

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất/amoniac đến cấu trúc vật liệu chứa nanosilica

Đinh Thị Ngọc^{1*}, Hoàng Thị Phương², Hoàng Xuân Tiến¹, Nguyễn Trung Thành¹

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện Dầu khí Việt Nam

Đền Tòa soạn 15-12-2015; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

This study aimed to determine effect and relation between tetraethyl orthosilicate precursor (TEOS) and NH₃ catalyst for nanostructured silica preparation through condensation method, based on their molar ratio. The nanostructured silica was prepared in mixed solution of NH₃, ethanol, water with previous given calculations. The preparation was established at room temperature for 12 hours followed by filtering the as-synthesized precipitate. The precipitate was then dried and calcinated at 120 °C for 12 hours and at 600 °C for 3 hours, respectively for the final nanosilica containing products. A series of nanosilica containing samples were studied based on the molar ratios of TEOS/NH₃, and the sample with the finest morphology was chosen for further characterizations. As the obtained results, the chosen sample with TEOS/NH₃ of 1.5/1 existed in amorphous phase with particle size ranging from 12 nm to 25 nm. Some techniques were used such as SEM, TEM, EDX, FT-IR and UV-Vis for characterizing the morphology, element percentage, functional groups and silica absorption band respectively of the as-synthesized material.

Keywords. Nanosilica, TEOS, nanomaterial, NH₃.

1. MỞ ĐẦU

Năm 1968, Stober và các cộng sự [1] đã tổng hợp thành công và hệ thống phương pháp tổng hợp các hạt nanosilica đơn lớp dạng cầu trong các dung dịch ancol khác nhau, với tiền chất là các siliconalkoxit, trong sự có mặt của NH₃, và đã đạt được các hạt nanosilica có kích cỡ từ 50 nm đến 1 μm. Từ đó đến nay, nhiều công trình đã nghiên cứu về vật liệu này theo nhiều hướng: giảm thiểu thời gian tổng hợp, thu nhỏ kích thước hạt thông qua việc điều khiển các thông số trong quá trình tổng hợp như nhiệt độ, thời gian, sự khuấy trộn, tỷ lệ giữa các thành phần tham gia ban đầu... [2, 3]. Ngày nay, tiềm năng sử dụng của loại vật liệu này rất rộng rãi, từ việc làm chất mang cho các xúc tác, làm chất dẫn thuốc trong cơ thể, làm chất hấp phụ để xử lý nước thải..., đặc biệt gần đây xu hướng nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanosilica cho các ứng dụng trong khai thác và hấp phụ dầu mỏ được quan tâm do khả năng tiếp nhận một lượng lớn dầu so với khối lượng vật liệu ban đầu, hoặc khả năng làm thay đổi tính chất của các vỉa dầu sâu dưới lòng đất [3-6]. Quy trình chung để tổng hợp nanosilica cần có các tiền chất như các siliconalkoxit, các chất xúc tác kiềm và môi trường phân tán có thể là nước hoặc etanol hoặc cả hai. Tuy vậy, sự phát triển của hạt nanosilica thường

khó dự đoán do phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong mỗi nghiên cứu riêng biệt thường phải khảo sát tất cả các yếu tố này nhằm rút ra quy luật cho quá trình tổng hợp. Trong các nghiên cứu trước đây, chúng tôi đưa ra quy trình tổng hợp vật liệu chứa nanosilica theo phương pháp ngưng tụ hóa ướt, trong đó đã tìm ra quy luật ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt CTAB đến tính chất của vật liệu tạo thành, qua đó tìm ra nồng độ CTAB thích hợp để tạo các hạt nanosilica có kích thước nhỏ và đồng đều nhất. Trong bài báo này, các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất/xúc tác, cụ thể là tỷ lệ mol của TEOS/NH₃ được công bố nhằm đưa ra ảnh hưởng của hai thành phần quan trọng nhất trong quá trình tổng hợp vật liệu chứa nanosilica đến cấu trúc và hình thái học của sản phẩm. Các tiêu chí đánh giá dựa trên kích thước hạt thu được, tính chất co cụm và sự đồng đều của các hạt đó.

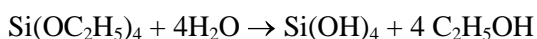
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

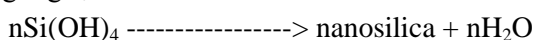
Các hóa chất sử dụng: tetraethyl orthosilicat (TEOS), dung dịch NH₃ 25 %, etanol (C₂H₅OH), và cetyl trimetylammoni bromid (CTAB) mua của Merck.

