

ẢNH HƯỞNG CỦA TIỀN CHẤT ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH MgO

Phạm Thanh Huyền*, Ngô Lê Lam, Nguyễn Huy Chinh, Huỳnh Đăng Chính

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đền Tòa soạn 24-11-2010

Abstract

Mesoporous MgO has been synthesized with different precursors and the present of F127 as soft template which is completely removed by soxhlet. Characterizations of synthesized materials and phenomena happened during synthesis were studied by TG-MS, BET, SEM. The results show that mesoporous MgO synthesized from magnesium nitrate has higher surface area and pore volume than that synthesized from magnesium acetate.

1. GIỚI THIỆU

Mesopore MgO là một chất xúc tác có nhiều tiềm năng và là một loại chất mang dùng cho nhiều loại phản ứng khác nhau [1 - 8]. Tính chất của vật liệu ngoài sự phụ thuộc vào thành phần, cấu trúc tinh thể, bản chất của các liên kết hóa học còn phụ thuộc nhiều vào tính đồng nhất, kích thước và sự phân bố kích thước hạt. Các tính chất này phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp và các điều kiện tổng hợp [9 - 12].

Pluronic F127 nói riêng và các triblock copolome không phân cực nói chung đều có những ứng dụng kỹ thuật rất quan trọng. Chúng được ứng dụng trực tiếp trong việc tạo cấu trúc những mixcell riêng rẽ và sắp xếp những phần tử vi cấu trúc này, từ đó giúp điều khiển quá trình tạo ra những thuộc tính của vật liệu.

Bài báo tập trung nghiên cứu sự hình thành vật liệu MQTB MgO từ 2 tiền chất muối magie vô cơ và hữu cơ với sự có mặt của chất tạo cấu trúc F127. Đặc trưng của vật liệu tổng hợp và các hiện tượng xảy ra trong quá trình được nghiên cứu bằng kỹ thuật phân tích nhiệt kết nối khối phổ (TG-MS), BET và SEM.

2. THỰC NGHIỆM

Từ các tiền chất ban đầu là $Mg(OOCCH_3)$ hoặc $Mg(NO_3)_2$ 0,5 M, dung dịch F127 5%, dung dịch NH_4OH 30%, $Mg(OH)_2$ được tạo thành trong môi trường phân tán bằng siêu âm. Khi tiến hành phản ứng trong môi trường siêu âm, các hạt $Mg(OH)_2$ tạo thành sẽ không bị kết tụ vào nhau thành các hạt lớn mà bám lên khung của F127 tạo thành cấu trúc mong muốn. Kết tủa tạo thành được lọc rửa bằng nước cất để loại bỏ hết các ion có trong dung dịch.

F127 sẽ được loại bỏ bởi quá trình chiết Soxhlet trong 6 giờ với dung môi etanol. Sản phẩm sau quá trình chiết được sấy ở $80^\circ C$ trong 24 giờ và cuối cùng được nung ở $550^\circ C$ trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt là $0,5^\circ C/phút$.

Phân tích nhiệt TGA và DTA được tiến hành trên máy SETARAM Labsys TG-DTA 16, máy phân tích nhiệt được nối với máy khối phổ tứ cực (Quadru pole MS) của hãng Carlo Erba Instrument QMD 1000 tại phòng thí nghiệm Bộ môn công nghệ vật liệu và kỹ thuật công nghiệp (DIMTI) – Đại học Trento, Italy. Các mẫu phân tích được đặt trong chén Al_2O_3 , nung trong môi trường Heli từ nhiệt độ phòng đến $600^\circ C$, tốc độ gia nhiệt là $10^\circ C/phút$. Khí thoát ra từ quá trình phân tích nhiệt sẽ được đưa trực tiếp sang thiết bị khối phổ. Dựa trên kết quả phân tích khối phổ sẽ phán đoán được thành phần khí thoát ra từ quá trình TG [13].

