

## TỔNG HỢP ALUMINOSILICAT MAO QUẢN TRUNG BÌNH TỪ MÀM ZEOLIT X TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT

Phạm Mạnh Hảo<sup>1</sup>, Tạ Ngọc Đơn<sup>1</sup>, Trịnh Xuân Bái<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Linh<sup>2</sup>,  
Nguyễn Đình Bình<sup>1</sup>, Nguyễn Thu Hà<sup>1</sup>, Hoàng Trọng Yên<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Đến Toà soạn 20-01-2010

### Abstract

Mesoporous aluminosilicates assembled from zeolite X seeds with the molar compositions of  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 160\text{H}_2\text{O}$  and having three-dimensional (3D) structures were synthesized successfully from metakaolin in the presence of nonionic octyl-phenyl polyethylene ether (Triton X -100) in acid media. The effect of stir time on the structure of materials was investigated. These materials were characterized by nitrogen adsorption isotherm, TEM, IR and TGA-DSC. The results indicated that the material synthesized with stir time of 20 hours has wormhole mesostructure with the narrow porous size distribution of 3.6 nm, BET surface area of  $692 \text{ m}^2/\text{g}$  and porous volume of  $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu aluminosilicat mao quản trung bình (MQTB) hình thành từ các mầm zeolit đã được Pinnavaia và cộng sự tổng hợp thành công lần đầu tiên vào năm 2000 [8]. Các vật liệu này có thành mao quản chứa cấu trúc zeolit do đó làm tăng tính bền nhiệt và bền thủy nhiệt. Từ đó, hàng loạt các nghiên cứu tổng hợp loại vật liệu này từ các tiền chất zeolit có tỷ lệ Si/Al cao như zeolit Y (FAU), beta (BEA), ZSM-5 (MFI) đã được công bố [3-7]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các vật liệu thu được có cấu trúc mao quản đồng đều với diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản lớn, có độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt cao.

Ngược lại, các nghiên cứu tổng hợp aluminosilicat MQTB từ các mầm zeolit có tỷ lệ Si/Al thấp như mầm zeolit X, A còn rất hạn chế đặc biệt đi từ nguyên liệu khoáng sét [2].

Từ metacaolan các aluminosilicat MQTB hình thành từ mầm zeolit Y (FAU) đã được chúng tôi tổng hợp thành công trong môi trường axit với tác nhân tạo cấu trúc là chất hoạt động bề mặt (HĐBM) loại không ion Triton X-100 (TX-100). Trong công trình [1] chúng tôi cũng đã công bố những kết quả nghiên cứu bước đầu về tổng hợp aluminosilicat MQTB dạng lục lăng hình thành từ các mầm zeolit X nhờ tác dụng tạo cấu trúc của chất HĐBM cetyltrimetylamonibromua khi sử dụng nguyên liệu là metacaolan.

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp các aluminosilicat MQTB cấu trúc mao quản không gian ba chiều hình thành từ mầm zeolit X nhờ

tác dụng tạo cấu trúc của Triton X -100 trong môi trường axit sử dụng nguyên liệu metacaolan.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Quy trình tổng hợp

Gồm 2 bước:

\*Tạo mầm zeolite X từ metacaolan với tỷ lệ mol:  
 $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 160\text{H}_2\text{O}$ .

Cao lanh trắng sau khi được hoạt hoá bằng axit HCl 4N được nung trong 3 giờ ở  $650^\circ\text{C}$  để tạo metacaolan. Sau đó metacaolan được phối trộn với NaOH, thủy tinh lỏng và chất tạo phức hữu cơ (ký hiệu là Co.) với tỷ lệ mol  $\text{Me}^{\text{nt}}/\text{Co.} = 1,2$  ( $\text{Me}^{\text{nt}}$  là các cation có khả năng tạo phức) để tạo gel zeolit X. Các gel được làm già ở nhiệt độ phòng trong 96 giờ có khuấy trộn.

\*Tạo cấu trúc MQTB từ các mầm zeolit X trong sự có mặt của TX-100

Các mầm zeolit X sau già hoá được trộn với dung dịch TX-100 và được điều chỉnh đến pH = 2. Sau đó, các mẫu được khuấy liên tục theo các thời gian xác định. Các mẫu sau khi thủy nhiệt ở  $95^\circ\text{C}$  trong 96 giờ được lọc rửa, sấy khô và nung 6 giờ trong không khí ở  $540^\circ\text{C}$  để tách chất hoạt động.

