

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU RÂY PHÂN TỬ MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-16 TỪ NGUỒN SILIC ĐIỀU CHẾ TỪ VỎ TRÁU

Đến Tòa soạn 12-01-2008

HỒ SỸ THẮNG¹, ĐINH QUANG KHIẾU², TRẦN THÁI HOÀ², NGUYỄN HỮU PHÚ³

¹Khoa Hóa học, Đại học Đồng Tháp

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

³Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

The synthesis of SBA-16 silica molecular sieve using block copolymer $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ (F127) as structure-directing-agent, SiO_2 prepared from rice husk as silica source and using copolymer blends was investigated. Three series of samples were prepared to study the change trend of mesoporous structure by the variations of ratios of butanol/ SiO_2 , HCl/SiO_2 and P123/F127. The resulting SBA-16 materials were characterized by TG-DSC, XRD, N_2 physical sorption isotherms. The experiments show that butanol/ SiO_2 , HCl/SiO_2 in the range of 0.98-2.45; 2.12-2.47, respectively could provide a highly ordered mesoporous material with high surface areas. The pore size of SBA-16 could be varied by using copolymer blends of P123 and F127.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu mao quản trung bình với cấu trúc lập phương 3 chiều được quan tâm đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác và tách chất bởi cấu trúc của nó thuận lợi cho sự khuếch tán hơn là các cấu trúc không đẳng hướng khác [1, 2]. Trong số các vật liệu mao quản trung bình lập phương của dioxit silic, SBA-16 là một trong những vật liệu tốt nhất để làm chất mang xúc tác hay chất hấp phụ vì sự ổn định nhiệt cao của tường thành mao quản và kích thước mao quản lớn [3]. Pha mao quản trung bình lập phương kiểu $Im\bar{3}m$ của SBA-16 được tổng hợp từ triblock copolymer Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) và tetraethylorthosilicate (TEOS) đầu tiên được Zhao và cộng sự công bố [2]. Các tham số tổng hợp SBA-16 đã được nghiên cứu một cách có hệ thống trong các công trình của Cho và cộng sự [4], P. Van der Voort và cộng sự [3]. Một trong

những hướng nghiên cứu về vật liệu mao quản trung bình là tìm và tạo ra nguồn silic giá rẻ hơn để thay thế alkoxit silic. Quá trình tổng hợp SBA-16 phức tạp hơn SBA-15 và MCM-41 vì sử dụng nhiều hợp phân tạo nên gel hơn. Do đó, khi thay đổi nguồn silic khác TEOS, cần thiết phải nghiên cứu kỹ lưỡng và có hệ thống.

Trong bài báo trước, chúng tôi đã trình bày quá trình tổng hợp dioxit silic hoạt tính từ vỏ trấu và đã tổng hợp được MCM-41 từ nguồn silic này [5]. Trong bài này, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hợp SBA-16 từ nguồn silic điều chế từ vỏ trấu sẽ được thảo luận. Ngoài ra, nghiên cứu sự phối trộn hai loại chất định hướng cấu trúc không ion P123 và F127 cũng được đề cập đến.

II - THỰC NGHIỆM

Nguồn silic là dioxit silic tổng hợp từ vỏ

trấu theo quy trình đã công bố [5]. Chất định hướng cấu trúc là P123 và F127 (Aldrich). Vật liệu SBA-16 được tổng hợp theo [6] có sử dụng butanol làm chất đồng mixen nhằm làm giảm lượng axit. Để tối ưu hóa các thành phần hệ HCl-F127-SiO₂-NaOH, chúng tôi tổng hợp các mẫu SBA-16 có thành phần gel như bảng 1. Ngoài ra, tỉ lệ phối hợp thành phần hai chất định hướng cấu trúc P123 và F127 cũng được trình bày trong bảng 1.

Quy trình tổng hợp như sau: Cho SiO₂ vào 50 ml dung dịch NaOH 2,65 M và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 1).

Dung dịch 2 được điều chế bằng cách trộn axit HCl, H₂O, F127, butanol (theo tỉ lệ như bảng 1) và khuấy cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Thêm từ từ dung dịch 1 vào dung dịch 2 đồng thời khuấy mạnh liệ ở 40°C trong 2 giờ. Chuyển toàn bộ gel vào bình Teflon và khuấy nhẹ trên máy khuấy từ trong 24 giờ để tạo thêm mầm kết tinh. Sau đó chuyển bình Teflon vào tủ sấy để làm già trong 24 giờ ở 100°C. Kết tủa được lọc rửa cho đến khi nước lọc không còn ion Cl⁻ (thử bằng AgNO₃). Sấy khô sản phẩm ở 100°C trong 24 giờ sau đó nung ở 550°C trong 6 giờ.

