

TỔNG HỢP, XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC VÀ THỬ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CHUYỂN HÓA m-XYLEN CỦA NdVO_4 VÀ $\text{NdVO}_4\text{:A}^{3+}$ (A = Gd, Bi)

Đến tòa soạn 29 – 5 – 2014

Nguyễn Văn Hải

Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND m-XYLENE DECOMPOSITION CATALYST OF NdVO_4 AND $\text{NdVO}_4\text{:A}^{3+}$ (A = Gd, Bi)

NdVO_4 and $\text{NdVO}_4\text{:A}^{3+}$ (A = Gd, Bi) was synthesized by the combustion technique and characterized by X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy, energy dispersion by X-rays, scanning electron microscopy and BET surface area analyzer. The degradation of m-xylene was studied over NdVO_4 and $\text{NdVO}_4\text{:A}^{3+}$ compounds. The amount of A substituted was studied at 5%. All the compounds showed high oxidative activity towards m-xylene degradation, especially NdVO_4 .

Keywords: Neodymium vanadate, m-xylene, combustion technique.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, việc xử lý các khí thải gây ô nhiễm đã trở thành một vấn đề toàn cầu [1].

Để làm giảm sự ô nhiễm không khí, các nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc chuyển hóa các chất độc hại thành các chất không độc hại. Hiệu quả của các quá trình chuyển hóa đó lại phụ thuộc vào hoạt tính của chất xúc tác được sử dụng.

Về mặt xúc tác, vật liệu nano NdVO_4 đã và đang được quan tâm nghiên cứu. Khi thay thế một phần Nd trong NdVO_4 bằng nguyên tố chuyển tiếp họ d hoặc nguyên tố đất hiếm khác sẽ tạo thành vật liệu pha tạp $\text{NdVO}_4\text{:A}^{3+}$ có tính chất phát quang và xúc tác quang [2, 4-8]. Bên cạnh đó, các vật liệu vanadat còn thể hiện khả năng xúc tác phong phú [9-11]. Trong chuyển hóa khí thải, xúc tác được tập trung nghiên cứu là hệ vật liệu

provskite [1, 3], các vật liệu kiểu vanadat còn ít được nghiên cứu. Do vậy, trong nghiên cứu này, vật liệu nano NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Gd}, \text{Bi}$) được tổng hợp và thử hoạt tính xúc tác chuyển hóa m-xylene, một chất dễ bay hơi, độc hại và khá bền.

2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Tất cả các vật liệu NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Gd}, \text{Bi}$) được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy [2, 4]. Nguyên liệu ban đầu được chuẩn bị bằng cách pha trộn các dung dịch neodim nitrat, amoni vanadat, A(III) nitrat và glyxin. Tỷ lệ mol của neodim, amoni vanadat, A(III) nitrat và glyxin đây là chất đốt cháy lần lượt bằng $(1-x) : 1 : x : 2$ (x là % nguyên tử pha tạp). Trong nghiên cứu này, tỷ lệ pha tạp ion A^{3+} bằng 5% ($x = 0,05$). Dung dịch ban đầu được cô cạn và được nung sơ bộ ở 500°C . Các vật liệu nano oxit phức hợp NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ được hình thành do quá trình nung xảy ra sự đốt cháy các gốc nitrat và glyxin, kèm theo tỏa nhiệt rất mạnh.

Các vật liệu nano NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ được xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (IR), chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), chụp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và đo diện tích bề mặt riêng (BET). Giảm đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D5000 với bức xạ $\text{Cu K}\alpha$ trong vùng 2θ từ 10-

80° . Ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy Hitachi S4800.

2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của vật liệu trong phản ứng oxi hóa m-xylene được nghiên cứu trên hệ thiết bị vi dòng với các điều kiện phản ứng như sau:

Khối lượng mẫu xúc tác là 0,2 gam và được hoạt hóa ở 400°C trong 2 giờ.

Lưu lượng khí m-xylene là 2 lít/giờ (bình nguyên liệu được giữ ở 0°C).

Áp suất tổng cộng của dòng khí phản ứng và khí mang bằng 760 mmHg.

Hàm lượng m-xylene trong dòng khí tổng là 2165 ppm theo thể tích.

