

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

II - TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU NANO-ZEOLIT NaX TỪ CAO LẠNH KHÔNG XỬ LÝ AXIT- ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NGUYÊN LIỆU VÀ HÀM LƯỢNG NƯỚC TRONG GEL ĐẾN KÍCH THƯỚC TINH THỂ

Hà Thị Lan Anh¹, Tạ Ngọc Đôn²

¹*Khoa Công nghệ hoá học, trường Cao đẳng Công nghiệp Thực phẩm Việt Trì*

²*Khoa Công nghệ hoá học, trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Toà soạn 14-9-2010

Abstract

Nano-zeolite NaX has been synthesized from Phu Tho kaolin without acid treating step. Influence of raw materials treating method and water content in gel on crystal size have been investigated. Results obtained from XRD, IR, SEM, TEM, TG/DSC show that nano-zeolite NaX has crystallinity of 95%, specific surface area of 573m²/g (with outer surface area of 92 m²/g), crystal size of 25nm, thermal stability up to 798°C. Without acid treating step, the surface area is higher but pore size in mesoporous range and crystal size is larger. Increasing water content in gel makes crystal size increasing sharply.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nano-zeolit NaX là vật liệu vi mao quản có kích thước hạt dưới 100 nm. Không những thế, trong những điều kiện tổng hợp thích hợp, vật liệu này còn chứa cả các mao quản thứ cấp là mao quản trung bình. Như vậy, sự giảm kích thước hạt từ micromet theo cách tổng hợp zeolit NaX thông thường xuống kích thước nanomet đối với nano-zeolit NaX không chỉ kéo theo sự giảm mạnh kích thước hạt tinh thể, mà còn làm tăng diện tích bề mặt ngoài và làm xuất hiện hệ thống mao quản thứ cấp tương tự như vật liệu mao quản trung bình [1,2]. Khi ấy, vật liệu nano-zeolit NaX có thể hấp phụ tốt các hợp chất có kích thước phân tử lớn và công kênh như các hợp chất hữu cơ đa vòng mà vật liệu zeolit NaX thông thường không thể có được.

Bài báo [3] đã trình bày kết quả đầu tiên về tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano-zeolit NaX từ cao lanh đã xử lý axit, mở ra khả năng sử dụng nguyên liệu khoáng sét thiên nhiên chứa đồng thời cả silic và nhôm, trong những điều kiện đơn giản có mặt chất tạo cấu trúc hữu cơ thay thế cho các phương pháp tổng hợp từ hệ gel sạch được tạo nên từ các hóa chất riêng rẽ và tinh khiết.

Công trình này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu nano-zeolit NaX (Nano-NaX) từ cao lanh không qua giai đoạn xử lý axit, nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp xử lý nguyên liệu và hàm lượng nước trong gel đến kích thước tinh thể Nano-NaX tạo thành.

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu cao lanh Phú Thọ sau khi sơ chế được chia làm hai phần. Phần một được nung ở nhiệt độ 600°C trong thời gian 3 giờ tạo ra mẫu metacaolanh 1. Phần hai được xử lý 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 tạo ra mẫu metacaolanh 2. Các mẫu metacaolanh 1 và 2 được trộn với thủy tinh lỏng, natri hydroxit, nước cất và chất tạo cấu trúc hữu cơ (DNx) theo tỷ lệ thành phần mol 6Na₂O.Al₂O₃.3,4SiO₂.2DNx.yH₂O, trong đó y thay đổi bằng 70, 90, 110 và 130.

Loại mẫu được tổng hợp tương ứng với hàm lượng nước bằng 70, 90, 110 và 130 được ký hiệu là XX144-72a,b,c,d khi sử dụng nguyên liệu metacaolanh 1 và X144-72a,b,c,d đối với nguyên liệu metacaolanh 2. Cả 8 mẫu cùng được làm già 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.

Để so sánh với các mẫu Nano-NaX, thí nghiệm song song 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 nghiên cứu và đặc trưng trong cùng các điều kiện bởi phương pháp nhiễu xạ

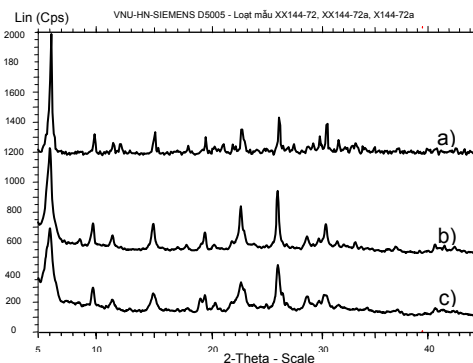
tia X (XRD) trên máy SIEMENS D5005 (Đức); chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM 5410 LV (Nhật), chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEM 1010 (Nhật Bản); xác định bề mặt riêng (BET) trên hệ COULTER SA3100 (Mỹ), phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) trên máy FTIR 410 (Đức) và phân tích nhiệt (DSC-TG) trên máy NETZSCH STA 409 PC/PG. Thành phần hóa học của các mẫu nghiên cứu được xác định theo phương pháp phân tích nguyên tố thông thường đối với các loại aluminosilicat [5]. Hàm lượng SiO₂ được xác định bằng phương pháp nung chảy. Các nguyên tố ở dạng Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, CaO, MgO được xác định bằng phương pháp chuẩn độ EDTA. Lượng mất khi nung (MKN) được xác định khi nung mẫu ở 950°C. Hàm lượng Na₂O, K₂O và TiO₂ được xác định bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu Nano-zeolit NaX từ cao lanh không xử lý axit

Hình 1 trình bày phổ XRD của mẫu Micro-NaX (a), Nano-NaX được tổng hợp từ cao lanh không xử lý axit có ký hiệu Nano-NaX1 (b) và Nano-NaX được tổng hợp từ cao lanh có xử lý axit có ký hiệu Nano-NaX2 (c) đều với tỷ lệ H₂O/Al₂O₃ = 70 trong gel. Từ đây có thể thấy, cường độ pic đặc trưng của zeolit NaX tại giá trị 2θ = 6,06° ứng với mã số tinh thể PDF 38-0237, công thức

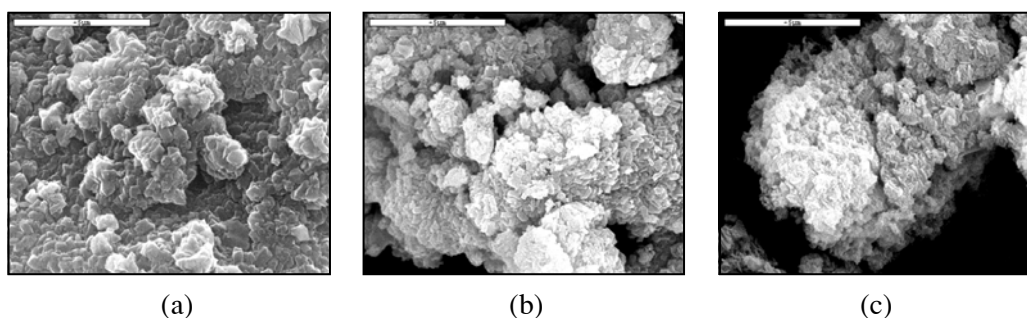
Na₂O·Al₂O₃·2,5SiO₂·6,2H₂O, giảm dần theo thứ tự (a) > (b) > (c) nhưng độ rộng chân pic và đường nền lại sắp xếp (a) < (b) < (c).



Hình 1: Phổ XRD của mẫu Micro-NaX (a), Nano-NaX1 (b) và Nano-NaX2 (c)

Bên cạnh đó, cả 3 phổ XRD đều ghi nhận còn tồn tại pha tinh thể phlogopit có mã số PDF 02-0053, công thức K₂Mg₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂, pic đặc trưng ở 2θ = 8,78° nhưng với cường độ rất nhỏ, là tạp chất theo vào từ nguyên liệu ban đầu. Như vậy có thể khẳng định, các mẫu đều có độ tinh thể cao và kích thước hạt sắp xếp (a) > (b) > (c), tương ứng như XRD đo được bằng 400, 23 và 19 nm.

Trên hình 2, ảnh SEM của 3 mẫu tương ứng có kích thước tinh thể đo được bằng 420, 100 và 45nm. Có thể quan sát thấy các tinh thể tạo thành có hình lập phương đều đặn, hầu như không thấy pha vô định hình.



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu Micro-NaX (a), Nano-NaX1 (b) và Nano-NaX2 (c)

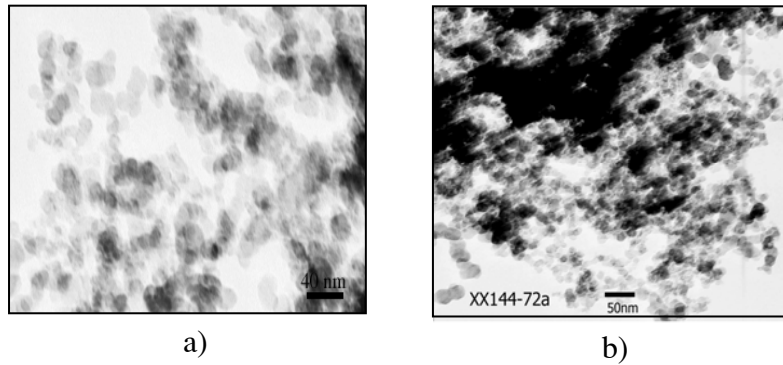
Hình 3 trình bày ảnh TEM của các mẫu Nano-NaX từ nguyên liệu không xử lý axit (a) và có xử lý axit (b). Kích thước hạt tinh thể đo được tương ứng bằng 25 và 20 nm.

Từ các phương pháp XRD và TEM (xem số liệu tổng hợp trong bảng 1) cùng đi đến nhận định, cả hai mẫu Nano-NaX1 và Nano-NaX2 đều có kích thước rất nhỏ và đồng đều. Phương pháp SEM luôn cho kích thước tinh thể lớn hơn các phương pháp XRD và TEM từ 2,5 đến 4 lần, là do độ phân giải thấp của phương pháp SEM so với phương pháp TEM, đồng

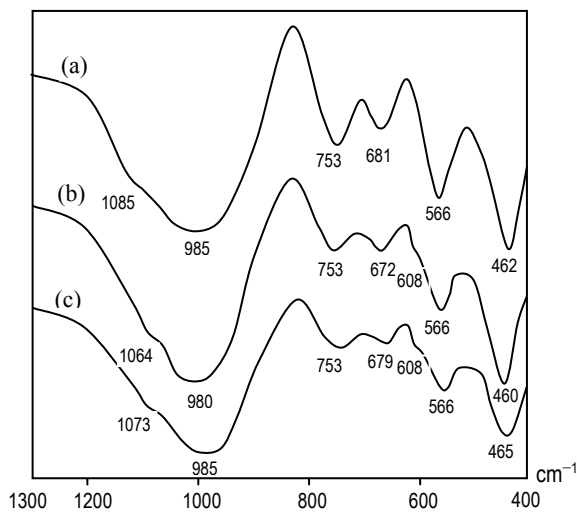
thời ghi nhận sự co cụm của các hạt có kích thước nano khi chụp ảnh SEM.

Trên hình 4, phổ IR của mẫu Micro-NaX (a) và các mẫu Nano-NaX1 (b), Nano-NaX2 (c) có nhiều điểm khác biệt. Trên hình 4a, mẫu zeolit NaX kích thước micro cho cường độ của tất cả các đám phổ đều mạnh hơn so với các đám phổ tương ứng trong 2 mẫu còn lại có cùng kích thước nano. Hình 4b và 4c đều xác nhận sự xuất hiện đám phổ yếu 608 cm⁻¹ tương tự như [1]. Đám phổ này chỉ xuất hiện trong mẫu zeolit NaX kích thước nano mà không tìm thấy

trong mẫu zeolit NaX kích thước micro.



Hình 3: Ảnh TEM của mẫu Nano-NaX1 (a) và Nano-NaX2 (b)

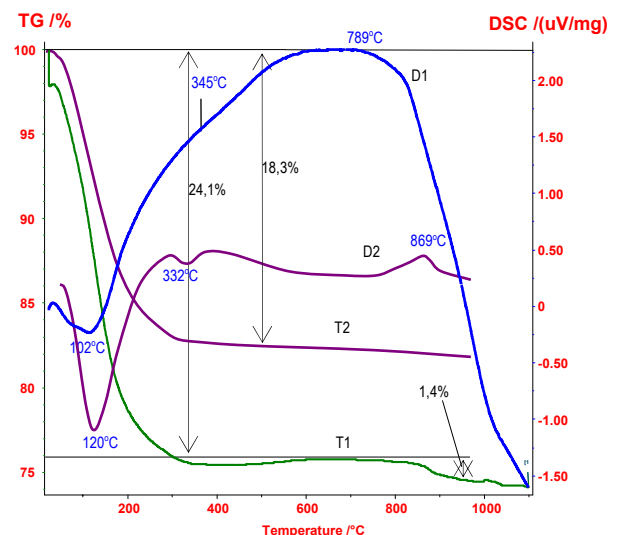


Hình 4: Phổ IR của mẫu Micro-NaX (a), Nano-NaX1 (b) và Nano-NaX2 (c)

Từ hình 5, giản đồ DSC-TG của mẫu Nano-NaX1 (D1, T1) và Micro-NaX (D2, T2) cho thấy có sự khác biệt đáng kể. Trên đường cong DSC của mẫu Micro-NaX xuất hiện điểm thu nhiệt mạnh tại nhiệt độ 120°C ứng với quá trình mất nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu (hấp phụ vật lý), điểm thu nhiệt tại nhiệt độ 332°C ứng với quá trình mất nước hấp phụ trong mao quản vật liệu (hấp phụ hoá học). Đường cong TG đo được tổng lượng nước hấp phụ vật lý và hóa học là 18,3%. Ngoài ra, mẫu này còn xuất hiện một điểm tỏa nhiệt tại 869°C mà ở đó có sự chuyển pha tạo cấu trúc mới bền hơn về mặt nhiệt động.

Tương tự, đối với mẫu Nano-NaX cũng xuất hiện 2 pic thu nhiệt tại 102°C và 345°C, một pic tỏa nhiệt tại 789°C. Tuy nhiên, pic tỏa nhiệt có không có đỉnh sắc nhọn nên được xem là minh chứng cho sự cháy của hợp chất hữu cơ và chuyển pha tinh thể. Tổng lượng nước hấp phụ vật lý và hóa học là 24,1%, cao hơn nhiều so với mẫu Micro-NaX, đã chứng tỏ mẫu Nano-NaX có độ xốp lớn hơn khá nhiều so với Micro-NaX. Tuy nhiên, pic tỏa nhiệt

của mẫu Nano-NaX tại nhiệt độ nhỏ hơn so với mẫu Micro-NaX (789°C so với 869°C) chứng tỏ mẫu Nano-NaX có độ bền nhiệt kém hơn Micro-NaX, nhưng không nhiều.



Hình 5: Giản đồ DSC-TG của mẫu Nano-NaX1 (D1, T1) và Micro-NaX (D2, T2)

Phương pháp BET cho kết quả tổng bề mặt riêng, bề mặt ngoài, tổng thể tích lỗ xốp, thể tích micro và phân bố lỗ xốp của mẫu Micro-NaX và các mẫu Nano-NaX được tổng hợp từ cao lạnh không và có xử lý axit được thống kê trong bảng 1.

Theo đó, cả hai mẫu Nano-NaX1 và Nano-NaX2 đều có bề mặt ngoài cao hơn nhiều so với bề mặt ngoài của mẫu Micro-NaX và đều xuất hiện mao quản thứ cấp tương ứng ở vùng 10,8 và 8,7nm. Kết quả phân tích BET một lần nữa cho thấy các mẫu Nano-NaX được tổng hợp từ cao lạnh không và có xử lý axit tỏ ra ưu việt hơn nhiều so với mẫu Micro-NaX được tổng hợp bằng phương pháp thông thường. Tuy nhiên, vai trò của chất tạo cấu trúc hữu cơ DNx trong việc điều chỉnh kích thước tinh thể và định hướng cấu trúc zeolit NaX cần được thảo luận kỹ trong một công trình khác.

Bảng 1: Tổng hợp kết quả đặc trưng vật liệu Nano-NaX1, Nano-NaX2 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-NaX1 (từ nguyên liệu không xử lý axit)	573	92	0,81; 10,8	23	100	25	0,350	0,159
Nano-NaX2 (từ nguyên liệu có xử lý axit)	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

3.2. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý nguyên liệu

Chúng ta đều biết rằng, nguyên liệu tự nhiên luôn chứa nhiều tạp chất. Vì vậy, trước khi sử dụng thường phải qua các công đoạn xử lý để loại bỏ bớt tạp chất và làm cho nguyên liệu trở nên có hoạt tính tốt hơn cho việc chuyển hóa. Mẫu cao lanh sau khi sơ chế được nung để tạo ra mẫu metacaolan 1. Mẫu cao lanh sau khi sơ chế đồng thời được xử lý axit rồi nung tạo ra mẫu metacaolan 2. Kết quả phân tích thành phần hóa học của 4 mẫu nguyên liệu được trình bày trong bảng 2. Từ bảng 2 có thể thấy rõ, tạp chất trong mẫu cao lanh ban đầu chủ yếu là Fe₂O₃, CaO, MgO và K₂O, nhưng khi nung mẫu cao lanh tạo ra metacaolan 1, chỉ có thành phần MKN thay

đổi mạnh do sự mất nước và kéo theo sự thay đổi đáng kể các thành phần chính là SiO₂ và Al₂O₃. Các thành phần khác hầu như không biến động lớn. Trong khi đó, mẫu cao lanh sau khi xử lý axit thì thành phần Al₂O₃, Fe₂O₃ giảm mạnh là do sự hòa tan các oxit này tạo muối tan vào dung dịch, các thành phần khác không thay đổi nhiều. Sự thay đổi thành phần hóa học trong mẫu metacaolan 2 so với mẫu cao lanh đã xử lý axit được xem là tuyến tính như sự thay đổi thành phần hóa học trong mẫu metacaolan 1 so với mẫu cao lanh sơ chế ban đầu, tương tự như tỷ lệ mol SiO₂/Al₂O₃ được trình bày trong bảng 2 (2,87 so với 2,84 và 2,17 so với 2,14). Rõ ràng, mẫu metacaolan 2 được xem là sạch hơn so với metacaolan 1.

Bảng 2: Thành phần hóa học của mẫu cao lanh, cao lanh đã xử lý axit và các mẫu metacaolan, % trọng lượng

TT	Ký hiệu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN	Tổng số	Mol SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	Cao lanh	45,56	36,18	1,29	0,06	0,04	0,30	0,28	2,95	0,12	13,23	99,91	2,14
2	Metacaolan 1	52,87	41,43	1,24	0,05	0,04	0,37	0,34	3,32	0,17	0,16	99,99	2,17
3	Cao lanh đã xử lý axit	52,45	31,43	0,38	0,05	0,04	0,22	0,31	3,19	0,18	11,28	99,53	2,84
4	Metacaolan 2	59,46	35,26	0,55	0,06	0,05	0,25	0,34	3,42	0,20	0,21	99,80	2,87

Trở lại hình 1, phổ XRD của hai mẫu Nano-NaX1 và Nano-NaX2 thấy rõ, phổ XRD trên hình 1b có đường nền phẳng hơn trên hình 1c, pic cao hơn và độ rộng chân pic nhỏ hơn chứng tỏ mẫu được tổng hợp từ metacaolan 1 có kích thước hạt lớn hơn mẫu được tổng hợp từ metacaolan 2 (Phương pháp XRD đo được kích thước hạt tương ứng bằng 23 và 19nm). Từ hình 2 và hình 3, kết quả chụp ảnh SEM và TEM cũng luôn cho kích thước hạt tinh thể trong mẫu Nano-NaX1 lớn hơn trong mẫu Nano-NaX2 (tương ứng bằng 100 so với 45nm và 25 so với 20nm).

Trên hình 4, phổ IR của mẫu Nano-NaX1 cho cường độ các đám phổ với số sóng dao động luôn cao hơn các đám phổ tương ứng trong mẫu Nano-NaX2. Đặc biệt, các đám phổ 1064 và 980cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động hoá trị bất đối xứng của các liên kết ngoài tứ diện TO₄ (T = Al, Si), đám phổ 672cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng bên trong tứ diện TO₄ của zeolit NaX trong mẫu Nano-NaX1 luôn có cường độ nhỏ hơn các đám phổ tương ứng (bằng 1073, 985 và 679cm⁻¹) trong mẫu Nano-NaX2, chứng tỏ tỷ lệ Si/Al trong mẫu Nano-NaX1 thấp hơn trong mẫu Nano-NaX2 và có liên

quan đến tỷ lệ này trong các mẫu metacaolan (xem bảng 2). Tuy nhiên, các đám phổ ở vùng 753, 608, 566cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của zeolit NaX trong các mẫu Nano-NaX1 và Nano-NaX2 không thay đổi, đã cho thấy rõ tinh thể zeolit NaX hình thành trong các mẫu nano này là giống nhau hoàn toàn.

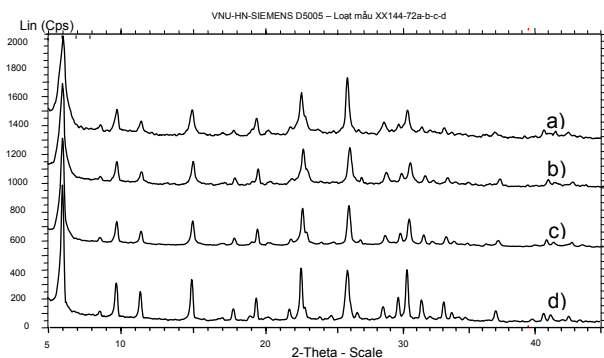
Ngoài ra, bề mặt riêng của mẫu Nano-NaX1 tuy lớn hơn bề mặt riêng của mẫu Nano-NaX2 (bằng 573 so với $556\text{ m}^2/\text{g}$) nhưng bề mặt ngoài lại thấp hơn (bằng 92 so với $95\text{ m}^2/\text{g}$) và phân bố lỗ xốp ở vùng mao quản trung bình lớn hơn (bằng 10,8 so với 8,7 nm).

Tóm lại, việc xử lý axit nguyên liệu đầu trước khi nung rồi đưa đi tổng hợp vật liệu nano-zeolit NaX đều cho kết quả tốt hơn so với không xử lý axit mà chỉ nung. Điều này đồng nghĩa với việc cho rằng, khi xử lý axit đã loại bỏ bớt tạp chất có tác dụng kìm hãm quá trình tạo ra tinh thể nano-zeolit NaX. Tuy nhiên, sự khác biệt này là không quá lớn do nguyên liệu đều đã được xử lý nhiệt trước khi tổng hợp. Vì

thế, nếu việc tổng hợp vật liệu Nano-zeolit NaX để sử dụng làm chất hấp phụ và tách chất thì hướng tổng hợp từ nguyên liệu không qua giai đoạn xử lý axit sẽ có ý nghĩa ứng dụng cao hơn so với khi đã qua xử lý axit.

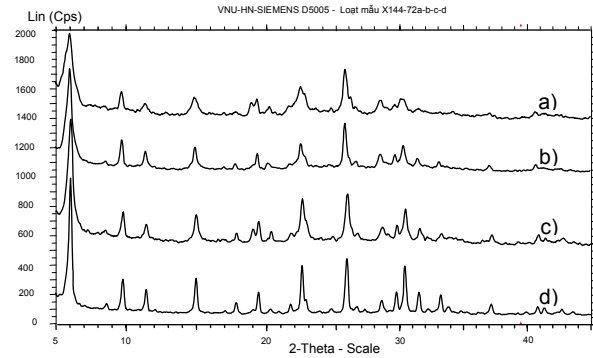
3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng nước đến kích thước tinh thể nano-zeolit NaX

Hình 6 và hình 7 tương ứng trình bày phổ XRD của các mẫu nano-NaX1 và Nano-NaX2 được tổng hợp từ nguyên liệu metacaolan 1 và metacaolan 2, với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong gel cùng thay đổi bằng 70 (a), 90 (b), 110 (c) và 130 (d). Kết quả trên hai hình này đều cho thấy rõ, khi tăng hàm lượng nước, trong cả hai trường hợp sử dụng nguyên liệu metacaolan 1 và metacaolan 2, phổ XRD luôn cho pic đặc trưng có cường độ mạnh dần, đường nền phẳng dần và độ rộng chân pic giảm dần. Điều này chứng tỏ khi tăng hàm lượng nước trong gel, kích thước tinh thể Nano-NaX tạo thành có xu hướng tăng lên.



Hình 6: Phổ XRD của các mẫu Nano-NaX từ nguyên liệu metacaolan 1 với hàm lượng nước tăng dần $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 70$ (a), 90 (b), 110 (c) và 130 (d)

Thật vậy, kết quả xác định độ rộng trung bình FWHM của pic đặc trưng ứng với giá trị 2θ khác nhau trong phổ XRD của mỗi mẫu tổng hợp, kích thước hạt tinh thể theo công thức Scherrer đã được xác định và thống kê trong bảng 3. Theo đó, khi sử dụng nguyên liệu metacaolan 1, trong khoảng tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tăng từ 70 đến 90, kích thước tinh thể



Hình 7: Phổ XRD của các mẫu Nano-NaX từ nguyên liệu metacaolan 2 với hàm lượng nước tăng dần $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 70$ (a), 90 (b), 110 (c) và 130 (d)

zeolit NaX tăng chậm và nằm trong thang đo nanomet, nhưng khi tăng lên 110 đến 130, kích thước tinh thể đã chuyển từ thang nanomet đến thang micromet. Còn nếu sử dụng nguyên liệu metacaolan 2, kích thước tinh thể chỉ tăng mạnh khi tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tăng đến 130.

Bảng 3: Các thông số FWHM, 2θ và kích thước tinh thể zeolit NaX theo phương pháp XRD

Mẫu	Tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	FWHM, độ	2θ , độ	Kích thước tinh thể, nm
Nano-NaX1 (từ nguyên liệu không xử lý axit)	70	0,487	6,036	23
	90	0,350	6,038	42
	110	0,285	6,048	158
	130	0,281	6,052	352
Nano-NaX2 (từ nguyên liệu có xử lý axit)	70	0,640	6,080	19
	90	0,449	6,082	29
	110	0,409	6,092	33
	130	0,284	6,102	180

Thí nghiệm cũng đã được thực hiện khi tỷ lệ H_2O/Al_2O_3 nhỏ hơn 70, nhưng gel thu được đặc quánh không thể kết tinh được, nên tỷ lệ $H_2O/Al_2O_3 = 70$ được xem là tỷ lệ nhỏ nhất.

Rõ ràng, tỷ lệ H_2O/Al_2O_3 trong gel có ảnh hưởng rất quan trọng đến kích thước tinh thể tạo thành. Khi tỷ lệ H_2O/Al_2O_3 này thấp, nồng độ các tứ diện TO_4 trong dung dịch phản ứng tăng lên, tinh thể tạo thành với kích thước nhỏ. Khi tỷ lệ H_2O/Al_2O_3 cao, nồng độ các tứ diện TO_4 trong dung dịch phản ứng giảm, tinh thể tạo thành với kích thước lớn. Đặc biệt, khi tỷ lệ $H_2O/Al_2O_3 \geq 110$ đối với nguyên liệu metacaolan 1 và ≥ 130 đối với nguyên liệu metacaolan 2, nồng độ các tứ diện TO_4 trong dung dịch phản ứng giảm mạnh, tinh thể tạo thành với kích thước rất lớn, chuyển từ vùng nanomet sang micromet.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được vật liệu nano-zeolit NaX từ cao lanh không xử lý axit. Vật liệu nano tạo thành có bề mặt riêng 573 m^2/g , trong đó bề mặt ngoài 92 m^2/g . Phân bố lỗ xốp tập trung ở vùng 0,81 và 10,8 nm. Tinh thể zeolit NaX tạo thành có kích thước trung bình 25 nm, độ bền nhiệt đến 789°C.

2. Quá trình chuyển hóa cao lanh không xử lý

axit tạo ra tinh thể nano-zeolit NaX có kích thước lớn hơn, bề mặt riêng cao hơn, phân bố lỗ xốp ở vùng mao quản trung bình rộng hơn so với quá trình kết tinh từ cao lanh đã xử lý axit. Tuy nhiên, sự khác biệt này là không lớn, do đó việc sử dụng nguyên liệu không qua xử lý axit sẽ có ý nghĩa ứng dụng lớn hơn.

3. Khi hàm lượng nước trong gel tăng lên, kích thước tinh thể nano-zeolit NaX tạo thành tăng mạnh. Theo đó, để tạo ra zeolit NaX có kích thước nano thì tỷ lệ H_2O/Al_2O_3 trong gel nhỏ hơn 110 khi sử dụng cao lanh không xử lý axit và nhỏ hơn 130 khi sử dụng cao lanh đã xử lý axit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Z. Zhan. et al. Chem. Mater., 14, 3636-3642 (2002).
2. V. P. Valtchev, K. N. Bozhilov. J. Phys. Chem. B, 108, 15587 - 15598 (2004).
3. Tạ Ngọc Đôn, Hà Thị Lan Anh, Trịnh Xuân Bái, Tô Vũ, Lê Văn Dương. Tạp chí Hóa học (đã phản biện, chờ đăng 2010).
4. Tạ Ngọc Đôn. Luận án tiến sĩ hóa học. Hà Nội (2002).
5. Văn Hợp. Phân tích hoá học silicat, Nxb. Công nghiệp, Hà Nội (1961).

Liên hệ: **Tạ Ngọc Đôn**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
Email: tndon@mail.hut.edu.vn