

TỔNG HỢP Mn_2O_3 KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Đến Tòa soạn ngày 10-8-2007

LƯU MINH ĐẠI¹, NGUYỄN THỊ TỐ LOAN², ĐÀO NGỌC NHIỆM¹, VŨ THẾ NINH¹

¹Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

Manganese oxide powder has been synthesised at low temperature (600°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and manganese nitrate. Mn_2O_3 characterization is examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), scanning electron microscopy (SEM) and BET (Brunauer-Emmett-Teller) measurements. Further thermal treatment at 500 - 800°C for 2h yields the single phase Mn_2O_3 with average primary size < 80 nm. Its specific surface area is 47 m²/g for Mn_2O_3 .

I - MỞ ĐẦU

Phương pháp bốc 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 - 5]. Quy trình tổng hợp này tương đối đơn giản, có giá trị kinh tế cao vì cần ít nhiệt lượng cấp từ bên ngoài, dùng các hoá chất thông dụng. Phương pháp này đã được dùng để tổng hợp một số oxit đất hiếm [6]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp bốc cháy gel ở nhiệt độ thấp để nghiên cứu tìm điều kiện tối ưu tổng hợp oxit Mn_2O_3 kích thước nanomet.

II - THỰC NGHIỆM

Trộn $Mn(NO_3)_2$ với PVA theo tỉ lệ mol tương ứng, hòa tan trong nước rồi làm bay hơi ở nhiệt độ thích hợp cho đến khi tạo gel nhớt. Sấy khô gel sau đó cho vào nung thu được bột xốp màu đen.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy DTA-50 và TGA-50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen được thực hiện trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức) với bức xạ CuK_{α} bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

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

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

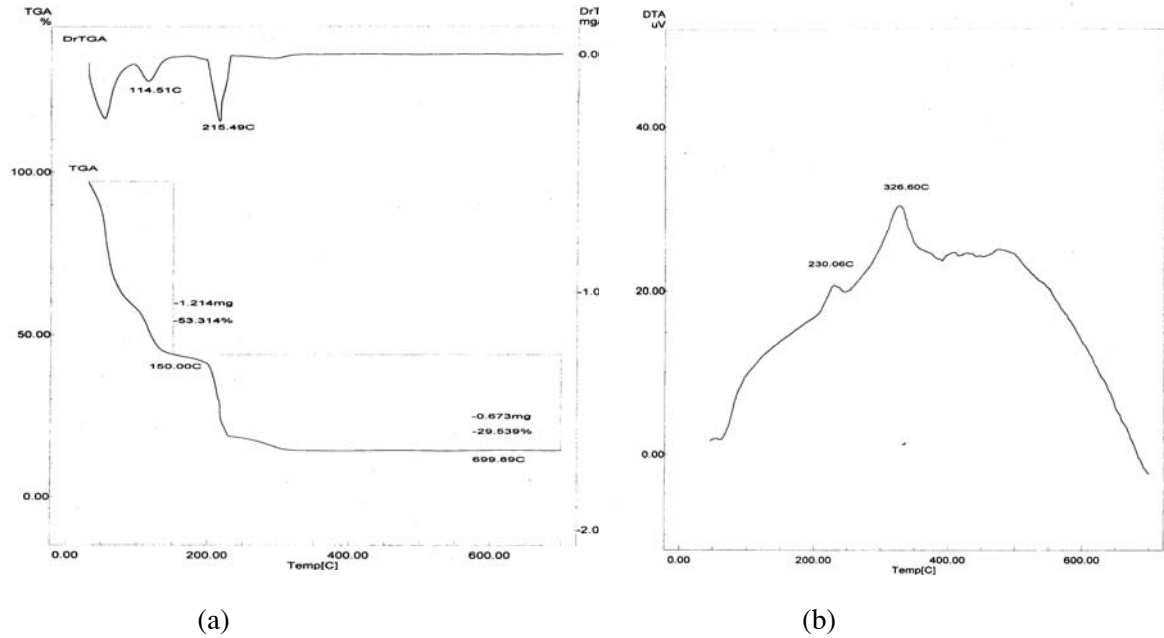
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của gel được chỉ ra ở hình 1.

Trên hình 1 (a) 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 còn lại. Ở nhiệt độ lớn hơn 400°C không có sự biến đổi

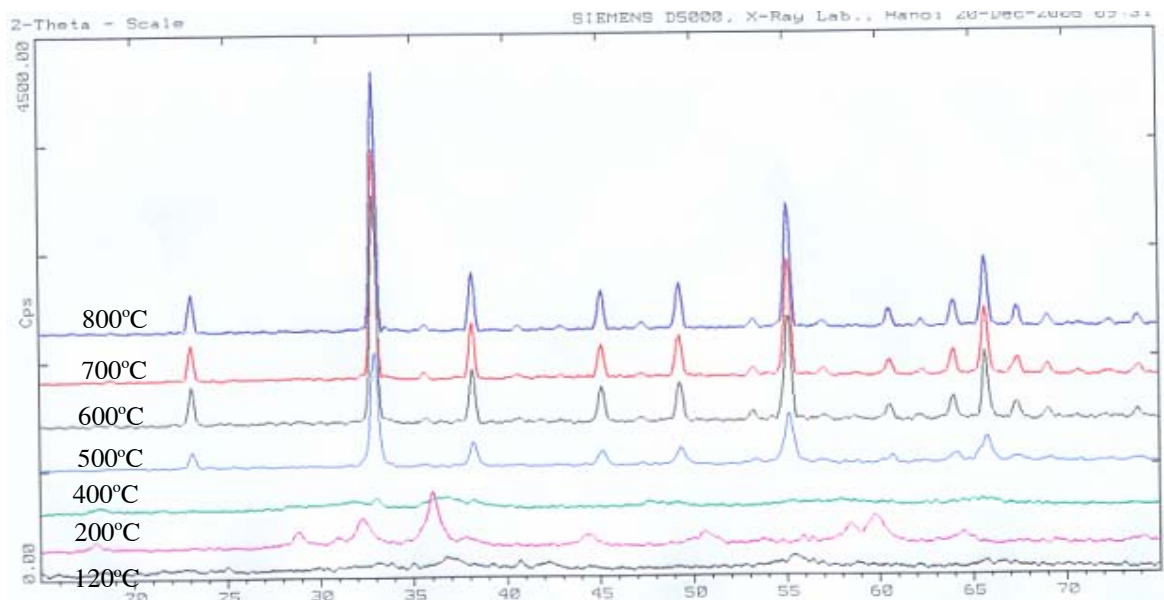
nào về khối lượng, như vậy có thể gán cho sự hình thành Mn_2O_3 tinh khiết.



Hình 1: Giải đồ TGA (a) và DTA (b) của gel Mn/PVA

2. Lựa chọn nhiệt độ nung

Điều chế các mẫu của Mn/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 120, 200, 400, 500, 600, 700 và 800°C trong thời gian 2 giờ. Tiến hành ghi phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên. Kết quả được chỉ ra ở hình 2.



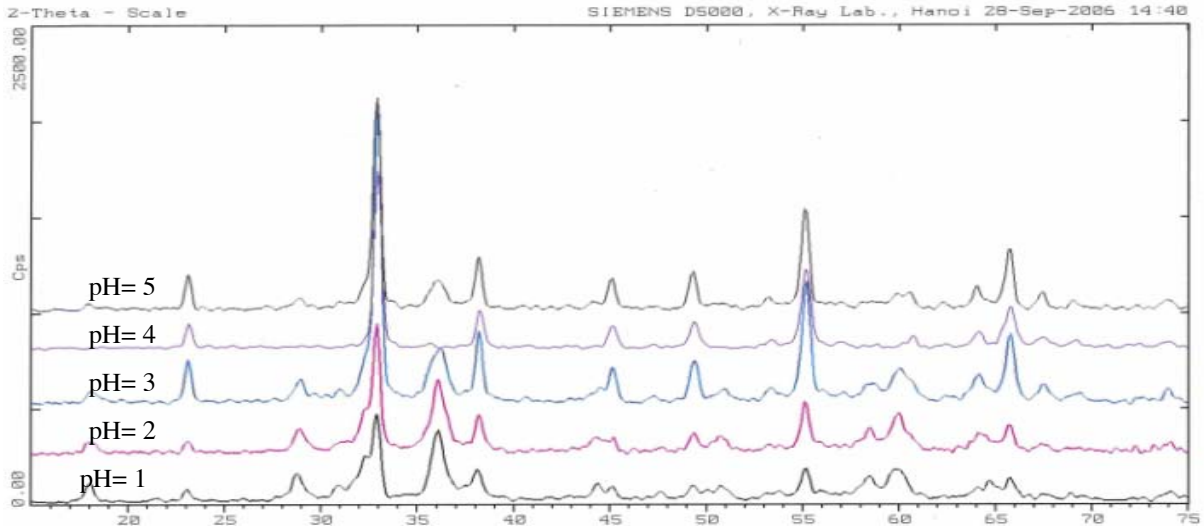
Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu khi nung ở 120, 200, 400, 500, 600, 700 và 800°C

Từ kết quả trên chúng tôi chọn nhiệt độ nung ở 600°C để điều chế mẫu.

3. Khảo sát các điều kiện tối ưu để tổng hợp Mn_2O_3

a) Ảnh hưởng của pH

Tổng hợp các mẫu của Mn/PVA với tỉ lệ mol Mn/ PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel là 80°C ở các giá trị pH lần lượt là 1, 2, 3, 4, 5 và nung ở 600°C. Tiến hành đo phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột trên. Kết quả được chỉ ra ở hình 3.

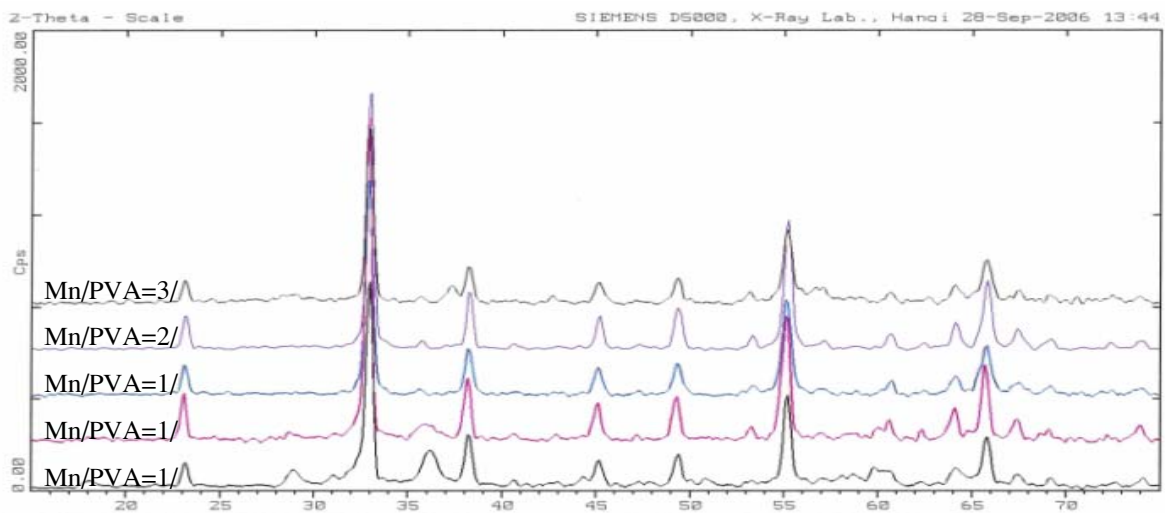


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH = 1, 2, 3, 4, 5 và nung ở 600°C

Trên hình 3 cho thấy các mẫu điều chế ở pH = 4 thu được đơn pha tinh thể của Mn_2O_3 . Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn pH = 4 để điều chế mẫu.

b) Ảnh hưởng của tỉ lệ mol kim loại và PVA

Điều chế các gel ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80°C và tỉ lệ mol Mn/ PVA lần lượt là 1/1; 1/2; 1/3; 2/ 1 và 3/1. Sấy khô và nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Đo phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel với tỉ lệ Mn/PVA = 1/1; 1/2; 1/3; 2/1 và 3/1; nung ở 600°C

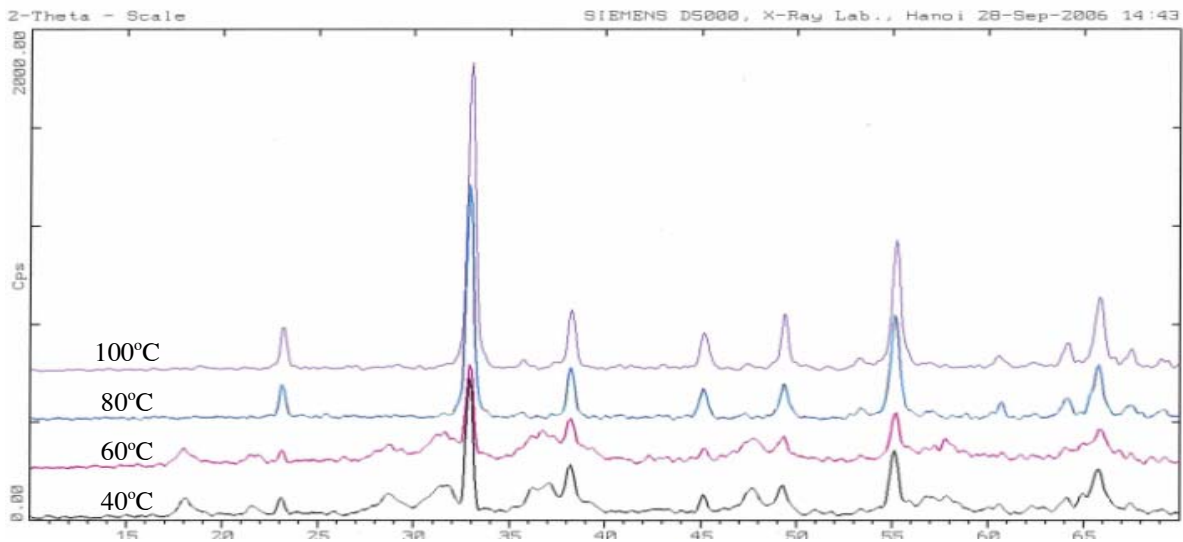
Kết quả cho thấy mẫu điều chế với tỉ lệ mol Mn/ PVA = 1/3 và 2/1 chỉ chứa một pha của Mn_2O_3 duy nhất, còn các mẫu với tỉ lệ Mn/PVA khác còn lẫn Mn_3O_4 hoặc MnO_2 . Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn tỉ lệ mol Mn/PVA = 1/3 để tổng hợp mẫu.

c) Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

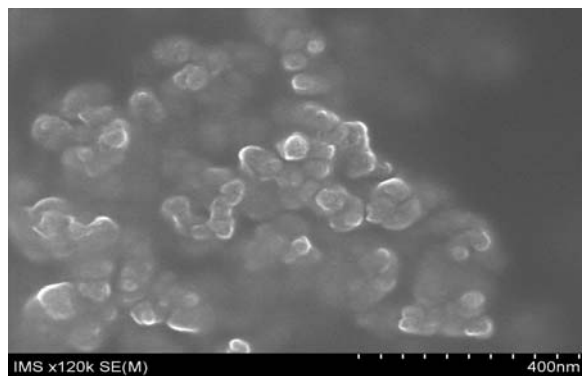
Điều chế các gel với tỉ lệ mol Mn/PVA = 1/3, pH = 4 và ở các nhiệt độ khác nhau (40, 60, 80, 100°C). Sấy khô và sau đó nung gel ở 600°C trong 2 giờ. Tiến hành đo phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu bột tạo thành. Kết quả được chỉ ra ở hình 5.

Từ hình 5 cho thấy mẫu điều chế từ gel ở 80, 100°C chứa pha Mn_2O_3 nhưng chúng tôi chọn nhiệt độ 80°C để làm thí nghiệm tiếp vì ở 100°C thời gian tạo gel nhanh không thuận lợi cho sự tạo tinh thể mịn.

Lấy mẫu điều chế ở pH = 4, tỉ lệ mol Mn/PVA = 1/3; nhiệt độ tạo gel 80°C đem chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL- 5300 (Nhật Bản) cho thấy hạt thu được có kích thước nano (≤ 80 nm) (hình 6). Đo diện tích bề mặt bằng phương pháp BET trên máy SA 3100 (Mĩ) của mẫu bột trên thu được diện tích bề mặt tương đối lớn (47 m^2/g).



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel tạo thành ở 40, 60, 80, 100°C và nung ở 600°C



Hình 6: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của mẫu Mn/PVA = 1/3, pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80°C; nhiệt độ nung 600°C

IV - KẾT LUẬN

Đã tìm được các điều kiện tối ưu để chế tạo Mn_2O_3 có kích thước ≤ 80 nm, diện tích bề mặt $47 \text{ m}^2/\text{g}$: pH = 4, tỉ lệ mol Mn/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C , nhiệt độ nung 600°C .

Công trình này là sản phẩm của đề tài NCKH cấp Bộ trong lĩnh vực tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Sarkas, P.G. Murray et al. 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), 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. Lưu Minh Đại, Nguyễn Gia Hưng, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T. 44(4), 471- 474 (2006).