

## ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐO THỜI GIAN SỐNG CỦA PÔ-SI-TRÔN TRONG NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU ZE-Ô-LIT

HỒ THỊ THÔNG\*, TRẦN QUỐC DŨNG\*\*

### TÓM TẮT

*Phương pháp phổ thời gian sống của pô-si-trôn (positron) là một trong những kỹ thuật không phá hủy hữu hiệu để nghiên cứu vật liệu. Ze-ô-lit (zeolite) là một vật liệu hữu ích trong nhiều ứng dụng thực tiễn nhờ vào cấu trúc đặc biệt với những hệ thống lỗ rỗng có kích thước khác nhau. Trong nghiên cứu này, các phép đo phổ thời gian sống của pô-si-trôn trong ze-ô-lit Fe-MFI-100, ZSM-5, Fe-FER, LDH, Fe-SBA-15 được tiến hành. Các kết quả ban đầu về đặc điểm cấu trúc bên trong ze-ô-lit cho thấy: thứ nhất, các ze-ô-lit có bán kính khoảng 0,254nm-0,419 nm đối với lỗ rỗng nhỏ và 0,747nm-1,238nm đối với lỗ rỗng trung bình, trong đó lỗ rỗng của Fe-SBA-15 có kích thước lớn nhất (0,419nm và 1,238nm); thứ hai, trong ZSM-5, Fe-MFI-100 và Fe-FER mật độ của lỗ rỗng nhỏ lớn hơn nhiều so với lỗ rỗng trung bình, nhưng trong Fe-SBA-15 thì ngược lại.*

**Từ khóa:** thời gian sống pô-si-trôn, ze-ô-lit, cấu trúc lỗ rỗng trong ze-ô-lit.

### ABSTRACT

#### *Applying the positron annihilation lifetime spectroscopy to study zeolite material*

*The positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is an effective non-destructive technique for studying materials. It has been developed to find out the structures of materials and obtained results with a high accuracy in many different types of material. Because of the special structure with a network of different pores, zeolite is a very useful material used for various applications. PALS was applied to probe this structure of zeolite, particularly of Fe-MFI-100, ZSM-5, Fe-FER, LDH, Fe-SBA-15. The initial results of the pore size in zeolites show that: first, the studied zeolites have radius of pores from 0,254nm to 0,419nm for micro-pore and from 0,747nm-1,238nm for meso-pore. The pores inside Fe-SBA-15 have the largest size with 0,419nm and 1,238nm; second, about the density of these pores: for ZSM-5, Fe-MFI-100 and Fe-FER, the micro-pore density is significantly higher compared with meso-pore density, conversely in Fe-SBA-15 meso-pore density is dominant.*

**Keywords:** The positron annihilation lifetime spectroscopy, zeolite, structure of zeolite.

### 1. Mở đầu

Phương pháp phổ kế thời gian sống của pô-si-trôn (PAS) là một công cụ hữu hiệu trong việc nghiên cứu cấu trúc của vật liệu. Với đặc điểm là không phá hủy mẫu,

\* HVCH, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

\*\* TS, Trung tâm Hạt nhân TPHCM

phương pháp này giúp chúng ta tìm hiểu hệ thống lỗ rỗng vi mô, các tính chất sâu bên trong bề mặt của vật liệu xốp hay kiểm tra sai hỏng trong vật liệu. [1,6,7,13,14]

