

## NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$ KÍCH THƯỚC NANOMET

Nguyễn Quốc Trung, Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Doãn Thai,  
Nguyễn Quang Huân, Trần Quế Chi, Hà Phương Thư, Đỗ Thế Chân

*Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đền Tòa soạn 3-6-2010

### Abstract

Nano-material  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$  was prepared by Sol-Gel method with acid citric and polyethyleneglycol as ligands. Characterisations of the obtained oxides were studied by thermal analysis (DTA, TGA, DTGA), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that by using of polyethyleneglycol as ligands we can fabricate  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$  with small particle size in the range 7 - 10 nm and by the citrat sol-gel method we obtained the sample with 20 - 25 nm particles.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Khoa học về xúc tác ngày một phát triển mạnh mẽ nhờ vào những bước nhảy vọt trong công nghệ chế tạo vật liệu. Công nghệ nano đã sản sinh ra nhiều đặc tính mới của xúc tác. Nếu như trước kia chúng ta chỉ biết đến xúc tác enzym hay xúc tác phức là những loại xúc tác làm việc ở điều kiện mềm (nhiệt độ và áp suất thường), thì ngày nay, các nhà khoa học đã có thể chế tạo được những xúc tác có khả năng hoạt động ở nhiệt độ rất thấp (cỡ 30 - 50°C) như các oxit  $\text{CuO}/\text{MnO}_x$  có kích thước nanomet [1], xúc tác bằng nano vàng  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ... làm việc ở nhiệt độ dưới 0 độ [2]. Xét về mặt năng lượng, xúc tác càng có khả năng làm việc ở nhiệt độ càng thấp thì càng có ý nghĩa kinh tế và thao tác công nghệ dễ dàng (vì vậy càng làm tăng hiệu quả kinh tế), tránh được những phản ứng phụ sau phản ứng xúc tác. Những xúc tác trên nền kim loại quý như Au, Pt, Pd tuy có hoạt tính cao nhưng khá đắt tiền. Chính vì vậy, các nhà xúc tác đang sáng tạo ra nhiều phương pháp chế tạo mới nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác của các xúc tác bằng oxit kim loại truyền thống. Làm tăng hoạt tính xúc tác, giảm nhiệt độ hoạt động của xúc tác là một trong những hướng nghiên cứu của ngành xúc tác hiện đại.

Một trong những oxit kim loại bấy lâu nay luôn được dùng làm xúc tác cho nhiều quá trình hoá học đó là Coban oxit. Các oxit coban  $\text{Co}_x\text{O}_y$  có thể xúc tác cho một số phản ứng tổng hợp hữu cơ, đặc biệt, nó có thể xúc tác cho phản ứng chuyển hoá các khí thải độc hại như  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{VOC}$ .... Tuy nhiên, các oxit này với kích thước micromet có hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao (trên 300°C) [3 - 6]. Những công trình gần đây cho thấy oxit coban với kích thước

nanomet và được tích hợp với những nguyên tố thích hợp tạo ra những vật liệu hỗn hợp thể hiện tính oxi hoá ở nhiệt độ khá thấp (cỡ 150 - 250°C) [5, 7] và đôi khi có khả năng xúc tác cho cả phản ứng chuyển hoá  $\text{NO}_x$  (phản ứng  $\text{DeNO}_x$ ) [8].

Đối với vật liệu nano, tính chất của vật liệu phụ thuộc nhiều vào kích thước và hình thái học của hạt nano. Và điều đó lại phụ thuộc vào công nghệ chế tạo vật liệu. Có nhiều phương pháp chế tạo ra các hạt nano. Trong đó, phương pháp sol-gel với những chất tạo phức khác nhau là một phương pháp hữu hiệu để có thể điều chỉnh công nghệ nhằm tạo ra những hạt nano có kích thước theo ý muốn.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu về công nghệ chế tạo các hạt nano  $\text{Co}_3\text{O}_4$  -  $\text{ZrO}_2$  bằng phương pháp sol-gel với chất tạo phức là axit xitric và polyetyleneglycol nhằm chọn được công nghệ tối ưu để tạo ra xúc tác  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$  kích thước nanomet có thể hoạt động ở nhiệt độ thấp.

