

VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH Cu/SBA-15 ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI ION

Đến Tòa soạn 27-7-2007

HOÀNG VĂN ĐỨC¹, ĐẶNG TUYẾT PHƯƠNG², NGUYỄN HỮU PHÚ²

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

²Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Cu-containing SBA-15 mesoporous (Cu/SBA-15) material has been prepared based on silica SBA-15 solid exchanged with Cu(II)-ion solution under appropriate condition. The obtained samples were characterized by atomic absorption spectrometry (AAS), powder X-ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption/desorption measurement. The investigated results show that the prepared samples have highly ordered hexagonal mesostructure with large specific surface area and uniform mesopore size distribution. Catalytic performance of the Cu/SBA-15 material is investigated through the oxidation of red phenol by hydrogen peroxide as oxidizing agent. The Cu/SBA-15 catalyst exhibited an excellent catalytic activity.

I - MỞ ĐẦU

SBA-15 là một loại vật liệu mới đang thu hút sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học hoạt động trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ, vì SBA-15 có kích thước mao quản lớn, đồng đều, thành mao quản dày, độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao hơn MCM-41 [1]. Chính vì vậy, các phân tử chất hữu cơ có kích thước lớn dễ dàng khuếch tán và tham gia phản ứng bên trong mao quản của vật liệu SBA-15. Tuy nhiên, do Si-SBA-15 là vật liệu trung hoà điện tích và không có tâm xúc tác nên người ta phải tìm cách đưa vào mạng cấu trúc của SBA-15 một số kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ti...) [2 - 4] để tạo ra các tâm xúc tác mong muốn.

Trong số các kim loại chuyển tiếp thì Cu là một kim loại xúc tác rất hoạt động. Việc đưa Cu vào vật liệu mao quản trung bình MCM-41 đã được nghiên cứu và thu được kết quả rất khả quan [5, 6], đặc biệt là đối với phản ứng oxi hóa phenol. So với MCM-41, SBA-15 có những tính chất vật lý nổi bật hơn, do đó hy vọng khi đưa

Cu vào vật liệu SBA-15 sẽ tạo được một loại vật liệu Cu/SBA-15 xúc tác hiệu quả đối với phản ứng oxi hoá các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ có kích thước lớn.

Nếu thay thế đồng hình ion Si^{4+} trong cấu trúc Si-SBA-15 bằng ion Cu^{2+} thì gặp khó khăn vì bán kính của ion Cu^{2+} (0,73 Å) lớn hơn nhiều so với bán kính của ion Si^{4+} (0,4 Å) nên lượng đồng đưa vào vật liệu thường thấp và vật liệu thu được có cấu trúc không bền vững. Nếu dùng phương pháp tẩm để phân tán đồng vào vật liệu SBA-15 thì thường gặp hạn chế là kim loại không phân tán đồng đều trên bề mặt pha rắn, dễ bị co cụm làm che chắn mao quản, cản trở khuếch tán, do đó làm giảm hoạt tính xúc tác.

Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình Cu/SBA-15 bằng phương pháp trao đổi ion [9] và bước đầu xác định hoạt tính xúc tác của chúng trong phản ứng oxi hóa phenol đỏ (chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn).

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp SBA-15 và Cu/SBA-15

Vật liệu SBA-15 và Cu/SBA-15 được tổng hợp từ các hoá chất sau: Tetraetyl octosilicat (TEOS), chất hoạt động bề mặt P123 (pluronic) $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M = 5800$ (Aldrich), CuSO_4 , NaOH và HCl .

Tổng hợp SBA-15: SBA-15 được tổng hợp theo phương pháp được mô tả bởi Zhao và các cộng sự [1]. 4 g P123 được hòa tan hoàn toàn trong 150 ml HCl 2 N ở 40°C , tiếp theo 9 g TEOS được nhỏ vào dung dịch trên và khuấy mạnh trong khoảng 3 giờ, hỗn hợp được tiếp tục khuấy trong 24 giờ ở 40°C để tạo gel. Sau đó gel được đưa vào bình teflon và tiếp tục thủy nhiệt ở 100°C trong 48 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa, sấy khô ở 100°C và nung ở 550°C trong 10 giờ.

Tổng hợp Cu/SBA-15: SBA-15 được khuấy trong dung dịch NaOH ($\text{pH} = 10$) trong 2 giờ để tạo ra các nhóm $\equiv\text{Si-O}^-$ từ bề mặt vật liệu ($\equiv\text{Si-OH} \rightleftharpoons \equiv\text{Si-O}^- + \text{H}^+$), sau đó từng giọt dung dịch CuSO_4 với NH_3 được nhỏ vào hỗn hợp trên và khuấy đều. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy trong 15 giờ rồi sau đó được lọc, rửa, sấy khô ở 150°C trong 1 giờ và nung đến 500°C với tốc độ tăng nhiệt độ $6^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong dòng không khí và giữ ở 500°C trong 4 giờ.

2. Các phương pháp đặc trưng

Để đặc trưng mẫu tổng hợp, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp sau:

Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ Ronghen VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), sử dụng nguồn bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ từ $0,5 - 10^\circ$.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 được thiết lập ở 77 K trên thiết bị Ommisorp-100.

Phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) được đo trên máy AAS-6800 (Shimadzu-Japan).

3. Xác định hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của mẫu Cu/SBA-15 tổng hợp được xác định trong phản ứng oxi hóa phenol đỏ bằng H_2O_2 . Phản ứng được tiến hành

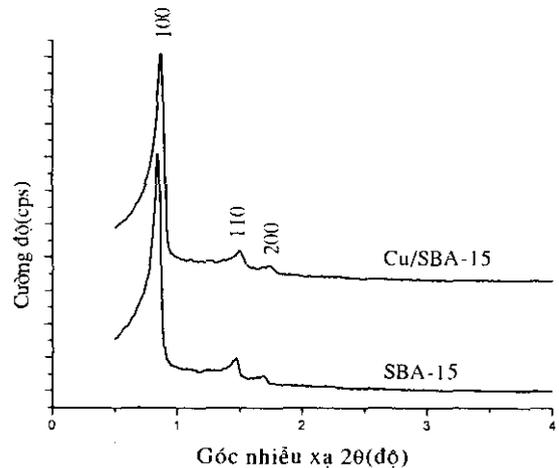
trong thiết bị gồm có máy khuấy từ gia nhiệt, bình ổn nhiệt, bình phản ứng nối với sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng các phương pháp so màu (sử dụng máy đo quang GENESYS 20, USA), phổ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis, ghi trên máy GBC-2885).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc trưng mẫu SBA-15 và Cu/SBA-15

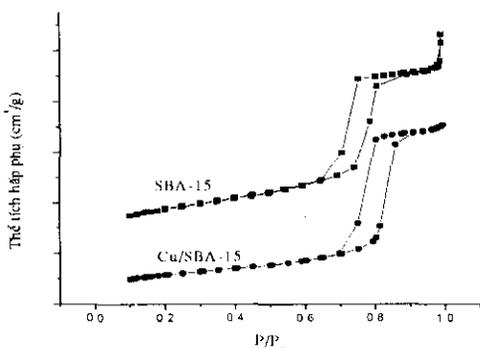
Kết quả đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) cho thấy mẫu tổng hợp có chứa Cu với hàm lượng 0,557%.

Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của các mẫu SBA-15 và Cu/SBA-15 được trình bày ở hình 1. Từ hình 1 có thể nhận thấy rằng cả SBA-15 và Cu/SBA-15 đều có 3 pic nhiễu xạ ứng với các mặt phản xạ (100), (110) và (200) đặc trưng cho mao quản trung bình có cấu trúc lục lăng hai chiều [1]. Tất cả các pic đều rõ, sắc nhọn chứng tỏ vật liệu có độ trật tự cao. Điều đó chứng tỏ rằng khi đưa Cu vào mạng lưới SBA-15 bằng phương pháp trao đổi ion cấu trúc dạng lục lăng hai chiều của SBA-15 hầu như không bị thay đổi.

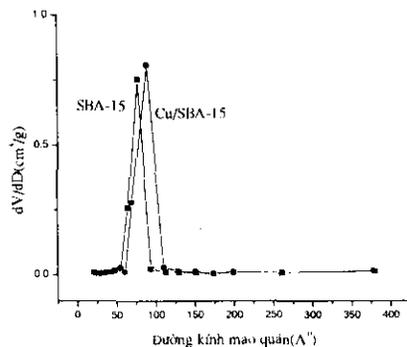


Hình 1: Phổ XRD của các mẫu SBA-15 và Cu/SBA-15

Hình 2 và 3 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitơ ở 77 K và đường phân bố kích thước mao quản của các mẫu SBA-15 và Cu/SBA-15.



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ của SBA-15 và Cu/SBA-15



Hình 3: Đường phân bố kích thước mao quản của SBA-15 và Cu/SBA-15

Từ hình 2 có thể nhận thấy, cả hai đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ của SBA-15 và Cu/SBA-15 đều thuộc kiểu IV và có vòng trễ dạng H1 (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho vật liệu có mao quản trung bình dạng hình trụ thông hai đầu. Giai đoạn ngưng tụ mao quản được thể hiện khá rõ ràng cùng với đường phân bố kích thước mao quản (hình 3) có pic hẹp, cường độ lớn chứng tỏ mao quản trung bình đồng nhất, kích thước mao quản đồng đều.

Độ dốc của đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ có khuynh hướng chuyển về vùng áp suất tương đối cao đối với mẫu Cu/SBA-15, đường phân bố kích thước mao quản Cu/SBA-15 > SBA-15 chứng tỏ rằng đường kính mao quản tăng khi có mặt của kim loại đồng trong pha rắn.

Khoảng cách d_{100} giữa các mặt (100), “thông số mạng” (a_0 , khoảng cách giữa hai tâm mao

quản), đường kính mao quản (d_p), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), được xác định từ các số liệu hấp phụ và khử hấp phụ [7] được trình bày ở bảng 1.

Từ các kết quả ở bảng 1 có thể nhận thấy, việc đưa các ion Cu²⁺ lên bề mặt SBA-15 bằng phương pháp trao đổi ion đã làm ảnh hưởng đến các giá trị của các tham số đặc trưng cấu trúc và bề mặt. Điều đó cho ta giả định, Cu²⁺ đã “liên kết” với bề mặt bằng một tương tác nào đó (lực tương tác tĩnh điện). Có thể xem đó là “tín hiệu” thành công của sự phân tán Cu²⁺ lên bề mặt SBA-15 bằng phương pháp trao đổi ion.

Trong công trình nghiên cứu sau, chúng tôi sẽ tiếp tục khảo sát và công bố kết quả về đo độ phân tán của Cu²⁺, ảnh TEM của vật liệu Cu/SBA-15, và trạng thái của các ion đồng (Cu⁺, Cu²⁺, ...) bằng phương pháp UV-Vis và TPR-H₂...

Bảng 1: Thông số cấu trúc của vật liệu SBA-15 và Cu/SBA-15 tổng hợp

Mẫu	d_{100} , Å	A_0 , Å	d_p , Å	S_{BET} , m ² /g
SBA-15	102,49	118,34	77,2	626
Cu/SBA-15	101,98	117,76	90,3	585

2. Xác định hoạt tính xúc tác của Cu/SBA-15

Chúng tôi đã sử dụng mẫu Cu/SBA-15 tổng hợp để xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol do bằng tác nhân H₂O₂ để đánh giá khả năng xúc tác của mẫu tổng hợp. Phản ứng được thực hiện với các điều kiện sau:

Nhiệt độ phản ứng: 70°C

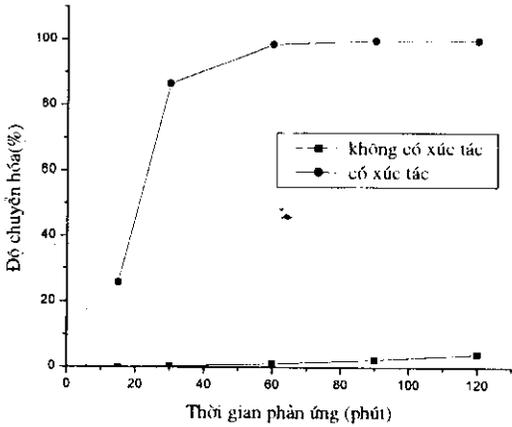
Áp suất: Áp suất khí quyển

Lượng phenol đỏ (0,03 g/l): 100 ml

Lượng H₂O₂ (30%): 0,1 ml

Lượng xúc tác: 0,015 g.

Dung dịch phenol đỏ trong nước có màu đỏ thắm. Quá trình oxi hóa sẽ phá vỡ vòng benzen cũng như hệ mang màu của phân tử phenol đỏ kéo theo sự mất màu của hỗn hợp sau phản ứng. Dựa vào sự mất màu này ta có thể tính độ chuyển hóa của phenol đỏ bằng phương pháp so màu (đo quang). Độ chuyển hóa của phenol đỏ trong trường hợp có và không có xúc tác theo thời gian được trình bày ở hình 4.