Ze-ô-lit là vật liệu tinh thể xốp ở thang na-no ba chiều với thành phần cấu tạo bởi nhôm (Al), Silic (Si) và Oxi (O). Ze-ô-lit hấp thụ mạnh nước và các cation như sắt, kali, natri và những ion dương khác nhau bởi kích cỡ của các ca-ti-on (cation) này tương đương với các lỗ và kênh rỗng trong ze-ô-lit. Các loại ze-o-lit mang sắt (sau đây gọi tắt là Fe-zeolite) đang được nghiên cứu để sử dụng như những chất xúc tác phân hủy trực tiếp  $N_xO$  trong công nghiệp khí đốt và động cơ di-e-sel (diesel) [4]. Hơn nữa nó còn cho phép phân hủy và giảm lượng  $N_2O$  trong khí thải. Vật liệu Fe-ZSM5 - một loại ze-o-lit mang Fe tạo ra bằng phương pháp trao đổi i-on đã được nghiên cứu như một chất xúc tác để làm giảm khí thải  $N_2O$ . Chất xúc tác này cho thấy tiềm năng lớn trong phân hủy trực tiếp của  $N_2O$  [2, 3]. Bên cạnh đó, một số loại Fe-zeolite như Fe-BEA, Fe-Mordenite... cũng được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới nghiên cứu. Khả năng xúc tác của các Fe-zeolite để xử lý khí gây hiệu ứng nhà kính đang trở thành một lĩnh vực vừa mang tính học thuật cao vừa có tính ứng dụng cấp bách nhưng các kết quả nghiên cứu chưa nhiều. Vấn đề này đang được quan tâm bởi các trung tâm nghiên cứu và các nhà khoa học trong các lĩnh vực hóa học, vật lí, vật liệu và môi trường v.v... Đối với các vật liệu, đặc biệt là vật liệu tinh thể na-no (Fe-Zeolite là một minh họa rõ nét) các sai hỏng (vacancy, void...), các thành phần kim loại tạp chất hay trạng thái kim loại tồn tại do trao đổi ion hoặc cấy bởi chùm hạt trên máy gia tốc (implantation) sẽ ảnh hưởng tới phân bố của các e-lectron (electron) trong mạng tinh thể. Điều này có thể dẫn đến thay đổi rất mạnh tới các giá trị thông số hủy thu được từ các phổ kế PAS [9-12]. Do vậy, PAS trở thành một phương pháp tin cậy cho những nghiên cứu cấu trúc e-lectron, các dạng sai hỏng, trạng thái kim loại, tạp chất có trong vật liệu ở kích thước bậc na-no của các vật liệu mang tính công nghệ cao. Với chùm tia po-si-tron năng lượng thấp, tất cả những thông tin này có thể được khảo sát ở độ nhạy cao liên quan tới những tính chất bề mặt và vùng gần bề mặt, các kênh (channel) và lồng (cage) ở kích thước từ 0,1 tới hàng trăm na-no met.

Việc nghiên cứu lỗ rỗng chủ yếu dựa vào sự khác biệt lớn của những cách thức hủy pô-si-trôn trong ze-ô-lit, đặc biệt là sự đóng góp quan trọng của trạng thái pô-si-trô-ni-um (positronium-Ps). Trạng thái này rất dễ dàng hình thành khi pô-si-trôn đi vào trong các vật liệu xốp và sự hủy của nó thì bị ảnh hưởng bởi tính chất lí hóa của môi trường. Có hai loại Ps có thể được tạo thành trên đường đi của pô-si-trôn là pa-ra-Ps (p-Ps) và or-tho-Ps (o-Ps). Trong các nghiên cứu vật liệu ze-ô-lit, thời gian sống của o-Ps thường được sử dụng để đánh giá kích thước của lỗ rỗng bên trong cấu trúc vật liệu. Bên cạnh đó từ cường độ tương ứng với các giá trị thời gian sống ta có thể dự đoán được mật độ lỗ rỗng trong ze-ô-lit, mật độ càng cao thì o-Ps bị bẫy chiếm tỉ lệ càng cao.

Sự tương quan giữa kích thước lỗ rỗng và thời gian sống thông qua mô hình thể

tích tự do (Free Volume Model) được đề xuất đầu tiên bởi Tao [16]. Theo mô hình này, những thành phần thời gian sống dài nhất của phổ thời gian sống pô-si-trôn (thời gian sống của o-Ps) tương quan với thể tích tự do trong vật liệu đậm đặc được xác định bởi công thức [3]:

$$\frac{1}{\tau_i} = \lambda_{2\gamma} = 2 \times \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right] \quad (1)$$

Trong đó,  $\Delta R$  là thông số tính toán từ thực nghiệm và  $\Delta R = 1,66 \text{ \AA}$ ,  $\tau_i$ : thành phần thời gian sống dài thứ  $i$  (với  $i = 3$  và  $4$  trong kết quả này).  $\lambda_{2\gamma}$ : hằng số phân rã  $2\gamma$ .

