

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT CTAB ĐẾN CẤU TRÚC VẬT LIỆU NANOSILICA

Hoàng Thị Phương<sup>1\*</sup>, Hoàng Xuân Tiến<sup>2</sup>, Đinh Thị Ngọc<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Dầu khí Việt Nam

<sup>1,2</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 26-3-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

### Abstract

This paper covered a nanostructured silica preparation by condensation method, and effect of variation of CTAB concentration to structure and property of the as-synthesized nano-silica. The condensation was established in an alkaline environment caused by  $\text{NH}_3$  solution, and the precursor TEOS was used for the process. The condensation was carried out at ambient temperature for about 13 hours; then the precipitation was filtered, dried and calcined at  $600^\circ\text{C}$  for 3 hours to obtain the final product. The nano-silica existed in amorphous phase with particle size ranging from 20 nm to 30 nm in ethanol solution with 8 % concentration of CTAB. The nano-silica could be used in various applications such as adsorption, support for catalysts, etc. because of its high surface area, fine and uniform particles. Some techniques were used such as XRD, SEM, TEM, EDX and BET for characterizing the obtained nano-silica.

**Keywords.** Nano-silica, condensation, TEOS, nanomaterials.

### 1. MỞ ĐẦU

Các vật liệu nano ngày càng thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu do mở ra nhiều ứng dụng quan trọng mang tính đột phá. Ngày nay, nhiều công nghệ đã và đang áp dụng hiệu quả các tính chất đặc biệt của vật liệu chỉ thể hiện khi đạt tới kích thước hạt cỡ nanomet như điều chế xúc tác, chất dẫn thuốc, các sensor hóa học, sắc ký, phản ứng vi dòng và ảnh sinh học [1-6]. Vật liệu nanosilica là một trong những vật liệu nano có tiềm năng ứng dụng to lớn như vậy, nhờ sở hữu các đặc tính quý như tỷ trọng thấp, bền nhiệt và cơ học và trơ hóa học [7-9]. Kích thước các hạt đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng có dùng vật liệu nanosilica, do đó có nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc giảm kích thước hạt cũng như thu hẹp khoảng phân bố kích thước đó. Stober và các cộng sự [10] vào năm 1968 đã đưa ra phương pháp tổng hợp các hạt nanosilica đơn lớp dạng cầu trong các dung dịch ancol khác nhau chứa các siliconalkoxit, trong sự có mặt của xúc tác  $\text{NH}_3$ , đạt được các hạt nanosilica có kích cỡ từ 50 nm đến 1  $\mu\text{m}$ . Chrusciel và Slusarski cũng công bố quá trình tổng hợp vật liệu nanosilica dùng tiền chất là sản phẩm trao đổi este giữa tetraethoxysilan với *n*-dexyl ancol và (aminopropyl)trimethoxysilan trong môi trường chất nhũ hóa [11]. Venkatathri [12] nghiên cứu ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt đến kích thước và sự phân bố kích thước các hạt nanosilica và cho

kết quả là khi có sự xuất hiện của các chất hoạt động bề mặt, hiệu suất tạo nanosilica cũng như kích thước các hạt đều được cải thiện. Từ đó có thể thấy, quy trình chung để tổng hợp vật liệu nanosilica là phải có các tiền chất chứa silic như các silicon alkoxit, môi trường phân tán có thể là nước hoặc các rượu như etanol, isopropanol và chất xúc tác giúp cho quá trình thủy phân tiền chất được nhanh hơn như  $\text{NH}_3$  và một số amin bậc thấp khác. Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra quy trình tổng hợp vật liệu nanosilica theo phương pháp hóa ướt, đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt CTAB đến tính chất của hạt nanosilica tạo thành.

### 2. THỰC NGHIỆM

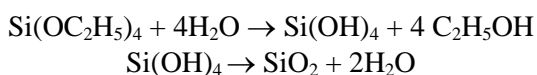
#### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Tetrathylorthosilicat (TEOS), dung dịch  $\text{NH}_3$  25 %, etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), và cetyl trimethylammonibromit (CTAB) mua của Merck.