2.2. Chế tạo vật liệu chứa nanosilica

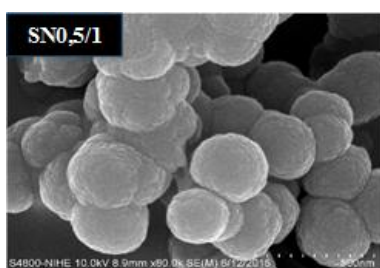
Cân chính xác một lượng etanol đã tính toán từ trước cho vào cốc có cánh khuấy, khuấy đều hỗn hợp với tốc độ 400 vòng/phút; nhỏ từ từ 5,6 ml TEOS đồng thời với một lượng dung dịch NH_3 25 % theo tỷ lệ mol TEOS/ NH_3 nhất định vào cốc này và khuấy trong 10 phút; thêm tiếp 2 ml dung dịch CTAB 4 % trong etanol vào cốc; sau đó, hỗn hợp được khuấy đều trong thời gian 1 giờ rồi đậy kín và để yên 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 tương đương với pH của etanol; kết tủa được đưa vào tủ 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. Các tỷ lệ mol TEOS/ NH_3 khác nhau được khảo sát và ký hiệu như sau: SN0,5/1 (TEOS/ NH_3 = 0,5/1), SN1/1 (TEOS/ NH_3 = 1/1), SN1,5/1 (TEOS/ NH_3 = 1,5/1) và SN2/1 (TEOS/ NH_3 = 2/1). Phản ứng chủ yếu xảy ra trong quá trình chế tạo vật liệu được mô tả như sau [3]:



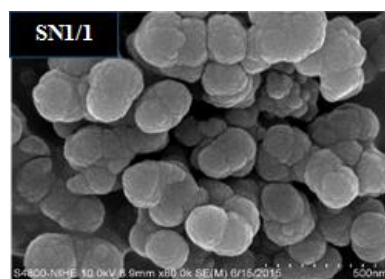
Ngưng tụ



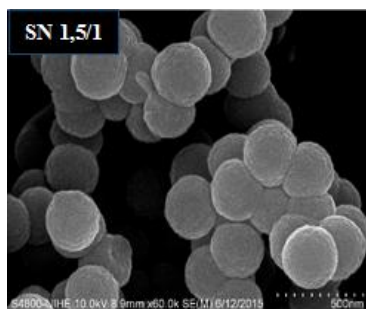
Xúc tác cho quá trình thủy phân này chính là NH_3 , do đó tỷ lệ tiền chất TEOS/ NH_3 là một trong những yếu tố ảnh hưởng lớn nhất đến kích thước cũng như phân bố của hạt nanosilica. Ảnh hưởng của các yếu tố khác như nồng độ CTAB, NH_3 sẽ được nghiên cứu trong bài báo tiếp theo.



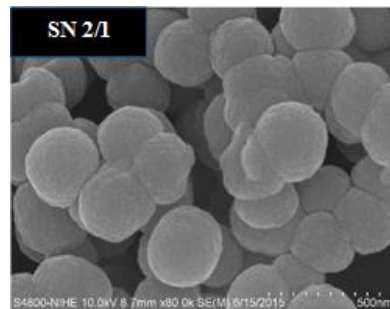
Hình 1a: Ảnh SEM của mẫu SN0,5/1



Hình 1b: Ảnh SEM của mẫu SN1/1



Hình 1c: Ảnh SEM của mẫu SN1,5/1



Hình 1d: Ảnh SEM của mẫu SN2/1

2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu chứa nanosilica

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. Phổ UV-Vis được đo trên máy JASCO V-670 UV-visible spectrometer.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh SEM của các vật liệu chứa nanosilica tại các tỷ lệ TEOS/ NH_3 khác nhau

Ảnh SEM của các vật liệu chứa nanosilica tương ứng với các tỷ lệ TEOS/ NH_3 khác nhau (mẫu SN0,5/1, SN1/1, SN1,5/1 và SN2/1) được đưa ra trong hình 1. Tiêu chí cho một vật liệu chứa nanosilica điển hình như đã đề cập trong phần đầu, là chứa các hạt có kích thước < 300 nm. Mặc dù kích thước này vẫn lớn so với giới hạn của một vật liệu nano (kích thước hạt < 100 nm), nhưng các hạt có kích thước đồng đều, gần với dạng cầu và không bị co cụm thành từng đám. Những tiêu chí này giúp cho các hạt silica có hoạt tính hay ái lực hóa lý tốt, từ đó có nhiều ứng dụng như làm chất hấp phụ, làm chất mang cho xúc tác [7]. Các kết quả trong phần chụp ảnh TEM cho thấy các hạt này được tạo thành do các hạt rất nhỏ kết tụ lại. Trong các nghiên cứu trong tương lai, chúng tôi sẽ nghiên cứu phương pháp giảm thiểu sự kết tụ, nhằm tạo được một vật liệu chứa nanosilica điển hình.