Công thức trên chỉ đúng đối với những lỗ rỗng có bán kính nhỏ hơn  $1 \text{ nm}$ . Để tính toán giá trị bán kính chính xác hơn cho lỗ rỗng có bán kính lớn hơn  $1 \text{ nm}$ , công thức (1) cần được đưa thêm vào sự đóng góp của việc hủy phát ba  $\gamma$  với thời gian sống khoảng  $140 \text{ ns}$  và trở thành [3]:

$$\frac{1}{\tau_i} = \lambda_{2\gamma} + \lambda_{3\gamma} = 2 \times \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right] + \frac{1}{140} \quad (2)$$

Nhiều nghiên cứu xa sâu hơn về ze-ô-lit cũng đã được tiến hành như việc kiểm tra ảnh hưởng của Fe lên cấu trúc ze-ô-lit [5], xác định độ dày của những thành lỗ rỗng ze-ô-lit thông qua sự khác nhau giữa thông số  $\delta$  và kích thước lỗ rỗng [15], hiệu chỉnh sự khác nhau về hiệu suất của việc ghi phân rã  $2\gamma$  và  $3\gamma$  [8].

Bài báo này trình bày kết quả đo phổ thời gian sống với mục đích tìm hiểu về kích thước các lỗ rỗng trong hệ thống mao quản đồng đều và rất trật tự tồn tại bên trong ze-ô-lit.

## 2. Thực nghiệm

### Vật liệu

Ba loại vật liệu lỗ rỗng được chọn để khảo sát:

Loại A: vật liệu lỗ rỗng nhỏ (microporous) ZSM-5, Fe-MFI-100, Fe-FER (đường kính kênh  $0.5 \text{ nm}$ ), cấu trúc bao gồm các khung lỗ rỗng chặt chẽ và các kênh hẹp.

Loại B: Hai lớp Hydro-xit (LDH): Loại cấu trúc này thì dày đặc hơn loại trên - các ion sắt kết hợp chặt chẽ ở bên trong - giữa các lớp bru-xit của các mảng tạo thành - giống cấu trúc của hidro-tanxit.

Loại C (Fe-SBA-15, SBA-15): SBA-15 là loại vật liệu có cấu trúc lỗ rỗng trung bình sở hữu một mạng lưới của những kênh và những lỗ rỗng với kích thước trong khoảng  $2-50 \text{ nm}$ , đường kính của các kênh khoảng  $4-6 \text{ nm}$ , tinh thể 3D thì không rõ ràng trong các thành lỗ. Trong vật liệu Fe-SBA-15, sắt được chèn vào chỗ phân tán ion của lưới silic-oxit trong cấu trúc SBA-15.

### Hệ đo

Phương pháp hủy pô-si-trôn (LT) sử dụng nguồn Na-22 có hoạt độ thấp (0.5-2 MBq). Một máy đo phổ trùng phùng nhanh-nhanh được trang bị với bộ nhân quang XP-2020-URQ và các chất nhấp nháy BaF<sub>2</sub> và NE111. Các cửa sổ vùng năng lượng rộng được thiết lập để vừa có hiệu suất cao, vẫn cho độ phân giải thời gian tốt (250 ps FWHM đối với Co-60). Phổ thời gian sống thu được nhờ sự chuyển thời gian đo được thành chiều cao của xung, trong trường hợp sử dụng đồng thời hai bộ cho phép thiết lập khoảng thời gian khác nhau một cách đồng thời. Chuỗi dữ liệu thu thập được trên phổ hủy pô-si-trôn bao gồm các đơn vị tiêu chuẩn ORTEC và TENNELEC. Thẻ nhớ máy tính đa kênh vi-nhanh Oxford 16k được sử dụng để thu thập dữ liệu. Các giá trị hiệu chỉnh thời gian được thiết lập thay đổi giá trị từ 20.1 ps/ch đến 200.3 ps/ch. Thời gian sống và cường độ hủy của pô-si-trôn được xác định bằng chương trình LT v9.

