

Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác dạng hydrotalcit 3 kim loại Mg-Al-Co

Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Nguyễn Văn Hùng, Nguyễn Trung Thành*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 25-01-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

A series of hydrotalcite based materials containing Mg-Al-Co compositions were synthesized through co-condensation method using corresponding metallic salts as precursors in alkaline environment. Many parameters such as molar ratios of the precursors, temperature and time were investigated to clarify effects of them on the co-condensation reactions. The as-synthesized material obtained from the chosen parameters was calcined at different temperature such as 200, 300, 400 and 500 °C for estimating its thermal stability. Some techniques were applied including XRD and SEM for characterizing the prepared materials.

Keywords. Hydrotalcite, brucite, co-condensation, layer double hydroxides.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu hydrotalcite thuộc loại khoáng tự nhiên với cấu trúc lớp kép tương tự cấu trúc brucite của $Mg(OH)_2$, trong đó một phần các ion Mg^{2+} được thay thế đồng hình bởi các ion Al^{3+} , tạo nên một sự dư điện tích dương được bù trừ bằng các anion xen giữa các lớp kép [1]. Cấu trúc đặc biệt mang lại cho hydrotalcite khả năng biến tính linh hoạt theo nhiều phương pháp, đặc biệt là khả năng đưa thêm một hoặc nhiều ion kim loại vào cấu trúc lớp kép cũng theo phương pháp thay thế đồng hình. Nhờ những sự khác biệt về mặt điện tích, độ điện âm và bán kính của các ion kim loại đưa vào mà sẽ làm gia tăng hoặc tiêu giảm tính chất axit – bazơ của vật liệu mới [2]. Mặt khác, cũng do sự phân bố của các ion kim loại trong mạng tinh thể lớp kép rất đồng đều, vật liệu dạng hydrotalcite dù trước hay sau khi nung đều chứa một hệ gọi là “oxit phức hợp” của các kim loại (ví dụ ...-Mg-O-Al-O-Ni-...), nên các tính chất axit – bazơ đặc thù của hệ này rất ổn định bất kể độ bền nhiệt của cấu trúc lớp kép cao hay thấp [1]. Ngoài những tính chất đặc biệt trên, vật liệu dạng hydrotalcite luôn có một bề mặt riêng tương đối cao sau quá trình nung nhờ sự giải phóng một phần các anion xen giữa, thể hiện tính khử khi chuyển các ion kim loại chuyển tiếp về dạng đơn chất... Do đó, đã có nhiều nghiên cứu chế tạo các xúc tác trên cơ sở hydrotalcite, ứng dụng vào các phản ứng cần xúc tác có tính oxi hóa – khử [3-5] hoặc tính axit – bazơ [6, 7].

Trong các phản ứng cần sử dụng xúc tác mang tính axit-bazơ, phản ứng decarboxyl hóa dầu, mỡ

động thực vật hoặc các axit béo tự do hiện đang được quan tâm hơn cả, do hướng đến việc tổng hợp các hydrocarbon có thể sử dụng làm nhiên liệu xanh. Phản ứng decarboxyl hóa dầu, mỡ động thực vật yêu cầu tính bazơ cao, độ dị thể tốt và phải ổn định trong môi trường phản ứng ở nhiệt độ cao, vì vậy các xúc tác trên cơ sở hydrotalcite nhận được nhiều sự chú ý.

Một số xúc tác điển hình trên cơ sở hydrotalcite đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới bao gồm các hệ xúc tác 2 kim loại Mg-Al, 3 kim loại Mg-Al-Ni, Ni/Mg-Al... [1, 2]. Tuy nhiên, việc đưa các kim loại chuyển tiếp khác ngoài Ni vào cấu trúc hydrotalcit để ứng dụng cho quá trình decarboxyl hóa vẫn chưa được nghiên cứu, trong khi chúng rất quan trọng nhằm đánh giá hiệu quả của các kim loại chuyển tiếp khác nhau đến hoạt tính của các xúc tác dạng hydrotalcite. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi đưa ra quy trình chế tạo vật liệu dạng hydrotalcit 3 kim loại, sử dụng Co^{2+} cho quá trình thay thế đồng hình các ion kim loại khác trong hydrotalcit. Xúc tác chế tạo được sẽ được ứng dụng vào chính quá trình decarboxyl hóa trong một nghiên cứu khác, nghiên cứu này có mục đích tìm hiểu các yếu tố ảnh hưởng của quá trình đồng ngưng tụ đến sự hình thành cấu trúc xúc tác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng cho quá trình điều chế xúc tác dạng hydrotalcit Mg-Al-Co bao gồm: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaOH . Xuất xứ các hóa chất: Merck - Đức.

