

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

-----

**ĐÀO HỒNG HẠNH**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO  $MnAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$  VÀ  
BƯỚC ĐẦU THĂM DÒ ỨNG DỤNG CỦA CHÚNG**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**THÁI NGUYÊN - 2017**

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

-----

**ĐÀO HỒNG HẠNH**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO  $MnAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$  VÀ  
BƯỚC ĐẦU THĂM DÒ ỨNG DỤNG CỦA CHÚNG**

**Chuyên ngành: HÓA VÔ CƠ**

**Mã số: 60 44 01 13**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Hữu Thiềng**

**THÁI NGUYÊN - 2017**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Lê Hữu Thiềng. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

**Tác giả luận văn**

**Đào Hồng Hạnh**

**Xác nhận của khoa chuyên môn**

**Người hướng dẫn**

**Trưởng khoa**

**PGS.TS. Nguyễn Thị Hiền Lan**

**PGS.TS. Lê Hữu Thiềng**

## LỜI CẢM ƠN

Luận văn đã được hoàn thành tại khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Trước tiên em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Lê Hữu Thiềng người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo trong Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo, khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện đề tài.

Xin chân thành cảm ơn cán bộ các phòng máy của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương, Khoa Hóa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội, Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, các bạn bè đồng nghiệp đã giúp đỡ, động viên, tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực nghiệm và hoàn thành luận văn.

Mặc dù đã có rất nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế nên luận văn của em có thể còn thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy cô, bạn bè đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn để bản luận văn được hoàn thiện hơn.

*Thái Nguyên, tháng 11 năm 2017*

**Tác giả luận văn**

**Đào Hồng Hạnh**

## MỤC LỤC

	<b>Trang</b>
TRANG PHỤ BÌA.....	i
LỜI CAM ĐOAN.....	ii
LỜI CẢM ƠN.....	iii
MỤC LỤC.....	iv
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	v
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	vii
MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU.....	2
1.1. Cấu trúc và tính chất của oxit phức hợp kiểu spinel.....	2
1.1.1. Cấu trúc tinh thể của oxit phức hợp kiểu spinel.....	2
1.1.2. Tính chất và ứng dụng của các spinel.....	3
1.1.3. Một số kết quả nghiên cứu tổng hợp oxit phức hợp kiểu spinel.....	5
1.2. Tính chất xúc tác của oxit kim loại.....	6
1.2.1. Động học của các phản ứng xúc tác.....	6
1.2.2. Xúc tác dị thể.....	10
1.3. Một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano.....	12
1.3.1. Phương pháp đồng kết tủa.....	12
1.3.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	12
1.3.3. Phương pháp sol- gel.....	12
1.3.4. Phương pháp tổng hợp đốt cháy.....	12
1.4. Các phương pháp xác định đặc trưng của các oxit.....	20
1.4.1. Phương pháp phân tích nhiệt.....	20
1.4.2. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen.....	21
1.4.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét và truyền qua.....	22
1.4.4. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng.....	23
1.4.5. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS).....	24

1.4.6. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis .....	25
1.5. Giới thiệu về metyl da cam.....	26
Chương 2. THỰC NGHIỆM .....	29
2.1. Phương pháp tổng hợp các oxit nano .....	29
2.1.1. Hóa chất.....	29
2.1.2. Tổng hợp oxit $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ bằng phương pháp đốt cháy dung dịch.....	29
2.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo pha và kích thước hạt của oxit $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ .....	30
2.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung .....	30
2.2.2. Ảnh hưởng của thời gian nung .....	31
2.2.3. Ảnh hưởng của pH tạo gel.....	31
2.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel.....	31
2.2.5. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol KL/Glyxin .....	32
2.3. Lập đường chuẩn metyl da cam.....	32
2.4. Nghiên cứu khả năng phân hủy metyl da cam bằng $H_2O_2$ trên xúc tác $MnAl_2O_4$ và $CoAl_2O_4$ .....	33
2.4.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng .....	33
2.4.2. Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác.....	34
2.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ metyl da cam.....	34
2.4.4. Nghiên cứu động học phản ứng phân hủy metyl da cam bằng $H_2O_2$ trên xúc tác $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ .....	34
2.4.5. Khảo sát khả năng tái sử dụng của các chất xúc tác $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ .....	35
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	36
3.1. Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo pha và kích thước hạt của oxit $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ .....	36
3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung .....	36
3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian nung .....	36
3.1.3. Ảnh hưởng của pH tạo gel.....	40