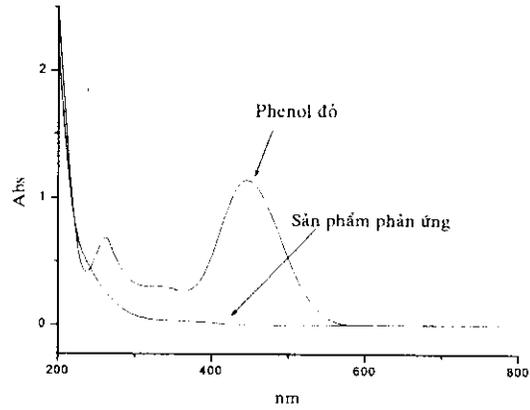
Hình 4: Độ chuyển hóa của phenol đỏ theo thời gian

Từ kết quả này có thể nhận thấy hỗn hợp sau phản ứng gần như mất màu hoàn toàn (độ chuyển hóa hơn 98%) sau 60 phút khi có xúc tác, còn khi không có xúc tác hỗn hợp phản ứng không thay đổi màu đáng kể (độ chuyển hóa khoảng 4%) sau 120 phút. Để tìm hiểu sâu hơn quá trình oxi hóa phenol đỏ, sản phẩm phản ứng cũng đã được phân tích bằng phổ UV-Vis, kết quả được trình bày ở hình 5.

Theo phổ UV-Vis của phenol đỏ ta thấy pic có độ hấp phụ cực đại với cường độ mạnh ở bước sóng 435 nm tương ứng với bước nhảy electron $\pi \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \pi^*$ của hệ mang màu liên hợp trong phenol đỏ, pic có độ hấp phụ cực đại với cường độ yếu ở bước sóng 265 nm tương ứng với bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$ của vòng benzen trong phân tử phenol đỏ [8]. Từ kết quả ở hình 5 có thể nhận thấy sau 90 phút phản ứng các đặc trưng hấp thụ của phenol đỏ đã biến mất.

Như vậy có thể kết luận rằng, xúc tác Cu/SBA-15 tổng hợp có khả năng oxi hóa

phenol đỏ tạo thành các sản phẩm không còn vòng benzen và hệ mang màu liên hợp.



Hình 5: Phổ UV-Vis của phenol đỏ ban đầu và sau 90 phút phản ứng

IV - KẾT LUẬN

Vật liệu Cu/SBA-15 đã được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion từ vật liệu ban đầu là SBA-15 và dung dịch CuSO_4 với NH_3 . Kết quả đặc trưng cho thấy rằng khi đưa Cu vào mạng lưới SBA-15 bằng phương pháp trao đổi ion cấu trúc lục lăng hai chiều của SBA-15 hầu như không bị thay đổi. Mẫu tổng hợp được vẫn có cấu trúc lục lăng hai chiều với độ trật tự cao, kích thước mao quản đồng đều với đường kính mao quản ~ 90 Å, diện tích bề mặt riêng 585 m^2/g . Tuy nhiên, việc đưa Cu^{2+} lên bề mặt SBA-15 đã ảnh hưởng đến giá trị của các tham số đặc trưng cấu trúc và bề mặt của SBA-15.

Xúc tác Cu/SBA-15 có hoạt tính tốt hơn nhiều so với SBA-15 (hầu như không có hoạt tính) trong phản ứng oxi hóa phenol đỏ.

Phương pháp tổng hợp này có triển vọng trong việc tổng hợp nhóm vật liệu Cu/vật liệu mao quản trung bình (SBA-15, MCM-41) để ứng dụng làm xúc tác oxi hóa các hợp chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn nhằm xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, Q. N. Melosh,

- G. H. Fredrickson, B. F. chemelka, G. D. Stucky. *Science*, 27, 548 - 553 (1998).
2. A. Vinu, Dhanshri P. Sawant, K. Ariga, K. Z. Hossain, S. B. Halligudi, M. Hartmann, and M. Nomura. *Chem Mater*, 17, 5339 - 5345 (2005).
 3. Yangying Chen, Yanlei Huang, Jinghai Xiu, Xiuwen Han, Xinhe Bao. *Applied Catalysis A: General*, 273, 185 - 191 (2004).
 4. Wei Wang, Mo Song. *Materials Research Bulletin*, 41, 436 - 447 (2006).
 5. Qiang Wu, Xijun Hu, Po Lock Yue, Xui Song Zhao; Gao Qing Lu. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32, 151 - 156 (2001).
 6. L. Norena-Franco, I. Hernandez-Perez, J. Aguilar-Pliego, A. Maubert-Franco. *Catalyst Today*, 75, 189 - 195 (2002).
 7. Robert J. Farrauto, Calvin H. Bartholomew. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Blackie academic & Professional. New York (1997).
 8. Nguyễn Đình Triệu. *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*. Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (1999).
 9. Do Trong On. *These de doctorat de l'universite paris 6* (1998).