

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP KHOÁNG VẬT IMOGOLITE TRONG ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM

BÙI HOÀNG BẮC¹, YONGOO SONG²

E-mail: hoangbacbui@yahoo.com

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

² Trường Đại học Yonsei - Hàn Quốc

Ngày nhận bài: 17 - 3 - 2012

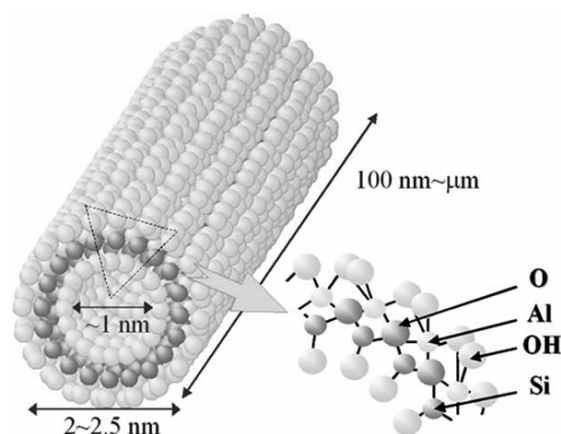
1. Mở đầu

Khoáng vật siêu nhỏ (nanominerals) được xác định là những khoáng vật tồn tại dưới dạng kích thước siêu nhỏ. Kích thước ít nhất một chiều của những khoáng vật này có thể từ một nanômét đến hàng chục nanômét (nm) [8, 19]. Chính vì vậy, chúng có thể tồn tại dưới nhiều dạng cấu trúc siêu nhỏ khác nhau như dạng lớp, dạng que, dạng dây, dạng ống và dạng cầu. Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, khoáng vật siêu nhỏ được sử dụng trong nhiều lĩnh vực ứng dụng như trong y học, nông nghiệp, dầu khí, hóa học, thực phẩm, vật liệu và môi trường [3, 4, 7].

Imogolite là dạng khoáng vật siêu nhỏ được cấu thành bởi các nguyên tử silic, alumin và nước. Tên gọi “imogolite” được sử dụng đầu tiên bởi các nhà khoa học Nhật Bản Yoshinaga và Aomine (1962). Khoáng vật này được tìm thấy trong các lớp phong hóa của tro núi lửa cả lớp đất có đặc tính acid của những rừng cây, đặc biệt là những rừng cây lá kim [5, 13, 16, 18, 21]. Điều này chứng tỏ rằng, khi điều kiện về nhiệt độ, thành phần hóa học, cũng như các điều kiện khác thích hợp, imogolite sẽ được hình thành ở những lớp thổ nhưỡng khác nhau. Hiện nay, imogolite có thể tìm thấy và phân bố khá phổ biến ở một số nơi tiêu biểu trên thế giới như Nhật Bản, Chi Lê, Italia, New Zealand, Thụy Điển,...

Imogolite có cấu trúc dạng ống với đường kính trong khoảng 1nm và đường kính ngoài khoảng 2 ÷

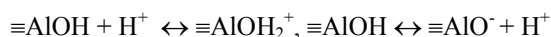
2,5nm. Chiều dài của mỗi ống có thể từ vài trăm nanômét đến một micro mét. Công thức hóa học của imogolite có dạng $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ với tỷ lệ giữa Si và Al là 0,5. Cấu thành nên vỏ ngoài của ống imogolite là lớp nguyên tử giống như khoáng vật gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), còn vỏ trong của ống được kết dính bởi nhóm $(\text{SiO}_3)\text{OH}$ [6]. Cấu trúc dạng ống của khoáng vật imogolite được mô phỏng như hình 1.



