

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU SBA-15, SBA-16

Đến Tòa soạn 11-8-2008

NGÔ THỊ THUẬN, PHẠM ĐÌNH TRỌNG

Khoa Hóa Học, Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội

ABSTRACT

SBA-15 and SBA-16 materials have controllable pore size and thick pore walls as well as much higher hydrothermal stability than M41S-type materials. They were prepared under acidic condition using Pluronic P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) and F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆) as the structure-directing agents and tetraethylorthosilicate TEOS as the silica source, as described by Zhao et al [1] with the addition of inorganic salt. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, and BET techniques. It is revealed that SBA-16 has more excited properties than SBA-15 with cage-like pore and 3-D pore channel. But somehow it is more difficult to synthesize SBA-16 and investigate the structure of it than SBA-15.

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu mao quản trung bình (MQTB) với kích thước mao quản rộng hơn và độ bền nhiệt tốt hơn so với vật liệu M41S được tổng hợp với chất hoạt động bề mặt không ion Pluronic (EO_yPO_xEO_y) năm 1998. Những vật liệu silica mới này được kí hiệu là SBA-n (Santa Barbara) với cấu trúc lục lăng 2 hoặc 3 chiều (SBA-2, 12, 3, 15) và lập phương (SBA-1, 6, 16) [2]. Trong công trình này, chúng tôi đã đi vào tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng của 2 vật liệu SBA-15 và SBA-16, là 2 vật liệu nổi bật nhất trong họ vật liệu SBA. Do sự thủy phân và ngưng tụ của tiền chất silica ở nồng độ axit cao (pH < 1) khá nhanh nên đôi khi dẫn tới một cấu trúc mao quản trung bình kém trật tự hơn [3]. Vì vậy, chúng tôi đã thêm vào muối vô cơ (NaCl) trong quá trình tổng hợp nhằm tạo ra một cấu trúc trật tự hơn. Điều này có thể do sự đóng góp của ion Cl⁻ làm tăng cường sự tương tác giữa copolime Pluronic không ion và oligome tạo ra bởi sự thủy phân và ngưng tụ của tiền chất silica theo cơ chế S⁺XI⁺ (S: surfactant, X: halogen, I: Inorganic).

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp

Hòa tan 1,4 g P123 (hoặc 1 g F127) vào trong 60 ml H₂O sau đó thêm khoảng 3 ml HCl để điều chỉnh pH nằm trong khoảng 0-1, thêm vào khoảng 1 g NaCl. Khuấy đều đến khi dung dịch đồng thể, sau đó nhỏ từ từ 3 ml TEOS ((C₂H₅O)₄Si) vào, khuấy đều và giữ ở nhiệt độ 40°C trong 24 h. Sau đó lấy hỗn hợp thu được cho vào autoclave ủ ở nhiệt độ 100°C trong vòng 2 ngày. Lấy sản phẩm ra ở dạng gel và lọc rửa với nước cất sau đó đem làm khô trong tủ sấy ở 80°C qua đêm. Nung chất đã sấy ta thu được sản phẩm là SBA-15 và SBA-16.

2. Phương pháp vật lý

Nhiều xạ tia X (XRD) được đo ở vùng góc hẹp 0,5 - 10° sử dụng ống phát CuK_α, hiển vi điện tử quét (SEM) đo trên máy CMS — VNU — HN tại ĐHKHTN ĐHQG HN, hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đo tại Viện Vệ sinh Dịch tễ. Giải hấp phụ N₂ đo ở 77 K tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, diện tích bề mặt được tính

