

# NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG TỶ LỆ NỒNG ĐỘ CỦA CHẤT XÚC TÁC ĐẾN CẤU TRÚC VẬT LIỆU NANOSILICA

Bùi Anh Tuấn<sup>1</sup>, Hoàng Thị Phương<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Công ty Cổ phần Đầu tư Phát triển Công nghiệp Quốc tế

<sup>2</sup>Viện Dầu khí Việt Nam

Email: phuonghth@vpi.pvn.vn

## Tóm tắt

**Bài báo giới thiệu nghiên cứu về ảnh hưởng của tỷ lệ mol  $NH_3$  trong việc tạo ra cấu trúc nanosilica thực hiện qua phương pháp sol - gel.  $NH_3$  đóng vai trò như một chất xúc tác được tính toán thay đổi tỷ lệ cùng với các chất như: ethanol, nước, tetraethyl orthosilicate (TEOS)... Thực hiện tại nhiệt độ sấy ở  $120^\circ C$  trong 10 giờ và nung ở  $600^\circ C$  trong 3 giờ, cuối cùng thu được sản phẩm nanosilica. Kết quả nghiên cứu thu được dựa trên các tỷ lệ mol TEOS/ $NH_3$ ,  $H_2O/NH_3$  phù hợp cho kích thước hạt đạt cỡ 15 - 30nm.**

**Từ khóa:** Cấu trúc vật liệu, chất xúc tác, nanosilica, tetraethyl orthosilicate (TEOS),  $NH_3$ .

## 1. Giới thiệu

Trên thế giới đã đạt được nhiều thành tựu trong việc tổng hợp nanosilica bằng phương pháp sol - gel. Nghiên cứu của Juan L.Vivero thuộc khoa Hóa học, Đại học North California, Mỹ năm 2010 đã nghiên cứu và tổng hợp nanosilica ứng dụng và vận chuyển thuốc vào tế bào cỡ hạt nanomet, làm chất phụ gia cho ngành nhựa nhiệt dẻo, nhiệt rắn và cao su [1].

Hiện nay, tiềm năng sử dụng nanosilica rất rộng rãi, từ việc làm chất mang cho các xúc tác, chất dẫn thuốc trong cơ thể, làm chất phụ để xử lý nước thải... đặc biệt là ứng dụng trong khai thác dầu khí [2]. Quy trình chung để tổng hợp nanosilica cần có các tiền chất, các chất xúc tác kiềm và môi trường phân tán. Trong các nghiên cứu trước đây [3, 4], tác giả và cộng sự đã tổng hợp thành công nanosilica đạt kích thước cỡ nanomet từ 30 - 100nm đưa ra các phương pháp ngưng tụ hóa ướt từ đó đưa ra quy luật ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt đến tính chất của vật liệu tạo thành.

Trên cơ sở quá trình tổng hợp nanosilica của Stober [5], nhiều nhà nghiên cứu đã cải tiến quy trình cũng như tối ưu hóa các điều kiện tổng hợp nhằm tạo ra các nanosilica có kích thước hạt khác nhau với độ đồng đều cao. Gui-Mei Gao và cộng sự [6] đã tổng hợp silica có kích thước từ 40nm đến vài micromet cũng bằng phương pháp tương tự. Các tác giả khác cũng cho rằng nồng độ TEOS,  $NH_3$ , nước, dung môi và nhiệt độ phản ứng là các thông số quyết định kích thước và sự đồng đều của các hạt silica. Nồng độ  $NH_3$  có tác dụng tạo ra môi trường kiềm cho phản ứng, thúc đẩy sự ngưng tụ của các ion hydrosilicate và ion hóa của các monome alkylsilicate. Các ion này tồn tại trong dung dịch, ngưng tụ lại với nhau tạo thành các

tiểu phân silica, nếu nồng độ  $NH_3$  tăng hoặc thấp quá cũng khó tạo thành hệ đệm bền vững cho quá trình tạo hạt silica [7, 8]. Do đó cần có môi trường pH thích hợp để giữ được sự ổn định của các ion hydrosilicate này.

Phương pháp tổng hợp của Stober được coi là một phương pháp đơn giản, nhưng hạn chế của phương pháp này là kích thước hạt cỡ lớn (vài trăm nanomet), phân bố hạt không đồng đều, các hạt dễ dính kết vào nhau, diện tích bề mặt riêng thấp [9]. Bài báo giới thiệu các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng về tỷ lệ nồng độ chất xúc tác  $NH_3$  và tỷ lệ nồng độ của TEOS/ $H_2O$  trong quá trình tổng hợp nanosilica [10]. Nhằm cải thiện kích thước hạt nhỏ đạt cỡ < 50nm, các hạt phân bố đồng đều và không bị co cụm lại với nhau. Các tiêu chí dựa trên hình thái cấu trúc kích thước hạt cỡ nano phân bố đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn có khả năng hấp phụ cao... kết quả được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý.

