

## **Hidroksida Berlapis Ganda ZnCrCl: Kesan Haba Terhadap Luas Permukaan dan Keliangan**

**Mohd Zobir Hussein, Zulkarnain Zainal, Ramli Ibrahim dan Hii Hiong Swee**

*Jabatan Kimia  
Fakulti Sains dan Pengajian Alam Sekitar  
Universiti Pertanian Malaysia  
43400 UPM Serdang, Selangor D.E., Malaysia*

Received 16 November 1994

### **ABSTRAK**

Hidroksida berlapis ganda (HBG) ZnCrCl, dengan nisbah Zn/Cr (R) 3 dan 4 telah disediakan dengan kaedah pemendakan bersama. Hasil daripada penyediaan HBG ini, sampel HBG terawat haba (HTH) telah disediakan. Struktur pukalnya telah dikaji dengan kaedah pembelauan sinar-X dan penganalisis luas permukaan. Analisis pembelauan sinar-X menunjukkan bahawa fasa HBG tidak berubah terhadap pemanasan sehingga suhu 250°C bagi pemanasan selama 5 jam dalam ketuhar pada tekanan atmosfera. Namun begitu fasa baru, iaitu fasa seperti-spinel dan ZnO muncul bila sampel dipanaskan pada 350°C dan lebih pada jangka masa yang sama. Luas permukaan spesifik menurun dengan pertambahan suhu (bagi suhu antara 450-850°C) bagi kedua-dua R, tetapi tiada tren yang jelas yang dapat diperhatikan bagi suhu pemanasan 250-350°C. Purata garis pusat liang didapati optimum pada 550°C dan 450°C bagi masing-masing R = 3 dan 4.

### **ABSTRACT**

ZnCrCl layered double hydroxides, with Zn/Cr ratios (R) 3 and 4 were prepared by a coprecipitation method and heat treated samples were subsequently prepared. Their bulk structure was investigated by X-ray diffraction and surface area techniques. X-ray diffraction analysis showed that the layered double hydroxide phase remained unchanged upon heating up to 250°C for 5 h in an oven at atmospheric pressure. However, new phases, namely spinel-like and ZnO phases appeared when the samples were heated at 350°C and above for the same duration. The specific surface areas decreased with increasing temperature (between 450-850°C) for both R values but no trend was observed for temperatures between 250-350°C. Average pore diameter was found to be optimum at 550°C and 450°C for R = 3 and 4, respectively.

**Kata kunci: hidroksida berlapis ganda, luas permukaan, keliangan**

## PENGENALAN

HBG merupakan bahan pelbagai fungsi yang dapat digunakan dengan meluas dalam pelbagai industri, sebagai mangkin, bahan perubatan, bahan penyerap dan sebagainya. Sebagai mangkin, ia juga digunakan dengan meluas bagi pemangkinan pempolimeran, penghidrogenan dan Ziegler-Natta, sementara dalam bidang perubatan ia digunakan sebagai antiasid, antipepsin dan penstabil. Selain daripada itu ia berguna sebagai penstabil polivinil klorida, penyerap air kumbahan, perencat pembakaran, penapis molekul dan penukar ion.

Bergantung kepada kegunaannya, pemilihan anion dan kation yang menjuzuki HBG adalah penting, dan boleh disesuaikan dengan sifat bahan akhir yang diperlukan. Ia boleh digunakan sama ada secara terus atau setelah rawatan haba dilakukan.

Sifat penting HBG terawat haba (HTH) ialah (Cavani *et al.* 1991)

- a) Oksida bes dengan luas permukaan yang tinggi dapat dihasilkan.
- b) Pembentukan campuran oksida yang homogen, dengan saiz hablur yang sangat kecil, dan dengan penurunan akan menghasilkan kristalit logam stabil haba.
- c) "Kesan Ingatan" ("Memory effect"), yang membolehkan pembentukan semula (pada keadaan sederhana) struktur HBG asal apabila disentuh dengan oksida HTH dengan larutan berair yang mengandungi anion-anion.

