

PHÂN TÍCH SO SÁNH TÍNH CHẤT XỐP CỦA VẬT LIỆU SILICA RÂY PHÂN TỬ MAO QUẢN TRUNG BÌNH CÓ CẤU TRÚC LỤC LĂNG SBA-15 VÀ MCM-41

Đến Tòa soạn 12-4-2007

LÊ THANH SƠN

Đại học Huế

SUMMARY

A study on textural properties of the SBA-15 and MCM-41 materials was conducted. The SBA-15 material was synthesized using triblock copolymer EO20PO70EO20 (P123) as template under strong acid conditions while the MCM-41 material was synthesized using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as template under basic conditions. By employing the characterization techniques of XRD, TEM and physical adsorption of N₂ in combination with t-plot, the textural properties of SBA-15 were compared with those of MCM-41. MCM-41 has a hexagonal array of uniform cylindrical pores while SBA-15 is more complex than an array of hexagonally ordered channels. The t-plot provided the evidence that its primary mesopores are accompanied by a certain amount of micropores within mesoporous walls of the main channel. The objective of the present study is to provide basic information of textural properties of these materials to find out more about their applications.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Với cấu trúc tinh thể, zeolit có độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt cao, điều đó cho phép zeolit chịu đựng được các điều kiện khắc nghiệt trong công nghệ lọc-hoá dầu (nhiệt độ và áp suất cao, độ ẩm lớn...). Tuy nhiên do đường kính mao quản của zeolite nhỏ (đạt cực đại cỡ ~1 nm), nên zeolit tỏ ra rất hạn chế trong các quá trình chuyển hoá của các phân tử phức tạp, công kênh [1].

Từ những năm 1950-1960, một họ vật liệu alumino-silicate có cấu trúc mao quản nano, cũng dưới tên gọi zeolit đã được tổng hợp và được sử dụng rất có hiệu quả cho nhiều phản ứng hoá học, đặc biệt là quá trình lọc hoá dầu. Đến những năm 1991-1992, các nhà nghiên cứu của hãng Mobil đã tổng hợp thành công họ vật liệu mao quản trung bình M41S. Đây được xem là bước đột phá lớn trong lĩnh vực xúc tác dị thể

[2]. Họ vật liệu này có cấu trúc mao quản rất đồng đều, kích thước mao quản rộng (> 2 nm) với độ trật tự cao và diện tích bề mặt riêng lớn (lên đến 1000 m².g⁻¹). Các ưu thế đó cho phép loại vật liệu này tham gia vào quá trình chuyển hoá các phân tử dầu nặng, các sản phẩm từ các hợp chất thiên nhiên, xử lý các phân tử chất gây ô nhiễm có kích thước lớn. Tiếp theo sau vật liệu MCM-41, một loại vật liệu mao quản trung bình khác đã được tổng hợp thành công với việc dùng chất định hướng cấu trúc trung tính là SBA-15 (Santra Barbara Acide-15) [3]. Do có nhiều tính chất đặc biệt như: diện tích bề mặt lớn (có thể lên đến 1000 m².g⁻¹), kích thước mao quản lớn (5 - 10 nm) và đồng đều, thành mao quản dày hơn so với vật liệu có cấu trúc lục lăng tương ứng MCM-41... nên vật liệu SBA-15 đã thu hút mạnh sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới.

Bài báo này sẽ trình bày các phân tích so sánh tính chất xốp của vật liệu MCM-41 và SBA-15 bao

gồm diện tích bề mặt, phân bố kích thước mao quản, độ dày thành mao quản.

II - THỰC NGHIỆM

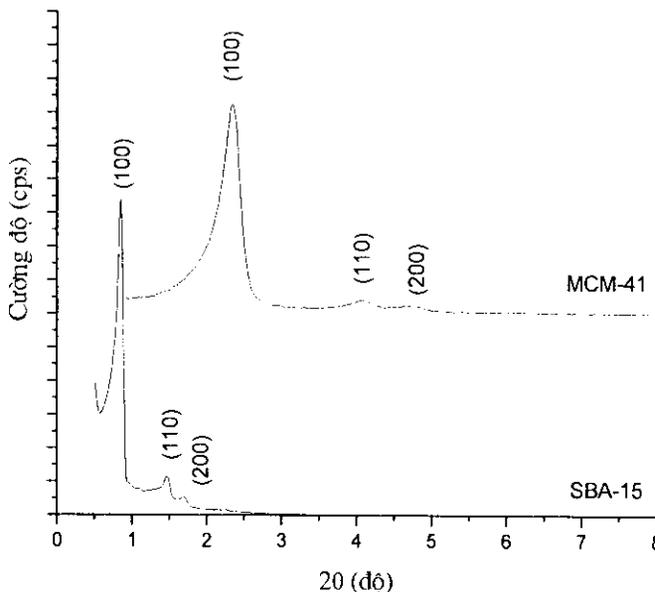
Vật liệu Si-SBA-15 được tổng hợp theo qui trình [4] với chất định hướng cấu trúc là P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) và với thành phần gel: TEOS: P123: HCl: H_2O =1:0,0172: 6,080: 201,83. Vật liệu MCM-41 được tổng hợp theo qui trình [5] với chất định hướng cấu trúc là CTAB (Merck) và thành phần gel: TEOS: CTAB: NaOH: H_2O = 1: 0,02: 5,00: 200. Cả hai loại vật liệu đều có thời gian làm già là 24 giờ và đều có nhiệt độ nung là 500°C trong 10 giờ.