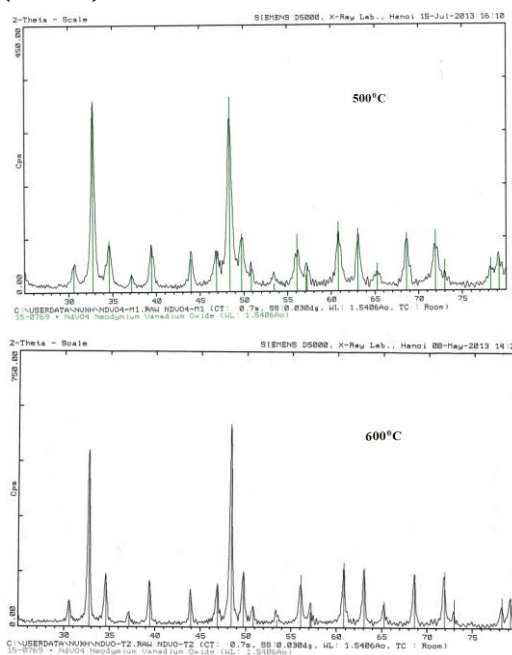
Nhiệt độ phản ứng từ $300 - 400^\circ\text{C}$.

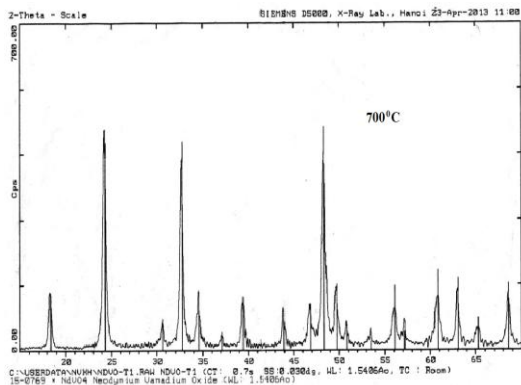
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát điều kiện tổng hợp

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Vật liệu NdVO_4 được nung ở các nhiệt độ 500, 600 và 700°C , sau đó được xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD (hình 1).





Hình 1. Giảm đồ XRD của vật liệu NdVO_4 nung ở các nhiệt độ 500, 600 và 700°C .

Hình 1 cho thấy, ở 600 và 700°C tinh thể vật liệu đã được hình thành đơn pha, nền nhiễu xạ thấp. Trong nghiên cứu, các mẫu $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ đều được nung ở nhiệt độ 600°C trong 1 giờ.

+ Ảnh hưởng của tỉ lệ mol vanadat và glyxin:

Tỉ lệ mol vanadat và glyxin được nghiên cứu tương ứng là 1 : k (k = 2 ÷ 5). Khi k = 2, vật liệu tổng hợp đơn pha, nền nhiễu xạ thấp. Khi k tăng, cấu trúc tinh thể của vật liệu không ổn định, nền nhiễu xạ cao. Như vậy, khi tăng lượng glyxin làm chất đốt cháy, quá trình oxy hóa - khử tỏa nhiệt rất mạnh, tốc độ hình thành tinh thể nhanh dẫn đến cấu trúc tinh thể không ổn định. Như vậy, k = 2 là điều kiện thích hợp để tổng hợp vật liệu.

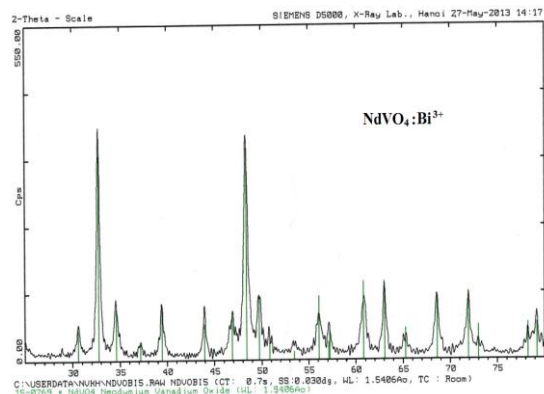
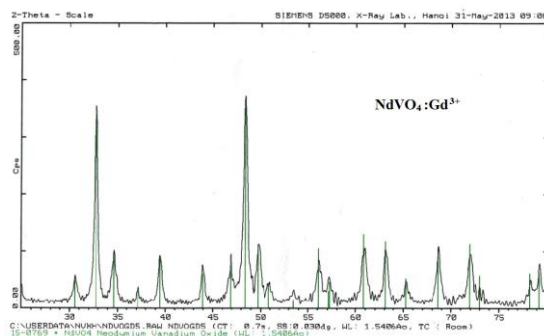
2. Xác định cấu trúc vật liệu

Trước hết, cấu trúc các vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Trên giảm đồ XRD của NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$, tất cả các vạch nhiễu xạ

đều trùng với cấu trúc kiểu zircon với nhóm đối xứng $\text{I4}_1/\text{amd}$.