Bảng 1: Kí hiệu và thành phần gel tổng hợp

<i>Kí hiệu mẫu và lượng hóa chất tổng hợp SBA □ 16 trong điều kiện thay đổi tỉ số butanol/SiO₂</i>						
Kí hiệu mẫu	SiO ₂ , g	F127, g	Butanol, ml	Tỷ sốB/S (mol/mol)	Axit HCl 12 M, ml	Nước, ml
16S1B	4,00	3,00	0,00	0,00	16,00	152,00
16S2B	4,00	3,00	3,00	0,49	16,00	149,00
16S3B	4,00	3,00	6,00	0,98	16,00	146,00
16S4B	4,00	3,00	9,00	1,47	16,00	143,00
16S5B	4,00	3,00	12,00	1,96	16,00	140,00
16S6B	4,00	3,00	15,00	2,45	16,00	137,00
16S7B	4,00	3,00	18,00	2,94	16,00	134,00
<i>Kí hiệu mẫu và các hóa chất tổng hợp mẫu trong điều kiện thay đổi tỉ số HCl/SiO₂</i>						
Kí hiệu mẫu	SiO ₂ , g	F127, g	Butanol, ml	Axit HCl 12 M, ml	Tỉ lệ HCl/SiO ₂	Nước, ml
16S8A	4,00	3,00	12,00	8,00	1,41	148,00
16S9A	4,00	3,00	12,00	10,00	1,76	146,00
16S10A	4,00	3,00	12,00	12,00	2,12	144,00
16S11A	4,00	3,00	12,00	14,00	2,47	142,00
16S12A	4,00	3,00	12,00	18,00	3,18	138,00
<i>Kí hiệu mẫu và các hóa chất tổng hợp các mẫu SBA-16 trong điều kiện có sự kết hợp giữa F127 và P123</i>						
Kí hiệu mẫu	SiO ₂ , g	P123 (g) : F127 (g)	Tỉ số P123/F127	Butanol, ml	Axit HCl 12 M, ml	Nước, ml
16S13S	4,00	0,00 : 3,00	0,00	12,00	16,00	140,00
16S14P	8,00	1,00 : 5,00	0,43	24,00	32,00	280,00
16S15P	8,00	2,00 : 4,00	0,54	24,00	32,00	280,00

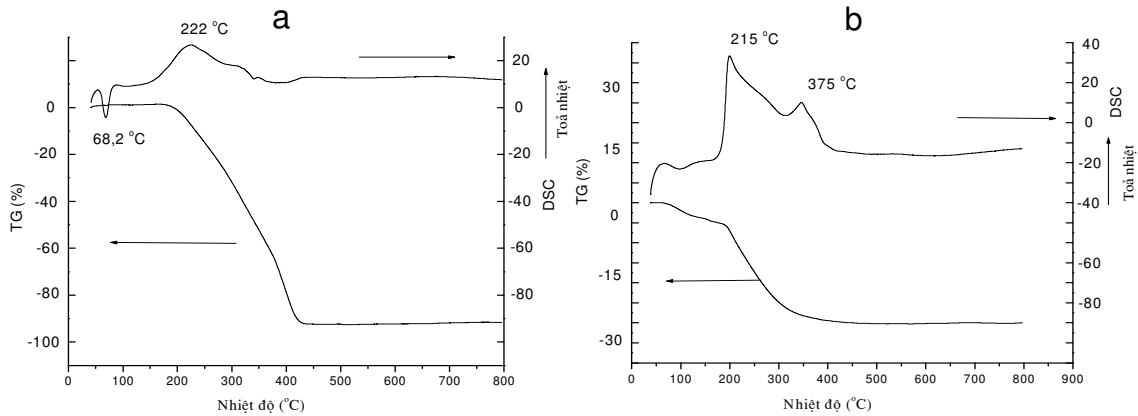
Sự biến đổi của tiền chất theo nhiệt độ được nghiên cứu bằng phương pháp TG-DSC (Labsys TG/DSC Setaram, Pháp). Thành phần pha mao quản trung bình được đặc trưng bằng nhiễu xạ

tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, Pháp). Tính chất xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nito ở 77 K (Micromeritics, Hoa Kỳ). Thể tích rỗng toàn bộ

