

Tổng hợp ZnAl-LDH bằng phương pháp đồng kết tủa và nghiên cứu tính chất đặc trưng

Cao Thị Hồng^{1,2}, Nguyễn Thị Thơm^{1*}, Phạm Thị Năm¹, Phạm Đức Trung³, Phạm Thị Thu Giang⁴, Trần Đại Lâm¹

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, phường Tây Tựu, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 17/6/2025; ngày chuyển phản biện 19/6/2025; ngày nhận phản biện 30/6/2025; ngày chấp nhận đăng 5/7/2025

Tóm tắt:

Vật liệu hydroxit cấu trúc lớp kép (LDH) với cấu trúc hai chiều (2D) đang thu hút sự quan tâm lớn nhờ tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như lưu trữ năng lượng, xúc tác, cảm biến, điện tử và xử lý môi trường. Trong nghiên cứu này, phương pháp đồng kết tủa đơn giản đã được sử dụng để tổng hợp vật liệu ZnAl-LDH từ các tiền chất chứa kẽm và nhôm. Ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ và giá trị pH của dung dịch phản ứng đến đặc tính cấu trúc và hình thái của ZnAl-LDH đã được nghiên cứu. Phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) xác nhận sự tồn tại của các nhóm hydroxyl và carbonat đặc trưng trong cấu trúc lớp. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ điển hình của pha ZnAl-LDH với độ tinh thể cao. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy hình thái lớp dạng vảy và cấu trúc phân nhánh ba chiều dạng cụm. Phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) xác thực sự hiện diện của các nguyên tố Zn và Al với tỷ lệ mol phù hợp, tương ứng với mô hình lý thuyết của ZnAl-LDH. Kết quả nghiên cứu đóng góp thêm cơ sở cho việc thiết kế và phát triển các vật liệu LDH có thành phần và cấu trúc đa dạng, đáp ứng các yêu cầu ngày càng nghiêm ngặt của ngành công nghiệp và môi trường.

Từ khóa: đặc trưng vật liệu, đồng kết tủa hóa học, hydroxit cấu trúc lớp kép, ZnAl-LDH.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.4, 2.5

Synthesis and characterisation of ZnAl-LDH by co-precipitation

Thi Hong Cao^{1,2}, Thi Thom Nguyen^{1*}, Thi Nam Pham¹, Duc Trung Pham³, Thi Thu Giang Pham⁴, Dai Lam Tran¹

¹Institute for Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

³Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

⁴Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien Street, Tay Tuu Ward, Hanoi, Vietnam

Received 17 June 2025; revised 30 June 2025; accepted 5 July 2025

Abstract:

Two-dimensional layered double hydroxides (LDHs) have attracted considerable interest due to their potential applications in energy storage, catalysis, sensing, electronics, and environmental treatment. In this study, zinc-aluminum layered double hydroxides (ZnAl-LDHs) were synthesised using a simple co-precipitation method involving zinc and aluminum precursors. The effects of the $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ molar ratio and the pH value of the reaction solution on the structural and morphological characteristics of ZnAl-LDH were investigated. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy confirmed the presence of characteristic hydroxyl and carbonate groups in the layered structure. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed characteristic diffraction peaks of the ZnAl-LDH phase with high crystallinity. Scanning electron microscopy (SEM) demonstrated flake-like layered structures and three-dimensional coral-like clustered morphologies. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) further verified the presence of Zn and Al with an appropriate molar ratio, consistent with the theoretical model of ZnAl-LDH. The results provide a basis for the design and development of LDH materials with diverse compositions and structures to meet increasing industrial and environmental demands.

Keywords: chemical co-precipitation, layered double hydroxide, material characterisation, ZnAl-LDH.

Classification numbers: 1.3, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenthomsp@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Hydroxit cấu trúc lớp kép (LDH) là vật liệu vô cơ cấu trúc phân lớp, được quan tâm rộng rãi trong nghiên cứu nhờ đặc tính trao đổi ion linh hoạt, khả năng hấp phụ cao và độ ổn định tốt. Cấu trúc điển hình của LDH gồm các lớp hydroxit kim loại hóa trị hai và ba, xen kẽ bởi các anion và phân tử nước, thường biểu diễn bởi công thức tổng quát $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_x/n \cdot yH_2O$. Sự linh hoạt trong việc thay thế cation và anion cho phép điều chỉnh tính chất của LDH theo mục đích sử dụng [1-5].

Nhờ vào cấu trúc lớp đặc trưng và khả năng biến đổi linh hoạt về thành phần, LDH đã được ứng dụng hiệu quả trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ ion kim loại nặng, loại bỏ chất hữu cơ ô nhiễm, xúc tác, siêu tụ điện, chống ăn mòn, và xử lý nước thải. Đặc biệt, hiệu quả hấp phụ cao đối với các ion mang điện tích âm như phosphate, thuốc nhuộm hoặc chất diệt cỏ khiến LDH trở thành vật liệu tiềm năng cho các hệ xử lý môi trường [1-4, 6-13].

