



## TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15 VÀ Mn – ZnO/SBA-15

Nguyễn Nhất Duy, Phan Thị Hoàng Oanh\*

Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày Tòa soạn nhận được bài: 22-11-2016; ngày phản biện đánh giá: 15-12-2016; ngày chấp nhận đăng: 24-3-2017

### TÓM TẮT

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu mới Mn – ZnO/SBA-15 có cấu trúc lục lăng với hướng ứng dụng làm vật liệu xúc tác quang cho các phản ứng phân hủy các chất hữu cơ độc hại trong nước thải. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ZnO có pha tạp Mn lên chất nền SBA-15. Lượng ZnO tối đa có thể tẩm lên SBA-15 là 30% về khối lượng. Các tỉ lệ mol Mn/Zn được khảo sát là 1/100; 2/100 và 3/100.

**Từ khóa:** Mn-ZnO/SBA-15, SBA-15, ZnO, vật liệu mao quản trung bình.

### ABSTRACT

#### *Synthesizing Mesoporous SBA-15 and Mn – ZnO/SBA-15 Materials*

We have successfully synthesized the new hexagonal structure material Mn-ZnO/SBA-15 used as photocatalysts for photocatalytic wastewater treatment. The material is synthesized by the impregnation of Mn-doped ZnO substrates to SBA-15. The maximum amount of ZnO can be coated on SBA-15 is 30 weight percent. Molar ratios 1/100, 2/100 and 3/100 of Mn/Zn were investigated.

**Keywords:** Mesoporous materials, Mn-ZnO/SBA-15, SBA-15, ZnO.

### 1. Mở đầu

Hiện nay, ô nhiễm môi trường ở nước ta ngày càng nghiêm trọng, đặc biệt là môi trường nước thể hiện rõ ở các dòng kênh, các con sông đen ngòm, bốc mùi hôi thối đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe, chất lượng cuộc sống và sự phát triển bền vững của đất nước. Ô nhiễm môi trường nước chủ yếu do nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp từ các nhà máy, các khu công nghiệp. Thành phần chủ yếu trong nước thải là các chất hữu cơ độc hại, xử lý các hóa chất này rất tốn kém và khó khăn. Vì vậy, giải pháp lí tưởng nhất là oxi hóa hoàn toàn chất thải hữu cơ thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O với các tác nhân oxi hóa và các chất xúc tác không để lại ảnh hưởng cho môi trường.

Vật liệu mao quản trung bình trật tự SBA-15 có diện tích bề mặt lớn và kích thước mao quản rộng, đồng nhất, hứa hẹn nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác [1], [2]. Các công trình nghiên cứu đã chứng minh khả năng quang xúc tác tuyệt

\* Email: oanhpth@hcmup.edu.vn

vòi của ZnO trong các phản ứng phân hủy các chất hữu cơ độc hại trong nước thải. Sự pha tạp thêm Mn vào mạng tinh thể ZnO sẽ giúp xúc tác hoạt động được ở vùng ánh sáng khả kiến, làm tăng khả năng ứng dụng xúc tác vào thực tế. Trong bài báo này chúng tôi tổng hợp vật liệu mới Mn-ZnO/SBA-15 với hướng ứng dụng làm chất xúc tác quang nhằm phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước [3].

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

#### Tổng hợp SBA-15

SBA-15 được tổng hợp từ dung dịch natri silicat có mặt chất tạo khung Pluronic P<sub>123</sub> (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>). Cân 4 gam Pluronic P<sub>123</sub> cho vào 20 ml HCl (36,8%) và 100 g H<sub>2</sub>O. Khuấy bằng máy khuấy từ cho tan hết, sau đó để yên trong 2h. Cân 14,4 gam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> cho vào 50 gam H<sub>2</sub>O, khuấy tan hoàn toàn. Nhỏ từ từ dung dịch Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> vào cốc đựng dung dịch P<sub>123</sub>. Khuấy hỗn hợp trong 24h ở 40°C. Chuyển hỗn hợp vào bình thủy tinh và giữ ở nhiệt độ 100°C trong 24h. Lấy hỗn hợp ra khỏi bình và lọc hỗn hợp, rửa bằng nước cất cho đến khi hết bọt. Chuyển hỗn hợp vào cốc đem sấy ở 100°C trong 24h. Nung sản phẩm sấy ở nhiệt độ 550°C trong 6h [4]. Sản phẩm thu được là SBA-15.

#### Tổng hợp ZnO/SBA-15

Cân một khối lượng chính xác muối Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (tính toán theo lượng tấm) và 2 gam SBA-15, cho vào cốc thủy tinh 100 ml, thêm vào cốc 50 ml ancol etylic. Hỗn hợp được khuấy đều và gia nhiệt ở 40°C để đuổi hết dung môi, tiếp tục sấy khô ở 100°C, sau đó nung ở 550°C trong 5 giờ để thu được vật liệu SBA-15 mang ZnO. Sản phẩm được kí hiệu là nZnO/SBA-15. Trong đó, n là phần trăm khối lượng ZnO trong hỗn hợp tính trên tổng lượng ZnO và SBA-15; n = 20; 30; 40 [5].

$$n = \frac{m_{ZnO}}{m_{ZnO} + m_{SBA-15}} \cdot 100$$

#### Tổng hợp Mn-ZnO/SBA-15

Sau khi xác định được lượng ZnO tấm thích hợp lên SBA-15, tiến hành pha tạp Mn: Cân một khối lượng chính xác muối MnCl<sub>2</sub> và Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (tính toán theo lượng tấm) và 2gam SBA-15, cho vào cốc thủy tinh 100 ml, thêm vào cốc 50 ml ancol etylic. Hỗn hợp được khuấy đều và gia nhiệt ở 40°C để đuổi hết dung môi, tiếp tục sấy khô ở 100°C, sau đó nung ở 550°C trong 5 giờ. Sản phẩm được kí hiệu là mMn - nZnO/SBA-15. Trong đó, n là phần trăm khối lượng ZnO tính trên tổng lượng ZnO và SBA-15, m là số mol Mn ứng với 100 mol ZnO có trong mẫu (m = 1; 2; 3).