### 2. HOÁ CHẤT VÀ THIẾT BỊ

- Các hoá chất sử dụng trong thí nghiệm  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , axit xitric  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Cit), polyetyleneglycol (PEG),  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , có độ sạch PA.

- Các thiết bị sử dụng: tủ hút, máy khuấy từ gia nhiệt, máy đo pH, tủ sấy và lò nung có chương trình nhiệt độ.

- Phân tích nhiệt trên máy Shimadzu DTA-50 và TGA-50H;

- Phân tích cấu trúc tinh thể trên máy nhiễu xạ kế D-5000.

- Xác định kích thước hạt bằng máy SEM Hitachi S-4800;

- Nghiên cứu hoạt tính xúc tác bằng máy chuyên dụng Landcom II.

### 3. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU

#### 3.1. Phương pháp tổng hợp

- Tổng hợp chất bằng phương pháp sol-gel với chất tạo phức là axit xitric (Cit) và polyetylen glycol (PEG).

#### 3.2. Các phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp phân tích nhiệt (DTA -phân tích nhiệt vi sai, TGA -nhiệt khối lượng, DTGA-nhiệt khối lượng vi sai) để tìm hiểu quá trình hoá lý xảy ra trong khi xử lý nhiệt đối với gel tiền chất.

- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để phân tích cấu trúc vật liệu.

- Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM để xác định kích thước hạt;

- Nghiên cứu hoạt tính xúc tác bằng phương pháp dòng không đổi.

#### 3.3. Qui trình chế tạo vật liệu

Cân và hoà tan các tinh thể muối  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bằng nước cất với tỷ lệ  $\text{Co} : \text{Zr} = 7:3$ , sau đó thêm dung dịch chất tạo phức là Cit. hoặc PEG sao cho tỷ lệ  $[\text{Cit}/\text{PEG}] : \sum[\text{M}^{n+}] = 3$ . Dung dịch được khuấy đều và gia nhiệt bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ từ  $70 - 80^\circ\text{C}$  trong 4 - 5 giờ, đồng thời điều chỉnh pH dung dịch ổn định khoảng 4,0 bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH} / \text{CH}_3\text{COOH}$ . Sau 4 - 5 giờ thể tích dung dịch trở nên trong suốt là Gel - tiền chất của oxit phức hợp. Chia Gel thành hai phần để nghiên cứu.

+ Phần một được đem phân tích nhiệt để quan sát sự biến đổi về khối lượng và các hiệu ứng nhiệt xảy ra với gel. Dựa vào giản đồ nhiệt, chúng tôi tiến hành xử lý nhiệt đối với phần Gel còn lại như sau.

+ Phần hai được sấy khô trong không khí ở  $70 - 80^\circ\text{C}$  trong 12 giờ chuyển thành xerogel khô màu nâu. Chia xerogel thành nhiều phần và nung tại các nhiệt độ khác nhau (từ  $350 - 1000^\circ\text{C}$ ) để nghiên cứu tính chất vật liệu. Các mẫu sau khi nung đều được nghiền mịn và sử dụng để nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X, ảnh SEM và hoạt tính xúc tác.

### 4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

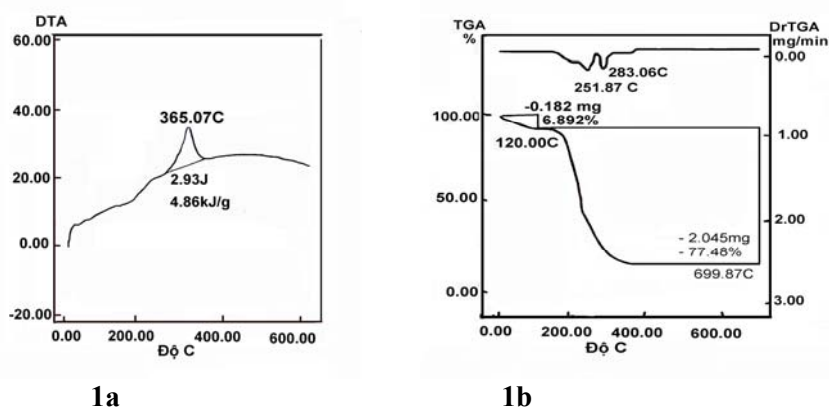
#### 4.1A. Kết quả phân tích DTA, TGA và DTGA của gel xitrat

Hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt DTA, TGA và DTGA của gel với tỷ lệ mol  $\text{Co}^{2+} : \text{Zr}^{4+} = 7:3$  và  $[\text{Cit}] : \sum[\text{M}^{n+}] = 3$  được ghi trong khoảng nhiệt độ từ  $25^\circ\text{C}$  đến  $700^\circ\text{C}$  với tốc độ gia nhiệt là  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  trong không khí. Chúng ta thấy như sau:

+ Từ  $25^\circ\text{C}$  đến  $120^\circ\text{C}$  trên đường DTA (hình 1a) thấy chủ yếu là hiệu ứng thu nhiệt cùng với sự giảm khối lượng 6,892% mẫu chỉ ra trên đường TGA (hình 1b). Chúng tôi cho rằng điều này tương ứng với sự bay hơi nước có mặt trong Gel.

+ Từ  $120^\circ\text{C}$  đến  $370^\circ\text{C}$  ta thấy có hiệu ứng tỏa nhiệt khá mạnh ở  $365,07^\circ\text{C}$  trên đường DTA (hình 1a), trên đường DTGA có hai hiệu ứng tỏa nhiệt ở  $251,87^\circ\text{C}$  và  $283,06^\circ\text{C}$ , và tương ứng với các hiệu ứng này chỉ rõ hơn trên đường TGA (hình 1b) tương ứng với sự giảm 77,48% khối lượng mẫu. Sự giảm khối lượng này có thể là do sự cháy của xerogel, phức hữu cơ và cả muối nitrat.

+ Từ  $400^\circ\text{C}$  đến  $700^\circ\text{C}$  không quan sát thấy hiệu ứng nhiệt trên đường DTA và khối lượng của mẫu cũng gần như không đổi (TGA và DTGA).



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel citrat với tỷ lệ  $\text{Co}^{2+} : \text{Zr}^{4+} = 7:3$

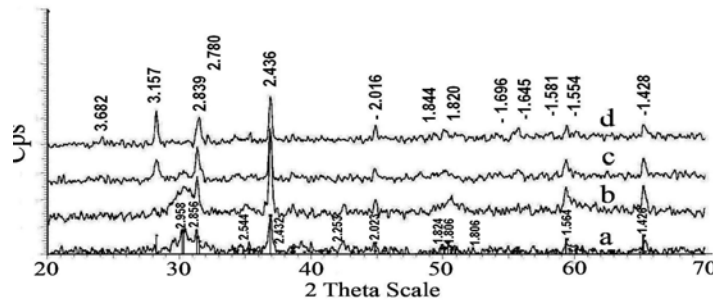
#### 4.2A. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

Các mẫu sản phẩm được phân tích nhiễu xạ tia X

(XRD) trên máy SIEMENS D5005 với chế độ đo như sau:

- + Góc quay  $2\theta$  từ  $20 \div 70^\circ$ .
- + Tốc độ  $0,03^\circ/\text{giây}$ , 40 kV - 40 mA.
- + Anốt Cu,  $\lambda_{\text{Cu}} (K_\alpha) = 1,54056 \text{ \AA}$ .

Hình 2 (a, b, c, d) là phổ XRD của mẫu đã nung tương ứng ở các nhiệt độ 350, 500, 700 và  $1000^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.