Trong số các tổ hợp kim loại phổ biến, hệ ZnAl-LDH thu hút sự chú ý do tính ổn định hóa học và khả năng tương tác tốt với nhiều anion trong dung dịch. Vật liệu này có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp, trong đó phương pháp đồng kết tủa là ưu tiên hàng đầu nhờ quy trình đơn giản, dễ kiểm soát và chi phí thấp [13-17]. Yếu tố pH và tỷ lệ mol giữa Zn^{2+}/Al^{3+} đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát hình thái học và đặc tính cấu trúc của sản phẩm cuối cùng, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất hấp phụ hoặc khả năng trao đổi ion [18-23].

Trong nghiên cứu này, ZnAl-LDH được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ các muối nitrat trong môi trường kiềm. Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol Zn^{2+}/Al^{3+} và pH dung dịch đến cấu trúc tinh thể, thành phần nguyên tố và hình thái vật liệu nhằm tối ưu hóa điều kiện tổng hợp cho ứng dụng xử lý môi trường.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98%), và NaOH (98%) - đều do Sigma Aldrich (Mỹ) cung cấp. Khí nitơ (N_2 , độ tinh khiết 99,999%) và C_2H_5OH (98%) được sản xuất trong nước. Các thiết bị thí nghiệm chính bao gồm: cân phân tích năm chữ số Mettler Toledo (Đức), máy khuấy từ gia nhiệt VELP (Ý), máy ly tâm Hermle Z366K (Đức) và tủ sấy chuyên dụng (Đức).

2.2. Tổng hợp ZnAl-LDH

Dung dịch chứa $Zn(NO_3)_2$ và $Al(NO_3)_3$ được chuẩn bị bằng cách hòa tan các tiền chất trong nước cất đã được khử CO_2 bằng cách sục khí N_2 , với các tỷ lệ mol Zn^{2+}/Al^{3+} lần lượt là 1:1, 2:1, 3:1 và 4:1, tương ứng với nồng độ mol của $Zn(NO_3)_2$ và $Al(NO_3)_3$ là 0,15;0,15; 0,30;0,15; 0,45;0,15 và 0,60;0,15 M. Dung dịch này sau đó được nhỏ từ từ vào 150 ml dung dịch NaOH 0,03 M dưới điều kiện khuấy liên tục.

Trong quá trình đồng kết tủa, pH dung dịch được duy trì trong khoảng 7-10 bằng cách nhỏ giọt bổ sung dung dịch NaOH 1 M với tốc độ 5 ml/phút. Quá trình phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 70°C trong vòng 24 giờ, sau đó hỗn hợp được để nguội và tiếp tục ủ ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Sản phẩm kết tủa thu được được ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi đạt pH trung tính, sau đó sấy khô dưới điều kiện chân không để thu nhận vật liệu ZnAl-LDH.

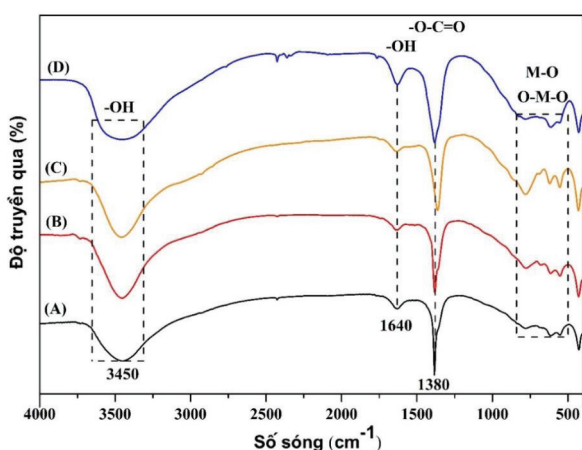
2.3. Phân tích đặc trưng tính chất của ZnAl-LDH

Vật liệu ZnAl-LDH tổng hợp được phân tích để xác định các đặc trưng tính chất quan trọng bao gồm: nhóm chức trong phân tử, hình thái học bề mặt, thành phần pha, và thành phần nguyên tố sử dụng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).

3. Kết quả và bàn luận

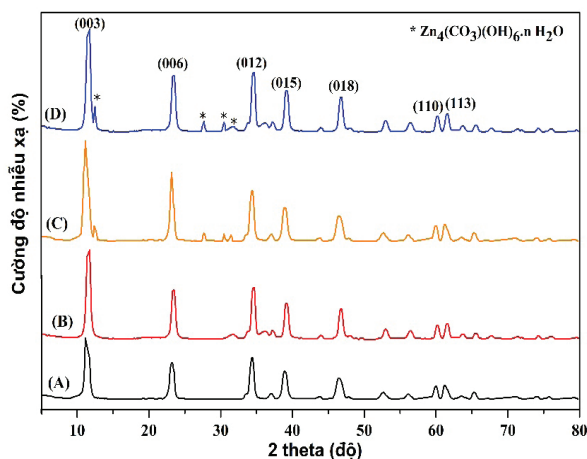
3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần

Sự hình thành cấu trúc của vật liệu ZnAl-LDH phụ thuộc đáng kể vào tỷ lệ mol giữa các cation kim loại trong dung dịch tiền chất [24]. Trong nghiên cứu này, tỷ lệ Zn^{2+}/Al^{3+} được điều chỉnh lần lượt là 1, 2, 3 và 4, ký hiệu tương ứng là Zn_1Al , Zn_2Al , Zn_3Al và Zn_4Al . Phổ FTIR (hình 1) của tất cả các mẫu đều xuất hiện dải hấp thụ mạnh và rộng tại khoảng 3450 cm^{-1} , đặc trưng cho nhóm hydroxyl (-OH) và nước liên kết trong cấu trúc lớp của ZnAl-LDH. Dải hấp thụ tại khoảng 1640 cm^{-1} cũng xác nhận sự hiện diện của nước liên kết, có thể tồn tại ở dạng phân tử tự do hoặc gắn với anion trong lớp xen kẽ. Ngoài ra, pic tại khoảng 1380 cm^{-1} biểu hiện sự có mặt của ion carbonate (CO_3^{2-}), đóng vai trò ổn định cấu trúc lớp. Sự dịch chuyển nhẹ của đỉnh này giữa các mẫu cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ Zn/Al đến cấu trúc và cách sắp xếp anion. Các dải hấp thụ trong vùng $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ là đặc trưng cho liên kết Zn-O và Al-O, xác nhận sự hình thành pha ZnAl-LDH điển hình [25-27].



Hình 1. Phổ IR của ZnAl-LDH được tổng hợp với tỷ lệ Zn/Al khác nhau: Zn₁Al (A), Zn₂Al (B), Zn₃Al (C) và Zn₄Al (D).

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnAl-LDH tổng hợp với các tỷ lệ mol Zn/Al lần lượt là 1, 2, 3 và 4 được trình bày trong hình 2. Tất cả các mẫu đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha hydroxide lớp, bao gồm các mặt phẳng (003), (006), (012), (015), (018), (110) và (113), tại các góc 2θ khoảng $11,7^\circ$, $23,5^\circ$ và từ 35 đến 70° [28]. Khi tỷ lệ Zn/Al là 1 và 2, cường độ các đỉnh, đặc biệt là đỉnh (003), tăng rõ rệt, cho thấy mức độ kết tinh cao và cấu trúc lớp phát triển ổn định. Trong đó, mẫu Zn₂Al có đỉnh sắc nét và cường độ mạnh nhất, phản ánh sự hình thành tinh thể tối ưu. Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ lên 3 và 4 (Zn₃Al, Zn₄Al), ngoài các đỉnh LDH vẫn còn giữ, còn xuất hiện thêm các đỉnh phụ (ký hiệu *), tương ứng với pha tạp Zn₄(CO₃)(OH)₆·nH₂O do dư lượng Zn. Như vậy, việc điều chỉnh hợp lý tỷ lệ Zn/Al đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát chất lượng tinh thể, trong đó tỷ lệ 2:1 được xác định là thích hợp cho quá trình tổng hợp ZnAl-LDH có độ tinh khiết cao và cấu trúc ổn định [28, 29].



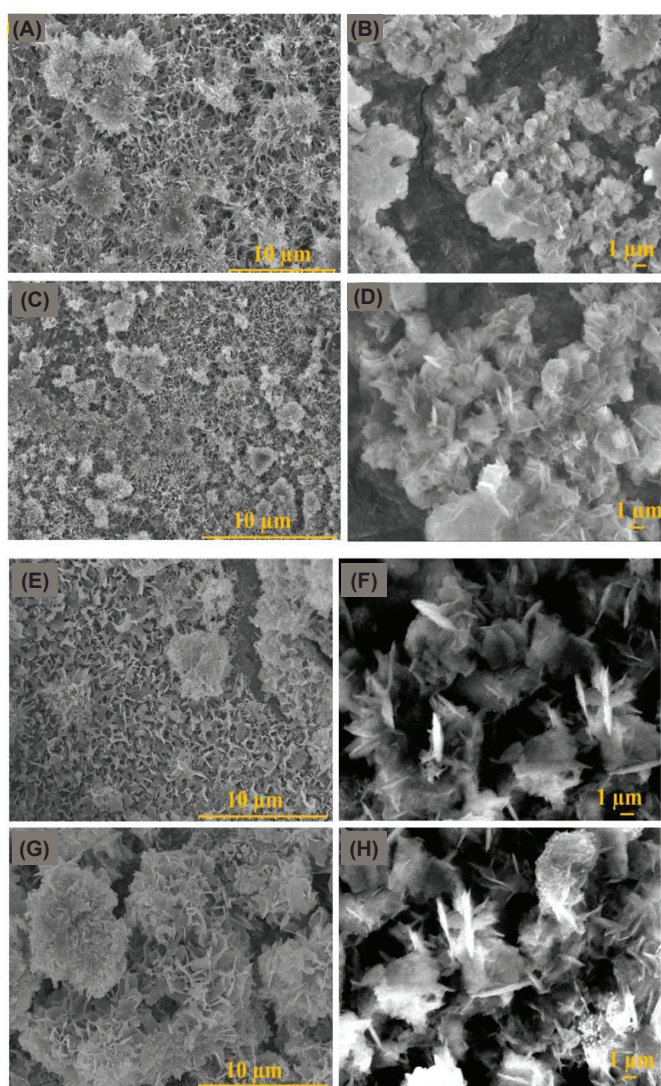
Hình 2. Giải đồ XRD của ZnAl-LDH được tổng hợp với tỷ lệ Zn/Al khác nhau: Zn₁Al (A), Zn₂Al (B), Zn₃Al (C) và Zn₄Al (D).