Sifat-sifat di atas adalah berguna khususnya bagi penghasilan mangkin oksida heterogen bagi penghidrogenan, mangkin bes dan mangkin tersokong.

Selain suhu rawatan, keadaan rawatan dijalankan sama ada dalam keadaan vakum, berudara atau keadaan lengai juga adalah penting, kerana ini mempengaruhi hasil bahan pengoksidaan yang akan didapati (Cavani *et al.* 1991).

Kertas ini akan membincangkan bagaimana haba memainkan peranan terhadap luas permukaan serta keliangan HBG bagi sistem ZnCrCl. Pembentukan fasa lain akibat daripada pemanasan juga akan dikemukakan.

## BAHAN DAN KAEDAH

HBG ZnCrCl disediakan dengan kaedah pemendakan bersama mengikut kaedah yang telah disyorkan (Reichle 1986). Nisbah Zn/Cr (R) yang tertentu dipilih dan tindak balas dengan NaOH dilakukan dalam kelalang kun pada suhu bilik dan hasilnya dikacau pada suhu 80°C selama 16 jam. Hablur yang terhasil dicuci beberapa kali dengan air suling, dikering dan disimpan dalam desikator untuk rawatan selanjutnya.

Rawatan haba dijalankan dengan menimbang lebih kurang 1 g HBG tersebut dan dimasukkan ke dalam mangkuk pijar dan dipanaskan selama

5 jam pada suhu antara 350-850°C, dalam ketuhar untuk menghasilkan HTH. HTH ini kemudiannya disejukkan dan disimpan dalam botol sampel sebelum analisis luas permukaan dan XRD dilakukan.

Pembentukan hablur HBG dikaji dengan XRD, Phillips Model PM 1730 dan penentuan luas permukaan dilakukan dengan kaedah BET, menggunakan penganalisis luas permukaan, Micromeritics ASAP 2000. Bagi tujuan analisis luas permukaan, sampel dipanaskan kembali pada suhu 250°C dan divakumkan sebelum penjerapan gas nitrogen pada suhu 77K dijalankan.

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

### *Kesan Suhu Terhadap Pembentukan Oksida*

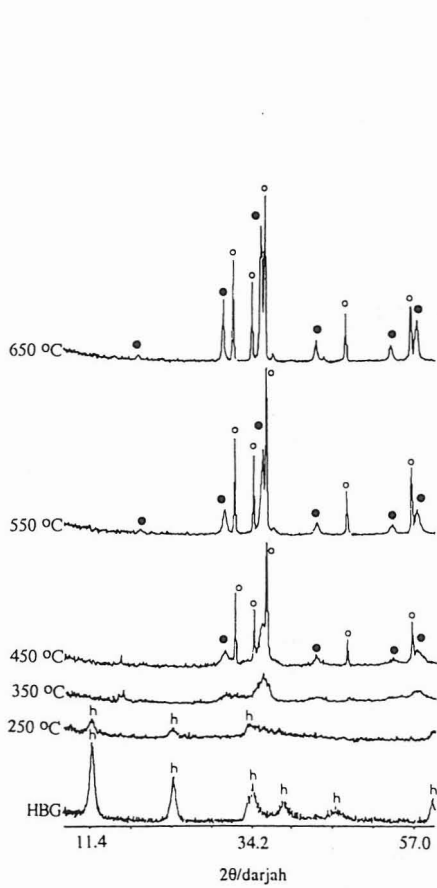
Rajah 1 dan 2 masing-masing menunjukkan spektrum XRD bagi HBG sistem ZnCrCl dengan nilai  $R = 3$  dan  $4$  yang dihasilkan daripada proses pemendakan bersama seperti yang diterangkan terdahulu. Juga disertakan ialah HTH yang didapati dengan rawatan haba antara 350-650°C, sementara XRD bagi HTH yang dirawat pada 750°C dan 850°C bagi kedua-dua nilai  $R$  mempunyai corak belauan yang setara dengan HTH yang dipanaskan pada 650°C dan tidak disertakan.

