

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC NANOSPINEL $ZnAl_2O_4$

Đến Tòa soạn 17-11-2008

NGÔ THỊ THUẬN, NGUYỄN HỒNG VINH, HOA HỮU THU, NGUYỄN THỊ MAI

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

### ABSTRACT

*Nanospinel  $ZnAl_2O_4$  has been prepared by hydrothermal method and treated thermally at different temperatures under atmospheric pressure. The obtained solids have been characterized by physical methods: DTA, DTG, XRD, TEM and BET. Their physical characteristics showed that the materials synthesized under thermally treating at 600°C were found to be actually the nanospinel  $ZnAl_2O_4$ . Its catalytic activity was measured in oxidehydrogenation of ethylbenzene into stirene in a temperature range 400 to 500°C.*

### I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, có rất nhiều kỹ thuật tổng hợp vật liệu nanospinel bậc ba  $AB_2O_4$ , trong đó A là cation hoá trị 2 và B là cation kim loại hoá trị 3, như kỹ thuật phân huỷ phun các oxit kim loại vào plasma [1], kỹ thuật sol-gel [2], kỹ thuật đốt cháy, kỹ thuật đốt cháy nitrat kim loại với urê [3], kỹ thuật đồng kết tủa [4], kỹ thuật làm khô lạnh các dung dịch sunfat [5], kỹ thuật thuỷ phân khống chế phản ứng các ankoxit kim loại và kỹ thuật thuỷ nhiệt [2].

Trong bài báo này sẽ trình bày phương pháp tổng hợp nanospinel  $ZnAl_2O_4$  theo phương pháp thủy nhiệt đิ từ các nguyên liệu đầu  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  trong môi trường kiềm  $NH_4OH$ , ở áp suất tự sinh trong autoclave, ở nhiệt độ 150 - 200°C trong 24 giờ, sau đó xử lý nhiệt chất rắn thu được ở các nhiệt độ khác nhau: 500°C, 600°C và 700°C trong 5 giờ và theo dõi sự hình thành nanospinel  $ZnAl_2O_4$  bằng phương pháp XRD và chụp ảnh TEM.

### II - THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

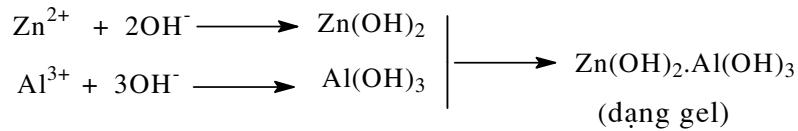
#### 1. Tổng hợp thuỷ nhiệt nanospinel $ZnAl_2O_4$

Các nguyên liệu đầu  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  có độ tinh khiết phân tích (PA), được pha thành các dung dịch  $Zn(NO_3)_2$  0,1 M và  $Al(NO_3)_3$  0,2 M trong nước cất. Lấy lượng dung dịch  $Zn(NO_3)_2$  0,1 M và  $Al(NO_3)_3$  0,2 M sao cho tỷ lệ mol  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  bằng 1/2 và trộn kỹ hai dung dịch với nhau. Sau đó, trong khi khuấy đều dung dịch chứa hai cation  $Zn^{2+}$  và  $Al^{3+}$  thêm từ từ vào đó dung dịch  $NH_4OH$  5% đến pH ≈ 7. Kết tủa gel thu được giữ ở 80°C trong 1 giờ, sau đó chuyển vào autoclave bằng teflon và già hoá ở nhiệt độ từ 150 - 200°C trong 24 giờ. Sau khi kết thúc giai đoạn già hoá, đem lọc lấy sản phẩm trên phễu lọc. Rửa hai lần bằng nước cất. Sấy khô chất rắn thu được ở 70°C trong 24 giờ. Lấy một phần chất rắn này làm phân tích nhiệt vi sai, phần còn lại đem nung trong lò nung ở các nhiệt độ từ 500 đến 700°C, trong 5 giờ. Các mẫu được kiểm tra độ tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