Kết quả bảng 1 cho thấy, các giá trị d_{003} dao động quanh khoảng 7,886-8,114 Å, tương ứng với $c \approx 23,7$ -24,3 Å, giá trị này nằm trong khoảng đặc trưng của hệ ZnAl-LDH xen cài CO₃²⁻ có một lớp nước hydrat. Kết quả này thể hiện rằng tất cả các mẫu ZnAl-LDH đều hình thành cấu trúc lớp điển hình. Sự thay đổi của d_{003} và c là khá nhỏ khi thay đổi tỷ lệ Zn/Al, chứng tỏ khoảng cách giữa các lớp hầu như không bị “co - giãn” mạnh, chỉ phản ánh nhẹ sự khác biệt về mật độ điện tích lớp và lượng nước liên lớp cho từng tỷ lệ. Thông số a xấp xỉ 3,0 Å và gần như không đổi giữa bốn mẫu, điều này phù hợp với bản chất mạng brucit của lớp kim loại (Zn/Al). Đường kính tinh thể trung bình được tính theo phương trình Scherer (bảng 1) cho thấy khi tỷ lệ Zn/Al tăng, đường kính tinh thể trung bình của vật liệu tăng. Kết quả thu được trong nghiên cứu này có sự tương đồng với kết quả nghiên cứu khác về tổng hợp Zn₂Al-CO₃ [28].

Bảng 1. Các thông số mạng và đường kính tinh thể trung bình D của vật liệu ZnAl-LDH tổng hợp với tỷ lệ Zn/Al khác nhau.

Mẫu	d_{003} (Å)	d_{006} (Å)	d_{110} (Å)	a (Å)	c (Å)	D (nm)
Zn ₁ Al	8,114	3,770	1,534	3,067	24,341	85,81
Zn ₂ Al	7,886	3,746	1,497	2,994	23,694	87,09
Zn ₃ Al	8,114	3,866	1,517	3,033	24,341	95,85
Zn ₄ Al	7,898	3,842	1,523	3,050	23,690	119,81

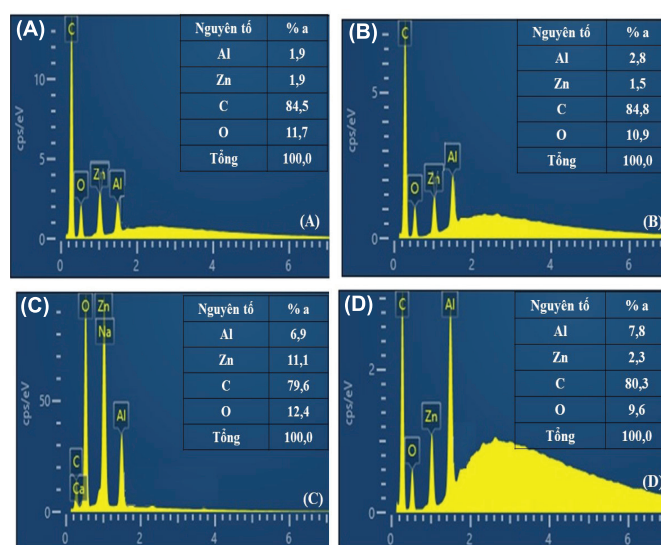
Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu ZnAl-LDH tổng hợp với tỷ lệ mol Zn/Al khác nhau cho thấy sự thay đổi đáng kể về hình thái bề mặt theo thành phần kim loại (hình 3). Với mẫu Zn₁Al, quan sát thấy các lớp mỏng xếp chồng đồng đều, bề mặt nhẵn và các hạt phân bố khá đồng nhất, phản ánh cấu trúc kết tinh chặt chẽ, đặc trưng cho pha hydroxit cấu trúc lớp kép. Khi tỷ lệ Zn/Al tăng lên 2 (Zn₂Al), cấu trúc xốp mở được quan sát rõ hơn, với các tấm mỏng dạng vảy, hình thái phân nhánh ba chiều dạng cụm và một số nhánh tinh thể nhỏ xuất hiện, cho thấy quá trình kết tinh có sự biến đổi. Mẫu Zn₃Al cho thấy hình thái chuyển sang dạng cụm tinh thể như cánh hoa, cùng các hạt nhỏ rải rác, làm tăng độ rỗng bề mặt. Ở mẫu Zn₄Al, cấu trúc trở nên phức tạp hơn với sự kết hợp giữa các tấm mỏng, gai nhỏ và cụm tinh thể lớn, tạo ra bề mặt đa dạng và xốp hơn. Những thay đổi này cho thấy sự gia tăng hàm lượng Zn thúc đẩy sự phát triển của cấu trúc phân nhánh, có lợi cho các ứng dụng xúc tác hoặc hấp phụ. Dựa trên hình thái và độ kết tinh tổng thể, tỷ lệ Zn/Al=2 được xác định là phù hợp nhất để thu được vật liệu ZnAl-LDH có cấu trúc đồng đều và ổn định trong nghiên cứu này.