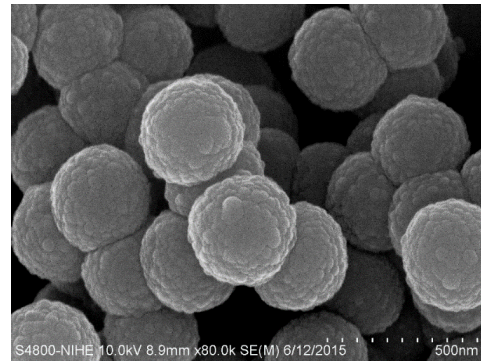
Kết quả ảnh SEM trên hình 1 cho thấy, ảnh hưởng tương đối rõ rệt của tỷ lệ TEOS/NH₃ đến hình thái học của hạt nanosilica: ở tỷ lệ TEOS/NH₃ thấp, tức là nhiều xúc tác, các hạt nanosilica tạo thành khá “thô” và co cụm lại với nhau thành từng đám chứ không tách biệt, điều này làm giảm sức căng bề mặt các hạt, tuy nhiên lại làm giảm hoạt tính hấp phụ [3]; Đối với mẫu SN1/1, các hạt đã bớt co cụm và giảm kích thước, tuy nhiên sự phân bố kích thước vẫn không đồng đều; Mẫu SN1,5/1 có các hạt “đẹp” nhất với hình dạng gần với hình cầu, các hạt phân bố đồng đều, rất ít có sự co cụm; Đối với mẫu SN2/1, các hạt lại có xu hướng co cụm trở lại, kích thước các hạt không đồng đều.

Hiện tượng này có thể giải thích dựa trên khả năng xúc tác của NH₃ đối với quá trình tổng hợp nanosilica, bao gồm cả hai giai đoạn thủy phân TEOS và ngưng tụ các tiểu phân silica tạo thành hệ nanosilica. Quá trình thủy phân TEOS thành các tiểu phân orthosilicic có tốc độ chậm và ổn định, thường chậm hơn so với quá trình ngưng tụ các tiểu phân này thành mạng lưới silica [1]. Khi có xúc tác NH₃, hai quá trình này đều được đẩy nhanh hơn. Do vậy, tương quan giữa hai quá trình này có ảnh hưởng quan trọng đến hình thái học của vật liệu chứa nanosilica tạo thành. Ban đầu khi lượng xúc tác NH₃ cao (mẫu SN0,5/1), tốc độ chung của quá trình thủy phân và ngưng tụ các tiểu phân silica nhanh, tạo ra các đám ngưng tụ lớn và làm các hạt co cụm lại. Khi tỷ lệ TEOS/NH₃ tăng lên, tức là giảm lượng xúc tác NH₃ xuống, tốc độ thủy phân tiền chất TEOS và tốc độ ngưng tụ các tiểu phân silica đều giảm xuống (tốc độ thủy phân TEOS giảm nhanh hơn, tức là chậm hơn so với tốc độ ngưng tụ các tiểu phân silica), làm cho quá trình thủy phân và ngưng tụ được điều khiển ổn định hơn, tạo ra các hạt gần với dạng cầu hơn; đó chính là trường hợp của mẫu SN1,5/1. Tuy nhiên đến lượt mẫu SN2/1 do có quá ít NH₃, dẫn đến tốc độ phản ứng thủy phân và ngưng tụ xảy quá chậm, các hạt tạo thành ban đầu ít bị co cụm, nhưng do chúng có sức căng bề mặt riêng nên dễ giảm năng lượng bề mặt, chúng sẽ dần dần tiến gần lại với nhau

để co cụm lại thành các đám. Thời gian càng dài, mức độ co cụm càng tăng, tuy vậy cũng không thể rút ngắn thời gian do tốc độ các phản ứng chậm sẽ làm giảm hiệu suất tổng hợp nanosilica.