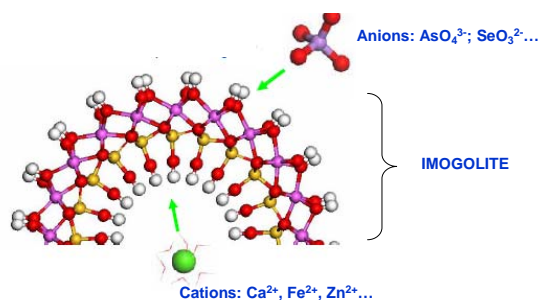
Hình 1. Cấu trúc của khoáng vật imogolite
(O: oxy; Al: alumin; H: hydro; Si: silic; nm: nanômét; μm: micro mét) [20]

Với đặc điểm cấu trúc dạng ống, thành phần khoáng vật và đặc biệt tính chất hấp thụ ion trái dấu của lớp bề mặt, imogolite được nhiều nhà khoa học nghiên cứu ứng dụng trong các lĩnh vực làm vật liệu nano composit, y học, môi trường, ... [1, 2, 9, 14, 20]. Do mặt ngoài của ống

imogolite được cấu thành bởi nhóm hydroxyl (-OH) của Al. Những nhóm hydroxyl này có khả năng cho đi và nhận thêm những proton từ dung dịch và do đó làm thay đổi hóa trị ở bề mặt. Khi pH của dung dịch chứa imogolite thấp thì hóa trị bề mặt ngoài là dương (+) và ngược lại là âm (-) khi pH rất cao. Các phản ứng hóa học được xảy ra dưới dạng như sau:



Khi pH dưới 10 (giá trị pH ở điểm điện tích không), bề mặt ngoài của imogolite sẽ gồm nhóm $[\equiv\text{AlOH}_2^+]$. Đây là điều kiện thích hợp để các anion trong môi trường xung quanh bị hấp phụ bởi lực hóa học. Các anion có thể là các nhân tố gây ô nhiễm môi trường cần được loại bỏ như phosphat, arsenat hay selen, ví dụ như $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} ,... Bề mặt trong của ống imogolite cũng có thể là bề mặt có điện tích dễ dàng hấp phụ những cation trái dấu (Ca^{2+} , Fe^{2+} ,...), do: $\equiv\text{SiOH} \rightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$. Hình 2, mô phỏng khả năng hấp phụ những anion và cation của imogolite.



Hình 2. Hình mô phỏng khả năng hấp phụ những anion và cation của imogolite

Trong tự nhiên, khoáng vật imogolite cùng tồn tại với nhiều khoáng vật, các oxyt và các tạp chất hữu cơ khác nhau. Để có thể nhận biết được sự tồn tại của khoáng vật nano này, các mẫu được cho là chứa các khoáng vật này cần được làm tinh khiết tối đa, loại bỏ đi các hợp chất và các tạp chất khác đi cùng. Mẫu thường được lọc tách đến kích cỡ độ hạt nhỏ hơn $0,2\mu\text{m}$ bằng cách sử dụng máy li tâm tốc độ cao hoặc theo phương pháp trọng lực. Sau đó, phần mẫu có độ hạt nhỏ hơn $0,2\mu\text{m}$ sẽ được làm sạch bằng các phương pháp hóa học như phương pháp dithionite - citrate - bicarbonate (DCB) để loại bỏ hợp chất hữu cơ cũng như những chất vô cơ khác [10, 11]. Các phương pháp hóa học này có thể ảnh hưởng đến cấu trúc cũng như là

thành phần hóa học của khoáng vật imogolite, vì thế không nên dùng nhiều lần.