Hình 3. Ảnh SEM của ZnAl-LDH được tổng hợp với tỷ lệ Zn/Al khác nhau: Zn₁Al (A, B), Zn₂Al (C, D), Zn₃Al (E, F) và Zn₄Al (G, H).

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của các mẫu ZnAl-LDH với các tỷ lệ mol Zn/Al khác nhau được thể hiện trong hình 4, cho thấy sự biến đổi đáng kể về thành phần nguyên tố bề mặt, đặc biệt là Zn, Al, C và O. Ở mẫu Zn₁Al, với tỷ lệ Zn/Al thấp nhất, hàm lượng Zn và Al gần tương đương (~1,9%), trong khi cacbon và oxy chiếm tỷ lệ cao (84,5 và 11,7%). Điều này phản ánh sự hiện diện chủ yếu của nhóm cacbonat (CO_3^{2-}) và nước hoặc hydroxyl liên kết trong cấu trúc, đặc trưng của vật liệu lớp ZnAl-LDH. Khi tăng tỷ lệ Zn/Al lên 2 (Zn₂Al), hàm lượng Zn giảm nhẹ trong khi Al tăng, cho thấy sự thay đổi trong cơ chế kết hợp giữa các ion kim loại và anion lớp. Hàm lượng cacbon vẫn duy trì ở mức cao (~84,8%), khẳng định sự ổn định của nhóm cacbonat trong lớp mạng. Mẫu Zn₃Al thể hiện sự gia tăng rõ rệt hàm lượng Zn (11,1%) và Al

(6,9%), đồng thời tỷ lệ cacbon giảm xuống 79,6%. Điều này cho thấy quá trình kết tinh mạnh hơn với hàm lượng kim loại cao hơn, đồng thời phản ánh sự thay đổi trong tương tác giữa các lớp dương và anion. Ở mẫu Zn₄Al, hàm lượng Zn giảm còn 2,3%, Al tăng lên 7,8%, trong khi cacbon và oxy gần như không thay đổi. Sự suy giảm hàm lượng Zn có thể do hiện tượng bão hòa hoặc tạo pha tạp chứa Zn trong điều kiện tổng hợp. Hàm lượng cacbon cao và ổn định trong tất cả các mẫu cho thấy sự hiện diện bền vững của ion CO_3^{2-} , góp phần duy trì cấu trúc lớp ổn định của vật liệu. Như vậy, việc điều chỉnh tỷ lệ Zn/Al trong quá trình tổng hợp ảnh hưởng rõ rệt đến thành phần hóa học bề mặt và cấu trúc của ZnAl-LDH, từ đó quyết định các tính chất vật lý - hóa học và tiềm năng ứng dụng của vật liệu.

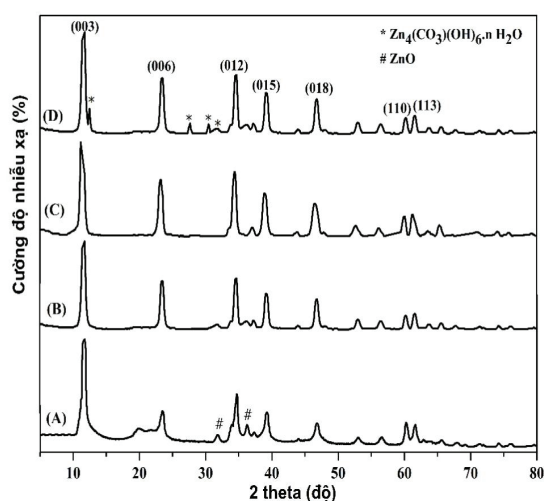


Hình 4. Phổ EDX của ZnAl-LDH được tổng hợp với tỷ lệ Zn/Al khác nhau: Zn₁Al (A), Zn₂Al (B), Zn₃Al (C) và Zn₄Al (D).

