

TỔNG HỢP NiAl_2O_4 KÍCH THUỐC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL OXALYL DIHYDRAZIN

Đến tòa soạn 5-12-2016

Lê Hữu Thiêng, Lương Thị Lan

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMURY

SYNTHESIS NiAl_2O_4 NANOSIZED BY GEL OXALYL DIHYDRAZIDE COMBUSTION METHOD

Synthesis of oxide nano nickel aluminat by combustion method with the substrate is oxalyl dihydrazide (ODH) and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The process conditions such as solution pH, calcination temperature, temperature gel formation are carefully controlled. The nano size of the synthesized oxide particles is smaller 10 nm.

1. MỞ ĐẦU

Các oxit phức hợp kiểu spinel AB_2O_4 có kích thước nanomet đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới rất quan tâm do chúng có các tính chất đặc biệt và lý thú như tính chất từ, điện môi, xúc tác...

NiAl_2O_4 là chất bột màu xanh nhạt, với kích thước nanomet chúng thể hiện được nhiều tính chất hóa lý đặc trưng và rất có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như môi trường, y học, công nghiệp... Để tổng hợp NiAl_2O_4 người ta có thể sử dụng nhiều phương pháp hóa học khác nhau, trong đó tổng hợp đốt cháy được xem là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm hơn cả [1, 2, 3, 4, 5].

Trong bài báo này, spinel NiAl_2O_4 kích thước nanomet được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân oxalyl dihydrazin.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng bao gồm: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ODH (oxalyl dihydrazin), HNO_3 , NH_4OH đều của hãng Merck.

2.2. Chế tạo vật liệu

Việc tổng hợp spinel NiAl_2O_4 được tiến hành như sau: Hòa tan một lượng thích hợp ODH vào nước nóng và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi ODH tan hết. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch muối nitrat (Ni^{2+} , Al^{3+}) vào dung

dịch ODH với tỉ lệ mol tương ứng. Dung dịch được khuấy cho đến khi hệ gel đồng nhất được tạo thành. Sấy khô gel, sau đó nung ở nhiệt độ thích hợp thu được vật liệu NiAl_2O_4 . Mẫu được phân tích xác định cấu trúc pha, kích thước hạt và hình thái học.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

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

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL – 5300 (Nhật Bản) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL – JEM – 1010 (Nhật Bản).

Kích thước hạt được tính theo phương trình Scherrer:

$$\bar{r} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Trong đó:

$\bar{r}$ là kích thước hạt trung bình (nm).

λ là bước sóng K_α của anot Cu (0,15406 nm).

β là độ rộng của pic ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian.

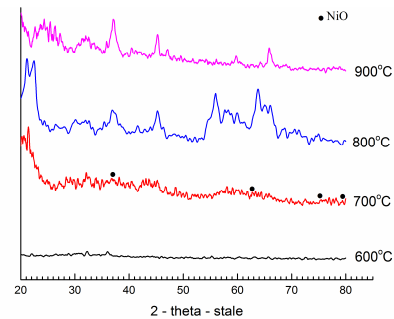
θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến quá trình hình thành pha NiAl_2O_4

Nhiệt độ nung mẫu là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sự hình thành pha và kích thước của các hạt oxit tạo thành. Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến quá trình tạo thành pha tinh thể chúng tôi tiến hành điều chế gel với tỉ lệ mol $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$ và tỷ lệ mol $(\text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{ODH} = 1/3$; pH = 3; nhiệt độ tạo gel 80°C ; tốc độ khuấy được giữ ổn định cho đến khi kết thúc quá trình khuấy. Sấy khô gel sau đó nung ở các nhiệt độ 600°C ; 700°C ; 800°C ; 900°C trong 2 giờ [1]. Kết

quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ở các nhiệt độ nung khác nhau

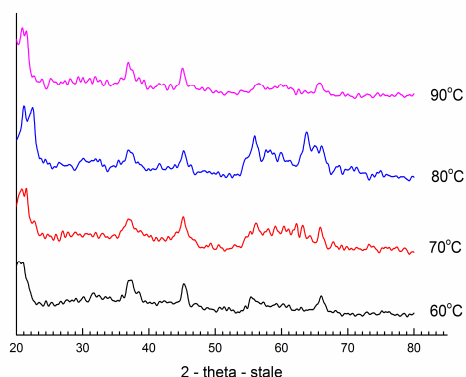
Bảng 1. Kích thước hạt tinh thể NiAl_2O_4 ở các nhiệt độ nung khác nhau

