

## TỔNG HỢP $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ KÍCH THUỐC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY OXALYL DIHYDRAZIN VÀ THẨM ĐÒ KHẢ NĂNG XÚC TÁC TRÊN PHẢN ỨNG PHÂN HỦY METYLEN XANH

Nguyễn Thị Thúy Hằng<sup>1,\*</sup>, Lương Thị Lan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - Đại học Thái Nguyên

<sup>2</sup>Cao học Hóa K23 - Trường Đại học Sư phạm Đại học Thái Nguyên

### TÓM TẮT

Kẽm aluminat ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel với chất nền là oxalyl dihydrazin (ODH). Mẫu đã tổng hợp nung ở bốn nhiệt độ khác nhau (500°C, 600°C, 700°C, 800°C) trong 2 giờ. Bằng các phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM), phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), phương pháp đo diện tích bề mặt riêng BET đã được sử dụng để nghiên cứu các mẫu. Các điều kiện thí nghiệm như pH của dung dịch, nhiệt độ nung, nhiệt độ tạo gel được kiểm soát nghiêm ngặt. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD) cho biết cấu trúc spinel của mẫu. Đo TEM, BET cho thấy các hạt nano kẽm aluminat có kích thước hạt trung bình < 20 nm và diện tích bề mặt riêng là 47,9 m<sup>2</sup>/g. Hoạt tính xúc tác của các hạt nano  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy metylen xanh bằng  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sự phân hủy của chất metylen xanh đạt 93,1% sau 5 giờ khi có mặt  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

**Từ khóa:**  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , phương pháp đốt cháy, hoạt tính xúc tác, xanh metylen

### MỞ ĐẦU

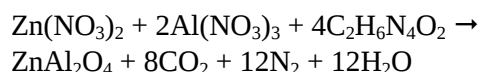
Kẽm aluminat  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  là oxit hỗn hợp kiểu spinel có nhiều ứng dụng trong đời sống và trong các ngành công nghiệp điện tử. Nhiều tác giả đã tổng hợp được  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  có kích thước nanomet [1, 2, 3]. Trong hoá học  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dùng làm chất xúc tác được sử dụng như chất xúc tác hỗ trợ vì nó có nhiệt độ ổn định cao, độ axit thấp và tính kỵ nước. Đặc biệt  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  được sử dụng trong sản xuất đồ gốm, sứ, gạch men để chống lại sự ăn mòn và bảo vệ lớp vỏ men [3].  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  còn được sử dụng nhiều làm chất bán dẫn vì nó thích hợp cho các ứng dụng quang điện tử tia cực tím [4].  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  làm chất xúc tác đã làm tăng hiệu suất chuyển hóa anisole ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ ) cũng như các dẫn xuất của o-metyl phenol. Hình thái và cấu trúc các nano spinel có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của nó. Các đặc trưng này phụ thuộc vào các yếu tố như chất nền, nhiệt độ và thời gian nung, tỷ lệ mol các cấu tử... Metylen xanh (MB) là một hợp chất dị vòng thơm. MB là chất được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, nhất là trong sinh học và hóa học [5]. Việc phát triển các

phương pháp hiệu quả để giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường nước bởi các chất hữu cơ độc hại đã có những mối quan tâm toàn cầu. Trong bài báo này chúng tôi đã tổng hợp oxit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bằng phương pháp đốt cháy trong chất nền oxalyl dihydrazin (ODH) và thẩm dò khả năng xúc tác cho quá trình phân hủy MB.

### THỰC NGHIỆM

#### Chế tạo vật liệu

Hòa tan một lượng thích hợp ODH vào nước nóng và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi ODH tan hết. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch muối nitrat  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  vào dung dịch ODH với tỉ lệ mol tương ứng. Dung dịch được khuấy cho đến khi hệ đồng nhất được tạo thành. Sấy khô mẫu, sau đó nung ở nhiệt độ thích hợp thu được oxit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . [4] Giả thiết các phương trình phản ứng xảy ra như sau:



#### Phương pháp nghiên cứu

- Thành phần pha của mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức ở nhiệt độ phòng với góc quét  $2\theta = 20 \div 70^\circ$ , bước nhảy  $0,03^\circ$ . Kích thước hạt trung bình (nm) của oxit được tính theo phương trình Scherrer:

\* Tel: 0912 471791, Email: thuyhangdhkcn@gmail.com

$$\bar{r} = \frac{0,89.\lambda}{\beta \cos \theta}$$

trong đó:  $\bar{r}$  là kích thước hạt trung bình (nm),  $\lambda$  là bước sóng  $K_{\alpha}$  của anốt Cu (0,15406 nm),  $\beta$  là độ rộng của pic ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian,  $\theta$  là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

- Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL - 5300 (Nhật Bản) và truyền qua (TEM) JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản).