3.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu tổng hợp dưới các điều kiện pH dung dịch khác nhau (pH 7, 8, 9 và 10) được trình bày trong hình 5. Các phổ đều cho thấy sự hiện diện của các đỉnh đặc trưng thuộc pha chính ZnAl-LDH (JCPDS 48-1023), cùng với một số tín hiệu bổ sung tương ứng với pha tạp Zn₄(CO₃)(OH)₆·nH₂O (PDF 00-007-0148) và ZnO (JCPDS 36-1451, ký hiệu # trên phổ). Ở pH 7, giải đồ XRD thể hiện các đỉnh pha tạp rõ rệt, cho thấy sự không đồng nhất trong cấu trúc vật liệu do điều kiện phản ứng chưa tối ưu. Khi pH tăng lên đến 8 và 9, các đỉnh liên quan đến pha tạp giảm đáng kể, đồng thời các đỉnh đặc trưng của pha chính trở nên sắc nét hơn,

phản ánh sự cải thiện về độ tinh khiết và kết tinh của vật liệu. Tuy nhiên, ở pH 10, sự xuất hiện trở lại của các đỉnh pha tạp cho thấy việc tăng pH quá mức có thể gây ra sự tái kết tinh không mong muốn, ảnh hưởng tiêu cực đến độ ổn định pha. Dựa trên các đỉnh nhiễu xạ chủ đạo, các tham số mạng tinh thể *a* và *c* của hệ lục giác được xác định bằng phương pháp phân tích vị trí đỉnh 2 θ và công thức Bragg kết hợp với phương trình mạng tinh thể. Cụ thể, các mặt phẳng (003), (006) và (110) được sử dụng để tính toán các thông số này (bảng 2). Các giá trị tính toán của *a* và *c* phù hợp với giá trị của tinh thể ZnAl-LDH với các lớp anion CO₃²⁻ như các lớp xen kẽ đã được báo cáo [26].



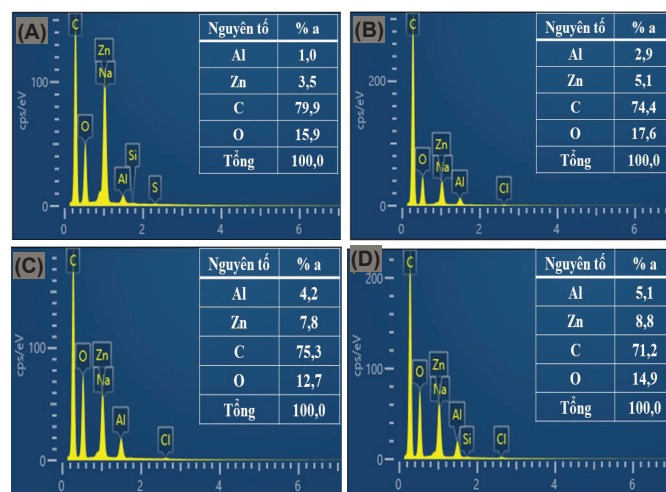
Hình 5. Giản đồ XRD của vật liệu tổng hợp ở pH dung dịch khác nhau: pH 7 (A), 8 (B), 9 (C) và 10 (D).

Các thông số mạng của tinh thể ZnAl-LDH được tổng hợp ở pH dung dịch 8 và 9 được tính toán và đưa ra trong bảng 2. Kích thước tinh thể trung bình *D* của mẫu ZnAl-LDH tăng đáng kể khi pH tăng từ 8 lên 9, cho thấy quá trình kết tinh phát triển mạnh mẽ hơn ở pH cao hơn. Điều này cho thấy, pH cao hơn giúp hình thành các tinh thể lớn hơn và ổn định hơn. Nhìn chung, pH trong khoảng từ 8 đến 9 được xác định là điều kiện tốt, vừa đảm bảo độ tinh khiết pha cao, vừa duy trì cấu trúc mạng tinh thể ổn định.

Bảng 2. Thông số mạng và đường kính tinh thể trung bình *D* của vật liệu ZnAl-LDH tổng hợp ở pH 8 và 9.

pH tổng hợp	<i>d</i> ₀₀₃ (Å)	<i>d</i> ₀₀₆ (Å)	<i>d</i> ₁₁₀ (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> (nm)
8	7,889	3,738	1,486	2,988	23,689	87.32
9	8,025	3,749	1,493	3,016	23,786	96.60

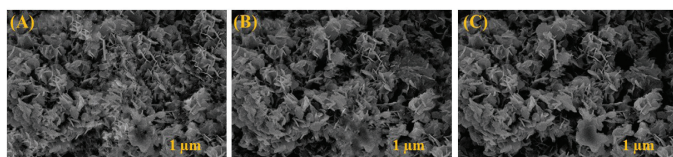
Phổ EDX của các mẫu ZnAl-LDH tổng hợp tại các giá trị pH khác nhau (7-10) được trình bày trong hình 6. Tất cả các mẫu đều cho thấy sự hiện diện ổn định của các nguyên tố Zn, Al, O và C. Khi pH tăng, hàm lượng Zn và Al có xu hướng tăng. Cụ thể, tại pH 7, tỷ lệ Zn và Al thấp nhất (3,5 và 1,0%). Ở pH 8, Zn và Al tăng lên (5,1 và 2,9%), kèm theo mức O cao nhất (17,6%), phản ánh sự hình thành mạnh hơn của pha hydroxit. Khi tiếp tục nâng pH lên 9, hàm lượng Zn và Al tiếp tục tăng (7,8 và 4,2%), trong khi O giảm nhẹ, cho thấy sự phát triển tốt hơn của mạng lớp ZnAl-LDH. Mẫu ở pH 10 đạt hàm lượng Zn và Al cao nhất (8,8 và 5,1%), cho thấy môi trường kiềm mạnh thúc đẩy quá trình tạo kết tủa. Tuy nhiên, C vẫn duy trì ở mức cao (>70%), cho thấy vật liệu có thể vẫn chứa tạp hoặc dư lượng chưa loại bỏ hoàn toàn sau tổng hợp.