$t^\circ_{\text{nung mẫu}} (^\circ\text{C})$	$\lambda \text{ (nm)}$	$\theta \text{ (độ)}$	$\beta \text{ (độ)}$	$\bar{r} \text{ (nm)}$
800	0,15406	18,415	0,043	3,4
900	0,15406	18,564	0,018	8,1

Trên hình 1 nhận thấy mẫu nung ở 600°C chưa hình thành pha NiAl_2O_4 , mẫu nung ở 700°C còn lẫn pha NiO. Ở nhiệt độ 800°C và 900°C thu được đơn pha của NiAl_2O_4 . Tuy nhiên mẫu nung ở 800°C đỉnh nhiễu xạ cao hơn, tinh thể thu được có kích thước hạt nhỏ hơn. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu tối ưu là 800°C cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến quá trình hình thành pha NiAl_2O_4

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel, mẫu được điều chế ở điều kiện pH là 3, tỷ lệ mol $(\text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+})/\text{ODH} = 1/3$, các nhiệt độ tạo gel khác nhau là 60°C ; 70°C ; 80°C ; 90°C . Gel được sấy khô rồi nung ở 800°C trong 2 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 2.



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau

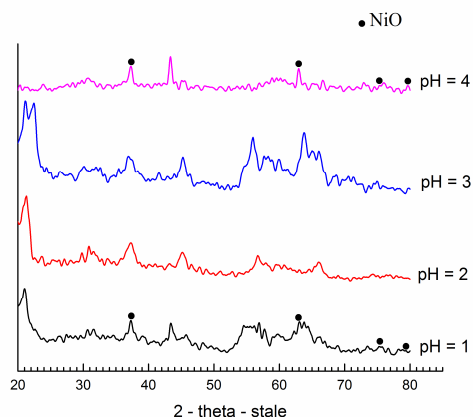
Bảng 2. Kích thước hạt tinh thể NiAl_2O_4 ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau

$t^\circ_{\text{tạo gel}}(^{\circ}\text{C})$	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	$\bar{r}$ (nm)
60	0,15406	18,404	0,025	5,9
70	0,15406	18,685	0,032	4,6
80	0,15406	18,415	0,043	3,4
90	0,15406	18,448	0,021	7,0

Trên hình 2 nhận thấy ở các nhiệt độ tạo gel được khảo sát đều thu được đơn pha của NiAl_2O_4 . Ở đây nhiệt độ tạo gel không ảnh hưởng đến sự tạo thành pha của NiAl_2O_4 . Tuy nhiên khi tạo gel ở 80°C cho kích thước tinh thể nhỏ hơn. Chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel là 80°C cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của pH tạo gel đến quá trình hình thành pha NiAl_2O_4

Để khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel, mẫu được điều chế theo tỷ lệ mol (Ni^{2+} , Al^{3+})/ODH = 1/3, nhiệt độ tạo gel là 80°C , pH tạo gel thay đổi từ 1÷4. Nung mẫu ở 800°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu. Kết quả được chỉ ra ở hình 3.



Hình 3. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ở các pH tạo gel khác nhau

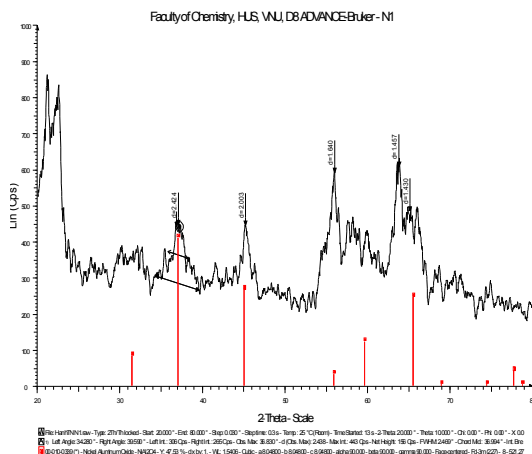
Bảng 3. Kích thước hạt tinh thể NiAl_2O_4 ở các pH tạo gel khác nhau

$\text{pH}_{\text{tạo gel}}$	λ (nm)	θ (độ)	β (độ)	$\bar{r}$ (nm)
2	0,15406	18,685	0,026	5,6
3	0,15406	18,415	0,043	3,4

Từ hình 3 cho thấy pH tạo gel có ảnh hưởng đến quá trình hình thành pha của NiAl_2O_4 . Ở pH bằng 1 và 4, ngoài pha NiAl_2O_4 còn chứa pha NiO với hàm lượng bé. Còn ở pH bằng 2 và 3 chỉ chứa đơn pha của NiAl_2O_4 . Tuy nhiên ở pH bằng 3, độ kết tinh của mẫu tốt hơn, kích thước hạt tinh thể NiAl_2O_4 nhỏ hơn. Chúng tôi chọn pH tạo gel tối ưu là 3.