2.2. Chế tạo vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co

Vật liệu dạng hydrotalcit 3 kim loại Mg-Al-Co được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa giữa các muối chứa các kim loại tương ứng là $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Quá trình điều chế vật liệu như sau: một lượng nhất định của ba muối $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ được hòa tan vào 200 ml nước cất theo tỷ lệ thích hợp của Mg/Al/Co. Hỗn hợp dung dịch tạo thành được nhỏ từ từ vào 200 ml dung dịch chứa Na_2CO_3 (1 mol Mg^{2+} tương ứng với 2 mol Na_2CO_3), kết hợp khuấy trộn ở nhiệt độ phòng và có độ pH không đổi ($\text{pH} = 9,5 \pm 0,5$). Độ pH của hỗn hợp được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH . Sau đó, hỗn hợp được đưa vào trong bình cầu đặt trên bếp gia nhiệt và khuấy từ. Vật liệu được điều chế ở nhiệt độ và thời gian thích hợp trong điều kiện khuấy mạnh. Chất rắn kết tủa sau đó được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi về môi trường trung tính. Sau đó, vật liệu được đem đi sấy khô ở nhiệt độ 110°C , sấy qua đêm. Kết tủa thu được đem nghiền thành bột mịn, rồi nung ở nhiệt độ thích hợp trong 3 giờ tại áp suất khí quyển.

Đầu tiên, vật liệu được tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ Mg/Al/Co đến cấu trúc vật liệu theo các tỷ lệ tương ứng là: 2/1/1; 2/1,5/0,5; 2/0,8/0,2; 2/0,5/1,5; 3/0/1 và 2/1,8/0,2. Các ký hiệu M1, M2, M3, M4, M5 và M6 cũng được sử dụng để chỉ các mẫu vật liệu dạng hydrotalcit tương ứng này. Các điều kiện điều chế vật liệu được cố định là: nhiệt độ đồng kết tủa 75°C , thời gian đồng kết tủa trong 24 giờ.

Sau khi chọn được tỷ lệ điều chế vật liệu thích hợp, tiến hành khảo sát ảnh hưởng về nhiệt độ của quá trình đồng kết tủa đến tính chất vật liệu tại các mốc nhiệt độ: nhiệt độ phòng, 50°C , 75°C và 100°C . Với các điều kiện điều chế vật liệu được cố định là: tỷ lệ Mg/Al/Co lựa chọn được ở khảo sát trước, thời gian đồng kết tủa trong 24 giờ.

Sau khi chọn được nhiệt độ thích hợp, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian đồng kết tủa đến tính chất vật liệu theo các khoảng thời gian: 5, 10, 15, 24 và 48 giờ. Với các điều kiện điều chế vật liệu được cố định là: tỷ lệ Mg/Al/Co và nhiệt độ thu được ở 2 quá trình khảo sát trước.

Biến đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu theo nhiệt độ nung cũng được khảo sát với các giá trị tại: 200, 300, 400 và 500°C .

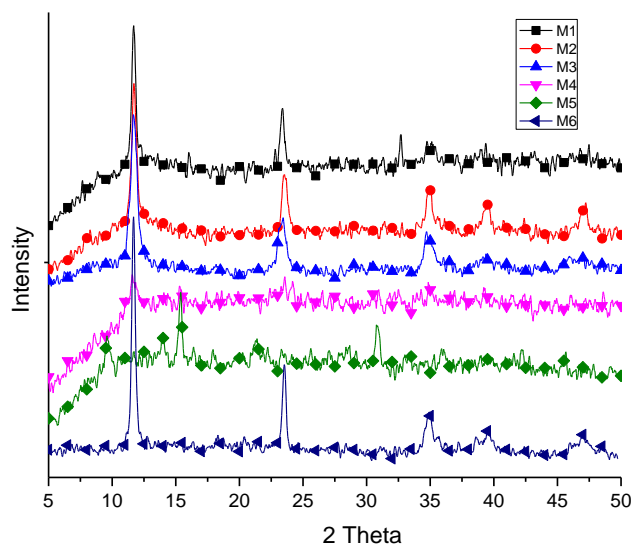
2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co

