

TỔNG HỢP PRECURSOR CORDIERITE TỪ CAO LẠNH A LƯỚI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỬA

Phan Văn Tường¹, Ngô Sỹ Lương¹, Trần Ngọc Tuyên², Phan Thị Hoàng Oanh²

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Summary

A cordierite precursor was prepared by co-precipitation of magnesium carbonate and aluminum hydroxide to ensure a uniform supply of Mg^{2+} and Al^{3+} ions during thermochemical reaction with Aluoi kaolin. The co-precipitation of Mg^{2+} and Al^{3+} ions in kaolin suspension system was investigated. It was shown that the cordierite precursor had stoichiometric composition and the uniform distribution of magnesium carbonate, aluminum hydroxide and fine kaolin particles.

1. MỞ ĐẦU

Cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) là loại vật liệu có hệ số giãn nở nhiệt rất bé, độ bền nhiệt cao, chịu được sự thay đổi đột ngột của nhiệt độ... Vì vậy, gốm cordierite được sử dụng chủ yếu để làm vật liệu chịu lửa, làm bugi cho động cơ đốt trong, làm chất mang xúc tác để xử lý khí thải động cơ... [4,5].

Hiện nay, gốm cordierite đang được nghiên cứu tổng hợp bằng các phương pháp hiện đại: sol-gel, đồng kết tủa... Do sự phân bố của các cấu tử phản ứng ở mức độ phân tử nên phương pháp sol-gel có nhiệt độ tạo pha cordierite rất thấp (khoảng $1000^\circ C$). Tuy nhiên, do quá trình tổng hợp phức tạp và nguyên liệu đầu là các alkoxide như tetraethoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$, aluminum sec-butoxide $Al(OC_4H_9)_3$... rất đắt tiền nên việc triển khai ứng dụng của phương pháp này bị hạn chế [3]. Một trong những hướng nghiên cứu tổng hợp cordierite đang được quan tâm hiện nay là dựa trên nền khoáng của cao lanh, người ta bổ sung thêm các hợp chất của magie (MgO , $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, bột talc...) sao cho phối liệu thu được có thành phần tương ứng với tỷ lệ hợp thức của gốm cordierite. Do sự phân bố đồng đều của SiO_2 và Al_2O_3 trong mạng lưới kaolinite nên phương pháp này cho phép tạo ra gốm cordierite ở nhiệt độ nung thấp hơn so với phương pháp gốm truyền thống. Tuy nhiên các công trình nghiên cứu theo hướng này sử dụng những loại cao lanh có hàm lượng Al_2O_3 cao, tỷ lệ mol Al_2O_3/SiO_2 đã đúng tỷ lệ hợp thức của cordierite [4,5,6].

Để tổng hợp gốm cordierite từ các nguồn cao lanh có hàm lượng Al_2O_3 thấp thì phải bổ sung đồng thời cả MgO lẫn Al_2O_3 . Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả tổng hợp precursor đúng tỷ lệ hợp thức của cordierite bằng phương pháp đồng kết tủa Mg^{2+} và Al^{3+} trong huyền phù cao lanh A Lưới với tác nhân kết tủa $(NH_4)_2CO_3$.

2. THỰC NGHIỆM

Cao lanh A Lưới (mỏ Bốt Đỏ - huyện A Lưới - tỉnh Thừa Thiên Huế) được tuyển lọc qua rây 10.000 lỗ/cm². Thành phần hoá học của cao lanh được xác định bằng phương pháp kiểm chảy, kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của cao lanh A Lưới

Thành phần (%) khối lượng							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MKN
51,93	31,96	0,22	0,22	0,28	2,65	0,16	12,42

Cordierite có thành phần hoá học $SiO_2 = 51,37\%$, $Al_2O_3 = 34,93\%$ và $MgO = 13,70\%$. Để thu được precursor ứng với tỷ lệ hợp thức của gốm cordierite, cần phải bổ sung thêm Al_2O_3 và MgO vào cao lanh A Lưới. Nhằm tăng mức độ phân tán của các cấu tử, cao lanh A Lưới được phân tán vào dung dịch chứa đồng thời Mg^{2+} và Al^{3+} ($MgSO_4$,

($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), sử dụng dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ để kết tủa hai ion này dưới dạng MgCO_3 và $\text{Al}(\text{OH})_3$. Thành phần hoá học của precursor được xác định bằng phương pháp kiểm chảy.

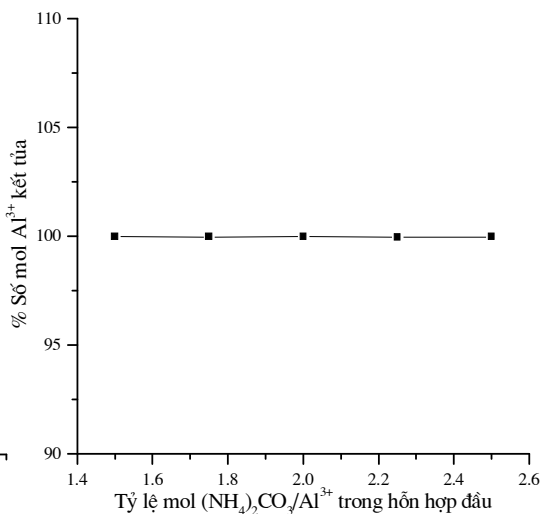
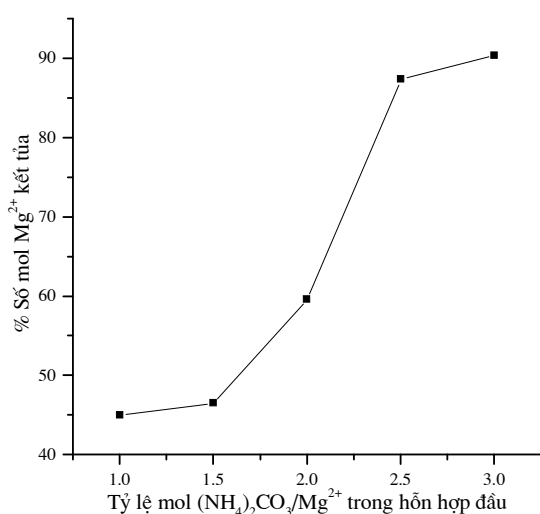
Thành phần pha của mẫu precursor cordierite sau khi tổng hợp được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (SIEMENS D5005, Đức) với $\text{Cu K}\alpha$, step: $0,03^\circ$, step time: 1s, $\lambda = 1,5412$ (Å).

Hình thái học (morphology) của precursor cordierite được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) (hãng JEOL, Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện kết tủa Mg^{2+}

Tác nhân kết tủa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ được chọn để kết tủa Mg^{2+} từ dung dịch. Toàn bộ lượng $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bị hấp phụ trong kết tủa MgCO_3 sẽ bị phân huỷ hoàn toàn khi sấy nên sản phẩm có độ tinh khiết cao hơn khi sử dụng các tác nhân kết tủa như Na_2CO_3 , NaOH ... Tuy nhiên, do ảnh hưởng của các yếu tố như tích số tan, sự hoà tan của MgCO_3 trong dung dịch NH_4^+ , trong quá trình rửa kết tủa... nên Mg^{2+} không kết tủa hoàn toàn. Vì thế, mối quan hệ giữa tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ trong dung dịch đầu và % số mol Mg^{2+} kết tủa đã được khảo sát nhằm tìm ra tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ tối ưu. Chúng tôi tiến hành chuẩn bị 5 mẫu khảo sát có số mol Mg^{2+} như nhau, thêm từ từ dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vào sao cho tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ trong các mẫu tăng dần từ $1,0 \div 3,0$. Kết tủa được để "già hoá" (aging) khoảng 24 giờ.



Hình 1a. Ảnh hưởng tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ đến % số mol Mg^{2+} kết tủa

Hình 1b. Ảnh hưởng tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Al}^{3+}$ đến % số mol Al^{3+} kết tủa

Kết tủa được rửa sạch, hoà tan trở lại bằng dung dịch HCl , nồng độ Mg^{2+} trong dung dịch được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chỉ thị ET-00 trong môi trường đệm $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, từ đó tính được % số mol Mg^{2+} kết tủa. Kết quả khảo sát được trình bày trong hình 1a. Kết quả cho thấy: khi tăng dần tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ trong dung dịch đầu thì % số mol Mg^{2+} kết tủa tăng lên, % số mol Mg^{2+} kết tủa đạt 87% khi tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ bằng 2,5. Khi tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ lớn hơn 2,5 thì lượng Mg^{2+} kết tủa tăng chậm, đường biểu diễn có xu thế nằm ngang. Vì thế để kết tủa Mg^{2+} , chúng tôi chọn tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$ tối ưu bằng 2,5.

3.2. Khảo sát điều kiện kết tủa Al^{3+}

Tương tự, mối quan hệ giữa tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Al}^{3+}$ trong dung dịch đầu và % số mol Al^{3+} kết tủa đã được khảo sát nhằm tìm ra tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Al}^{3+}$ tối ưu. Chúng tôi chuẩn bị 5 mẫu khảo sát có số mol Al^{3+} như nhau, thêm từ từ dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vào các mẫu sao cho tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Al}^{3+}$ trong các mẫu khảo sát được tăng dần từ $1,5 \div 2,5$. Kết tủa được để "già hoá" khoảng 24 giờ. Sau khi rửa sạch, kết tủa được hoà tan bằng dung

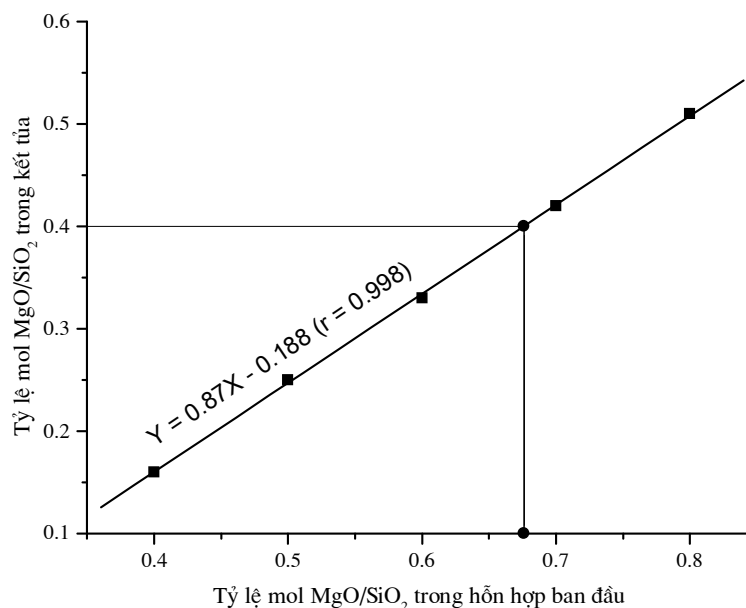
dịch HCl, nồng độ Al^{3+} trong dung dịch được xác định theo phương pháp chuẩn độ ngược bằng complexon với chỉ thị PAN trong môi trường đệm $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$. Kết quả được trình bày ở hình 1b. Kết quả cho thấy: khi dùng tác nhân kết tủa là $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ thì toàn bộ lượng Al^{3+} bị kết tủa hoàn toàn. Khi tăng dần tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Al}^{3+}$ từ $1,5 \div 2,5$ thì % số mol Al^{3+} kết tủa vẫn không thay đổi. Vì vậy để kết tủa Al^{3+} bằng tác nhân $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, tỷ lệ mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Al}^{3+}$ tối ưu bằng 1,5.

3.3. Điều chế precursor

Từ kết quả trên, khi dùng tác nhân kết tủa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ thì toàn bộ lượng Al^{3+} bổ sung vào cao lanh sẽ kết tủa hoàn toàn, trong khi đó Mg^{2+} chỉ kết tủa một phần nên phải khảo sát mối quan hệ giữa tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong hỗn hợp ban đầu và tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong kết tủa. Cao lanh A Lưới được phân tán vào dung dịch có chứa Mg^{2+} và Al^{3+} sao cho thành phần ban đầu của các mẫu khảo sát có tỷ lệ mol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ đều bằng 0,40 nhưng tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong các mẫu tăng dần từ $0,40 \div 0,80$. Thêm tác nhân kết tủa vào mỗi mẫu sao cho số mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bằng $(2,5a+1,5b)$, trong đó a, b lần lượt là số mol Mg^{2+} , Al^{3+} trong mỗi mẫu. Để "già hoá" kết tủa trong 24 giờ. Lọc, rửa sạch và sấy khô kết tủa ở 105°C đến khối lượng không đổi. Thành phần hoá học của kết tủa được xác định bằng phương pháp kiểm chảy, từ đó tính được tỷ lệ mol MgO/SiO_2 và tỷ lệ mol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ trong kết tủa. Kết quả được trình bày trong bảng 2 và hình 2.

Bảng 2. Tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong hỗn hợp ban đầu và trong kết tủa

Kí hiệu mẫu khảo sát	C1	C2	C3	C4	C5
Tỷ lệ mol MgO/SiO_2 ban đầu	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
Tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong kết tủa	0,16	0,25	0,33	0,42	0,51
Tỷ lệ mol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ trong kết tủa	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40



Hình 2. Mối quan hệ giữa tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong hỗn hợp ban đầu và trong kết tủa

Kết quả ở bảng 2 và hình 2 cho thấy: tỷ lệ mol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ trong tất cả các mẫu đều bằng 0,4, ứng với thành phần của cordierite. Lượng Al^{3+} bổ sung vào cao lanh đã kết tủa hoàn toàn. Mặt khác, tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong hỗn hợp rắn lỏng ban đầu (X) và tỷ lệ mol MgO/SiO_2 trong kết tủa (Y) có mối tương quan tuyến tính; bằng phương pháp bình phương tối thiểu đã xác lập được phương trình liên hệ giữa chúng có dạng $Y = 0,87X - 0,188$ với hệ số tương quan $r = 0,998$. Từ phương trình thu được, để điều chế precursor có tỷ lệ mol

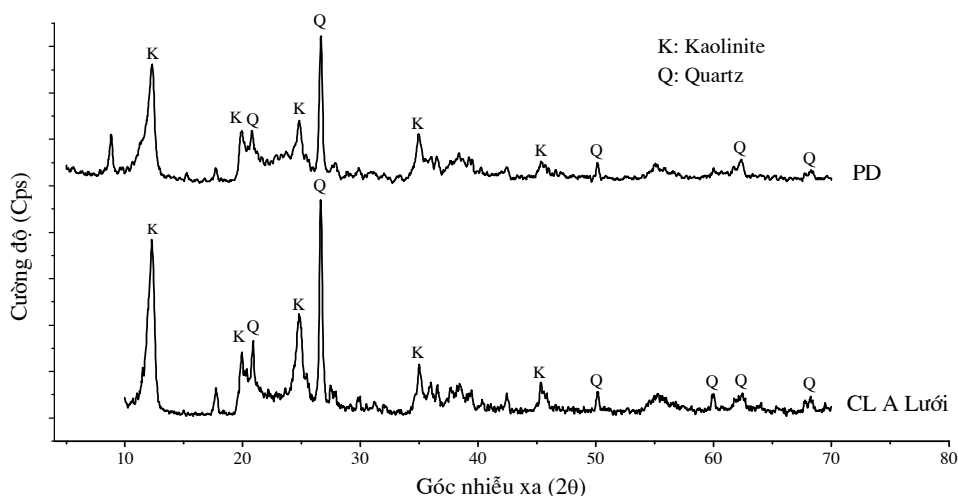
MgO/SiO₂ bằng 0,4 thì tỷ lệ mol MgO/SiO₂ trong hỗn hợp rắn lỏng ban đầu phải bằng 0,676. Để kiểm tra, chúng tôi phân tán cao lanh A Lưới vào dung dịch chứa Mg²⁺ và Al³⁺ sao cho tỷ lệ mol Al₂O₃/SiO₂ bằng 0,4 và tỷ lệ mol MgO/SiO₂ bằng 0,676. Tiến hành đồng kết tủa Mg²⁺ và Al³⁺ bằng dung dịch (NH₄)₂CO₃. Kết tủa được rửa sạch, sấy khô ở 105°C và phân tích thành phần hoá học. Kết quả được trình bày trong bảng 3. Precursor điều chế theo phương pháp này được ký hiệu là PD.

Bảng 3. Thành phần hoá học của precursor PD

Thành phần (%) khối lượng				Tỷ lệ mol	Tỷ lệ mol
SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MKN	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	MgO/SiO ₂
40,53	27,53	10,84	19,55	0,400	0,401

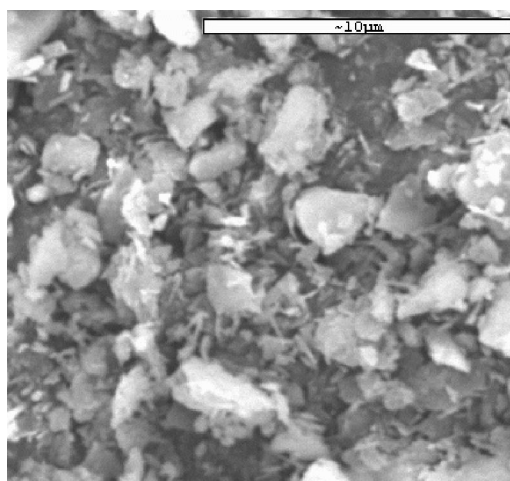
Kết quả phân tích thành phần hoá học của kết tủa cho thấy precursor thu được có tỷ lệ mol Al₂O₃/SiO₂ và MgO/SiO₂ trùng với thành phần của gốm cordierite.

