

## KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KÍCH THƯỚC HẠT CỦA OXIT NIKEN ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ BẰNG QUÁ TRÌNH TỰ BỐC CHÁY GEL

Đến Tòa soạn 23-6-2008

LUU MINH ĐẠI, ĐÀO NGỌC NHIỆM, VŨ THẾ NINH, PHẠM NGOC CHỨC

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

### ABSTRACT

*Nickel oxide with tiny particle sizes is formed by auto combustion process of nickel nitrates and polyvinyl alcohol (PVA) gel. Factors affecting on particle sizes of nickel oxide including pH and temperature of gel formation, mole ratio of concentration of nickel and the concentration of polyvinyl alcohol used to produce gel were examined. The particle size distribution of nickel oxide was measured by particles analyzer. The powders morphology was observed by Transmission Electron Microscopy (TEM).*

### I - MỞ ĐẦU

Niken và các hợp chất của niken đã được nghiên cứu, ứng dụng vào rất nhiều các ngành như luyện kim, vật liệu từ, bột màu, hóa học xúc tác.... [3 - 5, 7, 8]. Cho đến ngày nay càng được quan tâm do các tính năng đặc biệt của chúng. Gần đây với việc phát triển không ngừng của các loại vật liệu mới như vật liệu có kích thước nanomet đang được nghiên cứu rất mạnh mẽ, có nhiều công trình công bố về chúng. Trong công trình trước đây chúng tôi đã nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự tạo thành pha của NiO thấy rằng để thu được NiO đơn pha phải nung mẫu ở 600°C trong 2h, nhiệt độ tạo gel 80°C, tỷ lệ mol Ni/PVA = 1/3, pH tạo gel là 4. Trong bài báo này chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hình thành hạt NiO có kích thước nanomet được điều chế bằng quá trình tự bốc cháy gel polyvinyl ancol. Phương pháp này đã được chúng tôi nghiên cứu để điều chế thành công một số oxit đất hiếm, vật liệu chứa oxit đất hiếm có kích thước nanomet [1, 2].

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Hoá chất

Dung dịch muối niken nitrat có độ sạch 99,9% (PA).

Polyvinyl ancol, sản phẩm (PA) của hãng Peking (Trung Quốc).

Các loại hoá chất khác đều có độ tinh khiết PA.

Lò nung, tủ sấy, máy khuấy từ, máy ly tâm, máy siêu âm và một số dụng cụ thủy tinh.

Các phương pháp xác định:

Xác định kích thước, sự phân bố hạt bằng máy Fpar-1000 particles analyzer của Hãng Orsuka electronic Co. Ltd. (Nhật Bản).

Chụp ảnh vi cấu trúc, kích thước hạt và hình thái học của mẫu bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (Nhật Bản).

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

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Mẫu được điều chế với tỷ lệ mol Ni/PVA =

1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, pH = 4 và nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 2h. Các mẫu được xác định kích thước hạt trên máy Fpar—1000. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Nhiệt độ nung, °C	600	700	800	900	1000
Kích thước hạt trung bình của NiO, μm	0,206	0,694	1,092	1,265	1,422

Từ bảng 1 ta nhận thấy nhiệt độ càng cao thì kích thước hạt càng lớn điều này phù hợp với lý thuyết và công trình nghiên cứu trước đây [1, 2]. Do vậy chúng tôi chọn 600°C cho các thí nghiệm tiếp theo.

#### 2. Ảnh hưởng của pH tạo gel đến kích thước hạt

Điều kiện thí nghiệm: tỉ lệ nồng độ mol niken và PVA là 1/3, nhiệt độ tạo gel: 80°C, pH tạo gel từ 1 đến 5. Các mẫu sau khi tạo gel được xử lý nhiệt ở 600°C trong 2h. Các mẫu được xác định kích thước hạt trên máy Fpar—1000. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 2. Qua bảng 2 ta thấy kích thước hạt nhỏ nhất tại pH = 4, kích thước hạt lớn nhất ở pH = 1 có thể

một phần PVA đã phản ứng với dung dịch axit làm cho quá trình phân bố niken trên polyme không được đồng nhất, dẫn tới quá trình tự bốc cháy của gel trong quá trình xử lý nhiệt xảy ra kém. Do đó trong các thí nghiệm tiếp theo chọn pH = 4 để tạo gel.

