

Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên cấu trúc của vật liệu Zeolite 4A sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X kết hợp với phổ kế thời gian sống positron

Effects of synthetic conditions on internal structure of Zeolite 4A using X-ray diffraction method in combination with positron annihilation lifetime spectroscopy

Lưu Anh Tuyên^{a,b}, Lê Chí Cương^c, Nguyễn Quang Hưng^{d,*}
Anh Tuyen Luu, Chi Cuong Le, Quang Hung Nguyen

^a Trung tâm Hạt nhân TP. Hồ Chí Minh - 217 Nguyễn Trãi, Quận 1, TP. Hồ Chí Minh

^b Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP. Hồ Chí Minh

^c Đại học Sư phạm Kỹ thuật, 01 Võ Văn Ngân, Quận Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh

^d Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng - Đại học Duy Tân, 10C Trần Nhật Duật, Quận 1, TP. Hồ Chí Minh

(Ngày nhận bài: 23/11/2018, ngày phản biện xong: 11/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu về sự ảnh hưởng của tỷ lệ Si/Al và thời gian kết tinh lên cấu trúc cũng như quá trình tinh thể hoá của vật liệu Zeolite 4A. Bằng cách sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) kết hợp với phổ kế thời gian sống positron (PALS), chúng tôi đã chứng minh được rằng sự thay đổi tỷ lệ Si/Al trong khoảng giữa 1/2 và 1/1 thực tế không ảnh hưởng tới quá trình hình thành khung cấu trúc cơ bản của Zeolite 4A sau khi tổng hợp. Tuy nhiên, tỷ lệ này sẽ ảnh hưởng trực tiếp lên quá trình kết tinh, cụ thể là kích thước và phân bố kích thước của các tinh thể hình thành trong mẫu. Ngoài ra, các kết quả phân tích trên PALS đã chỉ ra rằng phổ thời gian sống của positron khá nhạy với sự thay đổi của vật liệu Zeolite 4A từ trạng thái có cấu trúc vô định hình sang trạng thái có cấu trúc tinh thể. Đặc biệt, nhờ việc sử dụng kết hợp giữa XRD và PALS, chúng tôi đã phát hiện ra sự xuất hiện của các sai hỏng mạng và các lỗ rỗng trung bình có bán kính lớn hơn 2 nm trong vật liệu Zeolite 4A này. Phát hiện về sự tồn tại của lỗ rỗng trung bình trong vật liệu Zeolite 4A này chưa được công bố trong các nghiên cứu trước đó.

Từ khóa: Positron, nhiễu xạ tia X, Zeolite 4A, lỗ rỗng trung bình

Abstract

The present paper studies the effects of the synthetic conditions such as Si/Al ratio and crystallization time on the internal structure of Zeolite 4A by using the X-ray diffraction method (XRD) in combination with the positron lifetime annihilation spectroscopy (PALS). It has been found that the variation of the Si/Al ratio from 1/2 to 1/1 does not affect the basic framework structure of the synthetic Zeolite 4A. However, this variation affects the crystallization process, namely the size as well as the size distribution of the crystals formed in the material. Moreover, the analysis of the PALS has indicated that the lifetime spectra of the positron are very sensitive to the internal change of Zeolite 4A from its amorphous to crystalline structure. In particular, by simultaneously applying the XRD and PALS, we have observed the existence of defects and mesopores, whose average size is above 2 nm, in Zeolite 4A. This finding in Zeolite 4A has not been reported previously in any research works.

Keywords: Positron, X-ray diffraction method, Zeolite 4A, mesopores.

Email: nqhungdtu@gmail.com

I. Giới thiệu

Zeolite 4A là vật liệu được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng xử lý môi trường hiện nay. Cấu trúc và đặc trưng ứng dụng của Zeolite 4A cơ bản dựa trên liên kết tứ diện của SiO_4 và AlO_4 . Từ các liên kết này, hệ thống các lồng cấu trúc α (đường kính trung bình cỡ 11,4 Å) và β (đường kính trung bình cỡ 6,6 Å) được hình thành [1]. Các lồng cấu trúc này được gọi là các lỗ rỗng vi mô (micropore) trong cấu trúc của Zeolite 4A. Ngoài ra, trong Zeolite 4A cũng có thể tồn tại các lỗ rỗng trung bình (mesopore) nằm ngoài khung cấu trúc. Các lỗ rỗng này cũng có vai trò quan trọng trong các ứng dụng của Zeolite 4A. Tiêu biểu như trong công nghiệp hạt nhân, do khả năng trao đổi ion hiệu quả, Zeolite 4A được xem như là một loại vật liệu rất quan trọng, chưa thể thay thế trong việc hấp thụ và tách bỏ các đồng vị phóng xạ trong dung dịch thải từ lò phản ứng hay nhà máy điện hạt nhân [2].

Trong nghiên cứu tổng hợp Zeolite, ảnh hưởng của thời gian phản ứng và tỷ lệ Si/Al tới quá trình kết tinh thường được quan tâm đặc biệt bởi tỷ lệ này đóng vai trò quan trọng tới quá trình điều khiển kích thước tinh thể Zeolite sử dụng cho các mục đích ứng dụng khác nhau [1]. Đối với Zeolite 4A, kích thước tinh thể có thể thay đổi từ nm cho tới μm và phụ thuộc vào các điều kiện tổng hợp và tỷ lệ Si/Al trong hỗn hợp ban đầu. Cho đến nay, các quy trình tổng hợp Zeolite 4A đã được công bố rất rộng rãi, trong đó nhiệt độ cần thiết để phản ứng tổng hợp xảy ra là xấp xỉ 100°C và thời gian kết tinh đòi hỏi từ một đến vài ngày [2]. Các nghiên cứu gần đây nhằm mục đích cải tiến quy trình tổng hợp Zeolite 4A tập trung vào việc rút ngắn hơn nữa thời gian phản ứng nhưng vẫn điều khiển được các kích thước mong muốn [1, 2].

Một số tính chất đặc biệt của Zeolite 4A nói riêng và các loại zeolite nói chung như khả năng lựa chọn trong sàng phân tử, khả năng hấp phụ liên quan đến sự có mặt của các sai hỏng cấu trúc

tạo ra từ các điều kiện tổng hợp khác nhau đã được nghiên cứu khá chi tiết trong một số công trình nghiên cứu [3 - 5]. Trong các nghiên cứu này, các phương pháp vật lý và hoá học thông dụng như kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM), phương pháp hấp phụ khí, nhiễu xạ tia X (XRD)... đã được sử dụng để xác định các đặc trưng cơ bản của Zeolite 4A tổng hợp như mức độ tinh thể hóa, thể tích rỗng trung bình, và kích thước của các hạt tinh thể. Tuy nhiên, hạn chế của các phương pháp vật lý và hoá học nói trên là chúng thường được sử dụng một cách độc lập, do đó thông tin thu được trong vùng kích thước nm và nhỏ hơn theo các phương pháp này khá ít hoặc khó bổ sung thông tin cho nhau được. Cụ thể, phương pháp SEM có thể xác định được kích thước hạt nhưng không đánh giá được cấu trúc rỗng của Zeolite; phương pháp XRD có thể xác định được mức độ tinh thể hóa nhưng không đánh giá được các sai hỏng cấu trúc; phương pháp hấp phụ khí có thể xác định thể tích và kích thước rỗng trung bình rất tốt nhưng hạn chế trong đánh giá cấu trúc rỗng vi mô dạng lồng α và β của Zeolite 4A do sự khó xâm nhập của các phân tử khí vào các lồng qua các vòng liên kết (cửa sổ) của các lồng cấu trúc. Gần đây, phương pháp đo thời gian sống positron (PALS) được xem như là một trong những phương pháp nghiên cứu hiệu quả quá trình kết tinh, cấu trúc rỗng vi mô và các sai hỏng mạng của Zeolite [6 - 8]. Cụ thể, phương pháp PALS cơ bản dựa trên việc xác định bức xạ gamma thông qua quá trình hủy của positron với electron trong vật rắn. Trong môi trường đậm đặc, các không gian rỗng, các kênh, lồng và sai hỏng mạng có khả năng làm thay đổi phân bố các electron định xứ. Các thay đổi này đặc biệt nhạy với các quá trình hủy cặp giữa positron và electron. Positron có thể kết hợp với một electron để tạo ra các Positronium có thời gian sống khác nhau, tùy thuộc vào cấu trúc và môi trường bên trong vật liệu. Cụ thể, có hai loại Positronium là para-Positronium (p-Ps) với thời gian sống cỡ

125 ps và ortho-Positronium (o-Ps) với thời gian sống tối đa 142 ns. Thời gian sống của o-Ps liên quan chặt chẽ tới kích thước của các sai hỏng, các tạp chất làm thay đổi cấu trúc điện tích, và các cấu trúc rỗng vi mô và trung bình thông qua quá trình hủy pick-off (hủy của một o-Ps với một electron). Trong khi đó thời gian sống của p-Ps không bị ảnh hưởng bởi môi trường vật liệu. Do đó, PALS đã và đang trở thành một trong những phương pháp hữu dụng cho những nghiên cứu cấu trúc điện tích, các dạng sai hỏng mạng, hệ thống rỗng kích thước nm, và các trạng thái kim loại và tạp chất định xứ trong vật liệu Zeolite.

Tổng quan về các phương pháp nghiên cứu Zeolite cho thấy trong khi phương pháp XRD tương đối hiệu quả trong việc đánh giá mức độ tinh thể hóa và cấu trúc đặc trưng của Zeolite thì phương pháp PALS lại khá nhạy với các nghiên cứu về cấu trúc rỗng, các sai hỏng, và quá trình chuyển pha cấu trúc. Do vậy, việc kết hợp hai phương pháp này trong nghiên cứu cấu trúc của các vật liệu Zeolite chắc chắn sẽ mang lại cho chúng ta nhiều thông tin hơn về mặt cấu trúc tinh thể của vật liệu. Ưu điểm của việc kết hợp hai phương pháp này so với việc sử dụng độc lập các phương pháp khác nhau là giúp chúng ta có thể nghiên cứu cấu trúc của Zeolite một cách toàn diện, từ phía trong cấu trúc rỗng vi mô ra phía ngoài bề mặt tinh thể và ngược lại. Thực tế, trong công trình nghiên cứu gần đây nhất [6], bằng việc sử dụng kết hợp hai phương pháp XRD và PALS chúng tôi đã nghiên cứu thành công cấu trúc tinh thể của vật liệu Zeolite ZSM-5. Cụ thể, chúng tôi đã lần đầu tiên chỉ ra sự xuất hiện và tồn tại đồng thời của các sai hỏng và lỗ rỗng trung bình hình thành trong quá trình tổng hợp vật liệu Zeolite ZSM-5 trên. Kết quả này có ý nghĩa quan trọng đối với sự hiểu biết của chúng ta về cấu trúc nội tại của Zeolite ZSM-5 tổng hợp và thông qua đó góp phần quan trọng vào việc điều khiển quá trình tổng hợp vật liệu nhằm thu được các loại Zeolite mang những tính chất đặc biệt.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng kết hợp phương pháp PALS và XRD nhằm nghiên cứu cấu trúc của hai loại mẫu Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al là 1/2 và 1/1. Các mẫu được tổng hợp tại các khoảng thời gian kết tinh khác nhau như 5 giờ (ký hiệu là $A_{1/2}$ -5), 21 giờ (ký hiệu là $A_{1/2}$ -21), và 22 giờ (ký hiệu là $A_{1/1}$ -22) và tại nhiệt độ 80 °C. Bên cạnh đó, các mẫu Zeolite 4A thương mại có cùng tỷ lệ Si/Al cũng được sử dụng trong nghiên cứu nhằm so sánh và đối chiếu với các mẫu đã tổng hợp. Các kết quả của nghiên cứu được hi vọng có thể làm rõ ảnh hưởng của tỷ lệ Si/Al tới quá trình kết tinh và cấu trúc của Zeolite 4A, đồng thời tìm kiếm sự tồn tại của các lỗ rỗng trung bình nằm ngoài khung cấu trúc (framework) của vật liệu này.

II. Thực nghiệm

1. Tổng hợp Zeolite 4A

a) Chuẩn bị hóa chất

Các hóa chất được chuẩn bị bao gồm:

- Nước cất (chưng cất 3 lần)
- Thủy tinh lỏng Na_2SiO_3 (98%, Merck)
- $NaAlO_2$ (Sigma Aldrich)
- NaOH (Sigma Aldrich)

b) Tổng hợp

Các hỗn hợp (gel) ban đầu được điều chế từ dung dịch $NaAlO_2$ kết hợp với thủy tinh lỏng Na_2SiO_3 (waterglass) trong môi trường dung dịch kiềm của NaOH với công thức hóa học được thể hiện trong Bảng 1. Các khảo sát thực tế trong phòng thí nghiệm đối với các mẫu Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al thấp (từ 1/2 đến 1/1) dưới nhiệt độ tổng hợp 80°C trước đó cho thấy trạng thái kết tinh sớm của họ vật liệu này thường xuất hiện sau thời gian từ 4 - 6 giờ. Tương tự, quá trình kết tinh hoàn toàn đối với mẫu có tỷ lệ Si/Al = 1/2 và 1/1 tương ứng là khoảng 21 giờ và 22 giờ. Do vậy, để có thể khảo sát được quá trình kết tinh sớm cũng như kết tinh hoàn toàn của hai dạng mẫu có tỷ lệ Si/Al kể trên, sau quá trình hòa tan

trên máy khuấy từ, các mẫu gel được đưa vào cho phản ứng kết tinh trong môi trường thủy nhiệt 80°C trong thời gian 5 giờ, 21 giờ, và 22 giờ [3].

Quá trình rửa mẫu được thực hiện trên máy li tâm cho đến khi độ pH đạt được khoảng bằng 7.

Bảng 1. Các mẫu Zeolite 4A được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau.

Tên mẫu	Công thức hóa học	Tỷ lệ Si/Al	Thời gian kết tinh (giờ)
A _{1/2} -5	3Na ₂ OAl ₂ O ₃ SiO ₂ 200H ₂ O	1/2	5
A _{1/2} -21			21
A _{1/1} -22	3Na ₂ OAl ₂ O ₃ 2SiO ₂ 200H ₂ O	1/1	22

2. Các thí nghiệm trên phổ kế nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu được ghi nhận trên hệ nhiễu xạ X'Pert Pro (Multi-Purpose Diffractometer) với ống phát Cu, bước sóng K_α = 1,54 Å, hoạt động tại cao thế 45 kV và cường độ dòng 40 mA. Chương trình điều khiển và thu nhận tín hiệu được sử dụng là X'Pert Data Collector. Các thông số thực nghiệm được thiết lập với góc nhiễu xạ 2θ trong khoảng 10° - 50° với bước quét 0,003° và thời gian cho mỗi bước quét là 3 giây. Chúng tôi đã sử dụng phương pháp hàm Gauss trên chương trình phân tích X'Pert HighScore kết hợp với thư viện dữ liệu nhiễu xạ quốc tế ICDD để phân tích các giản đồ XRD [6].

3. Các thí nghiệm trên phổ kế thời gian sống positron (PALS)

Đối với các thí nghiệm trên hệ phổ kế thời gian sống positron, chúng tôi sử dụng nguồn ²²Na với hoạt độ xấp xỉ 48 μCi. Nguồn này được đặt giữa hai viên mẫu (từng cặp) dạng kẹp (sandwich) và được bao bởi một lớp nhôm mỏng để cố định cấu hình. Sau đó, mẫu được đặt trong ống nhôm có kết nối với hệ thống hút chân không. Trong thí nghiệm này, chúng tôi sử dụng hệ trùng phùng nhanh (fast coincidence) với hai đầu dò (detector) nhấp nháy plastic có độ phân giải thời gian cỡ 200 ps nhằm mục đích giảm nhiễu và tăng chất lượng của phổ ghi nhận được. Các phổ thời gian

sống positron có tổng số đếm lớn hơn 3×10⁶ sẽ được sử dụng cho quá trình phân tích số liệu. Việc phân tích các thành phần thời gian sống được thực hiện trên chương trình LT (Version 9.0) với mô hình 5 thành phần thời gian sống được ký hiệu từ τ₁ tới τ₅. Quá trình chuẩn nguồn được thực hiện thông qua việc phân tích số liệu thực nghiệm sử dụng 2 thành phần đóng góp, bao gồm 167 ps (9,1%) cho lớp vỏ Al và 362 ps (0,8%) cho muối NaCl [6].

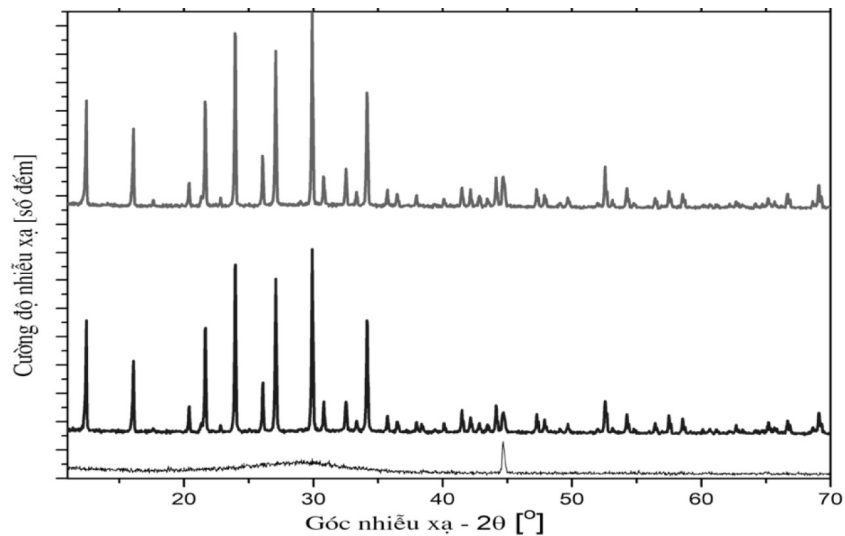
III. Kết quả và thảo luận

1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng và tỷ lệ Si/Al lên quá trình kết tinh và phân bố kích thước tinh thể của Zeolite 4A

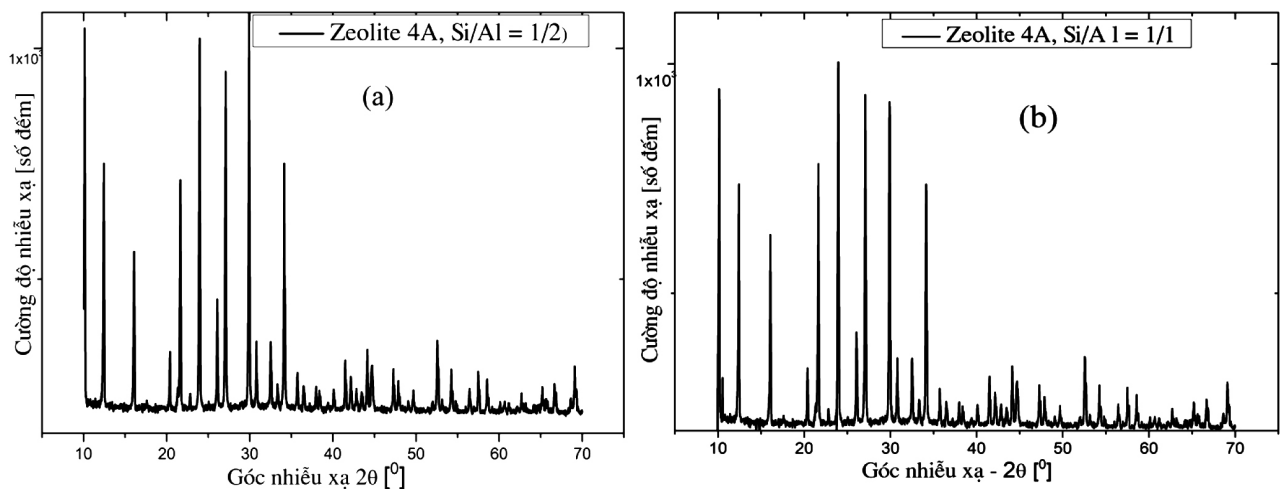
Kết quả phân tích XRD đối với hai mẫu A_{1/2}-5 và A_{1/2}-21 (cùng tỷ lệ Si/Al bằng 1/2) được thể hiện trên Hình 1. Từ hình vẽ này chúng ta có thể thấy rằng, quá trình kết tinh của Zeolite 4A phụ thuộc mạnh vào thời gian phản ứng. Sau 5 giờ kết tinh đầu tiên, các nhân tinh thể đã bắt đầu xuất hiện trong hỗn hợp vô định hình (dạng gel) của mẫu A_{1/2}-5. Phổ nhiễu xạ của mẫu A_{1/2}-5 được đặc trưng bởi hai vùng dữ liệu. Vùng dữ liệu thứ nhất trong khoảng 2θ từ 20° tới 40° với các đỉnh nhọn đặc trưng cho pha vô định hình của gel. Vùng dữ liệu thứ hai trong khoảng 2θ từ 40° tới 60° với đỉnh nhiễu xạ ở góc 44,5° đặc trưng cho pha tinh thể đầu tiên của các nhân cấu trúc xuất hiện với hàm lượng rất thấp và lẫn trong hỗn hợp gel. Tại thời gian kết tinh 21 giờ (mẫu A_{1/2}-21), quá trình

kết tinh xảy ra gần như toàn bộ khi so sánh với phổ nhiễu xạ của mẫu thương mại cùng tỷ lệ Si/Al. Đối với mẫu A_{1/1}-22, sau 22 giờ phản ứng, quá trình kết tinh đã xảy ra hoàn toàn với các tinh thể đặc trưng cho Zeolite 4A khi so sánh với mẫu thương mại cùng tỷ lệ Si/Al như trong Hình 2. Đặc biệt, khi so sánh giản đồ nhiễu xạ của hai loại mẫu kết

tinh hoàn toàn và khác nhau về tỷ lệ Si/Al (A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22), rất ít sự khác biệt về vị trí và cường độ các đỉnh nhiễu xạ được phát hiện. Điều này cho thấy rằng, mặc dù có tỷ lệ Si/Al khác nhau nhưng cả hai mẫu nói trên đều có chung khung cấu trúc LTA đặc trưng của Zeolite 4A (ô đơn vị $a = b = c = 24,61 \text{ \AA}$ và các hệ số $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al và thời gian kết tinh khác nhau: mẫu A1/2-5 (màu đen), mẫu A1/2-21 (màu xanh da trời), và mẫu A1/1-22 (màu xanh rêu).



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ của mẫu Zeolite 4A thương mại với tỷ lệ Si/Al = 1/2 (a) và 1/1 (b).

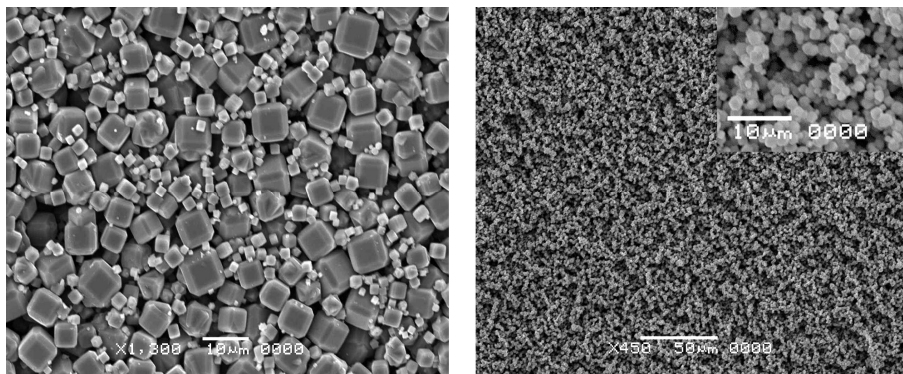
Phân bố kích thước tinh thể của hai mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22 sau quá trình tổng hợp có thể được tính toán từ phương trình Scherrer tại các vị trí góc nhiễu xạ là 22°, 27°, 30°, 34° và 38° [6]. Tuy nhiên, từ các dữ liệu nhiễu xạ ghi nhận được

trong Hình 1, độ nở rộng đỉnh phổ trên đường nhiễu xạ của cả hai mẫu hầu như không có sự khác biệt đáng kể. Điều này có nghĩa là nếu chỉ dựa trên dữ liệu về nhiễu xạ tia X chúng ta sẽ không thể phân biệt được sự khác nhau về kích

thước tinh thể của hai loại mẫu Zeolite có tỷ lệ Si/Al khác nhau. Trong trường hợp này sẽ xuất hiện hai giả thiết như sau: i) tỷ lệ Si/Al chưa đủ khác biệt để thay đổi kích thước tinh thể Zeolite 4A trong suốt quá trình phản ứng kết tinh ở nhiệt độ 80 °C và ii) kích thước tinh thể của cả hai mẫu quá lớn và vượt quá giới hạn xác định kích thước của phương trình Scherrer trong nhiễu xạ tia X (kích thước tinh thể phải nhỏ hơn 1µm).

Để kiểm chứng hai giả thiết trên, chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM (trên thiết bị Phipps CM 20) hai mẫu A1/2-21 và A1/1-22. Các hình ảnh SEM trên Hình 3 cho thấy cả hai mẫu đều có kích thước tinh thể lớn hơn 1 µm. Do vậy, giả thiết đầu tiên đã bị loại bỏ và giả thiết thứ hai có thể được xem xét chấp nhận. Đối với mẫu A1/2-21, hình ảnh

SEM cho thấy kích thước tinh thể thay đổi từ 1 – 8 µm và tập trung chủ yếu ở vùng 4 – 8 µm. Như vậy, phản ứng kết tinh đã xảy ra không đồng nhất trong toàn bộ lượng gel đưa vào phản ứng. Quá trình này có thể được mô tả như sau. Đầu tiên, các nhân tinh thể xuất hiện sớm nhất (sau gần 5 giờ phản ứng của mẫu A1/2-5) sẽ tách ra khỏi pha vô định hình của gel và dần thay đổi kích thước (quá trình mọc tinh thể). Cũng trong khoảng thời gian này, các nhân tinh thể tiếp theo lần lượt được hình thành. Các nhân tinh thể sẽ có thể tăng kích thước thông qua các phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt tinh thể khi chúng tiếp xúc với gel vô định hình. Quá trình này sẽ diễn ra liên tục cho đến khi tinh thể đạt kích thước tối đa hoặc hết nguyên liệu gel ban đầu như đã được chỉ ra trong công trình [9].



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu A1/2 -21 với tỷ lệ Si/Al=1/2 (trái) và mẫu A1/1 -22 với tỷ lệ Si/Al=1/1 (phải).

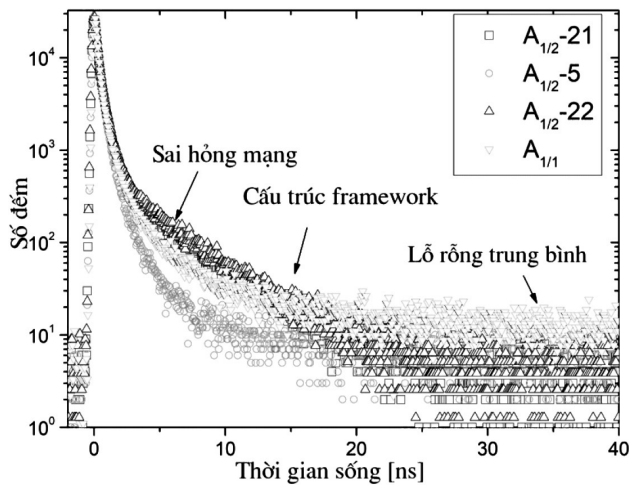
Quan sát hình ảnh SEM của hai mẫu $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 (Hình 3) chúng tôi nhận thấy rằng kích thước tinh thể trong mẫu $A_{1/1}$ -22 là khá đồng nhất (khoảng 2 µm), trong khi đó kích thước tinh thể trong mẫu $A_{1/2}$ -21 không đồng nhất. Kích thước tinh thể của mẫu $A_{1/1}$ -22 nhỏ hơn đáng kể so với kích thước tinh thể của mẫu $A_{1/2}$ -21. Kết quả này cho thấy rằng, rất có thể phản ứng kết tinh trong mẫu $A_{1/1}$ -22 đã xảy ra đồng bộ trong toàn bộ lượng gel ban đầu và kết quả là một phân bố khá đồng nhất về kích thước tinh thể đã được phát hiện trong mẫu này. Ngược lại, đối với mẫu $A_{1/2}$ -21, phản ứng kết tinh xảy ra không đồng bộ trong lượng gel ban đầu (quá trình kết tinh xảy ra ngẫu nhiên và cục bộ) dẫn đến phân bố kích thước tinh

thể không đồng nhất sau khi hết nguyên liệu gel (phản ứng kết tinh xảy ra hoàn toàn).

2. Cấu trúc rỗng và sai hỏng mạng của Zeolite 4A tại thời gian kết tinh sớm và sau khi kết tinh hoàn toàn

Để nghiên cứu các cấu trúc rỗng và sai hỏng mạng, phổ thời gian sống positron trong các mẫu Zeolite $A_{1/2}$ -5, $A_{1/2}$ -21, $A_{1/1}$ -22 và hai mẫu thương mại $A_{1/1}$ (tỷ lệ Si/Al bằng 1/2) và $A_{1/2}$ (tỷ lệ Si/Al bằng 1/2) đã được phân tích trên phần mềm LT 9.0 [6] và được thể hiện trong Hình 4. Bảng 2 trình bày các thành phần thời gian sống và cường độ hủy ở các trạng thái cấu trúc đo được trong các mẫu. Để xác định bán kính của các cấu trúc rỗng, chúng tôi đã sử dụng mô hình lượng tử [10]

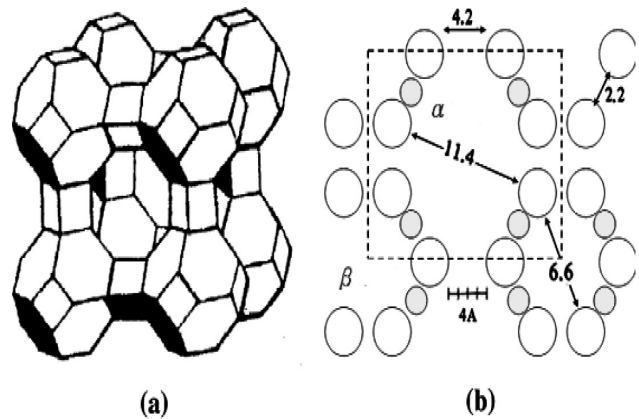
cùng mô hình kết hợp giữa lượng tử và bán lượng tử [11] để tính toán với các kết quả được trình bày trong Bảng 3.



Hình 4. Phổ thời gian sống positron đo được trong các mẫu.

Từ phân bố thời gian sống positron thực nghiệm (Hình 4), có thể phân biệt rất rõ các trạng thái hủy positron trong các mẫu tổng hợp và mẫu thương mại cũng như sự khác biệt giữa mẫu ở thời gian kết tinh sớm ($A_{1/2}-5$) và các mẫu đã hoàn toàn kết tinh ($A_{1/2}-21$ và $A_{1/1}-22$). Đối với mẫu $A_{1/2}-5$ (thời gian kết tinh chỉ mới được 5 giờ), cấu trúc của Zeolite lúc này hầu như ở trạng thái vô định hình như đã được chỉ ra từ kết quả phân tích XRD (Hình 1). Do chưa hình thành các cấu trúc với các không gian lồng đặc trưng của Zeolite 4A, thời gian sống positron trong mẫu $A_{1/2}-5$ bao gồm hai phần. Phần thứ nhất là chồng chập của các thành phần thời gian sống ngắn và phần thứ hai là thành phần thời gian sống dài như quan sát thấy tại phía trái của đỉnh phổ với cường độ thấp (Hình 4). Trong khi đó, phổ thời gian sống positron đối với hai mẫu $A_{1/2}-21$ và $A_{1/1}-22$ lại hoàn toàn khác biệt với sự xuất hiện của các thành phần sống trung bình đặc trưng cho cấu trúc framework của Zeolite 4A. Qua việc so sánh phổ thời gian sống positron của các mẫu tổng hợp ($A_{1/2}-21$ và $A_{1/1}-22$) với các mẫu thương mại ($A_{1/2}$ và $A_{1/1}$) trên Hình 4, chúng tôi nhận thấy rằng, thông tin về sự hình thành của cấu trúc rỗng trung bình liên quan đến thành phần thời gian sống dài của o-Ps và sự xuất hiện thêm

thành thành phần sống ngắn của positron liên quan đến sai hỏng mạng được thể hiện khá rõ rệt.



Hình 5. Cấu trúc lồng của Zeolite 4A [12]

Để đánh giá chi tiết các trạng thái hủy positron liên quan đến cấu trúc của các mẫu, các phổ thời gian sống positron được phân tích thành năm thành phần với hệ số tương quan làm khớp bình phương tối thiểu trong khoảng 0,99 - 1,03, dựa trên phần mềm LT 9.0 (Bảng 2). Trong nghiên cứu trước đó [12], thời gian sống của positron trong mẫu Zeolite 4A thương mại đã được phân tích dựa trên bốn thành phần. Tuy nhiên trong nghiên cứu này, kết quả phân tích cho tất cả các mẫu chỉ phù hợp với mô hình năm thành phần thời gian sống với sự có mặt của một thành phần mới, có thời gian sống dài của o-Ps. Các thành phần này được phân loại như sau: thành phần thời gian sống τ_1 (0,093 - 0,101 ns) là kết quả của quá trình hủy kết hợp giữa p-Ps và positron tự do trong mẫu; thành phần thời gian sống τ_2 (0,543 - 0,549 ns) liên quan đến sự hủy của positron trên các phân tử của Zeolite; thành phần thời gian sống τ_3 (2,02 - 2,22 ns) và τ_4 (4,78 - 7,78 ns) tương ứng với quá trình hủy của o-Ps trong lồng β và α ; và thành phần thời gian sống cuối cùng τ_5 (40,90 - 45,82 ns) xuất hiện do sự hủy của positron trong các thể tích mở không thuộc khung cấu trúc như các lỗ rỗng trung bình. Các kết quả về thời gian sống positron trong cả hai mẫu thương mại là phù hợp với các số liệu được công bố trong công trình [12], ngoại trừ việc xuất hiện thêm thành phần thời gian sống dài τ_5 .

Bảng 2. Thời gian sống và cường độ hủy positron trong các mẫu (A_{1/2} và A_{1/1} là mẫu thương mại có tỷ lệ Si/Al bằng 1/2 và 1/1). * là dữ liệu tham khảo [12]. Sai số thực nghiệm được tính trực tiếp trên phần mềm LT 9.0 từ quá trình làm khớp dữ liệu thực nghiệm

Mẫu	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)	τ_5 (ns)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)	I_4 (%)	I_5 (%)
A _{1/2}	0,093 ± 0,002	0,543 ± 0,021	2,02 ± 0,01	4,78 ± 0,04	40,90 ± 1,09	25,30 ± 0,86	54,12 ± 2,01	10,73 ± 0,47	9,38 ± 0,51	0,34 ± 0,02
A _{1/1}	0,101 ± 0,003	0,549 ± 0,018	2,22 ± 0,02	7,78 ± 0,06	45,82 ± 1,13	24,32 ± 0,73	55,22 ± 2,23	10,42 ± 0,51	9,69 ± 0,42	0,31 ± 0,03
A _{1/2} -5	0,138 ± 0,004	0,337 ± 0,013	0,726 ± 0,014	3,20 ± 0,15	42,40 ± 1,50	39,28 ± 1,20	41,81 ± 1,61	15,92 ± 0,72	0,72 ± 0,01	2,28 ± 0,11
A _{1/2} -21	0,096 ± 0,003	0,274 ± 0,010	0,592 ± 0,022	2,08 ± 0,01	4,47 ± 0,02	23,67 ± 0,99	33,32 ± 1,10	27,51 ± 1,03	3,61 ± 0,10	11,79 ± 0,45
A _{1/1} -22	0,101 ± 0,004	0,302 ± 0,014	0,581 ± 0,023	2,42 ± 0,02	6,52 ± 0,03	27,83 ± 1,12	32,68 ± 0,12	25,69 ± 1,21	4,41 ± 0,21	9,49 ± 0,38
*	0,098 ± 0,001	0,554 ± 0,013	2,431 ± 0,376	4,918 ± 0,34	-	82,0 ± 0,3	12,9 ± 0,2	2,5 ± 0,3	2,7 ± 0,6	-

Đối với các mẫu Zeolite tổng hợp, có sự khác biệt đáng kể về các giá trị thời gian sống và các thành phần hủy so với các mẫu thương mại cũng như dữ liệu được công bố trước đó [12]. Trước tiên, chúng ta hãy xem xét về trường hợp của mẫu A_{1/2}-5. Như đã phân tích ở phía trên, mẫu A_{1/2}-5 với cấu trúc phần lớn là pha vô định hình của các gel ban đầu sẽ cho các đặc trưng hủy positron trong trạng thái vô định hình của hỗn hợp phản ứng trước khi kết tinh. Tuy nhiên, đáng chú ý trong kết quả phân tích của mẫu

này là sự xuất hiện của thành phần thời gian sống dài $\tau_5 \approx 42$ ns với cường độ hủy $I_5 \approx 2,4\%$. Thành phần này chắc chắn đến từ sự hủy o-Ps ở các lỗ rỗng trung bình trong hỗn hợp gel như đã được chỉ ra trong công trình [13]. Như vậy, ngoài cấu trúc vô định hình của các gel ban đầu, mẫu A_{1/2}-5 còn chứa một số lượng nhỏ các lỗ rỗng trung bình với bán kính cỡ 2,06 nm (Bảng 3). Điều này chứng tỏ các lỗ rỗng trung bình đã xuất hiện trong quá trình phản ứng kết tinh sớm của Zeolite 4A.

Bảng 3. Bán kính của các cấu trúc rỗng đo được trong các mẫu

Mẫu	Lỗ α (nm)	Lỗ β (nm)	Lỗ rỗng trung bình (nm)
A _{1/2} -5	-	-	2,06 ± 0,21
A _{1/2} -21	0,45 ± 0,02	0,29 ± 0,01	-
A _{1/1} -22	0,54 ± 0,02	0,32 ± 0,01	-
A _{1/2}	0,47 ± 0,02	0,29 ± 0,01	1,99 ± 0,20
A _{1/1}	0,59 ± 0,02	0,31 ± 0,01	2,30 ± 0,23

Đối với các mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22, so sánh dữ liệu hủy của chúng với các mẫu A_{1/2}-5 và các mẫu thương mại chúng tôi thấy rằng, có sự xuất hiện hoàn toàn mới của thành phần thời gian sống ngắn τ_2 và sự biến mất của thành phần thời gian sống dài $\tau_5 > 40$ ns. Để phân tích và làm rõ các điều này, các thành phần thời gian sống khác bao

gồm τ_1, τ_3, τ_4 , và τ_5 của các mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22 cần được xem xét. Cụ thể, đối với thành phần thời gian sống ngắn nhất τ_1 , giá trị đo được trong khoảng từ 0,093 - 0,106 ns, chứng tỏ rằng không có sự khác biệt quá lớn về kết quả trong mẫu tổng hợp so với các mẫu thương mại. Đồng thời, điều này cũng chứng tỏ τ_1 mô tả đúng trạng thái hủy

của kết hợp của p-Ps và positron tự do. Đối với thành phần thời gian sống τ_3 , dữ liệu phân tích cho thấy τ_3 đo được với hai mẫu $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 (0,580 - 0,590 ns) tương đương với các giá trị τ_2 đo được với hai mẫu thương mại $A_{1/2}$ và $A_{1/1}$ (0,543 - 0,549 ns) và cũng như các kết quả tham khảo được công bố trước đó [12]. Điều này đồng nghĩa với việc τ_3 của hai mẫu tổng hợp $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 phản ánh quá trình hủy của positron trong phức hợp phân tử đặc trưng của Zeolite 4A. Đối với hai thành phần thời gian sống dài, τ_4 và τ_5 , có thể khẳng định τ_4 và τ_5 của $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 mô tả trạng thái hủy của o-Ps tương ứng trong không gian rỗng của lồng β và α (minh hoạ bằng Hình 5) [12]. Tuy nhiên, cũng cần phải để ý rằng, có sự khác biệt đáng kể về thời gian sống của o-Ps trong lồng β và α trong các mẫu có tỷ lệ Si/Al khác nhau đối với cả hai trường hợp là mẫu tổng hợp và mẫu thương mại. Hiện tượng này cũng được phản ánh tương tự qua các công bố trước đó [12, 14, 15]. Như vậy, rất có thể có sự liên quan giữa tỷ số Si/Al với mật độ electron trung bình trong lồng cấu trúc, một trong những nguyên nhân chính làm thay đổi quá trình hủy của o-Ps trong lồng cấu trúc β và α . Để có thể làm sáng tỏ được mối liên quan này chúng ta cần phải có một nghiên cứu mang tính hệ thống với số lượng mẫu đủ lớn. Các nghiên cứu như vậy sẽ được thực hiện trong thời gian tới.

Riêng đối với thành phần thời gian sống τ_2 , có thể dễ dàng nhận thấy rằng τ_2 được loại trừ ra khỏi tất cả các trạng thái hủy đã biết trong các mẫu thương mại cũng như các nghiên cứu trước đó trên mẫu Zeolite 4A [12]. Một nghiên cứu gần đây đã chỉ ra sự tồn tại của các sai hỏng mạng ở vị trí liên kết với O của Si và Al (sai hỏng điểm hoặc vài nút mạng) trong khung cấu trúc của Zeolite ZSM-5 trên phổ hồng ngoại [8]. Các nghiên cứu sử dụng phổ kế thời gian sống positron ngay sau đó cũng phát hiện thấy sự xuất hiện của thành phần thời gian sống ngắn xấp xỉ

0,30 ns và được cho là có nguồn gốc từ các sai hỏng mạng trong các Zeolite 4A và ZSM-5 [8, 15]. Ngoài ra, sự xuất hiện của thành phần thời gian sống trong vật liệu silica với giá trị lớn hơn gấp 2 tới 3 lần thời gian sống của positron tự do τ_1 cũng đã được chỉ ra trong công trình [7]. Tuy nhiên, tất cả các kết quả thu được từ các nghiên cứu trên đều mới chỉ dừng lại ở mức độ khảo sát ban đầu và các tác giả đã đưa ra khuyến nghị rằng những nghiên cứu tiếp sau nên tận dụng ưu thế của PALS trong việc đánh giá các sai hỏng dạng này trong một số vật liệu xốp như Zeolite và Silica [8, 15, 16]. Như vậy, chúng ta có thể khẳng định rằng thành phần thời gian sống τ_2 trong hai mẫu ($A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22) phản ánh sự tồn tại của các sai hỏng mạng trong cấu trúc của Zeolite 4A. Các sai hỏng mạng này có thể đã xuất hiện ngay từ quá trình hình thành các nhân tinh thể và tồn tại cho đến khi kết thúc phản ứng kết tinh.

Trái ngược với trường hợp của mẫu thương mại, các lỗ rỗng trung bình (được phản ánh dựa trên thành phần thời gian sống dài τ_5) của mẫu $A_{1/2}$ -5 (42 ns) đã không còn tồn tại sau quá trình kết tinh hoàn toàn như được thể hiện qua các mẫu $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 (Bảng 2). Đây là hiện tượng cần được nghiên cứu chi tiết hơn. Đối với các mẫu thương mại, quy trình tổng hợp có thể ít tạo ra các sai hỏng mạng nhưng các lỗ rỗng trung bình vẫn có thể hình thành và được xem như thành phần không nằm trong khung cấu trúc tinh thể [4]. Đây chính là nguyên nhân mà các mẫu thương mại được phân tích vẫn có thành phần sống dài cỡ vài chục ns của o-Ps trong lỗ rỗng trung bình nhưng không xuất hiện thành phần thời gian sống ngắn (giá trị khoảng 0,30 ns) của positron trong các sai hỏng mạng. Trong khi đó, đối với các mẫu tổng hợp, luôn có sự xuất hiện của thành phần thời gian sống ngắn đặc trưng cho các sai hỏng, tuy nhiên thành phần thời gian sống dài liên quan đến lỗ rỗng trung bình cỡ vài chục ns lại không xuất hiện như đã chỉ ra trong

Bảng 2. Sự biến mất của lỗ rỗng trung bình này có thể được giải thích là do chúng nằm trong các gel chưa xảy ra phản ứng kết tinh. Quá trình kết tinh đã chiếm các gel như một nguồn nguyên liệu và chuyển các pha cấu trúc vô định hình của gel sang pha tinh thể. Lúc này, pha gel không còn tồn tại và do đó dẫn đến sự biến mất của các lỗ rỗng trung bình. Các tinh thể Zeolite 4A sau khi kết tinh hoàn toàn chỉ có các cấu trúc rỗng của lồng β và α , nghĩa là thành phần thời gian sống liên quan đến lỗ rỗng trung bình đã biến mất. Đây là kết quả rất có ý nghĩa trong công trình nghiên cứu này bởi sự tồn tại của các sai hỏng và lỗ rỗng trung bình là rất quan trọng, liên quan mật thiết tới một số tính chất đặc biệt của Zeolite như khả năng vận chuyển nước, khả năng khuếch tán các phân tử khối lớn, trong lưu trữ năng lượng nhiệt, vật liệu chủ bán dẫn [1].

IV. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã sử dụng kết hợp hai phương pháp phổ kế hạt nhân, bao gồm XRD và PALS, nhằm mục đích nghiên cứu cấu trúc của Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al và thời gian kết tinh khác nhau. Các kết quả từ phân tích XRD cho thấy quá trình kết tinh của Zeolite 4A ở nhiệt độ 80°C phụ thuộc vào thời gian phản ứng. Theo đó, thời gian kết tinh càng cao, hàm lượng tinh thể càng tăng cho đến khi kết thúc phản ứng. Tỷ lệ Si/Al thay đổi giữa 1/2 và 1/1 không ảnh hưởng tới quá trình hình thành khung cấu trúc cơ bản của Zeolite 4A sau khi tổng hợp. Tuy nhiên, tỷ lệ này có ảnh hưởng trực tiếp tới cách thức xảy ra phản ứng kết tinh, dẫn đến sự khác biệt về kích thước cũng như phân bố kích thước của tinh thể trong các mẫu. Các kết quả phân tích trên PALS cho thấy phương pháp này nhạy với sự thay đổi từ trạng thái vô định hình sang trạng thái cấu trúc tinh thể Zeolite. Cụ thể, trong cấu trúc rỗng của Zeolite 4A tổng hợp có chứa các pha vô định hình của hỗn hợp phản ứng, cấu trúc đặc trưng của các lồng β và α , và

đặc biệt là các sai hỏng mạng và các lỗ rỗng trung bình có bán kính trên 2 nm. Quá trình hình thành các sai hỏng mạng của Zeolite 4A có thể diễn ra ngay từ khi xuất hiện các nhân tinh thể cho đến khi kết thúc phản ứng (các sai hỏng này không phát hiện thấy trong các mẫu thương mại). Ngoài ra, quá trình hình thành các lỗ rỗng trung bình có thể đã xảy ra trong thời gian phản ứng nhưng không còn xuất hiện sau khi quá trình kết tinh xảy ra hoàn toàn. Các kết quả nghiên cứu trên sẽ đóng góp quan trọng trong sự hiểu biết của chúng ta về ảnh hưởng của tỷ lệ Si/Al tới quá trình kết tinh cũng như sự hình thành các cấu trúc đặc trưng, các sai hỏng, và các lỗ rỗng trung bình trong vật liệu Zeolite 4A.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bradley S.A., Broach R.W., Mezza T.M., Prabhakar S., Sinkler W. (2010), Zeolite characterization. In: Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] Dinar Attiah A.R., Blackburn R., Dyer A., Williams C.D. (2011), "Synthesis of Zeolites in the presence of radioisotopes: a novel approach to aqueous nuclear waste treatment", J. Radioanal Nucl. Chem., 288, pp. 97–99.
- [3] Hui K.S., Chao C.Y.H. (2006), "Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of Zeolite 4A from coal fly ash", Microporous and Mesoporous Materials 88, pp.145–151.
- [4] Fodor D., Beloqui R.A., Krumeich F., Jeroen V. B. A. (2015), "Role of defects in pore formation in MFI Zeolites", J. Phys. Chem. C, 119, pp. 5447–5453.
- [5] Yamagishi K., Namba S., Yashima T. (1991), "Defect sites in highly siliceous HZSM-5 Zeolites: a study performed by alumination and IR spectroscopy", J. Phys. Chem., 95, pp. 872–877.
- [6] Tuyen L.A., Hung N.Q., Cuong L.C., Khiem D.D., Phuc P.T., Nguyen L.L., Hue N.T.N., Hue P.T., and Phuc D.V. (2017), "Simultaneous existence of defects and mesopores in nanosized ZSM-5 Zeolite studied by positron annihilation and X-ray diffraction spectroscopies", J. Appl. Phys., 121, pp. 084303 1 – 084303 9.
- [7] Hasegawa M., Tabata M., Fujinami M., Ito Y., Sunaga H., Okada S., Yamaguchi S. (1996), "Positron

- annihilation and ESR study of irradiation-induced defects in silica glass”, *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, 116, pp. 347–354.
- [8] Jentys A., Lercher J.A. (2001), *Techniques of Zeolite characterization*, In: van Bekkum H, Flanigen EM, Jacobs PA, Jansen JC (eds) *Stud Surf Sci Catal* 137. Elsevier Science, Amsterdam.
- [9] Nan. R. et al. (2012), “Unusual Pathway of Crystallization of Zeolite ZSM-5 in heterogeneous system: phenomenology and starting considerations”, *Chem. Mater.* 24, pp. 1726–1737.
- [10] Eldrup M., Lightbody D. and Sherwood J.N. (1981), “The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid”, *Chem. Phys.*, 63, pp. 51–58.
- [11] Thanh N.D, Dung T.Q., Tuyen L.A, Tuan K.T. (2008), “Semi-empirical formula for large pore- size estimation from o-Ps annihilation lifetime”, *Int. J. Nucl. Ener. Sci. Tech.*, 4, pp. 81-87.
- [12] Lo Ch.H., Liao K.S., Hung W.S., Guzman M.D., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y. (2011), “Investigation on positron annihilation characteristics of CO₂-exposed Zeolite”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 141, pp. 140.
- [13] Perkal, M.B., Walters W.B. (1970), “Positron annihilation in synthetic Zeolites 4A and 13X”, *The Jour. Chem. Phys.*, 53, pp. 190–198.
- [14] Debowski M., Abbé J.Ch., Duplâtre G. (1988), “Positron annihilation studies in Zeolites”, *Phys. Stat. Sol. B*, 146, pp. 91.
- [15] Kajcsos Zs., Liszka L., Duplâtre G., Lázár K., Lohonyai L., Varga L., Gordo P.M., de Lima A.P., Lopes De Gil C., Ferreira Marques M.F., Bosnar D., Bosnar S., Kosanovic C., Subotic B., (2007), “Competitive positron and positronium trapping in porous media”, *Rad. Phys. Chem.*, 76, pp. 231–236.
- [16] Gu B., Wang L., Wang S., Zhao D., Rotberg V.H., Ewing R.C. (2000), “The effect of H⁺ irradiation on the Cs-ion exchange capacity of Zeolite-NaY”, *J. Mater. Chem.*, 10, pp. 2610–2616.