Phương pháp XRD được ghi trên máy D8 Advance Bruker diffractometer sử dụng nguồn phát tia X là CuK_α ($\lambda = 0,15406$). Ảnh SEM chụp trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S - 4800.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ Mg/Al/Co đến cấu trúc vật liệu xúc tác dạng hydrotalcit

Hình 1 biểu diễn các giản đồ XRD của vật liệu dạng hydrotalcit tương ứng với các mẫu từ M1 đến M6. Kết quả cho thấy, các mẫu M1, M2, M3, M4, M6 đều xuất hiện các pic đặc trưng của vật liệu hydrotalcite điển hình tại các góc $2\theta = 11,7^\circ$; $23,5^\circ$; $34,9^\circ$; $39,5^\circ$; $46,9^\circ$..., tương ứng với các mặt (003), (006), (009), (015), (018) [1] và với cường độ pic đặc trưng giảm theo thứ tự mẫu $\text{M6} > \text{M1} > \text{M2} > \text{M3} > \text{M4}$. Giản đồ XRD của mẫu M5 (Mg/Co = 3:1) cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng của vật liệu hidromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) và không có bất kỳ pic nào đặc trưng cho vật liệu dạng hydrotalcit, điều này chứng tỏ việc thay thế hoàn toàn Co cho Al sẽ không thể bảo toàn cấu trúc lớp kép của hydrotalcite ban đầu, nguyên nhân là do Co^{2+} có bán kính ion là 88,5 pm, cao hơn nhiều so với Al^{3+} là 67,5 pm, nên với một hàm lượng thay thế quá nhiều sẽ làm cấu trúc lớp kép mất ổn định.



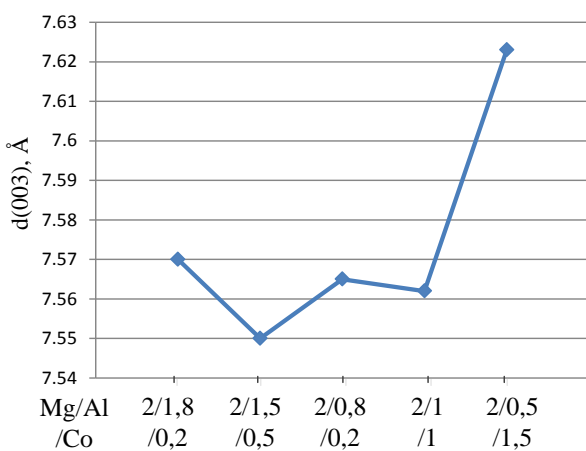
Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co theo các tỷ lệ Mg/Al/Co khác nhau

Đường nền của 5 mẫu M1, M2, M3, M4, M6 có cường độ giảm theo thứ tự $\text{M4} > \text{M1} > \text{M2} > \text{M3} > \text{M6}$. Cả 5 giản đồ XRD của M1, M2, M3, M4, M6 đều không xuất hiện các pic lạ của tinh thể các hợp chất khác của Co, Mg hay Al, điều này cũng đồng

ngĩa với việc không có pha tinh thể lạ nào khác ngoài pha hydrotalcit.

Từ đó có thể nói Co đã thay thế thành công vào các nút mạng của tinh thể hydrotalcite ban đầu. Mẫu vật liệu M6 có tỷ lệ $Mg/Al/Co = 2/1,8/0,2$, với đường nền thấp nhất và cường độ pic đặc trưng cao nhất nên có độ tinh thể cao nhất. Với mục đích là điều chế vật liệu dạng hydrotalcit 3 kim loại Mg-Al-Co tinh khiết nhất, do đó lựa chọn tỷ lệ thành phần $Mg/Al/Co = 2/1,8/0,2$ cho các quá trình khảo sát tiếp theo. Các mẫu vật liệu khác có độ tinh thể (dựa trên tỷ lệ tương đối giữa cường độ pic và cường độ đường nền) thấp hơn, thấp nhất là mẫu M4 có nguyên nhân là một phần Co không được đưa vào trong mạng lưới tinh thể mà tách ra dưới dạng vô định hình do hàm lượng Co thêm vào cao.

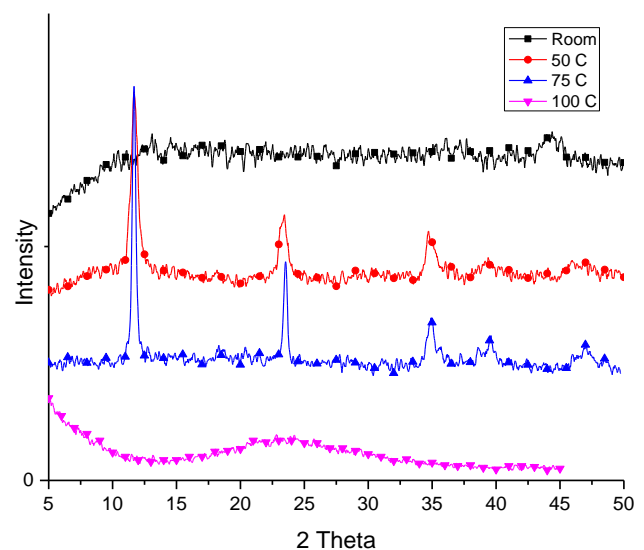
Một cách giải thích khác cho hiện tượng biến đổi cấu trúc của hydrotalcite khi hàm lượng Co^{2+} đưa vào quá cao: theo Wang và các cộng sự [8], trong vật liệu dạng hydrotalcit $Mg/Al/Co$, các cation Co^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} chiếm các vị trí bát diện. Khoảng cách d , tính trên cơ sở pic cao nhất tại góc $2\theta = 11,7$ tương ứng với mặt phẳng (003), chính là độ dày của một lớp vật liệu được cấu thành bởi lớp hydroxit và lớp xen giữa. Từ kết quả thu được trên giản đồ XRD, vẽ được biểu đồ như trên hình 2, biểu diễn sự thay đổi khoảng cách d khi tăng tỷ lệ $(Co+Mg)/Al$ trong vật liệu. Khi lượng Co^{2+} thấp, tương ứng với tỷ lệ $(Mg+Co)/Al$ không cao, khoảng cách d thay đổi không rõ ràng. Nhưng khi lượng Co^{2+} tăng lên nhiều, khoảng cách d tăng rõ rệt do tương tác tĩnh điện giữa các lớp hydroxit và lớp xen giữa giảm vì sự giảm điện tích dư thừa khi giảm ion kim loại hóa trị III (Al^{3+}) và tăng ion hóa trị II (Co^{2+}). Khoảng cách d tăng quá cao dẫn đến việc cấu trúc lớp kép của hydrotalcit bất ổn nên có khả năng chuyển hóa thành các hệ tinh thể khác.



Hình 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ $Mg/Al/Co$ đến độ dày một lớp vật liệu dạng hydrotalcit

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đồng ngưng tụ đến cấu trúc vật liệu xúc tác dạng hydrotalcit

Nhiệt độ đồng ngưng tụ có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc cũng như chất lượng của vật liệu. Hình 3 mô tả các giản đồ XRD của các mẫu tương ứng với các nhiệt độ đồng ngưng tụ là nhiệt độ phòng, 50, 75 và 100 °C. Tại nhiệt độ phòng và 100 °C không xuất hiện các pic đặc trưng của vật liệu hydrotalcit mà tồn tại chủ yếu ở pha vô định hình. Giản đồ XRD của mẫu đồng ngưng tụ tại 50 °C và 75 °C đều xuất hiện các pic đặc trưng cho vật liệu hydrotalcit; đường nền của 2 mẫu có cường độ tương tự nhau, mẫu điều chế tại 75 °C có cường độ pic tại góc tương ứng cao hơn nhiều so với mẫu điều chế tại 50 °C. Tại 100 °C, nhiệt độ cao làm cho các liên kết trong vật liệu kém bền, dễ bị cắt đứt; dẫn đến phá vỡ cấu trúc tinh thể và vật liệu vì thế bị chuyển lại sang trạng thái vô định hình. Dựa vào kết quả khảo sát, lựa chọn nhiệt độ cho quá trình đồng kết tủa là 75 °C, tại đó cho tinh thể dạng hydrotalcit có tỷ lệ cường độ pic/đường nền cao nhất, tức là độ tinh thể tốt nhất, cho các quá trình khảo sát tiếp theo.



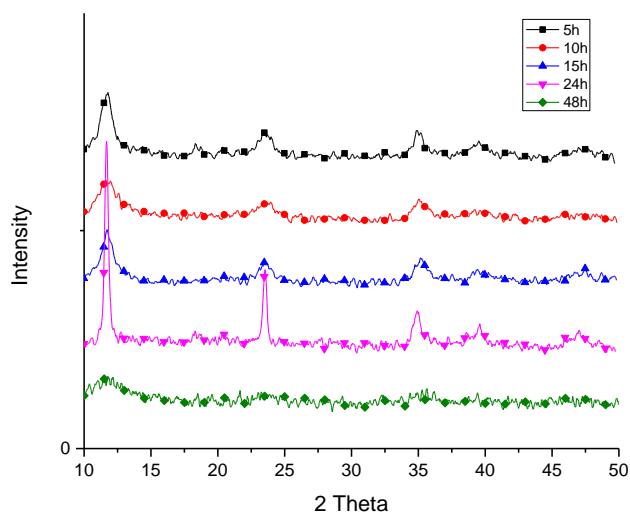
Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu dạng hydrotalcit $Mg-Al-Co$ điều chế ở các nhiệt độ đồng ngưng tụ khác nhau

3.3. Ảnh hưởng của thời gian đồng ngưng tụ đến cấu trúc vật liệu xúc tác dạng hydrotalcit

Thời gian đồng kết tủa có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc của vật liệu dạng hydrotalcit, vì phản ứng cần có một thời gian thực hiện nhất định để hoàn thiện cấu trúc tinh thể. Các ảnh hưởng của thời gian đồng ngưng tụ cũng được đánh giá thông qua các giản đồ XRD trong hình 4.

Kết quả cho thấy, đường nền của 5 mẫu có cường độ tương tự nhau. Các mẫu chế tạo ở thời gian đồng

ngưng tụ 5 giờ, 10 giờ, 15 giờ) có cường độ pic ở góc $2\theta = 11,7$ trong khoảng 150-180 Cps; mẫu chế tạo tại thời gian đồng ngưng tụ 24 giờ có cường độ pic ở góc $2\theta = 11,7$ là 393 Cps. Từ đó, có thể thấy rằng mẫu với khoảng thời gian 24 giờ đồng ngưng tụ có độ tinh thể cao nhất, chứng tỏ trong khoảng thời gian 5, 10, 15 giờ là khoảng thời gian các mầm tinh thể đang phát triển. Mẫu điều chế tại thời gian đồng ngưng tụ 48 giờ có cường độ pic thấp nhất và rất gần với đường nền, chứng tỏ mẫu này có độ tinh thể thấp nhất. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do các tinh thể hydrotalcite phát triển hoàn thiện sau thời gian 24 giờ, nhưng không dừng lại ở trạng thái đó mà sẽ tiếp tục chuyển hóa, biến đổi thành trạng thái tồn tại khác (vô định hình hoặc dạng tinh thể khác) trong điều kiện phản ứng; dựa trên các kết quả quan sát được trên giản đồ XRD, có thể thấy trạng thái sau tinh thể hydrotalcit là trạng thái vô định hình sau 48 giờ phản ứng. Dựa vào kết quả khảo sát, lựa chọn thời gian thích hợp cho quá trình đồng kết tủa để điều chế vật liệu dạng hydrotalcit là 24 giờ.



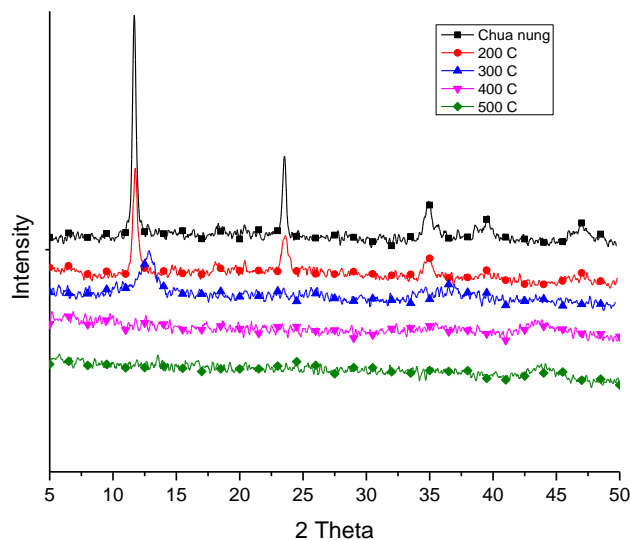
Hình 4: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co điều chế ở các thời gian đồng ngưng tụ khác nhau

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc vật liệu xúc tác dạng hydrotalcit

Hình 5 biểu diễn các giản đồ XRD của mẫu vật liệu dạng hydrotalcit điều chế tại nhiệt độ và thời gian đồng ngưng tụ tương ứng là 75°C và 24 giờ, sau khi nung tại các nhiệt độ lần lượt là 200, 300, 400, 500°C , so sánh với giản đồ XRD của chính vật liệu đó khi chưa nung.