(V_v) được xác định từ lượng nitơ hấp phụ ở 77 K, áp suất tương đối 0,99. Thể tích mao quản trung bình được xác định bằng cách lấy tích phân đường cong phân bố kích thước mao quản trong khoảng 2 - 50 nm. Thể tích vi mao quản được xác định từ hiệu số thể tích toàn bộ (V_v) và thể tích mao quản trung bình (V_{mic}). Thành mao quản (t_w) được xác định từ công thức

$$t_w = \frac{\sqrt{3}.a_o}{2} - d_{pore} \quad [7] \text{ trong đó tham số } a_o$$

không gian của mặt 110); d_{pore} là đường kính mao quản, lấy giá trị cực đại của đường cong phân bố kích thước mao quản.



Hình 1: Giảm đồ phân tích nhiệt TG-DSC của F127 (a) và tiền chất SBA-16 (b)

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1a trình bày giảm đồ phân tích nhiệt của chất định hướng cấu trúc F127. Pic thu nhiệt ở 68°C không có sự mất khối lượng là do xảy ra quá trình nóng chảy F127 thu nhiệt. Pic tỏa nhiệt kèm theo sự mất khối lượng hoàn toàn có thể quy cho sự cháy phân hủy F127. Pic tỏa nhiệt từ có thể do F127 là hỗn hợp các polymer có phân tử lượng khác nhau.

Hỗn hợp chất sau khi hình thành còn chứa bên trong chất định hướng cấu trúc, sau khi nung ở nhiệt độ tạo thành SBA-16 gọi là tiền chất SBA-16. Hình 1b trình bày giảm đồ TG-DSC của tiền chất SBA-16. Pic tỏa nhiệt ở 215°C là do sự cháy phân hủy của F127. Khác với trường hợp khi nung F127 riêng rẽ, F127 ở trong các hốc rãnh của mao quản có sự cháy không hoàn toàn. Ở 375°C có pic tỏa nhiệt, có thể do sự tiếp tục cháy phân hủy cốt hoặc các dạng cháy không hoàn toàn của F127. Khi nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của tiền chất MCM-41 và SBA-15, người ta cũng thấy pic thứ hai tương

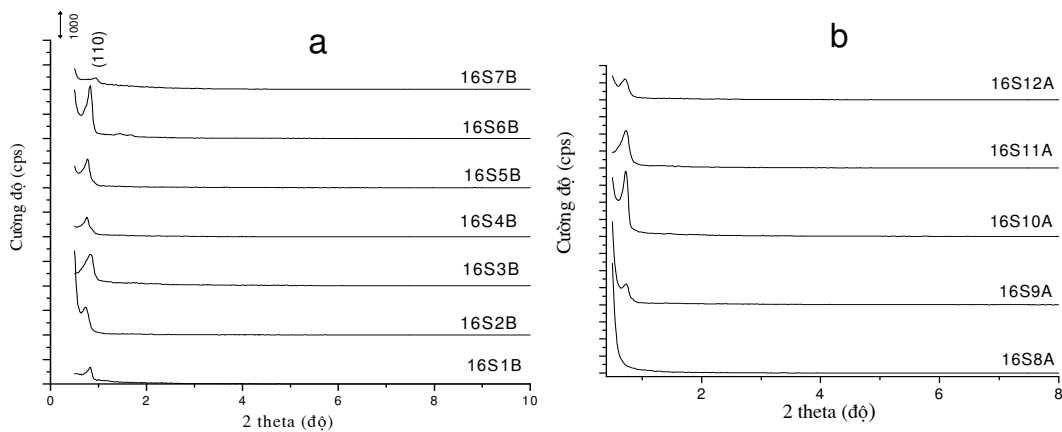
tự như trường hợp SBA-16 sau pic phân hủy CTAB và P123. Sau 500°C, đường TG hầu như không thay đổi, như vậy quá trình tách chất định hướng cấu trúc xảy ra hoàn toàn khi nhiệt độ nung trên 500°C. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nung các tiền chất SBA-16 ở nhiệt độ 550°C trong 6 giờ.