#### 2.2. Các phương pháp đặc trưng

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc bé (SAXS) được ghi trên máy Siemens D5005-Brucker-Đức, sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng  $K_\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ , điện áp 40 KV,

cường độ dòng điện 40 mA, nhiệt độ 25°C, góc quét  $2\theta = 0,5 \div 10^\circ$ , tốc độ góc quét 0,025°/s.

Bảng 1: Các điều kiện tổng hợp vật liệu

Mẫu	Thời gian khuấy, h	Tỷ lệ mol TX-100/(Al+Si)	Nồng độ TX-100, %	Nhiệt độ thủy nhiệt, °C	Thời gian thủy nhiệt, h
MSU-S <sub>X</sub> -5	5	0,25	2,1	95	96
MSU-S <sub>X</sub> -10	10				
MSU-S <sub>X</sub> -20	20				
MSU-S <sub>X</sub> -40	40				

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET trên máy Micrometric ASAP 2010. Phân bố kích thước mao quản được tính toán theo nhánh nhả hấp phụ bằng phương pháp BJH.

Ảnh TEM được chụp trên máy JEOL 200CX (Nhật) ở hiệu điện thế 80KV, độ phân giải 0,2 nm.

Phổ IR được ghi trên máy hồng ngoại JMPACT FTIR 410 (Đức) theo kỹ thuật ép viên với KBr (tỷ lệ 1mg mẫu/200mg KBr), nhiệt độ 25°C.

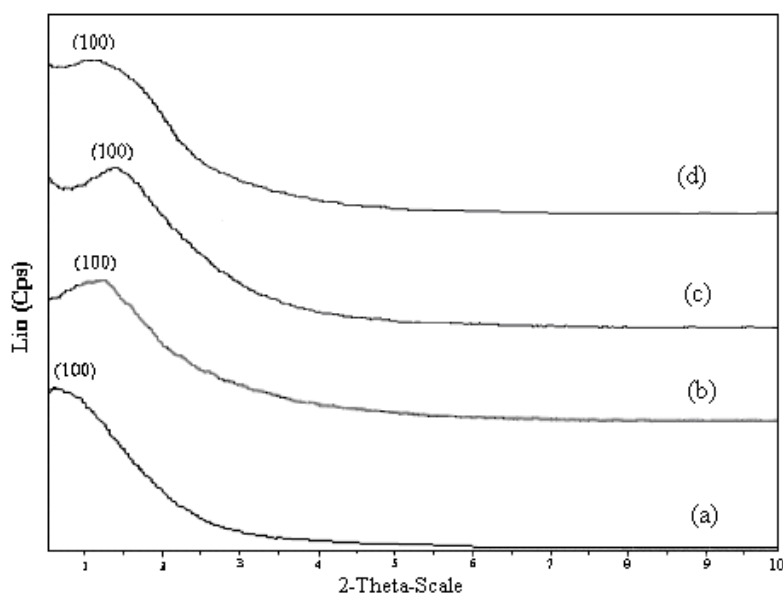
Phân tích nhiệt TGA và DSC được tiến hành trên máy NETZSCH STA 409 PC/PG. Mẫu cần phân tích được đựng trong chén cân Pt, nung trong môi trường oxy, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, từ

nhiệt độ phòng đến nhiệt độ cuối 1200°C.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X góc bé

Giảm độ SAXS trên hình 1 cho thấy các mẫu tổng hợp đều xuất hiện một pic đặc trưng cho MQTB cấu trúc không gian 3 chiều (3D) dạng wormhole. Khi tăng thời gian khuấy thì cường độ và độ sắc nét của pic đặc trưng tăng dần. Pic đặc trưng của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 với thời gian khuấy 20 giờ hẹp và rõ sắc chứng tỏ cấu trúc mao quản đồng đều.



Hình 1: Giảm độ SAXS: (a) MSU-S<sub>X</sub>-5; (b) MSU-S<sub>X</sub>-10; (c) MSU-S<sub>X</sub>-20; (d) MSU-S<sub>X</sub>-40

Có thể cho rằng khi tăng thời gian khuấy đã làm tăng sự phân bố của các tiền chất vô cơ trong hỗn hợp mầm vào dung dịch chứa chất HDBM TX-100 do đó tạo thuận lợi cho sự tương tác của các tiền chất này với các nhóm phân cực polyethylene ether và vì vậy thuận lợi cho quá trình sắp xếp của các cặp tiền chất/chất HDBM theo cơ chế phối hợp tạo cấu trúc để hình thành pha có cấu trúc MQTB.

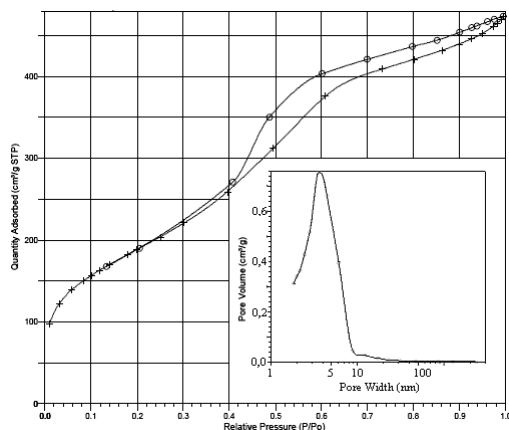
Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng thời gian khuấy lên gấp đôi kết quả lại cho thấy mặc dù pic đặc trưng vẫn có cường độ lớn nhưng độ rộng của pic tăng lên. Độ rộng của pic đặc trưng tăng là kết quả của

việc giảm độ trật tự hay thay đổi sự sắp xếp và làm mở rộng dải phân bố kích thước của pha MQTB ban đầu.

Có thể sau quá trình sắp xếp của các cặp tiền chất/chất HDBM thành pha có cấu trúc MQTB nếu tiếp tục khuấy sẽ làm thay đổi số lượng và định hướng tương tác của các tiền chất vô cơ với các đơn vị ethylene oxit trong mỗi nhóm phân cực polyetylen ete do đó làm thay đổi kích thước và sự bố trí trong không gian của các nhóm phân cực dẫn đến làm thay đổi sự sắp xếp và làm mở rộng dải phân bố kích thước của pha MQTB.

Các kết quả trên cho thấy thời gian khuấy giữa tiền chất và chất HĐBM trước khi thủy nhiệt có ảnh hưởng lớn đến khả năng tạo cấu trúc của vật liệu. Trong điều kiện tổng hợp, mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 với thời gian khuấy 20 giờ cho thấy kết quả tốt vì vậy chúng tôi tiếp tục nghiên cứu các đặc trưng của mẫu này.

### 3.2. Đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub>



Hình 2: Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc MQTB. Vòng trễ dạng H2 bắt đầu xuất hiện ở áp suất tương đối  $P/P_0 \geq 0,4$ . Đường phân bố kích thước mao quản (hình chèn) cũng cho thấy sự phân bố hẹp với kích thước mao quản trung bình 3,6 nm. Bên cạnh kích thước mao quản trung bình tập trung ở 3,6 nm còn xuất hiện vùng phân bố mao quản ở khoảng 12 nm với pic rất yếu. Các mao quản ở vùng 12 nm này có thể là các mao quản thứ cấp được hình thành giữa các hạt vật liệu chứa cấu trúc MQTB.

Diện tích bề mặt riêng BET và thể tích mao quản tương ứng là 692 m<sup>2</sup>/g và 0,79 cm<sup>3</sup>/g.

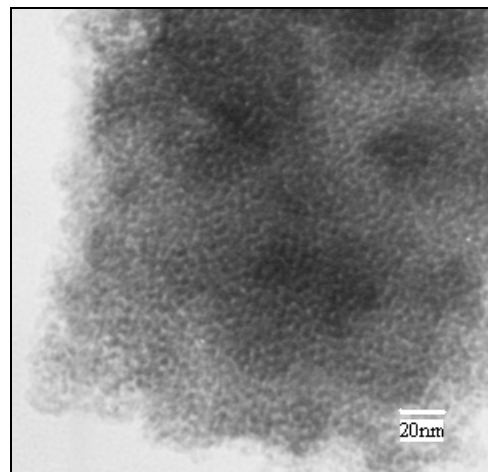
### 3.3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM

Ảnh TEM trên hình 3 cho thấy mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 có cấu trúc wormhole không gian 3 chiều. Ảnh TEM cũng cho thấy cấu trúc và kích thước mao quản đồng đều, thành mao quản dày. Chiều dày thành mao quản lớn góp phần làm tăng độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt của vật liệu.

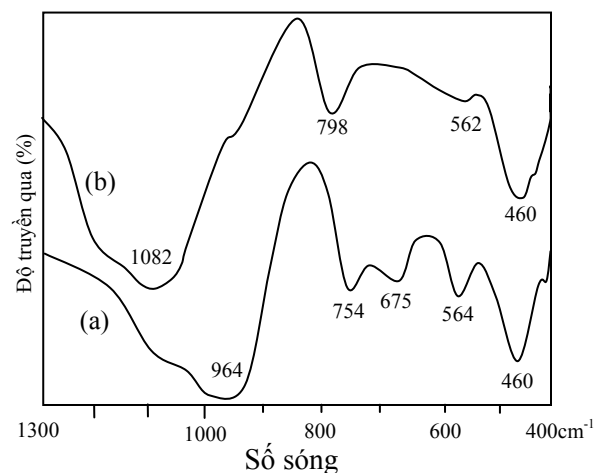
### 3.4. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR

Sự hình thành mầm zeolit X sau quá trình già hoá gel ban đầu và khả năng kết tinh của các mầm zeolit thành các tinh thể zeolit X đã được chúng tôi chứng minh [1]. Bằng phương pháp IR có thể chỉ ra sự tồn tại của cấu trúc zeolit trên thành mao quản của vật liệu tổng hợp [7]. Phổ IR của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 và tinh thể zeolit X kết tinh từ mầm

được thể hiện trên hình 4.



Hình 3: Ảnh TEM của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20



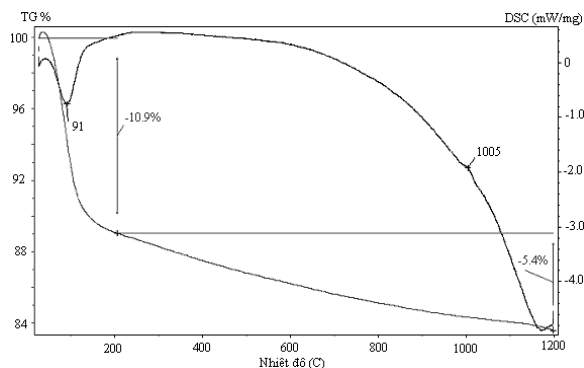
Hình 4: Phổ IR (a) Zeolit X; (b) MSU-S<sub>X</sub>-20

Trên hình 4a phổ IR của sản phẩm rắn thu được sau khi thủy nhiệt mầm zeolit X (không có mầm của TX-100) xuất hiện các vùng hấp thụ hồng ngoại với cường độ mạnh trong khoảng 564, 675 và 754cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho tinh thể zeolit X. Phổ XRD của sản phẩm này (được chỉ ra ở [1]) cũng cho thấy zeolit X tạo thành có độ tinh thể cao.

Phổ IR của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 trên hình 4b chỉ xuất hiện vùng hấp thụ hồng ngoại với cường độ yếu trong khoảng 562 cm<sup>-1</sup> và không xuất hiện các vùng hấp thụ trong khoảng 675 và 754 cm<sup>-1</sup>. Vùng hấp thụ ở 562 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động vòng kép 6 cạnh (D6R) của cấu trúc zeolit X, chứng tỏ sự tồn tại của cấu trúc zeolit X trên thành mao quản. Điều này có nghĩa là các mầm zeolit X hình thành sau quá trình già hoá gel đã tham gia tạo thành mao quản của vật liệu. Tuy nhiên, trong điều kiện tổng hợp tại pH = 2 cấu trúc vòng kép của mầm zeolit X ban đầu đã bị phá vỡ một phần do xảy ra quá trình tách loại nhôm do đó làm biến mất các vùng hấp thụ ở khoảng 675 và 754 cm<sup>-1</sup>.