Dựa vào những điều kiện thành tạo imogolite trong tự nhiên như môi trường phong hóa của lớp thổ nhưỡng và thành phần hóa học của khoáng vật, có thể xác lập được những điều kiện tương ứng thích hợp để tổng hợp imogolite trong phòng thí nghiệm. Trong phạm vi bài báo, tập thể tác giả trình bày phương pháp tổng hợp imogolite có độ tinh khiết cao từ dung dịch hỗn hợp $\text{AlCl}_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Điều kiện tổng hợp như nồng độ dung dịch ban đầu, thời gian phản ứng được kiểm tra. Sản phẩm tổng hợp được phân tích bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD), máy quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Tetraethyloctosilica (TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), axit clorit (HCl 35%), nhôm hydroxit ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), natri hydroxit (NaOH), axit acetic (CH_3COOH) và ammonia được mua từ các công ty cung cấp hóa chất uy tín. Imogolite tự nhiên tinh khiết mua từ Nhật Bản được dùng làm mẫu chuẩn cho việc so sánh.

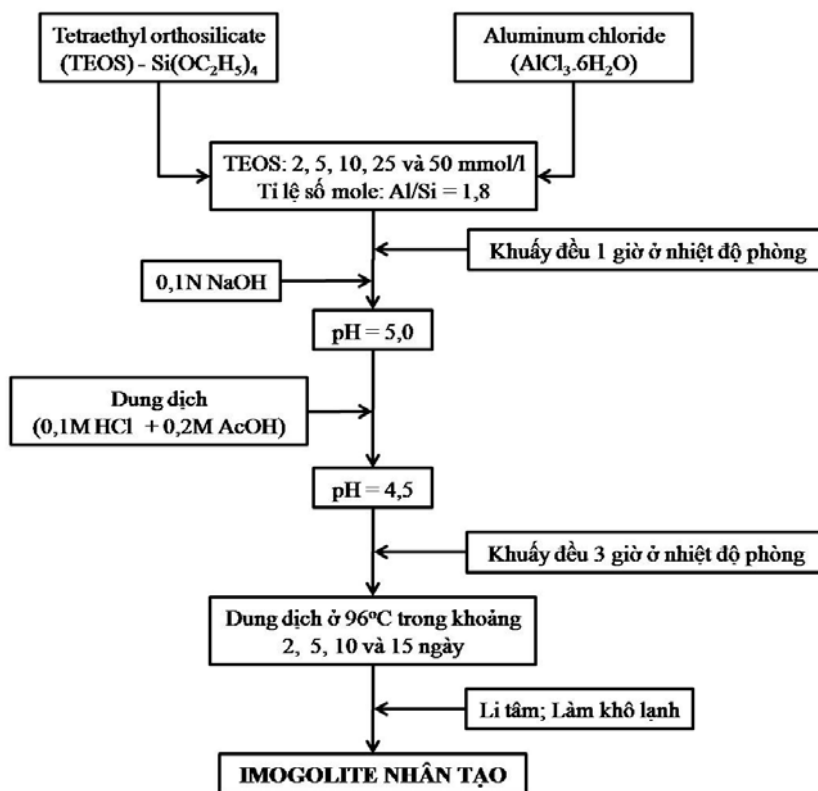
2.2. Các bước tổng hợp

Nhôm hydroxit ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) được sử dụng như những nguồn chất ban đầu. Nhôm hydroxit được hòa tan trong nước khử ion với nồng độ thay đổi từ 2, 5, 10, 25 và 50mM. TEOS được nhỏ vào dung dịch AlCl_3 trên cho tới khi đạt tỷ lệ mole Al/Si = 1,8. Dung dịch hỗn hợp sau đó được khuấy đều trong vòng 1 tiếng ở điều kiện nhiệt độ bình thường. Tiếp đến, dung dịch NaOH 0,1N được nhỏ giọt với tốc độ 0,5ml/phút nhằm điều chỉnh độ pH của dung dịch hỗn hợp tới 5,0. Ngay sau đó pH của dung dịch này lại được điều chỉnh về 4,5 với một vài giọt dung dịch hỗn hợp của HCl 0,1 M và 0,2 CH_3COOH . Dung dịch cuối cùng này được khuấy đều trong vòng 3 tiếng ở nhiệt độ bình thường, rồi được chia thành 4 phần riêng biệt và được đặt trong nhiệt độ 96°C trong khoảng thời gian khác nhau từ 2, 5, 10 và 15 ngày.