Jarak antara lapisan-lapisan basal HBG tanpa rawatan haba bagi sistem ini bergantung kepada nilai  $R$ , iaitu 7.75Å bagi  $R = 3$  dan 7.59Å bagi  $R = 4$ . Sifat ini sama seperti sifat bagi sistem HBG MgAlCO<sub>3</sub> (Misra and Perrota 1992).

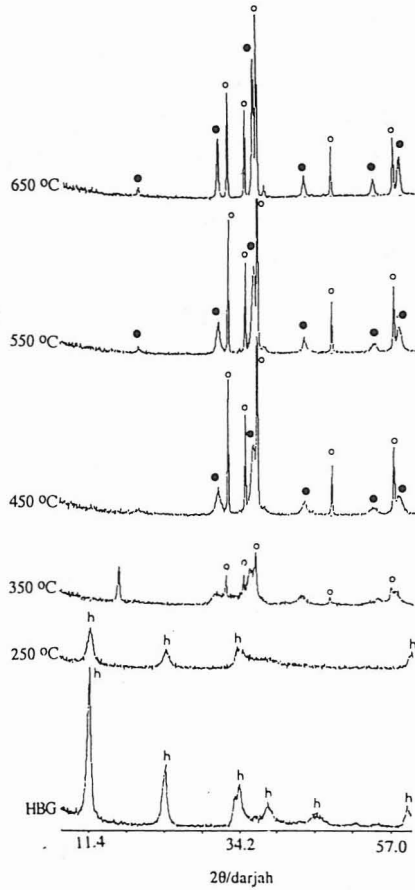
Bagi kedua-dua sampel iaitu  $R = 3$  dan  $R = 4$ , pemanasan pada suhu 250°C akan merendahkan keamatan puncak-puncak HBG, dan puncak ini hapus apabila pemanasan dilakukan pada 350°C atau lebih. Sebaliknya puncak baru yang lain muncul, hasil daripada pembentukan fasa seperti-spinel dan ZnO<sub>2</sub> (Bertoldi *et al.* 1988) seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1 dan 2. Ini bermakna bahawa fasa HBG akan terhapus pada pemanasan disekitar 350°C atau lebih, dan pembentukan dua fasa baru, fasa seperti-spinel dan ZnO berlaku. Pembentukan dua fasa ini juga bertambah dengan pertambahan suhu, seperti yang ditunjukkan dengan pertambahan keamatan puncak-puncak corak pembelauan sinar-X bagi kedua-dua fasa tersebut.

### *Isoterma Jerapan*

Rajah 3 dan 4 menunjukkan histerisis isoterma jerapan dan penyahjerapan bagi HTH. Bagi kedua-dua Rajah tersebut, jelas menunjukkan bahawa HTH pada suhu 250°C menunjukkan histerisis Jenis B, berbanding dengan Jenis E mengikut pengelasan de Boer (de Boer 1958) bagi HTH yang telah dirawat pada julat suhu 350-850°C. Selain daripada itu didapati juga bahawa pada julat suhu ini, gelung histerisis semakin rapat apabila suhu rawatan semakin tinggi.