#### 2.2. Chế tạo vật liệu nanosilica

Đong một lượng hợp lý etanol và nước đưa vào cốc có cánh khuấy, khuấy đều hỗn hợp với tốc độ 400 vòng/phút; thêm từng giọt 5,6 ml TEOS đồng thời với dung dịch  $\text{NH}_3$  25 % vào cốc này và khuấy

trong 10 phút, điều chỉnh pH sao cho ổn định trong khoảng 9,5-10,5; thêm tiếp 2 ml các dung dịch CTAB 0, 4, 8 và 10 % trong etanol vào cốc theo từng thí nghiệm; sau đó, hỗn hợp được khuấy đều trong thời gian 1 giờ rồi đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng 12 giờ); sản phẩm kết tủa trắng thu được sau 12 giờ được lọc qua phễu lọc chân không và rửa bằng etanol tuyệt đối đến khi pH của nước rửa đạt tương đương với pH của etanol; kết tủa sấy tại 100 °C trong thời gian 10 giờ để sấy khô nước, sau đó nghiền mịn và nung tại 600 °C trong thời gian 3 giờ. 3 mẫu với nồng độ CTAB thêm vào khác nhau được ký hiệu là SN0 (0 % CTAB/etanol), SN4 (4 % CTAB/etanol), SN8 (8 % CTAB/etanol) và SN10 (10 % CTAB/etanol). Phản ứng chủ yếu xảy ra trong quá trình chế tạo nanosilica được mô tả như sau:



### 2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu nanosilica

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện trên máy Shimadzu XRD 6000 sử dụng tia bức xạ CuK $\alpha$ . Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) đo trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800. Ảnh SEM và TEM được chụp trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800 và JEOL 1100. Phổ hồng ngoại (FT-IR) đo trên máy Shimadzu IR Prestige-21.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

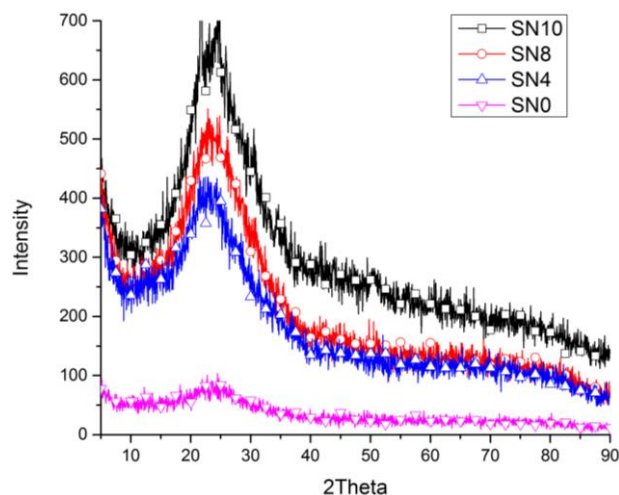
### 3.1. Kết quả XRD

Như đã đề cập trong phần trước, chất hoạt động bề mặt có ảnh hưởng lớn đến quá trình tạo thành các hạt nanosilica trong phương pháp hóa ướt, trong đó nồng độ chất hoạt động bề mặt đóng vai trò chủ yếu do quyết định trạng thái mixen của dung dịch. Giảm độ XRD của cả 3 CN0, SN8 và SN10 được trình bày trên hình 1.

Các giản đồ XRD đều chỉ ra các mẫu nanosilica tổng hợp được tồn tại ở dạng vô định hình là bởi các mẫu vi tinh thể SiO<sub>2</sub> dạng quartz nằm lẫn với pha SiO<sub>2</sub> với một pic có chân rộng tại góc 2 $\theta$ ~25°. Các pic có chân rộng cũng chứng tỏ hạt nanosilica có kích thước nhỏ. Các kết quả XRD này cũng tương đồng với các kết quả tổng hợp vật liệu nanosilica của các tác giả [13-17] cả về hình dạng và cường độ nên có thể nói phương pháp hóa ướt mà chúng tôi sử dụng hoàn toàn có thể chế tạo được vật liệu nanosilica.

Về mặt cường độ, chúng tôi nhận thấy khi tăng nồng độ CTAB, đường nền vô định hình của mẫu có

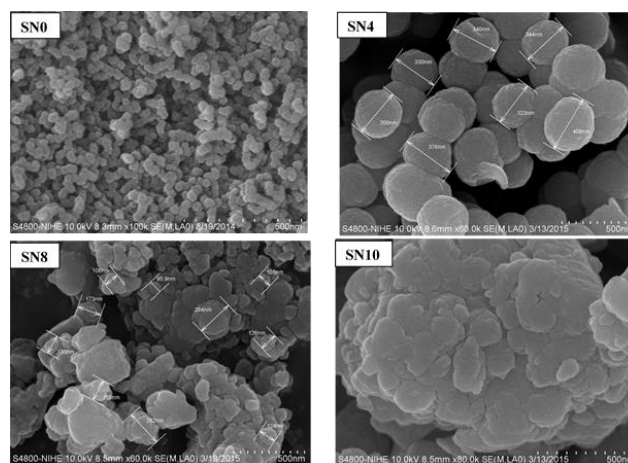
xu hướng dâng cao chứng tỏ pha vô định hình tạo ra với lượng càng nhiều. Kích thước các hạt nanosilica cũng được xác định một cách trực quan theo phương pháp ảnh SEM và ảnh TEM.



