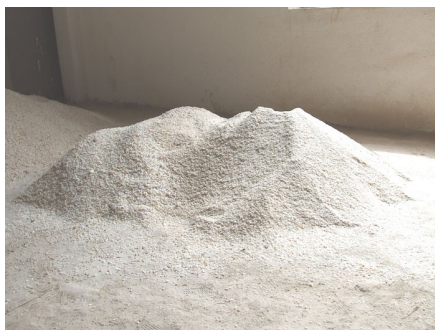


PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ NANO SILIC VỚI CHẤT HẤP THU NHIỆT NaCl

Silic (Si) là nguyên tố đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực công nghệ, đặc biệt trong công nghệ điện tử. Tuy nhiên điều chế Si tinh khiết từ silic oxide hoặc silicate thường rất khó khăn, nhất là quá trình tổng hợp Si với cấu trúc nano. Các phương pháp tổng hợp Si luôn sinh ra một lượng nhiệt lớn, khiến cho các hạt tinh thể Si thường bị thiêu kết và có kích thước lớn. Gần đây, bằng một phương pháp mới, sử dụng chất phụ gia hấp thu nhiệt NaCl, nhóm nghiên cứu của GS Michael M. Lerner thuộc Đại học Oregon (Mỹ) đã tổng hợp thành công Si ở kích thước chỉ khoảng 10-12 nm, đem lại triển vọng rất lớn trong việc sử dụng nano Si cho các công nghệ hiện đại.

Tổng hợp Si tinh khiết

Si là một trong những nguyên tố dồi dào nhất trên vỏ trái đất, với trữ lượng đứng thứ hai chỉ sau oxy. Nguyên tố này có vai trò vô cùng quan trọng đối với cuộc sống của nhân loại hiện đại, nhờ vào những ứng dụng rất phong phú của nó, chủ yếu trong ngành điện tử [1]. Gần đây, Si với cấu trúc nano đã thu hút sự chú ý rộng lớn của giới khoa học nhờ vào tiềm năng ứng dụng trong công nghệ quang học, sinh học, cảm biến, chất mang vận chuyển thuốc và trong lĩnh vực dự trữ năng lượng [2, 3]. Tuy nhiên, Si không tồn tại trong tự nhiên ở dạng tinh khiết mà chỉ hiện diện trong các hợp chất như silic oxide hoặc silicate. Vì vậy, trong công nghiệp, Si với độ tinh khiết khoảng 95% thường được điều chế từ phản ứng khử phân hủy nhiệt SiO_2 [4]. Điều đáng tiếc là phương pháp này không thích hợp để tổng hợp Si cấu trúc nano vì quá trình phản ứng thường sinh ra nhiệt rất cao (trên 1.700°C), khiến cho các hạt Si tạo thành dễ

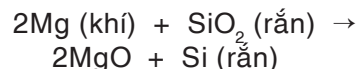


Hình 1: cát, dạng hợp chất điển hình chứa Si trên vỏ trái đất

dễ thiêu kết và đạt kích thước hạt lớn.

Gần đây, một vài nghiên cứu đã công bố điều chế thành công sợi nano Si tinh khiết bằng phương pháp phát triển tinh thể từ 3 pha (hơi - lỏng - rắn) [5]. Những nghiên cứu khác lại chọn con đường điện phân muối nóng chảy để điều chế nano Si [6, 7]. Tất cả những công trình này đều cho thấy nỗ lực rất lớn của giới khoa học trong việc tổng hợp Si ở kích thước nano. Đặc biệt, kể từ khi Sandhage và các cộng sự sử dụng hơi Mg để khử vỏ tảo cát (còn gọi là tảo

silic, sinh vật đơn bào thuộc họ phytoplankton) thành Si xốp vào năm 2007 [8], liên tục nhiều cấu trúc nano khác nhau của Si như màng mỏng nano xốp [9], tinh thể nano [10], Si xốp [11] hay cấu trúc nano một chiều [12] đã được tổng hợp bằng chính phương pháp của Sandhage. Phương pháp này được gọi là phản ứng nhiệt magie (MRR), với phương trình tổng quát như sau:



Hình 2: hình dáng của tảo silic

Trong những nghiên cứu này, tác chất magie dưới dạng bột thường được đặt ở một vị trí nhất định so với tiền chất silic oxide. Điều này dẫn đến hệ quả là phản ứng vận chuyển hơi hóa học thường diễn ra với bản chất là phản ứng dị thể, khiến cho sản phẩm thường ít tinh khiết, ngoài Si còn có thể chứa Mg_2Si và SiO_2 chưa phản ứng. Vì vậy, để tăng mức độ đồng thể và hiệu suất của phản ứng, bột Mg sẽ được trộn với SiO_2 và tiến hành phản ứng nhiệt magie [13]. Tuy nhiên, lượng nhiệt khổng lồ sinh ra từ phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H = -586,7 \text{ kJ/mol}_{\text{silica}}$) [14] có thể hủy hoại cấu trúc của tiền chất silic oxide và thúc đẩy quá trình tụ hợp của các vi hạt Si vừa hình thành, khiến cho sản phẩm có kích thước hạt lớn. Gần đây hơn, Liu và các cộng sự [15] đã thành công trong việc tổng hợp nano tinh thể Si bằng phương pháp MRR trong môi trường muối nóng chảy như một dung môi của phản ứng. Mặc dù vậy, vẫn còn rất ít nghiên cứu chú ý đến bản chất tỏa nhiệt của phản ứng MRR vốn khiến cho nhiệt độ trung tâm của hệ tăng lên rất nhiều so với nhiệt độ thiết lập. Thực nghiệm cho thấy mức độ chênh lệch nhiệt độ thường đến vài trăm độ trong khi nhiệt dung của muối nóng chảy lại quá thấp để có thể tiêu thụ hiệu quả lượng nhiệt sinh ra. Do đó, sản phẩm Si được điều chế theo phương pháp này thường chỉ có độ xốp khiêm tốn ($120 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$). Chính vì vậy, điều khiển được nhiệt độ trong phản ứng tỏa nhiệt MRR một cách hiệu quả và kinh tế đã trở thành một nhu cầu lớn trong công nghiệp.

Để có thể thực hiện được mục tiêu trên, nhóm nghiên cứu của GS Michael M. Lerner đến từ

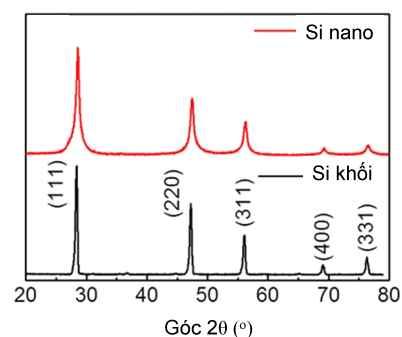
Khoa Hóa, Đại học Oregon, Hoa Kỳ đã sử dụng một cách thức mới, kết hợp phương pháp MRR với chất hấp thụ nhiệt NaCl [16]. Khảo sát sơ bộ cho thấy quá trình nóng chảy của NaCl ($\Delta H_{\text{nóng chảy}} = 28,8 \text{ kJ/mol}$) [17] có khả năng thu lấy một lượng lớn nhiệt sinh ra từ các phản ứng tỏa nhiệt, vì vậy, NaCl rất có thể sẽ là một giải pháp hữu hiệu trong vai trò một chất phụ gia thu nhiệt của phản ứng MRR điều chế nano Si.

Tổng hợp nano Si với phụ gia thu nhiệt NaCl

Si nano xốp được giáo sư Michael M. Lerner [16] tổng hợp dựa theo phản ứng nhiệt magie (MRR). Tảo cát ban đầu sẽ được phân tán trong dung dịch nước của NaCl với tỷ lệ $SiO_2/NaCl = 1/10$ dưới điều kiện khuấy trộn ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp này được đun đến 60°C , sau đó được sấy chân không ở 150°C để loại bỏ hết nước. Bột tảo cát/NaCl thu được (11 g) sẽ tiếp tục được trộn và nghiền với 0,9 g bột Mg, rồi nung trong lò nung ống ở 650°C trong vòng 2,5 giờ trong môi trường khí Ar. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, sản phẩm được ngâm rửa trong $H_2O/EtOH$. Tiếp đó, dung dịch HCl 1M và dung dịch HF 5% lần lượt được dùng để loại bỏ MgO và SiO_2 còn dư trên bề mặt. Cuối cùng, sản phẩm Si nano xốp được rửa với EtOH và sấy ở 60°C qua đêm.

Tính chất của nano Si điều chế

Cấu trúc tinh thể của Si nano vừa điều chế sẽ được khảo sát và so sánh với Si tinh thể khối (điều chế theo phương pháp MRR truyền thống không sử dụng NaCl) bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 3). Cả hai mẫu đều

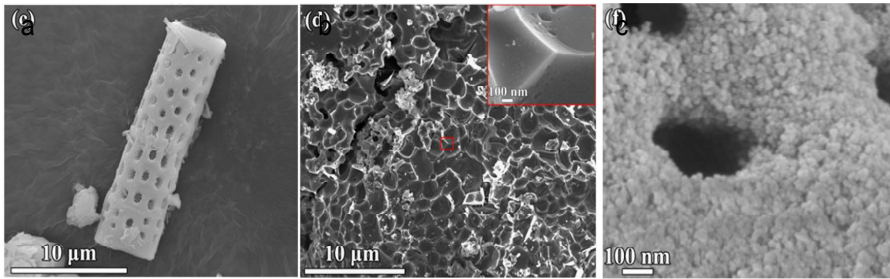


Hình 3: giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của 2 mẫu nano Si và Si khối

chứa những peak đặc trưng của pha lập phương Si (JCPDS No. 27-1402). Tuy nhiên, khi so phổ XRD của mẫu nano Si, các peak trong phổ của Si khối đều có bề rộng chân mũi phổ nhỏ hơn, dấu hiệu cho thấy độ tinh thể và kích thước tinh thể của Si trong Si khối cao hơn. Kích thước tinh thể của Si nano được ước lượng khoảng 12 nm. Sự chênh lệch này chỉ có thể được giải thích bởi hiệu ứng tiêu thụ nhiệt của NaCl trong MRR.

Hình 4a và 4b trình bày ảnh kính hiển vi điện tử FE-SEM của tảo cát và mẫu Si khối. Những hình ảnh này thể hiện rõ quá trình điều chế Si khối đã phá hủy hoàn toàn cấu trúc của tảo cát. Si khối sẽ hữu những hạt có bề mặt rất nhẵn với kích thước khoảng $1 \mu\text{m}$. Ngược lại, khi có mặt của NaCl (hình 4c), cấu trúc ống của tảo cát vẫn được bảo toàn một phần, đồng thời, các hạt Si có bề mặt gồ ghề với kích thước khoảng 10 nm. Kết quả này một lần nữa minh chứng cho nhiệt độ phản ứng thấp trong suốt quá trình MRR với chất hấp thụ nhiệt NaCl.

Thật vậy, đối với phản ứng MRR, khi nhiệt độ của lò tiến gần đến nhiệt độ nóng chảy của Mg (650°C), quá trình tỏa nhiệt



Hình 4: ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử FE-SEM của (a) tảo cát, (b) mẫu Si khối và (c) mẫu nano Si

MRR sẽ xảy ra. Nếu như không có biện pháp hấp thụ nhiệt, lượng nhiệt sinh ra sẽ khiến cho nhiệt độ phản ứng tăng mạnh, thúc đẩy các quá trình tái kết tinh Si, tạo ra tinh thể Si lớn. Nhưng khi có sự hiện diện của NaCl, ở 801°C, NaCl bắt đầu nóng chảy. Với khả năng dẫn nhiệt tốt của NaCl nóng chảy (0,8 W/m.K), nhiệt sinh ra của MRR có thể truyền thẳng tới NaCl và được NaCl hấp thụ, làm cho nhiệt độ phản ứng tăng chậm. Trong phương pháp điều chế của mình, giáo sư Lerner sử dụng 10 g NaCl cho 1 g silic oxide. Việc đưa nhiệt độ của hỗn hợp từ 650°C lên 801°C cần một nhiệt lượng khoảng 1,4 kJ. Còn quá trình nóng chảy của NaCl ứng với 10 g cần 5,0 kJ, trong khi việc bay hơi của Mg (khoảng 0,9 g) cần 6,1 kJ. Như vậy, tổng quá trình tiêu thụ nhiệt bởi NaCl và các quá trình trong hệ là vào khoảng từ 6,4 kJ đến 12,5 kJ, giá trị này phù hợp với lượng nhiệt sinh ra của phản ứng MRR (9,8 kJ/g_{silica}). Như vậy, việc sử dụng NaCl trong MRR hoàn toàn có khả năng hấp thụ một cách hiệu quả lượng nhiệt của phản ứng sinh ra, và từ đó tổng hợp được các hạt nano Si.

Phương pháp của GS Michael M. Lerner, vì vậy đã tạo ra một bước tiến rất lớn trong công nghiệp tổng hợp Si tinh khiết. Sử dụng một chất phụ gia rẻ tiền (NaCl), Lerner đã giải quyết được

bài toán sinh nhiệt của phản ứng MRR, cho phép trong tương lai tổng hợp không chỉ các vật liệu Si kích thước nano mà còn tổng hợp các vật liệu nano dựa trên composite giữa Si và Ge ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

[1] Cui Y and Lieber C.M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science* 291, 851-853 (2001).

[2] Liu A. et al. A high-speed silicon optical modulator based on a metal oxide semiconductor capacitor. *Nature* 427, 615-618 (2004).

[3] Henderson E.J. et al. Colloidally stable silicon nanocrystals with near-infrared photoluminescence for biological fluorescence imaging. *Small* 7, 2507-2516 (2011).

[4] Nagamori M, Malinsky I. & Claveau A. Thermodynamics of the Si-C-O system for the production of silicon carbide and metallic silicon. *Metall. Trans. B* 17, 503-514 (1986).

[5] Morales A.M. & Lieber C.M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* 279, 208-211 (1998).

[6] Nohira T, Yasuda K. & Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon. *Nat. Mater.* 2, 397-401 (2003).

[7] Cho S.K, Fan F.R.F. & Bard A.J. Electrodeposition of crystalline and photoactive silicon directly from silicon dioxide nanoparticles in molten CaCl₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12740-12744 (2012).

[8] Bao Z. et al. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. *Nature* 446, 172-175 (2007).

[9] Richman E.K, Kang C.B, Brezesinski T. & Tolbert S.H. Ordered mesoporous silicon through magnesium reduction of polymer templated silica thin films. *Nano Lett.* 8, 3075-3079 (2008).

[10] Gallego-Gomez F. et al. Light emission from nanocrystalline Si inverse opals and controlled passivation by atomic layer deposited Al₂O₃. *Adv. Mater.* 23, 5219-5223 (2011).

[11] Khripin C.Y, Pristin D., Dunphy D.R., Brinker C.J. & Kaehr B. Protein-directed assembly of arbitrary three-dimensional nanoporous silica architectures. *ACS Nano* 5, 1401-1409 (2011).

[12] Zhang Y. & Huang J. Hierarchical nanofibrous silicon as replica of natural cellulose substance. *J. Mater. Chem.* 21, 7161-7165 (2011).

[13] Yu Y. et al. Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon. *Adv. Mater.* 22, 2247-2250 (2010).

[14] Dean J.A. *Langer's Handbook of Chemistry*. 15th edn (McGraw-Hill, 1999).

[15] Liu X., Giordano C. & Antonietti M. A molten-salt route for synthesis of Si and Ge nanoparticles: chemical reduction of oxides by electrons solvated in salt melt. *J. Mater. Chem.* 22, 5454-5459 (2012).

[16] Luo W, Wang X, Meyers C., Wannenmacher N, Sirisaksoontorn W, Lerner M.M & Ji X. Efficient Fabrication of Nanoporous Si and Si/Ge Enabled by a Heat Scavenger in Magnesiothermic Reactions. *Sci. Rep.* 3, 1-7 (2013).

[17] Zalba B, Marin J.M., Cabeza L.F. & Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl. Therm. Eng.* 23, 251-283 (2003).