Có thể thấy vật liệu này kém bền nhiệt khi đưa thêm Co^{2+} vào cấu trúc kiểu brucit ban đầu: khi tăng nhiệt độ nung, các pic giảm dần cường độ và chuyển dần từ pha từ tinh thể sang pha vô định hình. Các kết

quả XRD khi nung vật liệu tại các nhiệt độ cao hơn như 400°C và 500°C đều cho thấy hoàn toàn không còn dấu vết của các tinh thể dạng lớp kiểu brucite, đồng thời cường độ và hình dạng của hai giản đồ XRD này cũng rất tương đồng; chứng tỏ từ 400°C trở đi, vật liệu gần như không thay đổi trạng thái vô định hình nữa, hay trạng thái vô định hình đã ổn định tại nhiệt độ nung là 400°C .



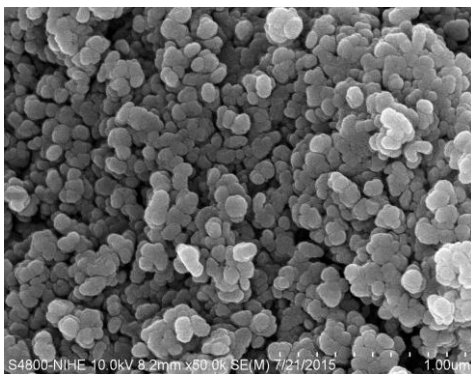
Hình 5: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co ở các nhiệt độ nung khác nhau

Theo Veiga và các cộng sự [9], khi nung các vật liệu dạng hydrotalcit, đều xảy ra các quá trình dehydrat hóa ($-\text{H}_2\text{O}$), dehydroxyl hóa ($-\text{OH}$), loại bỏ các anion ở lớp xen giữa, dẫn đến hình thành các hệ oxit phức hợp mang tính bazơ mạnh, và thường có cấu trúc vô định hình; các oxit này có kích thước hạt nhỏ và diện tích bề mặt riêng lớn nên có khả năng thể hiện hoạt tính cao trong nhiều phản ứng cần các xúc tác bazơ dị thể. Trong một báo cáo khác [1], khi khảo sát các nhiệt độ nung khác nhau của vật liệu hydrotalcite cho thấy vật liệu tăng cường tính bazơ sau khi nung và số lượng các tâm hoạt tính mang tính bazơ cao nhất khi nung vật liệu tại nhiệt độ từ $400-500^\circ\text{C}$. Dựa vào kết quả khảo sát, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ nung thích hợp cho vật liệu này là 400°C . Như vậy, từ các khảo sát điều kiện điều chế vật liệu dạng hydrotalcit 3 thành phần kim loại Mg-Al-Co, thu được các điều kiện tốt nhất là: tỷ lệ thành phần Mg/Al/Co = 2/1,8/0,2; quá trình đồng kết tủa trong 24 giờ, tại nhiệt độ 75°C ; vật liệu nung tại nhiệt độ 400°C trong thời gian 3 giờ.

3.5. Ảnh SEM của vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co trước và sau khi nung tại 400°C

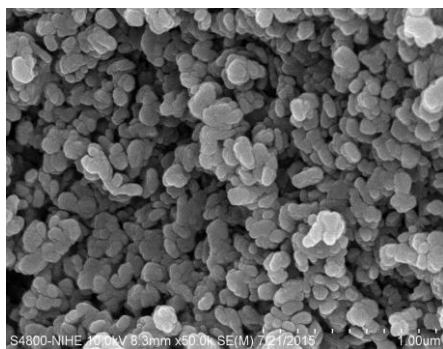
Quan sát ảnh SEM của vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co trước và sau nung tại 400°C cho biết sự

thay đổi hình thái học xảy ra (nếu có) trong quá trình xử lý nhiệt.