#### 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ mol niken và polyvinyl ancol

Các thí nghiệm được tiến hành với sự tạo gel của niken và PVA theo tỉ lệ nồng độ mol: 6/1, 3/1, 1/1, 1/3, 1/6, nhiệt độ tạo gel: 80°C, pH tạo gel: 4. Các mẫu sau khi tạo gel được nung ở 600°C trong 2h. Các mẫu được xác định kích thước hạt trên máy Fpar—1000. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 3.

Bảng 2: Ảnh hưởng của pH tạo gel đến kích thước hạt

pH tạo gel	1	2	3	4	5
Kích thước hạt trung bình của NiO, μm	0,374	0,335	0,266	0,206	0,313

Bảng 3: Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ mol niken và polyvinyl ancol

Tỉ lệ nồng độ mol niken và PVA	6/1	3/1	1/1	1/3	1/6
Kích thước hạt trung bình của NiO, μm	1,274	0,954	0,757	0,206	1,136

Qua bảng 3 oxit niken có kích thước hạt bé nhất nếu được tạo gel với PVA theo tỉ lệ nồng độ mol niken và polyvinyl ancol là 1/3, có lẽ ở tỷ lệ tạo gel này vừa đủ cho quá trình tự bốc cháy xảy ra một cách thuận lợi không làm kết tụ lại thành hạt lớn hơn, còn khi ở tỷ lệ mol niken/PVA là 1/6 hoặc 6/1 thì kích thước hạt thu được

là lớn nhất ở đây, khi nồng độ niken quá cao thì khó xảy ra quá trình tự bốc cháy dẫn tới kích thước hạt lớn còn khi nồng độ PVA cao thì xảy ra quá trình cháy mãnh liệt làm cho các hạt lại có khả năng liên kết với nhau tạo ra hạt to hơn. Do đó trong các thí nghiệm tiếp theo chọn tỉ lệ 1/3 để tạo gel.

#### 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Thí nghiệm được tiến hành với sự tạo gel của niken và PVA theo tỉ lệ nồng độ mol 1/3, nhiệt độ tạo gel: 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, pH

tạo gel: 4. Các mẫu sau khi tạo gel được nung ở 600°C trong 2h. Đem mẫu đi phân tích xác định kích thước hạt trên máy Fpar—1000. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến kích thước hạt.

Nhiệt độ tạo gel	40°C	60°C	80°C	100°C
Kích thước hạt trung bình của NiO, $\mu\text{m}$	0,399	0,421	0,206	0,447

Bảng 4 cho thấy, oxit niken có kích thước hạt bé nhất nếu được tạo gel với PVA ở nhiệt độ 80°C, điều này hoàn toàn phù hợp với các khảo sát trước đây [2]. Chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel là 80°C cho các nghiên cứu sau.

#### 5. Ảnh hưởng của thời gian nung

Thí nghiệm được tiến hành với mẫu đại diện là gel của Nitrat niken và PVA theo tỉ lệ nồng độ mol 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, pH = 4. Các mẫu được nung ở 600°C trong thời gian từ 1h đến 2,5h. Các mẫu được xác định kích thước hạt trên máy Fpar—1000. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 5.