Ngoài ra, giảm đồ XRD của $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ cho thấy các vật liệu được tổng hợp là đơn pha, bước đầu cho thấy các nguyên tố pha tạp đã đi vào nền tinh thể, thay thế một phần neodim trong mạng chủ NdVO_4 .



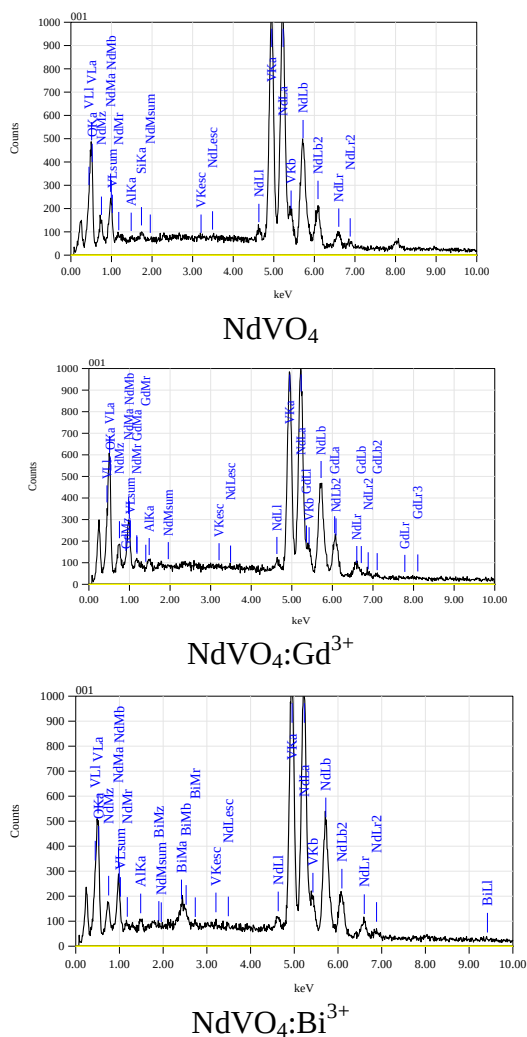
Hình 2. Giảm đồ XRD của các vật liệu $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ ($\text{A}^{3+} = \text{Gd}, \text{Bi}$)

Từ giảm đồ XRD, kích thước trung bình của tinh thể cũng được xác định theo công thức Scherrer (bảng 1). Kết quả cho thấy, sự pha tạp có làm thay đổi kích thước trung bình của tinh thể và vật liệu có kích thước tinh thể nhỏ nhất là $\text{NdVO}_4:\text{Bi}^{3+}$.

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình (a) của các vật liệu tổng hợp

Mẫu	NdVO ₄	NdVO ₄ :Gd ³⁺	NdVO ₄ :Bi ³⁺
a, nm	45,3	49,3	44,6

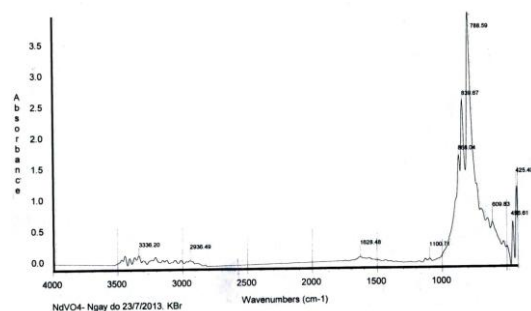
Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần của vật liệu được xác định bằng phép đo EDX (hình 3). Kết quả cho thấy có sự xuất hiện tín hiệu của các nguyên tố đúng như thành phần dự kiến. Điều này chứng tỏ các vật liệu đã được tổng hợp thành công, các nguyên tố pha tạp đã đi vào nền tinh thể.



Hình 3. Giản đồ EDX của vật liệu NdVO₄ và NdVO₄:A³⁺.

Để xác định thêm cấu trúc của vật liệu, phổ hồng ngoại của các vật liệu đã được ghi, hình 4 trình bày phổ IR của mẫu NdVO₄.