Hình 6: Ảnh SEM của vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co trước khi nung

Qua ảnh SEM trên hai hình 6 và 7, có thể thấy sự khác biệt về hình thái học trước và sau quá trình nung là không nhiều. Có sự khác biệt nhỏ giữa hình dạng và kích thước các hạt vật liệu: Trước khi nung, các hạt vật liệu có dạng gần giống vảy với kích thước khoảng 1 μm và khá đồng đều; sau khi nung tại 400 $^{\circ}\text{C}$, do cấu trúc tinh thể bị phá hủy để hình thành hệ oxit phức hợp vô định hình nên kích thước các hạt lại nhỏ đi. Sự ít biến đổi hình thái học này phù hợp với sự ổn định trong cấu trúc oxit phức hợp trước và sau khi nung vật liệu.



Hình 7: Ảnh SEM của vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co sau khi nung

Như vậy, qua quá trình khảo sát các thông số công nghệ ảnh hưởng đến quá trình đồng ngưng tụ, qua đó ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu, qua các phương pháp hóa lý phân tích cấu trúc vật liệu, có thể thấy vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co hoàn toàn có thể được điều chế theo phương pháp đồng ngưng tụ, tương tự quá trình điều chế các loại vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al và Mg-Al-Ni [1, 2]. Mặc dù vật liệu này có tính kém bền nhiệt, tương tự vật liệu dạng hydrotalcite Mg-Al-Ni, tuy nhiên đặc

tính này không quan trọng trong các phản ứng yêu cầu có xúc tác bazơ rắn [8].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co theo phương pháp đồng ngưng tụ, đồng thời khảo sát được các điều kiện thích hợp cho quá trình đồng ngưng tụ như tỷ lệ mol Mg/Al/Co là 2/1,8/0,2; nhiệt độ 75 $^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 24 giờ. Vật liệu tạo thành có độ tinh thể cao, chỉ chứa pha hydrotalcit chứng tỏ sự thay thế đồng hình hiệu quả của Co^{2+} và khung cấu trúc ban đầu.

Vật liệu dạng hydrotalcit Mg-Al-Co không bền nhiệt, khi chuyển pha hoàn toàn thành vô định hình tại 400 $^{\circ}\text{C}$ và ổn định trong khoảng nhiệt độ nung đó.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. Cavani, F. Trifirb, A. Vaccari. *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*, Catalysis Today, **11**, 173-301 (1991).
2. Toshiyuki Hibino. *Synthesis and Applications of Hydrotalcites – type Anionic Clays*, Report of the Nation Institute for Resources and Environment, **28**, (1998).
3. Tonya Morgan, Eduardo Santillan-Jimenez, Anne E. Harman-Ware, Yaying Ji, Daniel Grubb, Mark Crocker. *Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts*, Chemical Engineering Journal, **189-190**, 346-355 (2012).
4. Carlo Resinia, Tania Montanaria, Luca Barattinia, Gianguido Ramisa, Guido Buscaa, Sabrina Prestoc, Paola Rianic, Rinaldo Marazzac, Michele Sisanid, Fabio mottinid, Umberto Costantinod. *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path*, Applied Catalysis A: General, **355**, 83-93 (2009).
5. Kai Schulzea, Waclaw Makowskia, Rafal Chyzya, Roman Dziembaja, Günter Geismarb. *Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins*, Appl. Clay Sci., **18**, 59-69 (2001).
6. Shunzheng Zhao, Honghong Yi, Xiaolong Tang, Dongjuan Kang, Hongyan Wang, Kai Li, Kaijiao Duan. *Characterization of Zn-Ni-Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide*, Applied Clay Science, **56**, 84-89 (2012).
7. Eduardo Santillan-Jimenez, Tonya Morgan, Jaime Shoup, Anne E. Harman-Ware, Mark Crocker. *Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over Ni-Al layered double hydroxide*, Catalysis Today, **237**, 136-144 (2014).

8. Lei Wang, Dalin Li, Hideo Watanabe, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige. *Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass*, Applied Catalysis B: Environmental, **150-151**, 82-92 (2014).
9. Paula M. Veiga, Zilacleide S. B. Sousa, Carla M. S. Polato, Marcio F. Portilho, Cláudia O. Veloso, and Cristiane A. Henriques. *Influence of the Incorporation of Transition Metals on the Basicity of Mg,Al-Mixed Oxides and on Their Catalytic Properties for Transesterification of Vegetable Oils*, Journal of Catalysts, **2013**, 1-10 (2013).

Liên hệ: Nguyễn Trung Thành

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: thanh.nguyentrung@hust.edu.vn; Điện thoại: 0913467588.