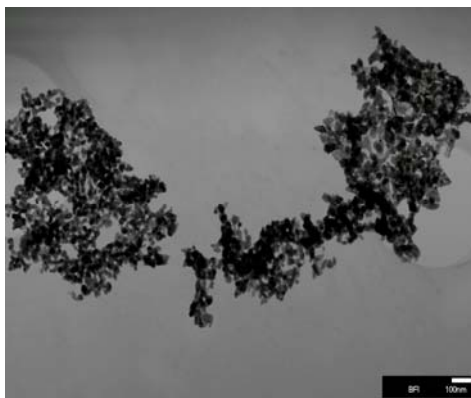
Từ bảng 5 ta nhận thấy khi nung mẫu trong thời gian từ 60 phút đến 120 phút thì kích thước hạt nhỏ dần điều này có thể do ở thời gian 60 phút và 90 phút mẫu vẫn còn một phần nhỏ

hidrocarbon của gel chưa cháy hết hình thành các hạt to hơn còn ở 120 phút thì lượng hidrocarbon đã cháy hết lên thu được kích thước hạt nhỏ nhất. Khi thời gian tăng lên 150 phút và 180 phút thì kích thước hạt cũng tăng lên (ở đây có thể xảy ra hiện tượng kết hạt do khung cấu trúc của mẫu bị sụp đổ). Do vậy các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi chọn thời gian nung là 120 phút.

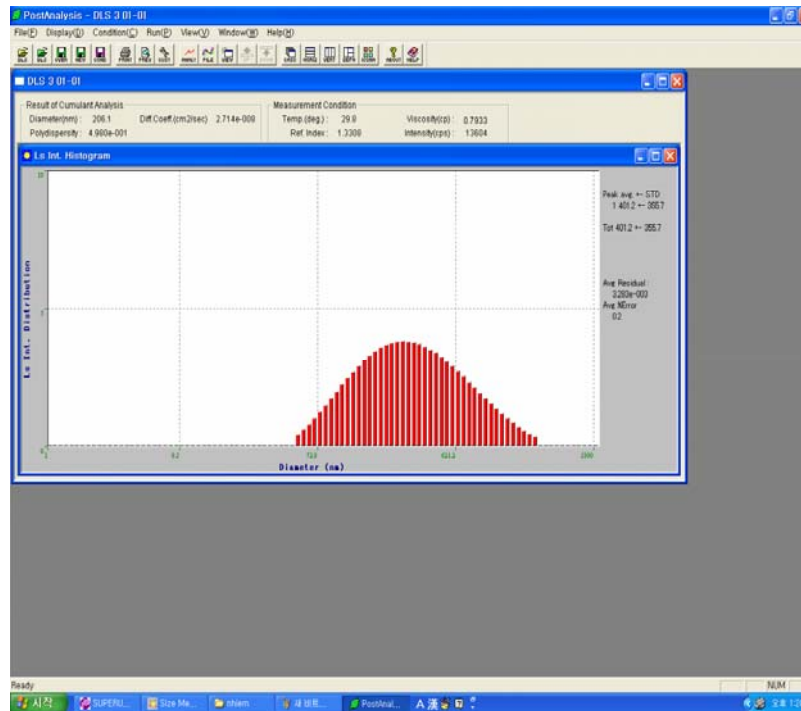
Chúng tôi chọn mẫu điều chế ở pH = 4, tỷ lệ niken/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, nhiệt độ nung 600°C trong 120 phút đem xác định cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X, hình thái học bằng kính hiển vi điện tử truyền qua(TEM) và sự phân bố kích thước hạt trung bình của NiO bằng máy Fpar-1000 particles analyzer. Kết quả trình bày ở hình 1, 2 và 3.

