

TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ CẤU TRÚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Lưu Minh Đại¹, Đào Ngọc Nhiệm¹, Nguyễn Văn Phú¹, Dương Thị Lịm²

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

²Viện Địa lý, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 10-8-2010

Abstract

The nanostructure mixed oxides powder $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ has been synthesized by the combustion of gel from polyvinyl alcohol (PVA) as polymer basic and mixture metal nitrate at 850°C for 2 hours. Characterization of mixed oxides powder $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ was determined by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and specific surface area analysis from N_2 adsorption data at 77 K by Brunauer Emmet Teller (BET) method. The gel combustion method was a successful method with short time for synthesis, available raw materials and without special equipment. The simple phase of mixed oxides powder $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ were obtained from thermal treatment at 850°C for 2 hrs. The optimum conditions of synthesis method: $(\text{Al}^{3+}+\text{Ce}^{4+})/\text{PVA}$ molar ratio = 1:3, $\text{Ce}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ molar ratio = 5/5, pH = 4, gel formation temperature at 80°C . Samples synthesized under optimal conditions has average crystalline size < 50 nm with large specific area of about $87.5 \text{ m}^2/\text{g}$. The effects to structure, property of mixed oxides powder $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ as calcining temperature, gel formation pH and $\text{Ce}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ molar ratio have been studied.

Keywords: $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides, polyvinyl alcohol, nanostructure, combustion method.

1. MỞ ĐẦU

CeO_2 và vật liệu chứa xeri như $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng làm chất xúc tác được biết đến từ lâu, do xeri có sự thay đổi hóa trị của Ce(III) và Ce(IV) nên chúng có khả năng tàng trữ oxi trong quá trình xúc tác xử lý khí thải [1]. Đặc biệt, trong vài năm trở lại đây, việc nghiên cứu, ứng dụng vật liệu chứa xeri có kích thước nanomet, diện tích bề mặt riêng lớn được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm [1 ÷ 6]. Trong bài báo này, công bố các kết quả nghiên cứu về tổng hợp oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ có cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở nhiệt độ 850°C trong 2 giờ với diện tích bề mặt riêng lớn $87,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và dụng cụ

Dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, polyvinyl ancol (PVA), axit nitric HNO_3 , hidropeoxit H_2O_2 30%, NH_4OH đều có độ sạch phân tích.

Cốc chịu nhiệt 100, 200 và 500 ml, bình định mức 25, 100, 250, 500, và 1000 ml, máy khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, lò nung, chén nung, tủ sấy.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cho PVA vào cốc 100 ml, thêm một lượng nước cất thích hợp và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA. Thêm một lượng dung dịch muối kim loại Al^{3+} , Ce^{4+} với tỷ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{Al}^{3+} = 5/5$ và tỷ lệ mol $(\text{Al}^{3+}+\text{Ce}^{4+})/\text{PVA}=1:3$, nhiệt độ tạo gel là 80°C . Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt (có màu vàng rom) được tạo thành. Gel được sấy ở 120°C . Sau khi xử lý nhiệt mẫu được phân tích X-Ray xác định cấu trúc, kích thước hạt và hình thái học.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ CuK_α .

Chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-530 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Brunauer-Emmett-Teller) trên máy SA-3100 của hãng Coulter (Mỹ).

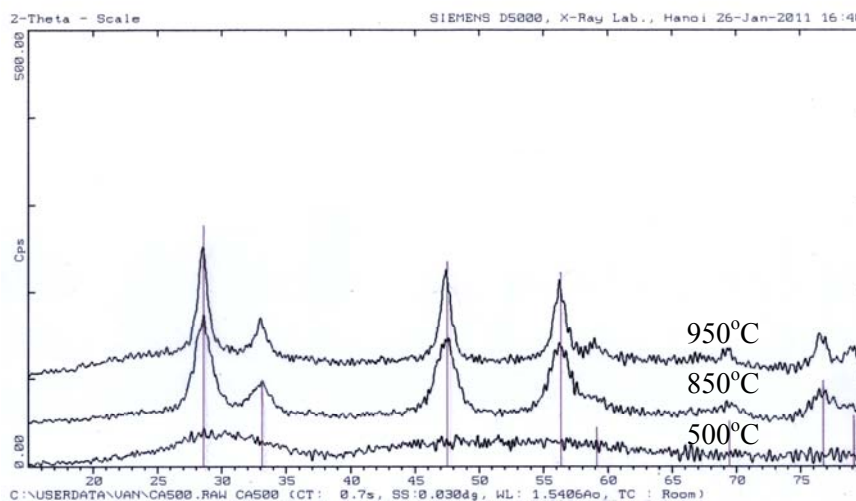
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn nhiệt độ nung