Bột ze-ô-lit được nén với áp lực 0.3 GPa trong các đĩa có đường kính 8-13 mm và bề dày 1-1.5 mm. Trong nghiên cứu LT, các vật liệu được chuẩn bị và sắp xếp sao cho nguồn Na-22 được đặt giữa hai tấm Al. Vật mẫu được đặt vào một tấm đỡ bằng nhôm, các thí nghiệm được tiến hành trong môi trường chân không ở nhiệt độ phòng. Khả năng lặp lại tốt phép tính các kết quả LT đạt được bằng cách ghi lại phổ trong nhiều ngày và lặp lại các thí nghiệm.

### 3. Kết quả và thảo luận

Phổ thời gian sống pô-si-trôn thu nhận được từ việc đo 5 mẫu được tiến hành phân tích bằng chương trình làm khớp LT v.9, việc làm khớp có thể tiến hành với 1, 2, 3... thành phần thời gian sống. Theo các kết quả nghiên cứu vật liệu ze-ô-lit đã được công bố thì việc làm khớp phù hợp thường đòi hỏi ít nhất 4 thành phần thời gian sống trong đó: 0,2-0,5ns có thể quy cho sự hủy của p-Ps và e<sup>+</sup> tự do, 1-4ns đối với o-Ps có thể bị bẫy trong những lỗ rỗng nhỏ (microvoids), 10-90ns có thể đặc trưng cho o-Ps hủy bên trong các kênh của ze-ô-lit, 100-135ns có thể tương ứng cho sự hủy của o-Ps trong những lỗ trống lớn hơn. [8]

Kết quả phân tích được trình bày trong Bảng 1, các giá trị thời gian sống nằm trong phạm vi từ 0,114-35,320ns. Kết quả cho thấy có thể chia các thành phần thời gian sống thu được thành 3 nhóm sau: 0,114-0,336ns do sự hủy của p-Ps và e<sup>+</sup> tự do (hai thành phần  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ), 1,680-3,902ns đối với o-Ps bị bẫy trong những khoảng rỗng nhỏ là những khung ze-ô-lit nhỏ (thành phần  $\tau_3$ ) và 13,490-35,320ns có thể tương ứng với sự hủy của pô-si-trôn trong những lỗ rỗng trung bình (mesopores) (thành phần  $\tau_4$ ).

**Bảng 1.** Kết quả giá trị thời gian sống và cường độ tương ứng của các mẫu

Mẫu	ZSM-5	Fe-MFI-100	Fe-FER	LDH	Fe-SBA-15
$\tau_1$ (ns)	0,114 ± 0,001	0,129 ± 0,001	0,161 ± 0,005	0,128 ± 0,007	0,149 ± 0,006
$\tau_2$ (ns)	0,261 ± 0,001	0,252 ± 0,001	0,336 ± 0,003	0,189 ± 0,008	0,247 ± 0,005
$\tau_3$ (ns)	1,700 ± 0,022	2,217 ± 0,020	1,929 ± 0,038	1,680 ± 0,034	3,902 ± 0,098
$\tau_4$ (ns)	23,500 ± 0,370	18,680 ± 0,530	13,490 ± 0,550	29,530 ± 0,980	35,320 ± 0,150
I <sub>1</sub> (%)	32,151 ± 0,065	44,860 ± 0,590	36,500 ± 1,200	41,200 ± 7,000	26,900 ± 3,000
I <sub>2</sub> (%)	63,690 ± 0,075	53,140 ± 0,590	61,400 ± 1,200	56,700 ± 7,000	68,400 ± 2,900
I <sub>3</sub> (%)	3,227 ± 0,074	1,508 ± 0,023	1,662 ± 0,048	1,100 ± 0,150	0,769 ± 0,044
I <sub>4</sub> (%)	0,932 ± 0,007	0,489 ± 0,0095	0,460 ± 0,014	1,000 ± 0,140	3,930 ± 0,220

