

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU ALUMINOPHOTPHAT MAO QUẢN TRUNG BÌNH

Đến Tòa soạn 4-12-2006

VÕ VIỄN, NGUYỄN PHI HÙNG

Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

Mesoporous aluminophosphates were synthesized using $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ and H_3PO_4 as sources of Al and P, respectively. The samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and thermogravimetric analysis. The influence of preparation of gel and synthesis temperature on the synthesis was investigated. The results show that when mixing the sources of Al and P, low H_3PO_4/Al_2O_3 ratios resulted in a decrease in hexagonal symmetry of the product, and that an increase in synthesis temperature caused phase transformation from hexagonal to lamellar structure.

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu vi mao quản đã đóng một vai trò quan trọng trong công nghiệp hóa học, đặc biệt trong lĩnh vực lọc, hóa dầu, sản xuất các hóa chất tinh khiết và xử lý môi trường [1]. Một đặc trưng nổi bật của loại vật liệu này là có hệ thống mao quản đồng nhất với đường kính nằm trong khoảng 0,4 - 2,0 nm. Song, kích thước mao quản không lớn như vậy đã làm hạn chế việc sử dụng chúng để làm các chất xúc tác và hấp phụ cho những hợp chất có kích thước phân tử lớn. Vì thế, đã có nhiều nỗ lực của các nhà khoa học trong việc tìm kiếm các vật liệu có kích thước mao quản lớn hơn. Vào năm 1992, các nhà khoa học của hãng Mobil Oil đã phát hiện ra một họ vật liệu mới, vật liệu mao quản trung bình, có kích thước mao quản từ 2,0 - 20 nm [2]. Để tổng hợp các vật liệu này, người ta phải dùng một chất tạo cấu trúc thường là chất hoạt động bề mặt. Đây là một phát minh đánh dấu một cột mốc trong lịch sử phát triển vật liệu mao quản. Ngay sau phát hiện này, đã có rất nhiều các công trình công bố về cơ chế tổng hợp, biến tính và ứng dụng chúng [3, 4]. Trong số đó, nhóm vật liệu đầu tiên được phát hiện và cũng là nhóm

được nghiên cứu rộng rãi là aluminosilicat. Dựa trên cơ chế tạo cấu trúc của các chất hoạt động bề mặt, người ta đã tổng hợp được các kim loại, oxit, sunfua, aluminophotphat có cấu trúc mao quản trung bình [5]. Tùy thuộc vào bản chất tương tác giữa các chất đầu và chất hoạt động bề mặt mà pha thu được là dạng lớp (lamellar), hexagonal hay cubic [6]. Thông thường các pha cubic và hexagonal được quan tâm hơn bởi khả năng ứng dụng của chúng. Mặc dù đã có nhiều công trình công bố về các loại vật liệu này, nhưng vẫn còn ít bài báo đề cập đến aluminophotphat mao quản trung bình, đặc biệt là các yếu tố ảnh hưởng đến tổng hợp [7]. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày sự tổng hợp, đặc trưng và các yếu tố ảnh hưởng đến sản phẩm tổng hợp như quy trình điều chế gel, nhiệt độ kết tinh của vật liệu aluminophotphat (AIPO) mao quản trung bình.

II - THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng trong các thí nghiệm ở đây là $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ (Aldrich), H_3PO_4 85% (Trung Quốc) như những nguồn cung cấp Al, P tương ứng; chất hoạt động bề

mặt $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (cetyltrimethylammonium bromua - CTABr) (Aldrich) và $(CH_3)_4NOH$ (TMAOH) (dung dịch 25% trong nước của Aldrich) như là một chất hỗ trợ cho quá trình tổng hợp. AIPO mao quản trung bình được tổng hợp theo quy trình sau. Cân 4 g nguồn cung cấp Al cho vào 10 ml nước cất, khuấy hỗn hợp trong 1 giờ, sau đó cho thêm vào hỗn hợp một lượng H_3PO_4 thích hợp và tiếp tục khuấy thêm 10 giờ (giai đoạn này được gọi là giai đoạn 1). Trong giai đoạn 2, cho thêm vào hỗn hợp thu được một hỗn hợp của CTABr và nước, rồi sau đó là TMAOH với một lượng thích hợp để gel cuối cùng có thành phần: 1,0 Al_2O_3 , 1,5 P_2O_5 , 0,7 CTABr.28 TMAOH.260 H_2O . Gel này được khuấy thêm 72 giờ ở nhiệt độ phòng. Chất rắn thu được bởi lọc, rửa bằng nước cất ba lần và để khô trong không khí-được gọi là M1. Để khảo sát ảnh hưởng của sự tạo gel, hai mẫu M2 và M3 có cùng thành phần gel và được điều chế như M1 chỉ khác là lượng H_3PO_4 được chia làm hai phần và cho vào hai lần khác nhau. Khi trộn với nguồn cung cấp Al ở giai đoạn 1, với mẫu M1, toàn bộ lượng H_3PO_4 được dùng ngay từ đầu như đã trình bày ở trên; còn với M2 và M3 chỉ dùng tương ứng 1/3 và 2/3 tổng lượng H_3PO_4 . Lượng còn lại cho vào cuối cùng của giai đoạn 2 để thành phần gel của ba mẫu như nhau. Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ, một gel được điều chế như gel của M1, nhưng kết tinh thủy nhiệt ở 70°C trong 72 giờ (mẫu này được gọi là M4). Lọc, rửa các mẫu M2, M3 và M4 cũng được tiến hành như với M1. Mẫu M1 được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (trên máy Rigaku), kính hiển vi điện tử truyền qua (JEM 1010), hồng ngoại (Thermo Nicolet 6700) và phân tích trọng lượng (TGA-50H). Riêng M2, M3, M4 chỉ được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tổng hợp AIPO mao quản trung bình

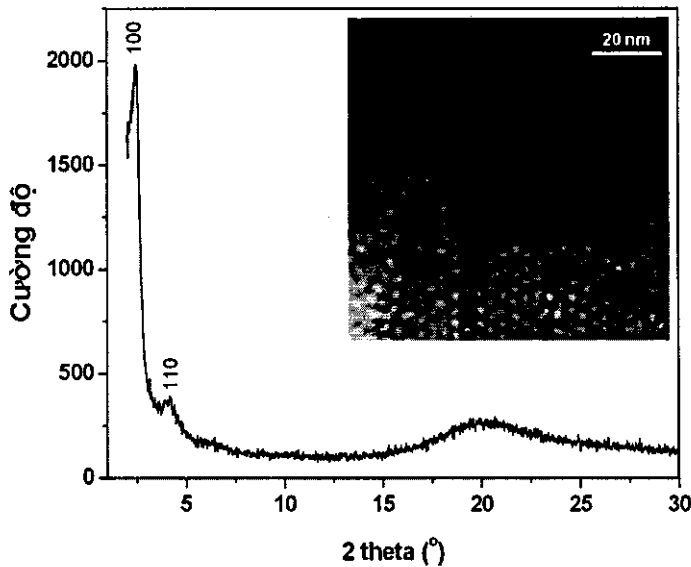
Mẫu M1 đã được đặc trưng nhiễu xạ tia X và kết quả được trình bày trên hình 1. Phổ có hai pic ở góc thấp đặc trưng cho kiểu cấu trúc hexagonal của hệ thống mao quản trung bình. Pic thứ nhất có cường độ lớn với góc 2 theta nằm trong khoảng 2,6 – 2,7 độ, tương ứng với mặt (100), pic thứ hai có cường độ bé hơn tương

ứng với mặt (110). Hằng số mạng của vật liệu cũng được tính từ vị trí của pic thứ nhất và bằng khoảng 3,95 nm. Đây cũng chính là khoảng cách giữa các tâm của hai mao quản cạnh nhau. Việc không xuất hiện các pic ở những góc rộng chứng tỏ tường mao quản của vật liệu này vô định hình, một kết quả thường thấy ở những vật liệu mao quản trung bình. Hình 1 còn chỉ ra hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của M1. Chúng ta dễ dàng nhận thấy rằng mặt cắt ngang của các mao quản có dạng hình lục giác với đường kính khoảng 2,2 nm. Khoảng cách giữa hai tâm mao quản cạnh nhau cũng được xác định và bằng khoảng 3,8 nm. Như vậy bề dày của tường nằm vào khoảng 1,6 nm. Kết quả này phù hợp với những tính toán từ phổ nhiễu xạ tia X thu được ở trên.

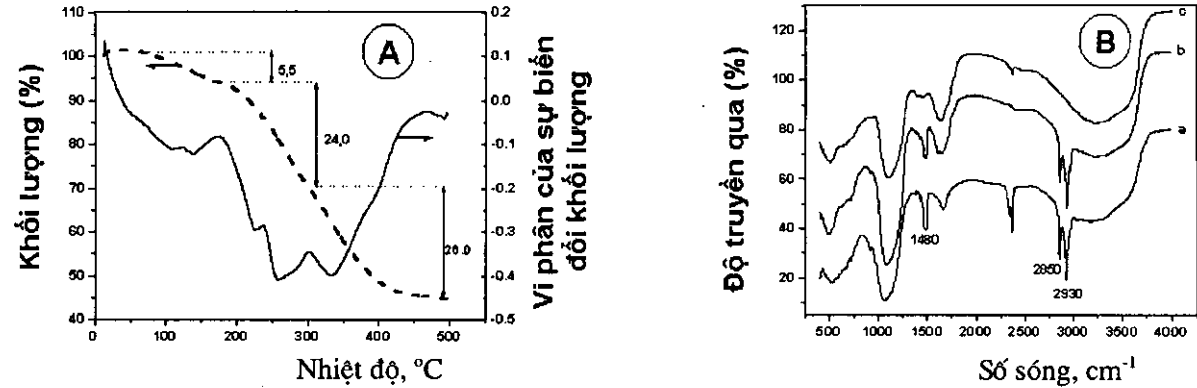
Để khảo sát tính chất nhiệt của vật liệu, M1 còn được đo TGA và kết quả được chỉ ra trong hình 2A. Trong khi nâng nhiệt độ, quá trình mất trọng lượng của mẫu có thể được chia làm ba bước. Bước thứ nhất giảm 5,5% trọng lượng trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến trên 100°C. Giai đoạn này có thể do mất nước. Bước thứ hai giảm khoảng 24% trọng lượng từ nhiệt độ trên 100°C đến 300°C. Giai đoạn này có thể do sự phân hủy các hợp chất hữu cơ (tetramethylamoni - TMA và cetyltrimethyl-amoni - CTA). Bước còn lại giảm 26% trọng lượng trong khoảng từ 300°C đến gần 500°C. Giai đoạn này có thể do sự đốt cháy của những chất tạo thành sau khi phân hủy nhiệt của bước thứ hai. Tổng khối lượng giảm của bước 2 và 3 khoảng 50%; khối lượng này có thể tương ứng với TMA và CTA có trong mẫu. Để minh chứng cho việc quy kết các quá trình mất trọng lượng ở trên, M1 cũng được đặc trưng phổ hồng ngoại sau khi nung mẫu trong không khí ở những nhiệt độ khác nhau. Hình 2B cho thấy phổ của mẫu tổng hợp có những pic ở 2850, 2930 cm^{-1} được cho là do các dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm CH_2 trong mạch *n*-alkyl, pic ở 1480 cm^{-1} được cho là do dao động uốn cong của liên kết C-H [8]. Các pic này vẫn giữ nguyên vị trí và cường độ đối với phổ của mẫu được nung đến 200°C, trong lúc đó, với mẫu nung ở 300°C, các pic đặc trưng cho hợp chất hữu cơ trên không tồn tại. Điều này chứng tỏ các hợp chất hữu cơ TMA và CTA bị phân hủy trong khoảng 300°C hoặc thấp

hơn. Quá trình phân hủy nhiệt có thể đã chuyển các hợp chất hữu cơ thành các hợp chất ngưng tụ giàu cacbon (tỉ lệ C/H cao). Sau đó, các hợp chất

ngưng tụ này bị đốt cháy tiếp tục như đã được quan sát trên hình 2A.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X và hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của mẫu M1



Hình 2: A - phân tích nhiệt trọng lượng của M1 và B - phổ hồng ngoại của M1 dạng tổng hợp (a), sau khi nung trong không khí ở 200°C (b) và ở 300°C (c)

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sản phẩm tổng hợp

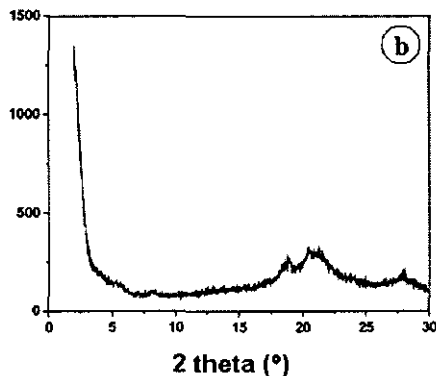
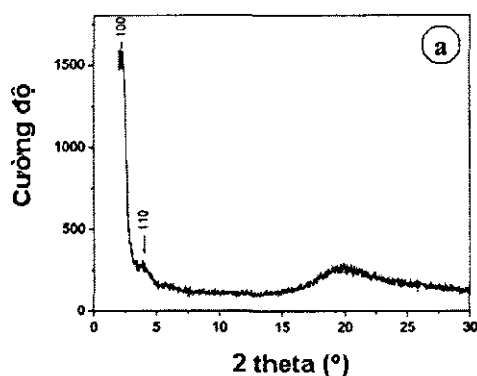
a) Ảnh hưởng quá trình tạo gel

Để khảo sát ảnh hưởng của quá trình tạo gel đến sản phẩm tổng hợp, hai mẫu M2 và M3 được tổng hợp với cùng thành phần gel như M1 nhưng khác nhau về cách tạo gel (xem phần Thực nghiệm). Để xác định cấu trúc của các sản

phẩm, hai mẫu được đặc trưng phổ nhiễu xạ tia X và kết quả được trình bày trên hình 3. Kết hợp với kết quả ở hình 1, các phổ thu được chỉ ra rõ ràng rằng chất lượng sản phẩm (đối xứng hexagonal) giảm theo thứ tự M1, M2, M3. Mẫu M1 tương ứng với nhiều vật liệu mao quản trung bình có kiểu cấu trúc MCM-41 đã được công bố [3, 4]. Với M2, đối xứng hexagonal giảm hẳn. Riêng đối với mẫu M3, sản phẩm thu được

không có cấu trúc mao quản mà có thể là một pha vô định hình. Như vậy, một kết quả thú vị thu được ở đây là mặc dù trong các gel tương ứng với các mẫu M2 và M3 đã bổ sung H_3PO_4 sau khi thêm CTABr và TMAOH đúng như thành phần gel của mẫu M1 nhưng vẫn không thu được sản phẩm mong muốn. Kết quả này chỉ ra rằng cách tạo gel có ảnh hưởng mạnh đến chất lượng sản phẩm. Thảo luận về cơ chế hình thành các vật liệu mao quản trung bình, một số tác giả trong các tài liệu trước [7] cho rằng giai đoạn đầu tiên của quá trình này là sự tạo thành cluster chứa các oxit, trong trường hợp này, là các oxit của Al và P. Sau đó các cluster này ngưng tụ xung quanh các mixel hình trụ của các

chất hoạt động bề mặt. Ở đây, các cluster có thể được tạo thành trong hỗn hợp đầu khi trộn H_3PO_4 với $[(CH_3)_2CHO]_3Al$. Vậy nên, khi trộn với nguồn cung cấp Al, nồng độ thấp H_3PO_4 đã không đủ để tạo thành các cluster. Thực vậy, trong tổng hợp các rây phân tử aluminophotphat, nhiều tác giả khác đã xác định được rằng trong quá trình trộn, H_3PO_4 đã phản ứng với $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ để tạo hydroxit nhôm hoạt động và trong hỗn hợp thu được có xuất hiện các liên kết giữa Al và P qua cầu nối oxo. Kết quả này một lần nữa xác nhận giai đoạn tạo các cluster trong quá trình tổng hợp vật liệu mao quản trung bình là rất quan trọng.



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu M2 (a) và M3 (b)

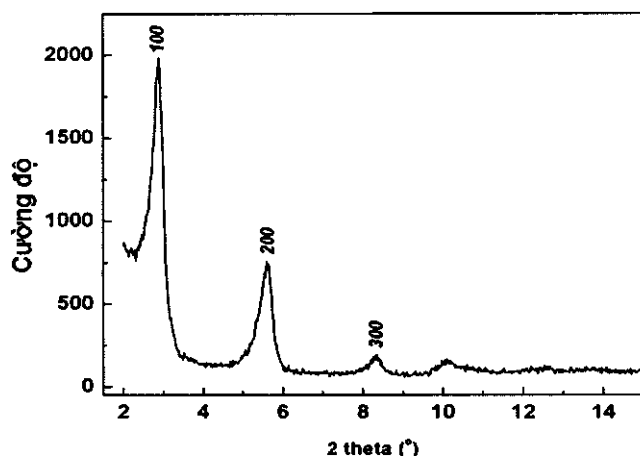
b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến sản phẩm tổng hợp, một mẫu có thành phần gel như mẫu M1 được nung thủy nhiệt ở $70^\circ C$ trong 72 giờ (M4). Phổ nhiễu xạ tia X của M4 (hình 4) chỉ ra rằng ở những góc 2 theta thấp, 3 pic xuất hiện đặc trưng cho cấu trúc lớp và tương ứng với các mặt (001), (002) và (003). Trong thí nghiệm này chúng tôi còn thử nghiệm ở những nhiệt độ cao hơn từ 70 đến $100^\circ C$, nhưng kết quả thu được như mẫu M4. Như vậy, ngoài phương pháp tạo gel, nhiệt độ cũng ảnh hưởng mạnh đến chất lượng sản phẩm trong tổng hợp vật liệu AlPO mao quản trung bình. Ở nhiệt độ cao, sản phẩm thu được có cấu trúc lớp thay vì cấu trúc hexagonal thu được ở nhiệt độ phòng. Kết quả này có thể do sự chuyển từ cấu trúc hexagonal sang lớp khi tăng nhiệt độ. Việc chuyển cấu trúc

giữa hexagonal và lớp cũng thường được quan sát trong quá trình tổng hợp các vật liệu mao quản trung bình khác và nó tùy thuộc vào bản chất tương tác giữa cluster và chất hoạt động bề mặt.

IV - KẾT LUẬN

Trong công trình này, vật liệu aluminophotphat với đường kính mao quản khoảng 2,2 nm, bề dày tường 1,6 nm có đối xứng hexagonal đã được tổng hợp. Ảnh hưởng của quá trình tạo gel và nhiệt độ đến sản phẩm tổng hợp đã được khảo sát. Việc giảm hàm lượng H_3PO_4 trong khi trộn với nguồn cung cấp Al, $[(CH_3)_2CHO]_3Al$, đã dẫn đến giảm chất lượng sản phẩm. Khi tăng nhiệt độ tổng hợp lên quá $70^\circ C$, sản phẩm tổng hợp thu được có cấu



Hình 4: Phổ nhiễu xạ tia X của M4

trúc lớp thay vì cấu trúc hexagonal khi ở nhiệt độ phòng. Kết quả công trình này một lần nữa xác nhận vai trò quan trọng của giai đoạn tạo các cluster và nhiệt độ tổng hợp trong quá trình kết tinh của loại vật liệu aluminophotphat mao quản trung bình.

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí qua đề tài, mã số 55.05.05 thuộc Chương trình Nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên năm 2006 của Bộ Khoa học và Công nghệ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.). Introduction of zeolite science and practice, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam (2001).
2. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Rith, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 - 10843 (1992).
3. Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib. Microporous and Mesoporous Materials, 37, 243 - 252 (2000).
4. D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs. Chem. Rev., 102, 3615 - 3640 (2002).
5. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Nature, 396, 152 - 155 (1998).
6. Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky. Chem. Mater., 8, 1147 - 1160 (1996).
7. T. Kimura. Microporous and Mesoporous Materials, 77, 97 - 107 (2005).
8. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis. Chem. Mater., 6, 1017 (1994).