#### 2. Kết quả phân tích nhiệt vi sai DTA và TGA

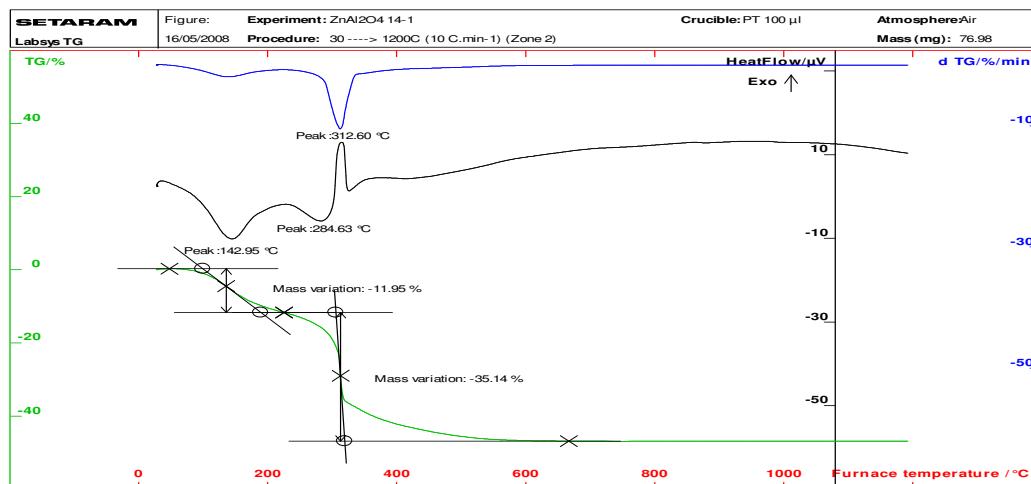
Ở pH ≈ 7, các ion  $Zn^{2+}$  và  $Al^{3+}$  đều bị kết tủa. Để tránh hiện tượng hòa tan của nhôm dạng aluminat chúng tôi dùng tác nhân đồng kết tủa

$\text{NH}_4\text{OH}$  và lúc đó thu được gel là hỗn hợp hai hidroxit  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  và  $\text{Al}(\text{OH})_3$  trộn đều nhau.



Khi già hoá gel  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$  trong autoclave ở nhiệt độ 150 — 200°C trong 24 giờ, đã xảy ra hiện tượng tương tác giữa hai hidroxit  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  bazơ và  $\text{Al}(\text{OH})_3$  axit tạo nên một số liên kết Zn-O-Al, chưa tao nên pha spinel (xem hình 2). Để xác định nhiệt độ nung cần thiết tạo

nên pha spinel, chúng tôi đã ghi phổ phân tích nhiệt DTA và TGA của gel sau khi đã được già hoá trên máy DSC 131 Setaram, tại Trung tâm Nghiên cứu vật liệu, Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội. Kết quả được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Phân tích nhiệt DTA, TG và  $D_t\text{TG}$  của mẫu gel  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  và  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Các kết quả trên hình 1 cho thấy, đầu tiên gel bị mất nước liên kết ở nhiệt độ 142,95°C. Đây là hiện tượng mất nước thông thường của các gel vô cơ dưới dạng các oxit ngậm nước. Hỗn lượng nước bị mất đi tương ứng là gần 12%. Khi nhiệt độ tăng, sự tương tác axit-bazơ của các hidroxit kẽm và nhôm tăng lên dẫn đến sự loại nước cấu trúc 35% ở nhiệt độ 284,63°C, đồng thời dẫn đến tạo nên pha mới kèm theo hiệu ứng tỏa nhiệt ở 312,60°C. Các đường DTA, TG và  $D_t\text{TG}$  rất phù hợp nhau cho thấy các hiệu ứng rõ ràng dưới tác dụng của nhiệt lên gel rắn và cho phép rút ra kết luận phải xử lý gel rắn ở nhiệt độ > 313°C mới có thể thu được pha tinh thể hỗn hợp hai oxit  $\text{ZnO}$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

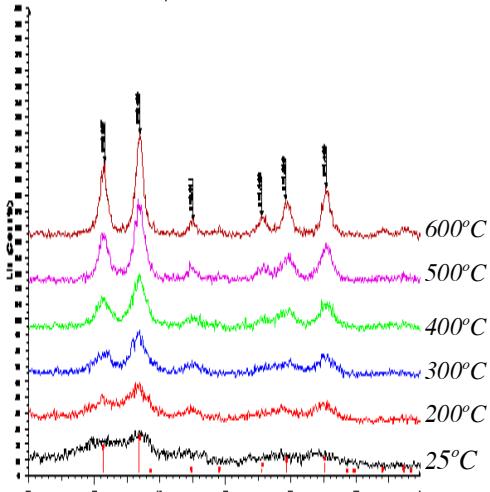
### 3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, TEM và BET

Để tìm được điều kiện xử lý nhiệt cho các hạt nanospinel  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , chúng tôi đã nung gel trong lò nung không khí ở các nhiệt độ 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C và 700°C, trong thời gian 5 giờ. Các mẫu rắn thu được được ghi phổ nhiễu xạ tia X trên máy D8-5005 Advance Bruker tại Trung tâm vật liệu, Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội với góc quét từ 0 đến 35°, bước sóng tia X  $\text{CuK}_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ . Kết quả được trình bày trên hình 2 và 3.

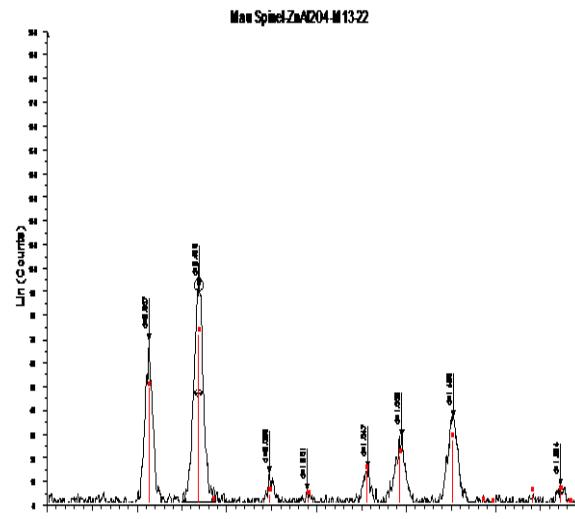
Kết quả trên hình 2 và 3 cho thấy, các nanospinel được hình thành phụ thuộc rất nhiều vào xử lý nhiệt. Trong khoảng nhiệt độ nung

tăng từ 200°C đến 700°C, nhiệt độ thích hợp nhất cho sự hình thành nanospinel là 600°C. Ở 700°C các hạt nanospinel  $ZnAl_2O_4$  kết tụ tạo thành hạt lớn hơn vượt quá cỡ hạt 100 nm.

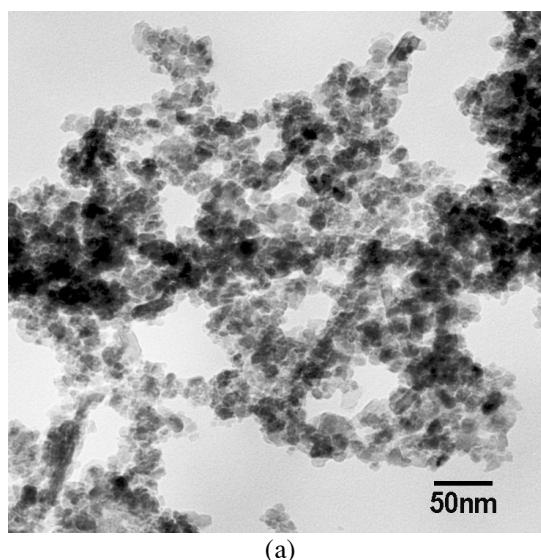
Để khẳng định thêm nhận xét này, chúng tôi đã chụp ảnh TEM mẫu  $ZnAl_2O_4$  được xử lý ở 600°C trên máy JEM 1010 JEOL tại Viện Vệ sinh dịch tễ Hà Nội. Kết quả được trình bày ở hình 4 (a).



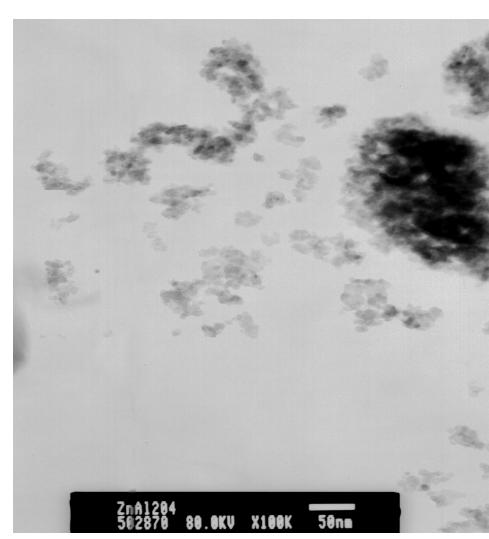
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn  $ZnAl_2O_4$ , được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau, thời gian xử lý 5 giờ



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu được xử lý ở 600°C



(a)



(b)

Hình 4: (a) Ảnh TEM của mẫu  $ZnAl_2O_4$  được xử lý nhiệt ở 600°C, trong 5 giờ  
(b) Ảnh TEM của mẫu  $ZnAl_2O_4$  sau phản ứng oxiđe-hidro hóa etylbenzen thành stiren và hoạt hóa ở 550°C trong dòng không khí 1,0 l/h, trong 3 giờ

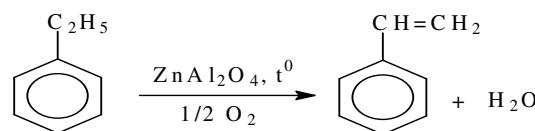
Kết quả chụp TEM mẫu  $ZnAl_2O_4$  được xử lý nhiệt ở  $600^{\circ}C$  cho thấy kích thước hạt trung bình  $ZnAl_2O_4$  4 - 5 nm. Kết quả này rất phù hợp với các kết quả trên giàn đồ nhiễu xạ tia X (hình 3). Thật vậy, các pic đặc trưng  $d_{200} = 2,857 \text{ \AA}$ ,  $d_{311} = 2,433 \text{ \AA}$ ,  $d_{440} = 1,428 \text{ \AA}$  cho cấu trúc lập phương của spinel  $ZnAl_2O_4$  có chân pic rộng, nghĩa là cấu trúc tinh thể của hạt spinel rất nhỏ chưa hoàn chỉnh. Đó là các hạt nanospinel  $ZnAl_2O_4$ .