Các dung dịch sau đó được làm nguội tự nhiên và được làm kết tủa bởi việc điều chỉnh độ pH tới 8 sử dụng dung dịch ammonia 0,1N. Chất kết tủa được lấy ra sau khi dùng máy li tâm với tốc độ 5000 vòng/phút, trong 20 phút. Chất kết tủa không màu được axit hóa bởi một vài giọt HCl đậm đặc

và được ngâm trong nước khử ion trong 2-3 ngày để lọc hết các ion tự do. Nước khử ion được thay mới sau mỗi khoảng thời gian là 5 tiếng. Sản phẩm tổng hợp cuối cùng được làm khô lạnh trong vòng

2-3 ngày. Mẫu sau khi tổng hợp được mang đi phân tích với các thiết bị khác nhau. Các bước thí nghiệm tổng hợp imogolite nhân tạo được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Các bước thí nghiệm tổng hợp imogolite nhân tạo

2.3. Phương pháp phân tích

Sản phẩm tổng hợp được gia công và phân tích tại Phòng thí nghiệm khoáng vật nano tự nhiên, khoa Khoa học Trái Đất, trường Đại học Yonsei, Hàn Quốc.

Giản đồ tia X (XRD) của sản phẩm tổng hợp được ghi nhận bởi máy nhiễu xạ Philips với tia đơn sắc $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), hiệu thế 45 kV, cường độ dòng điện 40 mA, giá trị 2θ từ 2 đến 20° và tốc độ quét là $2^\circ/\text{phút}$. Máy quang phổ hồng ngoại biến đổi nhân hiệu PerkinElmer Paragon 1000 (FT-IR) được dùng để đo sản phẩm tổng hợp với vùng dao động tinh thể từ 400 đến 4000cm^{-1} . Hình thái của imogolite tổng hợp được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử truyền qua nhân hiệu JEOL JEM-2200FS (TEM) với thế tăng tốc $V = 200 \text{ kV}$.

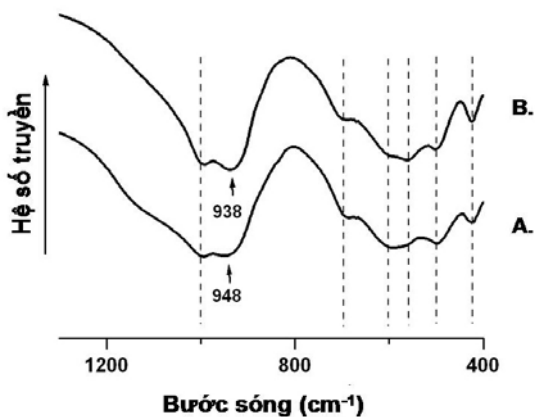
3. Kết quả

3.1. Đối với máy quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR)

Kết quả phân tích sản phẩm tổng hợp được trong những điều kiện thí nghiệm khác nhau dùng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR) cho thấy rằng dấu hiệu imogolite được tìm thấy ở sản phẩm tổng hợp trong điều kiện nồng độ dung dịch là 2 và 5mM. Phổ FT-IR của những sản phẩm này tương tự như phổ của imogolite tự nhiên điển hình với các dải hấp thụ ứng với tần số 995, 948, 695, 598, 568, 498 và 425cm^{-1} [17]. Bước sóng hấp thụ tại tần số 995 và 948cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị của nhóm liên kết Si-O và Al-O-Si, đặc trưng cho cấu trúc dạng ống của imogolite [12]. Những dải bước sóng khác được gán cho dao động hóa trị của Al-O [17].