Có thể thấy, tốc độ của quá trình ngưng tụ tạo thành nanosilica không nên quá nhanh cũng không nên quá chậm vì luôn có sự cạnh tranh giữa sự phát triển của hạt nanosilica và sự co cụm làm giảm sức căng bề mặt ban đầu của các hạt. Vì thế, chúng tôi chọn tỷ lệ TEOS/NH₃ = 1,5/1 để cân bằng giữa các yếu tố trên, các đặc trưng sau này của vật liệu sẽ chỉ áp dụng cho mẫu chứa nanosilica này. Hình 2 là ảnh SEM của mẫu SN1,5/1 ở góc chụp khác.

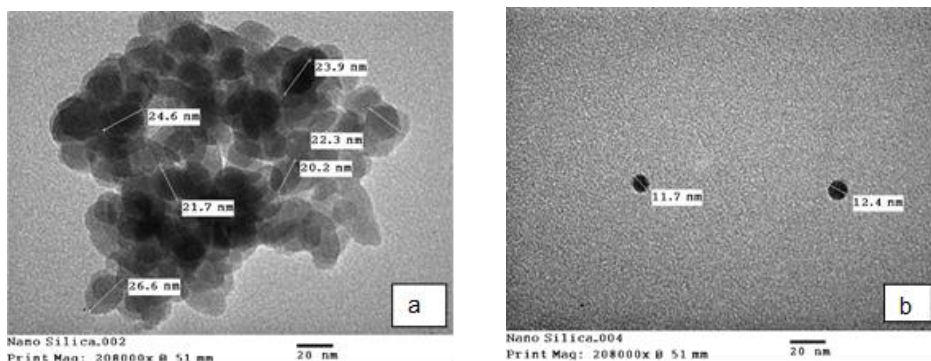
Mẫu SN1,5/1 chứa các hạt với kích thước rất đồng đều ~ 250 nm, các hạt có dạng cầu, không bị co cụm nên rất thuận lợi cho các quá trình biến tính sau này.



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu SN1,5/1 ở góc chụp khác

3.2. Ảnh TEM của vật liệu chứa nanosilica

Ảnh TEM cho các quan sát ở mức sâu hơn vào bên trong cấu trúc thành vật liệu. Có thể thấy qua ảnh SEM, các hạt có kích thước ~ 200-300 nm, kích thước này không phải trúc của vật liệu, có thể thấy được kích thước thật của các hạt tạo nhỏ, chưa phải thuận lợi cho các quá trình ứng dụng như hấp phụ hay xúc tác. Ảnh TEM của mẫu vật liệu chứa nanosilica tổng hợp được đưa ra trong hình 3.



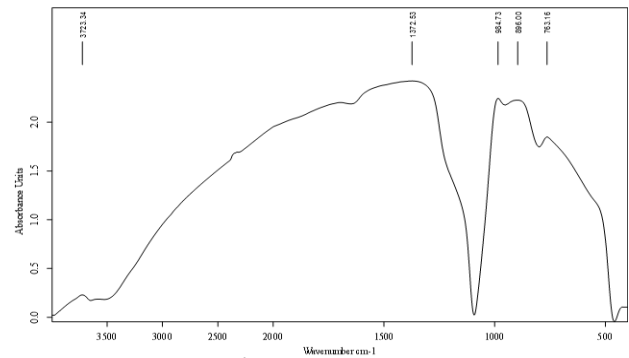
Hình 3: Ảnh TEM của mẫu SN1,5/1

Đúng như vậy, ảnh TEM cho thấy rõ ràng hơn cấu trúc bên trong của các hạt chứa nanosilica. Có thể thấy, vật liệu chứa nanosilica thực ra không phải chỉ có các hạt có kích thước ~ 250 nm, mà chứa các hạt có kích thước bé hơn rất nhiều, chỉ từ 12-25 nm, chúng kết hợp với nhau để tạo ra hạt lớn hơn như quan sát thấy trong ảnh SEM.

Trong thực tế, việc tổng hợp được những vật liệu có kích thước hạt nhỏ hơn 20 nm đứng rời rạc là rất khó khăn, vì năng lượng bề mặt của các hạt đó cao nên chúng rất dễ kết tụ lại thành các hạt có kích thước lớn hơn để giảm năng lượng bề mặt đó. Tuy nhiên, vì vật liệu được tổng hợp với mục đích sử dụng cho quá trình hấp phụ, nên cần phải giảm kích thước các hạt nano xuống càng thấp càng tốt, hoặc kết hợp tìm ra các phương pháp mới làm tăng sự phù hợp giữa tính chất bề mặt của nanosilica với chất cần hấp phụ (biến tính hay chức năng hóa bề mặt). Các kết quả nghiên cứu này sẽ được công bố trong những bài báo sau. Sự sai khác nhau giữa các kích thước hạt khi quan sát ảnh SEM và ảnh TEM của nhiều vật liệu đã được kiểm chứng bởi nhiều nghiên cứu trên thế giới [1-5], trong trường hợp này sự khác biệt đó vẫn phù hợp.