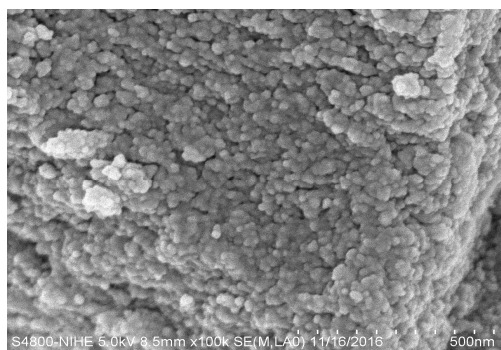
3.4. Xác định đặc trưng vật liệu tổng hợp

Mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu: pH tạo gel là 3, nhiệt độ tạo gel là 80°C , tỷ lệ mol (Ni^{2+} , Al^{3+})/ODH là 1/3, nhiệt độ nung là 800°C trong 2 giờ. Ghi giảm đồ nhiễu xạ Ronghen, chụp ảnh SEM và ảnh TEM. Kết quả được chỉ ra ở các hình 4÷6.

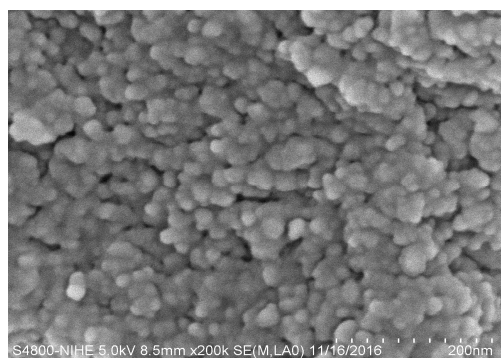


Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu

Từ hình 4 cho thấy mẫu thu được có cấu trúc duy nhất là NiAl_2O_4 . Kích thước trung bình của hạt tính theo phương trình Scherrer là 3,4nm.

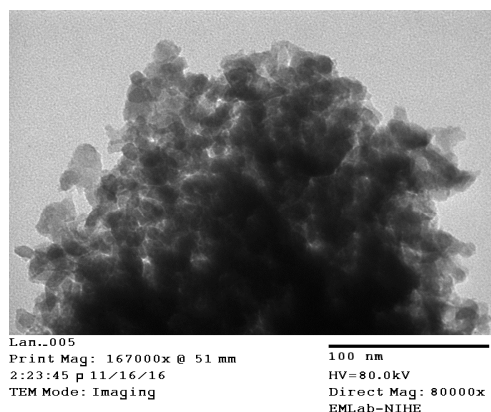


(a)



(b)

Hình 5. Ảnh SEM của mẫu NiAl_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu với độ phóng đại 100.000 lần (a) và 200.000 lần (b)



Hình 6. Ảnh TEM của mẫu NiAl_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu

Quan sát ảnh SEM ở các độ phóng đại khác nhau và ảnh TEM của mẫu NiAl_2O_4 cho thấy các hạt thu được đều có dạng hình cầu, phân bố khá đồng đều và có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 10nm.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công oxit NiAl_2O_4 có kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng tác nhân oxalyl dihydrazin.
- Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành pha tinh thể NiAl_2O_4 . Điều kiện tối ưu để tổng hợp spinel NiAl_2O_4 : nhiệt độ nung mẫu là 800°C trong 2 giờ; pH tạo gel là 3; nhiệt độ tạo gel là 80°C .
- Đã xác định các đặc trưng của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu là: mẫu thu được chứa đơn pha, kích thước khá đồng đều. Kích thước hạt tính theo phương trình Scherrer là 3,4nm và kích thước hạt cơ sở theo SEM, TEM là nhỏ hơn 10nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alina irsoaga, 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*, vol 13, pp 6397–6408.

(xem tiếp tr. 39)