

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA OXIT NANO CoAl_2O_4

Đến tòa soạn 09 - 08 - 2016

Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Quang Hải

Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

Nguyễn Thị Thúy Hằng

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESIS, STUDY THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANOPARTICLES CoAl_2O_4

Cobalt aluminate nano - particles were prepared by solution combustion method, starting from cobalt (II) nitrate, aluminum nitrate and urea. The particles were calcined to temperatures between 500°C and 800°C, for the formation of the mixed oxide having spinel structure. The products were characterized by TGA/DTA techniques, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, Brunauer- Emmett-Teller, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. The obtained results showed that the products have mesoporous structure with high surface area and nanocrystalline with crystals in the range of 20 - 30 nm. The catalytic activities of CoAl_2O_4 nanoparticles were investigated using aqueous solution of red phenol in excess H_2O_2 .

Keyword: Nano - CoAl_2O_4 , combustion, catalytic activity, red phenol.

1. MỞ ĐẦU

Trong số các spinel aluminat, CoAl_2O_4 được biết đến là chất màu xanh có khả năng chống axit cao, chỉ số khúc xạ lớn, đặc biệt là bền về mặt hóa học và màu sắc. CoAl_2O_4 đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp như đồng kết tủa [1], sol-gel [2], thủy nhiệt [3], đốt cháy [4,5,6,7]... Tùy thuộc vào mỗi phương pháp tổng hợp và chất nền sử dụng mà oxit nano thu được có những đặc tính, hình dạng và hoạt tính khác nhau. Trong bài báo này chúng tôi dùng ure làm chất nền để tổng hợp spinel CoAl_2O_4

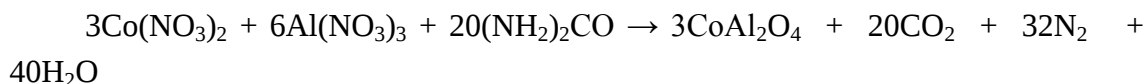
bằng phương pháp đốt cháy và định hướng ứng dụng làm chất xúc tác trong phản ứng phân hủy phenol đỏ bằng H_2O_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu nano $CoAl_2O_4$

Lấy 4,00 gam ure (0,067 mol) hòa tan vào nước cất, thêm vào đó 0,01 mol $Co(NO_3)_2$ và 0,02 mol $Al(NO_3)_3$. Giá trị pH của dung dịch đo được bằng 4. Hỗn hợp được khuấy liên tục trên máy khuấy từ trong 3h ở nhiệt độ $70^\circ C$ thu được gel màu xanh. Gel được sấy khô ở $70^\circ C$ rồi nung ở nhiệt độ từ $500 \div 800^\circ C$ trong 3h thu được vật liệu $CoAl_2O_4$ có màu xanh đậm [5].

Giả thiết phương trình phản ứng xảy ra như sau:



2.2. Xác định các đặc trưng của vật liệu

- Giảm độ phân tích nhiệt của mẫu được ghi trên máy SETARAM với tốc độ nâng nhiệt là $5^\circ C/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ $30-800^\circ C$.

- Thành phần pha của mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức ở nhiệt độ phòng với góc quét $2\theta = 20 \div 70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$. Kích thước hạt trung bình (nm) của oxit được tính theo phương trình Scherrer:

$$r = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

trong đó: $\bar{r}$ là kích thước hạt trung bình (nm), λ là bước sóng K_α của anot Cu ($0,15406 \text{ nm}$), 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 vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL- 5300 (Nhật Bản) và truyền qua (TEM) JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản).

- Diện tích bề mặt riêng của mẫu được đo trên máy Tri Star 3000 của hãng Micromeritic (USA).

- Phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu được ghi trên máy Hitachi S-4800 (Nhật).

2.3. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác phân hủy phenol đỏ của vật liệu

Chuẩn bị 2 bình tam giác: Bình 1 có chứa 300ml dung dịch phenol đỏ nồng độ $23,71 \text{ mg/l}$ và $2,6 \text{ ml } H_2O_2$. Bình 2 có chứa 300ml dung dịch phenol đỏ nồng độ $23,71 \text{ mg/l}$; $2,6 \text{ ml } H_2O_2$ và $0,05 \text{ g}$ vật liệu $CoAl_2O_4$.

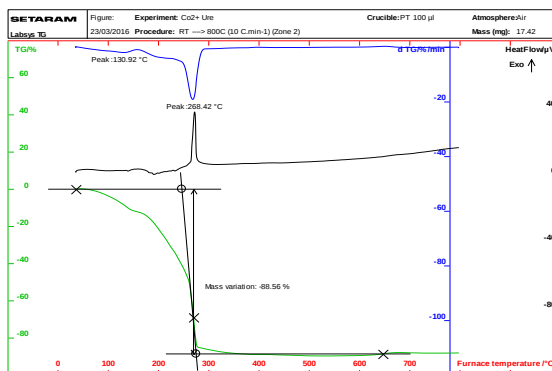
Dung dịch trong các bình được khuấy trên máy khuấy từ ở $40^\circ C$ trong khoảng 8 giờ đối với bình 1 và trong khoảng 2 giờ đối với bình 2. Dung dịch sau li tâm lọc bỏ chất rắn và đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ $200 \div 800 \text{ nm}$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu mẫu bằng phương pháp phân tích nhiệt

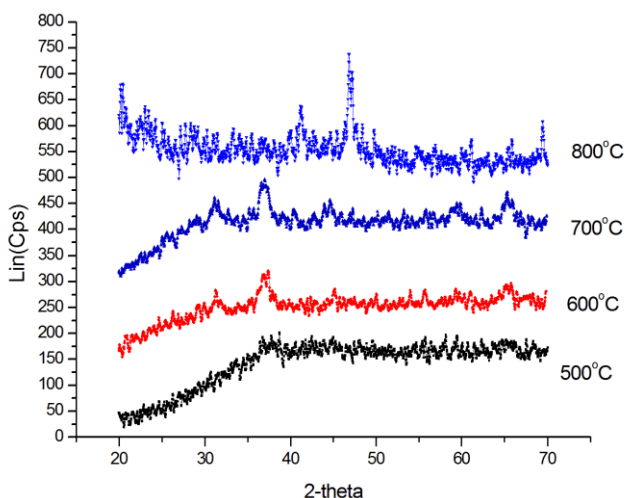
Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu (hình 1) cho thấy, trên đường DSC có một hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh ở 268°C và 1 hiệu ứng mất khối lượng là 88,56% trên đường TGA. Từ nhiệt độ 500°C trở đi khối lượng của các mẫu hầu như không đổi.

Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi cho rằng để thu được CoAl_2O_4 tinh khiết phải nung ở nhiệt độ trên 500°C. Do đó chúng tôi tiến hành nung mẫu ở các nhiệt độ từ 500°C đến 700°C.



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu Co^{2+} - Al^{3+} - ure

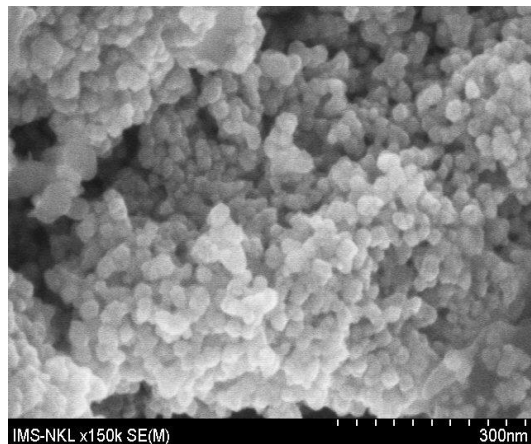
3.2. Kết quả nghiên cứu mẫu bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen



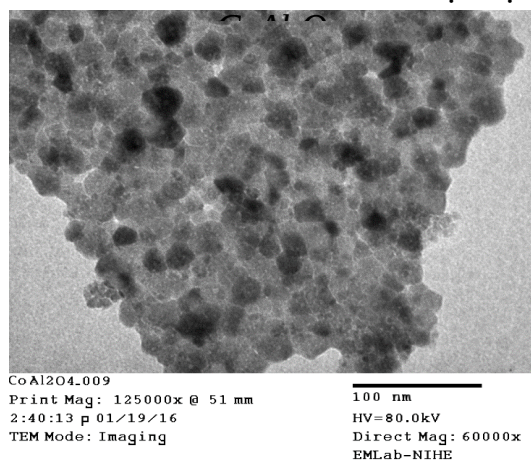
Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu khi nung ở 500 ÷ 800°C

Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu khi nung ở 500 ÷ 700°C cho thấy, ở 500°C mẫu vẫn ở trạng thái vô định hình; khi tăng nhiệt độ lên 600 ÷ 800°C mẫu thu được chứa đơn pha của CoAl_2O_4 với các pic đặc trưng của góc 2θ là 31,19°; 36,74°; 44,69°; 59,19°; 65,40° tương ứng với các mặt (220), (311), (400), (511), (440) (JCPDS

00-003-0896) (hình 2). Kích thước tinh thể trung bình tính toán từ phương trình Scherrer của vật liệu CoAl_2O_4 ở $600 \div 800^\circ\text{C}$ tương ứng là 6;11 và 18 nm. Do đó, để thu được đơn pha CoAl_2O_4 có kích thước hạt nhỏ, chúng tôi chọn nhiệt độ nung tối ưu là 600°C .



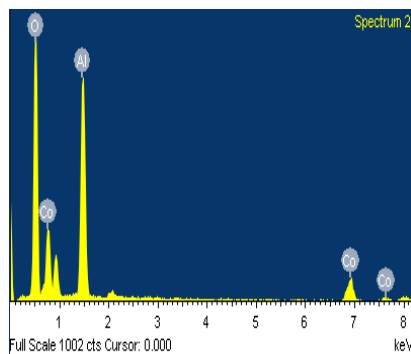
Hình 4a: Ảnh SEM của vật liệu



Hình 4b: Ảnh TEM của vật liệu CoAl_2O_4

3.3. Kết quả nghiên cứu vật liệu bằng phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Kết quả ghi phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu CoAl_2O_4 được chỉ ra trên hình 3. Kết quả cho thấy, trên phổ EDX của mẫu chỉ xuất hiện các pic của các nguyên tố Co, Al, O, ngoài ra không có pic của nguyên tố khác, điều này chứng tỏ mẫu thu được là tinh khiết.



Hình 3: Phổ EDX của vật liệu CoAl_2O_4

3.4. Kết quả nghiên cứu hình thái học và đo diện tích bề mặt riêng của vật liệu

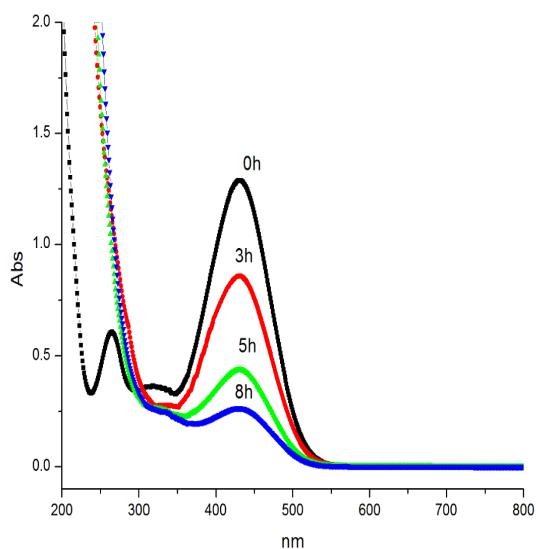
Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) (hình 4) cho thấy, các hạt CoAl_2O_4 thu được có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều và khoảng 20-30 nm.

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu CoAl_2O_4 đo được theo phương pháp BET là $145,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

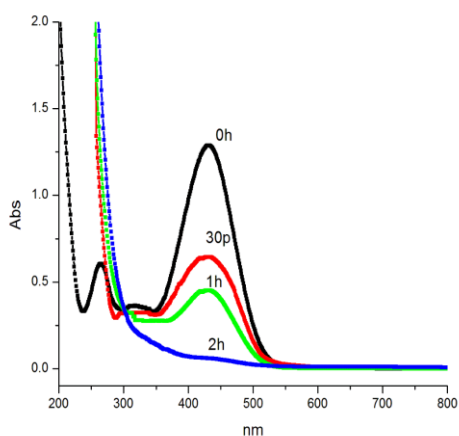
Khi sử dụng chất nền là carbohydrazide, tác giả [5] đã tổng hợp được CoAl_2O_4 có diện tích bề mặt riêng là $58,30 \text{ m}^2/\text{g}$. Với chất nền là oxalyl dihydrazide (ODH) thì diện tích bề mặt riêng thu được là $17,20 \text{ m}^2/\text{g}$ [5]. Như vậy, chất nền có ảnh hưởng quan trọng đến diện tích bề mặt riêng của sản phẩm và ure là chất nền tốt đối với quá trình tổng hợp CoAl_2O_4 .

3.5. Kết quả nghiên cứu khả năng phân hủy phenol đỏ của vật liệu CoAl_2O_4

Phổ UV-Vis của sản phẩm oxi hóa phenol đỏ ở 40°C trong trường hợp không có xúc tác (chỉ có H_2O_2) (hình 5) và có xúc tác CoAl_2O_4 (hình 6), chúng tôi nhận thấy rằng mẫu có xúc tác làm cho phản ứng xảy ra nhanh hơn rất nhiều so với trường hợp không có xúc tác. Khi có xúc tác, phản ứng oxi hóa phenol đỏ thành các hợp chất không màu xảy ra trong khoảng 2 giờ. H_2O_2 (không có xúc tác) cũng có khả năng oxi hóa phenol đỏ thành các hợp chất có màu nhạt hơn, nhưng rất chậm và hầu như không thể làm mất màu hoàn toàn dung dịch phenol đỏ: sau 8 giờ, các pic ở bước sóng 432 nm có cường độ hấp thụ tương đối cao so với trường hợp có xúc tác.



Hình 5: Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol đỏ khi không có xúc tác ở 40°C

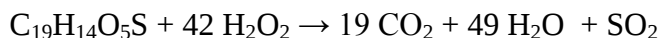


Hình 6: Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol đỏ khi có xúc tác CoAl_2O_4 ở 40°C

Hình 6 cho thấy khi sử dụng chất xúc tác CoAl_2O_4 sau 1h phản ứng, cường độ hấp thụ của pic ở bước sóng 432 nm của phenol đỏ giảm mạnh. Cường độ của các pic cực đại đều giảm nhanh theo thời gian. Sau 2 giờ, các pic đặc trưng cho hệ mang màu và nhân benzen hầu không còn xuất hiện trên phổ UV-Vis.

Như vậy, vật liệu CoAl_2O_4 có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol đỏ tạo thành các sản phẩm không còn hệ liên hợp mang màu của phenol đỏ và nhân benzen. Chất xúc tác làm cho quá trình oxi hóa xảy ra nhanh hơn. Quá trình chuyển hóa

của phenol đỏ không sinh ra sản phẩm trung gian. Điều này cho phép giải thích rằng quá trình oxi hóa phenol đỏ trong môi trường nước trên các chất xúc tác đã dùng xảy ra theo phương trình sau:



4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được nano spinel CoAl_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy với chất nền là ure. Khi nung ở 600°C thu được đơn pha CoAl_2O_4 , có dạng hình cầu, kích thước hạt khoảng 20-30 nm và có diện tích bề mặt riêng lớn.

Bước đầu nghiên cứu cho thấy, CoAl_2O_4 có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng phân hủy phenol đỏ bằng H_2O_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D.M.A.Melo, J.D.Cunha, J.D.G.Fe andes, M.I.Bernardi, M.A.F.Melo, A.E.Martinelli (2003), *Evaluation of CoAl_2O_4 as ceramic pigments*, Materials Research Bulletin, 38(9-10), pp 1559-1564.
2. Marcos Zayat, David Levy (2002), “*Surface Area Study of High Area Cobalt Aluminate Particles Prepared by the Sol-Gel Method*”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 25, pp. 201-206.
3. Z.Z.Chen,E.W.Shi, W.J.Li, Y.Q.Zheng, J.Y.Zhuang, B.Xiao (2004), *Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method*, Materials Science and Engineering, 107, pp 217-244.
4. S.Salem, S.H.Jazayeri, F.Bondioli, A.Allahverdi, M.Shirvani, A.M.Ferrari (2012), *CoAl_2O_4 nano pigment obtained by combustion synthesis*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 9, pp 968-978.
5. K C Patil, M S Hegde, Tanu Rattan, S T Aruna (2008), *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion synthesis, properties and Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
6. Alina Tirsoaga , Diana Visinescu, Bogdan Jurca , Adelina Ianculescu, Oana Carp (2011), “*Eco-friendly combustion-based synthesis of metal aluminates MAl_2O_4 (M: Ni, Co)*”, Journal of Nanoparticle Research, 13, pp. 6397–6408.
7. Mahsa Jafari, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi (2014), “*Preparation of CoAl_2O_4 nanoblue pigment via polyacrylamide gel method*”, Powder Technology, 266, pp. 236-239.