## 2. Phương pháp tổng hợp

### 2.1. Hóa chất

Tetraethyl orthosilicate (TEOS) 99,9% (Sigma-Aldrich), ammonia hydroxide  $NH_3$  25% (Merck); cồn tuyệt đối  $C_2H_5OH$  99,5% (Trung Quốc); chất tạo cấu trúc; nước cất.

### 2.2. Thực nghiệm

Cần chính xác một lượng ethanol đã tính toán từ trước cho vào cốc khuấy đều. Nhỏ từ từ 6,5ml TEOS đồng thời với một lượng dung dịch  $NH_3$  theo tỷ lệ TEOS/ $NH_3$  nhất định vào cốc và khuấy trong thời gian 10 phút. Tiếp theo hỗn hợp được khuấy đều trong thời gian 60 phút, đậy kín và để qua đêm; sau đó đem rửa và lọc chân không cho đến khi pH của nước rửa tương đương với pH của ethanol.

Kết tủa được đưa vào tủ sấy tại nhiệt độ 100°C trong thời gian 10 giờ, sau đó nghiền mịn và nung tại nhiệt độ 600°C để thu được sản phẩm.

**2.3. Phương pháp xác định**

Ảnh chụp dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) bằng thiết bị Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800 và JEOL 1100. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy XRD-6100 - Shimadzu, tốc độ đo góc cao 1000°/phút, độ chính xác tới 0,0002° phổ hồng ngoại (FT-IR) đo trên máy Shimadzu IR Prestige-21. Sự phân bố kích thước hạt laser, xác định kích thước hạt của HORIBA, góc phát hiện từ 0,006 tới 165,7°. Diện tích bề mặt riêng, được xác định bằng phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 70K, thực hiện trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 V6. 07A.

**3. Kết quả và thảo luận**

**3.1. Ảnh hưởng của nồng độ TEOS**

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ TEOS đến kích thước hạt và diện tích bề mặt của nanosilica, nồng độ [TEOS] thay đổi 0,1 - 1 mol/l, [NH<sub>3</sub>]: 0,2 - 1 mol/l, [H<sub>2</sub>O]: 0,2 - 0,7 mol/l, tốc độ khuấy 400 - 600 vòng/phút. Kết quả SEM cho biết hình dạng và kích thước hạt được thể hiện trên Hình 1 và Bảng 1.

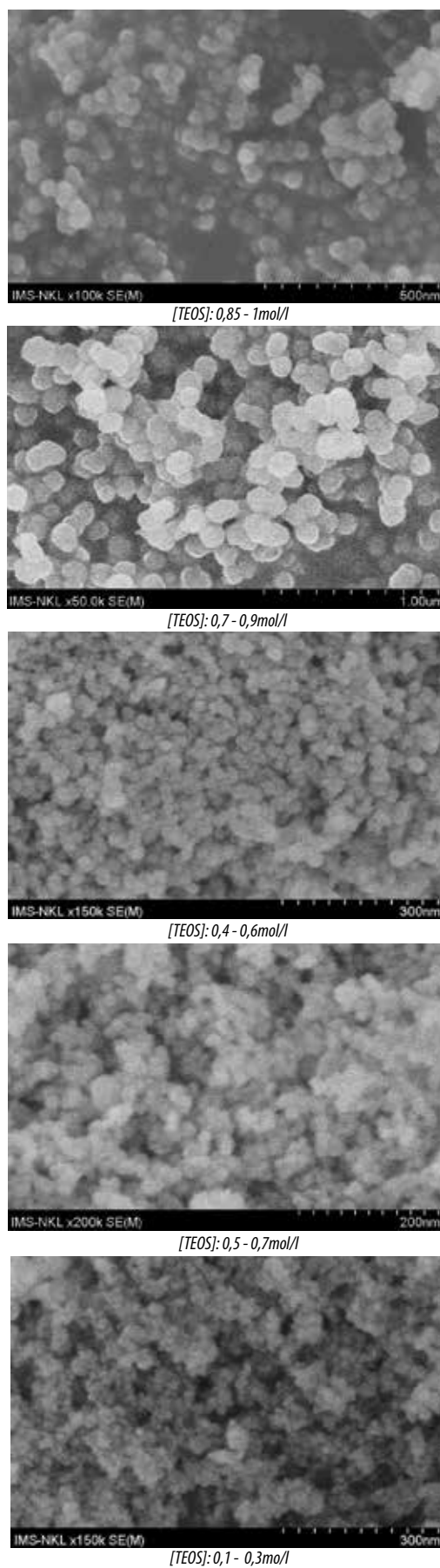
Hình ảnh SEM cho thấy, sự hình thành các hạt silica có kích thước nano phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện phản ứng. Đầu tiên để tạo các monomer, nồng độ TEOS sẽ xác định nồng độ của nucleic, hạt sơ cấp có mặt trong dung dịch, tại thời điểm dung dịch đạt trạng thái quá bão hòa, quá trình nucleic hóa hình thành các hạt cơ sở (chu kỳ cảm ứng) sẽ giảm dần và được thay thế bởi quá trình tích tụ các hạt cơ sở hình thành các hạt thứ cấp bền vững hơn (quá trình ngưng tụ). Sau chu kỳ cảm ứng các hạt cơ sở hoặc các nucleic được tạo ra sẽ bị hòa tan và kết tủa lại trên các hạt thứ cấp và các hạt thứ cấp lớn dần lên [11]. Quá trình này được tiếp tục cho đến khi các hạt sơ cấp được tiêu thụ hết hoặc đến khi điều kiện bền vững được thiết lập.