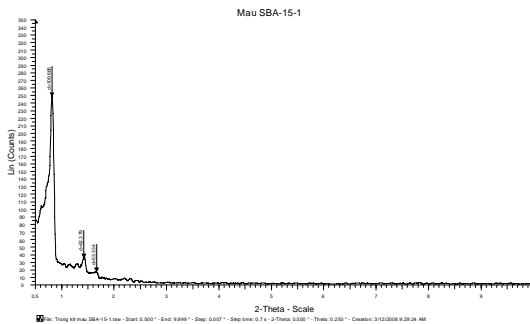
theo phương pháp BET đa điểm trong vùng áp suất tương đối 0,05 - 0,2, phân bố lỗ được tính theo phương pháp BJH, thể tích vi lỗ được tính theo phương pháp t-plot với độ dày lớp hấp phụ được tính theo phương trình:

$$t(\text{nm}) = 0.354 \left[\frac{5}{\ln(p_o/p)} \right]^{1/3}$$

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phương pháp nhiễu xạ tia X xác định đặc trưng cho nhóm không gian của vật liệu SBA

Với SBA-15 (hình 1), chúng tôi thu được các pic ứng với d là 109,66, 62,38, 53,33 Å (hình 1) với tỉ lệ là 109,66: 62,38: 53,33 ~ 2: (2/√3): 1 tương ứng với các mặt phản xạ đầu tiên (100), (110), (200) của cấu trúc lục lăng



Hình 1: Giản đồ XRD của SBA-15

2. Xác định hình dạng và kích thước hạt bằng phương pháp SEM

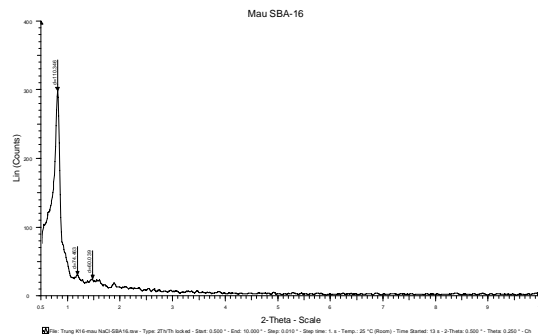
Nhìn vào ảnh SEM của mẫu SBA-15 ta thấy mẫu này có dạng sợi (hay dạng ống) xác định nối đuôi nhau với kích thước nhỏ hơn 1 μm, được tạo thành nhờ sự tổ hợp của rất nhiều các vi bán (giả) tinh thể ở dạng lục lăng. Còn SBA-16 có kích thước hạt khoảng 10 μm và không có hình dạng xác định. Như vậy, SBA-15 có kích thước hạt đồng đều và nhỏ hơn so với SBA-16 (hình 3). Thông thường, qua kết quả SEM, việc điều chế vật liệu có thể coi là thành công khi các hạt sắp xếp có cấu trúc và có hình dạng xác định. Trong vật liệu nano mao quản thì diện tích bề mặt chủ yếu là của phân mao quản bên trong,

P6mm.

Với SBA-16 (hình 2) thì các pic thu được ứng với tỉ lệ d là 110,346 : 74,463 : 60,039 ~ √3 : √2 : 1 tương ứng với các mặt phản xạ đầu tiên (110), (200), (211) của cấu trúc lập phương tâm khối Im3m.

Thông số tế bào mạng a của cấu trúc tinh thể thu được bằng các phương trình phụ thuộc theo từng loại nhóm không gian : $a = \sqrt{Q_{hkl}} \cdot d_{hkl}$ (h, k, l là các chỉ số Miller).

Với $Q_{hkl} = h^2 + k^2 + l^2$ cho SBA-16, và $Q_{hkl} = 4(h^2 + k^2 + hk)/3$ cho SBA-15 [4]. Do đó $a_{SBA-15} = d_{hkl} \cdot 2/\sqrt{3} = 10,96,2/\sqrt{3} = 12,65$ nm, $a_{SBA-16} = d_{hkl} \cdot \sqrt{2} = 11,03 \cdot \sqrt{2} = 15,6$ nm.

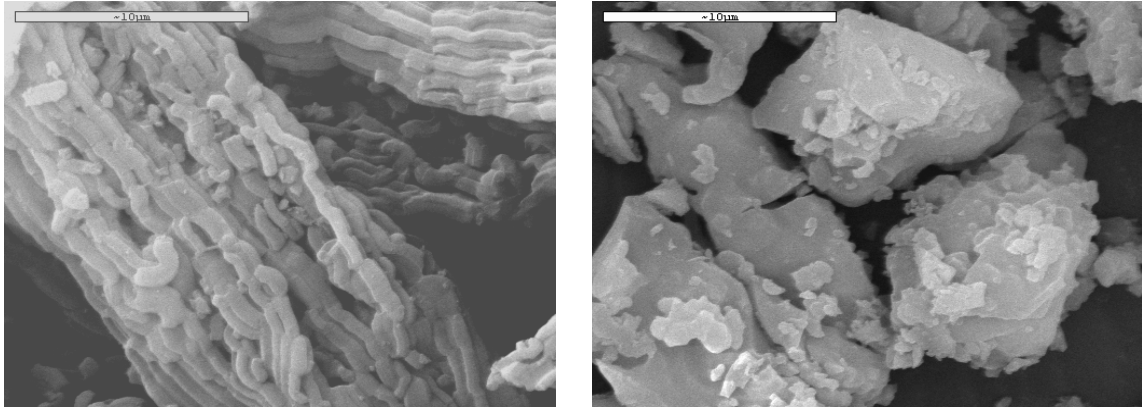


Hình 2: Giản đồ XRD của SBA-16

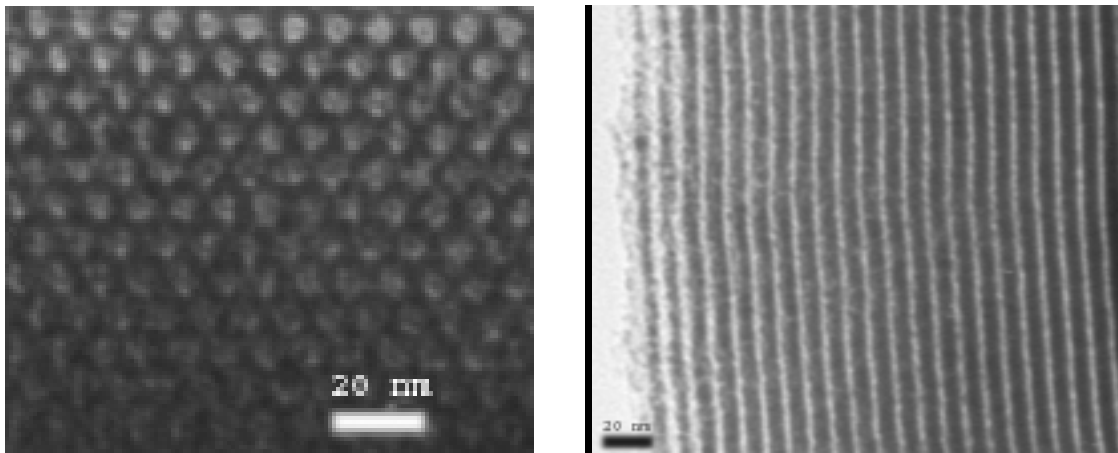
tuy nhiên vẫn có sự đóng góp một phần của diện tích bề mặt ngoài. Do đó, sự nhỏ hơn về kích thước hạt của SBA-15 so với SBA-16 cũng là một trong những nguyên nhân khiến SBA-15 thường có diện tích bề mặt lớn hơn SBA-16.

3. Xác định cấu trúc của SBA bằng phương pháp TEM

Bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM có thể thấy được sự khác nhau về cấu trúc của 2 vật liệu này. Với SBA-15, khi nhìn cắt ngang với bề mặt của vật liệu, ta thấy rằng mao quản có kích thước khá đồng đều và cấu trúc của SBA-15 là dạng lục lăng (tổ hợp của 6 vùng trắng); còn khi nhìn vuông góc với bề mặt vật liệu, ta thấy kênh mao quản một



