

## ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP LÊN CẤU TRÚC CỦA HỆ XÚC TÁC CÓ MAO QUẢN TRUNG BÌNH SPINEL NiAl

Đến Tòa soạn 14-4-2007

NGUYỄN KIM NGÀ<sup>1</sup>, ĐẶNG KIM CHI<sup>2</sup>, HOÀNG TRỌNG YÊM<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

### SUMMARY

*In order to prepare mesoporous nickel aluminate spinel with high surface area two factors: calcinations temperature and thermal treatment were investigated in this study. The prepared spinels were characterized by a variety of techniques such as XRD, TPR-H<sub>2</sub>, TEM and nitrogen adsorption. The obtained results showed that, not depending on the synthesis conditions the main phase as NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel was formed over all of the samples, however, their BET surface areas were considerably effected by changing the synthesis conditions.*

### I - MỞ ĐẦU

Trong hơn một thập kỷ qua, kể từ thành công đầu tiên về tổng hợp họ vật liệu M41S của hãng Mobil [1], hướng nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình phát triển mạnh mẽ. Dạng vật liệu này có thể tìm thấy ứng dụng trong các lĩnh vực như xúc tác, hấp phụ, xử lý môi trường, kỹ thuật tách hay kỹ thuật phân tử v.v□do có bề mặt riêng lớn với nhiều tính chất hoá lý đặc biệt [2, 3].

Oxit kim loại là dạng vật liệu quan trọng, được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác. Nhiều nhóm nghiên cứu đã tập trung vào nghiên cứu tổng hợp các oxit kim loại có mao quản trung bình, đặc biệt là oxit phức dạng spinel, do có cấu trúc bền và có nhiều ứng dụng quan trọng [4]. Nói chung, cấu trúc và các tính chất bề mặt của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện tổng hợp cũng như phương pháp tổng hợp.

Bằng phương pháp tổng hợp lựa chọn, chúng tôi đã tổng hợp thành công spinel niken nhôm có kích thước hạt mịn với hệ mao quản trung

bình và có diện tích bề mặt riêng tương đối lớn. Trong khuôn khổ của bài báo, chúng tôi trình bày tóm tắt các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tổng hợp lên cấu trúc của hệ vật liệu có mao quản trung bình spinel niken nhôm.

### II - THỰC NGHIỆM

Qui trình tổng hợp spinel niken nhôm, được trình bày chi tiết trong các công trình trước đây. Ba mẫu gel với tỷ lệ Ni:Al như nhau được điều chế theo [5, 6], ký hiệu là S1, S2, S3. Mẫu gel S1, S2 được sấy, nung ở 800 và 900°C thu được spinel S1(800) và S2(900); mẫu gel S3 được già hoá trong autoclave ở 150°C trong 15 giờ, rồi mới được sấy khô, nung ở 800°C, thu được spinel S3(800).

Cấu trúc của các mẫu spinel được xác định bằng các phương pháp hoá lý hiện đại: Nhiễu xạ bột Ronghen (XRD), trên thiết bị Siemens D5005 (Đức); khử bằng hydro theo chương trình nhiệt độ (TPR-H<sub>2</sub>), thiết bị đo Autochem 2920

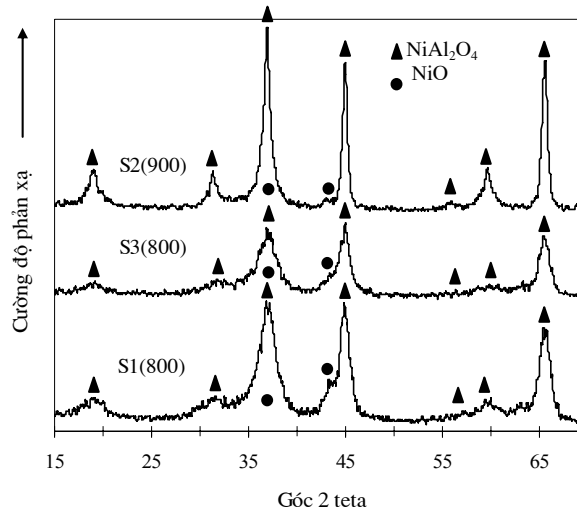
(Micromeritics, Mỹ); hiển vi điện tử truyền qua (TEM), thiết bị đo JEOL (JEM 1010); đàng nhiệt hấp phụ nitơ, thiết bị đo ASAP 2010 (Micromeritics, Mỹ). Dựa vào đường đàng nhiệt, cho phép xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản của các mẫu bằng phương pháp BET và phương pháp BJH.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Các kết quả phân tích XRD

Hình 1 trình bày các giản đồ XRD của các mẫu spinel S1(800), S2(900) và mẫu được xử lý nhiệt S3(800). Kết quả cho thấy, trên tất cả các mẫu pha tinh thể spinel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  được xem là

pha chính và pha tạp lượng nhỏ NiO. Hơn nữa, mẫu gel S3 được xử lý nhiệt, sau nung cho sản phẩm kết tinh kém hơn, do các pic đặc trưng cho  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  và NiO của mẫu S3(800) có cường độ nhỏ hơn so với các pic tương ứng của mẫu không được xử lý nhiệt S1(800). Còn đối với mẫu S2(900) các pic này trở nên sắc nét hơn, như vậy nhiệt độ nung cao đã dẫn đến hình thành spinel kết tinh tốt hơn. Kích thước tinh thể của các mẫu được xác định một cách tương đối theo công thức Scherrer [7]. Kết quả tính toán được trình bày ở bảng 1 cũng cho thấy mẫu được xử lý nhiệt S3(800) có kích thước hạt mịn nhất, mẫu nung ở  $900^\circ\text{C}$  có kích thước tăng đáng kể so với mẫu nung ở  $800^\circ\text{C}$ .



Hình 1: Các giản đồ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của các mẫu spinel tổng hợp

Bảng 1: Thành phần và kích thước tinh thể của các mẫu tổng hợp

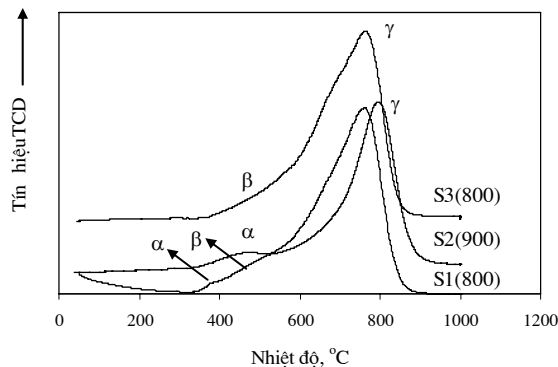
Mẫu	Pha có mặt	Kích thước tinh thể, nm
S1(800)	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , NiO	5,1
S2(900)	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , NiO	11,48
S3(800)	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , NiO	4,5

#### 2. Các kết quả phân tích TPR- $\text{H}_2$

Hình 2 là các giản đồ TPR- $\text{H}_2$  của các mẫu tổng hợp. Các giản đồ được đặc trưng bằng một pic khử lớn ở nhiệt độ cao (ký hiệu  $\gamma$ ). Các pic này xuất hiện ở nhiệt độ  $762$ ,  $790$  và  $763^\circ\text{C}$  tương ứng đối với S1(800), S2(900) và S3(800).

Pic  $\gamma$  tương ứng với sự khử của các ion  $\text{Ni}^{2+}$  trong mạng lưới spinel [8]. Ở khoảng nhiệt độ thấp, trên tất cả các giản đồ đều thấy xuất hiện các pic khử nhỏ, trên giản đồ của mẫu S1(800) có hai pic khử nhỏ  $\alpha$ ,  $\beta$ . Pic  $\alpha$  ( $405^\circ\text{C}$ ) đặc trưng cho sự khử của các phân tử NiO phân tán dưới

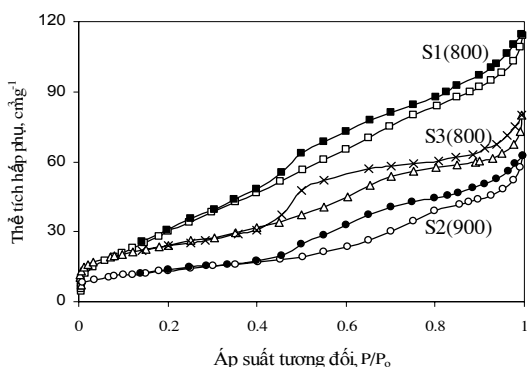
dạng hạt thô trong cấu trúc spinel, còn pic  $\beta$  cao [5].  
(537°C) là sự khử của các phân tử NiO phân tán



Hình 2: Các giản đồ TPR-H<sub>2</sub> của các mẫu

Đối với mẫu S2(900) pic  $\beta$  hầu như biến mất, như vậy với nhiệt độ nung cao các ion Ni<sup>2+</sup> của pha NiO phân tán cao đi vào mạng lưới spinel, chỉ còn lại các phân tử NiO phân tán thô. Pic  $\alpha$  của S2(900) tập trung ở nhiệt độ ~ 470°C, tức là bị dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn so với pic  $\alpha$  (S1(800)), tuy nhiên diện tích pic  $\alpha$  (S2(900) > S1(800)). Điều đó chứng tỏ rằng, khi nhiệt độ nung tăng lên các phân tử NiO với kích thước hạt thô liên kết mạnh hơn với cấu trúc spinel, do đó bị khử ở nhiệt độ cao hơn, nhưng tốc độ khử nhanh hơn, do kích thước hạt tăng lên, diện tích pic khử rộng hơn [10].

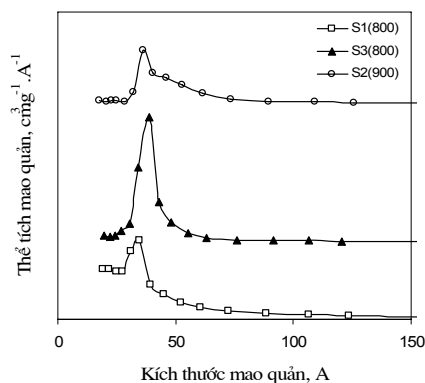
Trên giản đồ của mẫu S3(800) cũng không thấy xuất hiện pic  $\alpha$ , còn pic  $\beta$  xuất hiện ở nhiệt độ 400 - 580°C. Như vậy, các phân tử NiO của mẫu S3(800) chủ yếu tồn tại dưới dạng phân tán cao.



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ

### 3. Các kết quả phân tích các đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ

Để khảo sát tính chất bề mặt của các mẫu tổng hợp, các thí nghiệm đo hấp phụ vật lý nitơ đã được tiến hành đo. Các kết quả trình bày trên Hình 3 cho thấy, đường đẳng nhiệt của các mẫu, tương ứng với dạng đường đẳng nhiệt kiểu IV theo phân loại của IUPAC, do đó các mẫu tổng hợp có hệ mao quản trung bình. Các đường đẳng nhiệt đều được đặc trưng bởi vòng trễ do xảy ra hiện tượng ngưng tụ trong các mao quản trung bình trong khoảng áp suất tương đối (0,4-1). Các vòng trễ gồm hai nhánh hơi nằm ngang và song song nhau, ứng với dạng vòng trễ điển hình kiểu H<sub>3</sub>, đặc trưng cho mao quản hình khe theo phân loại của De Boer [9]. Tuy nhiên, độ cao của đường đẳng nhiệt giảm dần theo dãy:



Hình 4: Đường phân bố kích thước mao quản của các mẫu

S1(800) > S3(800) > S2(900), trong đó mẫu S1(800) có đường đẳng nhiệt với độ cao lớn nhất.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu được xác định bằng phương pháp BET dựa vào đường

đẳng nhiệt trong khoảng áp suất tương đối (0,05 - 0,3). Phân bố kích thước mao quản được tính toán dựa vào phân tích nhánh hấp phụ của đường đẳng nhiệt theo phương pháp BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

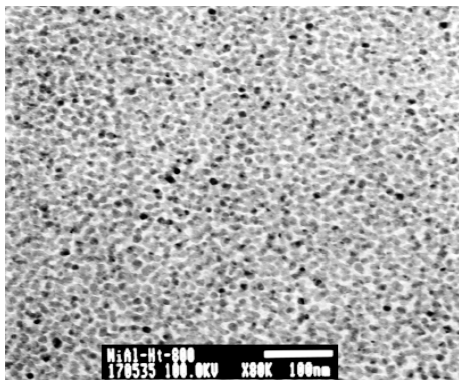
Bảng 2: Các tính chất bề mặt của các mẫu

Mẫu	$S_{BET}$ , $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_p$ , $cm^3 \cdot g^{-1}$	$d_p$ , Å
S1(800)	128	0,17	34,9
S2(900)	48	0,099	36
S3(800)	87	0,13	39

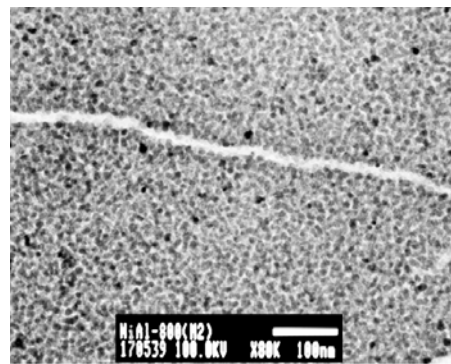
Các đặc trưng bề mặt và phân bố kích thước mao quản được trình bày trên bảng 2 và hình 4. Các kết quả thu được cho thấy, mẫu S1(800) có diện tích  $S_{BET}$ , thể tích mao quản  $V_p$  lớn nhất, đường phân bố kích thước mao quản tương đối tập trung ở 34,9 Å. Mẫu S2(900), S3(800) có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhiều so với S1(800), hơn nữa đường phân bố kích thước mao quản của S2(900) ngoài pic chính tập trung ở 36 Å còn có pic phụ ở ~ 50 Å, còn đường phân bố kích thước mao quản của S3(800) nhọn và tập trung ở 39 Å. Như vậy, nhiệt độ nung cao đã làm giảm đáng kể  $S_{BET}$  của spinel và kích

thước mao quản kém đồng đều hơn, còn xử lý nhiệt cũng làm giảm  $S_{BET}$ , nhưng có tác dụng làm cho kích thước của các mao quản đồng đều hơn, rộng hơn.

Trên hình 5 là các ảnh TEM của mẫu S1(800) và mẫu được xử lý nhiệt S3(800). Kết quả cũng cho phép khẳng định mẫu được xử lý nhiệt có kích thước mao quản tương đối đồng đều hơn và kích thước mao quản rộng hơn so với mẫu không được xử lý nhiệt. Như vậy, xử lý nhiệt đã dẫn đến hình thành các “giả tinh thể” có kích thước lớn hơn, làm cho mao quản rộng hơn, bề mặt riêng giảm.



(a)



(b)

Hình 5: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của a) mẫu S3(800) và b) mẫu S1(800)

#### IV - KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, trên tất cả các mẫu nghiên cứu đều có mặt pha tinh thể

spinel  $NiAl_2O_4$  và lượng nhỏ NiO. Tuy nhiên nhiệt độ nung cao đã tạo ra spinel kết tinh tốt, kích thước hạt lớn, còn xử lý nhiệt đã dẫn đến hình thành spinel kết tinh kém hơn.

Các spinel đều có hệ mao quản trung bình, mao quản dạng hình khe hẹp, diện tích bề mặt riêng BET trong khoảng từ 48 đến 128 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, đường kính trung bình mao quản trong khoảng từ 34,9 đến 39 Å. Nhiệt độ nung và xử lý nhiệt là yếu tố làm giảm diện tích bề mặt riêng, tuy nhiên xử lý nhiệt có tác dụng làm kích thước mao quản đồng đều hơn.

**Lời cảm ơn:** Các tác giả xin chân thành cảm ơn Hội đồng VLIR-HUT đã tài trợ cho công trình thông qua Dự án nghiên cứu AP07\Prj03\Nr05.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine. Appl. Catal. A, 222, 299 - 357 (2001).
2. J. Y. Zheng, et al. J. Mater. Chem., 11, 3367 (2001).
3. X. S. Zhao, et al. J. Mater. Sci. Tech., 21, 20 (2005).
4. P. Jeevanandam, Y. Kolytyn, A. Gedanken. Mater. Sci. & Eng., B90, 125 (2002).
5. N. K. Nga, D. K. Chi, N. H. A. Phuong, H. T. Yem. The Proceedings of the 12<sup>th</sup> Regional Symposium on Chemical Engineering, Vol. 3, 213 - 218 (2005).
6. Nguyễn Kim Ngà, Đặng Kim Chi, Hoàng Trọng Yên. Tạp chí Hóa học, T. 44 (4), 495 - 499 (2006).
7. H. P. Klug and L. E. Alexander. X-Ray Diffraction Procedures for Polystalline and Amorphous Materials, Wiley-Interscience, New York, 2<sup>nd</sup> Edition (1974).
8. Shan W., et al. Appl. Catal. A, 246, 1 - 9 (2003).
9. J. H. De Boer. The shape of Capillaries in "The Structure and Properties of Porous Materials", D. H. Everett and F. S. Stone, eds., London, 68 (1958).
10. Kanervo J. M., Reinikainen K. M. and Krause A. O. I. Appl. Catal. A, 258, 135 - 144 (2004).