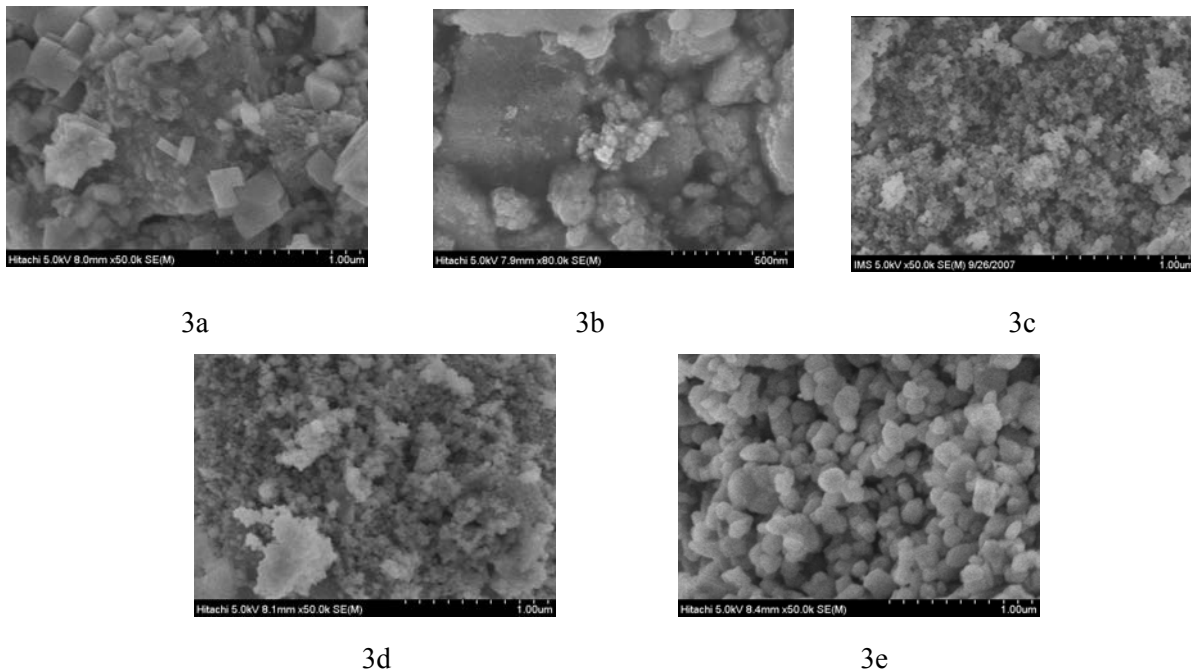
Hình 2: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{Co}^{2+}:\text{Zr}^{4+} = 7:3$  nung 350, 500, 700,  $1000^\circ\text{C}$

Phổ XRD của mẫu nung ở  $350^\circ\text{C}$  (hình 2a) cho thấy sản phẩm thu được có một phần tinh thể và một phần vô định hình. Trong đó tinh thể  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ở dạng Cubic với các họ mặt mạng có  $d = 2,856; 2,432; 1,696; 1,645$  và  $1,581$  tương ứng với góc  $2\theta$  là  $24,2^\circ; 31,2^\circ; 36,8^\circ; 44,8^\circ; 59,4^\circ$  và  $65,2^\circ$ , còn tinh thể  $\text{ZrO}_2$  ở dạng Tetragonal lẫn Orthorhombic với các họ mặt mạng có  $d = 2,958; 2,544; 2,253; 1,824$  và  $1,806$  tương ứng với góc  $2\theta$  là  $30,2^\circ; 35,2^\circ; 40^\circ; 49,8^\circ$  và  $50,6^\circ$ . Với mẫu nung ở  $500^\circ\text{C}$  (hình 2b) các tinh thể oxit vẫn ở dạng như trên nhưng hạt tinh thể có kích thước lớn hơn, không còn pha vô định hình. Phổ XRD của mẫu nung ở  $700^\circ\text{C}$  và  $1000^\circ\text{C}$  tương ứng

trên hình 2c và 2d cho thấy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vẫn ở dạng Cubic,  $\text{ZrO}_2$  chỉ tồn tại ở đơn pha Baddeleyite với các họ mặt mạng có  $d = 3,682; 3,157; 2,839; 1,844; 1,820; 1,696; 1,645$  và  $1,581$  tương ứng với góc  $2\theta$  là  $24,2^\circ; 28,2^\circ; 31,5^\circ; 49,2^\circ; 50,2^\circ; 54^\circ; 55,7^\circ$  và  $58,3^\circ$ . Kết quả XRD cho thấy với sự tăng nhiệt độ nung các hạt coban oxit và zircon oxit chỉ trộn lẫn vào nhau mà không tạo pha oxit phức hợp.

#### 4.3A. Kết quả phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Hình 3 là kết quả đo SEM của mẫu nung tại 350, 500, 600, 700 và  $1000^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu  $\text{Co}^{2+}:\text{Zr}^{4+} = 7:3$  nung ở 350 (3a), 500 (3b), 600 (3c), 700 (3d) và  $1000^\circ\text{C}$  (3e)

Kết quả cho thấy xerogel nung ở  $350^\circ\text{C}$  (hình 3a) và  $500^\circ\text{C}$  (hình 3b) vẫn ở dạng khối mạng với nhiều

hình thù khác nhau. Hình 3c cho thấy mẫu nung ở  $600^\circ\text{C}$  đã hình thành các hạt tách biệt rõ ràng với

kích thước từ 20 đến 25 nm.

Hình 3d cho thấy hạt nung ở 700°C có kích thước từ 30 - 50 nm, các hạt khá đồng đều. Ở 1000°C (3e) kích thước hạt đã tăng lên rất nhiều, đường kính các hạt trong khoảng 100 - 200 nm.

Như vậy, bằng phương pháp Sol-Gel citrat, chúng ta có thể nhận được vật liệu nano  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  với kích thước từ 20 đến 200 nm phụ thuộc vào nhiệt độ nung mẫu tương ứng từ 600 đến 1000°C.

#### 4.1B. Kết quả nghiên cứu quá trình xử lý nhiệt gel PEG

Chúng tôi đã chế tạo ba loại gel với PEG:

i)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{PEG}$

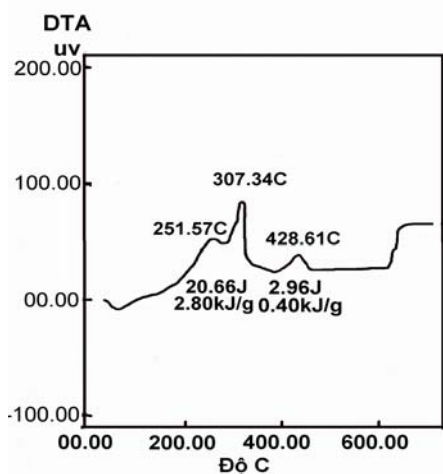
ii)  $\text{ZrOCl}_2 + \text{PEG}$

iii)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZrOCl}_2 + \text{PEG}$

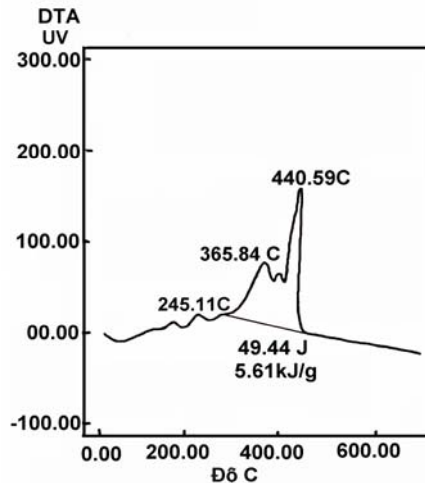
Thành phần Gel có tỷ lệ mol  $\text{Co}^{2+} : \text{Zr}^{4+} = 7 : 3$ . Giảm đồ phân tích nhiệt (DTA) của ba loại gel trên được ghi trong khoảng nhiệt độ từ 25°C đến 1000°C với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút trong không khí và lần lượt được thể hiện trên hình 4a, 4b và 4c.

+ Từ 25°C đến 100°C thấy có một hiệu ứng thu nhiệt ở 54,02°C trên tất cả các đường DTA 4a, 4b, 4c liên quan tới sự bay hơi nước có mặt trong gel. Ngoài ra, trên đường 4a có các hiệu ứng tỏa nhiệt ở 251,57°C, 307,34°C và 428,61°C, hình 4b có các pic tương ứng ở 245,11°C, 365,34°C và 440,59°C, còn trên hình 4c chúng ta quan sát thấy các hiệu ứng nhiệt ở 192,94°C, ở 337,03°C và khá mạnh ở 450,62°C. So sánh thành phần Gel và các vùng xảy ra các hiệu ứng nhiệt chúng tôi cho rằng hiệu ứng tỏa nhiệt ở dải nhiệt độ từ 192°C đến 252°C là do phần dư của PEG và các muối vô cơ phân hủy; dải nhiệt độ 300°C đến 350°C liên quan tới quá trình cháy các hợp phần chứa Zr và hiệu ứng nhiệt trong dải nhiệt độ 360°C đến 450°C là sự phá vỡ liên kết phức Co với PEG.

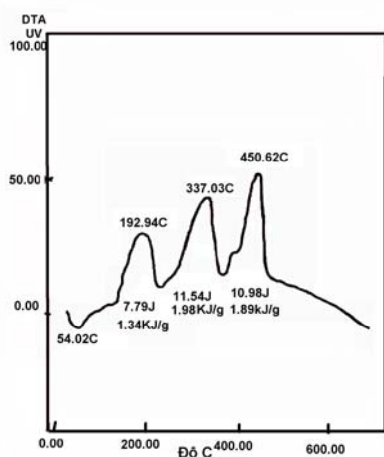
Quan sát phổ DTA (hình 4c) và DTGA/TGA trên hình 4c' của mẫu hỗn hợp Co và Zr chúng ta thấy tương ứng với các hiệu ứng nhiệt đã chỉ ra ở trên là sự giảm 90,913% khối lượng. Sự xuất hiện các pic này là do sự phân hủy theo phản ứng đốt cháy lần lượt PEG, phức Zr với PEG và phức Co với PEG.



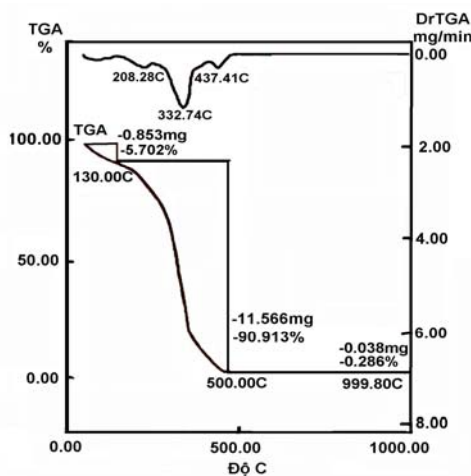
a



b



c



c'

Hình 4a: Giảm đồ DTA của mẫu Gel-PEG với thành phần  $\text{Zr}+\text{PEG}$  (a),  $\text{Co}+\text{PEG}$ (b) và  $\text{Co}^{2+}:\text{Zr}^{4+}=7:3+\text{PEG}$  (DTA- c; DTGA/TGA-c')

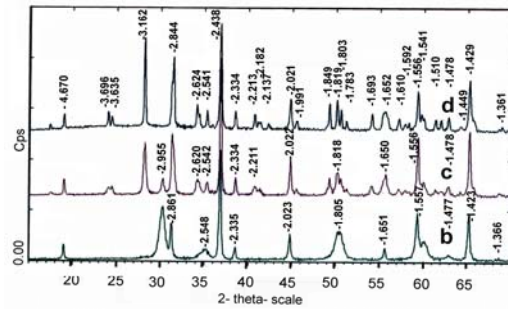
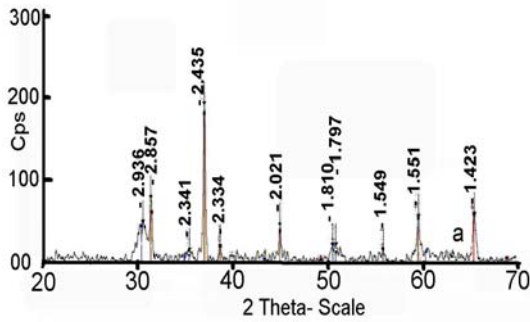


+ Từ 500°C đến 1000°C trên phổ DTA (4c) không quan sát thấy hiệu ứng nhiệt, tương ứng với sự thay đổi khối lượng rất ít trên phổ TGA (4c'). Trong khoảng nhiệt độ này có thể đã hình thành các oxit bền vững.

**4.2B. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X**

Các mẫu Co: Zr với tỷ lệ 7:3 được điều chế theo quy trình trên, nung ở 400, 500, 600, 700 và 1000°C trong 4 giờ đem phân tích XRD cho kết quả như sau.

Hình 5a là giản đồ XRD của mẫu nung tại 400°C và 5b là của mẫu nung tại 600°C cho thấy tinh thể  $Co_3O_4$  ở dạng Cubic và  $ZrO_2$  dạng Tetragonal (với các họ mặt mạng tinh thể và góc quay 2θ giống như trong hình 2). Mẫu nung 700°C (hình 5c) thì  $Co_3O_4$  dạng Cubic còn  $ZrO_2$  ở 2 dạng Baddeleyite và Tetragonal. Mẫu nung 1000°C (hình 5d) thì coban oxit ở 2 dạng CoO và  $Co_3O_4$  còn  $ZrO_2$  ở dạng Baddeleyite.



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột với tỷ lệ  $Co^{2+}:Zr^{4+} = 7:3$  nung tại 400 (a), 600 (b), 700 (c) và 1000°C (d)

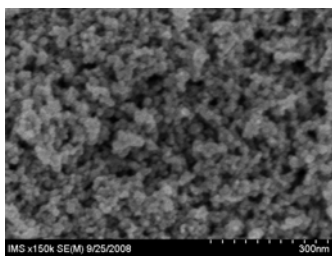
Cũng giống như trong quá trình xử lý gel-xitrat, khi xử lý Gel-PEG ngay cả khi nung đến 1000°C thì sản phẩm vẫn là hỗn hợp 2 oxit trộn lẫn mà vẫn không tạo nên pha oxit phức hợp.

**4.3B. Kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét SEM**

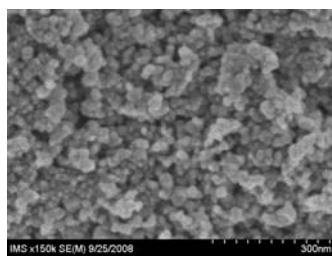
Mẫu sản phẩm điều chế theo quy trình trên được nung ở 400, 500, 600, 700 và 1000°C rồi phân tích

SEM với độ phóng đại từ 100 đến 200.000 lần cho kết quả như sau (hình 6).

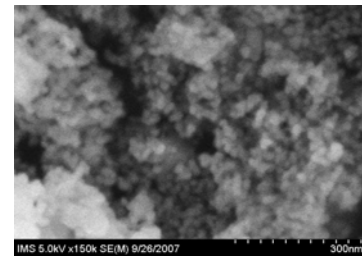
Ảnh SEM từ hình 6a cho thấy bột nung ở 400°C đã hình thành hạt tinh thể rõ ràng với kích thước từ 7 đến 10 nm và các hạt không kết đám, đối với mẫu nung 500°C (hình 6b) có kích thước hạt cỡ 10 đến 12 nm, mẫu nung 600°C (hình 6c) tạo hạt khoảng 15 nm.



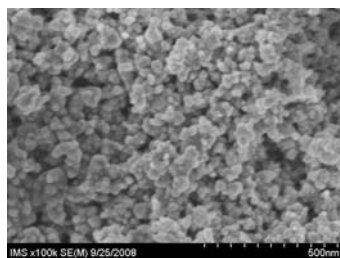
6a



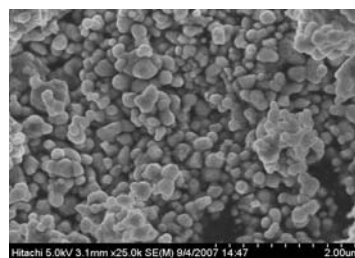
6b



6c



6d



6e

Hình 6: Ảnh SEM của mẫu  $Co^{2+}:Zr^{4+} = 7:3$  nung ở 400 (a), 500 (b), 600 (c), 700 (d) và 1000°C (e)

Khi tăng nhiệt độ nung mẫu lên 700°C (hình 6d) thì kích thước hạt khá đồng đều, cỡ 20 đến 25 nm, còn mẫu nung ở 1000°C (hình 6e), giống như trường hợp tổng hợp Gel với citric, chúng ta lại thấy sự co cụm của các hạt nhỏ và tạo thành những hạt lớn hơn từ 70 đến 130 nm.

Như vậy, bằng cách sử dụng PEG như chất tạo phức khác với Cit, khi tăng nhiệt độ nung từ 400°C đến 1000°C, vật liệu nhận được ở dạng hạt tinh thể bền vững với kích thước nhỏ tương ứng từ 7 nm đến 130 nm. So sánh với kết quả trong tài liệu đã công bố, chúng tôi đã nhận được vật liệu nano  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  có kích thước xấp xỉ bằng kích thước vật liệu cùng loại mà các nhà công nghệ Thái Lan chế tạo được [9].

Bảng 1: Sự phụ thuộc tính chất hạt vào nhiệt độ nung mẫu và chất tạo phức

Nhiệt độ nung mẫu, °C	Mẫu chế tạo bằng phương pháp Sol-Gel Citrat		Mẫu chế tạo bằng phương pháp Sol-Gel Polyethyleneglycol	
	Dạng tinh thể (xác định bằng phương pháp XRD)	Kích thước hạt (nm) (xác định bằng phương pháp SEM)	Dạng tinh thể (xác định bằng phương pháp XRD)	Kích thước hạt (nm) (xác định bằng phương pháp SEM)
350	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ -tetragonal +Orthorhombic +vô định hình	Chưa rõ ràng	-	-
400	-	-	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ -tetragonal	7-10
500	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ -tetragonal +Orthorhombic	Kết đám	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ -tetragonal	10-12
600	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ - Baddeleyite	20-25	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ -tetragonal	15
700	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ - Baddeleyite	30-50	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ -Baddeleyite +tetragonal	20-25
1000	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ - Baddeleyite	100-200	$\text{Co}_3\text{O}_4$ - Cubic $\text{ZrO}_2$ - Baddeleyite	70-130

## 5. KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp sol-gel với chất tạo phức là citric hoặc polyetyleneglycol có thể chế tạo được hỗn hợp oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  có kích thước nanomet với nhiệt độ nung tương đối thấp dưới 600°C.

2. Kích thước hạt, dạng tinh thể phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ chế tạo mẫu và đặc biệt phụ thuộc vào bản chất của chất tạo phức. Trong đó, với chất tạo phức là PEG chúng ta có thể nhận được vật liệu có kích thước nhỏ cỡ 7 nm ngay ở nhiệt độ nung mẫu 400°C, còn với chất tạo phức là Cit thì cần nung mẫu tới 600°C mới nhận được tinh thể ổn định nhưng với kích thước lớn hơn (20 - 25 nm).

3. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng thì kích thước hạt tăng, các hạt nhỏ có xu hướng kết đám tạo những hạt

to hơn ổn định phù hợp với qui luật năng lượng cực tiểu của hệ.

4. Vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  kích thước nanomet hứa hẹn khả năng xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa hydrocacbon và các hợp chất hữu cơ dễ cháy. Những nghiên cứu về vấn đề này sẽ được trình bày trong những công trình sau.

*Công trình được hỗ trợ kinh phí từ đề tài độc lập cấp nhà nước, lĩnh vực nghiên cứu cơ bản-định hướng ứng dụng giai đoạn 2009-2012, mã số: 3/2/742/2009/HDD-ĐTĐL.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Steven D. Gardner and Gar B. Hoflund. Langmuir, Vol. 7(10), 2135 - 2139 (1991).
2. M. Haruta et.al., US Patent 4698324 (1987).

3. L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello. Appl. Catal. B: Environmental, 70, 314 - 322 (2007).
4. L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello. Catalysis communications, 6, 329 - 336 (2005).
5. F. Wyrwalski J. -F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukai's. Catalysis Today, 119, 332 - 337 (2007).
6. Valerio Indovina, Daniela Pietrogiacomi, Maria Cristina Campa. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 204 - 205, 655 - 662 (2003).
7. Yeong-Jey Chen, Dai-en Wu and Chui-tih Yeh. Rev. Adv. Mater. Sci., 5, 41 - 46 (2003).
8. Mathhew M.young, Erik M. Holmgreen, Umit S. Ozkan. Journal of Catalysis, 247, 356 - 367 (2007).
9. Nuttakarn Taochaiyaphum. Characteristics and catalytic properties of glycothermal-derived zirconia supported cobalt catalysts in carbonmonoxide hydrogenation. Chulalongkorn University, 2004, fchjpp@eng.chula.ac.th