Hình 6. Phổ EDX của ZnAl-LDH được tổng hợp ở pH dung dịch khác nhau: pH 7 (A), 8 (B), 9 (C) và 10 (D).

Hình 7 minh họa hình thái bề mặt của vật liệu ZnAl-LDH được tổng hợp trong dung dịch có độ pH lần lượt là 8, 9 và 10. Dễ dàng nhận thấy rằng vật liệu hình thành cấu trúc lớp điển hình của hydroxit cấu trúc lớp kép với sự sắp xếp dạng phiến mỏng chồng lớp và phân bố tương đối đồng đều. Tại pH 8 (hình 7A), vật liệu thể hiện hình thái dạng tấm mỏng có độ cong nhẹ, xếp chồng và phân bố khá dày đặc, gợi ý quá trình kết tinh diễn ra ổn định ở mức độ cao. Khi pH tăng lên 9 (hình 7B), các phiến nano trở nên rõ nét hơn, tuy vẫn duy trì kiểu phân bố chồng lớp nhưng có xu hướng tạo thành khối kết tụ lớn hơn, có thể là hệ quả của tốc độ kết tủa tăng. Ở pH 10 (hình 7C), vật liệu bắt đầu xuất hiện hiện tượng bất đồng đều trong phân bố kích thước hạt, nhiều phiến bị uốn cong và gấp nếp, cho thấy điều kiện kiềm mạnh có thể ảnh hưởng

đến tốc độ nucleation và sự phát triển tinh thể, từ đó làm giảm tính đồng nhất hình thái. Tổng thể, hình ảnh SEM cho thấy điều kiện pH ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình hình thành cấu trúc lớp của ZnAl-LDH. pH 8 được đánh giá là tối ưu trong nghiên cứu này, vì tạo ra vật liệu có cấu trúc đồng đều, kết tinh tốt và bề mặt liên kết chặt chẽ giữa các lớp nano.



Hình 7. Ảnh SEM của vật liệu ZnAl-LDH tổng hợp ở pH 8 (A), 9 (B) và 10 (C).

4. Kết luận

Vật liệu hydroxit cấu trúc lớp kép ZnAl-LDH đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Bài báo này đã đánh giá vai trò của tỷ lệ tiền chất $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ và pH dung dịch đến các đặc trưng tính chất của vật liệu tổng hợp được bao gồm: các nhóm chức đặc trưng trong phân tử, thành phần pha, thành phần nguyên tố trong mẫu và hình thái học bề mặt vật liệu. Bằng cách so sánh các đặc trưng tính chất của vật liệu tổng hợp được, chúng tôi kết luận rằng, ZnAl-LDH tổng hợp với tỷ lệ Zn/Al là 2:1 ở pH dung dịch 8 cho vật liệu có độ kết tinh tốt với hình thái phân nhánh ba chiều dạng cụm. Nghiên cứu này mở ra hướng phát triển các vật liệu cấu trúc 2D có tính chất và cấu trúc điều chỉnh được, đáp ứng yêu cầu đa dạng cho những mục đích ứng dụng khác nhau. Tiềm năng ứng dụng của vật liệu ZnAl-LDH trong xử lý ion kim loại nặng và ion nước cứng sẽ được chúng tôi báo cáo trong các công bố tiếp theo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ (ĐTĐLCN.66/22). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] W.M.A.E. Rouby, S.I.E. Dek, M.E. Goher, et al. (2020), "Efficient water decontamination using layered double hydroxide beads nanocomposites", *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(16), pp.18985-19003, DOI: 10.1007/s11356-018-3257-7.

[2] P. Koilraj, K. Srinivasan (2011), "High sorptive removal of borate from aqueous solution using calcined ZnAl layered double hydroxides", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, pp.6943-6951, DOI: 10.1021/ie102395m.

[3] S. Daniel, S. Thomas (2020), "Layered double hydroxides: Fundamentals to applications", *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, pp.1-76, DOI: 10.1016/B978-0-08-101903-0.00001-5.

[4] N. Kano, S. Zhang (2018), "Adsorption of heavy metals on layered double hydroxides (LDHs) intercalated with chelating agents", *Advanced Sorption Process Applications*, DOI: 10.5772/intechopen.80865.

[5] J. Lee, S. Kim, N. Kim, et al. (2020), "Enhancing the desalination performance of capacitive deionization using a layered double hydroxide coated activated carbon electrode", *Applied Sciences*, **10**(1), DOI: 10.3390/app10010403.

[6] C. Yan, L. Zou, R. Short (2012), "Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization", *Desalination*, **290**, pp.125-129, DOI: 10.1016/j.desal.2012.01.017.

[7] S. Nadakatti, M. Tendulkar, M. Kadam (2011), "Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology", *Desalination*, **268**, pp.182-188, DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.020.