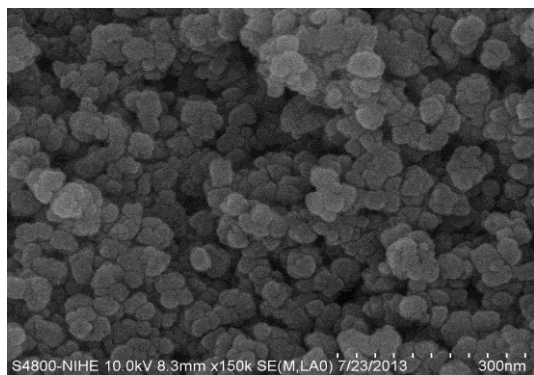
Phổ IR của vật liệu NdVO₄ xuất hiện các vân hấp thụ nhọn, mạnh ở 791,2; 853,6 cm⁻¹ tương ứng với dao động của liên kết V-O (của nhóm VO₄³⁻), các vân 423,1; 510,5; 572,9 cm⁻¹ được quy cho dao động của liên kết Nd-O.



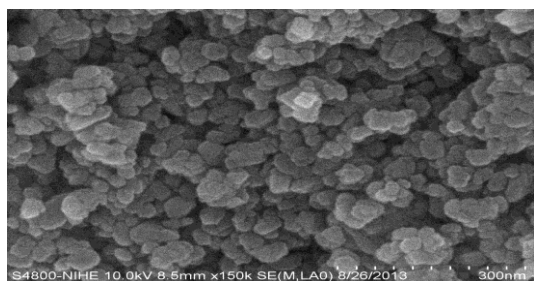
Hình 4. Phổ IR của vật liệu NdVO₄.

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (hình 5). Kết quả cho thấy các hạt có dạng hình cầu, phân bố tương đối rời rạc với kích thước hạt khá đồng đều trong khoảng 50-60 nm.

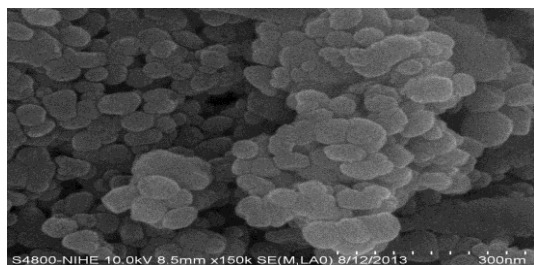
Ảnh SEM cũng cho thấy có sự thay đổi nhỏ về kích thước hạt của vật liệu pha tạp và không pha tạp. Kết quả này phù hợp với tính toán theo công thức Scherrer ở bảng 1. Ở tất cả các mẫu nghiên cứu, các hạt phân bố tương đối tách rời nhau. Điều này sẽ làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, từ đó làm tăng hoạt tính xúc tác.



NdVO₄



NdVO₄:Gd³⁺



NdVO₄:Bi³⁺

Hình 5. Ảnh SEM của các vật liệu NdVO₄ và NdVO₄:A³⁺.

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (σ) đối với các vật liệu tổng hợp được trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy các vật liệu đều có diện tích riêng bề mặt khá lớn, từ đó có thể làm tăng hoạt tính xúc tác.

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu tổng hợp

Mẫu	NdVO ₄	NdVO ₄ :Gd ³⁺	NdVO ₄ :Bi ³⁺
$\sigma, \text{m}^2/\text{g}$	34,8	35,5	19,3

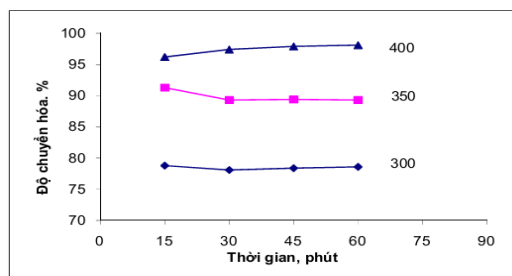
3. Hoạt tính xúc tác của vật liệu

Trước tiên, hoạt tính xúc tác của mẫu NdVO₄ được khảo sát trong phản ứng chuyển hóa m-xylên trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 400°C. Kết quả được đưa ra trên bảng 3 và hình 6.