Mẫu được điều chế ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80°C , tỷ lệ $(\text{Al}^{3+}+\text{Ce}^{4+})/\text{PVA} = 1/3$, tỷ lệ mol

$Ce^{4+}/Al^{3+} = 5/5$. Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt (màu vàng rom) được tạo thành, gel được sấy ở $120^{\circ}C$. Sau khi nung mẫu ở $500^{\circ}C$,

$850^{\circ}C$ và $950^{\circ}C$ trong 2 giờ. Mẫu được phân tích, xác định pha trên máy Siemens D-5000 (Đức). Kết quả X-Ray được ghi lại ở hình 1.

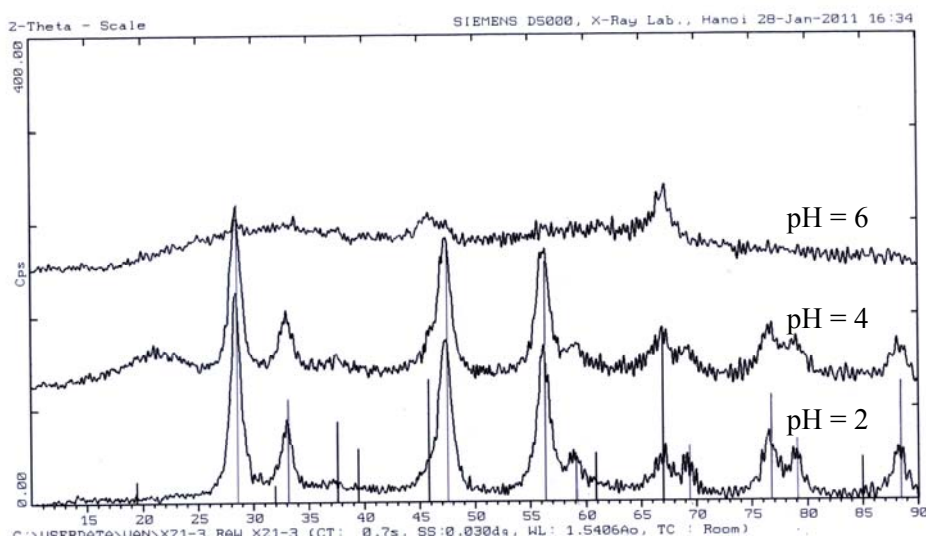


Hình 1: Giản đồ X-ray của mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau

Giản đồ X-ray của mẫu nung ở $500^{\circ}C$ trong 2 giờ cho thấy oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ thu được ở dạng vô định hình (hình 1), còn khi nung mẫu ở $850^{\circ}C$ và $950^{\circ}C$ đều thu được pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ duy nhất. Các thí nghiệm tiếp theo nhiệt độ nung $850^{\circ}C$ đã được lựa chọn.

3.2. Ảnh hưởng của pH tạo gel

Tiến hành tổng hợp mẫu tương tự như phần trên với pH thay đổi từ 2 đến 6, mẫu thu được đem xác định cấu trúc trên máy Siemens D5000. Kết quả được ghi lại ở hình 2.



Hình 2: Giản đồ X-ray của mẫu ở các pH khác nhau

Từ giản đồ hình 2 cho thấy ở pH = 6 pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ mới bắt đầu hình thành, nhưng độ kết tinh tinh thể còn kém. Còn ở pH = 2, 4 thu được pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ duy nhất, có độ kết tinh tinh thể tốt. Các thí nghiệm tiếp theo pH = 4 đã được lựa chọn để nghiên cứu.