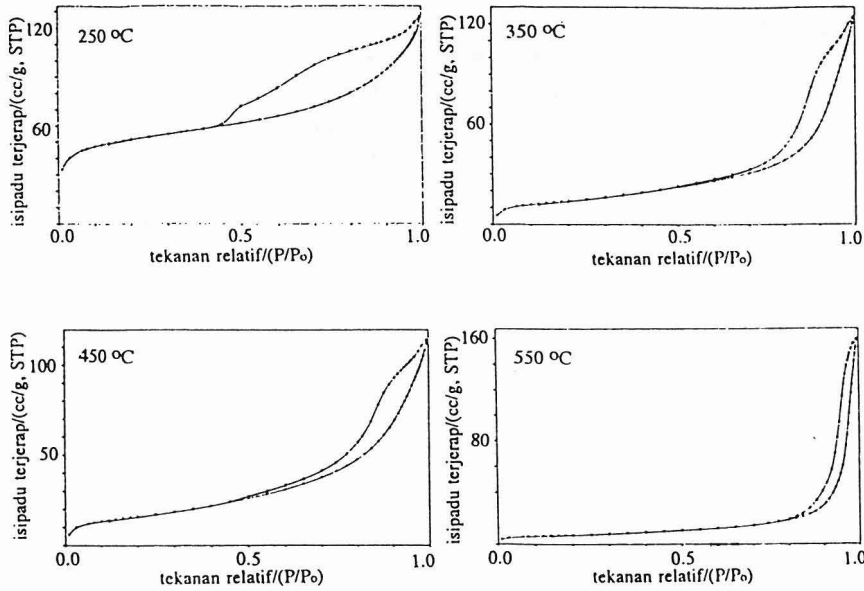
Rajah 1: Corak pembelauan sinar-X bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya bagi  $R=3$ , (○) ZnO, (●) fasa seperti-spinel dan (h) HBG.



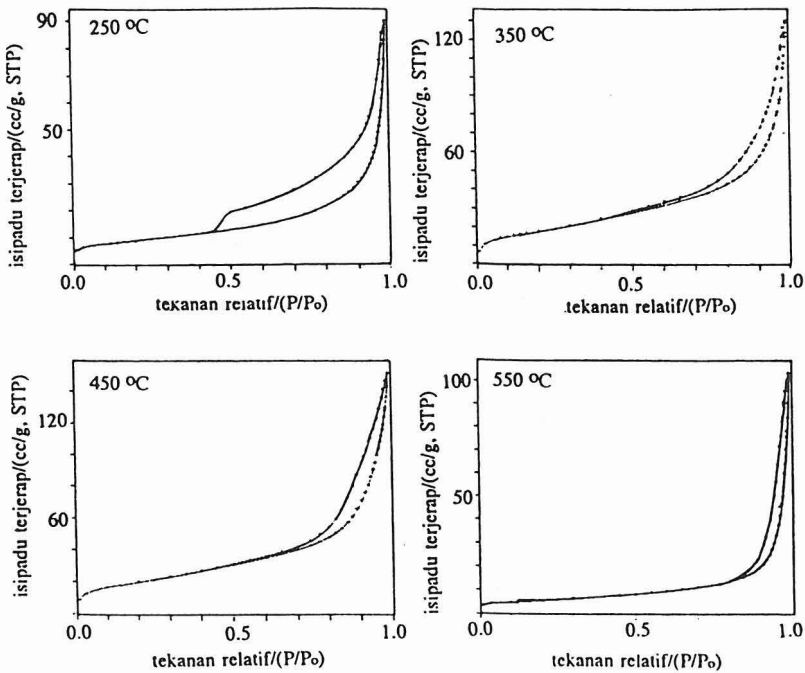
Rajah 2: Corak pembelauan sinar-X bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya bagi  $R=4$ , (○) ZnO, (●) fasa seperti-spinel dan (h) HBG.

Histerisis Jenis B dicirikan dengan bentuk liang rerambut slit terbuka atau rerambut berjasad lebar dan berleher sempit serta pendek. Namun begitu berdasarkan kehadiran fasa HBG, maka rerambut berbentuk slit terbuka adalah lebih sesuai bagi pentafsiran histeresis tersebut.

Rawatan haba pada julat suhu 350-850°C menghasilkan histerisis jenis E, dengan gelung histeresis semakin sempit dengan pertambahan suhu. Perubahan bentuk histerisis ini adalah selari dengan perubahan bentuk liang yang dijangkakan akibat daripada pembentukan fasa baru seperti-spinel dan ZnO dan dicirikan dengan bentuk liang rerambut tubular tak seragam.



