiệt độ nung 600°C. Tiến hành tổng hợp mẫu trong điều kiện trên và ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen, chụp

ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và đo diện tích bề mặt riêng (BET). Kết quả được chỉ ra ở hình 5 và 6.

Từ hình 5 và 6 cho thấy, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) thu được đơn pha, dạng hình que. Diện tích bề mặt riêng của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đo được theo phương pháp BET là $35,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

IV - KẾT LUẬN

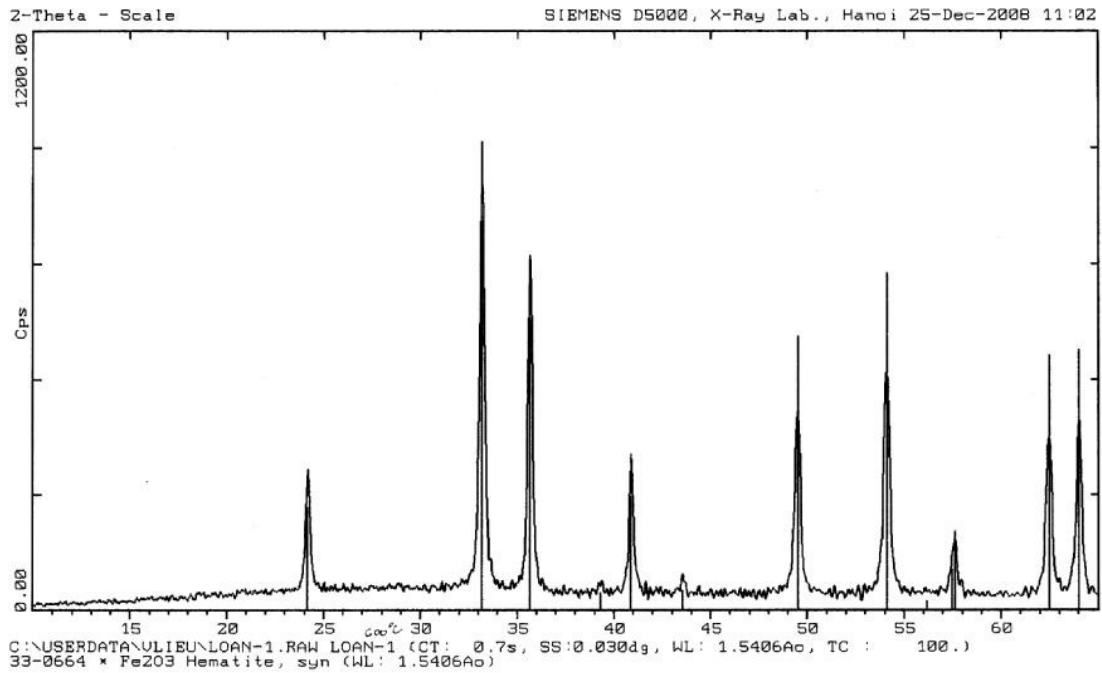
- Đã xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel là: tỉ lệ mol $\text{Fe}^{3+}/\text{PVA} = 1:3$,

nhiệt độ tạo gel 80°C, nung ở 600°C.

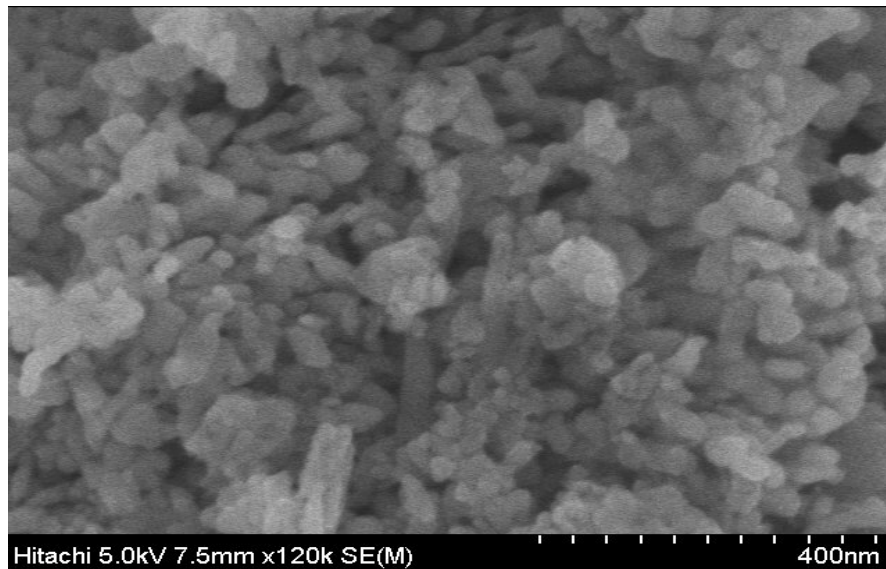
- α -Fe₂O₃ thu được có dạng hình que, kích thước hạt trung bình tính theo phương trình

Scherrer khoảng 25 nm.

- Diện tích bề mặt riêng của α -Fe₂O₃ là 35,5 m²/g.



Hình 5: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu tối ưu



Hình 6: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu tối ưu

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Sarkas, P. G. Murray et al. Nanocrystalline mixed metal oxides novel oxygen storage materials. Technical Proceedings of Nanotechnology Conference —Nanotech, Vol. 3, 496 - 498 (2004).
2. Wang YQ, Cheng HM et al. J. Materials Science Letters, 18(2), 127 - 129 (1999).
3. XIE. Yibing and YUAN Chunwei. Rare Metals, Vol. 23(1), 20 - 26 (2004).
4. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T. 46 (2A) 43 - 48 (2008).
5. Yuhong Zhang, Huaxing Zhang et al. J. Mater. Chem., 13, 2261 - 2265 (2003)
6. Nano Materials. Edited by D. Chakavorty Indian National Science Academy 47, Bahadur Shah Zafar Marg, New Delhi - 47 - 68 (2001).
7. Bhushan Editor. Handbook of Nano Technology (2007).

Liên hệ: **Lưu Minh Đại**

Viện Khoa học Vật liệu
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.