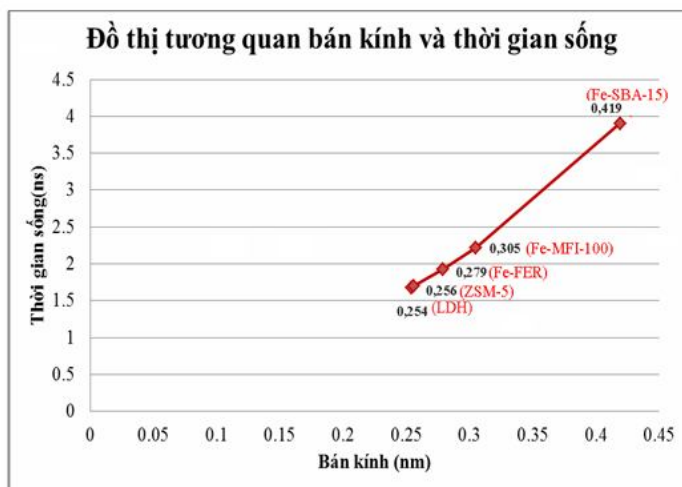
Bảng 1 cho thấy cường độ ứng với thời gian sống thuộc nhóm đầu tiên chiếm một tỉ lệ rất cao so với hai nhóm còn lại. Điều này có nghĩa là đa số pô-si-trôn khi đi vào mẫu sẽ hủy tự do hay hủy dưới trạng thái p-Ps và chỉ một phần nhỏ dưới 5% pô-si-trôn sẽ hủy ở trạng thái o-Ps. Bên cạnh đó, hai thành phần dài nhất được dùng để đánh giá kích thước và mật độ lỗ rỗng hiện diện bên trong cấu trúc ze-ô-lit.

Thời gian sống của o-Ps trong chân không rất dài khoảng 140ns trong khi giá trị thời gian sống của trạng thái o-Ps thu được từ 5 mẫu ze-ô-lit này chỉ nằm trong khoảng 1,680ns – 35,320ns. Nguyên nhân làm giảm thời gian sống của o-Ps là do trong vật chất đậm đặc, o-Ps tương tác với những ê-lec-trôn của phân tử và nguyên tử xung quanh, điều này rút ngắn thời gian sống của o-Ps và phát ra hai  $\gamma$  thông qua quá trình được gọi là sự hủy dập tắt (“pick off”).

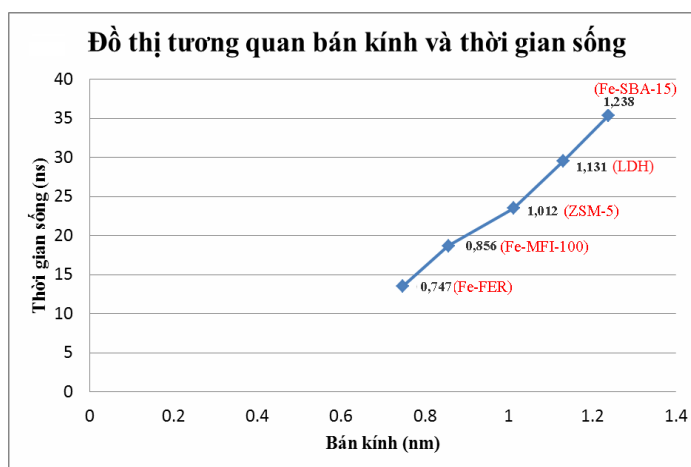
Theo công thức (1) và (2) bán kính lỗ rỗng tương ứng với hai thành phần thời gian sống dài nhất  $\tau_3$  và  $\tau_4$  đã được tính và được trình bày trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Kết quả bán kính lỗ rỗng tương ứng với hai thành phần  $\tau_3$  và  $\tau_4$ .