Hình 1: Các giản đồ XRD của các mẫu SN0, SN4, SN8 và SN10

### 3.2. Ảnh SEM của các vật liệu nanosilica

Ảnh SEM của các vật liệu nanosilica tương ứng với các nồng độ CTAB khác nhau (mẫu SN0, SN4, SN8 và SN10) được đưa ra trong hình 2.

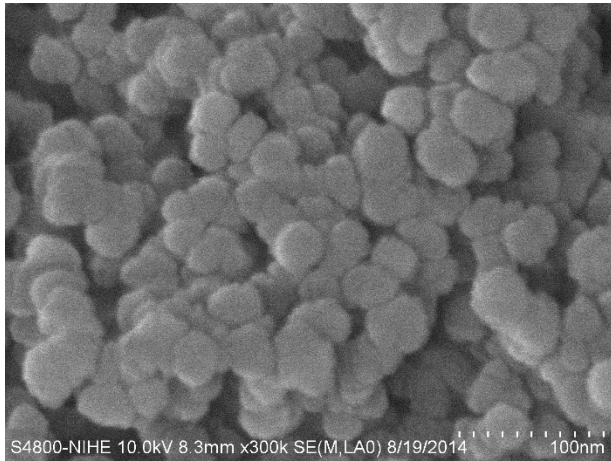


Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu nanosilica SN0, SN4, SN8 và SN10

Kết quả ảnh SEM cho thấy, với mẫu nanosilica không sử dụng CTAB, các hạt có xu hướng kết tụ lại thành khối (hình 3 sẽ rõ hơn) nên khó xác định được kích thước từng hạt.

Với nồng độ 4 % CTAB trong etanol (mẫu SN4), các hạt nanosilica thu được có kích thước khoảng 350 nm, phân bố kích thước khá đồng đều, đặc biệt các hạt phân bố khá rời rạc tạo nên vật liệu

nanosilica có độ rỗng tốt. Khi tăng nồng độ CTAB lên 8 % trong etanol, các hạt có xu hướng giảm kích thước nhưng phân bố kém đồng đều hơn so với mẫu SN4, đồng thời bị kết tụ một phần. Với mẫu SN10 (10 % CTAB trong etanol), khó có thể phân biệt được các hạt riêng biệt do sự kết tụ quá lớn.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu SN0 ở độ phóng đại cao hơn

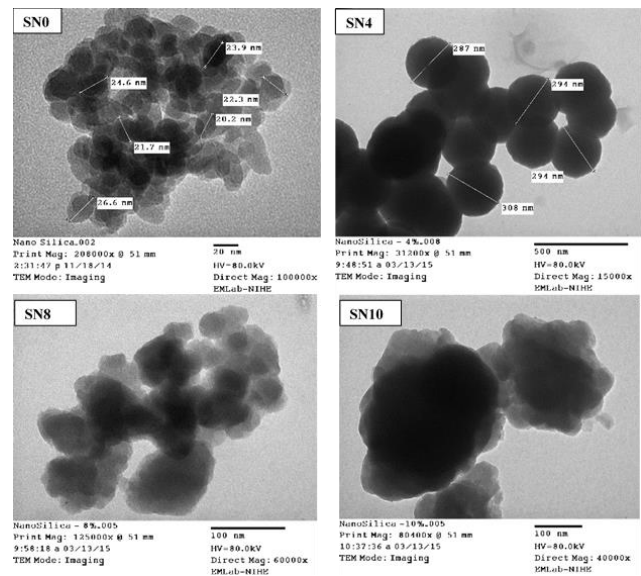
Các hiện tượng trên có thể giải thích như sau: khi chưa có CTAB, sức căng bề mặt của hỗn hợp chế tạo nanosilica lớn, các tiền chất  $\text{Si}(\text{OH})_4$  tạo ra nhờ sự thủy phân của TEOS phân tán không tốt trong dung dịch nên có xu hướng kết tụ các hạt lại với nhau trong quá trình ngưng tụ; khi có CTAB, sức căng bề mặt của dung dịch giảm xuống làm tăng khả năng phân tán của các tiền chất vào dung dịch, dẫn đến việc tạo ra các hạt rời rạc dễ dàng hơn; tuy nhiên khi nồng độ CTAB tăng lên, sức căng bề mặt của dung dịch giảm xuống quá thấp lại tạo điều kiện cho các hạt tiền gần nhau hơn và kết tụ trở lại; các hiện tượng quan sát thấy trên ảnh SEM đều phù hợp với các biện luận trên, tức là mẫu SN4 có các hạt rời rạc hơn nhưng sang đến các mẫu SN8 và SN10 lại thấy các hạt bị kết tụ trở lại. Với mục đích tạo ra các hạt nanosilica vừa có kích thước nhỏ, vừa rời rạc, mẫu SN4 với nồng độ 4 % CTAB/etanol là phù hợp hơn cả. Chúng tôi cũng chụp các ảnh TEM của các mẫu nanosilica điều chế được để khẳng định lựa chọn này.

