NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU OXIT SILIC CÓ KÍCH THƯỚC MAO QUẢN TRUNG BÌNH TỪ DUNG DỊCH THỦY TINH LỎNG

La Vũ Thùy Linh, Bùi Thu Hà
Trường Đại học Tôn Đức Thắng

TÓM TẮT

Vật liệu oxit silic có kích thước mao quản trung bình tổng hợp từ dung dịch thủy tinh lỏng được nghiên cứu theo các quy trình sử dụng hai loại chất hoạt động bề mặt không ion và cation. Vật liệu tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng lớn, và đường kính mao quản trung bình khoảng 37 Å.

GIỚI THIỆU

Từ khi phát hiện ra họ vật liệu M41S năm 1992, trên thế giới đã có rất nhiều nghiên cứu về họ vật liệu xốp với cấu trúc lỗ xốp đồng nhất và kích thước lỗ xốp trung bình (2-50 nm) được gọi chung là vật liệu mao quản trung bình (MQTB) [1,2,3,4].

Vật liệu MQTB được nhận diện trên phổ XRD bằng một pic trong vùng nhiễu xạ yếu $2\theta<10^0$, có diện tích bề mặt lớn, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 có hiện tượng trễ, và đặc biệt là có cấu trúc lỗ xốp đồng nhất, kích thước lỗ từ 2 -50nm được thấy rõ trên ảnh TEM [1,4].

Để tổng hợp vật liệu MQTB oxit silic cần có 2 nguồn nguyên liệu chính là chất hoạt động bề mặt và tiền chất silic. Có nhiều cơ chế về sự tương tác giữa chất hoạt động bề mặt và tiền chất silic được đưa ra để giải thích sự hình thành cấu trúc MQTB và đồng nhất của vật liệu này. Các cơ chế đều thống nhất chung một quan điểm là chính các micel chất hoạt động bề mặt là tác nhân tạo cấu trúc cho vật liệu.

Trong quá trình nghiên cứu này chúng tôi nghiên cứu sử dụng nguồn nguyên liệu rẻ tiền thủy tinh lỏng để thay thế cho nguồn silic đắt tiền như silicon alkoxide (C_xH_y_OSi) và khả năng tổng hợp vật liệu từ những chất hoạt động bề mặt khác nhau..

THỰC NGHIỆM

1.Tổng hợp vật liệu MQTB sử dụng chất hoạt động bề mặt không ion (các mẫu MS1)

Trong phương pháp này, chúng tôi dùng chất hoạt động bề mặt không ion: BRIJ-56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$); G9A6 ($C_{9\text{-}11}H_{19\text{-}23}(OCH_2CH_2)_6OH$); thủy tinh lỏng (27%$SiO_2$, 11%NaOH) và H_2SO_4 98%.

Tỉ lệ của các chất theo số mol như sau: SiO_2 : 0,15 CHĐBM: 3 H_2SO_4 : 137H_2O.

Hỗn hợp chất hoạt động bề mặt và nước được khuấy đều ở 40^0C cho đến khi tạo thành dung dịch trong suốt. Thêm thủy tinh lỏng và tiếp tục khuấy hỗn hợp từ 2-4 giờ. Sau đó cho thêm H_2SO_4 98% vào hỗn hợp trên và khuấy đều khoảng 10 giờ. Đem hỗn hợp đi già hóa trong bể điều nhiệt ở nhiệt độ 80^0C trong khoảng 24 giờ. Lọc rửa sản phẩm đến môi trường trung tính, sau đó sấy và nung ở 550^0C để loại hết chất hoạt động bề mặt và thu được SiO_2 MQTB (các mẫu MS1a, MS1b).

Để giảm bớt thời gian già hóa, chúng tôi đã tổng hợp mẫu MS1m theo quy trình trên, nhưng thay đổi điều kiện già hóa: sử dụng microwave già hóa trong khoảng 30 phút.