Bảng 3. Độ chuyển hóa m-xylên trên xúc tác NdVO₄ ở nhiệt độ 300, 350 và 400°C

Thời gian (phút)		15	30	45	60
Độ chuyển hóa (%)	300°C	78,8	78,1	78,4	78,6
	350°C	91,3	89,3	89,4	89,3
	400°C	96,2	97,4	97,9	98,1

Kết quả ở bảng 3 và hình 6 cho thấy, chất xúc tác NdVO₄ có ưu điểm nổi bật là độ chuyển hóa m-xylên ổn định theo thời gian và thời gian bắt đầu có tác dụng xúc tác ngắn. Độ chuyển hóa có thể đạt gần 100% ở 400°C.



Hình 6. Độ chuyển hóa m-xylên theo thời gian trên xúc tác NdVO₄ ở 300, 350 và 400°C.

Kết quả khảo sát đối với mẫu NdVO₄:Gd³⁺ và NdVO₄:Bi³⁺ cho thấy độ chuyển hóa m-xylên ở 400°C lần lượt là 80% và 90% (bảng 4).

Bảng 4. Độ chuyển hóa của m-xylên trên xúc tác NdVO₄:Gd³⁺ và NdVO₄:Bi³⁺ ở 400°C

Thời gian (phút)		15	30	45	60
Độ chuyển hóa (%)	YVO ₄ :Gd ³⁺	79,8	79,6	79,9	80,1
	YVO ₄ :Bi ³⁺	87,0	87,2	87,8	87,5

Kết quả ở bảng 2 và 3 cho thấy, các vật liệu NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ đều có tác dụng xúc tác tốt để chuyển hóa m-xylene ở 400°C , trong đó mạnh nhất là mẫu NdVO_4 .

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Gd}, \text{Bi}$) đã được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy, ở nhiệt độ nung là 600°C , trong 1 giờ. Các vật liệu thu được là đơn pha với kích thước hạt trong khoảng 50-60 nm. Các vật liệu NdVO_4 và $\text{NdVO}_4:\text{A}^{3+}$ đều có khả năng xúc tác cho phản ứng oxy hóa m-xylene, trong đó tốt nhất là NdVO_4 (chuyển hóa gần 100% m-xylene ở 400°C). Đây là một nhiệt độ tương đối thấp, và vật liệu có tiềm năng ứng dụng vào thực tiễn để xử lý khí thải độc hại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Hải Đăng (2011), “Tổng hợp một số vật liệu perovskit kích thước nanomet và nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxy hóa của chúng”, *Luận án Tiến sĩ Khoa học Hóa học*, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Hà Nội.
- [2]. Nguyễn Vũ (2007), “Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano Y_2O_3 : Eu, Tb, Er, Yb”, *Luận án Tiến sĩ Khoa học Vật liệu*, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội.
- [3]. Lucio Forni, I. Rossetti (2002). Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* 38, 29-37.
- [4]. Parag A. Deshpande, Giridhar Madras (2010). Photocatalytic degradation of dyes over combustion-synthesized $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$. *Chemical Engineering Journal* 158, 571-577.
- [5]. Mirela Dragomir, Iztok Arcon (2013). Phase relations and optoelectronic characteristics in the $\text{NdVO}_4\text{-BiVO}_4$ system. *Acta Materialia* 61, 1126 - 1135.
- [6]. Jing Xu, Chenguo Hu, Gaobin Liu (2011). Synthesis and visible-light photocatalytic activity of NdVO_4 nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 7968 - 7972.
- [7]. S. Jandla, Y. Lévesque, V. Nekvasil (2010). Raman active phonon and crystal-field studies of Yb^{3+} doped NdVO_4 . *Optical Materials* 32, 1549-1552.
- [8]. Zhenfeng Zhun, Lian Zhang, Junqi Li (2013). Synthesis and photocatalytic behavior of BiVO_4 with decahedral structure. *Ceramics International* 39, 7461- 7465.
- [9]. Kuo-Tseng Li, Chen-Hwa Huang (2011). Hydrogen sulfide oxidation on RE (RE= Sm, Y, La)-V-Sb catalysts: Effects of RE size and electronegativity. *Catalysis Today* 174, 25-30.
- [10]. S. Yuvaraj, R. Kalai Selvan, Vijay Bhooshan Kumar (2014). Sonochemical synthesis, structural, magnetic and grain size dependent electrical properties of NdVO_4 nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 599-605.
- [11]. Agatino Di Paola, Elisa García-López, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* 211-212, 3- 29.