### 3.5. Giải đồ phân tích nhiệt DSC-TGA

Kết quả phân tích nhiệt DSC-TGA của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20 được chỉ ra trên hình 5.



Hình 5: Giải đồ DSC-TGA của MSU-S<sub>X</sub>-20

Trên đường cong DSC của sản phẩm xuất hiện một pic thu nhiệt ở 91°C với sự mất khối lượng trên

đường TGA trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 200°C bằng 10,9%. Hiệu ứng thu nhiệt này chủ yếu là do quá trình mất nước hấp phụ vật lý trên bề mặt. Khi nhiệt độ tăng lên trên 600°C, đường cong DSC bắt đầu đi xuống kèm theo sự thay đổi khối lượng từ 600°C đến 1200°C khoảng 2,7%. Kết quả này cho thấy cấu trúc MQTB của sản phẩm có thể bắt đầu bị phá vỡ ở nhiệt độ khoảng 600°C.

Hiệu ứng tỏa nhiệt rất yếu xuất hiện ở nhiệt độ 1005°C có thể do sự chuyển pha của các dạng oxit nhôm và oxit silic vô định hình được tạo thành từ quá trình sập cấu trúc của mẫu aluminosilicat MSU-S<sub>X</sub>-20. Độ bền nhiệt của sản phẩm không cao có thể do cấu trúc vòng kép của zeolit X trên thành mao quản của MSU-S<sub>X</sub>-20 đã bị phá vỡ một phần khi tổng hợp trong môi trường axit.

Tuy nhiên, với các kết quả phân tích nhiệt này cho thấy vật liệu tổng hợp có thể đáp ứng được trong các lĩnh vực ứng dụng làm chất hấp phụ và chất mang.

Bảng 2: Kết quả đặc trưng của mẫu MSU-S<sub>X</sub>-20

Mẫu	Cấu trúc thành mao quản	Cấu trúc	$d_{(100)}$ , nm	$d_{\text{pore}}$ , nm	$S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{\text{pore}}$ , cm <sup>3</sup> /g	Độ bền nhiệt, °C
MSU-S <sub>X</sub> -20	Zeolit X	wormhole	6,3	3,6	692	0,79	600

## 4. KẾT LUẬN

Từ metacaolan, vật liệu aluminosilicat MQTB cấu trúc không gian 3 chiều đã được tổng hợp thành công từ mầm zeolit X trong môi trường axit với tác nhân tạo cấu trúc loại không ion TX-100.

Đã khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian khuấy trộn giữa hỗn hợp mầm với TX-100 đến khả năng tạo cấu trúc của vật liệu. Kết quả cho thấy độ trật tự của cấu trúc mao quản tăng nhưng không tuyến tính với việc thời gian khuấy.

Các kết quả đặc trưng bằng các phương pháp SAXS, TEM, BET, IR và TGA-DSC cho thấy vật liệu thu được có cấu trúc wormhole đồng đều, thành mao quản dày chứa cấu trúc zeolit X, diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản lớn. Vật liệu với độ bền nhiệt có thể đáp ứng được các ứng dụng làm chất hấp phụ và chất mang.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Phạm Minh Hào, Tạ Ngọc Đôn, Nguyễn Thị Linh, Hoàng Trọng Yên. Tạp chí Hoá học, T. 45 (ĐB), 85 - 89 (2007).
- L. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi. Microporous and Mesoporous Materials, 66, 117 - 125 (2003).
- Lukas Frunz, Roel Prins and Gerhard D. Pirngruber. Microporous and Mesoporous Materials, 88(1-3), 152 - 162 (2006).
- Shangru Zhai, Junlin Zheng, Xi'e Shi, Ye Zhang, Liyi Dai, Yongkui Shan, Mingyuan He, Dong Wu and Yuhuan Sun. Catalysis Today, 93-95, 675 - 680 (2004).
- Y. Liu and Thomas J. Pinnavaia. Journal of Materials Chemistry, 14(7), 1099 - 1103 (2004).
- Y. Liu and T. J. Pinnavaia. Chem. Mater., 14, 3 - 5 (2002).
- Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia Angew. Chem Int. Ed., 40(7), 1255 - 1258 (2001).
- Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia J. Am. Chem. Soc., 122, 8791 - 8792 (2000).