

TỔNG HỢP Co_3O_4 KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Tòa soạn 24-7-2009

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

Co₃O₄ powder has been synthesised at low temperature (600°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and cobalt nitrates. Factors affecting on synthesis process of nanometer oxides Co₃O₄ including temperature and pH of gel formation, molar ratio of cobalt concentration and polyvinyl alcohol concentration, temperature of calcining on structure and particles 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 Co₃O₄ with a specific surface area 39.68 m²/g.

I - MỞ ĐẦU

Phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp tạo ra những sản phẩm oxit kích thước nanomet được ứng dụng cho các lĩnh vực xúc tác, huỳnh quang, bảo vệ môi trường [1 - 6], sử dụng các hóa chất và thiết bị thông dụng. Phương pháp này đã được dùng để tổng hợp một số oxit kim loại [7, 8]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp để nghiên cứu tìm điều kiện tối ưu tổng hợp oxit Co_3O_4 kích thước nanomet.

II - THỰC NGHIỆM

- Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết phân tích: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, polivinyl ancol, NH_3 , HNO_3

- Co_3O_4 được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp: dung dịch muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ được khuấy trộn với dung dịch polivinyl ancol (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 nhiệt độ khác nhau trong hai giờ.

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

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol Co²⁺/PVA đến sự tạo thành pha và kích thước hạt

Điều chế các gel với tỉ lệ mol Co²⁺/PVA lần lượt là 1/1; 1/2; 1/3; 2/1 và 3/1, ở 80°C và pH = 4. Sấy khô và nung gel ở 500°C trong 2 giờ. Ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

Như vậy, kích thước hạt có xu hướng giảm theo chiều tăng lượng PVA, có thể do sự tăng mức độ phân bố đồng đều của các ion kim loại trong dung dịch PVA làm cho quá trình cháy diễn ra thuận lợi. Với tỉ lệ mol Co²⁺/PVA là 1/3 thu được đơn pha của Co₃O₄ có kích thước hạt nhỏ nhất. Do vậy chúng tôi chọn tỉ lệ mol này cho các thí nghiệm tiếp theo.

2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến sự tạo thành pha và kích thước hạt

Điều chế các gel với tỉ lệ mol Co²⁺/PVA = 1/3, ở nhiệt độ 40, 60, 80 và 100°C, và pH = 4. Sấy khô và nung gel ở 500°C trong 2 giờ. Ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 1: Các pha tạo thành và kích thước của oxit ở tỉ lệ mol Co²⁺ /PVA khác nhau

Tỷ lệ mol Co ²⁺ /PVA	3/1	2/1	1/1	1/2	1/3
Pha tạo thành	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ CoO	Co ₃ O ₄ CoO	Co ₃ O ₄
Kích thước hạt, nm	45,18	42,68	35,63	31,54	28,31

Bảng 2: Các pha tạo thành và kích thước của Co₃O₄ khi tạo gel ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ tạo gel, °C	40	60	80	100
Pha tạo thành	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
Kích thước hạt, nm	27,15	27,85	29,31	31,36

Kết quả bảng 2 cho thấy, nhiệt độ tạo gel ảnh hưởng không đáng kể đến sự tạo thành pha của Co₃O₄ và chỉ ảnh hưởng đến kích thước hạt của oxit tạo thành. Ở nhiệt độ 40, 60°C các hạt oxit thu được có kích thước nhỏ và khác nhau không nhiều. Tuy nhiên thời gian tổng hợp mẫu ở nhiệt độ tạo gel 40°C kéo dài, vì vậy nhiệt độ tạo gel là 60°C được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3. Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel đến sự tạo thành pha và kích thước hạt

Điều chế các gel với cùng tỉ lệ mol Co²⁺/PVA = 1/3, ở 60°C và pH tạo gel là 2, 3, 4 và 5. Sấy khô và nung gel ở 500°C trong 2 giờ.

Ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được chỉ ra ở bảng 3.

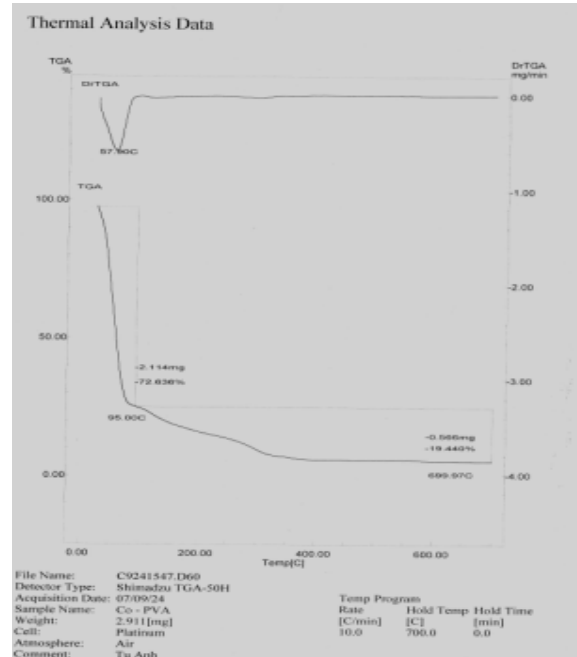
Qua kết quả ở bảng 3 cho thấy, khi tạo gel ở pH = 4 thu được đơn pha Co₃O₄ với kích thước nhỏ nhất. Do đó chúng tôi chọn pH = 4 để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự tạo thành pha và kích thước hạt

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 Co₃O₄ chúng tôi tiến hành ghi giản đồ phân tích nhiệt của gel giữa PVA và Co(NO₃)₂ (hình 1).

Bảng 3: Các pha tạo thành và kích thước của oxit khi tạo gel ở pH khác nhau

pH tạo gel	2	3	4	5
Pha tạo thành	Co ₃ O ₄ CoO	Co ₃ O ₄ CoO	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
Kích thước hạt, nm	38,44	34,53	27,48	28,85



Hình 1: Giảm độ TGA của gel PVA và Co(NO₃)₂

Hình 1 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 NO₃⁻ và phân hủy một phần PVA. Trong khoảng nhiệt độ từ 150 – 350°C sự giảm khối lượng kèm theo sự tỏa nhiệt diễn ra mạnh do sự phân hủy PVA. ở nhiệt độ lớn hơn 350°C không có sự biến đổi nào về khối lượng, như vậy có thể gán cho sự hình thành Co₃O₄ tinh khiết.

Dựa trên kết quả phân tích nhiệt, tổng hợp Co₃O₄ cần được tiến hành nung gel ở nhiệt độ lớn hơn 350°C. Do đó chúng tôi tiến hành khảo sát nhiệt độ nung từ 400°C đến 700°C. Điều chế các mẫu của Co²⁺: PVA với tỉ lệ mol tương ứng là 1:3, nhiệt độ tạo gel là 60°C, sau đó nung gel

ở các nhiệt độ 400°C, 500°C, 600°C, 700°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên. Kết quả được chỉ ra ở bảng 4.

Từ bảng 4 cho thấy, ở nhiệt độ càng cao thì kích thước hạt càng lớn do sự kết tụ và để thu được đơn pha của Co₃O₄ với kích thước nhỏ nhất ở nhiệt độ nung tối ưu là 500°C. Nhiệt độ này đã được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

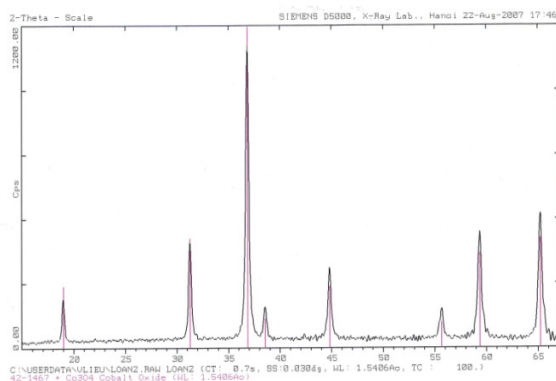
5. Xác định hình dạng, kích thước, diện tích bề mặt riêng của sản phẩm

Qua khảo sát cho thấy, điều kiện tối ưu để tổng hợp Co₃O₄ là tỉ lệ mol Co²⁺/PVA = 1:3, nhiệt độ tạo gel 60°C, nhiệt độ nung 500°C. Tiến hành tổng hợp mẫu trong điều kiện trên và ghi

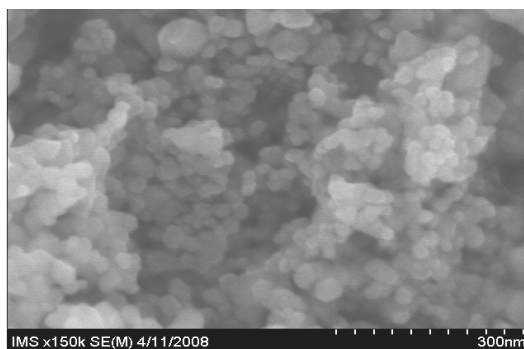
giản đồ nhiễu xạ Ronghen, chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và đo diện tích bề mặt riêng (BET). Kết quả được chỉ ra ở hình 2 và 3.

Bảng 4: Các pha tạo thành và kích thước của sản phẩm khi nung ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung, °C	400	500	600	700
Pha tạo thành	Co ₃ O ₄ CoO	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
Kích thước hạt, nm	26,31	27,48	29,89	32,94



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của Co₃O₄



Hình 3: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của Co₃O₄

Từ hình 2 và 3 cho thấy, dạng thù hình của sản phẩm thu được là Co₃O₄ có dạng hình tròn, kích thước ≤ 30 nm. Diện tích bề mặt riêng của Co₃O₄ đo được là 39,68 m²/g.

IV - KẾT LUẬN

- Đã xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp Co₃O₄ kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel: Tỷ lệ mol Co²⁺/PVA = 1:3, nhiệt độ tạo gel 60°C, pH tạo gel 1 - 4, nhiệt độ nung là 500°C.

- Co₃O₄ thu được có dạng hình tròn, kích thước hạt ≤ 30 nm. Diện tích bề mặt riêng của Co₃O₄ là 39,68 m²/g.

- Với diện tích bề mặt riêng lớn, Co₃O₄ kích thước nanomet hứa hẹn là một vật liệu xúc tác xử lý khí thải rất tốt trong xử lý môi trường khí.

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 2004, Vol. 3, 496 - 498.

2. Wang YQ, Cheng HM et al. J. of Materials Science Letters, 18(2), 127 - 129 (1999).
3. XIE. Yibing and YUAN Chunwei. Rare Metals, Vol. 23(1), Mar., 20 - 26 (2004).
4. Yuhong Zhang, Huaxing Zhang et al. J. Mater. Chem., 13, 2261 - 2265 (2003)
5. Nano Materials. Edited by D. Chakavorty Indian National Science Academy 47, Bahadur Shah Zafar Marg, New Delhi, 47 - 68 (2001).
6. Bhushan Editor, Handbook of nano Technology (2007).
7. Luu Minh Đại, Nguyễn Gia Hưng, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T. 44(4), 471 - 474 (2006).
8. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T. 46, số 2A, trang 43- 48 (2008).

9.