- Diện tích bề mặt riêng của mẫu được đo bằng phương pháp BET trên máy Tri Star 3000 của hãng Micromeritic (USA).

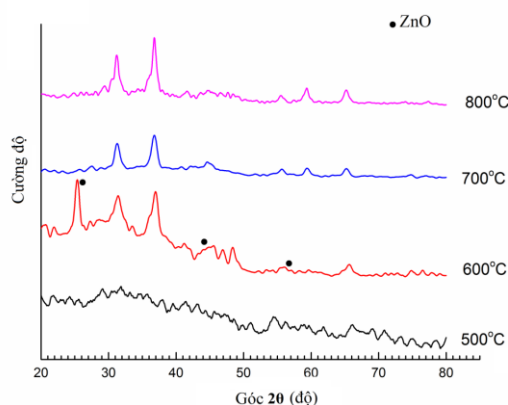
- Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của mẫu được ghi trên máy Hitachi S - 4800 (Nhật Bản).

- Đo phổ hấp thụ phân tử UV-Vis trên máy UV - Vis 1700 (Nhật Bản)

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến quá trình tạo thành pha tinh thể chúng tôi tiến hành điều chế mẫu với tỉ lệ mol  $Zn^{2+}/Al^{3+} = 1/2$  và tỷ lệ mol  $(Zn^{2+}, Al^{3+})/ODH = 1/3$ ; pH = 3; nhiệt độ tạo gel 70°C. Mẫu sau khi sấy khô ở 70°C nung ở các nhiệt độ 500°C, 600°C, 700°C, 800°C trong 2 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được đưa ra ở hình 1



**Hình 1.** Giản đồ XRD của mẫu  $ZnAl_2O_4$  ở các nhiệt độ nung khác nhau

Hình 1 cho thấy mẫu nung ở 500°C chưa hình thành pha  $ZnAl_2O_4$ , mẫu nung ở 600°C còn

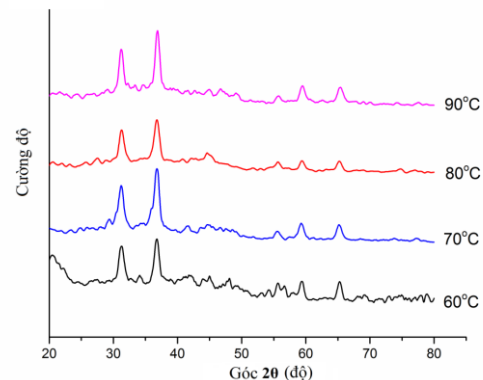
lẫn pha ZnO. Ở nhiệt độ 700°C và 800°C thu được đơn pha của  $ZnAl_2O_4$ . Tuy nhiên mẫu nung ở 700°C tinh thể thu được có kích thước hạt nhỏ hơn do đó chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu tối ưu là 700°C.

**Bảng 1.** Kích thước hạt tinh thể  $ZnAl_2O_4$  ở các nhiệt độ nung khác nhau

| $t_{\text{nung mẫu}}^{\circ}(^{\circ}C)$ | $\lambda$ (nm) | $\theta$ (độ) | $\beta$ (độ) | $\bar{r}$ (nm) |
|------------------------------------------|----------------|---------------|--------------|----------------|
| 700                                      | 0,15406        | 18,404        | 0,0121       | 12             |
| 800                                      | 0,15406        | 18,472        | 0,0100       | 15             |

### Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel, mẫu được điều chế ở điều kiện pH là 3, tỷ lệ mol  $(Zn^{2+}, Al^{3+})/ODH = 1/3$ , các nhiệt độ tạo gel khác nhau là 60°C; 70°C; 80°C; 90°C. Gel được sấy khô rồi nung ở 700°C trong 2 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 2.



**Hình 2.** Giản đồ XRD của mẫu  $ZnAl_2O_4$  ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau

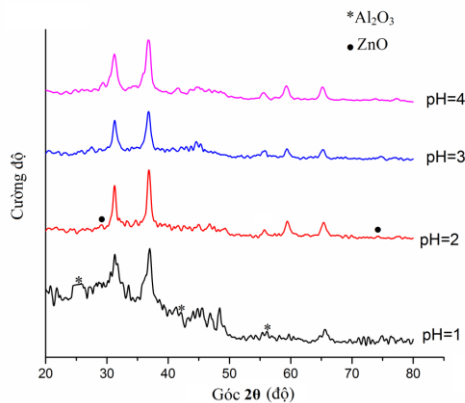
Trên hình 2 nhận thấy ở các nhiệt độ tạo gel được khảo sát đều thu được đơn pha của  $ZnAl_2O_4$ . Ở đây nhiệt độ tạo gel không ảnh hưởng đến sự tạo thành pha của  $ZnAl_2O_4$ . Tuy nhiên khi tạo gel ở 70°C độ kết tinh tốt hơn, kích thước hạt nhỏ hơn. Chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel là 70°C cho các thí nghiệm tiếp theo.

**Bảng 2.** Kích thước hạt tinh thể  $ZnAl_2O_4$  ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau

| $t_{\text{tạo gel}}^{\circ}(^{\circ}C)$ | $\lambda$ (nm) | $\theta$ (độ) | $\beta$ (độ) | $\bar{r}$ (nm) |
|-----------------------------------------|----------------|---------------|--------------|----------------|
| 60                                      | 0,15406        | 18,416        | 0,0077       | 19             |
| 70                                      | 0,15406        | 18,404        | 0,0012       | 12             |
| 80                                      | 0,15406        | 18,439        | 0,0107       | 14             |
| 90                                      | 0,15406        | 18,389        | 0,0096       | 15             |

### Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel

Để khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel, mẫu được điều chế theo tỷ lệ mol ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ )/ODH = 1/3, nhiệt độ tạo gel là 70°C, pH tạo gel thay đổi từ 1÷4. Nung mẫu ở 700°C trong 2 giờ. Tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu. Kết quả được chỉ ra ở hình 3.



**Hình 3.** Giản đồ XRD của mẫu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ở các pH tạo gel khác nhau

Từ hình 3 cho thấy pH tạo gel có ảnh hưởng đến quá trình hình thành pha của  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Ở pH bằng 1 và 2, ngoài pha  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  còn chứa pha  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  với hàm lượng nhỏ. Còn ở pH bằng 3 và 4 chỉ chứa đơn pha của  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Tuy nhiên ở pH bằng 3, độ kết tinh của mẫu tốt hơn, kích thước hạt tinh thể  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nhỏ hơn. Chúng tôi chọn pH tạo gel tối ưu là 3.

**Bảng 3.** Kích thước hạt tinh thể  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ở các pH tạo gel khác nhau

| pH | $\lambda$ (nm) | $\theta$ (độ) | B (độ) | $\bar{r}$ (nm) |
|----|----------------|---------------|--------|----------------|
| 3  | 0,15406        | 18,404        | 0,0121 | 12             |
| 4  | 0,15406        | 18,415        | 0,0094 | 16             |

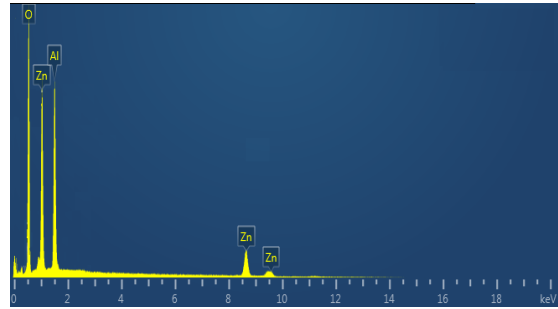
### Xác định đặc trưng vật liệu tổng hợp

Mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu: pH tạo gel = 3, nhiệt độ tạo gel là 70°C, tỉ lệ mol ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ )/ODH = 1/3, nhiệt độ nung mẫu 700°C trong 2 giờ. Dùng mẫu tối ưu để xác định đặc trưng của vật liệu.

### Kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

Kết quả ghi phổ EDS của mẫu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  được chỉ ra ở hình 4. Kết quả xác định phần trăm

về khối lượng các nguyên tố trong mẫu được chỉ ra ở bảng 4.



**Hình 4.** Phổ EDS của oxit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

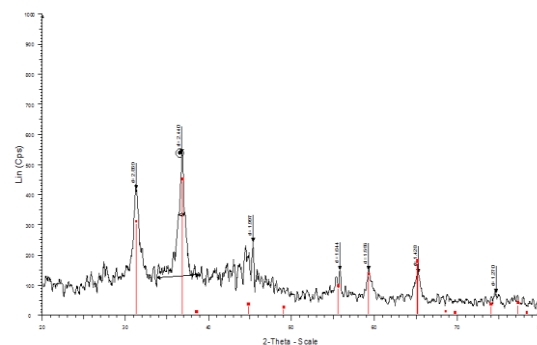
**Bảng 4.** Thành phần (%) về khối lượng các nguyên tố trong  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

| Oxit                      | %Zn   |       | %Al   |       | %O    |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | LT    | TN    | LT    | TN    | LT    | TN    |
| $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ | 35,66 | 33,51 | 29,43 | 28,76 | 34,91 | 37,48 |

Từ các kết quả cho thấy, trên phổ EDS của mẫu chỉ xuất hiện pic của các nguyên tố Zn, Al, O ngoài ra không có pic của nguyên tố khác, thành phần % về khối lượng các nguyên tố giữa thực nghiệm và lý thuyết khác nhau không nhiều, điều này chứng tỏ mẫu thu được là tinh khiết.

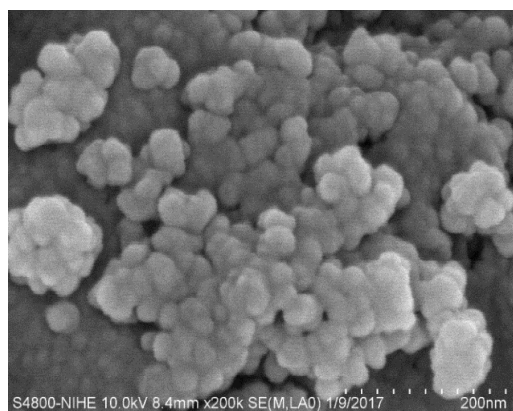
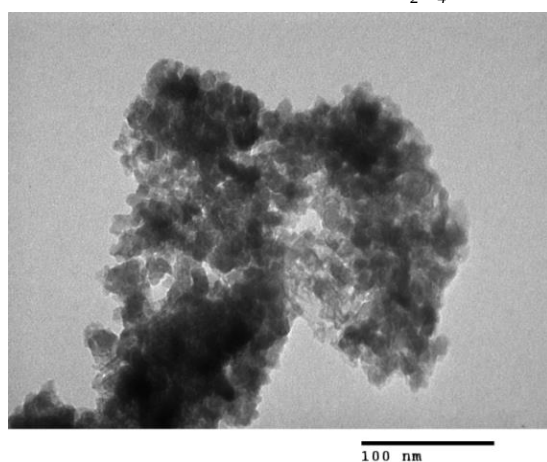
### Kết quả đo XRD, SEM, TEM, BET

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (hình 5) cho thấy mẫu thu được là đơn pha  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ứng

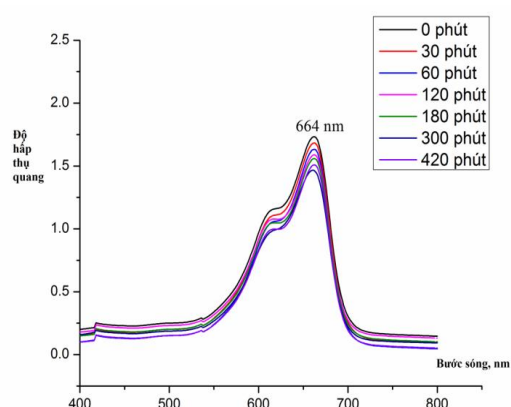


**Hình 5.** Giản đồ XRD của mẫu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  điều chế ở điều kiện tối ưu

Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM (hình 6) và truyền qua TEM (hình 7) cho thấy các hạt  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  thu được có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều khoảng 20nm. Diện tích bề mặt riêng của oxit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  đo được theo phương pháp BET là 47,9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

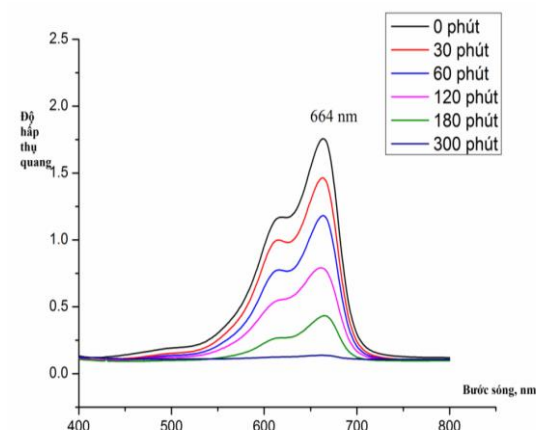
Hình 6. Ảnh SEM của  $ZnAl_2O_4$ Hình 7. Ảnh TEM của  $ZnAl_2O_4$ 

### Kết quả nghiên cứu khả năng xúc tác của $ZnAl_2O_4$ cho phản ứng phân hủy MB bằng $H_2O_2$

Hình 8. Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng phân hủy MB bởi  $H_2O_2$  khi không có xúc tác ở các thời gian khác nhau

Phổ UV-Vis của sản phẩm phân hủy metylen xanh ở nhiệt độ phòng trong trường hợp

không có xúc tác (chỉ có  $H_2O_2$ ) và có xúc tác  $ZnAl_2O_4$  được đưa ra ở hình 8 và 9. Hiệu suất phân hủy MB khi chỉ có  $H_2O_2$  ( $H_1\%$ ) và khi có xúc tác  $ZnAl_2O_4$  ( $H_2\%$ ) được chỉ ra ở bảng 5.

Hình 9. Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng phân hủy MB bởi  $H_2O_2$  khi có xúc tác  $ZnAl_2O_4$  ở các thời gian khác nhauBảng 5. Hiệu suất phân hủy MB theo thời gian trong trường hợp không có và có xúc tác  $ZnAl_2O_4$ 

| STT | Thời gian (phút) | $H_1$ (%) | $H_2$ (%) |
|-----|------------------|-----------|-----------|
| 1   | 30               | 3,1       | 15,5      |
| 2   | 60               | 5,4       | 32,0      |
| 3   | 120              | 8,6       | 54,8      |
| 4   | 180              | 10,3      | 75,8      |
| 5   | 300              | 13,2      | 93,1      |

Từ hình 8 và hình 9 và bảng 5 cho thấy mẫu xúc tác làm cho phản ứng phân hủy MB bằng  $H_2O_2$  xảy ra nhanh hơn rất nhiều so với trường hợp không có xúc tác.  $H_2O_2$  (không có xúc tác) cũng có khả năng phân hủy MB nhưng rất chậm. Hiệu suất phân hủy MB lên tới 93,1% sau 5 giờ khi có mặt  $ZnAl_2O_4$ .

Theo lý thuyết, khi phân hủy MB sẽ thu được các sản phẩm cuối cùng là các chất vô cơ như  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ...[6]. Khi đó phân tử MB không còn nhóm mang màu nên vận hấp thụ tại bước sóng 664 nm giảm mạnh. Như vậy, vật liệu  $ZnAl_2O_4$  có khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy MB tạo thành các sản phẩm không còn nhóm mang màu.

Tác giả Khaledi và các cộng sự [3] đã công bố kết quả nghiên cứu tổng hợp được  $ZnAl_2O_4$  có kích thước hạt trung bình khoảng 22,0-26,4 nm bằng phương pháp sol - gel khi

đi từ tiền chất trietanol amin. Tác giả Jamal và các cộng sự [2] đã tổng hợp được spinel  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bằng phương pháp đốt cháy sol-gel trong chất nền etylen glycol khi nung ở  $700^\circ\text{C}$  trong 6 giờ, thu được oxit có kích thước tinh thể trung bình 40 nm. Như vậy spinel  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy trong chất nền oxalyl dihydrazin (ODH), có nhiệt độ nung thấp và kích thước nhỏ.

#### KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu tổng hợp oxit nano  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bằng phương pháp đốt cháy dung dịch với chất nền là ODH. ở điều kiện thích hợp tỉ lệ mol  $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$ , tỉ lệ mol KL/ODH = 1/3, pH = 3, nhiệt độ tạo mẫu là  $70^\circ\text{C}$ , nhiệt độ nung mẫu là  $700^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. - Oxit thu được có dạng hình cầu, kích thước hạt trung bình < 20 nm. Kích thước hạt tinh thể trung bình là 12,1 nm và diện tích bề mặt riêng theo BET là  $47,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Trên phổ EDS của mẫu chỉ xuất hiện pic của các nguyên tố Zn, Al, O ngoài ra không xuất hiện pic của nguyên tố khác.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xúc tác của oxit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  trong phản ứng phân hủy metylen xanh bằng  $\text{H}_2\text{O}_2$  cho thấy hiệu suất phân hủy khi có chất xúc tác  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  là 93,1% sau 5 giờ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Grabowska, Zawadzki, and Syper (2004), "Transformation of anisole over  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 265(2), pp. 221-227.
2. Jamal, D SAKTHI, and Anantharaman (2011), "On structural, optical and dielectric properties of zinc aluminate nanoparticles", *Bulletin of Materials Science*, 34(2), pp. 251-259.
3. A.G. Khaledi, S. Afshar, H.S. Jahromi (2012), "Improving  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  structure by using chelating agents", *Materials Chemistry and Physics*, 135, pp 855-862.
4. Edson Luiz Foletto, Suellen Batiston, Jana Marimon Simões, Mariana Moro Bassaco, Letícia Severo Fagundes Pereira, Érico Marlon de Moraes Flores, Edson Irineu Muller (2012), "Synthesis of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles by different routes and the effects of its pore size on the photocatalytic process", *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, pp 29-33.
5. Shu-Ting Liu, Ao-Bo Zhang, Kang-Kang Yan, Ying Ye, Xue-Gang Chen (2014), "Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Co) nanocomposites: Pathways and mechanisms", *Separation and Purification Technology*, 135, pp.35-41.
6. Liu, et al. (2014), "Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M= Mn, Co) nanocomposites: Pathways and mechanisms", *Separation and Purification Technology*, 135, pp. 35 – 41.

## SUMMARY

**SYNTHESIS  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  NANOSIZED BY OXALYL DIHYDRAZIDE COMBUSTION METHOD AND CATALYTIC PROPERTIES IN METHYLENE BLUE DECOMPOSITION REACTION****Nguyen Thi Thuy Hang<sup>1\*</sup>, Luong Thi Lan**<sup>1</sup>University of Technology - TNU, <sup>2</sup>University of Education - TNU

Zinc aluminat ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles were prepared by combustion method using oxalyl dihydrazide (ODH) as fuel. The powder as prepared was annealed at four different temperatures (500°C, 600°C, 700°C, 800°C) for 2 hours. X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy dispersive X-ray (EDS), surface area measurements (BET) have been used for characterization of the prepared samples. The process conditions such as solution pH, calcinations temperature, temperature gel formation are carefully controlled. The XRD patterns confirm the spinel structure of the samples. TEM, BET analysis of the final thermolysis product reveals the formation of monodisperse zinc aluminat nanoparticles with an average particle size under 20 nm and specific surface area is 47.9 m<sup>2</sup>/g. The catalytic activity of the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles was investigated by the methylene blue decomposition reaction with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The decomposition of methylene blue reaches 93.1% after 5 hours lighting.

**Keyword:**  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , combustion method, catalytic, methylene blue

*Ngày nhận bài: 01/11/2017; Ngày phản biện: 23/11/2017; Ngày duyệt đăng: 05/01/2018*

---

\* Tel: 0912 471791, Email: thuyhangdhkcn@gmail.com