Kết quả Bảng 1 cho thấy khi nồng độ của TEOS thay đổi từ 0,2 - 1 mol/l đã ảnh hưởng rất lớn đến kích thước hạt silica tổng hợp. Nồng độ TEOS càng thấp kích thước hạt càng nhỏ, nồng độ [TEOS]: 0,2 - 0,6 mol/l kích thước hạt tăng nhẹ từ 22 - 40nm và kích thước hạt khá đồng đều. Nồng độ [TEOS]: 0,75 mol/l, kích thước hạt tăng đến 50 - 60nm và ở nồng độ [TEOS]: 1 mol/l kích thước hạt tăng mạnh đến 100 - 150nm. Khi tăng nồng độ TEOS thì độ đồng đều về kích thước của hạt silica giảm [12].

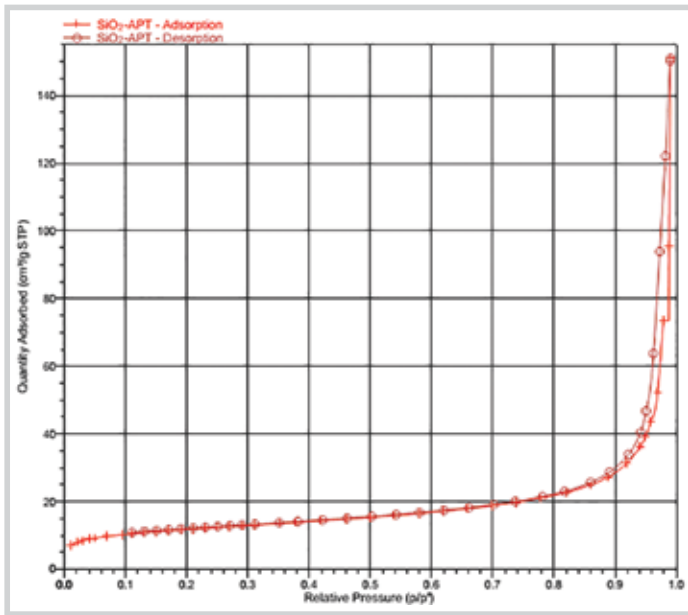
Hiện tượng này có thể được giải thích sự tăng kích thước hạt được gắn với sự tăng nồng độ của các hạt sơ cấp trong chu kỳ cảm ứng. Khi tăng nồng độ TEOS đồng nghĩa với việc giảm nồng độ xúc

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của nồng độ TEOS đến kích thước hạt

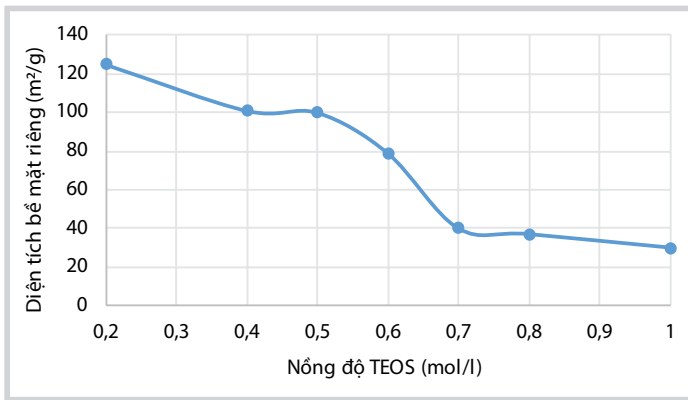
|                     |         |         |         |         |           |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| TEOS (mol/l)        | 0,27    | 0,51    | 0,65    | 0,75    | 0,85      |
| Kích thước hạt (nm) | 22 - 25 | 25 - 30 | 30 - 40 | 50 - 60 | 100 - 150 |



**Hình 1.** Ảnh SEM của các mẫu nanosilica tại các nồng độ TEOS khác nhau



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ - N<sub>2</sub> của mẫu silica ở [TEOS]: 0,7 mol/l



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ TEOS đến diện tích bề mặt của các mẫu silica

tác amoniac và kết quả không ảnh hưởng đến quá trình thủy phân và ngưng tụ. Khi tăng nồng độ TEOS cũng làm cho kích thước hạt không đồng đều do sự dư thừa các hạt sơ cấp tại thời điểm quá bão hòa, trong khi sự tiêu thụ các hạt sơ cấp lại diễn ra rất chậm (do nồng độ thấp của chất xúc tác), sự dư thừa các hạt sơ cấp này sẽ tự động tích tụ lại tạo các hạt thứ cấp bền vững hơn kết quả là tạo ra các hạt không đồng đều về mặt kích thước [13].

