

# NGHIÊN CỨU MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH VẬT LIỆU RÂY PHÂN TỬ MAO QUẢN TRUNG BÌNH TRẬT TỰ SBA-15

Đến Tòa soạn 5-6-2008

LÊ THANH SƠN<sup>1</sup> VÀ ĐÌNH QUANG KHIẾU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Huế

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học-Đại học Huế

## ABSTRACT

*The effect of some factors on the formation of mesoporous structures of SBA-15 was investigated. SBA-15 materials were prepared by using block copolymer  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  (P123) as structure-directing-agent, tetraethoxysilane (TEOS) as silica source, and concentrated HCl aqueous solution as acid source. Three series of samples were prepared to study the change trend of mesoporous structure by the variations of ratios of HCl/TEOS, P123/TEOS,  $H_2O/TEOS$ . The resulting SBA-15 materials were characterized by TG-DSC, XRD,  $N_2$  physical sorption isotherms. The experiments shows that HCl/TEOS, P123/TEOS, and  $H_2O/TEOS$  in the range of 7.74 - 15.5; 0.32 - 0.43; 122.93 - 159.81, respectively could provide a highly ordered mesoporous material with high surface areas.*

## I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Họ vật liệu mao quản trung bình trật tự SBA đã hấp dẫn nhiều nhà nghiên cứu vì thành mao quản dày, kích thước mao quản lớn hơn, bền nhiệt hơn, dễ dàng loại bỏ chất định hướng cấu trúc không ion hơn họ M41S [1]. Nhiều nghiên cứu biến tính bề mặt oxit silic bằng các kim loại như Ti, Fe, V.. [1, 2] nhằm thu được các vật liệu xúc tác khác nhau đã được công bố. Tuy nhiên đa số các nghiên cứu này đều dựa trên chất nền vật liệu SBA-15 đòi hỏi lượng tỉ lệ mol P123/nguồn silic cao ( $P123/SiO_2 = 1,3 - 2,1$  theo khối lượng) và được tổng hợp trong môi trường axit mạnh [2,3]. Rất ít công trình nghiên cứu về tối ưu hoá các thành phần trong gel tổng hợp SBA-15 và đặc biệt, làm thế nào để giảm thiểu lượng P123 sử dụng là vấn đề có ý nghĩa lớn về mặt kinh tế, cũng như giảm thiểu lượng axit để dễ kiểm soát cấu trúc của vật liệu. D. Li và cộng sự [4] đã giải quyết vấn đề này bằng cách sử

dụng đồng thời các chất định hướng cấu trúc (ĐHCT) dạng anion cùng với P123 trong SBA-15. Kleitz và cộng sự [5] đã dùng butanol làm chất đồng mixen (Co-miceller) để giảm hàm lượng axit trong SBA-16.

Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu kiểm soát các thành phần của hệ kinh điển TEOS-P123- $H_2O$ -HCl thông qua việc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng quan trọng như các tỉ lệ HCl /TEOS,  $H_2O/TEOS$ , P123/TEOS đến quá trình tạo pha mao quản trung bình lục lăng SBA-15 để tìm ra điều kiện tối ưu tổng hợp chúng, mà không sử dụng thêm hoá chất nào khác.

## II - THỰC NGHIỆM

Nguồn silic là tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, 99 %). Chất ĐHCT là P123 [poly (etylen glycol)-poly (propylene glycol)-poly

(ethylene glycol)] (Aldrich, 99%). Vật liệu SBA-15 được tổng hợp theo bài báo trước đây [6]. Để tối ưu hoá các thành phần hệ H<sub>2</sub>O-P123-TEOS, chúng tôi tổng hợp các mẫu xúc tác có thành phần như bảng 1. Quy trình tổng quát như sau: hoà tan P123 vào 30 mL nước đến khi dung dịch trong suốt. Sau đó thêm dung dịch axit, khuấy cho đến khi thu được dung dịch 1. Thêm từ từ TEOS vào dung dịch 1, khuấy cơ mạnh ở 40°C trong 2 giờ. Chuyển toàn bộ gel vào bình Teflon và khuấy nhẹ trên máy khuấy từ trong 24 giờ để tạo thêm mầm kết tinh. Sau đó chuyển bình Teflon vào tủ làm già trong 24 giờ. Lọc rửa kết tủa cho đến khi nước cất không còn ion Cl<sup>-</sup> (thử bằng AgNO<sub>3</sub>). Sấy khô thu được tiền chất SBA-15. Nung tiền chất SBA-15 ở 550°C trong 10 giờ thu được sản phẩm. Sự thay đổi của tiền chất theo nhiệt độ được nghiên cứu bằng phương pháp TG-DSC (Setaram, Đức). Thành phần pha mao quản trung bình được đặc trưng bằng nhiều

xạ tia X ở góc nhỏ (XRD, D8, Advance, Bruker, Pháp). Tính chất xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ ở 77 K (Micromeritics, Hoa kỳ). Thể tích rỗng toàn bộ ( $V_t$ ) được xác định từ lượng nitơ hấp phụ ở 77 K và ở áp suất tương đối 0,99. Thể tích mao quản trung bình được xác định bằng cách lấy tích phân đường cong phân bố kích thước mao quản trong khoảng 2 - 50 nm. Thể tích vi mao quản được xác định từ hiệu số thể tích toàn bộ ( $V_t$ ) và thể tích mao quản trung bình ( $V_{mic}$ ) [7]. Thành mao quản ( $t_w$ ) được xác định từ công thức  $t_w = a_o - d_p$ , trong đó tham

số tế bào  $a_o = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$  (với  $d_{100}$  là khoảng cách

không gian của mặt 100);  $d_p$  là đường kính mao quản, lấy giá trị cực đại của đường cong phân bố kích thước mao quản [1].

Bảng 1: Ký hiệu và thành phần của các mẫu trong gel tổng hợp ban đầu

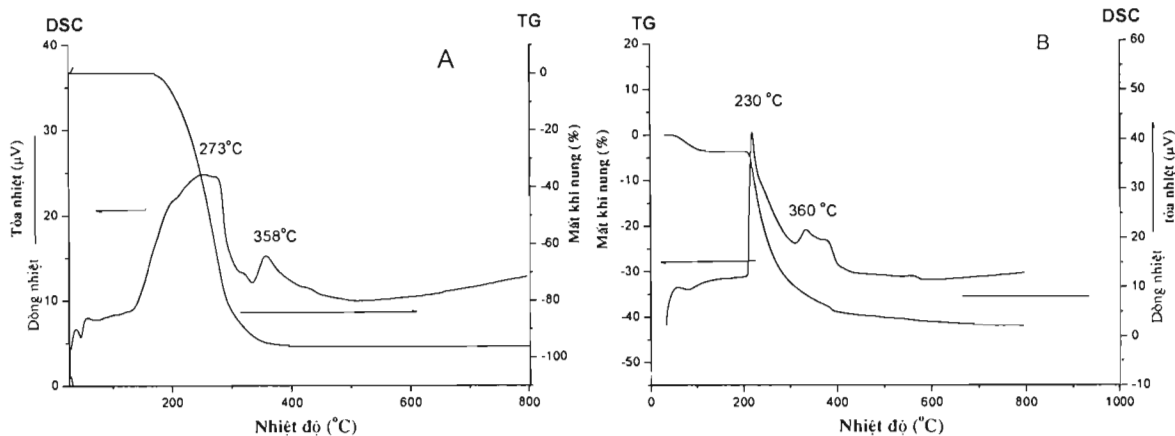
Tên mẫu	Ảnh hưởng của tỉ số HCl/TEOS				
	TEOS, mL	P123, g	Nước hoà tan P123, mL	70 ml HCl, M	Tỉ số HCl/TEOS (mol/mol)
S1	10	4	30	1,00	15,5
S2	10	4	30	0,50	7,74
S3	10	4	30	0,05	0,77
S4	10	4	30	0,00	0,00
Ảnh hưởng của tỉ số P123/TEOS					
Tên mẫu	TEOS	P123	Nước hoà tan P123, mL	70 ml HCl	Tỉ số P123/TEOS (g/g)
S1	10	4	30	1,00M	0,43
S5	10	3	30	1,00M	0,32
S6	10	2	30	1,00M	0,21
S7	10	1	30	1,00 M	0,11
Ảnh hưởng của tỉ số H <sub>2</sub> O/TEOS					
Tên mẫu	TEOS	P123	Nước hoà tan P123	Axit HCl 1M	Tỉ số H <sub>2</sub> O/TEOS (mol/mol)
S5	10 ml	3	30	70 ml	122,93
S8	10 ml	3	30	100 ml	159,81
S9	10 ml	3	30	150ml	221,28
S10	10 ml	3	30	200 ml	282,74
S11	10 ml	3	30	250 ml	344,20

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

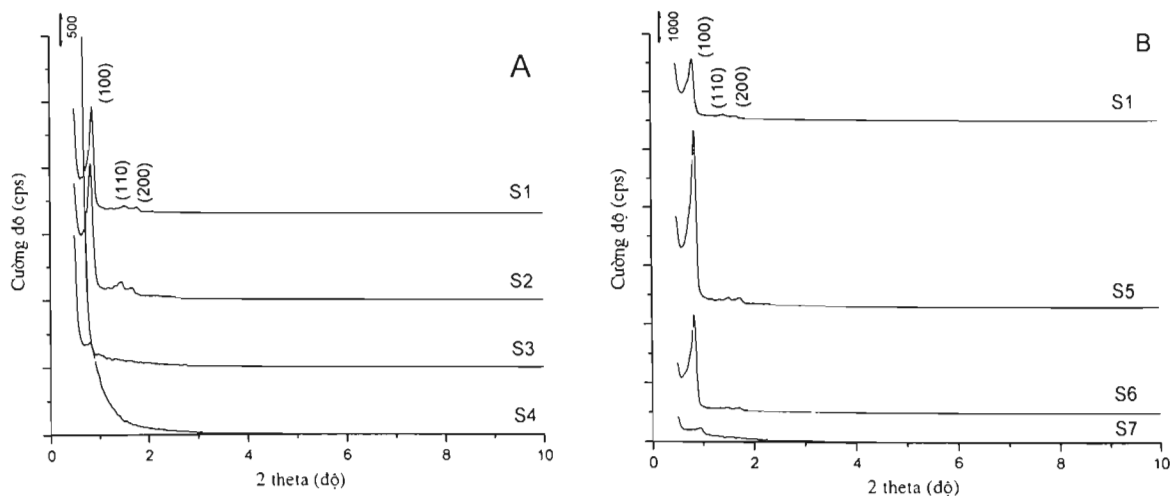
#### 1. Quá trình phân hủy nhiệt của tiền chất SBA-15

Tiền chất SBA-15 là chất rắn sau khi kết tinh chứa bên trong nó chất hoạt động bề mặt. Nung tiền chất này sẽ thu được SBA-15. Hình 1 trình bày giản đồ phân tích nhiệt của TG-DSC của P123 và tiền chất SBA-15. Giản đồ TG-TSC của P123 cho thấy có một pic toả nhiệt từ trong khoảng nhiệt độ từ 150 đến 400°C với đỉnh pic trung tâm ở 273 và 358°C. Pic toả nhiệt này có thể là do sự cháy hoặc (và phân hủy) chất định

hướng cấu trúc P123. Độ tù của pic toả nhiệt chứng tỏ polymer P123 có phân tử lượng kém đồng nhất. Giản đồ TG-DSC của tiền chất SBA-15 cũng quan sát thấy 2 pic toả nhiệt. Pic toả nhiệt sắc, nhọn ở 230°C và pic hơi tù ở 360°C. Hai pic toả nhiệt này có thể liên quan đến sự cháy hoặc (và phân hủy) của P123. Giản đồ TG cho thấy ở trên 500°C toàn bộ P123 đã bị loại bỏ hoàn toàn. Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi đề nghị chế độ nung như sau: tốc độ nung 10°C/phút; khi nhiệt độ nung đạt 250°C, giữ nhiệt độ trong 1 giờ để loại bỏ phần lớn P123; sau đó nâng nhiệt độ lên 550°C trong 8 giờ thì thu được SBA-15.



Hình 1: Giản đồ TG-DSC của P123 (A) và của tiền chất SBA-15 (B)



Hình 2: (A) XRD của các mẫu tổng hợp trong điều kiện thay đổi tỉ lệ HCl /TEOS; (B) XRD của các mẫu tổng hợp trong điều kiện thay đổi tỉ lệ P123/TEOS

## 2. Ảnh hưởng của tỉ lệ HCl/TEOS trong gel tổng hợp ban đầu

Theo Huo [8], vật liệu SBA-15 được hình thành theo đường phản ứng (reaction pathway)  $N^{\circ}H^{\circ}XI^{\circ}$  trong đó  $N^{\circ}$  là dạng không ion của P123;  $X^{\circ}$  các dạng anion ( $Cl^{\circ}$ ) và  $I^{\circ}$  là dạng silic. Đường phản ứng cho thấy quá trình hình thành vật liệu trước hết do sự proton hoá bề mặt PEO và PPO của P123, do đó yếu tố nồng độ  $H^+$  hay tỉ số HCl/TEOS sẽ rất quan trọng trong việc quyết định sự tạo thành mao quản trung bình. Giảm độ XRD (hình 2 A) cho thấy khi tỉ số mol HCl/TEOS tăng dần thì các pic đặc trưng của mao quản trung bình dạng lục lăng (100), (110), và (200) càng xuất hiện rõ nét (từ mẫu S4 đến mẫu S2), sau đó nếu tiếp tục tăng thì cường độ ít thay đổi (mẫu S1). Như vậy có tồn tại một nồng độ  $H^+$  nào đó để sự hình thành cấu trúc mao quản là thuận lợi nhất. Trong nghiên cứu này chúng tôi nhận thấy mẫu S1 và S2 cho kết quả tốt nhất. Tỉ số HCl/ $H_2O$  của mẫu S1 được giữ cố định cho nghiên cứu tiếp theo.

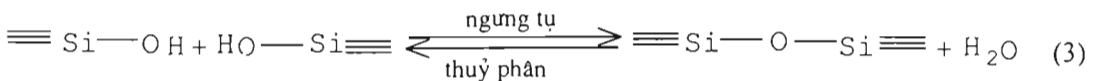
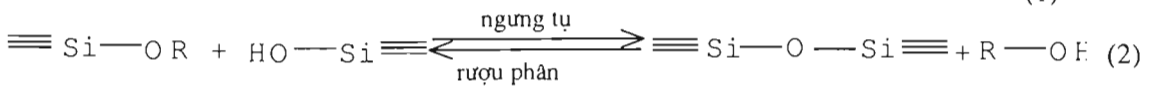
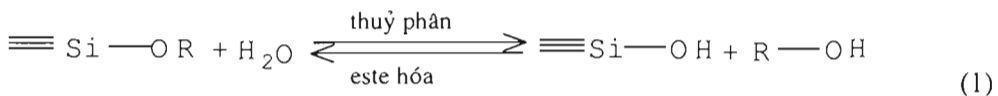
## 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol P123/TEOS

Hình 2B trình bày XRD của các mẫu tổng hợp trong điều kiện thay đổi tỉ lệ mol P123/TEOS. Có thể thấy rằng khi tỉ số mol P123/TEOS tăng thì cường độ các pic đặc trưng cho hệ mao quản trung bình lục lăng tăng. Tuy nhiên khi tỉ lệ P123/TEOS = 0,43 (mẫu S1) thì cường độ pic lại giảm. Điều này chứng tỏ có tồn

tại một khoảng tỉ lệ P123/TEOS tối ưu cho sự hình thành mao quản trung bình, ở đây là khoảng 0,21 - 0,32. Tỉ lệ P123/TEOS lớn hơn hay nhỏ hơn giá trị này đều làm cho cấu trúc mao quản kém trật tự. Kết quả này có thể được giải thích là do các chất định hướng cấu trúc khi hoà tan trong dung môi thường phải đạt một giá trị nồng độ nào đó mới có thể tạo thành mixen. Mặt khác số mixen này phải tương ứng với nguồn silicat theo đường phản ứng  $N^{\circ}H^{\circ}XI^{\circ}$ . Do đó với một thể tích gel nhất định thì hàm lượng chất định hướng cấu trúc sẽ dao động trong một khoảng nào đó để có thể tạo mixen tốt nhất.

## 4. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $H_2O$ /TEOS

Hình 3A trình bày XRD của các mẫu SBA-15 tổng hợp trong điều kiện thay đổi tỉ lệ  $H_2O$ /TEOS. Kết quả cho thấy cường độ của pic đặc trưng cho mao quản trung bình (100) là hàm số của tỉ lệ mol  $H_2O$ /TEOS. Khi tỉ lệ này trong khoảng 122,93-159,81 thì các pic (100), (110) và (200) có độ phân giải cao chứng tỏ vật liệu thu SBA-15 thu được có cấu trúc mao quản trung bình độ trật tự cao. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng tỉ lệ này thì cường độ và độ phân giải của các pic lại giảm chứng tỏ vật liệu thu được kém trật tự. Nước không những đóng vai trò dung môi để tạo mixen mà còn là cấu tử tham gia phản ứng thủy phân, các dạng silicat sau khi kết tụ lên các mixen sẽ tiếp tục ngưng tụ. Các phản ứng xảy ra thuận nghịch:



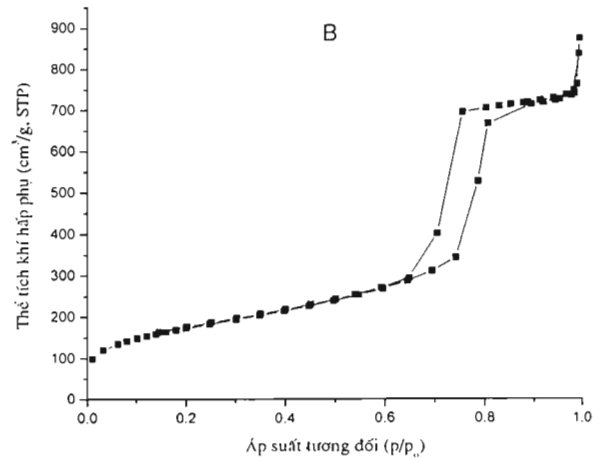
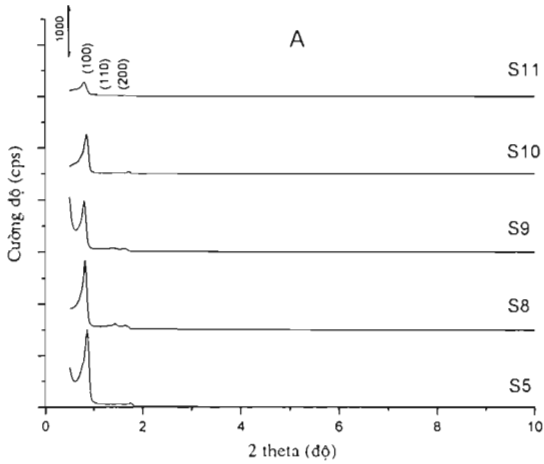
Việc gia tăng tỉ lệ nước/TEOS đồng nghĩa với việc giảm tỉ lệ P123/TEOS, vì thế dẫn đến làm giảm độ trật tự của pha mao quản trung bình.

Tính chất xốp của mẫu S5 được nghiên cứu bằng cách đo đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen ở 77K và được chỉ ra trong hình 3B. Đường đẳng nhiệt này thuộc loại IV theo phân loại IUPAC và có

đường trễ kiểu H1 tiêu biểu cho vật liệu mao quản trung bình. Đối với trường hợp SBA-15 nhánh hấp phụ và khử hấp phụ gần như song song với nhau và vuông góc với trục hoành (kiểu H1). Điều này có nghĩa là mao quản trung bình của vật liệu khá đồng nhất. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả XRD cho thấy cả ba pic đạt

trung (100), (110) và (200) có độ phân giải cao. Các đặc trưng của tính chất xốp trình bày ở bảng 2. Kết quả XRD và phân tích hấp phụ đẳng nhiệt nitơ cho thấy vật liệu thu được có diện tích bề mặt cao ( $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ), cấu trúc mao quản hệ lục lăng đồng đều. Các kết quả về tính chất vật lý

của SBA-15 thu được cũng tương đương với các công bố gần đây của các tác giả khác [3, 4]. Tuy nhiên đều đáng chú ý là bằng cách kiểm soát các điều kiện tổng hợp, chúng ta có thể giảm thiểu lượng P123 và nồng độ axit sử dụng so với các nghiên cứu trước đây.



Hình 3: (A) Ảnh hưởng của tỉ lệ  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  đến sự tạo thành pha mao quản trung bình lục lăng; (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ của mẫu S5

Bảng 2: Tính chất xốp của SBA-15

Mẫu	$d_{100}$ , Å	$a_0$ , Å	$d_p$ , Å	$t_w$ , Å	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mes}}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mes}}$ , $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}$ , $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
SBA-15	104,40	120,60	72,20	43,40	626,00	511,90	114,10	1,17	0,05

#### IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của các tỉ lệ  $\text{HCl}/\text{TEOS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ ,  $\text{P123}/\text{TEOS}$  đến quá trình hình thành mao quản trung bình SBA-15. Bằng cách điều chỉnh hợp lý các tỉ lệ nêu trên có thể thu được vật liệu mao quản trung bình hệ lục lăng có độ trật tự và diện tích bề mặt cao. Kết quả nghiên cứu này cho phép hiểu rõ hơn ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hình thành vật liệu SBA-15 và là cơ sở lý thuyết để thực hiện sự biến tính bề mặt SBA-15 bằng các kim loại chuyển tiếp với mục đích tổng hợp vật liệu Me-SBA-15.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Vinu, D. Hanshri, P. Sawant, K. Ariga,

K. Z. Hossain, S. B. Halligudi, M. Hartmann and M. Nomura. Chem. Mater, 17, 5339 - 5345 (2005).

2. Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj and E. F. Vansant. J. Phys. Chem. B 109, 12072 - 12079 (2005).

3. Shah P. Ramaswamy A. R, Lazar K. Ramaswamy. Applied Catalysis A: General 273, 239 - 248 (2004).

4. D. Li, X. Guan, J. Song, Y. Di, D. Zhang, X. Ge, L. Zhao, F. S. Xiao. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 272, 194 - 202 (2006).

5. F. Kleitz, T. W. Kim, R. Ryoo. Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 26(11), 1653 - 1666 (2005).

6. Dinh Quang Khieu, Dang Tuyet Phuong, Le Thanh Son, and Nguyen Huu Phu. Proceedings of SPIE on CD-ROM Smart Materials, Nano-, and Micro-Smart Systems 10-13 December 2006, Adelaide, Australia, 641519- 6 41528.
7. X. Y. Bao., X. S. Zhao, S. Z. Qiao and S. K. Bhatia. J. Phys. Chem. B, 108, 16441 - 16450 (2004).
8. Do Trong On. Recent Res. Devel. Catalysis, 2, 171-204 ISBN: 81-271-0016-1 (2003)

*Liên hệ:* **Lê Thanh Sơn**  
Đại học Huế