

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU NANO-ZEOLIT NaX TỪ CAO LANH

I - TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU NANO-ZEOLIT NaX TỪ CAO LANH ĐÃ XỬ LÝ AXIT

Đến Toà soạn 12-11-2009

TẠ NGỌC ĐÔN¹, HÀ THỊ LAN ANH², TRỊNH XUÂN BÁI¹, TÔ VŨ¹, LÊ VĂN DUƠNG¹

¹Khoa Công nghệ Hoá học, trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hoá học, trường Cao đẳng Công nghiệp Thực phẩm Việt Trì

ABSTRACT

This paper presents the initial results of nano-zeolite NaX from acid treated kaolin with the present of organic template. Nano-zeolite NaX was characterized by XRD (SIEMENS D5005), SEM (JSM 5410 LV), TEM (TEM 1010), physical adsorption BET (Coulter SA3100). Synthesized nano-zeolite has high crystallinity, large surface area of 556 m²/g (external surface of 95 m²/g), and crystal size of 20 nm. Beside typical microspores, mesopores are formed from nano-size particles.

I - MỞ ĐẦU

Khoa học về nano và các vật liệu có cấu trúc nano hiện đang thu hút sự quan tâm đặc biệt của nhiều nhà khoa học và nhà ứng dụng. Vật liệu vi mao quản có cỡ hạt nanomet (nano-zeolit) cũng đang bắt đầu được chú ý do chúng có những tính chất ưu việt nổi trội mà vật liệu vi mao quản cỡ hạt micromet (zeolit) không thể có được.

Việc giảm kích thước hạt từ cỡ micromet xuống cỡ nanomet dẫn đến sự thay đổi đáng kể tính chất của vật liệu và tác động tới khả năng ứng dụng của zeolit trong các lĩnh vực xúc tác và hấp phụ. Tỷ số của các nguyên tử trong mạng tinh thể tăng mạnh khi cỡ hạt giảm và các hạt nano-zeolit có bề mặt ngoài lớn và hoạt tính bề mặt cao. Khi các tinh thể zeolit có cỡ hạt nhỏ sẽ làm giảm chiều dài quãng đường khuếch tán so với các tinh thể zeolit có cỡ hạt micromet thông thường.

Các nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano-zeolit

NaX đã công bố thường đi từ các hoá chất tinh khiết chứa nhôm và silic dạng hữu cơ riêng biệt (ví dụ, isopropoxit nhôm - Iso.Al; tetraethyl-octosilicat-TEOS); các chất tạo cấu trúc hữu cơ (ví dụ, tetrametylamoni hydroxit - TMAOH; tetrametylamoni bromua-TMABr) trong môi trường kiềm và quá trình chuyển hóa tạo nano-zeolit NaX diễn ra trong điều kiện rất nghiêm ngặt [1 - 3]. Theo tài liệu [1], khi kết tinh trong 168 giờ ở 100°C thu được tinh thể có kích thước 75 nm; khi kết tinh trong 72 giờ ở 130°C thu được tinh thể có kích thước 137 nm. Theo [2], khi kết tinh trong 48 giờ ở 90°C thu được tinh thể có kích thước 23 nm. Hoặc theo [3], quá trình chuyển hóa gel vô định hình trong 22 ngày tại nhiệt độ phòng thu được tinh thể có kích thước 20 nm.

Như vậy có thể thấy, các quy trình tổng hợp vật liệu nano-zeolit NaX trên đây được tiến hành trong những điều kiện rất đa dạng, chi phí cao và chưa có một quy trình ổn định về công nghệ. Đặc biệt, chưa có công trình nào công bố việc

tổng hợp thành công vật liệu nano-zeolit NaX từ cao lanh.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu bước đầu về tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano-zeolit NaX từ cao lanh trong điều kiện kết tinh thủy nhiệt có mặt chất tạo cấu trúc hữu cơ tại áp suất thường.

II - THỰC NGHIỆM

Xử lý mẫu cao lanh ban đầu bằng dung dịch axit HCl 4N theo tỷ lệ rắn/lỏng = 2/3 (g/ml) trong 6 giờ ở nhiệt độ 90°C, sau đó lọc rửa đến hết ion Cl⁻ rồi sấy trong 2 giờ ở 110°C, nung trong 3 giờ ở 600°C, áp suất thường. Tiếp đến, mẫu metacaolanh được trộn với chất tạo cấu trúc hữu cơ (DNx), thủy tinh lỏng, natri hydroxit và nước cất, theo tỷ lệ mol $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{DNx} \cdot 70\text{H}_2\text{O}$, sau đó làm già hỗn hợp này ở nhiệt độ phòng trong 144 giờ và kết tinh thủy nhiệt ở nhiệt độ 80°C trong 72 giờ có khuấy trộn liên tục.