Mẫu	$\tau_3$ (ns)	$r_3$ (nm)	$\tau_4$ (ns)	$r_4$ (nm)
ZSM-5	1,700	<b>0,256</b>	23,500	<b>1,012</b>
Fe-MFI-100	2,217	<b>0,305</b>	18,680	<b>0,856</b>
Fe-FER	1,929	<b>0,279</b>	13,490	<b>0,747</b>
LDH	1,680	<b>0,254</b>	29,530	<b>1,131</b>
Fe-SBA-15	3,902	<b>0,419</b>	35,320	<b>1,238</b>



Hình 1. Đồ thị tương quan giữa bán kính và thời gian sống  $\tau_3$



Hình 2. Đồ thị tương quan giữa bán kính và thời gian sống  $\tau_4$

Ảnh hưởng của cấu trúc lỗ rỗng phản ánh rõ ràng qua giá trị thời gian sống dài khác nhau của các mẫu, đối với lỗ rỗng kích thước càng lớn thì càng giữ cho o-Ps tồn tại trong nó lâu. So sánh các giá trị  $\tau_3$  và  $\tau_4$  ta có thể nhận xét định tính rằng kích thước của lỗ rỗng nhỏ và trung bình của mẫu Fe-SBA-15 là lớn nhất trong 5 mẫu. Hay nói cách khác, do Fe-SBA-15 có kích thước lỗ rỗng lớn nhất làm cho thời gian sống của o-Ps trong nó cũng lớn hơn nhiều so với các mẫu còn lại. Việc xem xét giá trị các bán kính  $r_3$  và  $r_4$  sẽ giúp ta định lượng rõ ràng hơn kích thước của các loại lỗ rỗng ứng với từng mẫu.

Giữa bán kính lỗ rỗng và thời gian sống của pô-si-trôn có mối quan hệ tương quan lẫn nhau. Mối tương quan giữa bán kính và thời gian sống của hai thành phần dài nhất được biểu diễn qua đồ thị ở Hình 1 và Hình 2.

Từ đồ thị ở Hình 1 và 2, ta nhận thấy thời gian sống của o-Ps tăng theo bán kính của lỗ rỗng, bán kính càng lớn thời gian sống của o-Ps trong vật chất càng dài. Và trong tất cả các mẫu ze-ô-lit thì SBA-15 không những có mật độ tồn tại các loại lỗ rỗng trong cấu trúc ze-ô-lit cao mà kích thước cũng lớn hơn so với các ze-ô-lit khác. Riêng đối với LDH có bán kính lỗ rỗng nhỏ nhất nhưng lỗ rỗng trung bình của nó thì lớn hơn so với các ze-ô-lit loại A.

Các kết quả phân tích của PAS cũng chỉ ra sự khác biệt rõ rệt về độ rỗng của các ze-ô-lit khác nhau cũng như sự có mặt của thành phần sắt trong cấu trúc của các ze-ô-lit. Tuy nhiên, các kết quả này chỉ có tính tương đối khi so sánh tính chất và cấu trúc của các ze-ô lit khác nhau. Để có thể đánh giá định lượng kích thước độ rỗng bằng phương pháp PAS cần có các nghiên cứu sâu hơn trên cơ sở so sánh với các kết quả nghiên cứu bằng các phương pháp TEM, xác định tinh thể bằng tia X (X-ray crystallography).

