

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH Ti-SBA-15 ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRỰC TIẾP

Đến Tòa soạn 7-12-2006

HOÀNG VĂN ĐỨC¹, ĐẶNG TUYẾT PHƯƠNG², NGUYỄN HỮU PHÚ²

¹Trường Đại học Sư phạm-Đại học Huế

²Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Ti-containing SBA-15 mesoporous (Ti-SBA-15) materials have been successfully synthesized by direct method. The prepared Ti-SBA-15 samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen adsorption/desorption measurement, diffuse reflectance UV-visible spectroscopy (UV-Vis) and scanning electron microscopy (SEM). The obtained results have shown that the prepared samples had highly ordered hexagonal mesostructure with large specific surface area and uniform mesopore size distribution. No damage to the SBA-15 silica mesostructures was caused by the loading of titanium in framework. Ti substituted for Si in framework of SBA-15 existed in tetrahedrally coordinated form.

I - MỞ ĐẦU

Với kích thước mao quản lớn (50 - 300 Å), đồng đều, thành mao quản dày, độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao hơn MCM-41, vật liệu mao quản trung bình SBA-15 [1], đã thu hút sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ. Tuy nhiên, do Si-SBA-15 là vật liệu trung hoà điện tích và không có tâm xúc tác oxi hóa-khử nên người ta phải tìm cách đưa một số kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, V...) [2 - 6] vào mạng cấu trúc của SBA-15 để tạo ra các tâm xúc tác mong muốn.

Như đã biết [7], việc thay thế đồng hình các ion Si^{4+} bằng các ion Ti^{4+} vào trong vật liệu vi mao quản và mao quản trung bình đã tạo ra các chất xúc tác như TS-1 hay Ti-MCM-41... có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa chọn lọc các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, những xúc tác này vẫn có một số hạn chế hoặc là kích thước lỗ

xốp nhỏ (TS-1) hoặc độ bền nhiệt và thủy nhiệt không cao (Ti-MCM-41). Vì vậy, việc đưa Ti vào mạng cấu trúc SBA-15 với hi vọng sẽ tạo được một loại vật liệu Ti-SBA-15 xúc tác hiệu quả đối với phản ứng oxi hóa chọn lọc các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ có kích thước lớn. Thông thường người ta có thể đưa kim loại vào mạng SBA-15 bằng phương pháp trực tiếp hoặc gián tiếp [4 - 6]. Ở phương pháp thứ nhất, nguồn kim loại được đưa vào hỗn hợp gel trong quá trình tổng hợp. Trong phương pháp thứ hai, kim loại được phân tán vào vật liệu Si-SBA-15 bằng các kỹ thuật hóa-lý thích hợp (tắm, lắng đọng hóa học...). Phương pháp gián tiếp có ưu điểm là có thể đưa một lượng lớn kim loại vào vật liệu rắn. Nhưng nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là khó phân tán kim loại đồng đều trên bề mặt pha rắn, kim loại dễ bị co cụm làm che chắn mao quản, cản trở khuếch tán, do đó làm giảm hoạt tính xúc tác [6]. Trái

lại, với phương pháp trực tiếp thì kim loại được phân tán rất đồng đều trong mạng cấu trúc của pha rắn nhưng đòi hỏi phải tuân thủ nghiêm ngặt kỹ thuật tổng hợp [4, 5].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình Ti-SBA-15 bằng phương pháp trực tiếp và xác định tính chất của vật liệu tổng hợp bằng các phương pháp hóa lý thích hợp.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp Ti-SBA-15

Vật liệu Ti-SBA-15 được tổng hợp từ các hóa chất sau: titan (IV) isopropoxit (TIPP), tetraetyl octosilicat (TEOS), chất hoạt động bề mặt P123 (pluronic) $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, isopropanol và axit HCl.

Qui trình: TEOS được cho vào dung dịch của titan (IV) isopropoxit trong isopropanol. Hỗn hợp được khuấy trong khoảng 5 phút để tạo ra dung dịch trong suốt, đồng nhất (dung dịch A). Dung dịch A được nhỏ từng giọt vào dung dịch chất hoạt động bề mặt P123 trong HCl 2 M ($\text{pH} < 1$) ở 40°C . Hỗn hợp được khuấy mạnh trong 2 giờ và tiếp tục khuấy nhẹ trong 24 giờ để tạo thành gel với thành phần mol là $1\text{TEOS} : 0,01\text{TIPP} : 0,0172\text{P123} : 6,08\text{HCl} : 201,83\text{H}_2\text{O}$. Gel được chuyển vào bình teflon và tiếp tục được thủy nhiệt ở nhiệt độ 100°C trong 48 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa, sấy khô ở 100°C , nung ở 550°C trong 10 giờ.

2. Các phương pháp đặc trưng

Để đặc trưng mẫu tổng hợp, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp sau:

Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ Ronghen VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), sử dụng nguồn bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ $0,5 - 10^\circ$.

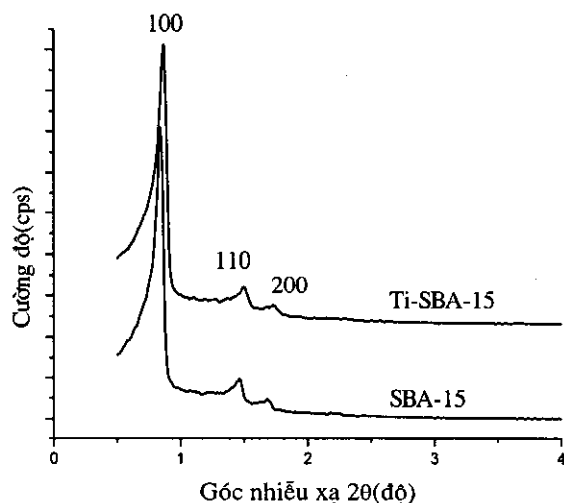
Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 được thiết lập ở 77 K trên thiết bị Ommisorp-100.

Phổ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis) được ghi trên máy GBC-2885 với bước sóng trong khoảng $200 - 800 \text{ nm}$.

Hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy JSM-5300 LV và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi trên máy JEOL-JEM 1010.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của các mẫu SBA-15 và Ti-SBA-15 được trình bày ở hình 1. Từ hình 1 có thể nhận thấy rằng phổ XRD của mẫu Ti-SBA-15 có ba pic nhiễu xạ đặc trưng ứng với các mặt (100), (110) và (200) tương tự như phổ XRD của mẫu SBA-15 [1]. Pic nhiễu xạ có cường độ lớn nhất ứng với mặt (100) ở góc $2\theta = 0,86^\circ$ đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Pic đó có cường độ lớn và hẹp chứng tỏ vật liệu có độ trật tự cao. Hai pic có cường độ nhỏ hơn ứng với các mặt (110) và (200) ở góc $2\theta = 1,5^\circ$ và $1,7^\circ$ tương ứng, đặc trưng cho cấu trúc lục lăng 2 chiều (p6mm) với khoảng cách $d_{100} = 102,069 \text{ \AA}$ tương ứng với thông số mạng $a_0 = 117,89 \text{ \AA}$ (với $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$). Điều đó chứng tỏ rằng khi đưa Ti vào mạng lưới SBA-15 bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp (theo kết quả UV-Vis, hình 6) cấu trúc dạng lục lăng hai chiều của SBA-15 hầu như không bị thay đổi.

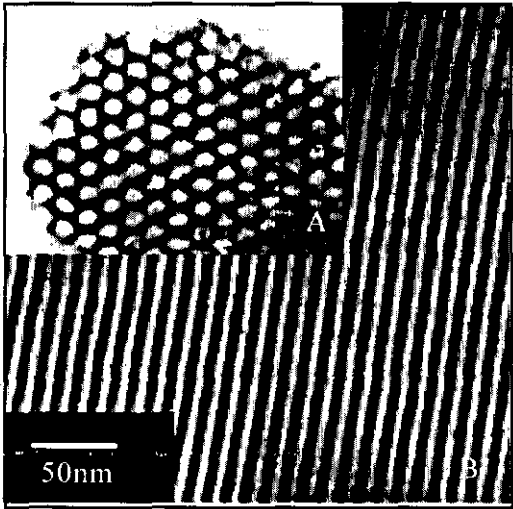


Hình 1: Phổ XRD của các mẫu SBA-15 và Ti-SBA-15

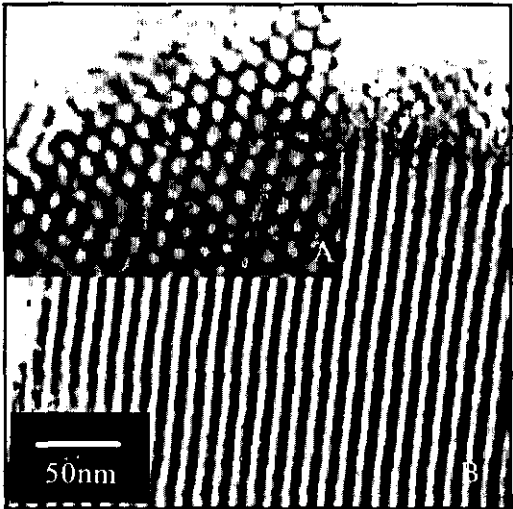
Hình 2 và 3 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu SBA-15 và Ti-SBA-15. Từ hình ảnh này có thể thấy các lỗ xốp dạng lục lăng đã được hình thành trong mẫu SBA-15

(hình 2A) cũng như trong mẫu Ti-SBA-15 (hình 3A), các ống mao quản trung bình xếp song song với nhau (hình 2B đối với mẫu SBA-15 và hình 3B đối với mẫu Ti-SBA-15). Ở đây không nhận thấy sự xuất hiện của TiO_2 ở dạng antas

trên bề mặt của vật liệu Ti-SBA-15. Điều này phù hợp với kết quả phổ nhiễu xạ Ronghen ở trên, tức là cấu trúc mao quản trung bình có độ trật tự cao của SBA-15 vẫn được duy trì khi đưa Ti vào mạng lưới SBA-15.

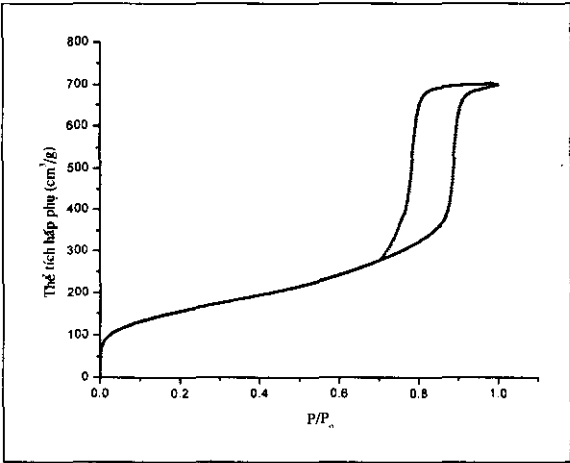


Hình 2: Ảnh TEM của SBA-15

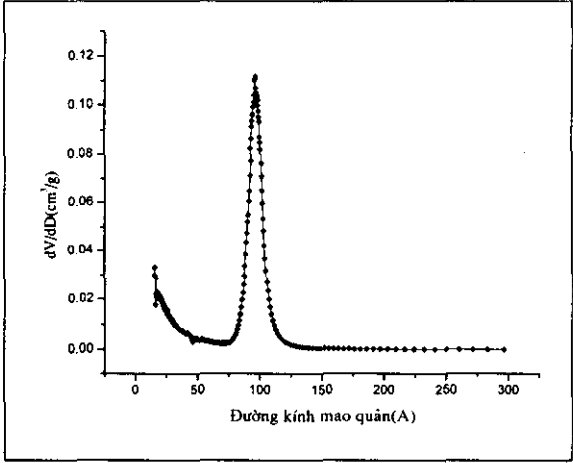


Hình 3: Ảnh TEM của Ti-SBA-15

Để tìm hiểu sâu hơn về tính chất bề mặt của vật liệu Ti-SBA-15 tổng hợp, phương pháp hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (BET) đã được sử dụng. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước mao quản của mẫu Ti-SBA-15 được trình bày trên hình 4 và 5. Từ hình 4, có thể thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của Ti-SBA-15 thuộc kiểu thứ IV và có vòng trễ dạng H1 (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho vật liệu có mao quản trung bình dạng hình trụ thông hai đầu.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của Ti-SBA-15



Hình 5: Đường phân bố kích thước mao quản của Ti-SBA-15

Đường phân bố kích thước mao quản của mẫu Ti-SBA-15 (hình 5) có pic hẹp, cường độ lớn chứng tỏ vật liệu tổng hợp có kích thước mao quản rất đồng đều với đường kính mao quản (d_p) rộng ~ 96 Å. Từ các giá trị của thông số mạng a_0 và đường kính mao quản d_p , có thể tính được chiều dày thành mao quản (d_w) bằng 22,14 Å (hiệu của a_0 và d_p). Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) được xác định trong vùng P/P_0 nhỏ (0,05 - 0,3) là 545 m²/g. Các thông số cấu trúc của vật liệu Ti-SBA-15 được trình bày ở bảng 1.

Để xác định xem Ti có được thay thế đồng hình cho Si trong mạng SBA-15 hay không và ở trạng thái nào chúng tôi đã sử dụng phương pháp đo phổ UV-Vis của mẫu nghiên cứu ở trạng thái rắn. Theo tài liệu [5], phổ UV-Vis của vật liệu chứa Ti có ba đám phổ đặc trưng: đám

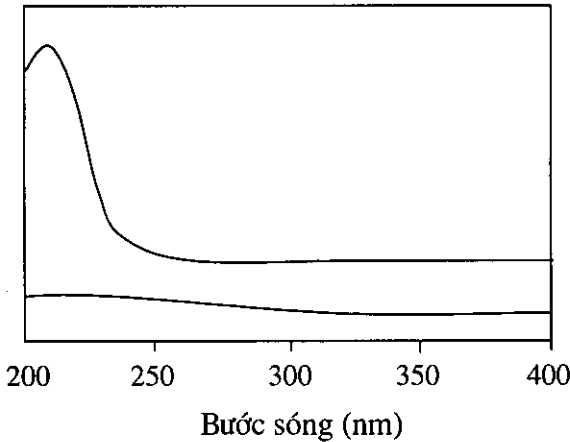
phổ ứng với bước sóng ~ 210 nm đại diện cho Ti phối trí 4 được thay thế đồng hình cho Si trong mạng lưới, đám phổ ứng với bước sóng ~ 300 nm biểu thị cho sự tồn tại của Ti có số phối trí > 5 phân tán cao ngoài mạng và đám phổ ở bước sóng $\sim 300 - 400$ nm được cho là sự tồn tại của oxit titan dạng anatase.

Từ phổ UV-Vis của Ti-SBA-15 và SBA-15 (hình 6) có thể thấy rằng, không có dải hấp thụ nào xuất hiện trên phổ của mẫu Si-SBA-15. Còn trên phổ của mẫu Ti-SBA-15 chỉ xuất hiện một đám phổ ở vùng ~ 215 nm đặc trưng cho Ti phối trí 4 thay thế đồng hình Si tồn tại trong mạng lưới.

Như vậy, rõ ràng hầu hết Ti đã được đưa vào mạng lưới ở dạng số phối trí 4, không có TiO₂ tồn tại bên ngoài mạng của SBA-15.

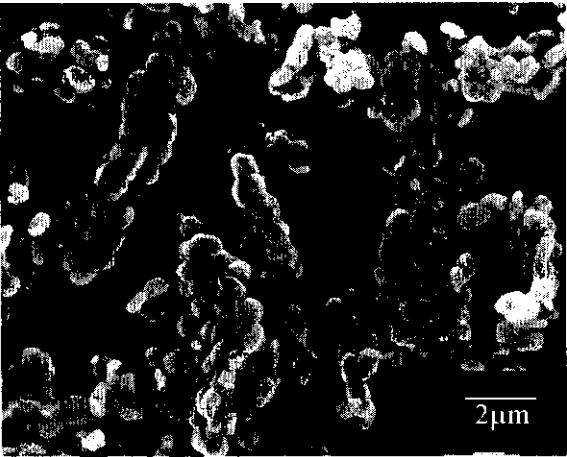
Bảng 1: Thông số cấu trúc của vật liệu Ti-SBA-15 tổng hợp

Mẫu	d_{100} , Å	A_0 , Å	d_p , Å	d_w , Å	S_{BET} , m ² /g
Ti-SBA-15	102,069	117,89	95,75	22,14	545



Hình 6: Phổ UV-Vis của các mẫu SBA-15 và Ti-SBA-15

Hình dạng và kích thước của các hạt vật liệu Ti-SBA-15 cũng đã được nhận biết qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, hình 7). Từ ảnh SEM cho thấy rằng quá trình tổng hợp trực tiếp đã tạo ra các hạt vật liệu Ti-SBA-15 dạng con nhộng khá đồng đều với kích thước khoảng 0,5 - 0,7 μ m.



Hình 7: Ảnh SEM của Ti-SBA-15

IV - KẾT LUẬN

Vật liệu Ti-SBA-15 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp trực tiếp. Các mẫu tổng hợp đã được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại XRD, BET, TEM, UV-Vis. Từ

kết quả thu được có thể kết luận rằng mẫu tổng hợp được có cấu trúc lục lăng hai chiều với độ trật tự cao, kích thước mao quản đồng đều với đường kính ~96 Å, diện tích bề mặt riêng 545 m²/g. Titan đã được đưa vào mạng cấu trúc của SBA-15 và Ti tồn tại trong mạng lưới ở dạng phối trí 4, thay thế đồng hình cho Si.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, Q. N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. F. chemelka, G. D. Stucky. *Science*, 27, 548 - 553 (1998).
2. A. Vinu, Dhanshri P. Sawant, K. Ariga, K. Z. Hossain, S. B. Halligudi, M. Hartmann, and M. Nomura. *Chem. Mater.*, 17, 5339 - 5345 (2005).
3. Chia-min Yang, Pang-hung Liu, You-fu Ho, Chien-yang Chiu, and Kuei-jung Chao. *Chem Mater*, 15, 275 - 280 (2003).
4. Yangying Chen, Yanlei Huang, Jinghai Xiu, Xiuwen Han, Xinhe Bao. *Applied Catalysis A: General*, 273, 185 - 191 (2004).
5. Wen-Hua Zhang, Jiquing Lu, Bo Han, Meijun Li, Jinghai Xui, Pinlang Ying, and Can Li. *Chem. Mater.*, 14, 3413 - 3421 (2002).
6. Wei Wang, Mo Song. *Materials Research Bulletin*, 41, 436 - 447 (2006).
7. Carlo Perego, Angela Carati, Patrizia Ingallina, Maria Angela Mantegazza, Giuseppe Bellussi. *Applied Catalysis A: General*, 221, 63 - 72 (2001).