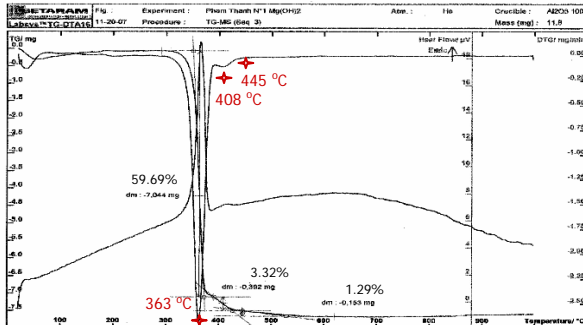
Quá trình xác định diện tích bề mặt bằng phương pháp BET đa điểm được tiến hành trên máy ASAP 2010 Micromeritic, tại phòng thí nghiệm Bộ môn công nghệ vật liệu và kỹ thuật công nghiệp (DIMTI) – Đại học Trento, Italy. Trước tiên mẫu xúc tác được làm sạch hơi nước và tạp chất trong dòng He. Quá trình hấp phụ vật lý N_2 được tiến hành trong dòng N_2 ở nhiệt độ $-196^\circ C$ (sử dụng N_2 lỏng làm chất làm lạnh). Quá trình nhả hấp phụ được tiến hành bằng cách nâng nhiệt độ từ $-196^\circ C$ lên nhiệt độ phòng. Lượng N_2 hấp phụ và nhả hấp phụ được xác định bằng detector TCD.

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy SEM JMS 555 JEOL, Trước khi phân tích, oxit MgO được phủ với Au trên thiết bị Polaron SC 7620 SPUTTER COATER, tại phòng thí nghiệm Bộ môn công nghệ vật liệu và kỹ thuật công nghiệp (DIMTI) – Đại học Trento, Italy.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích TG-MS

Kết quả phân tích DTA của mẫu đi từ tiền chất axetat magiê được trình bày trong hình 1.



Hình 1: Giản đồ TG/DTA của mẫu MgO đi từ tiền chất axetat magiê

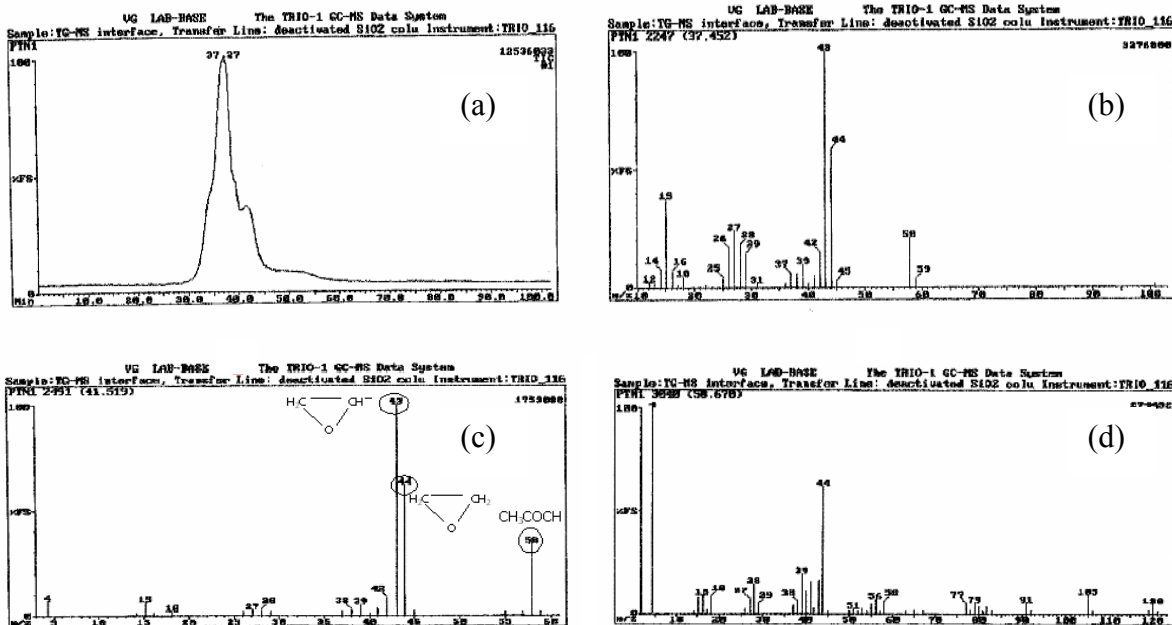
Kết quả phân tích DTA cho thấy có một pic thu nhiệt mạnh tại 363°C, bên cạnh đó xuất hiện thêm 2 pic thu nhiệt nhẹ tại 408 và 445°C. Tương ứng với trên giản đồ TG, xuất hiện 3 khoảng thay đổi trọng lượng. Từ 100 - 390°C, sản phẩm phân tích mất 59,7% trọng lượng, từ 390 - 445°C, mất 3,32% trọng lượng, từ 445 - 620°C, mất 1,29% trọng lượng.

Kết quả phân tích MS của sản phẩm khí thoát ra trong quá trình nhiệt phân sản phẩm từ tiền chất axetat magiê thể hiện ở hình 2.

Giản đồ TIC ghi nhận lượng khí và ion thoát ra trong quá trình phân tích. Trên giản đồ TIC thấy xuất hiện một pic cực đại tại thời điểm 37,27 phút, bên cạnh đó xuất hiện thêm 2 vai tại thời điểm 41,51 phút và 50,67 phút. Căn cứ vào giản đồ TG, thấy rằng pic cực đại tại thời điểm 37,27 phút tương ứng với nhiệt độ 363°C, và 2 pic còn lại tương ứng với nhiệt độ 408 và 445°C.

Từ phổ MS tại thời điểm 37,45 phút, ta thấy hỗn hợp khí và ion thoát ra có thành phần chủ yếu là các phân tử và ion có khối lượng phân tử (KLPT) là: 15, 28, 44, 58. Các phân tử và ion có KLPT như trên được dự đoán là những hợp chất của CH₃⁻, CO, CO₂ hoặc etylenoxit và axeton.

Phổ MS tại thời điểm 41,519 phút cho thấy hỗn hợp khí và ion thoát ra có thành phần chủ yếu là các phân tử và ion có m/z là: 44, 58 tương ứng với các hợp chất CO₂ hoặc etylen oxit và axeton. Phổ MS tại thời điểm 50,67 phút cho thấy hỗn hợp khí và ion thoát ra có thành phần chủ yếu là hợp chất có KLPT 44, đây có thể là CO₂ hoặc etylen oxit. Ngoài ra, tại thời điểm này bắt đầu xuất hiện các phân tử và ion có KLPT lớn, từ 77 đến 120. Đây có thể là sản phẩm phân hủy của chất hoạt động bề mặt F127.



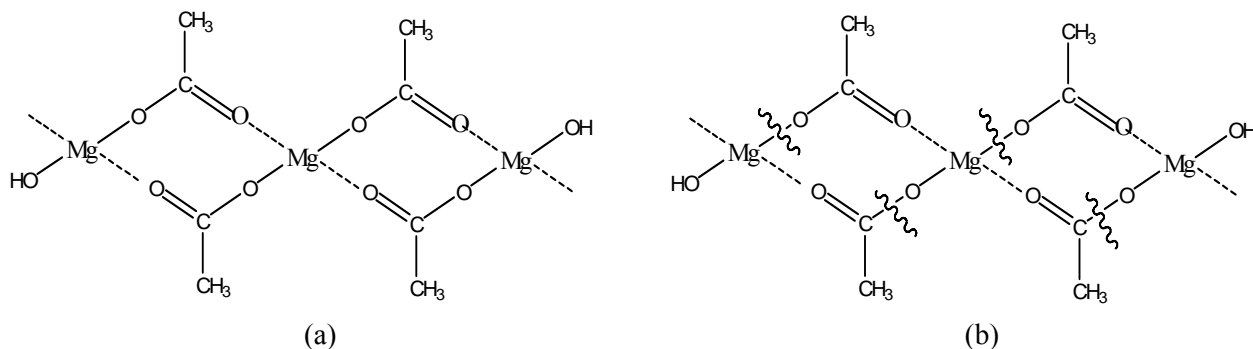
Hình 2: Giản đồ TIC (a) và phổ MS tại thời điểm phân tích 37,45 (b); 41,519 (c) và 50,67 phút (d) của khí thoát ra trong quá trình nhiệt phân mẫu tổng hợp từ tiền chất axetat magiê

Từ các sản phẩm khí tạo ra trong quá trình nhiệt phân, có thể đưa ra cơ chế chuyển vị nhóm -CH₃ trong phức chất của magiê và nhóm axetat (hình 3). Trong phức chất này, Mg và nhóm CH₃COO⁻ liên kết bền với nhau (hình 3a). Dưới tác dụng của nhiệt

độ cao, nhóm metyl sẽ chuyển vị và xảy ra hiện tượng cắt mạch phân hủy (hình 3b) để tạo thành CO₂, axeton và MgO.

Như vậy, qua việc phân tích các thành phần khí xuất hiện trong phổ MS đã chứng minh có sự xuất

hiện của phức chất trung gian $Mg_n(CH_3COO)_m(OH)_1$ trong quá trình hình thành $Mg(OH)_2$.



Hình 3: Liên kết hình thành giữa Mg và nhóm CH_3COO^- (a) và cơ chế chuyển vị cắt mạch nhóm $-CH_3$ trong phức chất của Mg và CH_3COO^- (b)

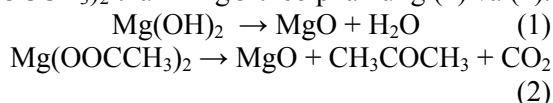
Tiến hành tương tự đối với mẫu đi từ tiền chất nitrat magiê. Kết quả phân tích nhiệt và phân tích sản phẩm khí bằng khối phổ (TG-MS) mẫu đi từ tiền chất nitrat magiê và axetat magiê được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích TG-MS

| Tiền chất | Khoảng nhiệt độ: % giảm trọng lượng | Thành phần khí thoát ra |
|--------------|---|--|
| Axetat magiê | 100 – 390 °C : 59,70% 390 – 445 °C : 3,32% 445 – 620 °C : 1,29% Tổng: 66,34% | CH_3^- , CO, CO_2 /etylenoxit, axeton. CO_2 /etylen oxit và axeton CO_2 /etylen oxit, phân tử và ion có KLPT lớn |
| Nitrat magiê | 100 – 389°C : 26,75% 380 – 480°C : 0,43% 480 – 760°C : 1,78% Tổng 28,96% | H_2O , CO_2 H_2O , CO, CO_2 H_2O , CO, CO_2 |

Ghi chú: $m/z = 18$: H_2O , $m/z = 28$: CO, $m/z = 44$: CO_2 hoặc etylen oxyt, $m/z = 58$: axeton

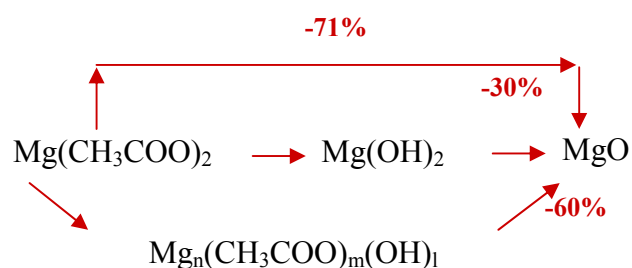
Khi đi từ tiền chất axetat magiê, pic thu nhiệt lớn nhất tại 363°C xuất hiện theo lý thuyết có thể là do sự phân hủy của $Mg(OH)_2$ hoặc muối $Mg(OOCCH_3)_2$ thành MgO theo phản ứng (1) và (2).



Theo lý thuyết nếu phản ứng (1) xảy ra chỉ làm giảm 30% trọng lượng. còn nếu đi từ muối $Mg(OOCCH_3)_2$ chuyển trực tiếp về MgO thì sẽ kèm theo hiện tượng giảm 71% trọng lượng.

Tuy nhiên dựa vào kết quả phân tích TG, quá trình này chỉ mất có 59,69% trọng lượng. Như vậy kết hợp với kết quả phân tích MS của khí thoát ra trong quá trình nhiệt phân, có thể dự đoán rằng trong quá trình tạo $Mg(OH)_2$ có sự hình thành phức chất trung gian có công thức $Mg_n(CH_3COO)_m(OH)_1$ ($2n = m + 1$).