3.3. Phổ FT-IR của vật liệu chứa nanosilica

Phổ FT-IR của mẫu SN1,5 được đưa ra hình 4. Phổ FT-IR của mẫu SN1,5/1 thể hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho vật liệu silica: các pic ở số sóng khoảng 1600 cm^{-1} và 896 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm -O-H và nhóm -Si-OH , thuộc về các nhóm hydroxyl bề mặt; các số sóng tại khoảng 2250 cm^{-1} , $984,73\text{ cm}^{-1}$ và khoảng 480 cm^{-1} đặc trưng cho sự oxi hóa bề mặt của các phần tử nanosilica, trong đó số sóng khoảng 2250 cm^{-1} được cho là do dao động của nhóm Si-H khi nguyên tử Si liên kết với bề mặt silica thông qua cầu nối oxi (liên kết $\text{H-Si-O-Si}_{\text{bề mặt}}$). So với SiO_2 vô định hình (số sóng hấp phụ của các nhóm tương ứng là 1250 cm^{-1} và 1090 cm^{-1}), các số sóng ở $984,73\text{ cm}^{-1}$ và 896 cm^{-1} của nanosilica bị dịch chuyển đỏ. Có hai cách lý giải cho hiện tượng này: thứ nhất có thể do hiệu ứng “giam hãm” (hiệu ứng trong đó kích thước hạt nhỏ hơn nhiều so với bước sóng của nguồn phát - confinement effect) trong các lớp màng siêu mỏng có kích thước nhỏ hơn 5 nm, hiệu ứng này làm tia tới mất một phần lượng tử do tương tác với các mode dao động của nhóm chức trong vật liệu gây ra chuyển dịch đỏ; thứ hai do trạng thái oxi hóa dưới tỷ lệ hợp thức của Si (SiO_x , trong đó $x < 2$). Trong trường hợp này, các hạt nanosilica có kích thước nhỏ nhất là khoảng 12 nm nên hiệu ứng “giam hãm” khó có thể xảy ra, như vậy nanosilica chứa các phần tử có tỷ lệ hợp thức bất quy tắc SiO_x là hợp lý hơn [7].

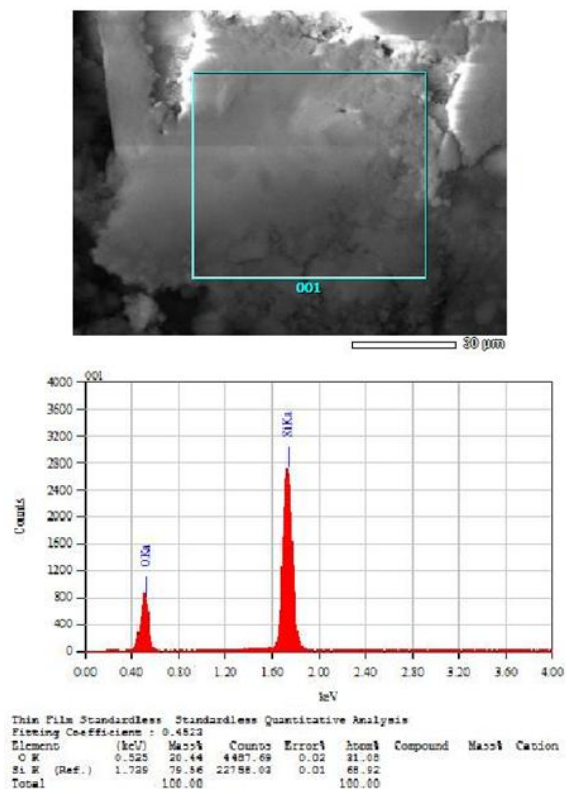


Hình 4: Phổ FT-IR của mẫu SN1,5/1

Vật liệu chứa nanosilica điều chế được chứa Si ở trạng thái liên kết với các nguyên tử H trên bề mặt, có thể sinh ra do tác động với oxi trong không khí sau khi điều chế, hiện tượng này phù hợp với nhiều nghiên cứu về nanosilica và chứng tỏ trong vật liệu, tỷ lệ hợp thức của silica không còn là SiO_2 mà đã thay đổi theo hướng tăng hàm lượng của Si. Tính chất này cũng chứng tỏ tính chất hoạt tính bề mặt của vật liệu, có lợi cho các ứng dụng liên quan đến hấp phụ hoặc xúc tác [7].