#### 4. Kết luận

Phổ thời gian sống pô-si-trôn là một kỹ thuật có thể sử dụng cho việc nghiên cứu những lỗ trống nhỏ và những tính chất bên trong bề mặt những vật liệu xốp. Kết quả thời gian sống thu được từ phương pháp này sẽ phản ánh kích thước lỗ rỗng bên trong vật liệu ze-ô-lit. Bên cạnh đó, số lượng lỗ rỗng trong vật liệu ze-ô-lit sẽ được phản ánh qua cường độ tương ứng. Do đó từ các kết quả thời gian sống và cường độ tương ứng, ta có thể kết luận rằng: các loại ze-ô-lit trong nghiên cứu đều có những sai khác về cấu trúc lỗ rỗng từ kích thước cho đến mật độ. Trong đó, mẫu loại C (SBA-15) chứa những lỗ rỗng với kích thước và mật độ lớn hơn nhiều so với mẫu loại A và B.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Thu Quyên (2007), "*Khảo sát sự chuyển pha cấu trúc dưới tác dụng của đồng bằng phương pháp phổ thời gian sống của positron*", Luận văn Thạc sĩ, Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh.
2. R.W. Van den Brink, S. Booneveld, J.R. Pels, D.F. Bakker, M.J.F.M. Verhaak (2001), "*Patentsalert*", Appl. Catal. B: Environ. Vol.31, pp.73-78.
3. R.W. Brink van den, S. Booneveld, M.J.F.M. Verhaak (2002), "*Selective catalytic reduction of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> in a single reactor in the nitric acid industry*" Catal. Today Vol. 75, pp.227-231.
4. H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler (1998), "*Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO<sub>x</sub> reduction in the presence of water vapor*" Catal. Today, Vol. 42, pp. 73-77.

5. T.Q.Dung, K. Lázár, K. Havancsák, Zs. Kajcsos (2013), “*o*-Ps lifetimes in iron containing micro- and mesoporous media”, Materials Science Forum Vol. 733, pp.197-202.
6. V I Grafutin (2002), E P Prokop’ev, “*Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies*”, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, Russian Academy of Sciences.
7. Dmytro Grebennikov (2007), “*Application of positron annihilation spectroscopy to the study of defects in Perovskite type materials*”, McMaster University.
8. Zs. Kajcsos (2007), L. Liskaya, G. Duplatre, K. Lázár, L. Lohonyai, L. Varga, P.M. Gordod, A.P. de Limad, C. Lopes de Gil, M.F. Ferreira Marques, D. Bosnar, S. Bosnar, C. Kosanovic, B. Subotic, “*Competitive positron and positronium trapping in porous media*”, Radiation Physics and Chemistry 76, pp.231-236.
9. Zs. Kajcsos, C. Kosanovic, S. Bosnar, B. Subotic, P. Major, L. Liskay, D. Bosnar, K. Lázár, H. Havancsák, A. T. Luu, N. D. Thanh (2009), “*Monitoring the Crystallization Stages of Silicalite by Positron Lifetime Spectroscopy*”, Materials Science Forum Vol. 607, pp.173-176.
10. Landong Li, Qun Shen, Jinjun Li, Zhengping Hao, Zhi Ping Xu, G.Q. Max Lu (2008), “*Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N<sub>2</sub>O decomposition*”, Applied Catalysis A: General 344, pp. 131-141.
11. Marcelo L. Mignoni, Diego I. Petkowicz, Nádia R.C. Fernandes Machado, Sibebe B.C. Pergher (2008), “*Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source*”, Applied Clay Science 41, pp. 99-104
12. G.I. Panov, A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev (1998), “*Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites*” Catal. Today 41, 365.
13. H.Peng, S.M. Liu, L.Ma, Z.J. Lin, S.J. Wang (2001), “*Growing process of CdS nanoclusters in zeolite Y studied by positron annihilation*”, Journal of Crystal Growth, Vol. 224, pp.247-249.
14. V.Slugen (2006), “*What kind of information we can obtain from positron annihilation spectroscopy*”, DG JRC Institute for Energy, EUR 22468 EN.
15. A. Sousa (2008), K.C. Souza, S.C. Reis, R.G. Sousa, D. Windmöller, J.C. Machado, E.M.B. Sousa, “*Positron annihilation study of pore size in ordered SBA-15*”, Journal of Non-Crystalline Solids 354, pp.4800–4805.
16. Tao, S. J. (1972), “*Positronium Annihilation in Molecular Substances*”, *The Journal of Chemical Physics* **56** (11): 5499.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 26-11-2013; ngày phản biện đánh giá: 05-5-2014;  
ngày chấp nhận đăng: 16-5-2014)