Những sản phẩm tổng hợp trong điều kiện nồng độ dung dịch cao hơn (10 - 50mM) thể hiện phổ FT-IR của allophane [17]. Điều này chỉ ra rằng nồng độ dung dịch ban đầu cao sẽ không phải là điều kiện thích hợp để điều chế imogolite. Trong trường hợp khi nồng độ dung dịch ban đầu là 2 mM và thời gian tổng hợp tăng lên 10 và 15 ngày, sản phẩm tổng hợp thu được không tinh khiết. Nó bao gồm một hỗn hợp của khoáng vật imogolite và boehmite. Trong trường hợp tổng hợp imogolite thành công thì ở điều kiện dung dịch ban đầu là 2 mM, thời gian phản ứng là 2 ngày cho sản phẩm tinh khiết nhất.

Giản đồ quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR) của imogolite nhân tạo tại điều kiện này và imogolite tự nhiên chuẩn từ Nhật Bản có dạng như hình 4. Từ giản đồ, có thể thấy các đỉnh sóng thể hiện những kết nối của Al và Si trong cấu trúc của imogolite tự nhiên và nhân tạo rất giống nhau. Sự khác biệt ở đỉnh sóng 948 cm^{-1} và 938 cm^{-1} tương ứng với hai dạng imogolite là do sự khác nhau về kích cỡ ống. Dạng giản đồ với hình dạng, cũng như vị trí các đỉnh tần số ở hình 4 là dấu hiệu đặc trưng để xác định sự có mặt của khoáng vật imogolite trong mẫu phân tích.

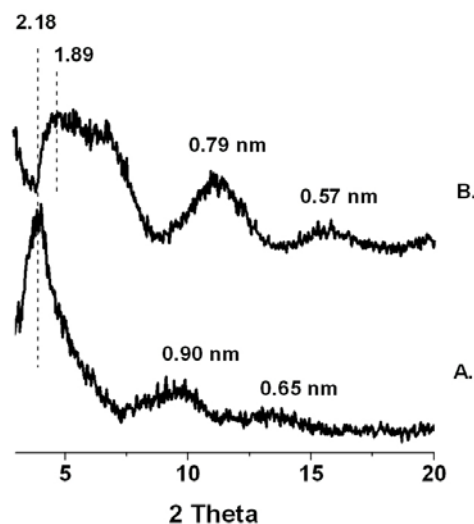


Hình 4. Giản đồ quang phổ hồng ngoại biến đổi của imogolite tự nhiên và nhân tạo. (A-imogolite nhân tạo; B-imogolite tự nhiên; nm: nanô mét)

3.2. Đối với máy nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 5 thể hiện giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của imogolite tự nhiên và nhân tạo được tổng hợp

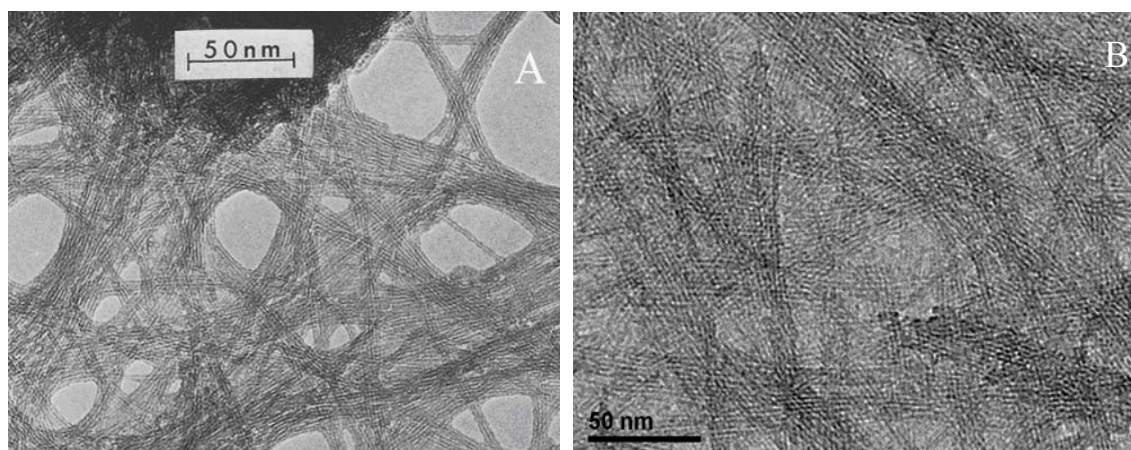
trong điều kiện thí nghiệm ở trên. Những đỉnh nhiễu xạ có giá trị 2,18; 0,90; 0,65 nm của imogolite nhân tạo và 1,89; 0,79; 0,57nm của imogolite tự nhiên, tương ứng với các mặt (010), (020) và (030) của tinh thể dạng ống. Sự khác biệt giá trị của các đỉnh giữa imogolite tự nhiên và nhân tạo, đặc biệt đỉnh của mặt (010) là do sự khác biệt về kích cỡ ống. Quá trình tổng hợp trong phòng thí nghiệm ít bị ảnh hưởng bởi các điều kiện ngoại cảnh tự nhiên khác cho nên tinh thể của imogolite nhân tạo có kích cỡ to hơn imogolite tự nhiên.



Hình 5. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của imogolite tự nhiên và nhân tạo (A-imogolite nhân tạo; B-imogolite tự nhiên)

3.3. Đối với kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả phân tích khoáng vật imogolite dùng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) có hình ảnh như hình 6. Có thể thấy rằng hình dạng của imogolite được xác định khá rõ nét khi sử dụng kỹ thuật phân tích này. Imogolite tồn tại dưới dạng những dải sợi nhỏ, nằm dính kết với nhau tạo thành các bó. Nếu quan sát kỹ một sợi, đặc tính dạng ống của imogolite được thể hiện qua dấu hiệu hai đường viền màu sẫm hơn ở giữa. Kết quả này khẳng định thêm sự thành công việc tổng hợp imogolite từ nhôm hydroxit ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và tetraethylorthosilica (TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).



Hình 6. Hình ảnh từ kính hiển vi điện từ truyền qua (TEM) của imogolite
A- imogolite tự nhiên [15]; B- imogolite nhân tạo trong thí nghiệm này

4. Kết luận và kiến nghị

Khoáng vật siêu nhỏ dạng ống imogolite là khoáng vật có tiềm năng ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực khác nhau như vật liệu nanocomposit, trong y học, trong xử lý ô nhiễm môi trường,... Dựa vào điều kiện thành tạo trong tự nhiên, imogolite đã được tổng hợp thành công trong nhiều điều kiện thí nghiệm khác nhau. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng điều kiện tổng hợp imogolite khi kết hợp nhôm hydroxit ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và tetraethylorthosilica (TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) tốt hơn cả là 2mM dung dịch ban đầu và thời gian tổng hợp là 2 ngày. Kết quả đạt được góp phần nghiên cứu mở ra những khả năng ứng dụng khác của khoáng vật siêu nhỏ imogolite trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Việc tìm kiếm sự tồn tại của khoáng vật imogolite tự nhiên ở Việt Nam cũng cần được quan tâm. Điều này, không chỉ có ý nghĩa khoa học mà còn mang lại những hiệu quả kinh tế nhất định.

TÀI LIỆU DẪN

[1] *Ackerman W.C., Smith D.M., Huling J.C., Kim Y.W., Bailey J.K., and Brinker C.J.*, 1993: Gas/vapor adsorption in imogolite: a microporous tubular aluminosilicate, *Langmuir* 9, 1051-1057.

[2] *Arai Y., Mcbeath M., Bargar J.R., Joye J., Davis J.A.*, 2006: Uranyl absorption and surface speciation at the imogolite-water interface: Self-consistent spectroscopic and surface complexation models, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2492-2509.

[3] *Avouris P.*, 2002: Molecular Electronics with carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research* 35(12), 1026-1034.

[4] *Bianco, Kostarelos K., Prato M.*, 2005: Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Current Opinion in Chemical Biology* 9(6), 674-679.

[5] *Brydon J.E., Shimoda S.*, 1972: Allophane and other amorphous constituents in a podzol from Nova Scotia, *Canadian Journal of Soil Science* 52, 465-475.

[6] *Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K., and Yoshinaga N.*, 1972: Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure, *Nature Physical Science* 240, 187-189.

[7] *Dresselhaus M.S.*, 2004: Applied physics Nanotube antennas, *Nature* 432, 959-960.

[8] *Hochella M.F., Lower S.K., Maurice P.A., Penn R.L., Sahai N., Sparks D.L., Twinning B.S.*, 2008: Nanominerals, mineral nanoparticles and earth systems, *Science* 319, 1631-1635.

[9] *Imamura S., Kokuba T., Yamachita T., Okamoto K., Kajiwara K., Kanai H.*, 1996: Shape selective copper loaded imogolite catalyst, *Journal of Catalysis* 160, 137-139.

[10] *Kim M.H., Bui Hoang Bac, Song Y., Kang I.M.*, 2007: The extraction method of natural imogolite using surfactants from clay minerals containing imogolite in the Jeju island area, Korea.

Frontiers in Mineral Sciences. Cambridge, United Kingdom, 58-59.

[11] Mehra O.P., Jackson M.L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 5, 317-327.

[12] Mukherjee S., Kim K., Nair S., 2007: Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society* 129, 6820-6826.

[13] Farmer V.C., 1982: Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol Bs horizons for podzolization mechanisms: a review, *Soil Science and Plant Nutrition* 28, 571-578.

[14] Farmer V.C., M.J. Adams, A.R. Fraser, and F. Palmieri, 1983: Synthetic imogolite: Properties, synthesis, and possible applications, *Clay Minerals* 18, 459-472.

[15] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., Palmieri F., Violante P., NakaI M., Yoshinaga N., 1978: Imogolite and Proto-Imogolite in an Italian Soil Developed on Volcanic Ash, *Clay Minerals* 13, 271-274.

[16] Tait J.M., Yoshinaga N., Mitchell B.D., 1978: The occurrence of imogolite in some Scottish soils, *Soil Science and Plant Nutrition* 24, 145-151.

[17] Wada S.-I., Eto A. and Wada K., 1979: Synthetic allophane and imogolite, *Journal of Soil Science* 30, 347-355.

[18] Wang C., Mckeague J.A., Kodama H., 1986: Pedogenic Imogolite and Soil Environments: Case Study of Spodosols in Quebec, Canada, *Soil Science Society of American Journal* 50, 711-718.

[19] Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nano particulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms, *Journal of Nanoparticle Research* 7, 409-433.

[20] Yamamoto K., Otasuka H., Takahara A., Wada S.-I., 2002: Preparation of a novel (polymer/inorganic nanofiber) composite through surface modification of natural aluminosilicate nanofiber, *The Journal of Adhesion* 78, 591-602.

[21] Yoshinaga N., Aomine S., 1962: Imogolite in some Ando soils, *Soil Science and Plant Nutrition* 8, 22-29.

SUMMARY

Synthesis of imogolite mineral in laboratory conditions

In this paper, the authors introduce one type of nanomineral, imogolite, which is, currently, in the interest of many scientists. Based on characteristics of chemical compositions and natural forming conditions, imogolite is synthesized by combining a solution of AlCl_3 with $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Different experimental conditions, such as concentrations of initial sources (2, 5, 10, 25 and 50mM), reaction periods (2, 5, 10 and 15 days) and temperature of 96°C, are checked carefully. The synthesized products are analyzed by using XRD, FT-IR and TEM instruments. The results indicated that pure imogolite can be successfully synthesized under experimental conditions of 2mM of AlCl_3 - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, reaction period of 2 days and temperature of 96°C.