### 3.3. Ảnh TEM của các mẫu nanosilica

Ảnh TEM của các mẫu nanosilica được giới thiệu trong hình 4.

Ảnh TEM của các mẫu SN0, SN4, SN8 và SN10 cho kết quả phù hợp với ảnh SEM: các mẫu SN0, SN8 và đặc biệt là SN10 đều chứa các hạt bị kết tụ nên khó phân biệt được từng hạt riêng biệt; mẫu SN4 cho kích thước hạt tương tự kích thước xác

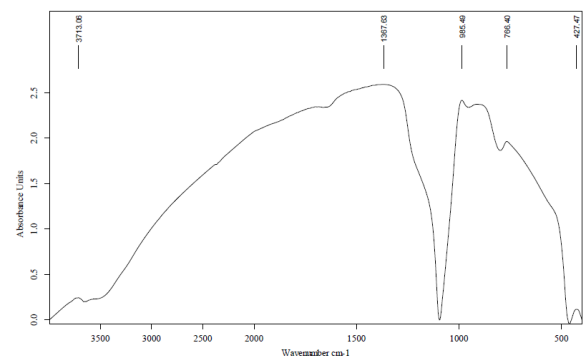
định từ ảnh SEM đồng thời chứa các hạt phân tán tốt. Kết hợp các đặc trưng hóa lý đó, chúng tôi chọn các điều kiện điều chế cho mẫu SN4 vào việc tổng hợp vật liệu nanosilica sau này.



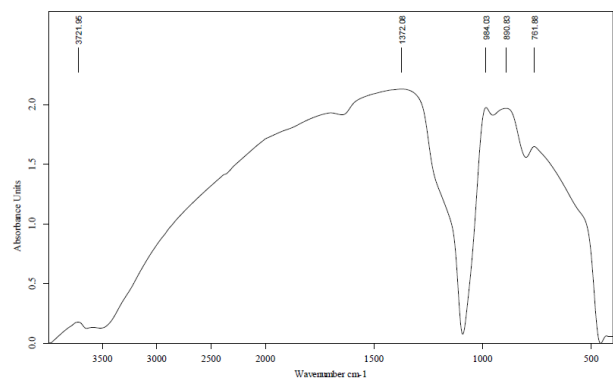
Hình 4: Ảnh TEM của các mẫu nanosilica

### 3.4. Phổ FT-IR của các mẫu nanosilica

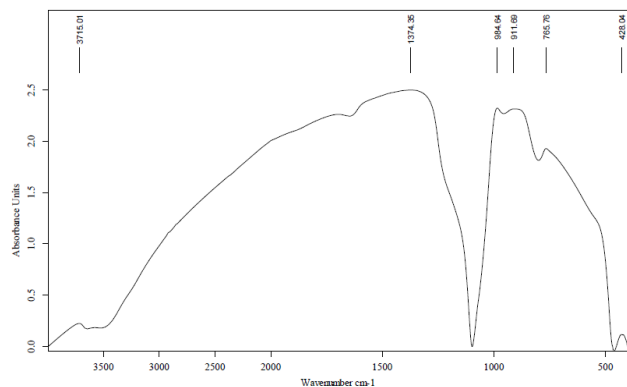
Phổ FT-IR của các mẫu SN0, SN4, SN8 và SN10 được đưa ra trong các hình 5, 6, 7 và 8.



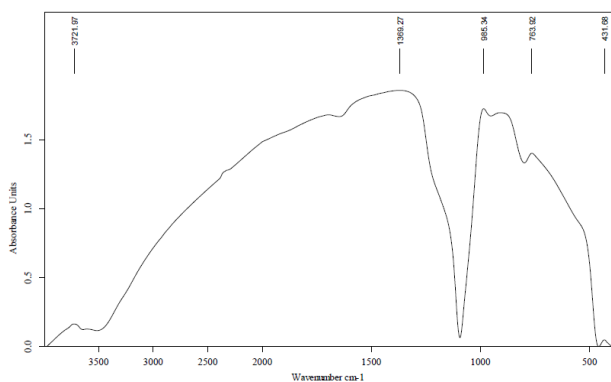
Hình 5: Phổ FT-IR của mẫu SN0



Hình 6: Phổ FT-IR của mẫu SN4



Hình 7: Phổ FT-IR của mẫu SN8



Hình 8: Phổ FT-IR của mẫu SN10

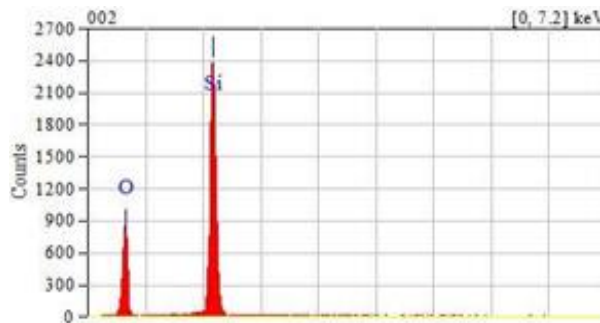
Các phổ FT-IR của bốn loại nanosilica rất giống nhau về hình dáng và cả cường độ, chứa các pic đặc trưng cho nhóm Si-O tại số sóng ~430 cm<sup>-1</sup>, 760 cm<sup>-1</sup> và 900 cm<sup>-1</sup> trong mặt phẳng Si-O-Si [15], nhóm -OH tại số sóng ~3700 cm<sup>-1</sup>, nhóm Si-OH tại số sóng ~980 cm<sup>-1</sup> [14]. Sự giống nhau giữa các phổ FT-IR chứng tỏ các vật liệu nanosilica thu được đều có độ tinh khiết cao.

Qua việc lựa chọn phương pháp điều chế vật liệu SN4 làm phương pháp chung để điều chế nanosilica, chúng tôi cũng xác định thành phần hóa học của mẫu này theo phương pháp phổ EDX.

### 3.5. Phổ EDX của vật liệu SN4

Phổ EDX của vật liệu SN4 được thể hiện trong hình 9.

Ảnh TEM của các mẫu SN0, SN4, SN8 và SN10 cho kết quả phù hợp với ảnh SEM: các mẫu SN0, SN8 và đặc biệt là SN10 đều chứa các hạt bị kết tụ nên khó phân biệt được từng hạt riêng biệt; mẫu SN4 cho kích thước hạt tương tự kích thước xác định từ ảnh SEM đồng thời chứa các hạt phân tán tốt. Kết hợp các đặc trưng hóa lý đó, chúng tôi chọn các điều kiện điều chế cho mẫu SN4 vào việc tổng hợp vật liệu nanosilica sau này.



Thin film standarless Quantitative Analysis  
Fitting Coefficient : 0.25 20

Element (keV)	Masst	Counts	Errort	Atomt	
O K	0.525	22.5	4887.44	0.01	34.14
Si K (Ref.)	1.739	77.20	202286.58	0.01	65.56
Total		100.00			100.00

Hình 9: Phổ EDX của vật liệu SN4

## 4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu nanosilica theo phương pháp hóa ướt trong điều kiện thường, sử dụng tiền chất TEOS, dung môi etanol và nước và xúc tác NH<sub>3</sub> trong điều kiện có hoặc không có chất hoạt động bề mặt CTAB. Cả hai trường hợp có và không có sử dụng CTAB đều tạo ra được các hạt nanosilica với kích thước nhỏ, độ phân tán khác nhau;

2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ CTAB đến cấu trúc của nanosilica. Kết quả cho thấy mẫu SN4 với nồng độ 4 % CTAB trong etanol có các hạt phân tán tốt, kích thước nhỏ và phù hợp để tổng hợp vật liệu nanosilica. Các nồng độ CTAB khác vẫn tạo ra nanosilica nhưng các hạt có xu hướng kết tụ tạo thành các khối lớn. Vật liệu nanosilica điều chế được có cấu trúc vô định hình, rất tinh khiết với các thành phần Si và O có tỷ lệ khác so với công thức hợp thức SiO<sub>2</sub>.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. Y. Hao, X. L. Gong, S. H. Xuan, H. Zhang, X.Q. Gong, W.Q. Chen ZY. *Controllable fabrication and characterization of biocompatible core-shell particles and hollow capsules as drug carrier*, Applied Surface Science, **252(24)**, 8724-8733 (2006).
2. T. Sugama, B. Lipford. *Hydro thermal lightweight calcium-phosphate cements – use of polycrylonitrile-shelled hollow microspheres*, J. Mater. Science, **32**, 3523-3534 (1997).
3. Q. Sun, P. Kooyman, P. J., Grossmans, J. G, Bosmas, P. H. H., F rederik., P. M., Maggusin, P. C. M. M., Beelen, T. P. M., Santen, van, R. A & Sommerdijk, N. A. J. M. *The formation of well-defined hollow*



- silica sphere with multilamellar shell structure*, *Advanced Materials*, **15(13)**, 1097-1100 (2003).
4. S. H. Zhang, I. Laurer, K. K. Unger. *Mesoporous Silica Nanoparticles: Their Projection in Nanomedicine*, *Advanced Materials* **9**, 254 (1997).
  5. L. Tissot, J. P. Reymond, F. Lefebvre, E. Bourgent-Lami. *SiOH – Functionalized Polystyrene Latexes. A step toward the Synthesis of High-low Silica Nanoparticles*, *Chem. Mater.*, **14**, 1325 (2002).
  6. T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, B. L. Su. *Surfactant-assisted preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub>*, *Chemical Physical Letter*, **374(1-2)**, 170-175 (2003).
  7. C. Boissière, M. Kümmel, M. Persin, A. Larbot, E. Prouzet. *Spherical MSU-1 Mesoporous Silica Particles Tuned for HPLC*, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 129 (2001).
  8. M. Grun, I. Lauer, K. K. Unger. *Adv. Mater.*, **9**, 254 (1997).
  9. J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley. *Acc. Chem. Res.*, **36(1)**, 20 (2003).
  10. Stober W., Fink A., Bohn E. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 62-69 (1968).
  11. Chrusciel J., Slusarski L. *Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers*, *Materials Science*, **21(4)**, 461-469 (2003).
  12. Venkatathri, N. *Synthesis of silica nanosphere from homogeneous and heterogeneous systems*, *Bulletin of Materials Science*, **30(6)**, 615-617 (2007).
  13. Zhang L. T., Xie W. F., Wu Y. D., Xing H., Li A. W., Zheng W., Zheng Y. S. *Thermal annealing of SiO<sub>2</sub> fabricated by flame hydrolysis deposition*, *Chinese Physics Letters*, **20(8)**, 1366-1368 (2003).
  14. Shen X., Zhai Y., Sun Y., Gu H. *Preparation of monodisperse spherical SiO<sub>2</sub> by microwave hydrothermal method and kinetics of dehydrated hydroxyl*, *Journal of Materials Science & Technology*, **26(8)**, 711-714 (2010).
  15. Gorji B., Allahgholi Ghasri, M. R., Fazaeli, R., Niksirat N. *Synthesis and characterizations of silica nanoparticles by a new sol-gel method*, *Journal of Applied Chemical Research*, **6**, 22-26 (2012).
  16. Khorsand H., Kiayee N., Masoomparast A. H. *Optimization of amorphous silica nanoparticles synthesis from rice straw ash using design of experiments technique*, *Particulate Science and Technology: An International Journal*, **31**, 366-371 (2013).
  17. Giri S. *Synthesis and Characterization of Zirconia Coated Silica Nanoparticles for Catalytic Reactions*, M. Sc. Chemistry thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India (2008).
  18. Singho N. D., Johan M. R. *Complex impedance spectroscopy study of silica nanoparticles via sol-gel method*, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 5604-5615 (2012).
  19. Aguiar H., Serra J., González P., León B. *Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**, 475-480 (2009).

**Liên hệ: Hoàng Thị Phương**

Viện Dầu khí Việt Nam

Số 167, Trung Kính, Yên Hòa, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: phuongh299@gmail.com; Điện thoại: 0987369629.