3.1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel.....	42
3.1.5. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol ( $M^{2+}$ , $Al^{3+}$ )/Gly, ( $M^{2+}$ : $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$ ) .....	43
3.2. Kết quả nghiên cứu các đặc trưng của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu ....	45
3.3. Kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu .....	48
3.4. Kết quả nghiên cứu khả năng xúc tác của $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ cho phản ứng phân hủy metyl da cam bằng $H_2O_2$ .....	49
3.4.1. Ảnh hưởng của thời gian .....	49
3.4.2. Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác.....	51
3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ metyl da cam .....	53
3.4.4. Kết quả nghiên cứu động học phản ứng phân hủy metyl da cam bằng $H_2O_2$ trên xúc tác $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ .....	54
3.4.5. Khảo sát khả năng tái sử dụng các chất xúc tác .....	61
KẾT LUẬN .....	63
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	64
PHỤ LỤC	

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tên đầy đủ
BET	Brunauer - Emmett - Teller Tên riêng của ba nhà khoa học (Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng)
CH	Cacbohydrazide
CS	Combustion Synthesis (Tổng hợp đốt cháy)
DTA	Differential Thermal Analysis (Phân tích nhiệt vi sai)
EDS	Energy Dispersive X - ray Spectroscopy (Phổ tán xạ năng lượng tia X)
MO	Methyl orange (Metyl da cam)
NO <sub>x</sub>	NO và NO <sub>2</sub>
ODH	Oxalyl đihydrazin
PVA	Polyvinyl ancol
SC	Solution Combustion (Đốt cháy dung dịch)
SEM	Scanning Electron Microscope (Phương pháp hiển vi điện tử quét)
SHS	Self Propagating High Temperature Synthesis Process Tổng hợp tự lan truyền nhiệt độ cao
SSC	Solid State Combustion (Đốt cháy trạng thái rắn)
TEM	Transmission Electron Microscope (Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua)
TGA	Thermo Gravimetric Analysis (Phân tích nhiệt trọng lượng)
XRD	X-Ray Diffraction (Phương pháp nhiễu xạ Ronghen)



## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất vật lí của một số spinel .....	4
Bảng 1.2. Một số oxit được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel polyme .....	17
Bảng 1.3. Một số oxit được điều chế bằng phương pháp đốt cháy dung dịch.....	19
Bảng 2.1. Tỷ lệ KL/Glyxin trong các mẫu $MAl_2O_4$ (M: Mn, Co) .....	32
Bảng 2.2. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metyl da cam .....	32
Bảng 3.1. Kích thước hạt tinh thể $MnAl_2O_4$ và $CoAl_2O_4$ khi nung ở các nhiệt độ nung khác nhau.....	38
Bảng 3.2. Kích thước hạt tinh thể $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ ở các thời gian nung khác nhau .....	40
Bảng 3.3. Kích thước hạt tinh thể $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ ở các pH tạo gel khác nhau.....	41
Bảng 3.4. Kích thước hạt tinh thể $MnAl_2O_4$ , $CoAl_2O_4$ ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau.....	43
Bảng 3.5. Kích thước hạt tinh thể $MnAl_2O_4$ và $CoAl_2O_4$ ở các tỉ lệ mol ( $M^{2+}$ , $Al^{3+}$ )/Gly khác nhau ( $M^{2+}$ : $Co^{2+}$ , $Mn^{2+}$ ).....	45
Bảng 3.6. Thành phần hóa học của vật liệu $CoAl_2O_4$ và $MnAl_2O_4$ .....	48
Bảng 3.7. Hiệu suất phân hủy metyl da cam theo thời gian trong trường hợp không có và có xúc tác $MnAl_2O_4$ và $CoAl_2O_4$ .....	51
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác $MnAl_2O_4$ và $CoAl_2O_4$ đến hiệu suất phân hủy metyl da cam.....	52
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ metyl da cam đến hiệu suất phản ứng phân hủy khi có mặt xúc tác $MnAl_2O_4$ và $CoAl_2O_4$ .....	53
Bảng 3.10. Hiệu suất phân hủy metyl da cam ở các nhiệt độ khác nhau khi có mặt xúc tác $MnAl_2O_4$ .....	55

Bảng 3.11. Hiệu suất phân hủy metyl da cam ở các nhiệt độ khác nhau khi có mặt xúc tác $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .....	56
Bảng 3.12. Giá trị $\ln(\text{Co}/\text{C})$ theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau khi có mặt xúc tác $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ .....	57
Bảng 3.13. Giá trị $\ln(\text{Co}/\text{C})$ theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau khi có mặt xúc tác $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .....	58
Bảng 3.14. Quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$ trên oxit $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ .....	60
Bảng 3.15. Quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$ trên oxit $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .....	61
Bảng 3.16. Hiệu suất phân hủy metyl da cam ứng với chất xúc tác mới và chất xúc tác tái sử dụng .....	61