### 2.2. Các phương pháp vật lí dùng khảo sát các đặc tính của vật liệu

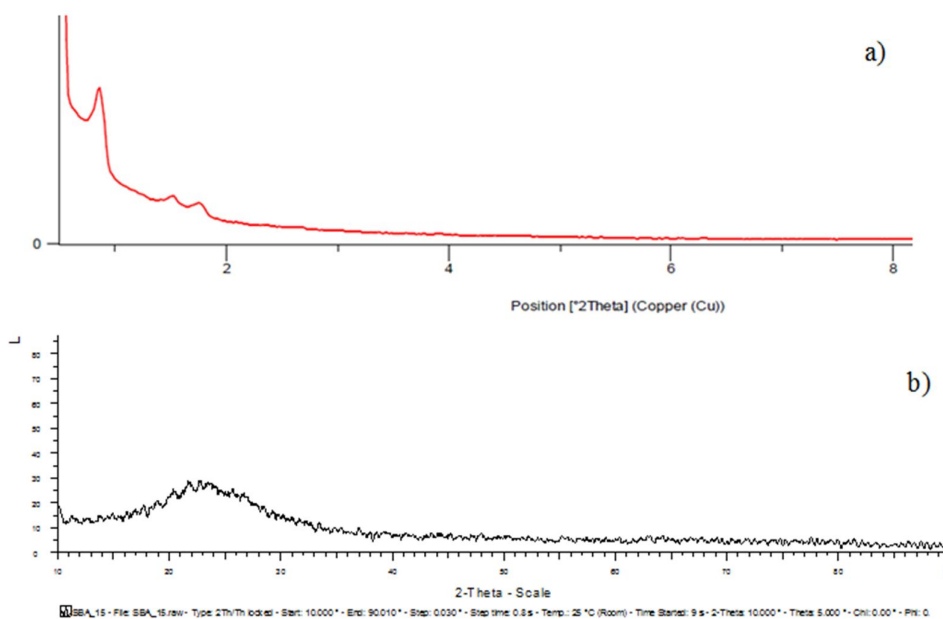
Thành phần hóa học, thành phần pha, cấu trúc tinh thể, kích thước lỗ xốp, cấu trúc mao quản... của các vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) quét góc lớn và quét góc nhỏ trên máy Brucker D8 Advance (Đức); phương

pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ ghi trên máy NOVA 3200e của hãng Quantachrome (Mỹ), từ đó tính diện tích bề mặt theo phương pháp BET; phương pháp SEM và TEM khảo sát cấu trúc tinh thể của vật liệu trên thiết bị FE SEM S4800 HITACHI (Nhật Bản) và JEOL – 1400 (Nhật Bản); phương pháp EDX xác định thành phần phần trăm các nguyên tố có trong vật liệu trên máy HORIBA model 7593-h (Anh).

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Vật liệu SBA – 15

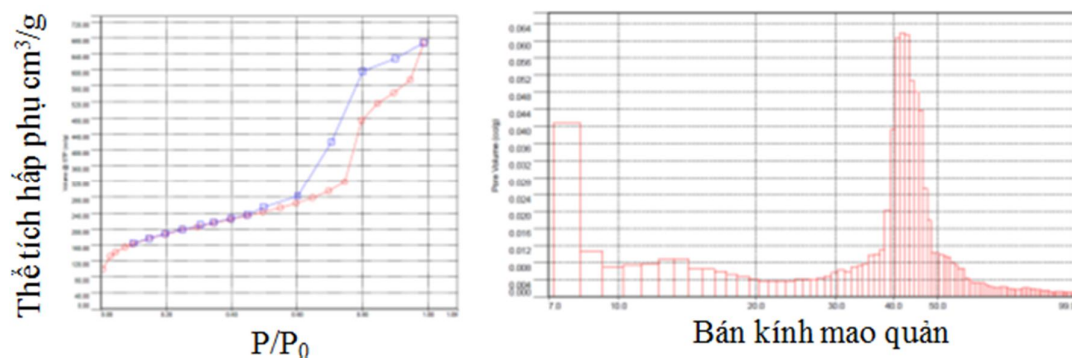
Giản đồ XRD quét ở góc nhỏ và quét ở góc lớn của mẫu SBA–15 được trình bày lần lượt ở Hình 1a và Hình 1b.



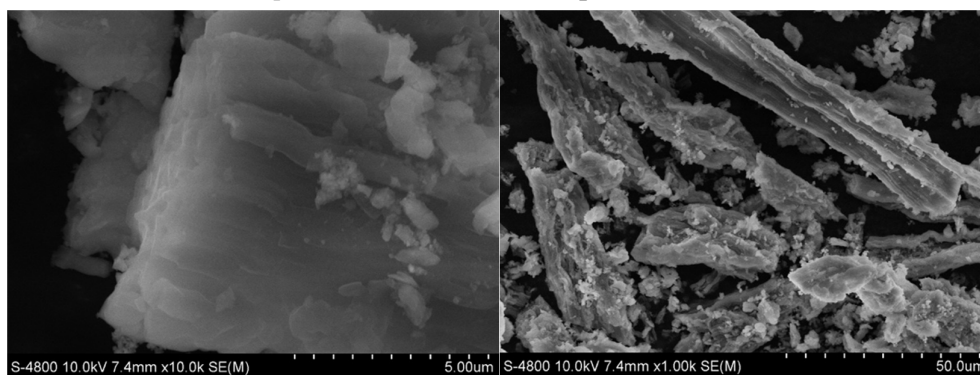
**Hình 1.** Giản đồ XRD của mẫu SBA–15 góc nhỏ (a) và góc lớn (b)

Vùng góc nhỏ trong khoảng  $2\theta = 0,5 - 5$  độ cho ba peak rất rõ, theo thứ tự tương ứng với ba mặt (100), (110) và (200) đặc trưng cho cấu trúc lục lăng của SBA–15. Kết quả này cho thấy vật liệu thu được là SBA–15 có độ trật tự cao.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$  và sự phân bố kích thước mao quản của mẫu SBA–15 được trình bày ở Hình 2. Tính toán từ các kết quả đo được cho thấy: Diện tích bề mặt riêng của mẫu SBA–15 là  $670 \text{ m}^2/\text{g}$  (tính theo phương pháp BET), bán kính lỗ xốp phổ biến là  $40,73 \text{ \AA}$ . Đường cong hấp phụ và giải hấp  $N_2$  của SBA–15 cho thấy khả năng hấp phụ tốt của vật liệu.

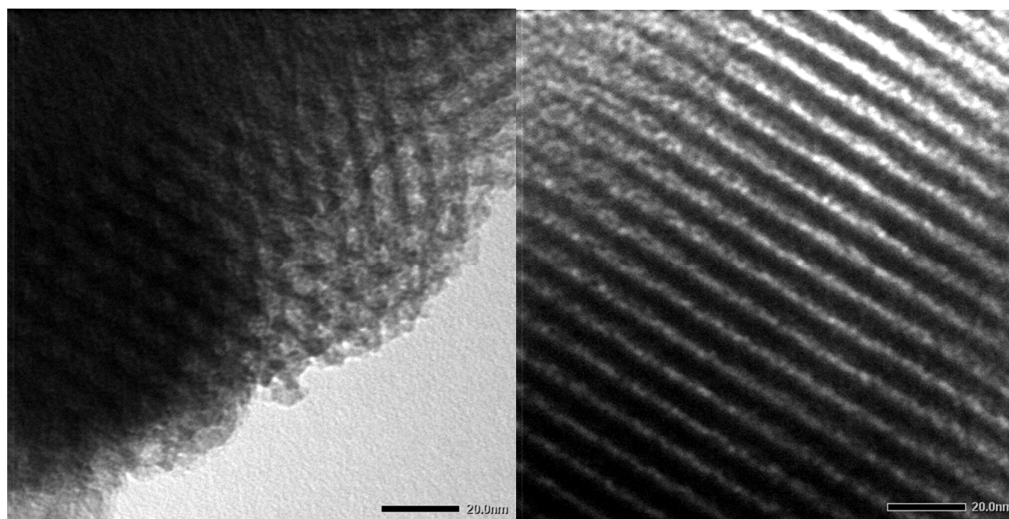


**Hình 2.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$ , và sự phân bố kích thước mao quản của SBA-15



**Hình 3.** Ảnh SEM của SBA-15

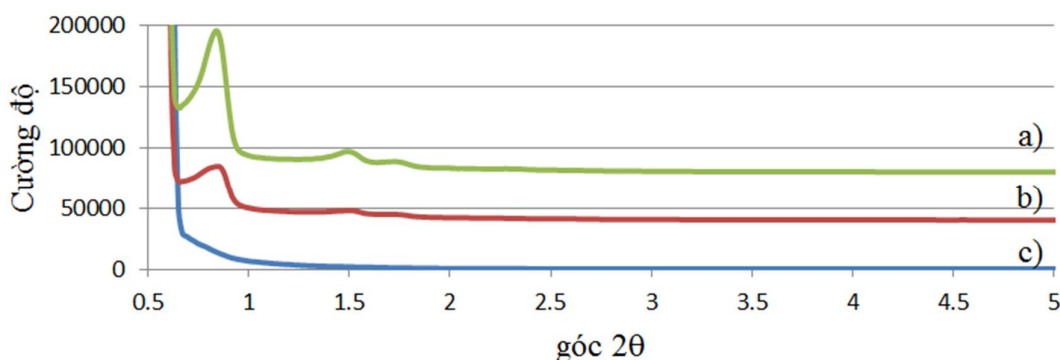
Ảnh SEM của SBA-15 (Hình 3) cho thấy: Vật liệu có hình thoi dài, xếp thành từng bó sợi đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình SBA-15. Cấu trúc lục lăng điển hình của SBA-15 thể hiện trên ảnh TEM (Hình 4).



**Hình 4.** Ảnh TEM của SBA-15

### 3.2. Vật liệu ZnO/SBA-15

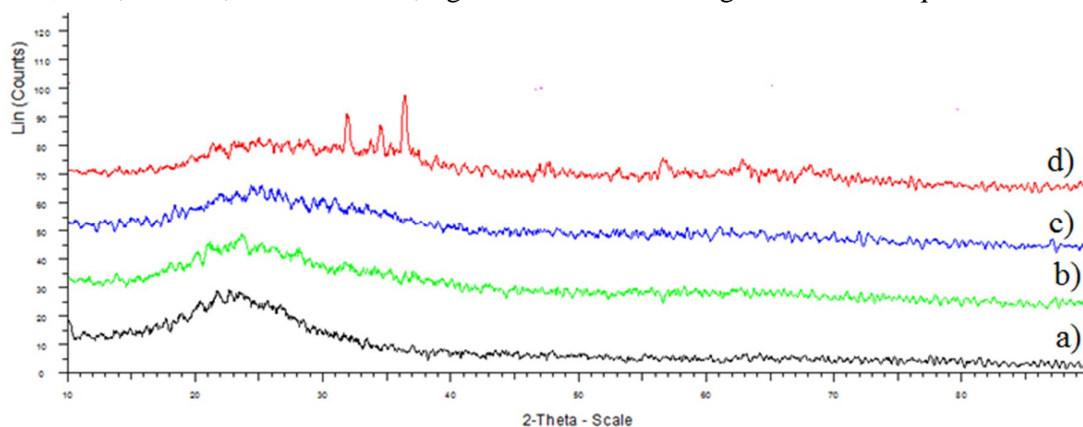
Hình 5 là kết quả nhiễu xạ tia X góc nhỏ với  $2\theta$  trong khoảng 0,5-5 độ của các mẫu nZnO/SBA-15 (n = 20; 30; 40).



**Hình 5.** Giản đồ nhiễu xạ tia X góc nhỏ

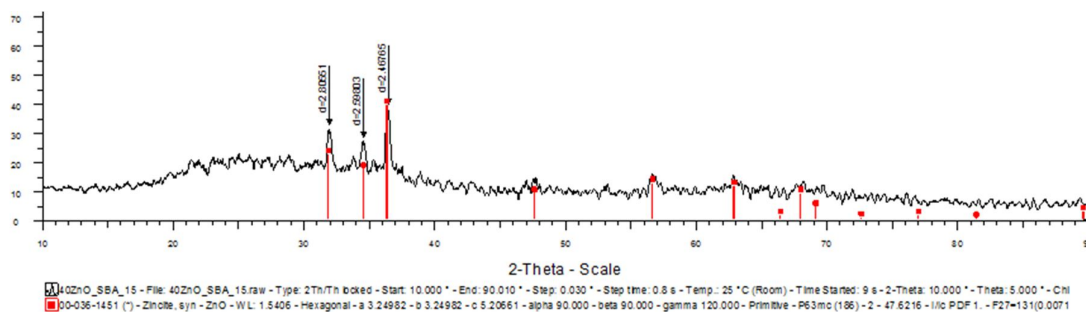
của 20ZnO/SBA-15 (a), 30ZnO/SBA-15 (b) và 40ZnO/SBA-15 (c)

Hình 5 cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu 20ZnO/SBA-15, 30ZnO/SBA-15 vẫn xuất hiện peak ứng với nhiễu xạ của mặt (100), điều này chứng tỏ cấu trúc lục lăng của vật liệu được vẫn được bảo toàn. Tuy nhiên, khi hàm lượng ZnO tăng từ 20% đến 30% thì cường độ các peak ứng với các mặt (100), (110) và (200) có sự giảm đi rõ rệt. Khi hàm lượng ZnO là 40% ZnO thì cường độ peak của mặt (100) giảm khá mạnh, và peak tương ứng các mặt (110), (200) gần như biến mất. Nguyên nhân có lẽ do sự hình thành lớp oxit khá dày trên bề mặt mao quản (Hình 6d và Hình 7), dẫn đến giảm sự tương phản giữa không gian bên trong các mao quản. Hệ quả là cường độ các cực đại nhiễu xạ giảm. Giản đồ XRD quét góc lớn của mẫu 40ZnO/SBA-15 (Hình 7) cho thấy: Khi lượng ZnO đạt tới 40%, có sự xuất hiện các tinh thể lục giác zincite ZnO bên ngoài thành mao quản.



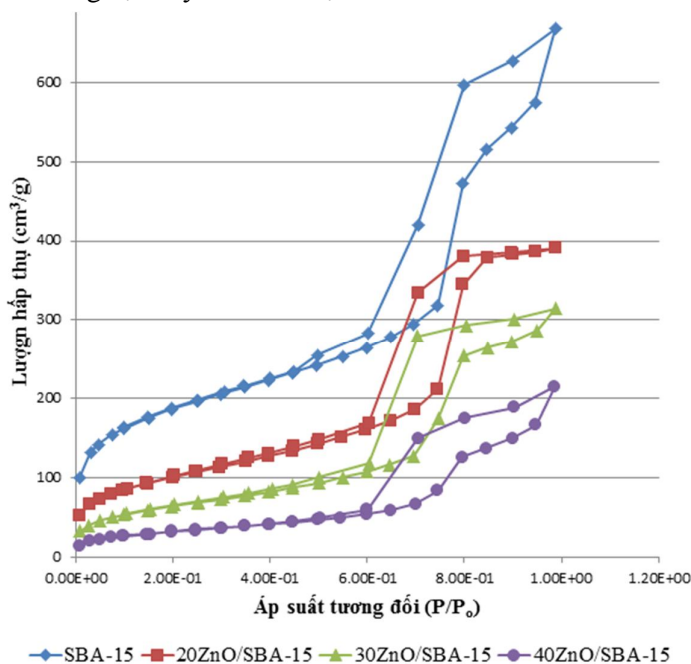
**Hình 6.** Giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn

của SBA-15 (a), 20ZnO/SBA-15 (b), 30ZnO/SBA-15 (c) và 40ZnO/SBA-15 (d)



**Hình 7.** Giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn của 40ZnO/SBA-15

Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  ở 77K của các mẫu SBA-15 và  $nZnO/SBA-15$  (Hình 8) cho thấy: Đồ thị có một vòng khuyết (hiện tượng trễ) đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình. Điều này chứng tỏ cấu trúc mao quản trung bình của các mẫu vẫn được bảo toàn sau quá trình tẩm oxit kim loại. Tuy nhiên, có những sự thay đổi nhất định sau khi tẩm.



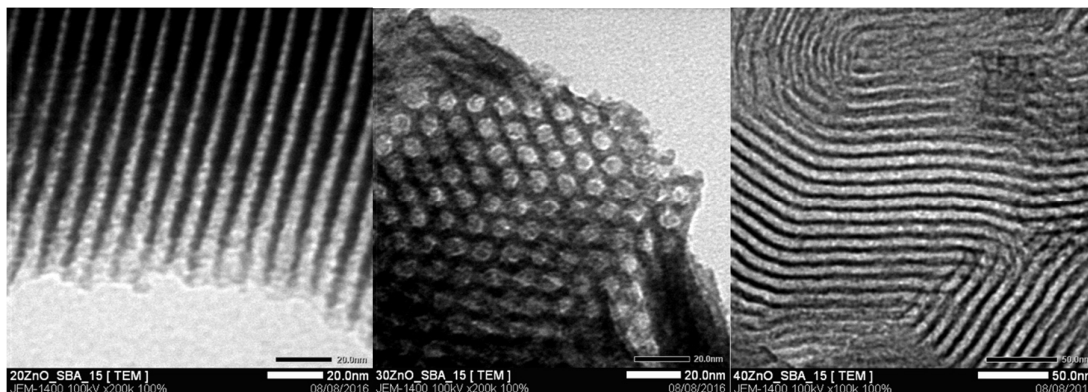
**Hình 8.** Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$

ở 77K của: SBA-15; 20ZnO/SBA-15; 30ZnO/SBA-15 và 40ZnO/SBA-15

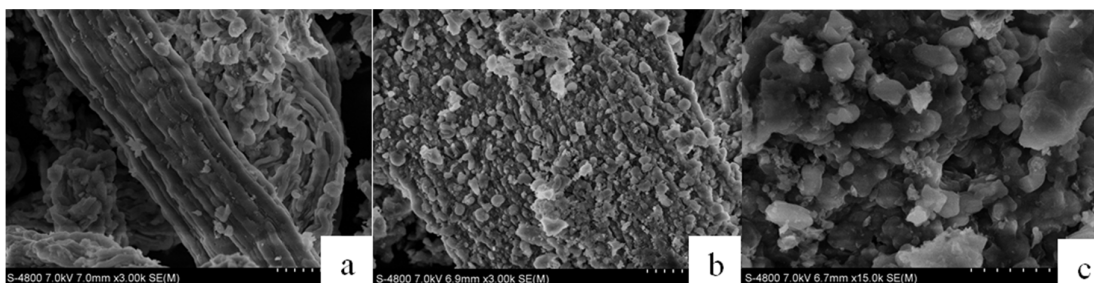
So với SBA-15, các mẫu ZnO/SBA-15 có sự sụt giảm thể tích mao quản và diện tích bề mặt theo sự tăng hàm lượng ZnO đưa vào. Hình dạng đường cong thay đổi đáng kể khi lượng tẩm đạt đến 40% ZnO. Nguyên nhân của sự thay đổi này là do có sự hình thành các lớp oxit kẽm khá dày trên bề mặt bên trong các mao quản và có khả năng làm giảm đường kính mao quản. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu SBA-15, 20ZnO/SBA-15,

30ZnO/SBA-15 và 40ZnO/SBA-15 tính theo BET lần lượt là 670; 362; 230 và 117 m<sup>2</sup>/g: giảm dần khi tăng lượng ZnO.

Ảnh TEM của các vật liệu 20ZnO/SBA-15; 30ZnO/SBA-15 và 40ZnO/SBA-15 (Hình 9) cho thấy: với lượng tải là 20%, 30% và 40% ZnO, cấu trúc lục lăng của vật liệu vẫn được bảo toàn mặc dù đã bị che phủ một phần do ZnO. Tuy nhiên, ảnh SEM (Hình 10) cho thấy: khi tăng lượng tải, hình ảnh các bó sợi không còn quan sát được nữa do hình thành nhiều hạt ZnO trên bề mặt mao quản của vật liệu.



**Hình 9.** Ảnh TEM của các vật liệu  
20ZnO/SBA-15; 30ZnO/SBA-15 và 40ZnO/SBA-15



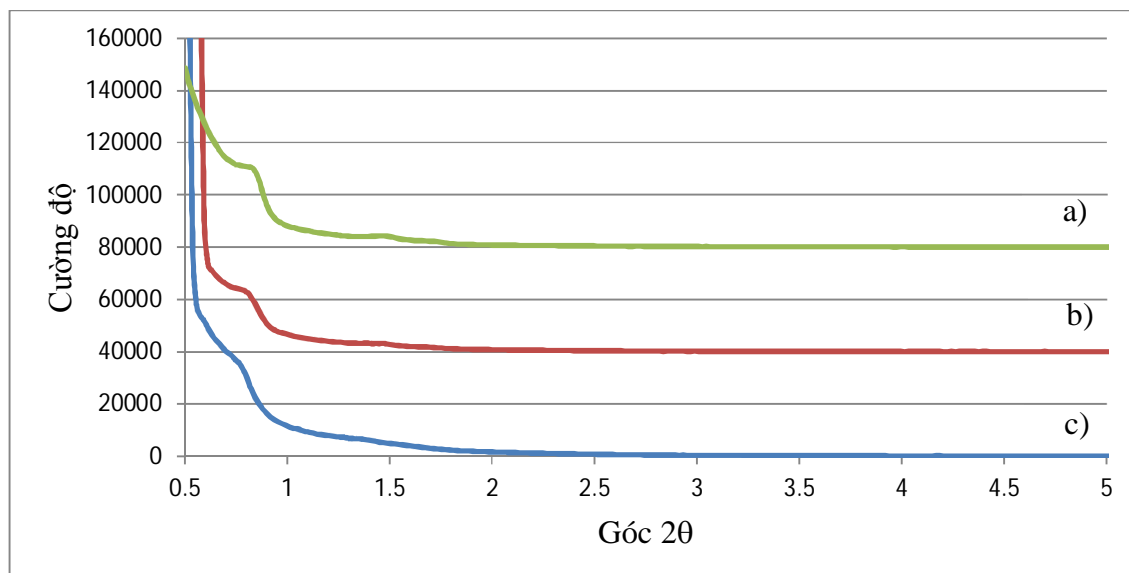
**Hình 10.** Ảnh SEM của các vật liệu  
20ZnO/SBA-15(a); 30ZnO/SBA-15(b) và 40ZnO/SBA-15 (c)

Ở mẫu 40% ZnO, lượng ZnO quá nhiều sẽ lấp hết các lỗ xốp mao quản (làm mất hết các peak ở góc nhỏ XRD góc nhỏ), kết tụ nhiều hạt ZnO tinh thể che phủ các mao quản.

Theo các kết quả trên, lượng tải 30% ZnO được chọn cho nghiên cứu tiếp theo vì sẽ mang được nhiều xúc tác lên vật liệu mà cấu trúc vật liệu ít thay đổi, chưa có sự che phủ mao quản.

### 3.3. Vật liệu Mn – 30ZnO/SBA-15

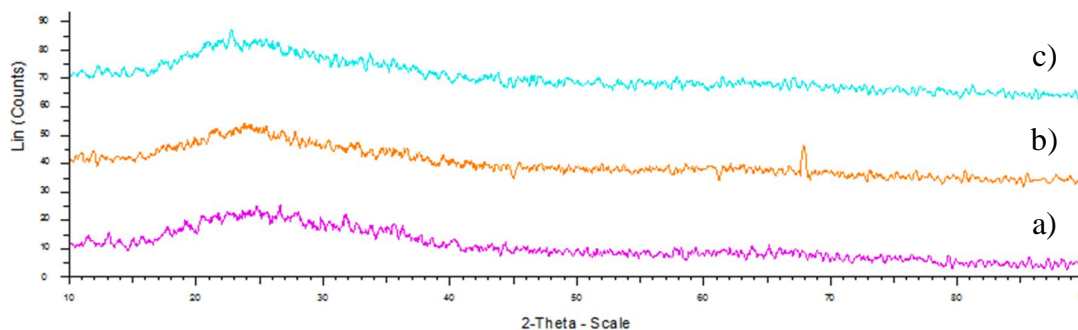
Mn được pha tạp vào 30ZnO/SBA-15 tạo các mẫu mMn – 30ZnO/SBA-15 với m là số mol Mn ứng với 100 mol Zn trong mẫu (m = 1; 2; 3). Hình 11 là kết quả nhiễu xạ tia X góc nhỏ với  $2\theta$  trong khoảng 0,5 – 5 độ của các mẫu mMn – 30ZnO/SBA-15.



**Hình 11.** Giản đồ nhiễu xạ tia X

của:  $1Mn - 30ZnO/SBA-15$  (a),  $2Mn - 30ZnO/SBA-15$  (b) và  $3Mn - 30ZnO/SBA-15$  (c)

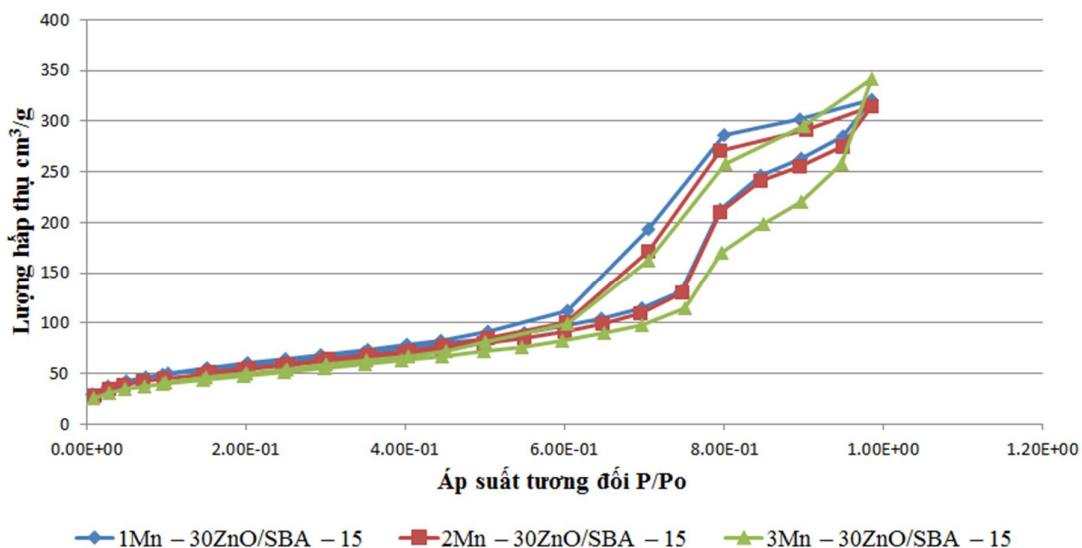
Giản đồ nhiễu xạ tia X quét góc nhỏ cho thấy: tất cả các mẫu  $mMn - 30ZnO/SBA-15$  vẫn xuất hiện peak ứng với nhiễu xạ của mặt (100), điều này chứng tỏ cấu trúc lục lăng của vật liệu được vẫn được bảo toàn. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng pha tạp Mn, cường độ các peak ứng với các mặt (100), (110) và (200) có sự giảm đi rõ rệt. Đặc biệt, với lượng pha tạp 3/100, cường độ peak của mặt (100) giảm khá mạnh, và peak tương ứng các mặt (110), (200) gần như biến mất. Nguyên nhân có lẽ do sự thay thế Mn vào mạng tinh thể ZnO làm xáo trộn mạng tinh thể và có thể hình thành  $MnO_2$  bên trong lẫn bên ngoài mao quản, dẫn đến giảm sự tương phản giữa không gian bên trong các mao quản. Hệ quả là cường độ các cực đại nhiễu xạ giảm.



**Hình 12.** Giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn

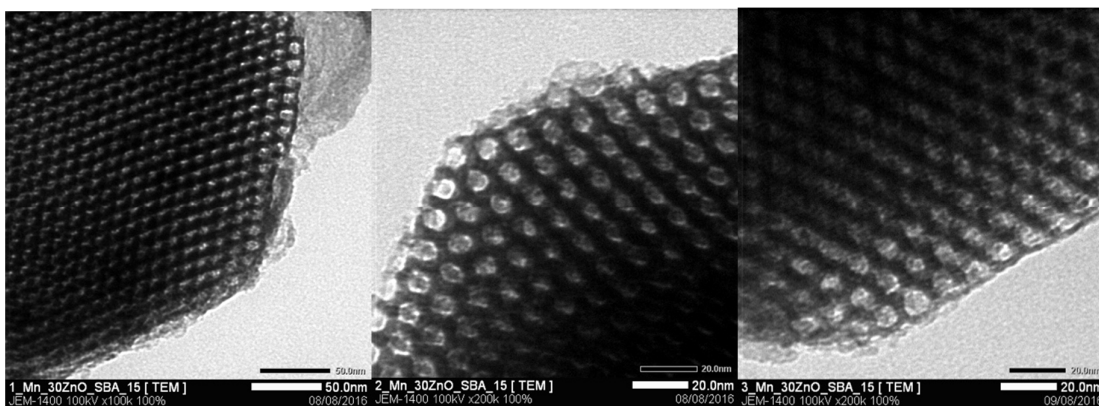
của:  $1Mn - 30ZnO/SBA-15$  (a),  $2Mn - 30ZnO/SBA-15$  (b) và  $3Mn - 30ZnO/SBA-15$  (c)

Ở giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn (Hình 12) không thu được các peak của ZnO (phù hợp với kết quả nghiên cứu trên) cũng như  $MnO_2$  (do lượng Mn pha tạp quá nhỏ nên không thể phát hiện được bằng phương pháp XRD).



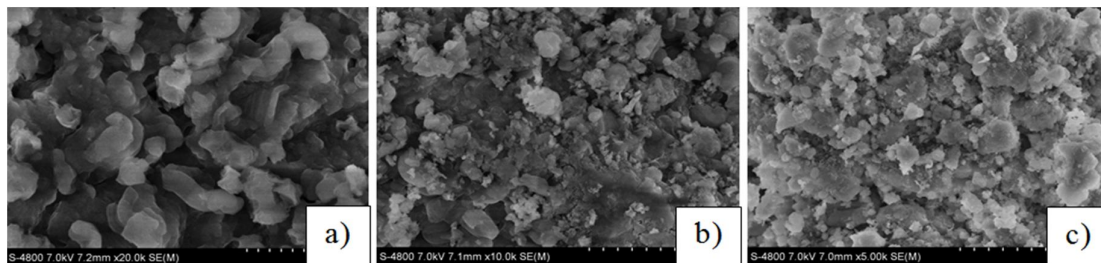
**Hình 13.** Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  ở 77K của các mẫu 1Mn - 30ZnO/SBA - 15, 2Mn - 30ZnO/SBA - 15 và 3Mn - 30ZnO/SBA - 15

Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  ở 77K của các mẫu mMn - 30ZnO/SBA-15 cho thấy: Do lượng Mn pha tạp là khá nhỏ nên không ảnh hưởng nhiều đến khả năng hấp phụ của vật liệu nhưng cũng làm giảm nhẹ diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của 1Mn - 30ZnO/SBA-15, 2Mn - 30ZnO/SBA-15 và 3Mn - 30ZnO/SBA-15 lần lượt là 210; 194 và 173  $m^2/g$ .