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của các mẫu nanosilica nói chung đều có dạng VI (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> (Hình 2) cho thấy đường hấp phụ và khử hấp phụ dốc mạnh ở vùng áp suất tương đối P/P<sup>0</sup> = 0,9 - 1 đặc trưng cho mao quản lớn và có vòng trễ nhỏ do hiện tượng ngưng tụ mao quản. Điều này cho thấy các hạt silica đã có một số kết dính lại với nhau tạo ra các mao quản lớn.

Hình 3 cho thấy sự ảnh hưởng của nồng độ TEOS đến diện tích bề mặt của các mẫu silica, khi tăng nồng độ [TEOS] từ 0,2

- 0,6 mol/l diện tích bề mặt giảm từ 125 m<sup>2</sup>/g (mẫu có [TEOS]: 0,2 mol/l) còn ~40 m<sup>2</sup>/g (mẫu có [TEOS]: 0,7 mol/l) và đặc biệt mẫu có nồng độ [TEOS]: 1 mol/l diện tích bề mặt ~21 m<sup>2</sup>/g. Kết quả này cũng phù hợp với kích thước hạt hình cầu của các mẫu, kích thước hạt càng lớn thì diện tích bề mặt riêng càng nhỏ. Để tổng hợp nanosilica có kích thước hạt cỡ ~20 - 50 nm, hình thái học phân bố đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn, nên lựa chọn nồng độ [TEOS] thích hợp là khoảng 0,4 - 0,6 mol/l vì chọn nồng độ thấp hơn sẽ không có lợi do lượng dung môi lớn [14].

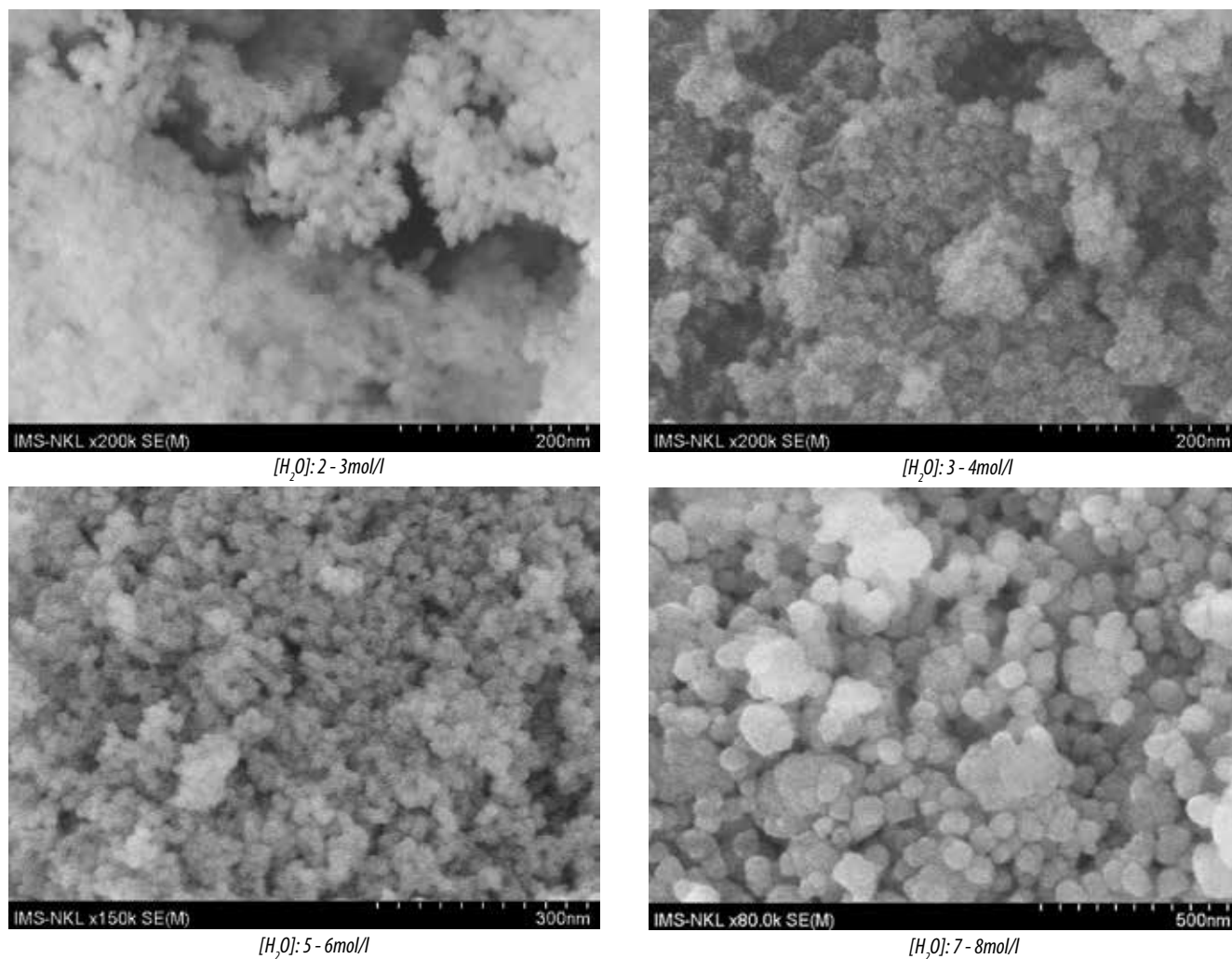
**3.2. Ảnh hưởng của nồng độ nước tới quá trình tổng hợp**

Xét ảnh hưởng của nồng độ [H<sub>2</sub>O] đến kích thước hạt và diện tích bề mặt của nanosilica, nồng độ [H<sub>2</sub>O] thay đổi từ 2 - 7 mol/l, [NH<sub>3</sub>]: 0,3 - 0,5 mol/l, [TEOS]: 0,6 - 1 mol/l. Kết quả SEM cho biết hình dạng và kích thước hạt được thể hiện trên Hình 4.

Kết quả SEM Hình 4 và Bảng 2 cho thấy khi tăng nồng độ nước từ 2 - 6 mol/l đã có sự tăng kích thước hạt từ ~20 - 30 nm. Tại nồng độ [H<sub>2</sub>O]: 7 mol/l kích thước hạt đạt được ~50 - 70 nm và độ đồng đều giữa các hạt giảm so với các mẫu silica có nồng độ nước cao trong quá trình tổng hợp.

Khi tăng nồng độ nước có sự tăng đáng kể kích thước hạt nanosilica, để hạn chế cần phải giảm tỷ lệ [H<sub>2</sub>O]/[TEOS]. Phản ứng thủy phân TEOS diễn ra rất chậm, thậm chí khi có mặt xúc tác là các acid hay bazơ. Khi nồng độ nước lớn, tốc độ tạo nucleic cao vì vậy nhiều các tiền tố hạt được hình thành, nhưng liên kết hydro của các tiền tố hạt silica dưới điều kiện nồng độ nước cao là mạnh hơn so với nồng độ nước thấp do dư nước (Hình 4). Do đó các tiền tố hạt ở dung dịch nước cao sẽ kết tụ lại (agglomerate) với các hạt khác tạo hạt lớn hơn và khi nồng độ lớn sẽ tạo ra các hạt silica có kích thước không đồng đều. Ngoài các yếu tố chính như nồng độ TEOS, H<sub>2</sub>O còn có một số yếu tố khác cũng ảnh hưởng đến quá trình, như các loại dung môi, thời gian phản ứng [15].

Bảng 2 cũng cho thấy diện tích bề mặt riêng (BET) của các mẫu silica hình cầu giảm khi nồng độ nước trong quá trình tổng hợp tăng từ 2 - 7 mol/l và giảm rõ nhất ở mẫu silica có nồng độ nước là 7 mol/l (41,16 m<sup>2</sup>/g) [4, 9]. Để tổng hợp nanosilica đạt kích thước hạt cỡ ~ dưới 50 nm, phân bố đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn, thì mẫu có nồng độ nước [H<sub>2</sub>O]: 4 - 5 mol/l là phù hợp hơn cả.



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu silica tại các nồng độ H<sub>2</sub>O khác nhau

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O đến kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng của các mẫu silica

| Nồng độ H <sub>2</sub> O (mol/l)               | 2       | 4       | 6       | 7       |
|--|---------|---------|---------|---------|
| Kích thước hạt (nm)                            | 10 - 15 | 15 - 20 | 20 - 25 | 50 - 70 |
| Diện tích bề mặt riêng BET (m <sup>2</sup> /g) | 112,28  | 125,85  | 90,76   | 41,16   |

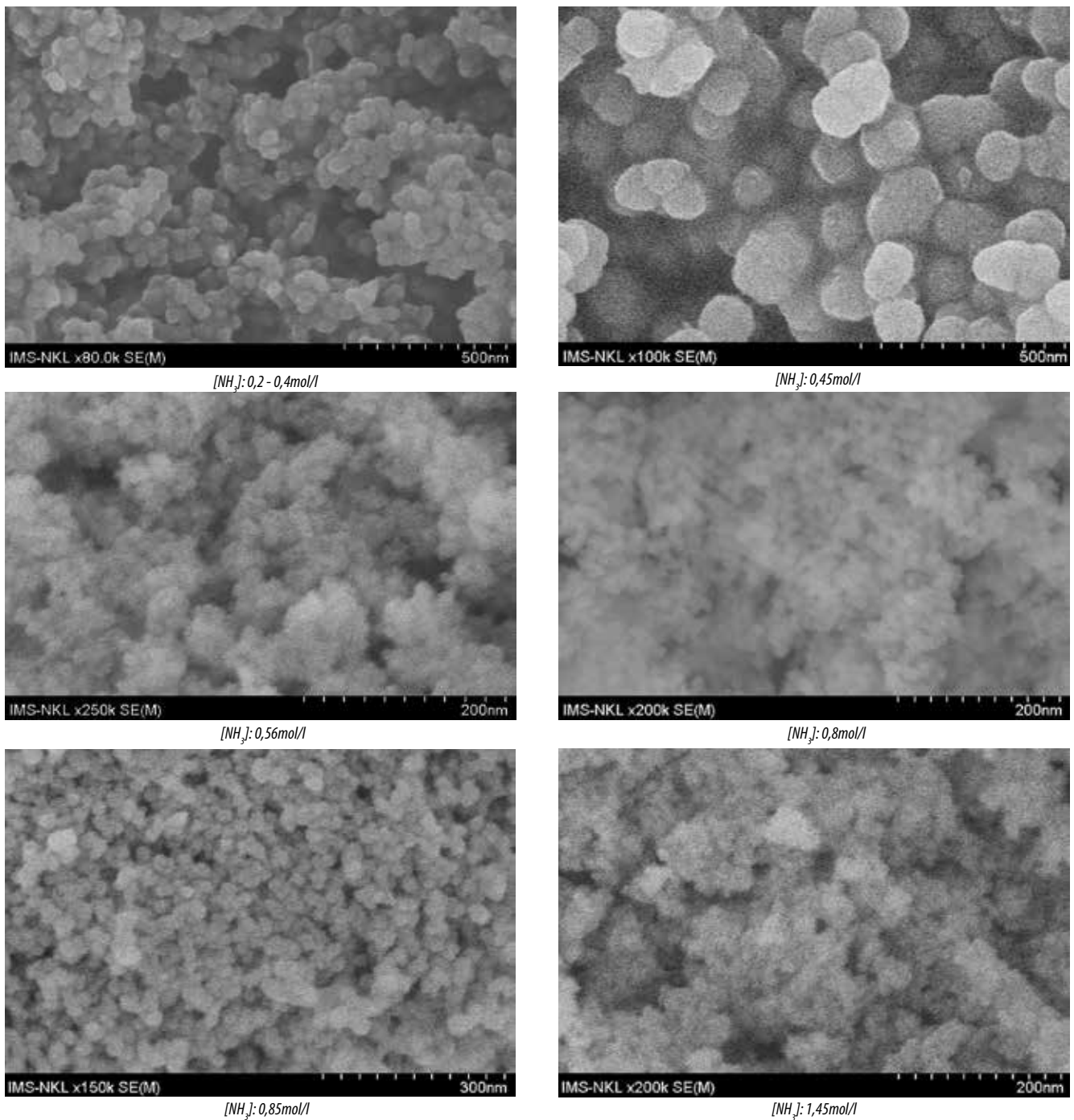
### 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ NH<sub>3</sub>

Xét ảnh hưởng của nồng độ NH<sub>3</sub> (ảnh hưởng của pH) đến kích thước hạt và diện tích bề mặt của nanosilica, nồng độ [NH<sub>3</sub>] thay đổi 0,3 - 1 mol/l, [TEOS]: 0,6 mol/l, [H<sub>2</sub>O]: 4 mol/l, tốc độ khuấy 600 vòng/phút và thời gian siêu âm 1 giờ [16]. Kết quả diện tích bề mặt riêng (BET), SEM cho biết hình dạng và kích thước hạt được thể hiện trên Hình 4 và 5.

Hình 5 là ảnh SEM của các mẫu silica tổng hợp tại các nồng độ NH<sub>3</sub> khác nhau, các hạt silica đều có dạng hình cầu. Khi tăng nồng độ NH<sub>3</sub> có sự giảm kích thước hạt silica (Hình 5), tại nồng độ [NH<sub>3</sub>]: 0,3 mol/l kích thước hạt silica ~100 - 140 nm và tại [NH<sub>3</sub>]: 0,56 mol/l kích thước ~20 - 50 nm. Tiếp tục tăng nồng độ [NH<sub>3</sub>]: 0,7 - 1 mol/l kích thước hạt ít thay đổi và tương đối đồng đều.

Bảng 3 là kết quả tính diện tích bề mặt theo đường tuyến tính Plot dựa vào phương trình hấp phụ đẳng nhiệt BET. Kết quả cho thấy tại nồng độ [NH<sub>3</sub>]: 0,3 mol/l, diện tích bề mặt riêng của silica tổng hợp là cao nhất (290,15 m<sup>2</sup>/g) mặc dù kích thước hạt là lớn nhất ~100 - 140 nm. Từ nồng độ [NH<sub>3</sub>]: 0,5 - 0,8 mol/l diện tích bề mặt tăng từ 41,16 - 125,84 m<sup>2</sup>/g do kích thước hạt silica giảm.

So sánh 2 đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của 2 mẫu silica khi nồng độ NH<sub>3</sub> khác nhau, cho thấy lượng chất hấp phụ của mẫu có [NH<sub>3</sub>]: 0,4 mol/l lớn hơn rất nhiều so với mẫu có [NH<sub>3</sub>]: 0,56 mol/l điều này cũng đồng nghĩa với diện tích bề mặt riêng (BET) lớn hơn. Đồng thời, cả 2 mẫu đều có đường cong đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ dạng IV (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Đường trễ của



**Hình 5.** Ảnh SEM của các mẫu silica tổng hợp tại các nồng độ NH<sub>3</sub> khác nhau

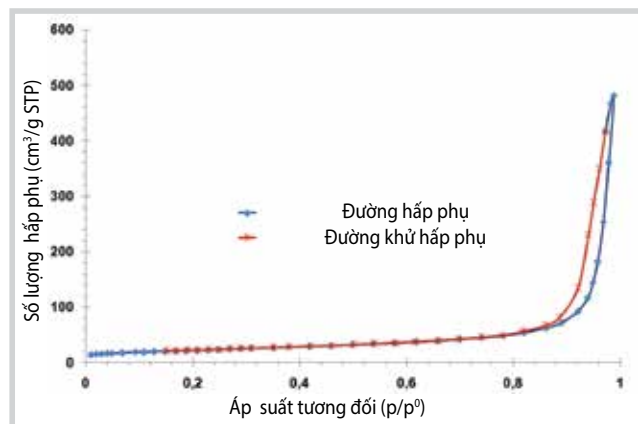
đường khử hấp phụ có độ dốc lớn tại các giá trị áp suất tương đối P/Po = 0,7 - 1 đối với mẫu có [NH<sub>3</sub>]: 0,4mol/l và P/Po = 0,9 - 1 đối với mẫu có [NH<sub>3</sub>]: 0,56mol/l, khi áp suất tương đối ở phía có giá trị thấp hơn sẽ tương ứng với mẫu có mao quản hẹp hơn và sự xuất hiện đường trễ là do hiện tượng ngưng tụ trong mao quản trung bình (kích thước 20 - 50nm). Kết quả này cho thấy ở giá trị pH thấp sự gắn kết của các hạt silica mạnh hơn và tạo ra các mao quản có kích thước nhỏ hơn so với silica tổng hợp ở giá trị pH cao [17]. Điều này cũng phù hợp với lý thuyết

sol - gel, khi tổng hợp silica ở các giá trị pH cao các hạt dễ bị tách rời và sản phẩm tồn tại ở dạng bột, không tạo thành khối như silicagel.

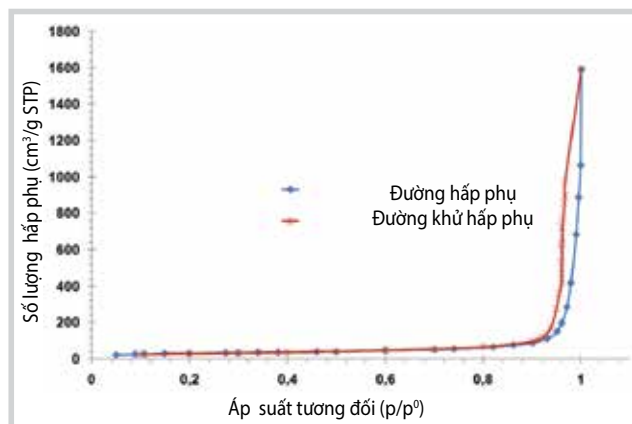
Tốc độ dòng NH<sub>3</sub> cho vào hỗn hợp phản ứng có ảnh hưởng đáng kể đến kích thước, độ đồng đều của hạt silica và hiệu suất của quá trình. Trong các nghiên cứu trước đây, TEOS thường được cho vào hỗn hợp phản ứng có chứa H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> và EtOH. Tuy nhiên trong nghiên cứu này, NH<sub>3</sub> được cho vào hỗn hợp phản ứng bao gồm H<sub>2</sub>O, TEOS và EtOH. Tốc độ nhỏ giọt NH<sub>3</sub> chậm sẽ tạo hạt có kích thước