3.4. Phổ EDX của vật liệu chứa nanosilica

Phổ EDX của vật liệu SN1,5/1 được thể hiện trong hình 5.



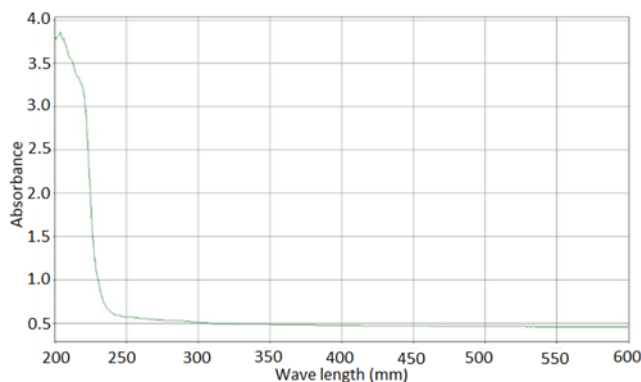
Hình 5: Phổ EDX của vật liệu SN1,5/1

Kết quả đo EDX cho biết mẫu SN1,5/1 rất tinh khiết khi chỉ chứa hai nguyên tố Si và O với hàm lượng Si là 79,56 % và O là 20,44 % theo khối lượng. Nếu tính theo tỷ lệ mol, hàm lượng Si là 68,92 % còn O là 31,08 %, tức là tỷ lệ mol Si/O = 2,22 – khác xa so với tỷ lệ Si/O = 0,5 theo tỷ lệ hợp thức của SiO₂. Kết quả này rất phù hợp với các tính chất của vật liệu chứa nanosilica thu được khi phân tích phổ FT-IR.

3.5. Phổ UV-Vis của vật liệu chứa nanosilica

Phổ UV-Vis của vật liệu được đưa ra trong hình 6.

Phổ UV-Vis cho biết vật liệu chứa nanosilica có một bước hấp thụ xuất hiện ở bước sóng khoảng 225 nm, đặc trưng cho Si, khẳng định thêm việc điều chế nanosilica đã thành công.



Hình 6: Phổ UV-Vis của mẫu SN1,5/1

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu chứa nanosilica theo phương pháp ngưng tụ trong điều kiện thường, sử dụng tiền chất TEOS, dung môi etanol, nước và xúc tác NH₃, chất hoạt động bề mặt sử dụng là CTAB. Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ TEOS/NH₃ cho thấy, tỷ lệ 1,5/1 là thích hợp nhất để tạo ra vật liệu chứa nanosilica có hình thái học

“đẹp”, tức là chứa các hạt có kích thước nhỏ, đồng đều, không bị kết khối;

Vật liệu chứa nanosilica thu được từ tỷ lệ TEOS/NH₃ = 1,5/1 có độ tinh khiết rất cao, với kích thước hạt từ 12-25 nm nhưng bị kết dính thành các hạt có kích thước lớn hơn, từ 250-300 nm. Vật liệu có tỷ lệ Si/O cao hơn rất nhiều so với tỷ lệ Si/O = 0,5/1 trong trạng thái hợp thức của SiO₂, chứng tỏ nanosilica tồn tại ở trạng thái hoạt tính SiO_x (x < 2), có năng lượng bề mặt lớn. Trạng thái này có thể đem đến cho nanosilica các tính chất ưu việt trong hấp phụ và xúc tác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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).
2. Chrusciel J., Slusarski L. *Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers*, Materials Science, **21(4)**, 461-469 (2003).
3. Venkatathri N. *Synthesis of silica nanosphere from homogeneous and heterogeneous systems*, Bulletin of Materials Science, **30(6)**, 615-617 (2007).
4. 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).
5. 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).
6. Giri S. *Synthesis and Characterization of Zirconia Coated Silica Nanoparticles for Catalytic Reactions*, M.Sc. Chemistry thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India (2008).
7. Jörg Knipping, Hartmut Wiggers, Bernd Rellinghaus, Paul Roth, Denan Konjhodzic, Cedrik Meier. *Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **4(8)**, 1039-1044 (2004).

Liên hệ: **Nguyễn Trung Thành**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: thanh.nguyentruong@hust.edu.vn; Điện thoại: 0913467588.