Sản phẩm sau kết tinh được rửa bằng nước cất đến khi nước rửa có độ pH = 9; sấy khô ở nhiệt độ 110°C, cuối cùng nghiền và tạo ra hạt có cỡ hạt ≤ 0,15 mm. Ký hiệu mẫu là Nano-NaX.

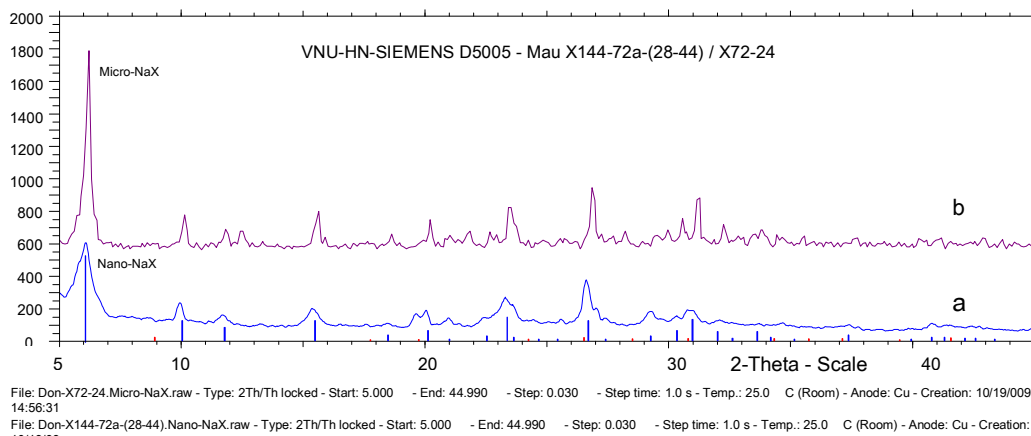
Thí nghiệm song song nhằm tổng hợp zeolit NaX thông thường có kích thước micro được thực hiện theo [4], ký hiệu mẫu là Micro-NaX.

Các mẫu tổng hợp được đặc trưng trong

cùng các điều kiện bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMENS D5005 (Đức), chụp ảnh hiển vi điện tử (SEM) trên máy JSM 5410 LV (Nhật Bản), chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEM 1010 (Nhật Bản), xác định bề mặt riêng (BET) trên hệ COULTER SA3100 (Mỹ).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Nano-NaX và Micro-NaX tương ứng được trình bày trên hình 1 (a) và (b). Trên hình 1 thấy rõ, phổ XRD của cả 2 mẫu chỉ xuất hiện pha zeolit NaX tương ứng với mã số tinh thể PDF 38-0237, công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$. Tuy nhiên, có một điểm khác biệt quan trọng là đường nền của mẫu Micro-NaX rất phẳng, pic tạo thành sắc nhọn và rất mạnh, trong khi đó mẫu Nano-NaX đường nền cao, pic tù và thấp. Dấu hiệu này chứng tỏ, kích thước hạt tinh thể zeolit NaX trong mẫu Nano-NaX nhỏ hơn nhiều so với trong mẫu Micro-NaX. Từ kết quả xác định độ rộng trung bình FWHM qua phổ XRD, kích thước hạt tinh thể theo công thức Scherrer đã được xác định. Kết quả là, kích thước hạt zeolit NaX trong mẫu Nano-NaX bằng 19 nm nhỏ hơn nhiều so với kích thước tinh thể trong mẫu Micro-NaX (bằng 0,40 μm) được tổng hợp theo phương pháp thông thường không sử dụng chất tạo cấu trúc hữu cơ.



