

TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP V_2O_5/TiO_2 ANATASE KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Tòa soạn

LUU MINH ĐẠI, ĐÀO NGỌC NHIỆM, PHẠM NGỌC CHÚC

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

ABSTRACT

Using Polyvinyl Alcohol (PVA) as polymer basic for the gel combustion method, nanosized of mixture oxides powder V_2O_5/TiO_2 anatase has been synthesized by the combustion of gel from PVA and metal nitrate at low temperature ($550^\circ C$). Mixture oxides powder V_2O_5/TiO_2 anatase characterization was determined by X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Brunauer Emmet Teller (BET). The gel combustion method was a successful method with short time for synthesis, with bavailable raw materials and without special equipment. The simple phase of mixture oxides powder V_2O_5/TiO_2 anatase were obtained from thermal treatment at $550^\circ C$ for 2 hours. The optimum of synthesis method with ratio metal/PVA was 1:3 by mol, $pH = 4$, gel formation temperature at $80^\circ C$. The specific surface area of mixture oxides powders V_2O_5/TiO_2 anatase was $43.62 m^2/g$ and average partical size was less than 50 nm.

I - MỞ ĐẦU

Nổi bật lên trong tất các ứng dụng đa dạng của TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 là tác nhân oxi hoá mạnh được sử dụng trong rất nhiều phản ứng oxi hoá, xúc tác oxi hoá trong hoá học hữu cơ cho nhiều hợp chất như toluen và các dẫn xuất của nó. Các nghiên cứu gần đây cho thấy V_2O_5/TiO_2 , WO_3/TiO_2 , $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ có kích thước nanomet được dùng để xử lý các khí độc hại như NO_x , SO_x , dioxin, furan [1 - 5]. Trong công trình này đã dùng phương pháp đốt cháy gel PVA để tổng hợp oxit hỗn hợp V_2O_5/TiO_2 anatase kích thước nanomet ở nhiệt độ thấp.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất và dụng cụ

$Ti(NO_3)_4$, NH_4VO_3 , polyvinyl ancol (PVA), axit nitric HNO_3 , hiđrôpeoxit H_2O_2 30%, NaOH đều có độ sạch phân tích.

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, bình định mức 25 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, pipet, máy khuấy từ, con khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, lò nung, chén nung, tủ sấy.

2. Phương pháp nghiên cứu

Cho PVA vào cốc 100 ml, thêm nước cất thích hợp và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA. Thêm một lượng dung dịch muối kim loại V^{5+} , Ti^{4+} với tỷ lệ mol $(V^{5+}+Ti^{4+})/PVA=1/3$ nhiệt độ tạo gel là $80^\circ C$. Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt được tạo thành. Gel được sấy ở $120^\circ C$. Sau khi xử lý nhiệt mẫu được đưa đi phân tích nhiệt, phân tích X-Ray xác định cấu trúc, kích thước hạt và hình thái học.

Phân tích nhiệt trọng lượng và phân tích nhiệt vi sai được tiến hành trên máy Shimadzu TGA-50H và Shimadzu-50 (Nhật Bản).

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ CuK_α .

Chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-530 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Bruauer-Emmet-Teller) trên máy SA-3100 của hãng Coulter (Mỹ).

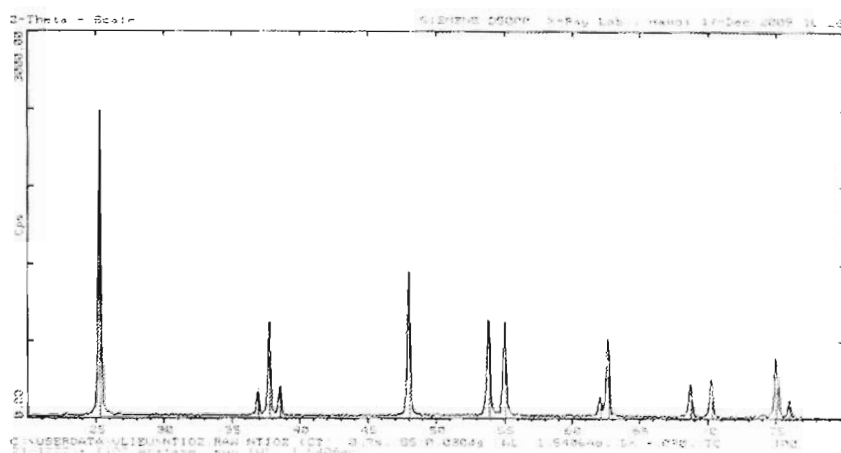
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong các nghiên cứu trước chúng tôi đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới việc tổng hợp TiO_2 anatase và V_2O_5 đơn pha có kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

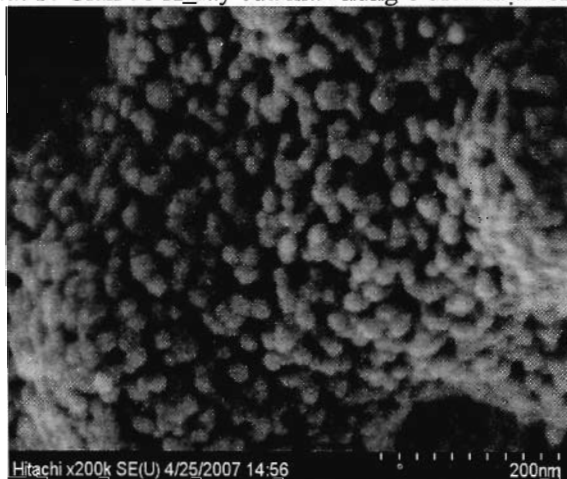
Điều kiện tối ưu để tổng hợp TiO_2 anatase đơn pha kích thước nanomet là: pH = 4, tỷ lệ mol $\text{Ti}/\text{PVA} = 1/3$, nhiệt độ tạo gel 80°C , nhiệt độ nung 550°C trong 2 giờ. Kết quả được chỉ ra ở hình 1 và 2.

Xác định cấu trúc, hình thái bằng ảnh SEM TiO_2 có kích thước khoảng 20 nm diện tích bề mặt riêng của TiO_2 là $50 \text{ m}^2/\text{g}$ được xác định bằng phương pháp BET.

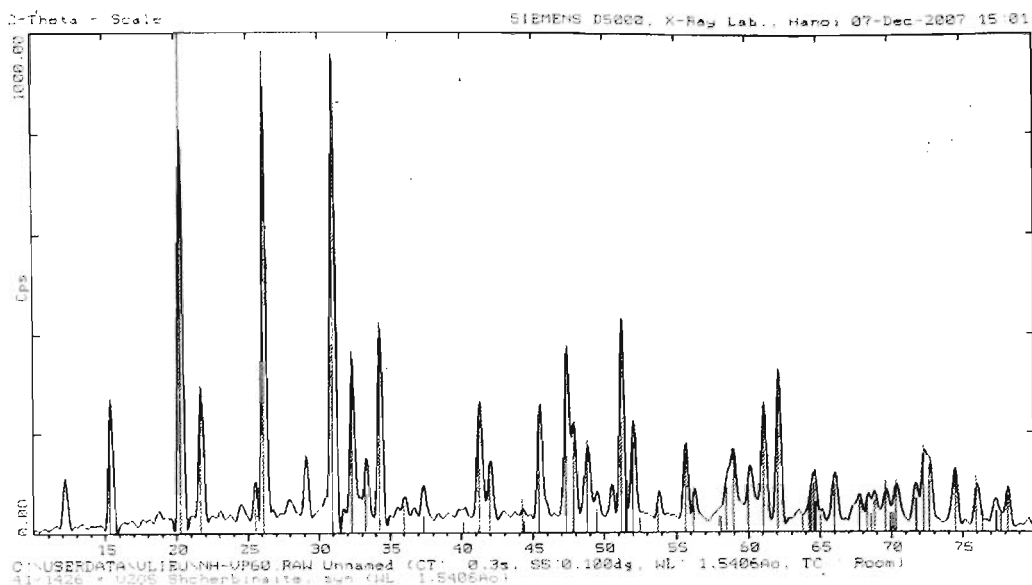
Điều kiện tối ưu để tổng hợp V_2O_5 đơn pha có kích thước nanomet là pH = 4; tỷ lệ mol $\text{V}^{5+}/\text{PVA} = 1/3$, nhiệt độ tạo gel 80°C , nhiệt độ nung 550°C trong 2 giờ. Kết quả chỉ ra ở hình 3 và 4.



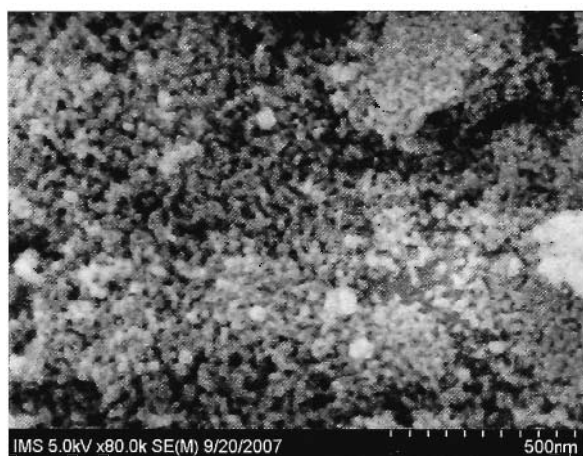
Hình 1: Giải đồ X-ray của mẫu nung ở điều kiện tối ưu



Hình 2: Ảnh chụp SEM của TiO_2



Hình 3: Giảm đồ X-ray của mẫu nung ở điều kiện tối ưu



Hình 4: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của V_2O_5

Từ những kết quả nghiên cứu trước cho thấy ở các điều kiện khảo sát như: Nhiệt độ tạo gel, pH tạo gel, tỷ lệ kim loại/PVA không ảnh hưởng đến việc tổng hợp TiO_2 anatase và V_2O_5 đơn pha mà việc tổng hợp TiO_2 anatase và V_2O_5 đơn pha gần như chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nung mẫu. Trong công trình này, sẽ khảo sát kỹ hơn việc tổng hợp V_2O_5/TiO_2 anatase kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel PVA phụ thuộc vào nhiệt độ nung như thế nào.

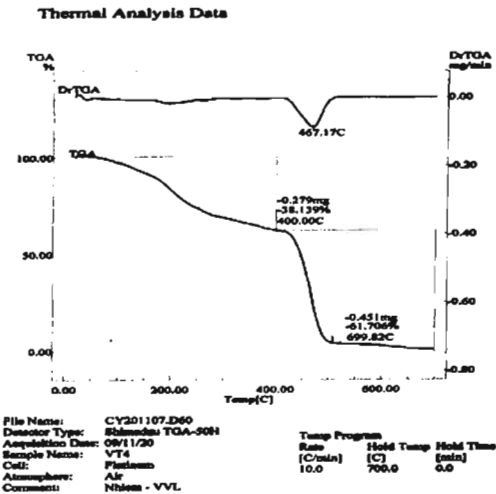
1. Lựa chọn nhiệt độ nung

Mẫu được lựa chọn để tổng hợp ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel $80^\circ C$ tỷ lệ $(Ti^{4+}+V^{5+})/PVA = 1/3$ rồi đem đi phân tích DTA và TGA kết quả được đưa ra ở hình 5a,b.

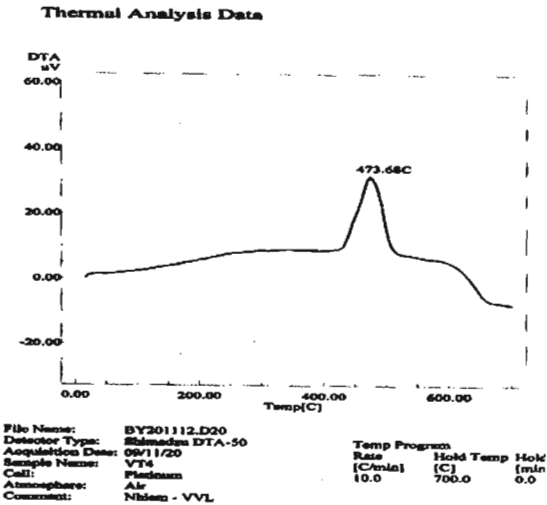
Trên hình 5a cho thấy sự giảm khối lượng của gel chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn $500^\circ C$. Ở vùng nhiệt độ thấp hơn $400^\circ C$ xảy ra sự mất nước kết tinh, axit và một phần ion trong

gel (38,14% khối lượng). Trong khoảng nhiệt độ từ 400 - 500°C sự giảm khối lượng (61,71%) kèm theo sự toả nhiệt mạnh ở 473,68°C trên giản đồ DTA (hình 5b) do sự phân huỷ PVA và các ion nitrat của mẫu. Ở nhiệt độ lớn hơn 500°C không có sự biến đổi nào về khối lượng, như vậy có thể gán cho sự hình thành V_2O_5/TiO_2 anatase.

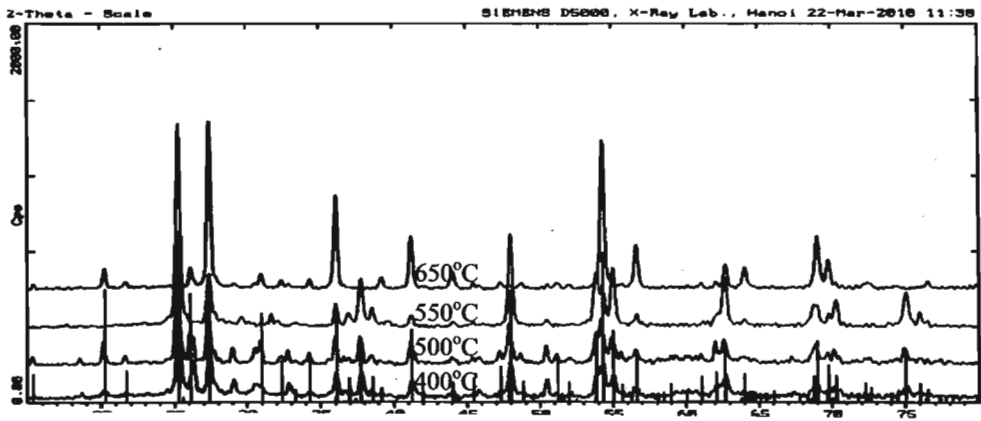
Để làm rõ thêm cho việc tạo thành V_2O_5/TiO_2 anatase theo giản đồ phân tích nhiệt các mẫu được tổng hợp ở nhiệt độ tạo gel là 80°C, pH = 4, tỷ lệ $(Ti^{4+}+V^{5+})/PVA=1/3$, nhiệt độ nung được thay đổi 400°C, 500°C, 550°C và 650°C trong thời gian 2 giờ. Các mẫu được đem xác định cấu trúc trên máy Siemens D5000. Kết quả được đưa ra ở hình 6.



Hình 5a: Giản đồ TGA



Hình 5b: Giản đồ DTA



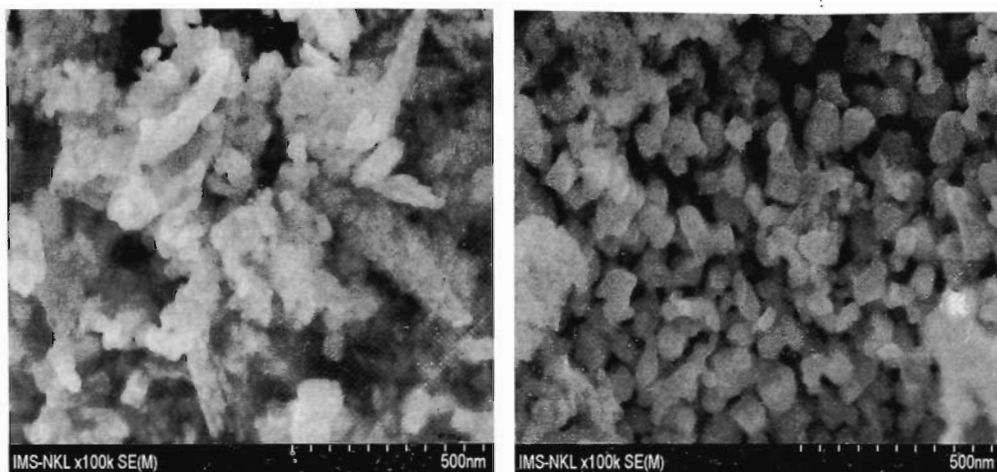
Hình 6: Giản đồ X-ray của mẫu nung ở nhiệt độ 400, 500, 550 và 600°C

Theo giản đồ hình 6 ta thấy để tổng hợp V_2O_5/TiO_2 anatase mẫu cần được nung ở 550°C trong 2 giờ (điều này, phù hợp với các nghiên cứu trước đây và giản đồ phân tích nhiệt ở trên).

2. Xác định vi cấu trúc của mẫu V_2O_5/TiO_2 anatase

Mẫu tổng hợp trong các điều kiện tối ưu ở trên được đem đi xác định kích thước hạt trên

máy JEOL-530 (Nhật Bản). Kết quả được đưa ra ở hình 7.



Hình 7: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của V_2O_5/TiO_2 anatase

Theo hình 6 ta thấy mẫu V_2O_5/TiO_2 anatase chế tạo ra có kích thước hạt khoảng 70 nm với diện tích bề mặt riêng được đo trên máy SA-3100 là $43,62 \text{ m}^2/\text{g}$.

IV - KẾT LUẬN

Đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp V_2O_5/TiO_2 anatase ở nhiệt độ tạo gel 80°C , $\text{pH} = 4$, tỷ lệ kim loại/PVA = $1/3$, nung ở 550°C trong 2 giờ. Mẫu bột V_2O_5/TiO_2 anatase thu được đồng nhất có kích thước đồng nhất (khoảng 50 nm), với diện tích bề mặt riêng là $43,62 \text{ m}^2/\text{g}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Văn Tường. Các phương pháp tổng hợp gốm, ĐHKHTN-ĐHQG, Hà Nội (2004).
2. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức. Tạp chí Hóa học, T. 47 (2), 198 - 202 (2009).
3. Byeong Woo Lee, Hyun Cho and Dong Woo Shin. Journal Ceramic Processing Research. Vol. 8 (3), 203 - 207 (2007).
4. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Văn Thi. Tạp chí Hóa học, T. 40 (4), 32 - 34 (2002).
5. Phạm Thanh Huyền, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yên. Tạp chí Hóa học, T. 41 (3), 101 - 104 (2003).
6. H. Sarkas, P. G. Murray et al. Nanocrystalline mixed metal oxides novel oxygen storage materials. Technical Proceedings of Nanotechnology Conference -Nanotech, Vol. 3, 496 - 498 (2004).