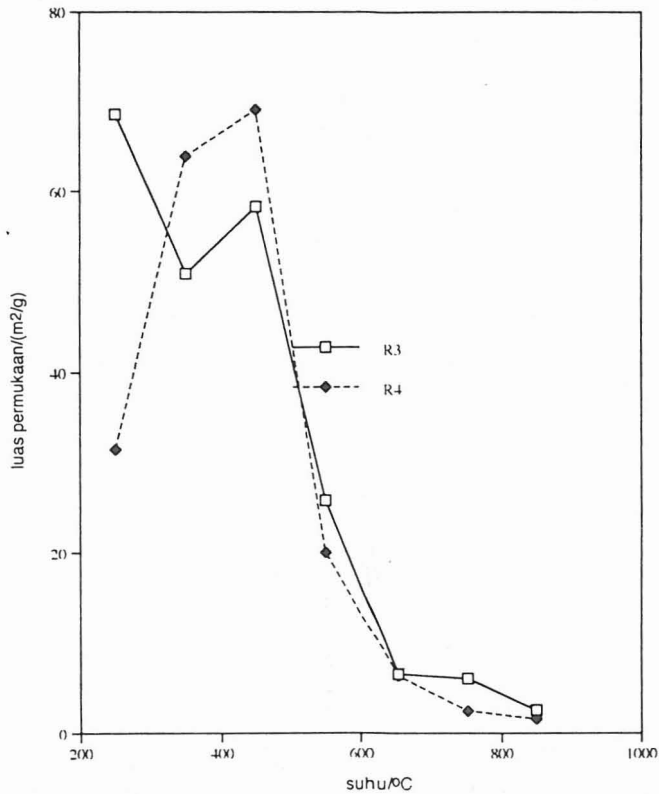
Rajah 3: Histerisis isoterma jerapan bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya bagi R=3.



Rajah 4: Histerisis isoterma jerapan bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya bagi R=4.

### Luas Permukaan

Rajah 5 menunjukkan kesan suhu rawatan terhadap luas permukaan hasil HTH bagi R = 3 dan 4 yang jelas menunjukkan bahawa pertambahan suhu akan menambahkan luas permukaan HTH bagi kedua-dua sampel. Walau bagaimanapun ini hanya berlaku sehingga tercapai satu takat optimum, dan pemanasan seterusnya akan merendahkan luas permukaan HTH.



Rajah 5: Perbandingan luas permukaan spesifik terhadap suhu bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya bagi R = 3 dan R = 4.

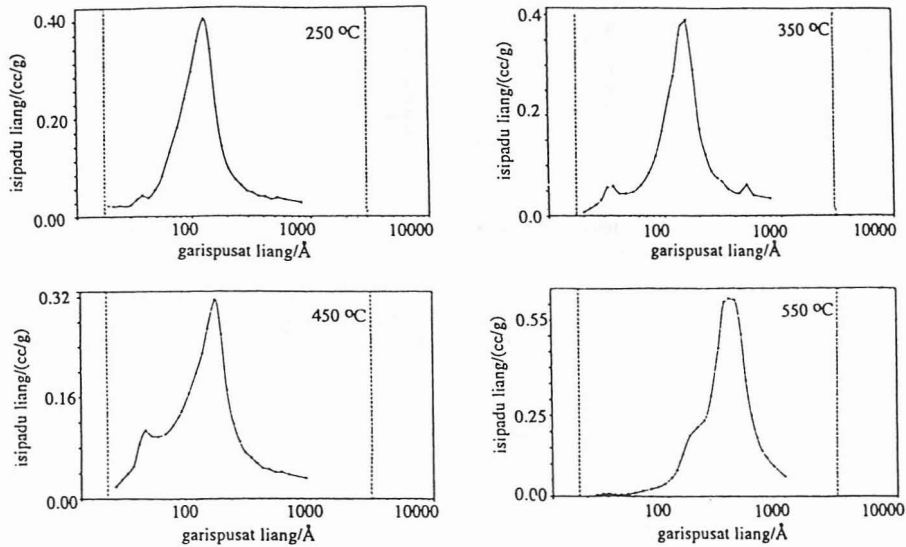
Pertambahan luas permukaan HTH pada awal rawatan disebabkan oleh penyingkiran air dan pembentukan liang-liang akibat daripada rawatan haba.