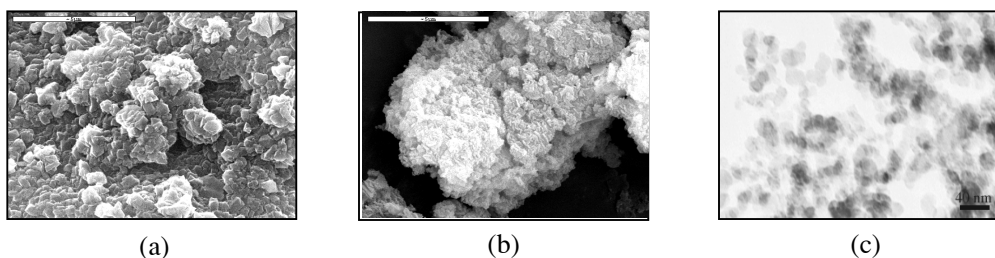
Hình 1: Phổ XRD của mẫu Nano-NaX (a) và của mẫu Micro-NaX (b)

Kết quả chụp ảnh SEM và TEM của các mẫu tổng hợp được trình bày trên hình 2. Quan sát hình 2 xác nhận các mẫu tổng hợp đều có độ tinh thể tốt, hầu như không lẫn pha lạ. Các tinh thể zeolit NaX tạo thành có dạng hình lập phương đều đặn. Tuy nhiên, giữa ảnh SEM của mẫu Micro-NaX (a) và SEM của mẫu Nano-NaX (b) có sự khác biệt rõ ràng về kích thước tinh thể (tương ứng bằng 0,42 μm và 45 nm). Trên hình 2c, ảnh TEM của mẫu Nano-NaX đo được tinh thể có kích thước 20 nm.

Chúng ta đều biết, phương pháp XRD đo kích thước trung bình của một tập hợp hạt, còn phương pháp TEM đo kích thước chính xác của

một số hạt. Do đó, sự sai khác không nhiều về kích thước hạt của mẫu Nano-NaX theo phương pháp XRD và TEM (tương ứng bằng 19 và 20 nm) chứng tỏ các tinh thể zeolit NaX trong mẫu Nano-NaX có kích thước rất đều nhau.

Tuy nhiên, khi đo kích thước hạt tinh thể zeolit NaX trong mẫu Nano-NaX theo phương pháp SEM và TEM lại có sự khác biệt đáng kể. Theo SEM bằng 45 nm, nhưng theo TEM lại bằng 20 nm. Sự sai khác này nằm trong vùng giới hạn về thang đo nanomet nên không làm thay đổi ý nghĩa của vật liệu kích thước nano, được giải thích là do độ phân giải thấp của phương pháp SEM so với phương pháp TEM.



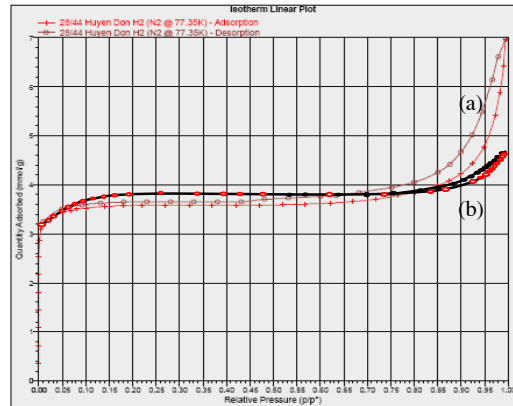
Hình 2: Ảnh SEM của mẫu Micro-NaX (a), SEM của mẫu Nano-NaX (b) và TEM của mẫu Nano-NaX (c)

Trên hình 3, giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ của mẫu Nano-NaX (a) và của mẫu Micro-NaX (b) theo phương pháp BET cho thấy có sự khác biệt rất thú vị. Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ của mẫu Micro-NaX có dạng I theo BET [5], hầu như không có vòng trễ, đặc trưng cho vật liệu vì mao quản ngay tại áp suất riêng phần rất thấp. Trong khi đó, đường cong hấp phụ và giải hấp phụ của mẫu Nano-NaX xuất hiện vòng trễ bắt đầu tại $p/p_0 \approx 0,45$ thuộc dạng III [6], được giải thích là do có sự ngưng tụ phân tử nitơ trong mao quản trung bình. Với mẫu Nano-NaX, mao quản trung bình chỉ có thể được hình thành từ phần thể tích rỗng giữa các hạt tinh thể có kích thước nanomet.