Khi đi từ tiền chất nitrat magiê, pic thu nhiệt lớn nhất tại 389°C (tương ứng với sự giảm 26,7% trọng lượng) [1] xuất hiện có thể là do sự phân hủy của $Mg(OH)_2$.



Trong sản phẩm khí thu được khi phân hủy nhiệt không có sự tạo thành các sản phẩm như etylen oxit, axeton hay những sản phẩm hữu cơ có khối lượng phân tử lớn (do chất hoạt động bề mặt F127 bị phân hủy), điều này chứng tỏ mẫu kết tủa đi từ tiền chất $Mg(NO_3)_2$ được loại F127 tốt hơn mẫu đi từ $Mg(CH_3COO)_2$.

3.2. Hấp phụ vật lý N_2

Đường đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu có vòng trễ trong vùng $P/P_0 = 0,45-1$ chứng tỏ đây là vật liệu mao quản trung bình. Các kết quả diện tích bề mặt và phân bố kích thước mao quản thu được từ quá trình nghiên cứu hấp phụ vật lý N_2 của các mẫu

MgO điều chế từ các tiền chất nitrat và axetat magiê được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: So sánh các đặc trưng bề mặt của vật liệu mesopore MgO

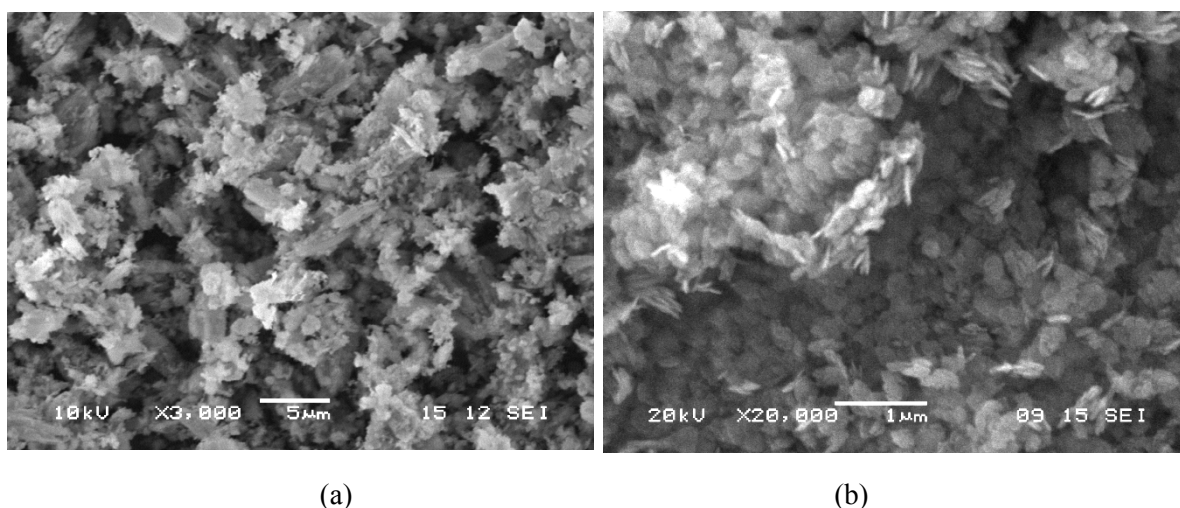
| Đặc trưng | Từ $Mg(NO_3)_2$ | Từ $Mg(CH_3COO)_2$ |
|--|-----------------|--------------------|
| 1. Diện tích bề mặt S_{BET} , cm^2/g | 157,38 | 100,65 |
| 2. Phân bố kích thước mao quản tập trung, Å | 43 | 35 |
| 3. Đường kính mao quản trung bình d_{pore} , Å | 178,944 | 99,707 |
| 4. Tổng thể tích mao quản, cm^3/g | 0,705656 | 0,242851 |

Từ bảng 3 cho thấy, vật liệu mesopore MgO tạo thành từ tiền chất $Mg(NO_3)_2$ có diện tích bề mặt lớn hơn, đường kính mao quản trung bình và tổng thể tích mao quản lớn hơn so với mẫu tạo thành từ tiền chất $Mg(CH_3COO)_2$.

3.3. Kết quả chụp SEM

Ảnh SEM của MgO đi từ các tiền chất khác nhau được trình bày trong hình 4.

Sự khác nhau về hình dạng hạt MgO có thể được giải thích là do các mẫu kết tủa đem nung có công thức phân tử khác nhau. Từ nitrat magiê tạo thành $Mg(OH)_2$, đây là hợp chất có cấu trúc dạng lục lăng – hexagonal, nên khi phân hủy tạo MgO có xu hướng tạo ra hình que (thanh). $Mg_n(CH_3COO)_m(OH)_i$: do bị ảnh hưởng mạnh bởi ligand CH_3COO^- (khó bị phân hủy) nên hạt MgO tạo thành có dạng hình lá.



Hình 4: Ảnh SEM mesopore MgO (a) mẫu đi từ tiền chất nitrat magiê, (b) mẫu đi từ tiền chất axetat magiê

4. KẾT LUẬN

1. Bằng kỹ thuật TG-MS đã phân tích được thành phần khí tạo ra trong quá trình nung để tạo vật liệu MQTB MgO từ các tiền chất muối magiê vô cơ và hữu cơ. Kết quả cho thấy mẫu kết tủa đi từ tiền chất $Mg(NO_3)_2$ được loại F127 tốt hơn mẫu đi từ $Mg(CH_3COO)_2$.

2. Đã tổng hợp thành công vật liệu mesopore MgO với diện tích bề mặt đo được $S_{BET} = 157,3843 \text{ m}^2/g$, phân bố mao quản tập trung ở 43 Å (4,3 nm), đường kính mao quản tính trung bình được là 178,944 Å, tổng thể tích mao quản là $V_{cum} = 0,705656 \text{ m}^3/g$. Tuy nhiên, cấu trúc mao quản tạo được chưa đồng đều, mao quản có dạng hình khe.

Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu MgO cho thấy, cấu trúc mesopore là khá đồng đều, hạt MgO có dạng hình que, dài cỡ 4 μm và đường kính cỡ 1 μm .

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp tại Bộ môn công nghệ vật liệu và kỹ thuật công nghiệp (DIMTI)–Đại học Trento, Italy đã giúp đỡ trong quá trình thực nghiệm nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Pak, A. T. Bell, T. D. Tilley. J. Catal., 206, 49 (2002).
2. V. V. Chesnokov, A. F. Bedilo, D. S. Heroux, I. V. Mishakov, K. J. Klabunde. J. Catal., 218, 438 (2003).

3. B.-Q. Xu, J. -M. Wei, H.-Y. Wang, K. -Q. Sun, Q. -M. Zhu. *J. Catal.*, 217, 68 (2001).
4. T. Klicpera, M. Zdravil. *Appl. Catal. A*, 216, 41 (2001).
5. K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D.G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang. *J. Phys. Chem.*, 100, 12142 (1996).
6. J. V. Stark, D.G. Park, I. Lagadic, K. J. Klabunde. *Chem. Mater.*, 8, 1904 (1996).
7. E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. F. Li, C. Carnes, K. J. Klabunde, *Chem. Eur. J.*, 7, 2505 (2001).
8. I. V. Mishakov, A. F. Bedilo, R. A. M. Volodin, V. I. Zaikovskii. *J. Catal.*, 206, 40 (2002).
9. S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini, G. E. E. Gardes. *Adv. Colloid Interface*, 5, 245 (1976).
10. M. S. Melgunov, V. B. Fenelonov, E. A. Melgunova, A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem.*, 107, 2427 (2003).
11. A. Khaleel, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde. *Nanostruct. Mater.*, 11, 459 (1999).
12. Vincent A. Hackley, Peter K. Stoimenov, Derek L. Ho, Li Piin Sung and Kenneth J. Klabunde. *J. Appl. Cryst.*, 38, 619 - 631 (2005).
13. R. Camprostrini, M. Ischia and L. Palmisano. *J. Therm. Anal. Cal.*, 71, 997 - 1009 (2003).

Liên hệ: **Phạm Thanh Huyền**

Khoa Công nghệ Hóa học
Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam
Email: pthuyen@mail.hut.edu.vn