Chúng tôi đã xác định diện tích bề mặt riêng của chất rắn thu được,  $ZnAl_2O_4$  được xử lý nhiệt ở  $600^{\circ}C$ , tại phòng thí nghiệm Vật liệu xúc tác-Hóa dầu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, trên máy Micromeritics ASAP 2010. Kết quả cho thấy vật liệu rắn có diện tích bề mặt riêng là  $75,035 \text{ m}^2/\text{g}$  nghĩa là vật liệu spinel có hạt rất nhỏ nên bề mặt riêng phát triển. Thông thường các vật liệu xúc tác khối như spinel diện tích bề mặt riêng rất kém phát triển, chúng chỉ đạt ( $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [5]). Như vậy, các kết quả phân tích XRD, TEM, BET đều khẳng định vật liệu xúc

tác của chúng tôi thu được là nanospinel  $ZnAl_2O_4$ .

#### 4. Hoạt tính xúc tác của nanospinel $ZnAl_2O_4$ trong phản ứng oxidehiđro hoá etylbenzen thành stiren

Bước đầu, chúng tôi đã đánh giá độ hoạt động xúc tác của vật liệu nanospinel  $ZnAl_2O_4$  thu được trong phản ứng oxidehiđro hoá etylbenzen thành stiren ở pha khí, trong thiết bị ống dòng.



Sản phẩm phản ứng ở trạng thái lỏng được phân tích trên máy sắc ký GC-MS tại Trung tâm Hoá dầu, Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN- ĐHQG Hà Nội. Các kết quả thu được trình bày trong bảng 1.

*Bảng 1: Ánh hưởng của nhiệt độ đến độ hoạt động xúc tác của nanospinel  $ZnAl_2O_4$  trong phản ứng oxidehiđro hoá etylbenzen thành stiren  
(tốc độ thể tích đưa etylbenzen vào vùng xúc tác  $0,5 \text{ h}^{-1}$ , tốc độ không khí là  $1,00 \text{ l/h}$ )*

TT	Nhiệt độ phản ứng, $^{\circ}\text{C}$	Độ chuyển hoá etylbenzen (%mol)	Độ chọn lọc stiren trong sản phẩm lỏng (% mol)	Các sản phẩm lỏng phụ khác
1	400	11,148	38,73	Axetophenon, benzandehit, etenyloxybenzen, toluen, benzen
2	450	31,340	67,45	Bezen, toluen
3	500	16,241	80,03	Bezen, etenyloxybenzen

Như vậy có thể thấy rằng vật liệu này thể hiện tính chất xúc tác tốt cho phản ứng oxidehydro hoá etylbenzen thành stiren.

#### IV - KẾT LUẬN

+ Đã nghiên cứu ảnh hưởng của xử lý nhiệt lên gel thu được từ quá trình thuỷ nhiệt đến sự tạo thành vật liệu nanospinel  $ZnAl_2O_4$ .

+ Các kết quả phân tích XRD, TEM, BET đã khẳng định gel  $Zn(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$  được xử lý 5 giờ ở nhiệt độ  $500 - 600^{\circ}C$  trong không khí đã tạo nên vật liệu nanospinel  $ZnAl_2O_4$ , với kích thước hạt 4 - 5 nm.

+ Độ hoạt động xúc tác của vật liệu nanospinel  $ZnAl_2O_4$  trong phản ứng oxidehiđro hoá etylbenzen thành stiren ở điều kiện nghiên cứu của chúng tôi đạt kết quả tốt. Từ đây cho thấy cần phải hạn chế khả năng kết hợp giữa các hạt nanospinel thành các hạt lớn hơn đến mức tối thiểu để đảm bảo được độ hoạt động xúc tác tốt hơn của vật liệu xúc tác nano.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Chakravorty. Nanomaterials, Indian, National Science Academy, New Dehli (2002).

2. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Preparation of solid Catalysts, Wiley—VCH (1999).
3. A. Subramania, N. Angayarkami, S. N. Karthick, T. Vasadevan. Combustion Synthesis of inverse Spinel LiNiVO<sub>4</sub> nano-particles using gelatine as the new fuel, Materials letters (2006) ([WWW.elsevier.com/locate/matlet](http://WWW.elsevier.com/locate/matlet)).
4. M. F. Zawrat, H. Hamaad, M. Meky. Ceramic Interational, 10 - 20 (2006).
5. C. Xiangfeng, et al. Materials, 120, 177 - 181 (2006).

*Liên hệ: Ngô Thị Thuận*

Khoa Hóa học

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội  
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội.