

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP SPINEL NIKEN NHÔM TRÊN NỀN OXIT SILIC

Đến Tòa soạn 3-01-2008

NGUYỄN KIM NGÀ¹, ĐẶNG KIM CHI²

¹Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

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

ABSTRACT

Nickel aluminates spinel $NiAl_2O_4$ in the silica glassy matrix was prepared through insitu sol-gel reaction. The influence of temperature and the molar ratio of metals to Si on the formation of the spinel were investigated. The DTA, TGA and XRD analyses showed that $NiAl_2O_4/SiO_2$ was completely produced at 800°C. The surface properties of the synthesized spinel were identified by nitrogen adsorption-desorption method.

I - MỞ ĐẦU

Ngày nay, nghiên cứu tổng hợp vật liệu có kích thước mao quản cỡ nano (nanoporous materials) đã là một trong những hướng nghiên cứu quan trọng của hoá học vật liệu, nhằm tạo ra các vật liệu tiên tiến có nhiều tính năng đặc biệt. Vật liệu oxit phức dạng spinel là một trong những vật liệu được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác (làm chất xúc tác, chất mang) [2, 3]. Để ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác, nói chung vật liệu cần có bề mặt riêng cao và độ xốp thích hợp.

Nghiên cứu tổng hợp và xác định các tính chất của vật liệu spinel niken nhôm đã được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm. Spinel niken nhôm là xúc tác tốt cho nhiều phản ứng xúc tác dị thể như: oxi hoá CO, hydrocacbon [4] và đặc biệt gần đây được phát hiện là xúc tác tốt cho phản ứng khử chọn lọc các khí NO_x [5]. Để tăng độ bền nhiệt, bền cơ của xúc tác, cũng như hoạt tính xúc tác thì việc phân tán chất xúc tác lên chất mang là rất cần thiết. Oxit silic được biết là vật liệu có độ xốp và có bề mặt phát triển (xốp) và thường được ứng dụng làm chất mang, chất hấp phụ. Do đó, trong công trình này, với mục

đích phân tán spinel niken nhôm trên nền chất mang là oxit silic, chúng tôi đã sử dụng nguồn silic là TEOS. Về phương pháp tổng hợp vật liệu, chúng tôi đã sử dụng phương pháp sol-gel, vì quá trình sol-gel cho phép trộn lẫn các chất ở quy mô phân tử, do đó vật liệu tổng hợp sẽ được hình thành ở nhiệt độ thấp, độ tinh khiết cao, kích thước hạt mịn và bề mặt riêng cao.

II - ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Quy trình điều chế vật liệu spinel niken nhôm/ SiO_2

Các dung dịch $Ni(NO_3)_2$ và $Al(NO_3)_3$ được trộn lẫn với nhau theo tỷ lệ nhất định, sau đó thêm dần dung dịch TEOS vào hỗn hợp trên sao tỷ lệ số mol kim loại/số mol Si là 1:4; 1:6; 1:8 và 1:10. Bước tiếp theo, lấy lượng chính xác thể tích các dung dịch HNO_3 đậm đặc, rượu C_2H_5OH và nước cất sao cho tỷ lệ: TEOS: HNO_3 : C_2H_5OH : H_2O là 1: 0,1: 7: 15, các dung dịch này được thêm từ từ vào dung dịch các muối. Hỗn hợp thu được, được khuấy trộn đều có gia nhiệt trên máy khuấy từ cho đến khi thu được hệ gel trong suốt. Gel được sấy ở 80°C qua đêm, chuyển thành xerogel. Xerogel thu được

được nghiền mịn và nung ở các nhiệt độ khác nhau 700°C, 800°C và 900°C.

Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai- nhiệt trọng lượng

Các giản đồ DTA và TGA của mẫu xerogel (với tỷ lệ mol kim loại: Si là 1:6) được ghi trên máy DTA-50 và TGA-50H (Shimadzu, Nhật Bản), với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, với chất chuẩn là Al₂O₃.

Phương pháp nhiễu xạ Ronghen

Các giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu sau nung được ghi trên máy nhiễu xạ kế

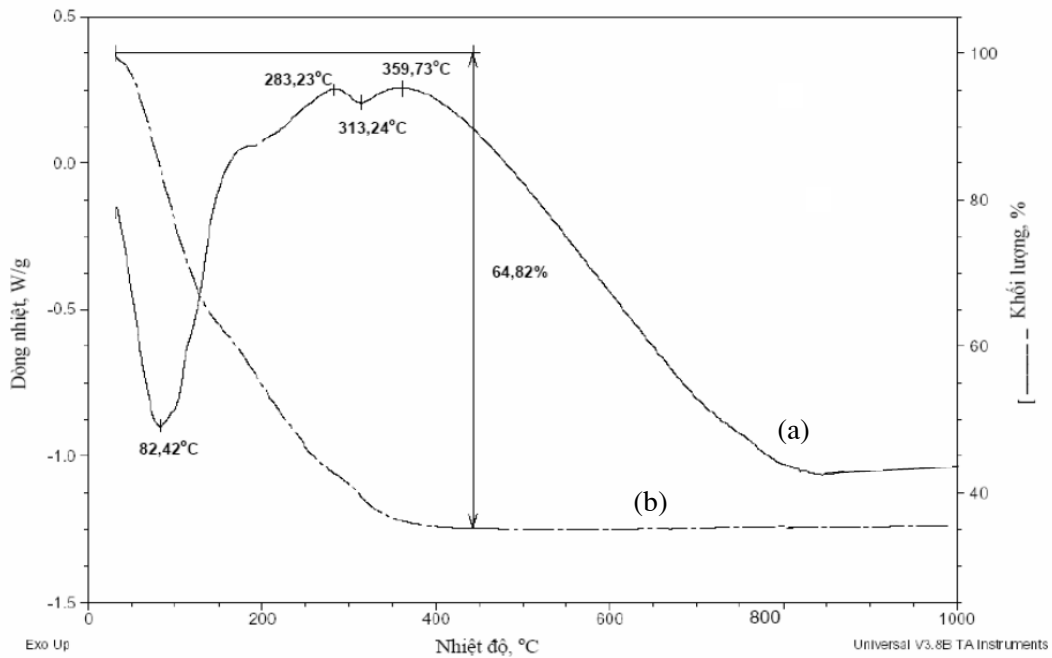
Siemens D5005 (Đức), ống phát tia X với anốt bằng Cu, góc quét bắt đầu từ 5° kết thúc ở 70°, góc một bước quét là 0,03° thời gian một bước quét 1s.

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ nitơ

Một số mẫu được thực hiện đo hấp phụ vật lý nitơ ở 77 K, trên thiết bị ASAP 2010 (Micromeritics, USA). Dựa vào đường đẳng nhiệt, xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản của mẫu bằng phương pháp BET và BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt vi sai DTA (a) và nhiệt trọng lượng TGA (b) của mẫu xerogel

Chúng tôi chọn mẫu với tỷ lệ mol các kim loại: Si là 1:6 để phân tích DTA và TGA, kết quả được trình bày trên hình 1. Trên đường DTA (hình 1a) thấy xuất hiện một hiệu ứng thu nhiệt ở 86,42°C với cường độ mạnh, tương ứng với quá trình tách nước hấp phụ vật lý có trong mẫu và kèm theo sự giảm khối lượng tương đối của

mẫu ~ 38% (ghi trên đường TGA, hình 1b). Hiệu ứng thứ hai là toả nhiệt, cực đại ở 283,23°C với cường độ yếu và rộng, tương ứng với quá trình phân huỷ các hợp chất hữu cơ trong xerogel với sự giảm khối lượng khoảng 15%. Hiệu ứng thứ ba là hiệu ứng toả nhiệt với cường độ yếu tại 359,73°C, tương ứng với quá trình

phân huỷ gốc nitrat trong mẫu tạo ra khí NO_x [6]. Trên 450°C trên giản đồ không ghi được hiệu ứng nào, điều đó chứng tỏ trên 450°C, bắt đầu xảy ra phản ứng pha rắn để hình thành nên pha tinh thể spinel.

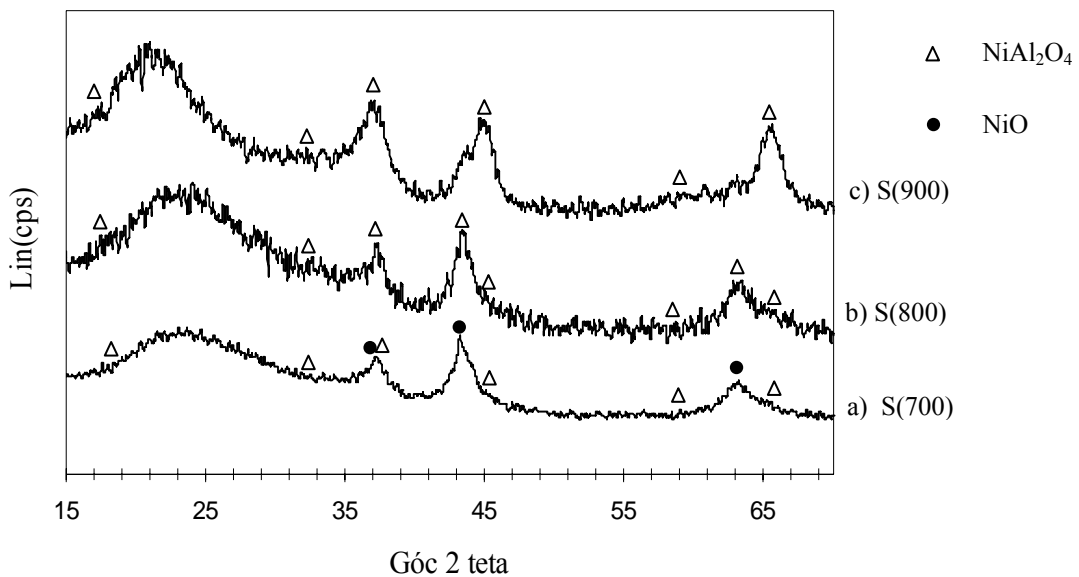
2. Các kết quả phân tích XRD

Nghiên cứu sự hình thành spinel NiAl₂O₄ trên nền oxit silic

Các kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi [5], cho thấy nhiệt độ thích hợp để hình thành spinel NiAl₂O₄ là 800°C, do đó chúng tôi bắt đầu khảo sát quá trình nung mẫu từ nhiệt 700°C. Hình 1 trình bày các giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp với tỷ lệ mol các kim loại/Si là 1:4, nung ở các nhiệt độ khác nhau 700, 800 và 900°C.

Kết quả cho thấy, trên tất cả các mẫu nung đều thấy xuất hiện một pic rộng ở góc 2θ = 23°, là tương ứng với pha vô định hình SiO₂ [1]. Hình

2a cho thấy, với nhiệt độ nung là 700°C bắt đầu xuất hiện các pic phản xạ với cường độ rất yếu của pha tinh thể spinel NiAl₂O₄, tuy nhiên trong hệ tồn tại pha chính là pha NiO, vì các pic phản xạ của NiO xuất hiện với cường độ tương đối (so sánh với phổ chuẩn JCPDS 44-1159). Hơn nữa, ở 700°C trên giản đồ không thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho Al₂O₃, điều đó có thể do pha Al₂O₃ tồn tại ở dưới dạng phân tán cao, hoặc bị pha SiO₂ che lấp. Trong điều kiện này hệ có cấu trúc giả spinel. Đến nhiệt độ nung là 800°C (hình 2b) hệ chỉ gồm pha tinh thể spinel NiAl₂O₄ (so sánh với phổ chuẩn JCPDS 10-0339), trong hệ không thấy xuất hiện pha NiO, cũng như Al₂O₃. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung đến 900°C, các pic phản xạ đặc trưng của pha tinh thể NiAl₂O₄ trở nên nhọn hơn (hình 2c), điều đó chứng tỏ pha spinel được kết tinh tốt hơn. Từ các kết quả trên, có thể kết luận nhiệt độ thích hợp để tổng hợp spinel NiAl₂O₄ trên nền oxit silic là 800°C.



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu với tỷ lệ mol các kim loại: Si là 1:4, nung ở (a)700°C (S(700)); (b) 800°C (S(800)); (c) 900°C (S(900))

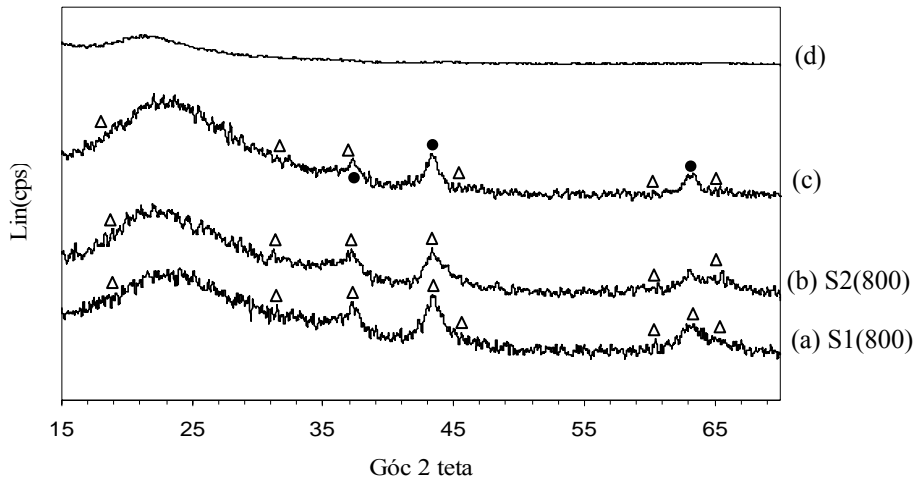
Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Si đến sự hình thành spinel NiAl₂O₄

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Si đến quá trình tổng hợp spinel, chúng tôi khảo sát bốn mẫu tổng hợp với tỷ lệ mol các kim

loại/Si khác nhau là 1:10; 1:8; 1:6 và 1:4, nung ở 800°C để tìm ra hàm lượng Si thích hợp cho quá trình tổng hợp spinel NiAl₂O₄ trên oxit silic. Trên hình 2 trình bày các giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp với tỷ lệ mol các kim loại/Si khác

nhau và nung ở 800°C. Kết quả cho thấy, mẫu với tỷ lệ mol (NiAl)/Si = 1:10 ở nhiệt độ nung là 800°C, vẫn chưa thấy xuất hiện pha tinh thể spinel NiAl₂O₄, mà chỉ thấy xuất hiện một pic rộng thấy ở góc 2θ = 22°, tương ứng là pha vô định hình SiO₂. Với tỷ lệ mol 1:8, trên giản đồ bắt đầu xuất hiện các đường phản xạ có cường độ thấp đặc trưng cho spinel NiAl₂O₄ ở các góc 2θ là 19; 31,5; 37; 45; 59; 65°. Ở điều kiện này, trên giản đồ có mặt pha tinh thể NiO, vì thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho NiO ở góc 63 và 43°, đồng thời không thấy có mặt Al₂O₃. Điều này, chắc hẳn do Al₂O₃ tồn tại dưới dạng phân tán cao và bị che khuất bởi pha SiO₂. Đối với các mẫu với tỷ lệ mol (NiAl):Si là 1:6 và 1:4,

chúng tôi thấy có sự biến đổi rõ rệt, trên các giản đồ XRD (hình 3b và 3a), thấy xuất hiện các pic phản xạ đặc trưng cho NiAl₂O₄, mà không thấy xuất hiện các pic của NiO. Từ các kết quả trên có thể thấy rằng, hàm lượng Si có ảnh hưởng lớn đến quá trình tổng hợp spinel NiAl₂O₄, hàm lượng Si càng cao thì quá trình hình thành spinel NiAl₂O₄ càng khó. Điều này có lẽ do, với hàm lượng Si cao, chắc hẳn pha spinel hình thành đã bị pha SiO₂ che phủ hoặc bao bọc, nên trên giản đồ XRD không xuất hiện các pic đặc trưng của pha spinel. Hoặc cũng có thể hàm lượng Si cao, thì quá trình khuếch tán của Ni²⁺ và Al³⁺ trong phản ứng pha rắn tạo spinel bị ngăn cản.



Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu với tỷ lệ mol của các kim loại: Si khác nhau nung ở 800°C: (a) 1:4 (S1(800)); (b) 1:6 (S2(800)); (c) 1:8 (S3(800)); (d) 1:10 (S4(800))

Các mẫu với tỷ lệ mol (NiAl): Si là 1:6 và 1:4 cho sự hình thành pha NiAl₂O₄ hoàn chỉnh, tuy nhiên, mẫu với tỷ lệ là 1:6 cho các pic của spinel rộng và thấp hơn một chút so với các pic tương ứng của pha spinel của mẫu với tỷ lệ 1:4. Do đó, để có kết luận về hàm lượng Si thích hợp đối với quá trình tổng hợp, chúng tôi sẽ nghiên cứu hai mẫu này bằng phương pháp hấp phụ vật lý nitơ.

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

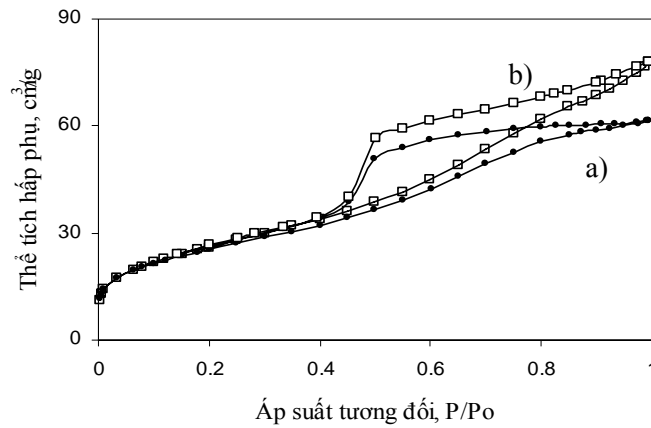
Chúng tôi tiến hành đo hấp phụ vật lý nitơ của hai mẫu tổng hợp nung ở 800°C với tỷ lệ mol (NiAl):Si là 1:4 và 1:6. Diện tích bề mặt

riêng của các mẫu được xác định bằng phương pháp BET dựa vào đường đẳng nhiệt trong khoảng áp suất tương đối (0,025 - 0,2). Phân bố kích thước mao quản được tính toán dựa vào phân tích nhánh nhả hấp của đường đẳng nhiệt theo phương pháp BJH. Các kết quả phân tích và tính toán được trình bày trên hình 4 và 5.

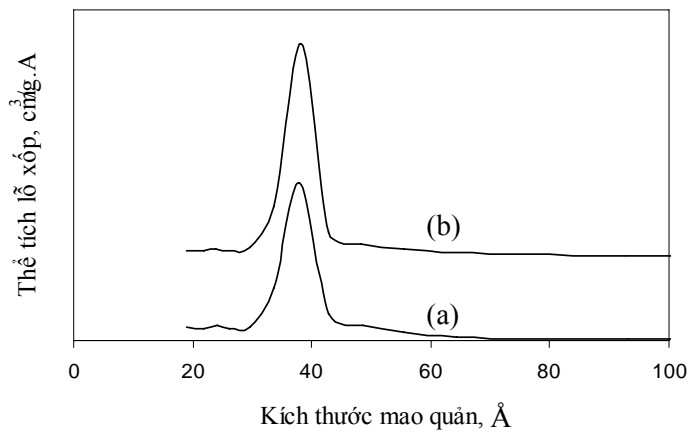
Các kết quả trình bày trên hình 3 cho thấy, đường đẳng nhiệt của các mẫu, tương ứng với dạng đường đẳng nhiệt kiểu IV theo phân loại của IUPAC, như vậy các mẫu tổng hợp được đặc trưng bởi hệ mao quản trung bình. Các vòng trễ của cả hai mẫu tương đối giống nhau, ứng với dạng vòng trễ điển hình kiểu H₃, đặc trưng cho

mao quản hình khe theo phân loại của De Boer [7]. Đường phân bố mao kích thước mao quản của các mẫu tương đối sắc nét và tập trung, điều đó chứng tỏ kích thước mao quản trên các mẫu rất đồng đều, khoảng 38 Å đối với S1(800) và 44 Å đối với S2(800). Kết quả tính toán diện tích bề mặt riêng cũng cho thấy mẫu S2(800) có kích thước mao quản lớn hơn mẫu S1(800), nên

diện tích bề mặt lớn hơn, tương ứng là 94 và 89 m²/g. Kết hợp với các kết quả phân tích XRD, chúng tôi có thể kết luận rằng hàm lượng số mol tổng các kim loại: Si tối ưu cho quá trình tổng hợp spinel NiAl₂O₄ trên nền oxit Si là 1:6. Chắc hẳn, đây hàm lượng Si thích hợp, mà các hạt spinel NiAl₂O₄ được phân tán trên nền pha vô định hình SiO₂.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ của các mẫu, nung ở 800°C, a) với tỷ lệ mol các kim loại: Si là 1:4 (S1(800)); b) với tỷ lệ mol các kim loại: Si là 1:6 (S2(800))



Hình 5: Đường phân bố kích thước mao quản của các mẫu, nung ở 800°C, (a) với tỷ lệ mol các kim loại: Si là 1:4 (S1(800)); (b) với tỷ lệ mol các kim loại: Si là 1:6 (S2(800))

IV - KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công spinel NiAl₂O₄ trên nền oxit silic bằng phương pháp sol-gel, đi từ nguồn silic là TEOS.

Bằng các phương pháp phân tích hoá lý DTA, TGA, XRD và đẳng nhiệt hấp phụ nitơ cho phép khẳng định nhiệt độ thích hợp để tổng hợp NiAl₂O₄/SiO₂ là 800°C, với tỷ lệ mol kim loại (NiAl): Si tối ưu là 1:6, spinel/SiO₂ có bề

mặt riêng tương đối cao, có phân bố kích thước mao quản đồng đều.

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. P. Muralidharan, I. Prakash, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana. NSTI-Nanotech., Vol. 3, 327 (2004).
2. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng. Mat. Lett., 38, 1920 (2004).
3. H. Cui, M. Zayat, D. Levy. J. Non-Crys. Solid, 351, 2102 (2005).
4. W. Li, J. Li, J. Guo. J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2289 (2003).
5. Nguyễn Kim Ngà, Đặng Kim Chi, Hoàng Trọng Yên. VN Patent No 6380.
6. C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao. Appl. Catal. B, 173 51 (2004).
7. 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).