Vật liệu mao quản trung bình với cấu trúc đối xứng lập phương thường khó điều chế hơn vật liệu cấu trúc lục lăng như là SBA-15 và đặc biệt cấu trúc mao quản kiểu lồng (cage like mesophase) thường chỉ được tổng hợp trong khoảng thành phần gel nghiêm ngặt. Nhiều tác giả đã nghiên cứu đưa thêm các chất hữu cơ khác làm các đồng tác nhân hoạt động bề mặt để có thể kiểm soát được sự thủy phân của các nguồn silic ở dạng alkoxit tạo thành pha mao quản mong muốn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng butanol làm chất đồng hoạt động bề mặt trong hệ mixen. Hình 2a trình bày kết quả XRD của các mẫu thay đổi tỉ lệ butanol/SiO₂ từ 0 đến 2,94. Cấu trúc mao quản trung bình phụ thuộc

vào tỉ lệ butanol/SiO₂ trong hỗn hợp ban đầu. Các pic có độ phân giải cao đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình lập phương tâm khối *Im3m* [6] khi tỉ lệ butanol/SiO₂ trong khoảng 0,98 đến 2,45 theo số mol. Khi tỉ số này quá cao hoặc quá thấp, các pic có độ phân giải rất thấp, có thể kết luận vật liệu trong điều kiện tổng hợp này kém trật tự. Theo kết quả phân tích XRD, cấu trúc mao quản trung bình lập phương tâm khối ổn định và đặc trưng nhất khi tỉ số butanol/SiO₂ là 2,45. Butanol đóng vai trò như một chất đồng hoạt động bề mặt, giống như là đồng mixen trong hệ hai cấu tử đồng polymer-butanol, người ta cho rằng butanol sẽ định cư ở trên bề mặt vùng phân cực [6].

Theo Huo [8], vật liệu SBA-16 được hình thành theo kiểu phản ứng $N^{\circ}H^+XI^+$ trong đó N° là dạng không ion của F127; X là dạng anion (Cl⁻) và I^+ là dạng silic. Từ kiểu phản ứng cho thấy rằng quá trình hình thành vật liệu này trước hết do sự proton hóa bề mặt PEO và PPO của F127 nên yếu tố nồng độ H⁺ hay tỉ số HCl/SiO₂ là rất quan trọng quyết định sự tạo thành mao quản trung bình. Giảm độ XRD ở hình 2b cho thấy khi số mol HCl/SiO₂ tăng dần thì các pic đặc trưng của mao quản trung bình dạng lập phương tâm khối càng được quan sát rõ nét, sau đó nếu tiếp tục tăng thì cường độ pic lại giảm. Trong nghiên cứu này, tỉ số mol HCl/SiO₂ biến đổi từ 2,12 đến 2,47 thì sự hình thành cấu trúc mao quản là thuận lợi nhất.



Hình 2: Giảm độ XRD của các mẫu tổng hợp trong điều kiện thay đổi tỉ số butanol/SiO₂ (a) và thay đổi tỉ số HCl/SiO₂ (b)

Người ta đã chứng minh rằng trong cấu trúc lập phương tâm khối của SBA-16, xung quanh mỗi mao quản trong cấu trúc lập phương tâm khối có tám mao quản liền kề và bằng kỹ thuật tinh thể điện tử (electron crystallography) [9] cho thấy rằng mỗi mao quản nối với tám mao quản khác tạo thành hệ mạng lưới đa mao quản đa chiều. Một trong những khuynh hướng nghiên cứu là làm thế nào thay đổi tính chất xốp của vật liệu như mong muốn. Để thực hiện điều đó có những hướng nghiên cứu sau: thay đổi nhiệt độ kết tinh, kéo dài thời gian kết tinh; sử dụng hỗn hợp nhiều chất định hướng cấu trúc [9].

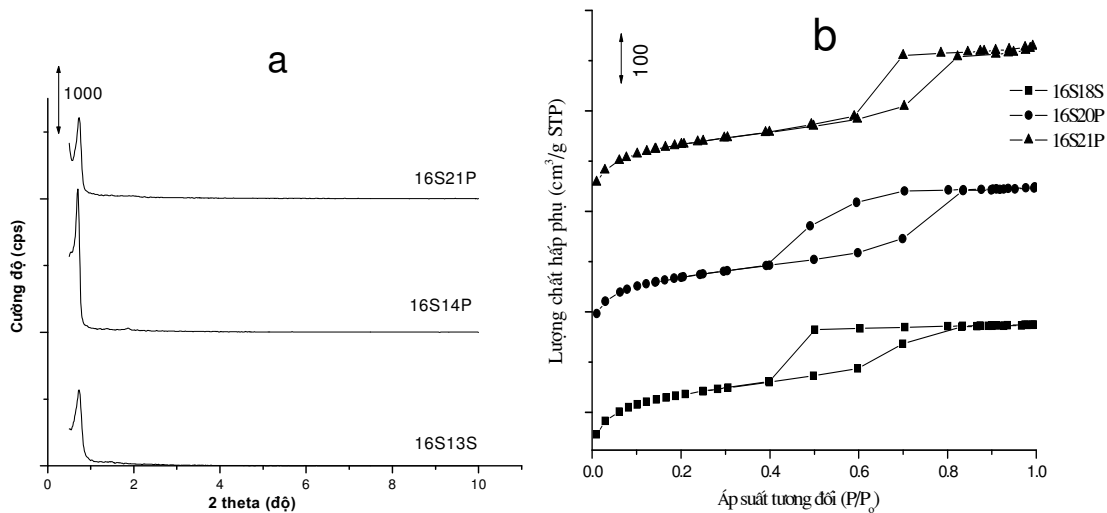
Trong nghiên cứu này chúng tôi phối hợp (theo số mol) hai chất định hướng cấu trúc là F127 có phân tử lượng 12600 với công thức EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ và P123 với công thức EO₂₀PO₇₀EO₂₀ có phân tử lượng 5800. Theo thành phần ở bảng 1, độ dài trung bình của polyme giảm dần trong các mẫu theo trật tự 16S13S > 16S14P > 16S15P. Hình 3a trình bày XRD của các mẫu tổng hợp với sự phối trộn F127 và P123. Có thể nhận thấy rằng khi thêm vào đồng polyme với chuỗi poly(etylen oxit) ngắn hơn gây ra sự dịch chuyển các nhiễu xạ XRD về phía góc nhỏ hơn điều này cho thấy có

một sự gia tăng tham số tế bào mạng như trình bày ở bảng 2.

Đẳng nhiệt hấp phụ nitơ của các mẫu SBA-16: 16S13S, 16S14P, 16S15P được trình bày ở hình 3b. Tất cả các đường đẳng nhiệt được đặc trưng bởi các bước ngưng tụ mao quản rõ ràng ở trong khoảng áp suất tương đối 0,40 - 0,85. Kết hợp với kết quả phân tích XRD đã thảo luận ở trên cho thấy vật liệu tổng hợp được có cấu trúc đồng nhất.

Đối với tất cả các mẫu, nhánh khử hấp phụ của đẳng nhiệt nitơ không trùng với nhánh hấp phụ, tạo ra đường trễ hấp phụ-khử hấp phụ như trên. Trong trường hợp mao quản trung bình kiểu lồng, áp suất ngưng tụ mao quản là một hàm số đồng biến theo đường kính của lồng. áp suất bay hơi mao quản phản ánh kích thước của

cổng vào lớn nhất (nếu sự bay hơi xảy ra trên giới hạn dưới của đường trễ). Điều này là do sự làm trống các phân bên trong mao quản trung bình kiểu lồng không thể xảy ra khi các phân bên trong này không có một liên hệ trực tiếp đến pha khí xung quanh xuyên qua một con đường liên tục của pha khí. Ngoại trừ trường hợp áp suất bay hơi mao quản đạt đến giới hạn dưới của đường trễ, tại điểm này sự bay hơi các phân bên trong mao quản xảy ra ngay cả mao quản kết nối vẫn còn lấp đầy nitơ như ở dạng lồng. Độ rộng đáng kể của đường trễ trong hình cho thấy các mẫu nghiên cứu có cấu trúc đặc trưng mao quản trung bình kiểu lồng. Trong tất cả các trường hợp đường trễ sắc cạnh ở áp suất tương đối tương ứng với giới hạn dưới của đường trễ (áp suất tương đối trong khoảng từ 0,4 đến 0,6).



Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp trong điều kiện có sự kết hợp giữa F127 và P123 (a); Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ của các mẫu tổng hợp dùng F127 và hỗn hợp F127 và P123 (b)

Áp suất ngưng tụ mao quản tăng khi tăng thành phần P123 cho thấy rằng khi giảm độ dài trung bình của chuỗi (EO)_n đã làm tăng kích thước mao quản. Bảng 2 cho thấy kích thước mao quản của các mẫu tăng theo trật tự 16S13S (58,10 Å) < 16S14P (82,00 Å) < 16S15P (85,00 Å). Vấn đề ở đây là tại sao kích thước mao quản

tăng khi độ dài trung bình của chuỗi (EO)_n giảm. Người ta đã chứng minh rằng hai đồng polymer có độ dài chuỗi (EO)_n khác nhau và cùng kích thước poly(butylene oxit) thì số kết tụ mixen xấp xỉ tỉ lệ với nghịch đảo căn bậc hai số đơn vị của (EO)_n [10]. Vậy sự giảm số kết tụ mixen dẫn đến giảm đường kính của lõi mixen

định hướng cấu trúc. Hiệu ứng tương tự có thể áp dụng để giải thích cho trường hợp phối trộn P123 và F127, đó là sự tăng độ dài trung bình

của chuỗi PEO sự giảm số kết tụ mixen, kết quả là giảm đường kính của lõi mixen định hướng cấu trúc, vì thế giảm đường kính của mao quản.

Bảng 2: Tính chất xốp của vật liệu SBA-16 dùng F127 và hỗn hợp F127 và P123

Mẫu	d_{110} , Å	t_w , Å	d_{pore} , Å	V_{mes} , cm^3/g	V_t , cm^3/g	V_{mic} , cm^3/g	S_{mes} , m^2/g	S_{mic} , m^2/g	S_{BET} , m^2/g
16S13S	120,90	139,32	58,10	0,465	0,578	0,114	585,85	243,34	829,19
16S14P	124,27	120,92	82,00	0,470	0,614	0,144	449,57	325,51	775,10
16S15P	127,90	123,85	85,00	0,223	0,659	0,436	445,38	394,43	839,81

Kết quả từ bảng 2 cho thấy rằng khi tăng lượng P123 sử dụng thì thể tích và diện tích vi mao quản tăng. Điều này có thể giải thích do phân tử lượng P123 chỉ bằng một nửa F127 nên tăng thành phần P123 nghĩa là gia tăng mật độ nhóm (EO)_n trên một phân tử chất định hướng cấu trúc dẫn đến tăng vi mao quản. Tính chất xốp của vật liệu SBA-16 tổng hợp từ nguồn silic điều chế từ vỏ trấu có cấu trúc mao quản trật tự và diện tích bề mặt cao không khác so với SBA-16 tổng hợp từ nguồn silic của TEOS [4, 3].

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu rây phân tử mao quản trung bình SBA-16 từ nguồn silic của vỏ trấu. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp như tỉ số butanol/SiO₂, HCl/SiO₂, sự phối trộn hai chất định hướng cấu trúc F127/P123 cho thấy rằng tỉ lệ butanol/SiO₂ và HCl/SiO₂ lần lượt nằm trong khoảng 0,98 - 2,45 và 2,12 - 2,47 thì có thể thu được SBA-16 có độ trật tự và diện tích bề mặt cao. Kích thước mao quản có thể thay đổi bằng cách phối trộn F127 và P123. Khi hàm lượng P123 càng tăng thì đường kính mao quản của SBA-16 càng lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth,

J.C. Vartuli, J. S. Beck, Nature, 359, 710 (1992).

2. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chemlka, G. D. Demuth, J. Am.Chem.Soc. 120, pp. 6024 (1998).

3. P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E. F. Vansant, J. Phys. Chem. B, 106 (35), pp. 9027-9032 (2002).

4. E. B. Cho, K. W. Kwon, K. Char., Chem. Mater, 13, pp. 3837 (2001).

5. Phạm Đình Dũ, Võ Thị Thanh Châu, Đinh Quang Khiếu, Trần Thái Hoà, Tạp chí Hoá học và ứng dụng, tr.47-49 (2008).

6. Oliver C. Gobin, Ying Wan, Dongyuan Zhao, Freddy Kleitz, and Serge Kaliaguine, J. Phys. Chem. C, 111, pp. 3053-3058 (2007).

7. Z. Jin, X. Wang, X. Cui, Colloid and Interface Science, 307, pp. 158-165 (2007)

8. Qisheng Huo, David I. Margolese, and Galen D. Stucky, Chem. Mater, 8, pp. 1157-1160 (1996)

9. T. W. Kim, R. Ryo, Michal Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki, J. Phys. Chem. B, 108, pp. 11480-11489 (2004).

10. C. Booth, D. Attwood, Macromol, Rapid Commun. 21, pp. 501 (2000).