

Chế tạo hạt micro rỗng vật liệu SiO₂ và oxit Si/Al bằng phương pháp tổng hợp khuôn mẫu

■ TS. NGUYỄN TIẾN DŨNG

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Email: dungnt@vimaru.edu.vn

TÓM TẮT: Bài báo sử dụng phương pháp phủ khuôn mẫu để chế tạo hạt vi cầu rỗng hỗn hợp oxit Si/Al. Sử dụng n-octylamine làm khuôn mẫu, Tetraethyl orthosilicate (TEOS - Si(OC₂H₅)₄) làm nguồn silicon và nhôm isopropoxit làm nguồn nhôm, các hạt vi cầu rỗng phức hợp Si/Al được điều chế bằng phương pháp phủ khuôn mẫu dưới xúc tác của axit clohydric. Nghiên cứu hình dạng của hạt vi cầu rỗng và ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành và đường kính hạt.

TỪ KHÓA: Hạt vi cầu rỗng, phương pháp phủ khuôn mẫu, đường kính hạt, hạt vi cầu.

ABSTRACT: The paper uses the template synthesis method to fabricate hollow microspheres with Si / Al oxide mixture. Using n-octylamine as a template, Tetraethyl orthosilicate (TEOS - Si (OC₂H₅)₄) as a silicon source, and aluminum isopropoxide as the aluminum source, Si/Al complex hollow microspheres are prepared by under mold coating method catalysts of hydrochloric acid. Study of hollow microspheres shape and effect of reaction temperature on particle formation and diameter.

KEYWORDS: Hollow particles, the template synthesis method, the particle diameter, microspheres.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã tập trung với việc điều chế các hạt vi cầu rỗng và ngày càng có nhiều vật liệu được chế tạo thành các cấu trúc rỗng. Hiện nay, hạt vi cầu rỗng được tổng hợp chủ yếu bao gồm SiO₂ [1,2], oxit kim loại như ZrO₂ [3,4] và TiO₂ [5,6] và kim loại (vàng, bạc, niken...), nhưng có rất ít báo cáo nghiên cứu về việc tổng hợp hạt vi cầu rỗng phức hợp oxit Si/Al.

Vì vậy, việc kết hợp vật liệu hình cầu rỗng và oxit Si/Al sẽ là một việc làm rất có ý nghĩa. Trong nghiên cứu này, tác giả đã điều chế các hạt vi cầu rỗng SiO₂ dưới khuôn mẫu n-octylamine và sau đó tiến hành điều chế các hạt vi cầu rỗng hỗn hợp oxit Si/Al. Tương tự, sử dụng n-octylamine làm khuôn mẫu, sau khi hòa tan một lượng nhôm isopropoxit nhất định trong dung dịch axit clohydric, cũng có thể điều chế được hạt vi cầu rỗng hỗn hợp oxit Si/Al.

2. PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

Sử dụng n-octylamine làm khuôn mẫu, Tetraethyl orthosilicate (TEOS - Si(OC₂H₅)₄) làm nguồn silicon và nhôm isopropoxit làm nguồn nhôm, các hạt vi cầu rỗng phức hợp Si/Al được điều chế bằng phương pháp phủ khuôn mẫu dưới xúc tác của axit clohydric. Quá trình chế tạo như sau:

1) Hòa tan một lượng nhôm isopropoxit nhất định trong dung dịch axit clohydric loãng và khuấy cho đến khi tạo thành dung dịch trong;

2) Cân một lượng TEOS nhất định và cho vào nồi cách thủy nhiệt độ không đổi để đun nóng và giữ ấm, thêm một lượng n-octylamine nhất định và khuấy nhanh trong 3 phút;

3) Đổ nhanh dung dịch axit clohydric loãng có nhôm isopropoxit vào, tiếp tục khuấy, sau 5 phút có thể thu được sản phẩm;

4) Lấy sản phẩm ra, lọc và rửa nhiều lần, sấy khô ở 40°C;

5) Sản phẩm đã sấy khô được gia nhiệt từ từ đến 550°C trong lò hộp và giữ trong 5h, sau đó được nung để loại bỏ các thành phần hữu cơ để thu được sản phẩm cuối cùng là các vi cầu rỗng hỗn hợp Si/Al.

Khi khuôn mẫu n-octylamine một mình tổng hợp hạt vi cầu rỗng SiO₂, thí nghiệm có thể diễn ra ở nhiệt độ phòng, nhưng thí nghiệm này do nhôm isopropoxit được thêm vào làm nguồn nhôm nên nhiệt độ thủy phân của nhôm isopropoxit cao hơn nên nhiệt độ thí nghiệm cao hơn một chút, các điều kiện thí nghiệm được thể hiện trong *Bảng 2.1*:

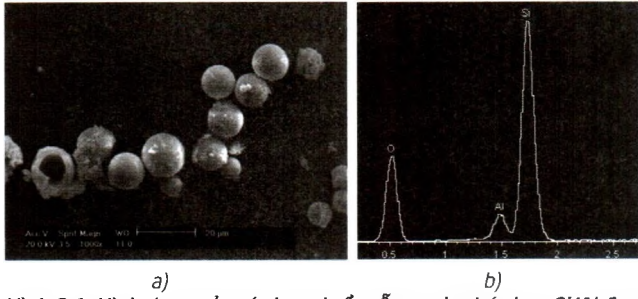
Bảng 2.1

Thí nghiệm	Tốc độ khuấy (r/min)	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thời gian phản ứng (phút)
I	400	30	10
II	400	35	20
III	400	40	30
IV	400	50	40

3. HÌNH DẠNG CỦA CÁC HẠT VI CẦU RỖNG OXIT SI/AL

Hình 3.1 là một bức ảnh quét của các vi cầu rỗng hỗn hợp Si/Al oxit được chế tạo bằng cách phản ứng ở 40°C trong 30 phút. Các hạt vi cầu bị vỡ trong hình cho thấy cấu trúc rỗng của chúng. Các điều kiện phản ứng như sau: tốc độ khuấy là 400 r/phút, hàm lượng axit clohydric là 1,2 g, hàm lượng n-octylamin là 8,7 g và hàm lượng nhôm isopropoxit là 0,5 g. Phân tích EDS diện tích nhỏ trên bề mặt của vỏ hạt vi cầu rỗng nung cho thấy các nguyên tố

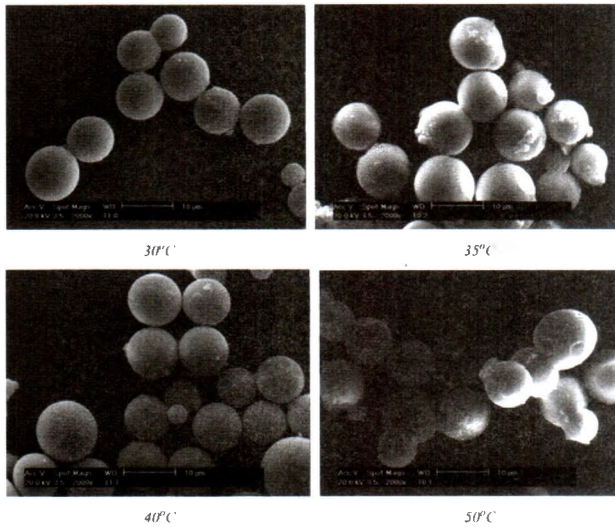
cấu thành của nó là O, Si và Al, và tỷ lệ nguyên tử là khoảng 39:18:2. Phổ năng lượng được thể hiện trong Hình 3.1b.



Hình 3.1: Hình dạng của các hạt vi cấu rỗng oxit phức hợp Si/Al được chụp bằng SEM

4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ PHẢN ỨNG ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH VÀ ĐƯỜNG KÍNH HẠT

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thí nghiệm đến quá trình điều chế hạt vi cấu rỗng Si/Al, nghiên cứu đã điều chế chúng ở các nhiệt độ khác nhau. Khi các vi cấu rỗng SiO₂ được tổng hợp một mình, thí nghiệm có thể diễn ra ở nhiệt độ phòng, tốc độ thủy phân và polycondensation của ethyl orthosilicat đã đạt mức cao ở 25°C. Tuy nhiên, do thí nghiệm này bổ sung nhôm isopropoxit làm nguồn nhôm nên nhiệt độ thủy phân của nhôm isopropoxit tương đối cao. Do đó, nhiệt độ thí nghiệm được tăng lên một chút để đảm bảo rằng nhôm isopropoxit có thể được thủy phân hoàn toàn. Do đó, trong cùng điều kiện của các phản ứng khác, chỉ có nhiệt độ được thay đổi và các thí nghiệm so sánh được thực hiện ở 30°C, 35°C, 40°C và 50°C. Hình 4.1 cho thấy hỗn hợp Si/Al được điều chế ở 4 nhiệt độ này.

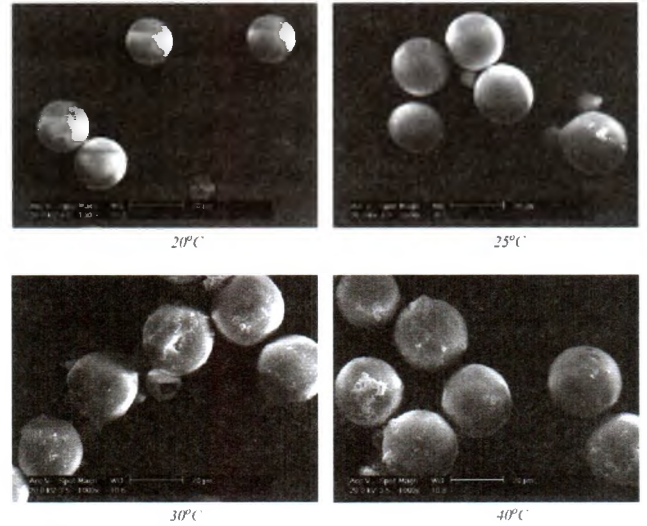


Hình 4.1: Hạt vi cấu rỗng oxit phức hợp Si/Al được điều chế ở các nhiệt độ khác nhau

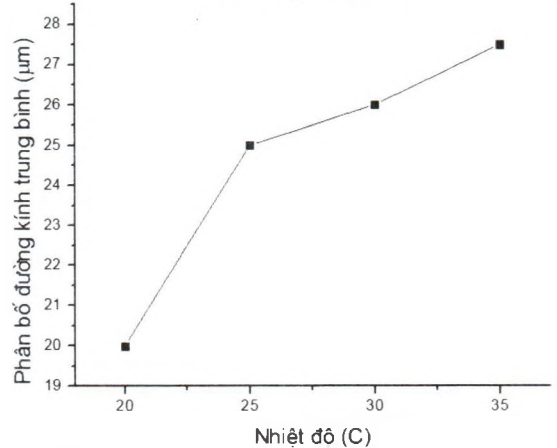
Quan sát và so sánh ảnh quét cho thấy có thể thu được các vi cấu rỗng phức hợp Si/Al với bề mặt nhẵn và kích thước hạt tương đối đồng đều ở các nhiệt độ khác nhau. Sự thay đổi nhiệt độ ít ảnh hưởng đến kích thước hạt của vi cấu và sự gia tăng nhiệt độ không thể làm tăng kích thước hạt của vi cấu một cách đáng kể. Khi nhiệt độ tăng lên 50°C, các mẫu được tạo ra bởi phản ứng sẽ hơi kết tụ

với nhau, vì vậy nhiệt độ phản ứng không được quá cao, nếu không sẽ ảnh hưởng đến tốc độ phủ. Đồng thời, có thể thấy rằng, so với các vi cấu rỗng SiO₂, các quả cầu rỗng oxit phức hợp Si/Al thu được có kích thước hạt nhỏ hơn, khoảng 10 μm.

Trong quá trình thí nghiệm chế tạo hạt cấu rỗng, nói chung cần phải gia nhiệt đến 60°C, do đó thường cần thiết bị ngưng tụ. Khi sử dụng n-octylamine làm mẫu, thí nghiệm có thể diễn ra ở nhiệt độ phòng. Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thí nghiệm đến cấu trúc và tính chất của hạt cấu rỗng SiO₂, nghiên cứu đã tiến hành các thí nghiệm so sánh ở 20°C, 25°C, 30°C và 40°C. Hình 4.2 cho thấy các ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu được chuẩn bị ở 4 nhiệt độ này.



Hình 4.2: Hạt SiO₂ rỗng với các nhiệt độ phản ứng khác nhau khi chụp bằng SEM



Hình 4.3: Phân bố đường kính hạt khi nhiệt độ thay đổi

Sau khi chế tạo hạt, các mẫu ở nhiệt độ khác nhau sẽ được chụp trên máy SEM (Hình 4.2). Để hiển thị nó một cách trực quan hơn, sử dụng phần mềm Smileview để thống kê đường kính hạt, mối quan hệ giữa kích thước hạt trung bình và nhiệt độ phản ứng trong cùng các điều kiện phản ứng khác đã được thu được như trong Hình 4.3. Hình 4.3 có thể thấy rằng trong cùng một điều kiện phản ứng khác, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 20°C đến 25°C, kích thước hạt của vi cấu rỗng tăng lên đáng kể; khi tăng nhiệt

độ, hạt thay đổi kích thước không thật là rõ ràng. Điều này là do trong điều kiện kiềm, phản ứng thủy phân của etyl orthosilicat có thể diễn ra nhanh chóng và sản phẩm có thể phản ứng nhanh ở 20°C. Khi nhiệt độ tăng, tốc độ thủy phân và đa tụ của phản ứng tăng; đường kính trung bình của mẫu không thay đổi nhiều khi tăng nhiệt độ, điều này có thể cho thấy rằng trong một số điều kiện chất lượng nhất định, tốc độ thủy phân và polycondensation của etyl orthosilicat đã đạt tốc độ rất cao ở 25°C. Do đó, việc tăng nhiệt độ hơn nữa không có ảnh hưởng rõ ràng đến sự gia tăng kích thước hạt mẫu. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ phản ứng tiếp tục tăng đến nhiệt độ cao hơn như 50°C, thì việc tăng nhiệt độ phản ứng sẽ gây ra một lượng nhỏ H₂O bay hơi và tạo ra ROH từ phản ứng, điều này sẽ thúc đẩy quá trình khử nước và quá trình đông hóa phản ứng của sol, điều này sẽ làm tăng tốc độ trùng ngưng. Kết tủa được hình thành trong dung dịch, làm cho các mẫu tạo ra từ phản ứng kết tụ, ảnh hưởng đến hiệu quả phủ của phản ứng.

5. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng n-octylamine làm khuôn mẫu, Tetraethyl orthosilicate (TEOS - Si(OC₂H₅)₄) làm nguồn silicon và nhôm isopropoxit làm nguồn nhôm, để chế tạo các hạt vi cấu rỗng phức hợp Si/Al bằng phương pháp phủ khuôn mẫu dưới xúc tác của axit clohydric. Kết quả thấy rằng, các hạt oxit Si/Al đã được chế tạo thành công, kích thước hạt chủ yếu ở 10 µm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong Đề tài mã số DT20-21.33.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Hui Liu, Hongliang, LiZhaolong (2011), *Preparation of Porous Hollow SiO₂ Spheres by a Modified Stöber Process Using MF Microspheres as Templates*, Journal of Cluster Science, 23 (2).
- [2]. Zheng Xing, *Porous SiO₂ Hollow Spheres as a Solar Reflective Pigment for Coatings*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 17, 15103-15113.
- [3]. ChenyiGuo (15 May 2009), *Synthesis and characterization of ZrO₂ hollow spheres*, Materials Letters, vol.63, Issue 12, pp.1013-1015.
- [4]. S.B.Deshmukh (2016), *Synthesis and Characterization of CuO Doped ZrO₂ Hollow Sphere for Gas Sensing Application*, Materials Today: Proceedings, vol.3, Issue 2, pp.216-223.
- [5]. Guo liang Li, Chun yang Liao (October 2018), *Hollow TiO₂ spheres with improved visible light photocatalytic activity synergistically enhanced by multi-stimulative: Morphology advantage, carbonate-doping and the induced Ti3+*, Journal of Environmental Sciences Volume 72, pp.153-165.
- [6]. Ruiping Liu (2015), *Synthesis of TiO₂ hollow Spheres with tunable pore structure and Enhanced photocatalytic activity*, Ceramics International, 41(10).

Ngày nhận bài: 19/5/2021

Ngày chấp nhận đăng: 18/6/2021

Người phản biện: PGS. TS. Lê Văn Điểm

PGS. TS. Nguyễn Dương Nam