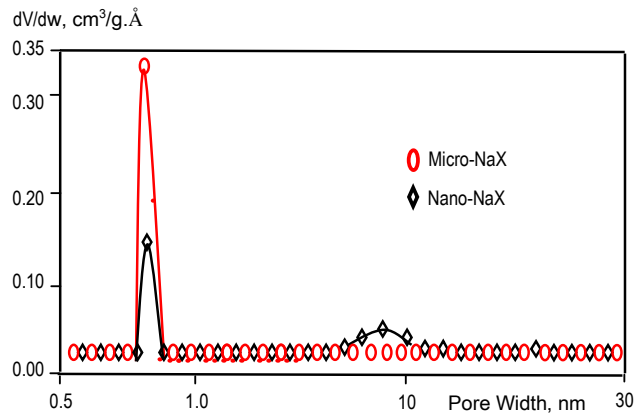
Phân bố mao quản của các mẫu Nano-NaX và Micro-NaX được tính toán trên cơ sở phương pháp lý thuyết hàm [7] và được chỉ ra trên hình

4. Cả 2 mẫu đều chứa hệ mao quản chính với kích thước khoảng 0,81nm. Tuy nhiên, ở mẫu Nano-NaX còn xuất hiện mao quản rộng hơn ở vùng $\approx 8,7\text{nm}$ là nguyên nhân gây ra vòng trễ đã được xác nhận ở trên.

Kết quả phân tích t -plot thực hiện tại $p/p_0 \leq 0,32$ xác định được bề mặt riêng của mẫu Nano-NaX và Micro-NaX tương ứng bằng 556 và 520 m^2/g . Trong đó, bề mặt ngoài của mẫu Nano-NaX bằng 95 m^2/g và của Micro-NaX bằng 39 m^2/g . Sự tăng bề mặt ngoài của Nano-NaX so với Micro-NaX là do sự giảm kích thước hạt tinh thể zeolit NaX từ micromet xuống nanomet (xem bảng 1). Các kết quả tổng hợp trong bảng 1 đã cho thấy tính ưu việt vượt trội của vật liệu zeolit NaX kích thước nanomet so với kích thước micromet trong việc sử dụng làm chất hấp phụ.



Hình 3: Đường cong hấp phụ - nhả hấp phụ của mẫu Nano-NaX (a) và của mẫu Micro-NaX (b)



Hình 4: Phân bố lỗ xốp của mẫu Nano-NaX và của mẫu Micro-NaX

Bảng 1: Kết quả so sánh đặc trưng vật liệu Nano-NaX và Micro-NaX

Mẫu	Tổng bề mặt riêng, m ² /g	Bề mặt ngoài, m ² /g	Phân bố lỗ xốp, nm	Kích thước hạt tinh thể, nm			Tổng thể tích lỗ xốp, cm ³ /g	Thể tích micro, cm ³ /g
				Theo XRD	Theo SEM	Theo TEM		
Nano-NaX	556	95	0,81; 8,7	19	45	20	0,341	0,154
Micro-NaX	520	39	0,81	400	420	-	0,322	0,223

IV - KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên đã tổng hợp thành công vật liệu nano-zeolit NaX từ cao lanh đã xử lý axit, trong sự có mặt của chất tạo cấu trúc hữu cơ.

2. Bằng các phương pháp XRD, SEM, TEM và BET đã xác nhận, vật liệu nano-zeolit NaX được tổng hợp có độ tinh thể tốt, bề mặt riêng 556 m²/g, trong đó bề mặt ngoài đạt 95 m²/g, tinh thể tạo thành có kích thước khoảng 20 nm.

3. Vật liệu nano-zeolit NaX được tổng hợp không những chứa kích thước mao quản đặc trưng cho kiểu cấu trúc của zeolit NaX thông thường ở vùng 0,81 nm, mà còn chứa mao quản trung bình ở vùng 8,7 nm, mở ra khả năng ứng dụng tốt hơn của vật liệu nano-zeolit NaX so với vật liệu zeolit NaX thông thường tại Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Q. Li, D. Creaser, J. Sterte. *J. Chem. Mater.*, 14, 1319 (2002).
2. B. Z. Zhan, M. A. White, K. N. Robertson, T.S. Cameron, M. Gharghuri. *Chem. Commun.*, 1176 (2001).
3. V. P. Valtchev, K. N. Bozhilov. *J. Phys. Chem. B*, 108, 15587 (2004).
4. Tạ Ngọc Đôn. Luận án tiến sĩ hóa học, Hà Nội (2002).
5. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
6. M. Kruk, M. Jaroniec. *J. Chem. Mater.*, 13, 3169 (2001).
7. J. P. Olivier. *J. Porous Mater.* 2, 9 (1995).

Liên hệ: **Tạ Ngọc Đôn**

Khoa Công nghệ Hóa học
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội.