

FABRICATION, STUDY OF PROPERTIES OF SiO₂ NANOMATERIALS AND APPLICATION IN MECHANICAL PROCESSING

Phạm Minh Tân*, Bui Thi Hien Uyen, Nguyen Van Truong, Hoang Tien Dat

TNU - University of Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	09/6/2023	This article presents the results of fabrication of silica (SiO ₂) nanoparticles with size larger than 100 nm by Stöber method from the precursor Tetraethyl orthosilicate (TEOS), (C ₂ H ₅ O) ₄ -Si in ethanol solvent. Silica SiO ₂ nanoparticles were formed through the solgel reaction form a porous matrix. The SiO ₂ nanoparticles after fabrication were investigated for morphology and size through scanning electron microscopy (SEM). Information about the structure of SiO ₂ nanoparticles was studied through X-ray diffraction (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR). The stability of the particles in the solvent were investigated through measurement of Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta potential (ζ). The results show that, SiO ₂ particles have spherical shape, uniform size, monodisper, stability in the solvent, amorphous phase structure. After fabrication, SiO ₂ particles with large size (~130 nm) were mixed in lubricating solution and tested in composite drilling, the results show that the fabricated SiO ₂ particles have many potential applications in mechanical processing.
Revised:	23/6/2023	
Published:	23/6/2023	
KEYWORDS		
Stöber		
Silica nanoparticles		
Mechanical engineering		
Drilling		
Nanofluid		

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO SiO₂ VÀ THỬ NGHIỆM ỨNG DỤNG TRONG GIA CÔNG CƠ KHÍ

Phạm Minh Tân*, Bùi Thị Hiền Uyên, Nguyễn Văn Trường, Hoàng Tiến Đạt

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	09/6/2023	Bài báo này trình bày kết quả chế tạo các hạt nano silica (SiO ₂) kích thước hơn 100 nm bằng phương pháp Stöber từ tiền chất Tetraethyl orthosilicate (TEOS), (C ₂ H ₅ O) ₄ -Si trong dung môi ethanol. Các hạt nano silica SiO ₂ được hình thành thông qua phản ứng solgel tạo thành nền xốp. Các hạt nano SiO ₂ sau khi chế tạo được khảo sát về hình thái, kích thước thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Thông tin về cấu trúc của hạt nano SiO ₂ được nghiên cứu thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Độ ổn định của hạt trong môi trường được khảo sát thông qua phép đo tán xạ ánh sáng động (DLS) và thế Zeta (ζ). Kết quả cho thấy, các hạt SiO ₂ chế tạo được có dạng hình cầu, kích thước đồng đều, đơn phân tán, ổn định trong môi trường, cấu trúc pha vô định hình. Các hạt SiO ₂ có kích thước lớn (cỡ 130 nm) sau khi chế tạo được pha trong dung dịch bôi trơn và thử nghiệm trong khoan composite, các kết quả cho thấy hạt SiO ₂ chế tạo được có nhiều tiềm năng ứng dụng trong gia công cơ khí.
Ngày hoàn thiện:	23/6/2023	
Ngày đăng:	23/6/2023	
TỪ KHÓA		
Stöber		
Hạt nano silica		
Gia công cơ khí		
Khoan		
Nanofluid		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8100>

* Corresponding author. Email: tanpm@tnut.edu.vn

1. Mở đầu

Hạt nano silica là các hạt SiO_2 xốp kích thước nano, nền silica lại ổn định về cấu trúc, không độc, có khả năng tương thích cao với các môi trường. Hạt nano SiO_2 có nhiều ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau, do đó được nhiều nhà khoa học quan tâm chế tạo và khảo sát các tính chất của chúng. Một số lĩnh vực ứng dụng các hạt nano silica như: quang điện tử, phụ gia dầu khí, xúc tác, màng phủ quang học, dẫn thuốc, đánh dấu sinh học [1] - [9]. Có ba phương pháp cơ bản để chế tạo hạt nano silica, đó là Stöber, micelle thuận và micelle đảo. Điểm cốt lõi của việc chế tạo là tạo các phản ứng sol-gel của các alkoxit silic trong các trung tâm phản ứng kích thước nano, từ đó hình thành các mạng nền SiO_2 xốp kích thước nano. Kích thước của hạt phụ thuộc vào kích thước của các trung tâm phản ứng.

Ưu điểm của hai phương pháp micelle thuận và micelle đảo là tạo được các hạt nano silica kích thước nhỏ, tính đơn phân tán trong dung môi rất tốt. Tuy nhiên, nhược điểm của các phương pháp này là chế tạo phức tạp do phải sử dụng các chất hoạt động bề mặt để tạo các trung tâm phản ứng, do đó cần phải có thêm một bước là loại bỏ chất hoạt động bề mặt sau khi chế tạo để sử dụng được các hạt silica. Sử dụng các phương pháp micelle có thể chế tạo được các hạt silica kích thước 10–100 nm [10], [11]. So với các phương pháp micelle thì phương pháp Stöber đơn giản hơn vì không sử dụng hoạt động bề mặt, các hạt chế tạo bằng phương pháp này thường có kích thước lớn hơn, từ 50 nm tới 2 μm [12], [13]. Do đó, để sử dụng hạt nano silica với các mục đích khác nhau, người ta lựa chọn một trong các phương pháp nêu trên để chế tạo các hạt nano với kích thước phù hợp.

Phương pháp Stöber được phát minh ra bởi Stöber và các đồng nghiệp vào năm 1968, đó là việc tạo ra các hạt nano, micro silica dựa trên phản ứng thủy phân precursor silica alkoxide (tetraethyl orthosilicate –TEOS hoặc methyltetraethyl orthosilicate MTEOS) trong các loại rượu như methanol, ethanol, npropanol và nbutanol hoặc trong hỗn hợp các rượu cũng như trong các ête với xúc tác là ammoniac. Trong điều kiện nồng độ rất thấp của các tiền chất, các hạt silica hình thành thay thế cho các mạng gel rắn. Kích thước hạt có thể điều khiển trong khoảng từ 50 nm tới 2 μm bằng cách thay đổi nồng độ ammonia, tỷ lệ alkoxyde và nước và thay đổi loại dung môi [14]. Hạt SiO_2 do là các hạt xốp, có độ đàn hồi và độ bền cơ học cao nên khi sử dụng chúng trong các dung dịch bôi trơn sẽ giảm thiểu ma sát và lực khoan cắt, do đó đạt hiệu quả cao trong gia công cơ khí nói chung và khoan nói riêng [15], [16].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của hạt silica SiO_2 với kích thước lớn hơn 100 nm, sau đó phân tán chúng trong dầu đậu nành và thử nghiệm dung dịch này trong việc khoan composite.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merk, 99,9%), Tetraethyl orthosilicate (TEOS) ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, Sigma-Aldrich, >99%), Ammoniac, NH_4OH , Sigma-Aldrich, 28-30%.

2.2. Chế tạo hạt nano silica với dung môi ethanol

Pha 250 ml ethanol với 20 ml NH_4OH , dung dịch hỗn hợp trên được trộn đều trên máy khuấy từ trong khoảng 30 phút. Tiếp theo, nhỏ từ từ 2,5 ml TEOS vào hỗn hợp dung dịch trên. Phản ứng diễn ra trong điều kiện nhiệt độ phòng và khuấy trộn ở tốc độ trung bình (khoảng 600 vòng/phút). Thực hiện khuấy trộn khoảng 20 – 24 giờ để đảm bảo phản ứng tạo hạt SiO_2 xảy ra hoàn toàn. Các hạt được rửa 4 lần trong ethanol bằng li tâm để loại bỏ các chất còn dư. Sản phẩm thu được để khô tự nhiên tại nhiệt độ phòng và sử dụng để khảo sát các tính chất cũng như các ứng dụng tiếp theo.

2.3. Các phương pháp khảo sát đặc trưng

Hình thái và kích thước hạt được khảo sát thông qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM Hitachi S-4800. Phương pháp đo tán xạ ánh sáng động (DLS) dùng để khảo sát đường kính thủy động học. Phân bố kích thước hạt và thế Zeta được khảo sát trên thiết bị của Malvern-UK. Cấu trúc vật liệu chế tạo được xác định thông qua phổ hấp thụ hồng ngoại bằng phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier IMPACT 410 – Nicolet và phân tích bằng cách sử dụng phương giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đo bằng máy nhiễu xạ D2 PHASER của Bruker.

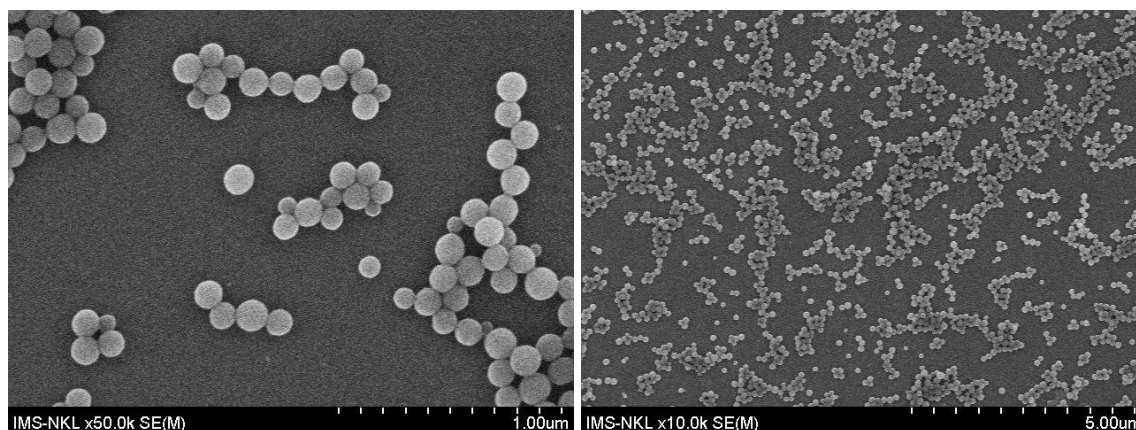
2.4. Thử nghiệm sử dụng hạt nano SiO_2 làm dung dịch hỗ trợ bôi trơn

Để sử dụng hạt nano silica trong ứng dụng làm dung dịch hỗ trợ bôi trơn trong khoan composite, hạt SiO_2 được trộn vào dầu đậu nành với tỷ lệ 1% khối lượng. Dung dịch hỗn hợp sau đó được rung siêu âm và bảo quản ở điều kiện nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình dạng, kích thước của hạt nano silica

Sử dụng dung môi ethanol chế tạo hạt silica bằng phương pháp Stöber chúng tôi thu được các hạt silica có dạng cầu, đơn phân tán. Trên hình 1 là ảnh SEM của hạt SiO_2 có kích thước khoảng 130 nm, các hạt tương đối đồng đều, vẫn còn xuất hiện một số hạt nhỏ hơn trong mẫu chế tạo. Phương pháp Stöber có ưu điểm là chế tạo đơn giản vì không sử dụng chất hoạt động bề mặt, các hạt chế tạo được có kích thước lớn trên 100 nm, phù hợp cho các ứng dụng trong gia công cơ khí, tuy nhiên, nhược điểm là các hạt thu được không đồng đều.



Hình 1. Ảnh SEM của hạt silica SiO_2 chế tạo bằng phương pháp Stöber

3.2. Đường kính thủy động học (DLS) và thế Zeta

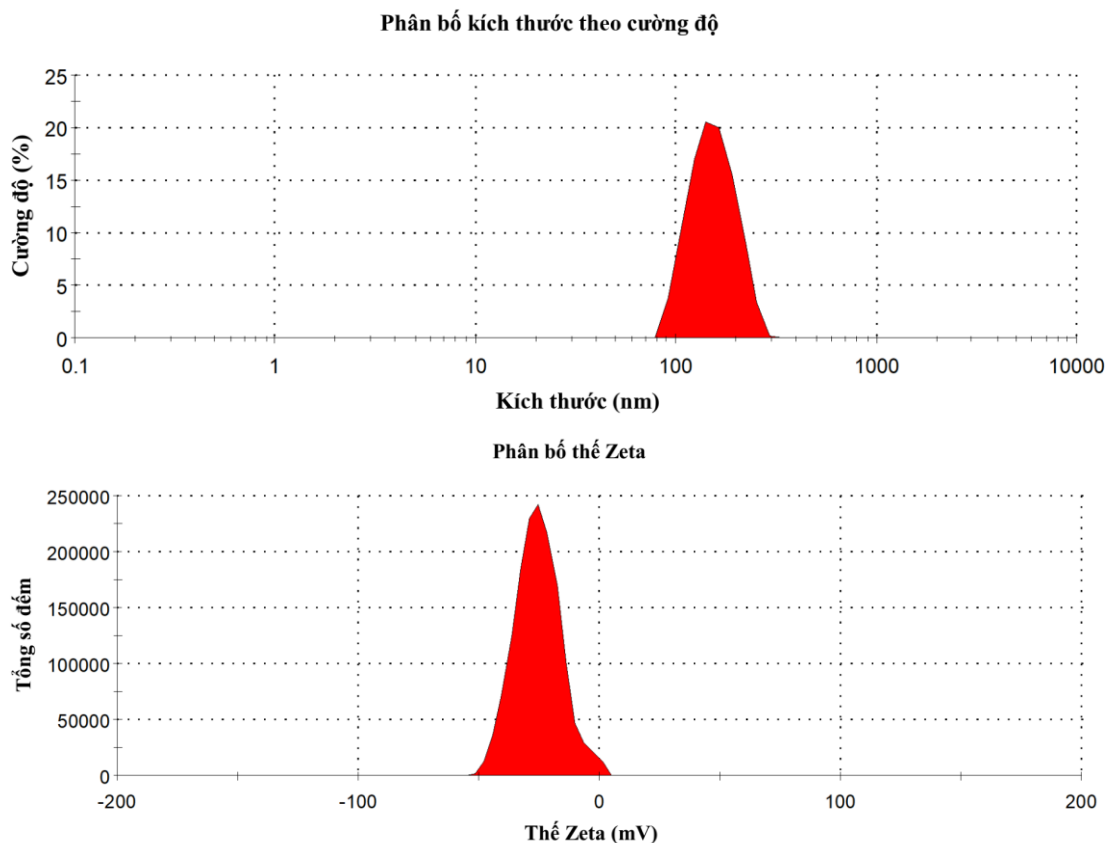
Kết quả khảo sát đường kính thủy động học và thế Zeta của hạt nano silica được trình bày trong Hình 2, các số liệu chi tiết được chỉ ra trong Bảng 1. Các kết quả cho thấy đường kính thủy động học của mẫu lớn hơn đường kính thực được xác định qua ảnh SEM khoảng 5%, điều này được giải thích là phương pháp DLS là phương pháp đo kích thước bao gồm cả các nhóm chức năng trên bề mặt hạt, chính vì thế kích thước của hạt sẽ lớn hơn so với kích thước đo bằng ảnh SEM.

Chúng tôi cũng tiến hành xác định thông số PDI ((Polydispersity Index) – chỉ số phân bố kích thước và độ phân tán. Theo tiêu chuẩn ISO 22412 (2008) [17], PDI được định nghĩa là thước đo không thứ nguyên của độ rộng phân bố kích thước. PDI có giá trị nằm trong khoảng 0 đến 1, khi $\text{PDI} < 0,3$ thì mẫu có phân bố kích thước hẹp và mức độ phân tán tốt. Thông số PDI trong Bảng 1 cho thấy, chỉ số PDI của mẫu là 0,05, điều đó có nghĩa là sự phân bố kích thước hạt hẹp và các hạt phân tán tốt trong môi trường, giản đồ phân bố kích thước trong Hình 2 cũng đã cho thấy kích thước hạt phân bố hẹp và chủ yếu tập trung ở kích thước 130 nm. Đây là yếu tố quan trọng để có

thể sử dụng các hạt trong dung môi hoặc môi trường phân tán, nhằm phục vụ cho các ứng dụng tiếp theo. Mặt khác, các kết quả đo thế Zeta cho thấy, thế Zeta của dung dịch hạt là -33 mV, chứng tỏ các hạt nano có tính ổn định cao trong môi trường.

Bảng 1. Các thông số của các mẫu hạt nano silica

Mẫu	Kích thước (SEM) (nm)	Đường kính thủy động học (nm)	Thế Zeta (mV)	Thông số PDI
SiO ₂	130	140	-39	0,05



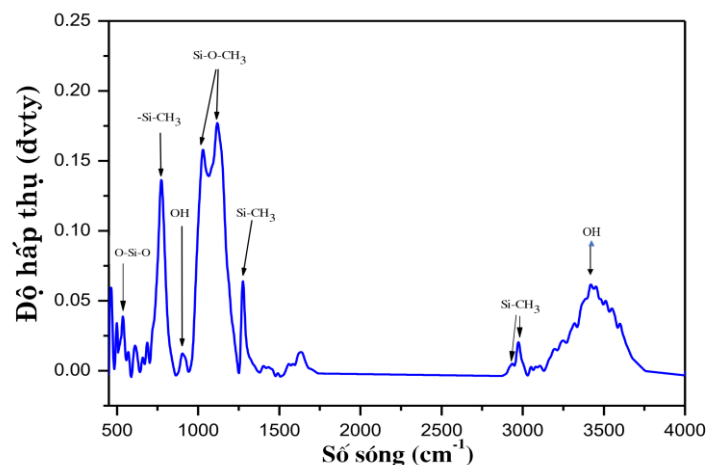
Hình 2. Phân bố kích thước theo cường độ và phân bố thế Zeta của mẫu hạt nano SiO₂

3.3. Cấu trúc hoá học

3.3.1. Phổ hấp thụ hồng ngoại

Để xác định cấu trúc và nhóm chức hóa học liên kết trên bề mặt hạt silica, các mẫu hạt đã được đo phổ hấp thụ hồng ngoại. Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier IMPACT 410 – Nicolet. Hình 3 trình bày phổ hấp thụ hồng ngoại của hạt SiO₂ chế tạo bằng phương pháp Stöber trong dung môi ethanol.

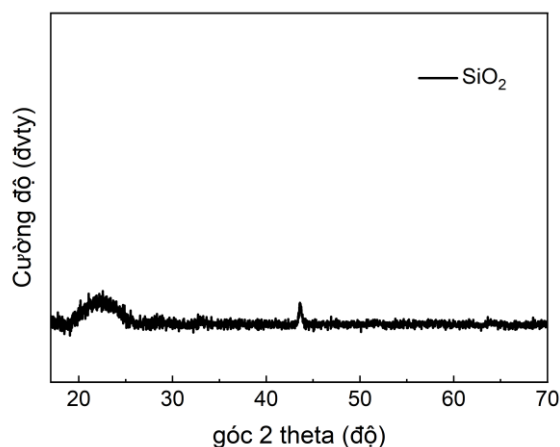
Phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại của hạt nano SiO₂ chế tạo trong dung môi ethanol cho thấy, phổ bao gồm các vạch đặc trưng cho các dao động của liên kết Si-O (540, 1033, 1120 cm⁻¹, dao động của liên kết Si-CH₃ (777, 1276, 2928, 2973 cm⁻¹), vạch dao động của -OH ở số sóng 907 cm⁻¹ và ở số sóng 3.300 cm⁻¹, đây là dao động của nhóm chức năng -OH trên bề mặt hạt [18]. Điều đó chứng tỏ, các hạt nano silica được chế tạo thành công.



Hình 3. Phổ hấp thụ hồng ngoại của hạt nano silica SiO_2

3.3.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu được khảo sát thông qua phép đo nhiễu xạ tia X trên hệ đo D2 của Phraser (Hình 4). Phép đo được tiến hành trên mẫu bột khô đã được dàn phẳng lên đế của máy đo. Giải đo được khảo sát trong vùng góc nhiễu xạ 2θ từ 15 đến 70 độ. Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano SiO_2 chế tạo bằng phương pháp Stöber. Từ giản đồ hình 4 ta thấy một đỉnh phổ nhiễu xạ rộng ở khoảng 23 độ. Đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu SiO_2 ở pha vô định hình. Ngoài ra còn có các đỉnh nhiễu xạ khác được cho là tạp ở trên vật liệu. Điều này chứng tỏ rằng chúng tôi đã thành công chế tạo hạt nano SiO_2 bằng phương pháp Stöber.

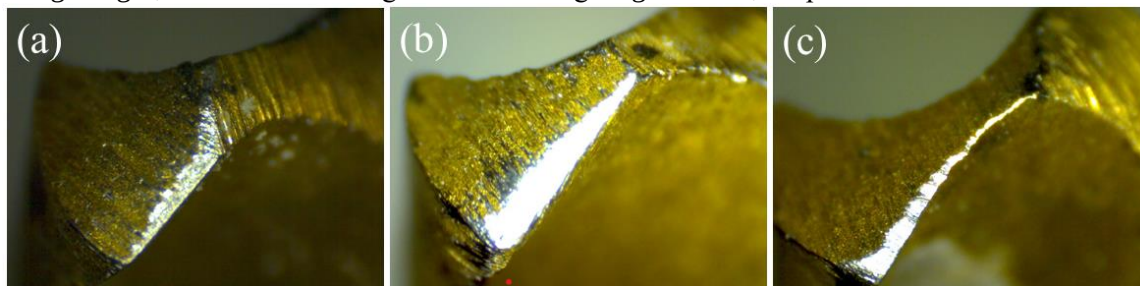


Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano silica SiO_2

3.4. Thử nghiệm ứng dụng hạt silica trong khoan composite

Hình 5 là hình ảnh mũi khoan với các điều kiện có và không có bôi trơn gia công trên tấm nhựa composite có chứa sợi carbon với bề dày 5 mm. Mũi khoan sử dụng với thiết diện có đường kính 3 mm, tốc độ quay là 2000 rpm với tốc độ dịch chuyển 1 mm/s. Hình 5(a) cho thấy mũi khoan khi gia công khô sẽ bị mài mòn nhanh chóng chỉ sau 3 lần khoan. Bằng hình thức tưới tràn, lần khoan thứ hai được thực hiện với dung dịch bôi trơn là dầu đậu nành thì có thể thấy được độ mài mòn của mũi khoan đã được cải thiện tương đối với độ mài mòn ít hơn sau 3 lần khoan (Hình 5(b)). Khi pha hạt SiO_2 chế tạo được bằng phương pháp Stöber ở trên vào dầu đậu nành với tỷ lệ 1% khối lượng, chúng tôi đã sử dụng dung dịch này làm dung dịch bôi trơn cho lần

khoan thứ 3 và thu được hiệu quả tốt hơn. Hình 5(c) cho thấy mũi khoan sau 3 lần khoan đã được cải thiện đáng kể về độ mòn cơ học. Điều này có thể được giải thích do tác dụng của các hạt SiO_2 trong dung dịch bôi trơn đã làm giảm ma sát đáng kể giữa bề mặt tiếp xúc của đầu mũi khoan.



Hình 5. Hình ảnh mũi khoan gia công khô (a), gia công với dung dịch không có hạt SiO_2 (b), gia công với dung dịch bôi trơn có chứa hạt SiO_2 (c)

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công hạt silica có dạng hình cầu với kích thước khoảng 130 nm bằng phương pháp Stöber. Kết quả đường kính thủy động học và thế Zeta cho thấy, đường kính thủy động học của mẫu lớn hơn đường kính thực được xác định qua ảnh SEM khoảng 5%, chỉ số PDI của mẫu là 0,05, nghĩa là kích thước hạt khá đồng đều và các hạt phân tán tốt trong môi trường. Kết quả đo thế Zeta cho thấy, thế Zeta của hạt là -33 mV, chứng tỏ các hạt nano có tính ổn định cao trong môi trường. Hạt silica SiO_2 chế tạo được đã được thử nghiệm làm dung dịch bôi trơn tưới tràn trong khoan tấm composite có chứa sợi cacbon và cho hiệu quả khoan tốt hơn so với khi khoan không có hạt nano silica. Kết quả trên mở ra tiềm năng ứng dụng lớn cho các hạt nano silica trong gia công cơ khí và bôi trơn làm nguội.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2022-TNA-27.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/REFERENCES

- [1] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L.M. Ilharco, and M. Pagliaro, "The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications," *Chemical Reviews*, vol. 113, pp. 6592-6620, 2013.
- [2] M. Pagliaro, *Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications*, RSC Publishing House, 2009.
- [3] C.R. Miller, R. Vogel, P. P. T. Surawski, K. S. Jack, S. R. Corrie, and M. Trau, "Functionalized organosilica microspheres via a novel emulsion-based route," *Langmuir*, vol. 21, pp. 9733- 9740, 2005.
- [4] Z. Wu, H. Han, W. Han, B. Kim, K.H. Ahn, and K. Lee, "Controlling the hydrophobicity of submicrometer silica spheres via surface modification for nanocomposite applications," *Langmuir*, vol. 23, pp. 7799-7803, 2007.
- [5] W. Wang, B. Gu, L. Liang, and W.A. Hamilton, "Fabrication of near-infrared photonic crystals using highly-monodispersed submicrometer SiO_2 spheres," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 12113-12117, 2003.
- [6] L. M. Tri, N. D. Dung, V. D. Dat, N. T. Huu, V. T. Phuc, N. V. Tu, P. N. Hong, and N. T. Hong, "Synthesis of spherical SiO_2 nanoparticles for hydrophobic optical coating," *Journal of Military Science and Technology*, vol. 77, pp. 93-97, 2022.
- [7] H. N. Tran, T. H. L. Nghiem, T. T. D. Vu, V. H. Chu, Q. H. Le, T. M. N. Hoang, L. T. Nguyen, D. M. Pham, K. T. Tong, Q. H. Do, D. Vu, T. N. Nguyen, M. T. Pham, C. N. Hoang, T. T. Tran, T. T. Nguyen, T. B. N. Nguyen, A. D. Tran, T. T. Trinh, and T. T. A. Nguyen, "Optical nanoparticles:

- synthesis and biomedical application,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, 2015, Art. no. 023002.
- [8] H. N. Tran, T. H. L. Nghiem, T. T. D. Vu, M. T. Pham, T. V. Nguyen, T. T. Tran, V. H. Chu, K. T. Tong, T. T. Tran, T. T. X. Le, J. C. Brochon, T. Q. Nguyen, M. N. Hoang, C. N. Duong, A. T. Hoang, and P. H. Nguyen, “Dye-doped silica-based nanoparticles for bioapplications,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, 2013, Art. no. 043001.
- [9] M. T. Pham, T. V. Nguyen, T. D. V. Thi, H. L. N. Thi, K. T. Tong, T. T. Tran, V. H. Chu, J. C. Brochon, and H. N. Tran, “Synthesis, photophysical properties and application of dye doped water soluble silica-based nanoparticles to label bacteria *E. coli* O157: H7,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, 2012, Art. no. 045013.
- [10] H. Tan, Y. Zhang, M. Wang, Z. X. Zhang, X.H. Zhang, A.M. Yong, S.Y. Wong, A.Y.C. Chang, Z.K. Chen, X. Li, M. Choolani, and J. Wang, “Silica-shell cross-linked micelles encapsulating fluorescent conjugated polymers for targeted cellular imaging,” *Biomaterials*, vol. 33, pp. 237-246, 2012.
- [11] K. Osseo-Asare and F. Arriagada, “Preparation of SiO₂ Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Micellar System,” *Colloids Surf.*, vol. 50, pp. 321–339, 1990.
- [12] D. L. Green, J. S. Lin, Yui-Fai Lam, M. Z.-C. Hu, Dale W. Schaefer, and M. T. Harris, “Size, volume fraction, and nucleation of Stöber silica nanoparticles,” *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 266, pp. 346–358, 2003.
- [13] G. Canton, R. Riccò, F. Marinello, S. Carmignato, and F. Enrichi, “Modified Stöber synthesis of highly luminescent dye-doped silica nanoparticles,” *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, pp. 4349–4356, 2011.
- [14] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [15] M. V. Kök and B. Bal, “Effects of silica nanoparticles on the performance of water-based drilling fluids,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 180, pp. 605-614, 2019.
- [16] G. Cheraghian, “Nanoparticles in drilling fluid: A review of the state-of-the-art,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 737-753, 2021.
- [17] ISO 22412:2017, *Particle size analysis - Dynamic light scattering (DLS)*, Technical Committee ISO/TC 24, 2017.
- [18] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition, Wiley Publishing House, 2004.