Hình 3: Hình ảnh SEM của SBA-15 và SBA-16 lần lượt từ trái sang phải

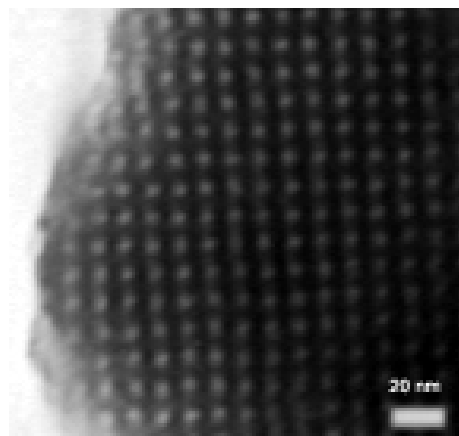


Hình 4: Hình ảnh TEM của SBA-15 khi nhìn ngang bề mặt (bên trái) và vuông góc với bề mặt (bên phải)

chiều nằm song song với nhau rất đồng đều (hình 4). Với SBA-16 (hình 5), mao quản cũng có kích thước rất đồng đều. Các vùng màu trắng chính là mao quản của vật liệu nằm cách đều nhau tương ứng với các đỉnh của hình lập phương nhìn theo mặt phản xạ (100), vùng đen là thành mao quản của SBA-16.

Dựa vào hình ảnh TEM ta cũng đo được kích thước mạng tế bào cơ sở lục lăng của SBA-15 là khoảng 11,5 - 13 nm và dạng cubic (lập phương) của SBA-16 là 13-16 nm, khá phù hợp với tính toán từ phương pháp nhiễu xạ tia X.

4. Xác định hình dạng mao quản, diện tích bề mặt, kích thước mao quản và độ dày thành mao quản bằng phương pháp giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77K

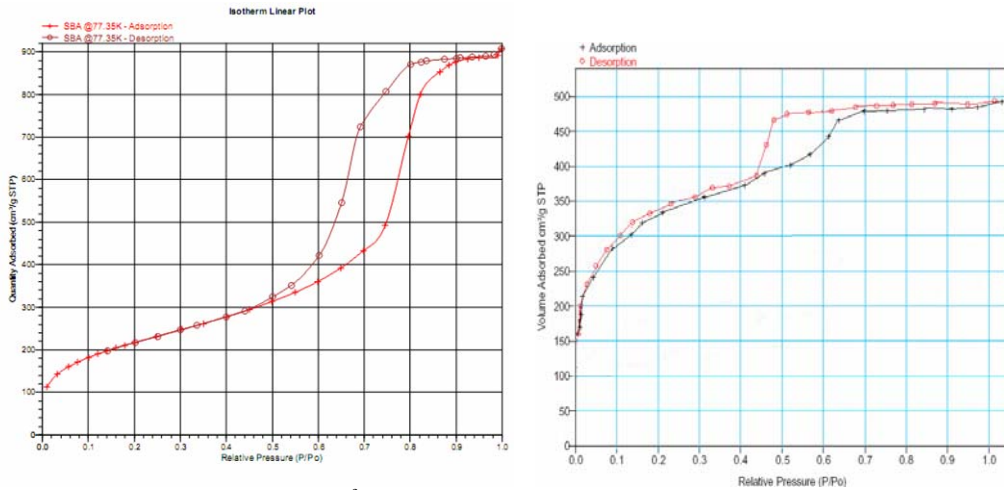


Hình 5: Hình ảnh TEM của SBA-16

Đường đẳng nhiệt hấp phụ vật lý N₂ của các

mẫu SBA được đo ở 77 K đều thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC đặc trưng cho các vật liệu MQTB. SBA-15 thuộc phân loại H1 đặc trưng cho mao quản dạng hình trụ, còn SBA-16 thuộc phân loại H2 đặc trưng cho mao quản dạng lọ mực- “ink-pot”(hay còn gọi là dạng lồng-

“cage”) [5] (hình 6). Đường cong trễ của SBA-15 có 2 đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp gần như song song trong khi đường cong giải hấp của SBA-16 dốc hơn nhiều so với đường hấp phụ nên 2 đường cong này không song song với nhau [6].



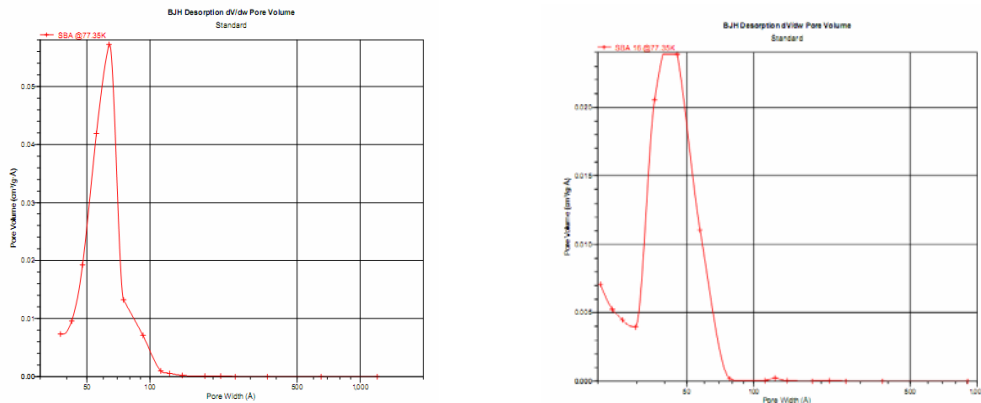
Hình 6: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt N₂ của SBA-15 (bên trái) và SBA-16 (bên phải)

Đường cong trễ của SBA-15 bắt đầu ngưng tụ ở áp suất tương đối (0,5) lớn hơn so với SBA-16 (khoảng 0,42) nói lên rằng SBA-15 có kích thước mao quản lớn hơn so với SBA-16.

Sự phân bố kích thước mao quản của 2 vật

liệu SBA-15 và SBA-16 ở hình 7 cho thấy mao quản có kích thước rất đồng đều.

Các thông số về đường kính mao quản, diện tích bề mặt, độ dày thành mao quản, thể tích lỗ,... của SBA-n được ghi ở bảng 1.



Hình 7: Sự phân bố kích thước lỗ theo BJH của SBA-15 (bên trái) và SBA-16 (bên phải)

Độ dày thành mao quản đặc trưng cho từng vật liệu thuộc nhóm không gian khác nhau P6mm và Im3m lần lượt là $W_{SBA-15} = a_{SBA-15} - D_p$ và $W_{SBA-16} = \sqrt{3} a_{SBA-16} / 2 - D_p$ [7].

Như vậy, ta thấy rằng SBA-n đều có diện tích bề mặt tương đối lớn, trong đó SBA-15 có kích thước mao quản và diện tích bề mặt riêng lớn hơn SBA-16. SBA-16 có thành mao quản

dây hơn SBA-15, nhờ vậy mà độ bền nhiệt và thủy nhiệt của SBA-16 lớn hơn so với SBA-15. Sự khác nhau về độ dày thành mao quản (SBA-16 > SBA-15) là do F127-chất điều chế SBA-16 có phần ưa nước (chuỗi PEO ($y=106$)) dài hơn rất nhiều so với ở P123-chất điều chế ra SBA-15 ($y=20$) (phần ưa nước chính là phần mà liên kết với silica vô cơ qua ion halogenua để hình thành nên thành mao quản theo cơ chế S⁺X⁻T⁺) [8].

Một đặc điểm khác của vật liệu SBA so với

MCM (Mobil Composition of Matter) là chúng còn có các vi mao quản tồn tại bên trong thành mao quản kết nối các MQTB lại với nhau do sự thâm nhập của chuỗi PEO ưa nước vào thành silica [9]. % thể tích vi lỗ của 2 vật liệu là: $V_{mic}/V_t = 7,17\%$ (với SBA-15) và $22,07\%$ (với SBA-16). Vậy là thể tích vi lỗ của SBA-16 lớn hơn SBA-15, điều này là do chuỗi PEO trong F127 dài hơn P123 nên khả năng thâm nhập vào thành mao quản để tạo ra vi lỗ của F127 cao hơn P123.

Bảng 1: Các kết quả đặc trưng cho vật liệu SBA-15 và SBA-16

Vật liệu	S_{BET} , m ² /g	V_t , cm ³ /g	D_p , nm	d_{hkl} , nm	A, nm	W, nm	V_{mic} , cm ³ /g
SBA-15	795	1.395	6,3	10,96	12,65	6,35	0,109
SBA-16	693	0.6795	4,2	11,03	15,60	9,30	0,150

Trong đó: S_{BET} là diện tích bề mặt theo BET, V_t là tổng thể tích lỗ, D_p là đường kính mao quản, d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt phản xạ, a là thông số tế bào mạng cơ sở, W là độ dày thành mao quản, V_{mic} là thể tích vi lỗ.

IV - KẾT LUẬN

SBA-15 và SBA-16 có cấu trúc thuộc nhóm đối xứng không gian khác nhau, tương ứng là P6mm và Im3m. XRD của SBA-15 với 2 vai phụ thuộc mặt phản xạ (110) và (200) thể hiện rõ ràng với cường độ mặt (110) lớn hơn (200), trong khi đó 2 vai tương ứng với mặt phản xạ (200) và (211) của SBA-16 có cường độ yếu hơn và tỉ lệ với mặt (110) có hơi lệch một chút so với cấu trúc lập phương tâm khối. Hình ảnh SEM cho biết SBA-15 điều chế được có hình dạng hạt xác định, đồng đều hơn SBA-16, ảnh TEM cho ta nhận diện cấu trúc của SBA-15 dễ dàng hơn SBA-16. Do vậy, việc tổng hợp và xác định cấu trúc của SBA-15 cũng tương đối dễ dàng hơn so với SBA-16. Tuy nhiên, với cấu trúc lập phương tâm khối, hốc mao quản rộng, thành mao quản dày, và có kênh mao quản 3 chiều đan xen kết nối với nhau qua các vi mao quản thì SBA-16 lại có tính chất thú vị hơn so với SBA-15 (kênh mao quản một chiều). Có lẽ chính vì việc tổng hợp và xác định cấu trúc khó khăn hơn nên tuy có cấu trúc thú vị hơn nhưng SBA-16 lại chưa được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng nhiều như SBA-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zhao D, Huo Q, Feng J., Chmelka BF,

Stucky GD. J. Am. Chem. Soc., 130, 6024 - 6036 (1998).

2. Zhengwei Jin—Xiaodong Wang—Xiuguo Cui J. Mater. Sci., 42, 465 - 471 (2007).

3. S. Z. Qiao, C. Z. Yu, Q. H. Hu, Y. G. Jin, X. F. Zhou, X. S. Zhao. Vol. 91(1-3), 15 April 2006, 59 - 69.

4. Oliver Christian Gobin. Laval University, Ste-Foy, Quebec, Canada, January 2006, pages 20-21.

5. Freddy Kleitz, Teresa Czuryzkiewicz, Leonid A. Solovyov, and Mika Lindén Chem. Mater., 18, 5070 - 5079 (2006).

6. Shannon Mahurin, Lili Bao, Wenfu Yan, Chengdu Liang, Sheng Dai. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352(30-31), 3280 3284 (2006).

7. Wesley J. J. Stevens, Kurt Lebeau, Myrjam Mertens, Gustaaf Van Tendeloo. J. Phys. Chem. B, 110, 9183 - 9187 (2006).

8. Chi-Feng Cheng, Yi-Chun Lin, Hsu-Hsuan Cheng, Yu-Chuan Chen Chemical Physics Letters, Vol. 382(5-6), 15 December 2003, 496 - 501.

9. Pascal Van Der Voort, Mina Benjelloun, and Etienne F. Vansant. J. Phys. Chem. B, 106, 9027 - 9032 (2002).