[8] J. Choi, P. Dorji, H.K. Shon, et al. (2019), "Applications of capacitive deionization: Desalination, softening, selective removal", *Desalination*, **449**, pp.118-130, DOI: 10.1016/j.desal.2018.10.013.

[9] K. Rasool, R.P. Pandey, P.A. Rasheed, et al. (2019), "Water treatment and environmental remediation applications of two-dimensional metal carbides (MXenes)", *Materials Today*, **30**, pp.80-102, DOI: 10.1016/j.mattod.2019.05.017.

[10] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, S.F. Santos (2019), "Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives", *Ceramics International*, **45**(15), pp.18167-18188, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.06.114.

[11] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdenouni, et al. (2017), "ZnAl layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties", *Journal of Taibah University for Science*, **11**(1), pp.90-100, DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.10.007.

[12] B. Li, Y. Zhang, X. Zhou, et al. (2016), "Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl-CO_3^{2-} LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water", *Journal of Alloys and Compounds*, **673**, pp.265-271, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.248.

[13] R. Wijitwongwan, S.I. Ard, M. Ogawa (2019), "Preparation of layered double hydroxides toward precisely designed hierarchical organization", *ChemEngineering*, **68**(3), DOI: 10.3390/chemengineering3030068.

[14] E. Butenko (2018), "Use of layered double hydroxides to create new environmental technologies", *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences and Toxicology*, **3**, pp.1-5, DOI: 10.15226/2572-3162/3/2/00121.

- [15] Y. Tan, X. Yin, C. Wang, et al. (2019), "Sorption of cadmium onto Mg-Fe layered double hydroxide (LDH)-kiwi branch biochar", *Environmental Pollution and Bioavailability*, **31**, pp.189-197, DOI: 10.1080/26395940.2019.1604165.
- [16] F. Ogata, N. Nagai, M. Kishida, et al. (2019), "Interaction between phosphate ions and Fe-Mg type hydrotalcite for purification of wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, DOI: 10.1016/j.jece.2019.102897.
- [17] N. Hashim, S.N.M. Sharif, M.Z. Hussein, et al. (2017), "Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: A brief review", *Materials Research Innovations*, **21**, pp.129-145, DOI: 10.1080/14328917.2016.1192717.
- [18] M. Daud, A. Hai, F. Banat, et al. (2019), "A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) - Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal", *Journal of Molecular Liquids*, **288**, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110989.
- [19] P. Wang, X. Zhang, B. Zhou, et al. (2023), "Recent advance of layered double hydroxides materials: Structure, properties, synthesis, modification and applications in wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11(6)**, DOI: 10.1016/j.jece.2023.111191.
- [20] C. Dai, X. Wu, Q. Wang, et al. (2025), "Layered double hydroxides for efficient treatment of heavy metals and organic pollutants: Recent progress and future perspectives", *Separation and Purification Technology*, **352**, DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128277.
- [21] Z.L. Liu, H. Yu, Y.N. Chen, et al. (2024), "A new hydrotalcite-like absorbent OSA-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water", *Chemistry*, **6(6)**, pp.1523-1534, DOI: 10.3390/chemistry6060092.
- [22] A. Farhan, A. Khalid, N. Maqsood, et al. (2024), "Progress in layered double hydroxides (LDHs): Synthesis and application in adsorption, catalysis and photoreduction", *Science of The Total Environment*, **912**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.169160.
- [23] S. Mallakpour, M. Hatami, C.M. Hussain (2020), "Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization and industrial applications", *Advances in Colloid and Interface Science*, **283**, DOI: 10.1016/j.cis.2020.102216.
- [24] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari (1991), "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catalysis Today*, **11(2)**, pp.173-301, DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [25] B. Nagendra, C.V.S. Rosely, A. Leuteritz, et al. (2017), "Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Influence of LDH intralayer metal constituents on the properties of polypropylene", *ACS Omega*, **2(1)**, pp.20-31, DOI: 10.1021/acsoomega.6b00485.
- [26] K. Xu, G. Chen, J. Shen (2013), "Exfoliation and dispersion of micrometer-sized LDH particles in poly(ethylene terephthalate) and their nanocomposite thermal stability", *Applied Clay Science*, **75**, pp.114-119, DOI: 10.1016/j.clay.2013.02.004.
- [27] S.I. Omonmhenle, I.J. Shannon (2019), "Effect of interlamellar composition on ZnAl hydrotalcites: Synthesis and characterization", *European Scientific Journal*, **15(12)**, pp.307-317, DOI: 10.19044/esj.2019.v15n12p307.
- [28] J.Q. Liu, J. Song, H. Xiao, et al. (2014), "Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis", *Powder Technology*, **253**, pp.41-45, DOI: 10.1016/j.powtec.2013.11.042.
- [29] A. Dabizha, M. Kersten (2022), "Aqueous solubility of Zn incorporated into Mg-Al layered double hydroxides", *Clays and Clay Minerals*, **70(1)**, pp.34-47, DOI: 10.1007/s42860-021-00153-4.