Thành phần pha mao quản trung bình được đặc trưng bằng XRD góc nhỏ (Bruker D8) với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$ có $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ và tốc độ góc quét $0,01 \text{ phút}^{-1}$. Tính chất xốp được đặc trưng bằng phương pháp hấp phụ vật lý nitơ trên thiết bị Omniorp-100. Hình vị của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị Jeol. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn BET với các số liệu hấp phụ trong khoảng áp suất tương đối từ 0,05 đến 0,3 [6]. Phân bố kích thước lỗ (pore size distribution, PSD) được xác định bằng phương pháp Barret-Joyner-Halenda (BJH) từ các số liệu giải hấp đẳng nhiệt [7]. Thể

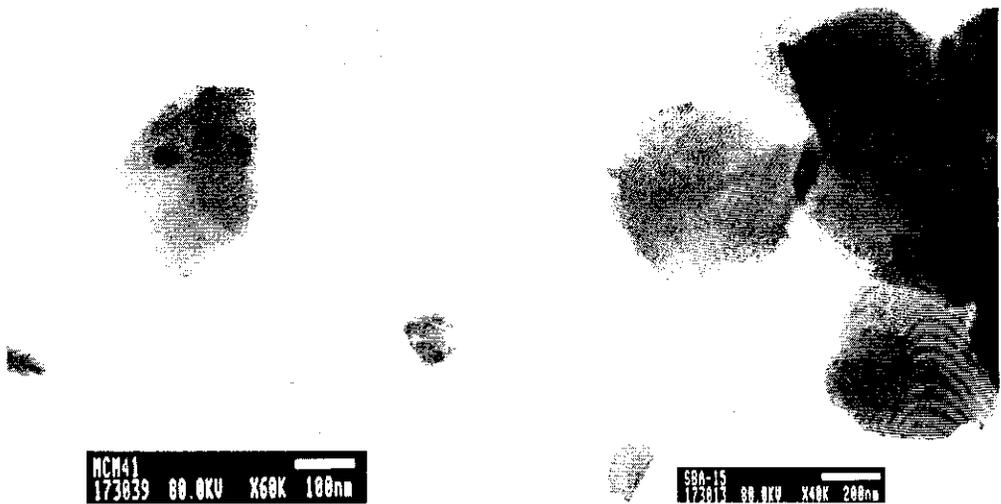
tích toàn bộ mao quản (V_t) được xem là thể tích nitơ lỏng lấp đầy toàn bộ các mao quản khi áp suất tương đối bằng 0,99. Thể tích mao quản trung bình (V_{mes}) nhận được bằng cách tích phân đường cong PSD từ 20 đến 500 \AA . Vậy thể tích vi mao quản (V_{mv}) bằng hiệu số V_t và V_{mes} [8]. Đường kính mao quản (d_p) được xác định từ cực đại của đường cong PSD. Tham số tế bào mạng (a_o) tính theo công thức [9], bề dày của tường mao quản trung bình $t_w = a_o - d_p$ [9].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

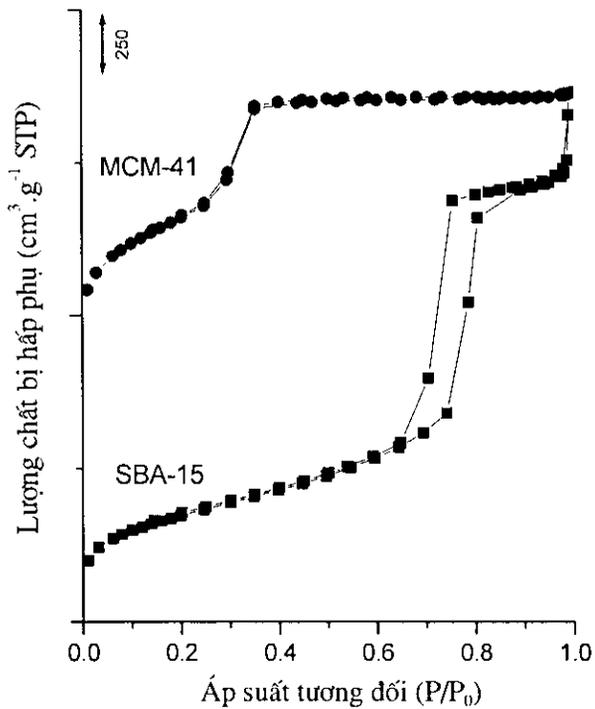
Kết quả XRD của MCM-41 và SBA-15 trên hình 1 cho thấy: tất cả 3 phản xạ (100), (110), và (200) của cả hai mẫu đều có độ phân giải cao và có thể được định danh theo nhóm không gian lục phương $p6mm$. Sự hiện diện của hai phản xạ (110) và (200) chứng tỏ hai loại vật liệu này có tính chất xốp đồng nhất cao. Độ dài của tế bào đơn vị lục phương (tham số tế bào) a_o , được tính toán dựa vào công thức $a_o = 2d_{100} \cdot 3^{1/2}$ [7]. Kết quả ở bảng 1 cho thấy: SBA-15 có a_o ($120,6 \text{ \AA}$) lớn hơn nhiều so với MCM-4 ($45,3 \text{ \AA}$). Trên hình 1 có thể nhận thấy, các phản xạ của SBA-15 khá sắc nhọn, trong khi các phản xạ của MCM-41 tù hơn. Điều này chứng tỏ SBA-15 có độ kết tinh cao hơn MCM-41, mặc dù cả hai đều có nhiệt độ nung như nhau.



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ XRD của SBA-15 và MCM-41

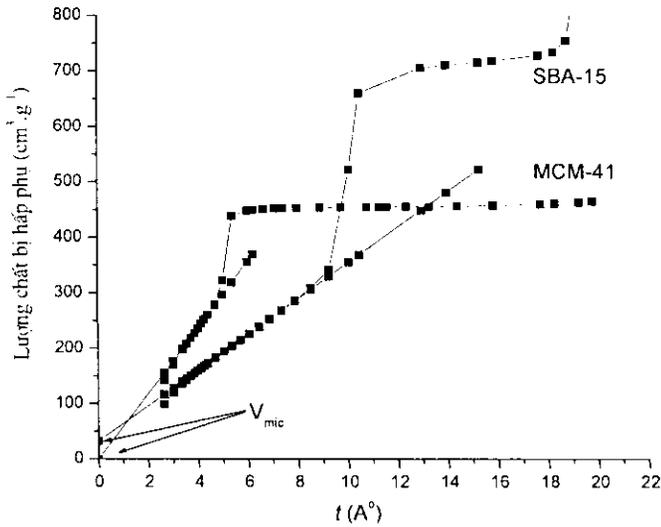


(a) (b)
 Hình 2: Quan sát TEM của MCM-41 (a) và SBA-15 (b)



Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ của SBA-15 và MCM-41

Sự khác nhau hình vị của hai loại vật liệu có cùng cấu trúc lục phương có thể quan sát được qua ảnh TEM. Ảnh TEM nhìn theo mặt (100) của SBA-15 và MCM-41 trên hình 2 chứng tỏ cả hai loại vật liệu đều có cấu trúc lục phương hình răng lược cài vào nhau, tuy nhiên kích thước lỗ mao quản của SBA-15 (khoảng 5-6 nm) rộng hơn kích thước lỗ mao quản của MCM-41 (chỉ khoảng 2-3 nm).



Hình 4: Đồ thị t của vật liệu SBA-15 và MCM-41

Sự khác nhau của tính chất xốp của SBA-15 và MCM-41 được nghiên cứu bằng cách đo hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ và được biểu diễn trên hình 3. Cả hai đẳng nhiệt hấp phụ thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC và có đường trễ kiểu III tiêu biểu cho vật liệu mao quản trung bình. Với vật liệu MCM-41, khi áp suất tương đối P/P_0 khoảng 0,27 thì đường đẳng nhiệt có điểm uốn đặc trưng cho ngưng tụ mao quản bên trong mao quản trung bình đồng nhất. Trong khi đó vật liệu SBA-15 có điểm uốn ở áp suất tương đối cao hơn (khoảng 0,65). Do vị trí của điểm uốn có liên quan đến kích thước đường kính mao quản: đường kính mao quản càng lớn thì điểm bắt đầu ngưng tụ mao quản ứng với áp suất tương đối P/P_0 càng lớn, như vậy kết quả này cho thấy đường kính mao quản của SBA-15 lớn hơn đường kính mao quản của MCM-41.

Độ dày thống kê t của vật liệu MCM-41 và SBA-15 được tính từ phương trình sau:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^2 \quad [7]$$

Độ dày t của hai vật liệu được biểu diễn trên hình 4. Từ độ dốc s của đường thẳng tuyến tính này, diện tích bề mặt mao quản trung bình S_{mes} được tính theo công thức sau:

$$S_{mes} = s \cdot 15,4 \quad [7]$$

Người ta đã chứng minh được rằng: thể tích nitơ hấp phụ là một hàm số của t và nếu phân tuyến tính của các giá trị ban đầu cắt trục tung ở giá trị dương thì trong vật liệu có sự hiện diện của cấu trúc vi mao quản, ngược lại nếu đoạn tuyến tính này đi qua gốc tọa độ thì vật liệu không có vi mao quản [7].

Bảng 1: Tính chất xốp của vật liệu SBA-15 và MCM-41

Mẫu	d_{100} , Å	Λ_0 , Å	d_p , Å	t_w , Å	S_{BET} , $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{mes} , $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{mic} , $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{mes} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{mic} , $cm^3 \cdot g^{-1}$
MCM-41	39,20	45,30	28,10	17,20	929,70	929,70	0,00	0,84	0,00
SBA-15	104,40	120,60	72,20	43,40	626,00	511,90	114,10	1,17	0,05

Kết quả trình bày đồ thị t của SBA-15 và MCM-41 trên hình 4 cho thấy, phần tuyến tính (do ngoại suy) đồ thị t đối với MCM-41 trong $2,5 < t < 6$ gần như đi qua gốc toạ độ trong khi đó phần tuyến tính đối với SBA-15 trong $2,5 < t < 9$ cắt trục tung và có giá trị dương, chứng tỏ SBA-15 tồn tại vi mao quản. Các tính chất xốp của vật liệu SBA-15 và MCM-41 trình bày ở bảng 1. Kết quả cho thấy: vật liệu MCM-41 có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều so với SBA-15. Diện tích bề mặt của SBA-15 bao gồm hai phần: phần diện tích mao quản trung bình (511,9 m^2/g) và phần diện tích vi mao quản (114,1 m^2/g). Ngược lại diện tích bề mặt của MCM-41 chủ yếu là diện tích mao quản trung bình. Nói cách khác, tính đồng nhất về kích thước mao quản của MCM-41 cao hơn. Tuy nhiên, thành mao quản của MCM-41 (17,2 Å) tương đối mỏng chỉ bằng khoảng 2/5 tường mao quản SBA-15 (43,4 Å). Điều đó lý giải vì sao SBA-15 có độ bền nhiệt cao hơn MCM-41.

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu so sánh tính chất xốp của hai loại vật liệu mao quản trung bình có cùng cấu trúc lục phương là MCM-41 và SBA-15 được tổng hợp trong cùng điều kiện làm già và cùng thời gian nung. Kết quả cho thấy:

Vật liệu SBA-15 tồn tại lưỡng mao quản, ngược lại vật liệu MCM-41 chỉ chủ yếu ở dạng một loại mao quản trung bình. Điều đó dẫn đến hệ quả là diện tích bề mặt MCM-41 lớn hơn SBA-15.

Vật liệu SBA-15 có bề dày thành mao quản lớn hơn và có độ kết tinh cao hơn so với vật liệu MCM-41.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Galo J, de A. A. Soler-Illia, Clement Sanchez, Benedicte Lebeau and Joel Patarin. Chem. Res. 102, 4093 - 4138 (2002).
2. C. T. Krespe, M. E. Lenowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and S. Beck. Nature, **359**, 710 - 712 (1992).
3. G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schyth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. P. Krishnamurty, M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **240**, 187 - 200 (1994).
4. Le Thanh Son, Dinh Quang Khieu. 1st IWOFORM and 3rd IWONN proceedings, December 6-9, 2006, Vietnam, 64-68
5. Dinh Quang Khieu, Nguyen Khoai. Synthesis field diagram of MCM-41 (H₂O-TEOS-CTAB), 1st IWOFORM and 3rd IWONN proceedings, December 6-9, 2006, Vietnam, pp. 77-81.
6. Nguyen Huu Phu (1998), Adsorption and Catalysis on the surface of porous inorganic materials, Hanoi Publishing House of Science and Technology, pp.17-38 (Vietnamese).
7. Vinh-Hoang Thang. Doctor Thesis, Laval University, Canada (2005).
8. Xiao Ying Bao, X. S. Zhao, S. Z. Qiao, and S. K. Bhatia. J. Phys. Chem. B, **108**, 16441-16450 (2004).
9. Claude Naccache, Solides microporeux et mesoporeux: science et technologie des zéolithes et autres solides micro et mesoporeux, 3^{ème} (1999) École de catalyse au Vietnam, 35 - 77.