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ kim loại/PVA

Để khảo sát tỷ lệ mol Ce^{4+}/Al^{3+} trong quá trình

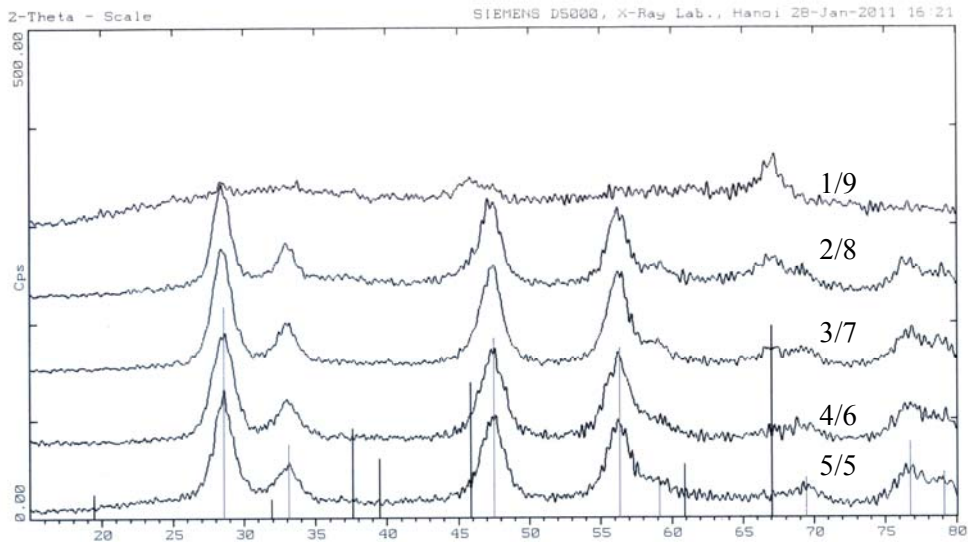
hình thành pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ đã tiến hành khảo sát với tỷ lệ mol Ce^{4+}/Al^{3+} thay đổi lần lượt là: 1/9; 2/8; 3/7; 4/6; 5/5, tỷ lệ kim loại/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel $80^{\circ}C$, pH = 4, nung ở $850^{\circ}C$ trong 2 giờ. Kết quả phân tích X ray của các mẫu trên máy Siemens D 5000 chỉ ra ở hình 3.

Theo hình 3 ở tỷ lệ mol Ce^{4+}/Al^{3+} là 1/9 pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ là vô định hình, còn các tỷ lệ mol Ce^{4+}/Al^{3+} là 2/8, 3/7, 4/6 và 5/5 đều thu được

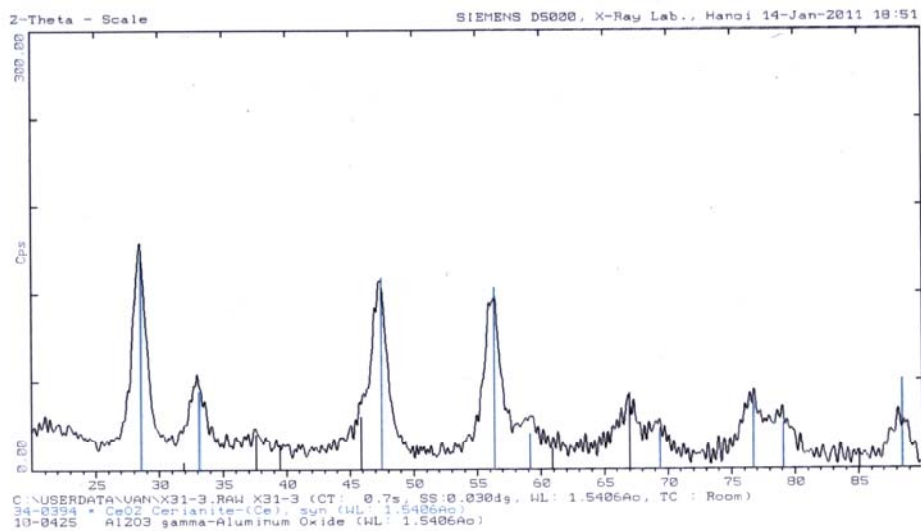
pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ duy nhất, nhưng độ kết tinh, tinh thể tốt nhất ở tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Al^{3+} = 5/5$ (điều này, tương tự như các nghiên cứu [4 ÷ 6]). Do vậy tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Al^{3+} = 5/5$ đã được lựa chọn cho

các nghiên cứu tiếp theo.

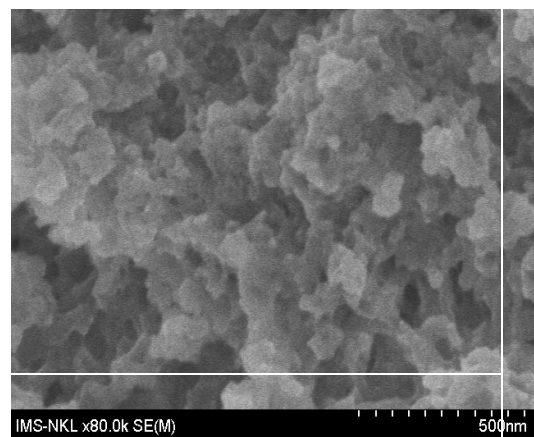
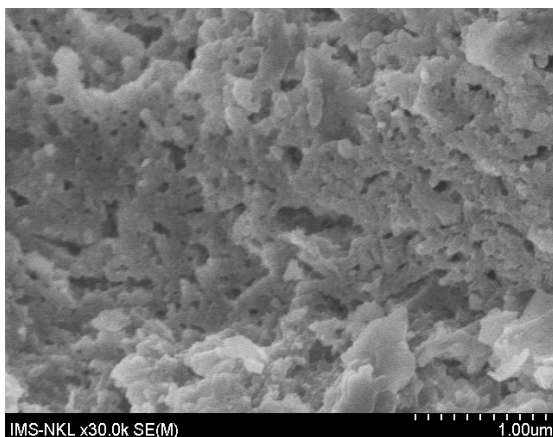
Mẫu được tổng hợp ở các điều kiện tối ưu ở trên được đem xác định cấu trúc (hình 4) và chụp ảnh SEM trên máy JEOL-5300 (hình 5).



Hình 3: Giải đồ X-ray của mẫu tỷ lệ kim loại/PVA khác nhau



Hình 4: Giải đồ X-ray của oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ tối ưu



Hình 5: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ tối ưu

Theo hình 4 và 5 ta thấy mẫu oxit hỗn hợp $CeO_2-Al_2O_3$ được tổng hợp ở điều kiện tối ưu bằng phương pháp đốt cháy gel ở 850°C trong 2 giờ, nhiệt độ tạo gel 80°C, tỷ lệ mol $Ce^{4+}/Al^{3+} = 5/5$, tỷ lệ mol $(Al^{3+}+Ce^{4+})/PVA = 1/3$, tạo gel ở pH = 4, có pha kết tinh đặc trưng duy nhất của $CeO_2-Al_2O_3$ với cấu trúc nano < 50 nm, nhiều lỗ trống đồng nhất và có diện tích bề mặt riêng được đo trên máy SA-3100 là 87,5 m^2/g .

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp oxit hỗn hợp hệ $CeO_2-Al_2O_3$ có cấu trúc nano < 50 nm với nhiều lỗ trống đồng nhất và có diện tích bề mặt riêng 87,5 m^2/g bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở điều kiện: nhiệt độ tạo gel 80°C, pH = 4, tỷ lệ $(Al^{3+}+Ce^{4+})/PVA = 1/3$, tỷ lệ mol $Ce/Al = 5/5$, nhiệt độ nung ở 850°C, thời gian nung 2 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyen Gia Hung, Luu Minh Dai, Vo Quang Mai,

Dao Ngoc Nhiem. Vietnam Journal of Chemistry, Vol. 42(4), 444 - 448 (2004).

2. La Thế Vinh, La Văn Bình, Lê Xuân Thành. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 10, 36 - 40 (2004).
3. Xiaoli Xi et al. Materials Science and Engineering A 394, 360 - 365 (2005).
4. Susmita Bose and Yujie Wu. J. Am. Ceram. Soc, 88 (7) (2005).
5. L. Ilieva et al. Application Catalysis B: Environmental, 76, 107 - 114 (2007).
6. G. D. Angel, J. M. Padilla, I. Cuauhtemoc, J. Navarrete. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281, 173 - 178 (2008).
7. Nguyễn Đình Bảng và cộng sự. Tạp chí Hóa học, T. 46(2A), 1 - 6 (2008).
8. S. Bernal, J. Calvino, J. M. Cartica, C. L. Cartes and J. M. Pintado. Catalyst by ceria and related materials, Vol. 2, 85 - 96 (2011).
9. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức, Phạm Văn Hai. Tạp chí Hóa học, T. 49(3A), 56 - 60 (2011)
10. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Dương Thị Lịm. Tạp chí Hóa học, T. 49(3A), 51 - 55 (2011).

Liên hệ: **Luu Minh Đại**

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