

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 Hoá 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 styrene 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 thủy phân khống chế phân huỷ các ankoxit kim loại và kỹ thuật thủy nhiệt [2].

Trong bài báo này sẽ trình bày phương pháp tổng hợp nanospinel $ZnAl_2O_4$ theo phương pháp thủy nhiệt đi 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

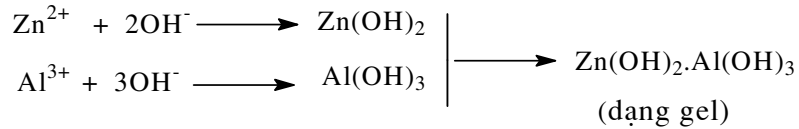
1. Tổng hợp thủy nhiệt nanospinel $ZnAl_2O_4$

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 \approx 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

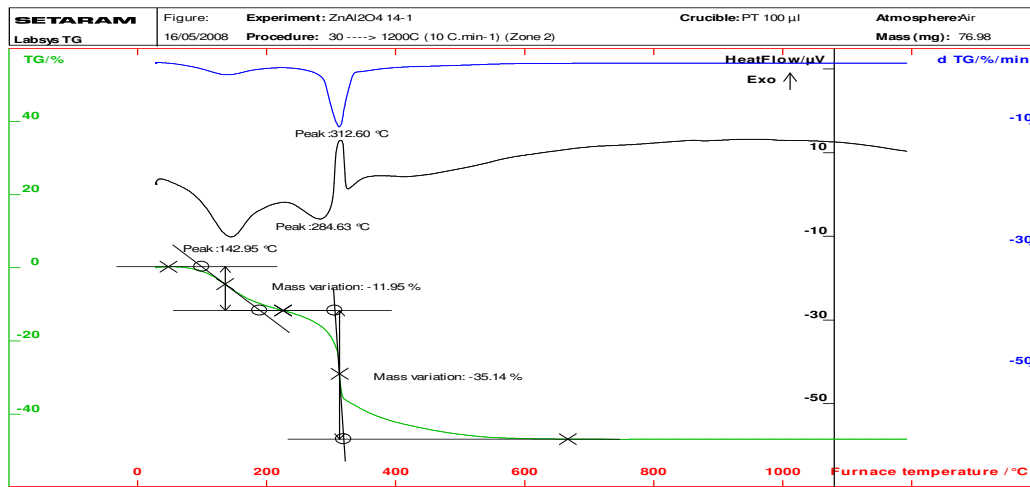
Ở pH \approx 7, các ion Zn^{2+} và Al^{3+} đều bị kết tủa. Để tránh hiện tượng hoà tan của nhôm dạng aluminat chúng tôi dùng tác nhân đồng kết tủa

NH₄OH và lúc đó thu được gel là hỗn hợp hai hydroxit Zn(OH)₂ và Al(OH)₃ trộn đều nhau.



Khi già hoá gel Zn(OH)₂·Al(OH)₃ trong autoclave ở nhiệt độ 150 — 200°C trong 24 giờ, đã xảy ra hiện tượng tương tác giữa hai hydroxit Zn(OH)₂ bazơ và Al(OH)₃ axit tạo nên một số liên kết Zn-O-Al, chưa tạo 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_TTG của mẫu gel Zn(OH)₂ và Al(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. Hàm lượng nước bị mất đi tương ứng là gần 12%. Khi nhiệt độ tăng, sự tương tác axit-bazơ của các hydroxit 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 toả nhiệt ở 312,60°C. Các đường DTA, TG và D_TTG rất phù hợp nhau cho thấy các hiệu ứng rất 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 ZnO và Al₂O₃.

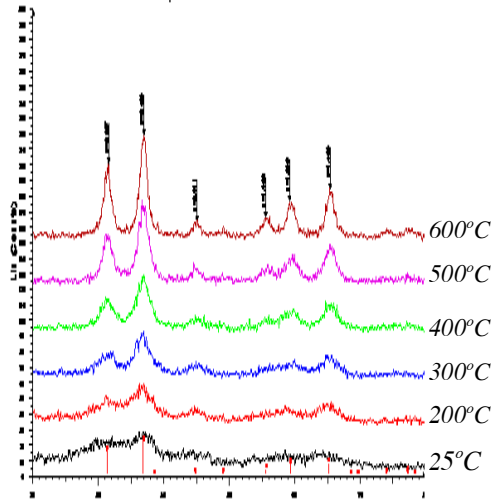
3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, TEM và BET

Để tìm được điều kiện xử lý nhiệt cho các hạt nanospinel ZnAl₂O₄, 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 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 CuK_α = 1,5406 Å. Kết quả được trình bày trên hình 2 và 3.

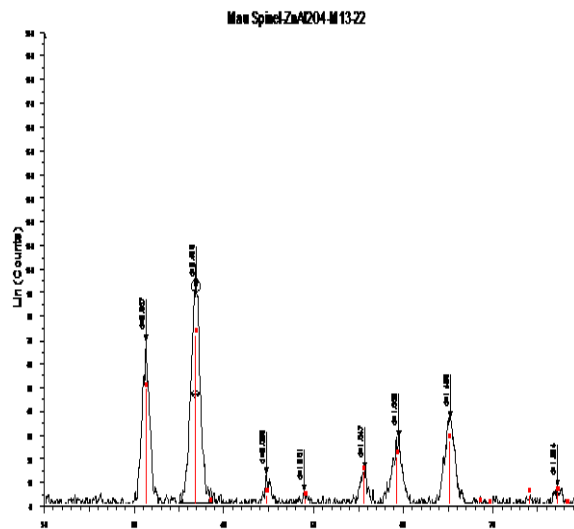
Kết quả trên hình 2 và 3 cho thấy, các nanospinel được hình thành phụ thuộc rất nhiều vào xử lý nhiệt. Trong khoảng nhiệt độ nung

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.

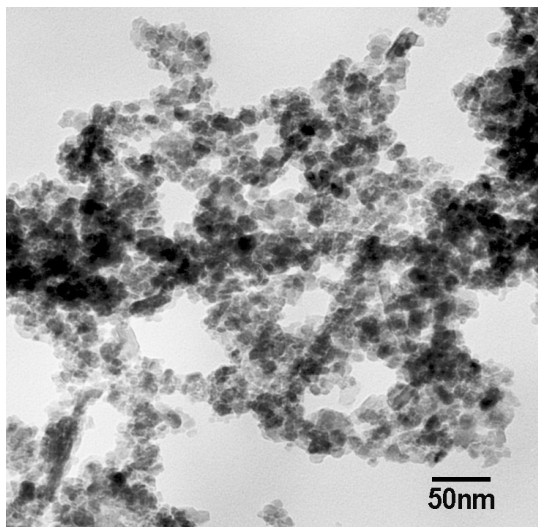
Để khẳng định thêm nhận xét này, chúng tôi đã chụp ảnh TEM mẫu $ZnAl_2O_4$ được xử lý ở 600°C trên máy JEM 1010 JEOL tại Viện Vệ sinh dịch tễ Hà Nội. Kết quả được trình bày ở hình 4 (a).



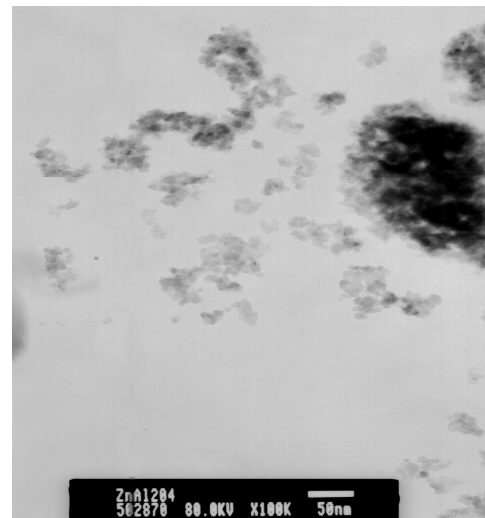
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn $ZnAl_2O_4$, được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau, thời gian xử lý 5 giờ



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 oxiđehidro hóa etylbenzen thành stiren và hoạt hóa ở 550°C trong dòng không khí 1,0 l/h, trong 3 giờ

2. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Preparation of solid Catalysts, Wiley—VCH (1999). fuel, Materials letters (2006) (WWW.elsevier.com/locate/matlet).
3. A. Subramania, N. Angayarkami, S. N. Karthick, T. Vasadevan. Combustion Synthesis of inverse Spinel LiNiVO_4 nano—particles using gelatine as the new
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.