Rawatan haba seterusnya menurunkan luas permukaan kerana pembentukan zink kromat amorfous di sekitar 300°C dan selepas itu zink kromat ini berubah hampir lengkap kepada fasa seperti-spinel yang tidak stoikiometrik, di sekitar suhu 400°C. Pada suhu yang lebih tinggi, ZnO yang berlebihan dalam spinel akan keluar daripada struktur tersebut

(Bertoldi *et al.* 1988). Transformasi ini dapat dikaitkan dengan pertambahan ZnO bebas dan mengakibatkan penurunan nilai luas permukaan.

*Keliangan*

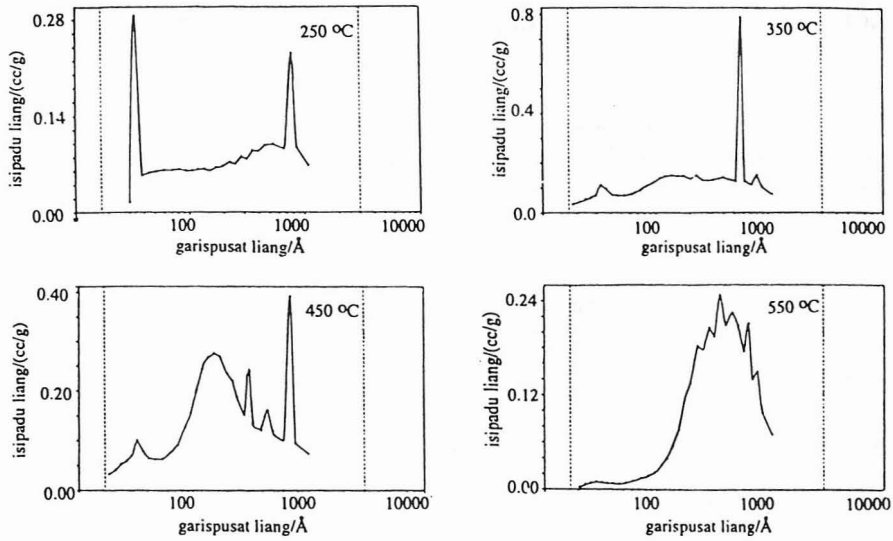
Rajah 6 dan 7 menunjukkan taburan saiz liang, iaitu plot garis pusat liang melawan isipadu liang bagi R = 3 dan 4, pada suhu rawatan antara 250-550°C.



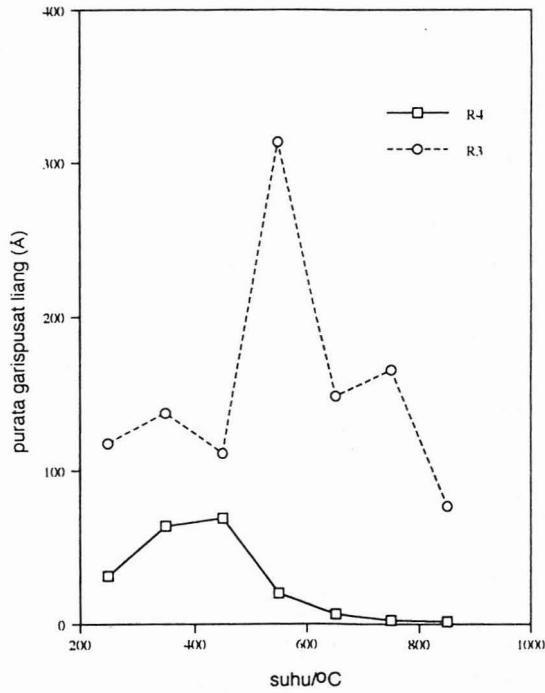
Rajah 6: Fungsi taburan saiz liang terhadap suhu rawatan bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya untuk R = 3.