Như vậy, từ nguồn cao lanh có hàm lượng Al₂O₃ thấp, bằng phương pháp đồng kết tủa Mg²⁺ và Al³⁺ trong huyền phù cao lanh với tác nhân kết tủa (NH₄)₂CO₃ có thể tổng hợp được precursor đúng tỷ lệ hợp thức của cordierite.



Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu cao lanh A Lưới và PD

Hình 3 trình bày giải đồ nhiễu xạ tia X của cao lanh A Lưới và precursor PD. Kết quả cho thấy cao lanh A Lưới chứa hai khoáng chính là kaolinite và α-quartz. α-quartz tồn tại đồng thời với kaolinite như là kết quả của sự phong hoá của trường thạch [1]. Giải đồ nhiễu xạ tia X của precursor PD bao gồm hỗn hợp của cao lanh A Lưới và các kết tủa Al(OH)₃ và MgCO₃. Tuy nhiên chỉ có các pic phản xạ đặc trưng của cao lanh là nhận biết được còn các pic đặc trưng của Al(OH)₃ và MgCO₃ không xuất hiện, hai giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu cao lanh A Lưới và mẫu precursor PD gần như giống nhau hoàn toàn. Điều này cho thấy các pha kết tủa Al(OH)₃ và MgCO₃ tồn tại ở dạng vô định hình hoặc vi tinh thể.



Hình 4. Ảnh SEM của precursor PD

Hình 4 trình bày ảnh SEM của mẫu PD. Kết quả cho thấy các pha kết tủa rất mịn của $\text{Al}(\text{OH})_3$ và MgCO_3 với kích thước hạt khoảng 1 μm phân bố đều xung quanh các hạt cao lanh. Khoảng cách giữa các hạt cao lanh, MgCO_3 và $\text{Al}(\text{OH})_3$ rất bé. Điều này chứng tỏ precursor thu được có sự phân tán đồng đều của MgCO_3 và $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong cao lanh. Đây là một trong những ưu điểm của phương pháp đồng kết tủa so với phương pháp gôm truyền thống, nhờ đó sẽ làm giảm sự khuếch tán nhiệt của các ion Si^{4+} , Mg^{2+} và Al^{3+} trong phản ứng pha rắn dẫn đến làm giảm đáng kể nhiệt độ thiêu kết tạo thành cordierite.

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp đồng kết tủa Mg^{2+} và Al^{3+} trong huyền phù cao lanh A Lưới với tác nhân kết tủa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, đã điều chế được precursor đúng tỷ lệ hợp thức của gôm cordierite. Phương pháp này cho phép sử dụng các nguồn cao lanh có hàm lượng Al_2O_3 thấp làm nguyên liệu tổng hợp gôm cordierite. Precursor thu được có sự phân bố đồng đều giữa các hạt cao lanh, $\text{Al}(\text{OH})_3$ và MgCO_3 sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng pha rắn tạo thành cordierite.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Văn Tường. Giáo trình vật liệu vô cơ. Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội (1998).
2. J. R. Gonzalez-Velasco, M. A. Gutierrez-Ortiz, R. Ferret, A. Aranzabal, J. A. Botas. Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides. *Journal of Materials Science*, 34, (1999) 1999-2002.
3. N. Kikuchi, T. Sei, T. Tsuchiya, S. Hayashi, K. Hayamizu. Preparation of cordierite ceramics by the sol-gel process and their properties. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101, [7], (1993) 824-829.
4. Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato. Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives. *Ceramics International*, 26, (2000) 739-743.
5. K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato. Synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, [4], (1998) 1029-1032.
6. K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato. Synthesis and sintering of cordierite from kaolinite and basic magnesium carbonate. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106, [1], (1998) 89-93.