

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH
Me-SBA-16 (Me : Fe, V, Co)
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS MATERIALS Me-
SBA-16 (Me: Fe, V, Co)

*Trần Thị Kim Hoa¹, Phạm Trung Kiên², Trần Quang Vinh¹, Đinh Cao Thắng¹,
 Hoàng Yến¹, Bùi Hải Linh¹, Ngô Phương Hồng¹, Trần Văn Hùng¹, Nguyễn Hữu Phú¹*

1 -Viện Hoá học, Viện KH&CN VN

2 - Khoa Dầu khí, trường ĐH Mỏ - Địa chất.

TÓM TẮT

Vật liệu MQTB, Me-SBA-16 (Me : Fe, V, Co) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguồn silic là thủy tinh lỏng và chất tạo cấu trúc F127. Các mẫu vật liệu sau tổng hợp được đặc trưng bởi các phương pháp hoá lý : XRD, TEM, BET. Kết quả cho thấy các mẫu Me- SBA-16 có cấu trúc cubic 3D, mao quản hình chai, có kích thước ~ 4 nm. Bề dày thành mao quản ~8 nm và diện tích bề mặt 500 – 600 m²/g.

ABSTRACT

Mesoporous materials Me-SBA-16 containing transition metals such as V, Co and Fe were successfully synthesized by hydrothermal treatment using Pluronic F127 as organic structure-directing agent and glass water as silica source. Synthesis samples were characterized by different techniques: XRD, BET and TEM. The obtained results shown that the solid products were highly ordered mesostructure with inkbottle shaped pores and have pore diameter of 4 nm, wall thickness of 8nm on average and specific surface area of about 600m²/g. The presence of transition metals in the synthesis gel affected remarkable micro-mesopore volume of materials.

MỞ ĐẦU

Vật liệu mao quản trung bình (VLMQTB) mới được phát hiện khoảng hơn 10 năm trở lại đây nhưng đã thu hút sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới. Đầu tiên là họ vật liệu MQTB kí hiệu M41S với kích thước mao quản lên đến 100 Å⁰, tiếp theo là các vật liệu khác như : FSM-16, MSU, KIT,... và gần đây là họ vật liệu SBA. Người ta chú ý nhiều đến vật liệu SBA-15 và SBA-16 vì hai vật liệu này được tổng hợp với sự có mặt của chất tạo cấu trúc thân thiện với môi trường (Pluronic EO_xPO_yEO_x), chúng có hai hệ thống mao quản : vi mao quản và mao quản trung bình. Độ dày thành mao quản (3-4 nm) lớn hơn so với các vật liệu MCM-

41, MCM-48 (1 nm), do đó vật liệu SBA-15, SBA-16 có độ bền cơ và thủy nhiệt tốt. Hiện nay vật liệu SBA được coi là ứng cử viên sáng giá nhất trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ [1,2].

Vật liệu SBA-16 có mao quản hình chai, sắp xếp dạng lập phương 3 chiều (cubic 3D), hệ thống kênh lớn có cấu trúc đối xứng tâm thuộc nhóm không gian Im3m, thành mao quản bán tinh thể dày từ 4-9 nm, diện tích bề mặt 500-1000 m²/g. Khác với vật liệu zeolit, vật liệu SBA là VLMQTB silicat nên không có tính chất xúc tác. Tuy nhiên vật liệu SBA là các chất mang lý tưởng do cấu trúc mao quản đồng đều, bề mặt riêng lớn và có độ bền cao[3]. Vật liệu SBA-15 có hệ mao quản 2D, do

dó sự khuếch tán trong hệ mao quản này bị hạn chế hơn so với SBA-16.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu Me-SBA-16 (Me: Fe, V, Co). Các kim loại chuyên tiếp Fe, Co, V được đưa trực tiếp vào trong gel trong quá trình tổng hợp vật liệu. Các kim loại này sẽ thay thế một phần Si trong mạng SBA hoặc nằm ngoài mạng lưới trong các mao quản nhưng với độ phân tán cao, nhằm tạo ra vật liệu xúc tác oxy hoá khử, mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu SBA.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu

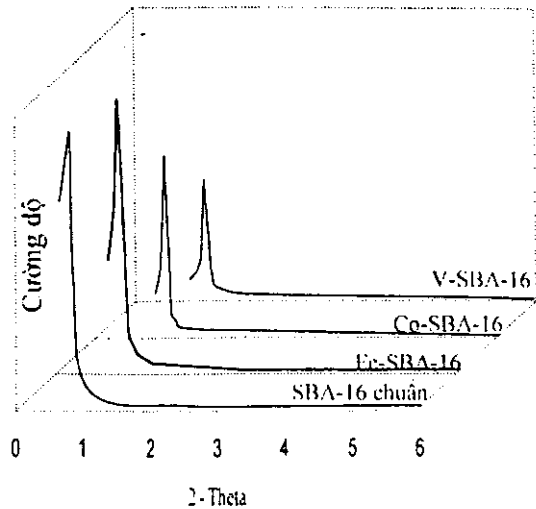
Tổng hợp vật liệu Me-SBA-16 : Được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt với chất tạo cấu trúc Pluronic F127 (EO_xPO_yEO_x), nguồn silic là thủy tinh lỏng và nguồn kim loại là các muối vô cơ hoặc phức kim loại. Đầu tiên quá trình tạo gel trong môi trường axit (pH < 1) được thực hiện ở 45^oC khuấy mạnh trong 20h, kết tinh ở 80^oC trong 24h. Sản phẩm được lọc rửa, sấy khô và nung ở 550^oC trong 3h.

Đặc trưng cấu trúc:

Để xác định cấu trúc của vật liệu, chúng tôi sử dụng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên máy Simen D500 (Đức), ống phát tia Ronghen bằng Cu với bước sóng $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, góc quét 2 θ thay đổi từ 1 + 10^o. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET) được thực hiện trên thiết bị Omnisorp-100 (Đại học Laval - Canana). Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên máy TEM 1010, độ phân giải 2 Å^o, điện áp 80 KV, mẫu được đưa lên lưới đồng có phủ màng cacbon.

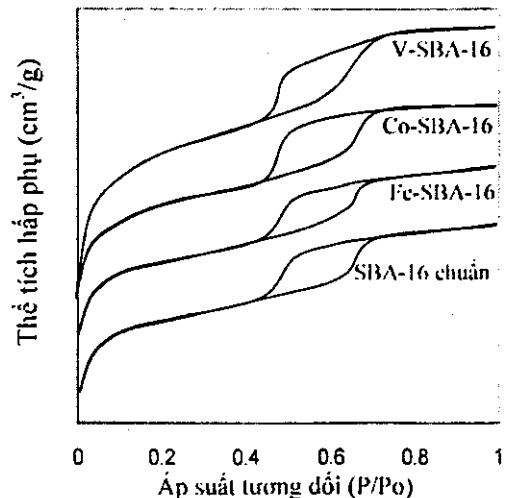
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các mẫu Me-SBA-16 (Me: Fe, Co, V) được tổng hợp trong cùng một điều kiện, có tỉ số mol Si/Me =100. Trước tiên, sản phẩm được nhận dạng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Phổ XRD của các mẫu Me-SBA-16 được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu Me-SBA-16

Trên phổ XRD, tất cả các mẫu Me-SBA tổng hợp đều xuất hiện pic có cường độ lớn ở góc 20 ~ 1, đặc trưng cho vật liệu MQTB, giống như mẫu đối chứng SBA-16 [3]. Mẫu Fe-SBA-16 có cường độ pic ở góc 2 θ ~1 tương tự như phổ chuẩn SBA-16 [1]. Nhưng các mẫu V-SBA-16, Co-SBA-16 có cường độ thấp hơn, điều này có thể giải thích do sự tồn tại vi mao quản trên thành mao quản, độ "gồ gề" của thành do sự tồn tại của các hạt silicat vô định hình bám dính làm cho tỉ lệ giữa độ dày thành mao quản với kích thước mao quản khá cao [6]. Các thông số liên quan đến cấu trúc mao quản như đường kính mao quản, diện tích bề mặt, thể tích, ... được xác định bằng phương pháp hấp phụ khử hấp phụ N₂ (hình 2).



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ -khử hấp phụ N₂ của các mẫu Me-SBA-16

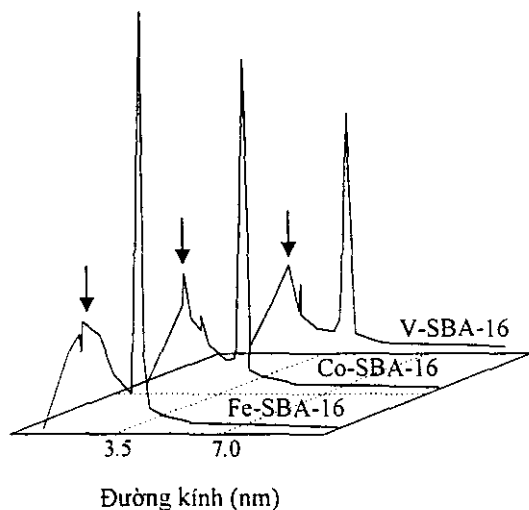
Bảng 1. Đặc điểm cấu trúc của các mẫu SBA-16

Mẫu	S_{BET} [m ² /g]	a_0 [nm]	D_{mc} [nm]	W [nm]	S_{BJH} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	V_{me} [cm ³ /g]	V_t [cm ³ /g]
Fe-SBA-16	575	14.7	3.89	8.84	230	0.13	0.22	0.35
V-SBA-16	540	14.2	3.91	8.38	340	0.07	0.4	0.47
Co-SBA-16	625	14.3	3.92	8.46	250	0.14	0.25	0.39
SBA-16 chuẩn	754	12.4	5.4	5.3	-	0.22	0.23	0.45

S_{BET} : diện tích bề mặt; a_0 = thông số mạng tính từ số liệu XRD; D_{mc} : đường kính mao quản trung bình; W: độ dày thành mao quản; S_{BJH} : diện tích bề mặt mao quản trung bình tính theo phương pháp BJH; V_{mic} : thể tích vi mao quản; V_{me} : thể tích mao quản trung bình; V_t : tổng thể tích mao quản.

Từ hình 2 nhận thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ của các mẫu Me-SBA-16 đều giống với mẫu chuẩn và có dạng điển hình IV (theo sự phân loại IUPAC) đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc MQTB dạng hình chai. Các đường trễ do hiện tượng ngưng tụ mao quản đều bắt đầu ở áp suất tương đối $P/P_0 \sim 0.6 \div 0.7$ và kết thúc ở $P/P_0 \sim 0.45$.

Đường cong phân bố kích thước mao quản (hình 3) được tính theo đường hấp phụ đẳng nhiệt nitơ.



Hình 3. Phân bố mao quản của các mẫu Me-SBA-16

Kết quả từ hình 3 cho thấy, đường phân bố mao quản hẹp, cường độ lớn chứng tỏ cấu trúc mao quản rất đồng đều, kích thước mao quản ~ 4 nm. Trên đường phân bố

kích thước mao quản cũng chỉ ra sự tồn tại của cấu trúc vi mao quản của vật liệu Me-SBA-16 (đánh dấu mũi tên hình 3).

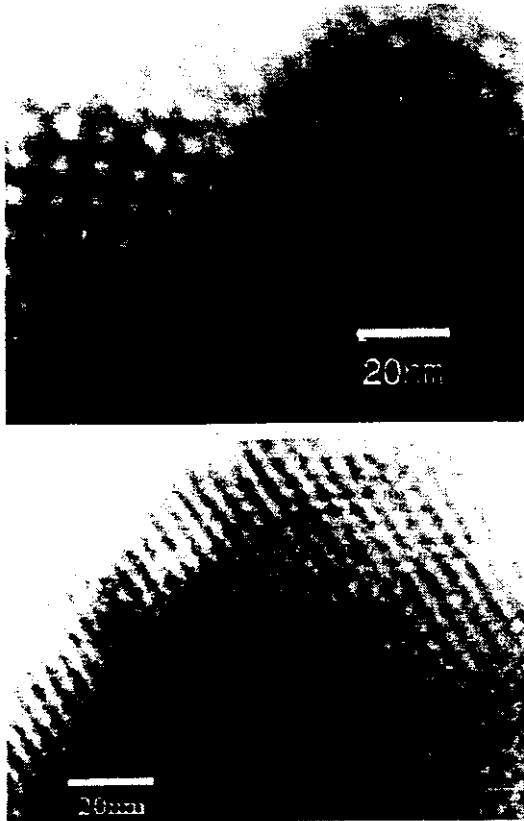
Từ phổ XRD và phổ BET của các mẫu Me-SBA-16 cho phép tính toán các thông số về bề mặt riêng, độ dày thành, thể tích mao quản, các thông số này được thể hiện trên bảng 1.

Dựa vào phổ XRD thông số mạng a_0 được tính theo công thức [6] $a_0 = \sqrt{2} d_{110}$. Độ dày thành mao quản được tính theo công thức của Ravicovitch và cộng sự [4] $W = (\sqrt{3}/2)a_0 - D_{mc}$. Kết quả bảng 1 cho thấy độ dày thành của vật liệu Me-SBA-16 ($W = 8 \div 9$ nm) lớn hơn mẫu SBA-16 chuẩn (5,3 nm).

Ngược lại các mẫu Fe-SBA-16 có thể tích vi mao quản (tính theo phương pháp t-plot) nhỏ hơn, chỉ chiếm khoảng 37% so với thể tích tổng đối với mẫu V-SBA-16 với tỉ lệ là 16% và mẫu chuẩn là 50%.

Như vậy, đưa các kim loại chuyển tiếp vào trong gel trong quá trình tổng hợp vật liệu Me-SBA-16 đã ảnh hưởng đến các thông số bề mặt riêng, độ dày thành, thể tích mao quản nhưng vẫn đảm bảo cấu trúc đặc trưng của vật liệu MQTB SBA-16.

Để biết thêm sự phân bố mao quản trong vật liệu Me-SBA-16 chúng tôi đã sử dụng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (hình 4)



Hình 4. Ảnh TEM của mẫu Fe-SBA-16

Ảnh TEM cho thấy rõ nét và sự phân bố đồng đều của các mao quản trong vật liệu, qua ảnh TEM có thể tính được độ dày thành mao quản cũng như kích thước mao quản. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả tính toán ở trên (bảng 1).

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu Me-SBA-16 (Me : V, Co, Fe) từ nguồn silic là thủy tinh lỏng VN và chất tạo cấu trúc F127.

Các mẫu vật liệu Me-SBA-16 có diện tích bề mặt 500-600 m²/g, có kích thước mao quản ~ 4 nm, bề dày thành 8-9 nm..

Trên đây là những kết quả sơ bộ ban đầu về tổng hợp vật liệu Me-SBA-16. Đây là những tín hiệu tốt để tiếp tục nghiên cứu các tính chất bề mặt, hấp phụ và xúc tác của hệ vật liệu này.

Tài liệu tham khảo

1. Pascal Vaner Voort.J.Phys. Chem.B 2002.106.9027-9032
2. R.M.Grudzien, J.Mater, Chem. 2006. 16,819-823
3. Y.Sakamoto, M.Kaneda. Nature. Vol408. 2000, 449-453
4. Ravikovitch P.I.Neimark, .A.V. Langmuir 2002. 18. 911
5. Hoàng Vinh Thăng, *Synthesis, characterization, adsorption and diffusion properties of bi-porous SBA-15 and semi-crystalline UL-MFI mesostructured materials*, Luận án tiến sĩ 2005.
6. Chi Feng Cheng, Yi-Chunlin,. Chemistry letters Vol 33, No3, 2004.
7. J. J. Wesley, Stevent,. Microporous and Mesoporous materials 2006, 119 – 124.