Bảng 5: Ảnh hưởng của thời gian nung

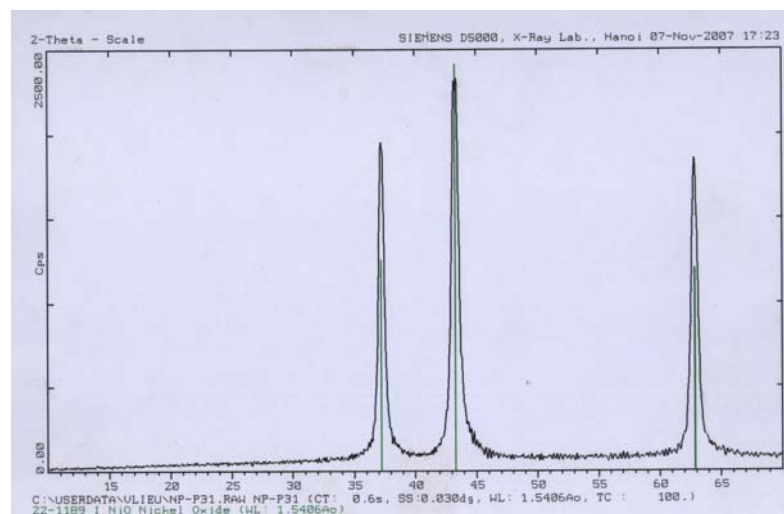
Thời gian nung, phút	60	90	120	150	180
Kích thước hạt trung bình, của NiO, $\mu\text{m}$	0,255	0,225	0,206	0,320	0,421



Hình 1: Ảnh TEM của NiO



Hình 2: Sự phân bố kích thước hạt trung bình của NiO



Hình 3: Giải đồ tia X của NiO

Ta thấy NiO thu được là đơn pha (hình 3), đồng nhất có kích thước < 50 nm (hình 1) và được phân bố tập trung với kích thước hạt NiO trung bình 206,1 nm = 0,206  $\mu\text{m}$  (hình 2). Sở dĩ có sự khác nhau về kích thước hạt của NiO khi chụp TEM và xác định kích thước hạt trung bình, theo chúng tôi, điều này là do các hạt NiO tạo

thành có thể kết tụ lại với nhau để tạo thành một chùm hạt hay NiO có cấu trúc nano (hình 1).

#### IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt NiO và đã tìm được điều kiện tối ưu

để tổng hợp NiO đơn pha có kích thước  $\leq 50$  nm với kích thước hạt NiO trung bình 206,1 nm = 0,206  $\mu$ m bằng quá trình tự bốc cháy gel PVA là: pH = 4, tỉ lệ nồng độ mol niken/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, nhiệt độ nung 600°C trong 120 phút.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Minh Đại, Nguyễn Gia Hưng, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T. 44(4), 471 - 474 (2006).
2. N. Iwasa, M. Takizawa, M. Arai. Appl. Catal. A, 314, 32 (2006).
3. D.K. Kim, K. Stoäwe, F. Muä ller, W. F. Maier. J. Catal., 247, 101 (2007).
4. Z. Boukha, M. Kacimi, M.F.R. Pereira, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, M. Ziyad. Appl. Catal. A, 317, 299 (2007).
5. M. Rezaei, S. M. Alavi, S. Sahebdehfar, Z. - F. Yan. Energ. Fuel., 20, 923 (2006).
6. J. -S. Choi, K. -I. Moon, Y. G. Kim, J. S. Lee, C. -H. Kim, D. L. Trimm. Catal. Lett., 52, 43 (1998).
7. Z. Zhang, X. E. Verykios, S. M. MacDonald, S. Affrossman. J. Phys. Chem., 100, 744 (1996).
8. Y. -H. Wang, H. Wang, Y. Lia, Q. -M. Zhu, B. -Q. Xu. Top. Catal., 32, 109 (2005).
9. N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M. M. Bettahar. Catal. Today, 113, 187 (2006).
10. Z. Hou, T. Yashima. Appl. Catal. A, 261, 205 (2004).
11. B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J. L. G. Fierro, L. Petrov. Appl. Catal. A, 323, 188 (2007).
12. S. Wang, G. Q. Lu. Appl. Catal. A, 169, 271 (1998).
13. A. M. Gadalla, B. Bower. Chem. Eng. Sci., 42, 3049 (1988).
14. B. S. Liu, C. T. Au. Appl. Catal. A, 244, 181 (2003).
15. X. Gao, I.E. Wachs. Catal. Today, 51, 233 (1999).
16. R. J. Davis, Z. Liu. Chem. Mater., 9, 2311 (1997).

*Tác giả liên hệ:* **Lưu Minh Đại**

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