**Hình 14.** Ảnh TEM của các mẫu 1Mn - 30ZnO/SBA-15, 2Mn - 30ZnO/SBA-15 và 3Mn - 30ZnO/SBA-15

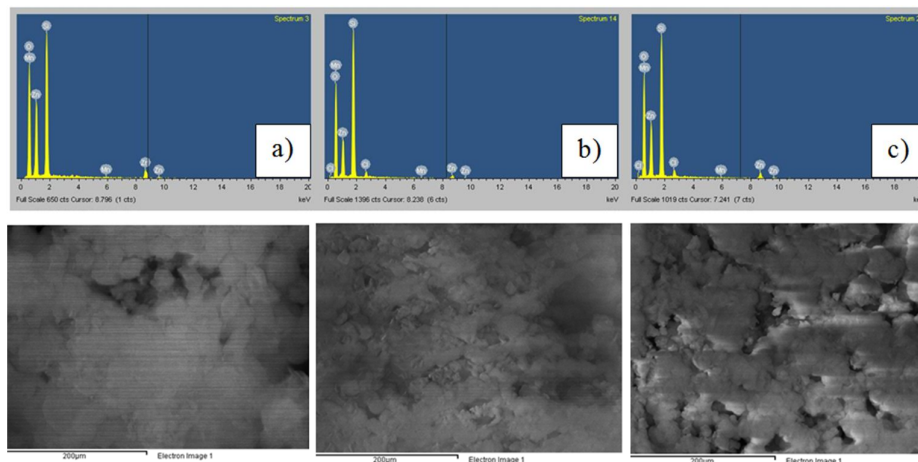
Ảnh TEM (Hình 14) cho thấy các mẫu  $m\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  vẫn giữ được cấu trúc lục lăng của SBA-15. Tuy nhiên, xuất hiện các hạt nhỏ kết tụ trên bề ngoài mao quản (ảnh SEM, Hình 15).



Hình 15. Ảnh SEM của các mẫu

$1\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  (a),  $2\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  (b) và  $3\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  (c)

Lượng pha tạp đi vào mẫu được xác định bằng phương pháp EDX (Hình 16) và được trình bày lại ở Bảng 1.



Hình 16. Kết quả EDX của các mẫu

$1\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  (a),  $2\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  (b) và  $3\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$  (c)

Bảng kết quả % về khối lượng của các nguyên tố trong các mẫu  
 $m\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$

	$1\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$	$2\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$	$3\text{Mn} - 30\text{ZnO/SBA-15}$
	<b>% khối lượng</b>	<b>% khối lượng</b>	<b>% khối lượng</b>
O	43,4	47,22	45,52
Si	28,11	31,76	28,92
Mn	0,26	0,56	0,9
Zn	28,23	18,63	22,46
Cl	0	1,17	2,2
Tổng	100	100	100
Tính lại tỉ lệ	$1\text{Mn} - 35,27\text{ZnO/SBA-15}$	$3,55\text{Mn} - 23,62\text{ZnO/SBA-15}$	$4,74\text{Mn} - 28,89\text{ZnO/SBA-15}$

Do quá trình tổng hợp xúc tác trong dung môi là ancol etylic nên không thể kiểm soát tỉ lệ pha tạp đúng tỉ lệ được. Nhưng theo kết quả EDX cũng khá phù hợp với sự tăng %Mn chứng tỏ Mn đã thay thế một phần Zn trong ZnO để tạo ra vật liệu Mn – 30ZnO/SBA – 15.

#### 4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu SBA-15 bằng phương pháp đơn giản đi từ nguồn cung cấp Si là thủy tinh lỏng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  cho tính chất tốt như SBA-15 thương mại với giá thành thấp. Đã xác định để vẫn giữ được các đặc tính của vật liệu mao quản trung bình hàm lượng ZnO tối đa có thể tẩm lên SBA-15 là 30% về khối lượng. Đã tổng hợp thành công vật liệu Mn – 30ZnO/SBA-15 với các tỉ lệ mol Mn/Zn bằng 1/100; 2/100 và 3/100.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [2] Lê Thanh Sơn và cộng sự, "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," *Tạp chí Hóa học*, T. 47 (6), 698 – 703, 2009.
- [3] Hamid Reza Pouretedal, Sara Basati, "Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS Nanoparticles in Mesoporous SBA – 15," *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 1, pp. 11 – 19, 2015.
- [4] Nguyễn Đình Tiến và cộng sự, "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu Ti-SBA – 15 từ thủy tinh lỏng Việt Nam và tính chất xúc tác trong phản ứng oxi hóa  $\alpha$ -Pinen," *Tạp chí Hóa Học*, T. 45 (5), 565 – 569, 2007.
- [5] G. D. Mihai, V. Meynen, N. Bilba, E. Popovici and P. Cool, "Study of the structural and photocatalytic properties of ZnO/SBA – 15 materials obtained by an acid catalysed sol-gel method," *216th ECS Meeting, Abstract #154, The Electrochemical Society*, 154, 2009.