Bagi R = 3, taburan saiz liang bagi HTH pada julat suhu 250-550°C dicirikan dengan kehadiran satu puncak yang lebar di sekitar 150Å. Puncak ini peka terhadap suhu di mana kenaikan suhu menyebabkan puncak ini hanyut kepada nilai yang lebih tinggi, mencapai nilai 350Å pada suhu rawatan 550°C.

Taburan saiz liang bagi HTH dengan R = 4, yang dirawat pada 250°C dicirikan dengan kehadiran puncak yang tajam di sekitar 30Å dan 80Å, dengan keamatan yang tinggi bagi puncak 30Å. Namun begitu puncak pada 30Å hampir musnah keseluruhannya apabila suhu rawatan dinaikkan kepada 350°C, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 7. Pemanasan selanjutnya pula memusnahkan puncak 80Å, sementara pembentukan pelbagai puncak berlaku dengan puncak 200Å lebih lebar dan dominan dan seterusnya pertambahan suhu menghasilkan puncak yang sangat lebar berpusat di sekitar 400Å pada julat 100-1000 Å.



Rajah 7: Fungsi taburan saiz liang terhadap suhu rawatan bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya untuk  $R=4$ .



Rajah 8: Perbandingan taburan saiz liang terhadap suhu rawatan bagi sistem HBG ZnCrCl dan HTHnya untuk  $R=3$  dan  $R=4$ .



Perbandingan taburan saiz liang bagi kedua-dua sampel akibat rawatan haba pada suhu berbeza diberikan dalam *Rajah 8*. Bagi kedua-dua sampel, garis pusat purata saiz liang bertambah dengan pertambahan suhu, dengan mencapai satu takat optimum pada suhu 550°C, bagi R = 3 dan suhu 450°C, bagi R = 4. Selepas suhu ini, garis pusat purata saiz liang pada umumnya berkurang dengan pertambahan suhu.

### KESIMPULAN

Kajian ini menunjukkan bahawa rawatan haba terhadap HBG akan mengakibatkan pembentukan fasa lain dan seterusnya sifat ekafasa (monophasic) akan termusnah. Kuantiti fasa lain yang terbentuk bergantung kepada suhu rawatan dan seandainya kajian kuantitatif dilakukan maka pemilihan suhu rawatan akan membolehkan kita mengawal kuantiti fasa lain yang terbentuk, mengikut keperluan penggunaan.

### PENGHARGAAN

Penghargaan kepada MPKSN kerana membiayai projek ini di bawah geran penyelidikan IRPA (02-05-009-JO4) dan Sdr. Azali Md Sab yang telah menjalankan analisis pembelauan sinar-X.

### RUJUKAN

- ALLEN, T. 1990. *Particle Size Measurement*, 4th edn. London: Chapman and Hall, p. 627-630.
- BERTOLDI, M., B. FUBINI, E. GIAMELLO, G. BUSCA, F. TRIFIRO and A. VACCARI. 1988. Structure and reactivity of zinc-chromium mixed oxides, Part 1: The role of non-stoichiometry on bulk and surface properties. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84(5)**: 1405-1421.
- CAVANI, F., F. TRIFIRO and A. VACCARI. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application. *Catalysis Today* **11(2)**: 173-291.
- DE BOER, J.H. 1958. *The Structure and Properties of Porous Materials*. London: Butterworths.
- MISRA, C. and J. PERROTA. 1992. Composition and properties of synthetic hydrotalcites. *Clays and Clay Minerals* **40(2)**: 145-150.
- REICHLER, W.T. 1986. Catalytic reactions by thermally activated synthetic, anionic clay minerals. *J. Catal.* **94**: 547-557.