2.Tổng hợp vật liệu MQTB sử dụng chất hoạt động bề mặt cation (mẫu MS2)

Trong phương pháp này, chúng tôi dùng chất hoạt động bề mặt cation: CTABr (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$) thủy tinh lỏng (27%SiO_2, 11%NaOH), NH_4OH 25% và $(NH_4)_2HPO_4$

Tỉ lệ của các chất theo số mol như sau: SiO_2 : 0,12CTABr : 2,5NH_4OH : 50H_2O

Hòa tan CTABr vào trong nước cất, cho thêm dung dịch NH_4OH 25% vào, khuấy đều. Sau đó cho từ từ dung dịch thủy tinh lỏng vào hỗn hợp trên, đồng thời khuấy mạnh dung dịch. Tiếp tục cho thêm $(NH_4)_2HPO_4$ vào để điều chỉnh pH đến khoảng 10. Khuấy đều dung dịch thu được trong 4 giờ. Để già hóa hỗn hợp trong thời gian từ 18 đến 40 giờ. Lọc rửa sản phẩm đến môi trường trung tính sau đó sấy và nung ở 550^0C để loại hết chất hoạt động bề mặt sẽ thu được SiO_2 MQTB (mẫu MS2).

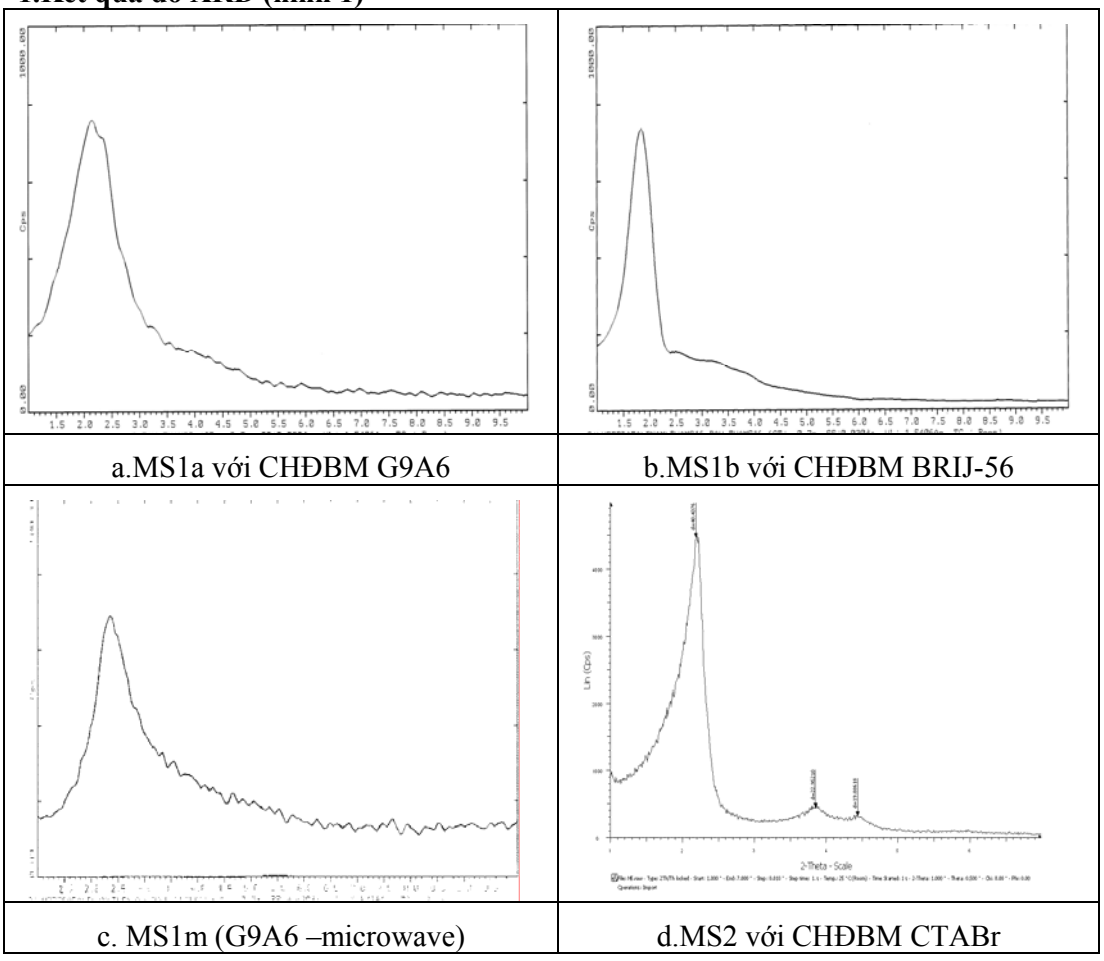
3.Xác định các đặc trưng của vật liệu MQTB

Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp sẽ được xác định bằng các phương pháp:

- Nhiễu xạ XRD ở góc $2\theta<10^0$
- Đo diện tích bề mặt riêng BET
- Đo đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2
- Xác định đường kính lỗ xốp trung bình
- Chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM

KẾT QUẢ

1.Kết quả đo XRD (hình 1)



a.MS1a với CHĐBM G9A6	b.MS1b với CHĐBM BRIJ-56
c. MS1m (G9A6 –microwave)	d.MS2 với CHĐBM CTABr

Hình 1. Phổ XRD của các mẫu MS1a, MS1b, MS1m, MS2

Từ kết quả nhiễu xạ XRD của các mẫu MS1a, MS1b, MS1m, MS2 cho thấy tất cả các phổ XRD của các mẫu oxit silic tổng hợp từ các chất hoạt động bề mặt khác nhau đều có pic đặc trưng nằm trong vùng $2\theta<10^o$. Điều này chứng tỏ các mẫu oxit tổng hợp được đều có cấu trúc mao quản trung bình. Tuy nhiên trong phổ XRD của mẫu MS1a, MS1m thì các pic này tù hơn so với các mẫu khác. Đó là do chất hoạt động bề mặt sử dụng trong hai mẫu này là G9A6 ($C_{9\text{-}11}H_{19\text{-}23}(OCH_2CH_2)_6OH$) – hỗn hợp của một số chất hoạt động bề mặt, vì thế cấu trúc mao quản ở đây không được đồng nhất so với các mẫu khác. Phổ XRD của mẫu MS2 có đủ 3 pic đặc trưng của cấu trúc mao quản trung bình, đồng thời pic đầu tiên ở $2\theta = 2,2^o$ có cường độ cao hơn các mẫu khác.

So sánh phổ XRD của mẫu MS1m với MS1a và MS1b, ta thấy hoàn toàn có thể sử dụng lò vi sóng để tiến hành già hóa các mẫu nhằm tăng tốc độ già hóa, giảm chi phí năng lượng. Tuy nhiên khi xử lý nhiệt bằng lò vi sóng thì phải đảm bảo cho hệ không bị phá vỡ trạng thái cân bằng, có thể thực hiện được điều này nếu có thiết bị vi sóng khống chế được nhiệt độ trong lò.

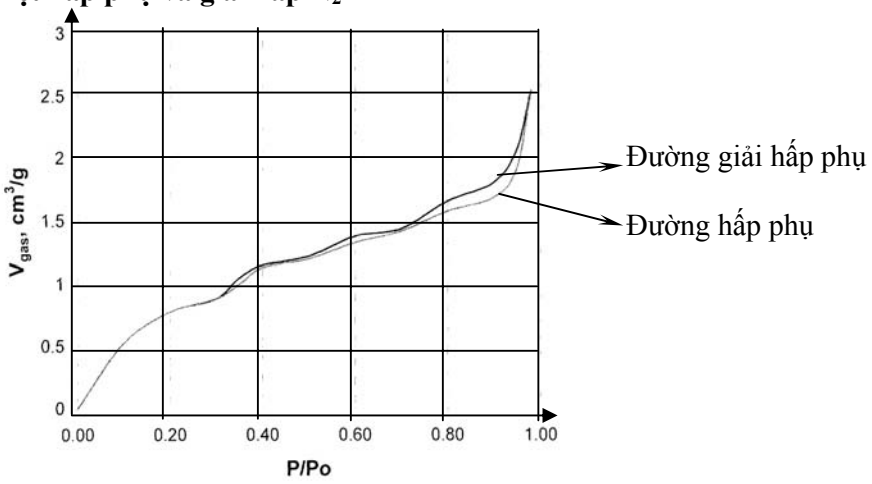
2.Diện tích bề mặt riêng BET

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng cho thấy các vật liệu oxit silic tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng lớn. Điều này được giải thích là do vật liệu này có hai hệ thống mao quản: hệ mao quản trung bình có tính đồng nhất và hệ vi mao quản trên các thành SiO_2.

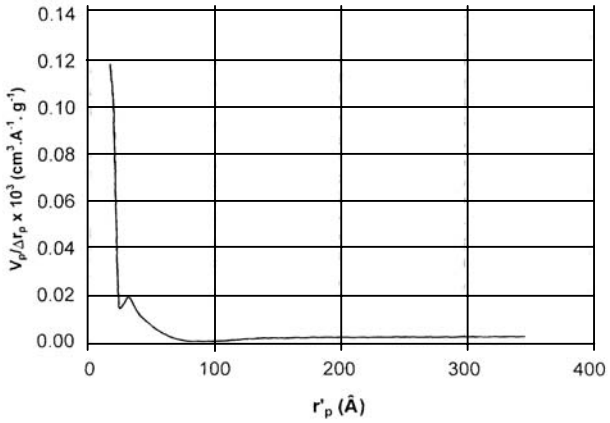
Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu

Kí hiệu mẫu	*S (m^2/g)*
MS1a	788,26
MS1b	891,24
MS1m	743,15
MS2	697,92

3.Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2



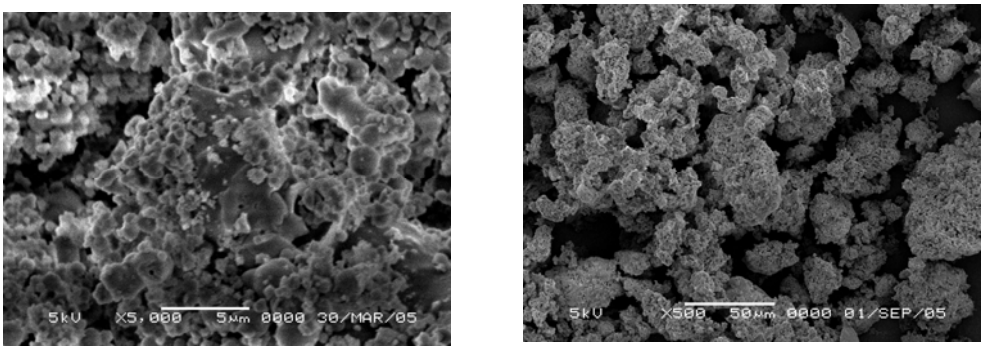
Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2



Hình 3. Đường phân bố kích thước mao quản của mẫu MS1b

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 cho thấy có "hiện tương trễ" do sự ngưng tụ mao quản. Từ đường cong phân bố đường kính mao quản tính được kính lỗ xốp khoảng 37,19 Å.

4.Ảnh SEM



a. MS1a b. MS1b

Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu oxit silic MS1a, MS1b

KẾT LUẬN

- Có thể Tổng hợp vật liệu oxit silic mao quản trung bình bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt không ion và cation.

- Oxit silic mao quản trung bình tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng lớn (700 -900m^2/g), có đường kính mao quản trung bình khoảng 37 Å từ nguồn nguyên liệu sẵn có.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Dong Ho Park, Chi Feng Cheng, and Jacek Klinowski,"Optimization of synthetic parameters for mesoporous molecular sieve MCM-41 using surfactant CTACl", Korean Chem, soc, 1997, Vol 18, No4

[2] Hong Pin Lin, Yah-RuCheng, Chung –Rong Lin and et all, "The synthesis and application of the mesoporous molecular sieves MCM-41/A Review", J.Chin.Chem.Soc.Vol46, No.3,1999.

[3] Regerio A.A.Melo, Marcus V.Giotto, Joao Rocha, Ernesto A.Urquieta-Gonzalez, "MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization", Materials Research, vol2, No.3, 17-179,1999.

[4] Xiu S.Zhao, G.Q (Max) Lu, and Graeme J.Millar, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41", *Ind.Eng.Chem.Res.1996*, 35, 2075-2090.

SYNTHESIS OF SILICA MESOPOROUS MATERIAL FROM WATER GLASS AS SILICA PRECURSOR

La Vu Thuy Linh, Bui Thu Ha
Ton Duc Thang University

ABSTRACT

Silica mesoporous materials was synthesised from water glass as silica precursor in two processes using two kinds of surface active agents: neutral and cation. These materials have large surface area and pore size about 37 Å.