**Bảng 3.** Diện tích bề mặt riêng (BET) các mẫu silica tại các nồng độ NH<sub>3</sub> khác nhau

| Nồng độ [NH <sub>3</sub> ] (mol/l)             | 0,2 - 0,5 | 0,5 - 0,7 | 0,7 - 0,85 | 0,85 - 1,25 |
|--|-----------|-----------|------------|-------------|
| Diện tích bề mặt riêng BET (m <sup>2</sup> /g) | 290,15    | 41,16     | 125,84     | 152,78      |

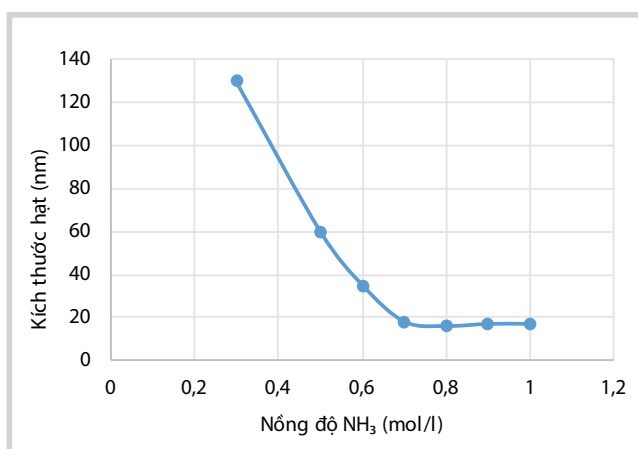


[NH<sub>3</sub>]: 0,56mol/l



[NH<sub>3</sub>]: 0,4mol/l

**Hình 6.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> của các mẫu silica

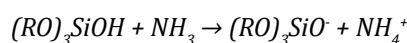


**Hình 7.** Ảnh hưởng của nồng độ NH<sub>3</sub> đến kích thước hạt silica

nhỏ và đồng đều, tốc độ nhanh sẽ là tăng động học của quá trình (phản ứng thủy phân và ngưng tụ) sẽ dẫn đến làm cho các hạt lớn nhanh hơn. Kết quả các hạt cơ sở sẽ tích tụ lại (aggregate) nhanh hơn tạo các hạt có kích thước lớn hơn. Tốc độ 0,01 - 0,02 ml/phút là phù hợp để tạo ra sự đồng nhất về kích thước, kéo dài chu kỳ cảm ứng và tốc độ tạo hạt cơ sở chậm hơn đồng thời tốc độ lớn của các hạt cũng bị chậm lại (tăng chậm pH) [18].

Khi tăng nồng độ NH<sub>3</sub> có sự giảm kích thước hạt silica (Hình 7), tại nồng độ [NH<sub>3</sub>]: 0,4mol/l kích thước hạt silica ~100 - 140nm và tại [NH<sub>3</sub>]: 0,56mol/l kích thước ~15 - 20nm. Tiếp tục tăng nồng độ [NH<sub>3</sub>]: 0,7 - 1mol/l kích thước hạt ít thay đổi và tương đối đồng đều.

Tính chất xúc tác của NH<sub>3</sub> được thể hiện qua sự ion hóa của các monomer thủy phân bởi amoniac được mô tả trong phương trình sau:



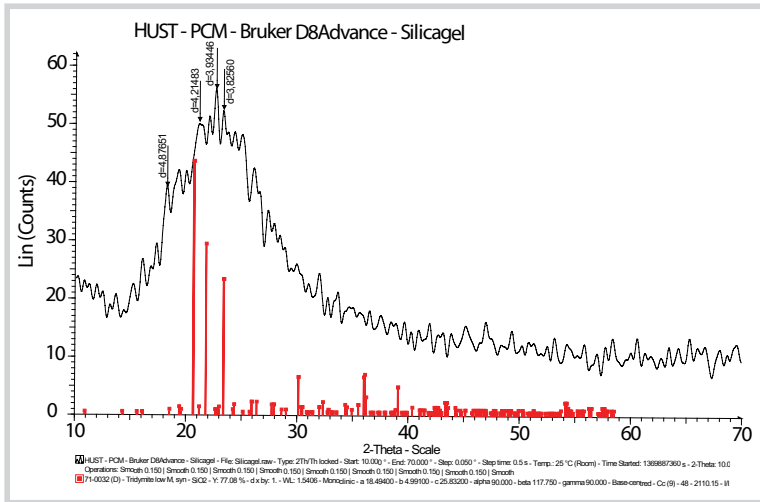
Phản ứng ion hóa này gây nên sự thay đổi về độ dẫn điện của dung dịch trong quá trình tổng hợp nanosilica, có 2 loại tương tác: tương tác tĩnh điện giữa các anionic silica và nhóm proton của NH<sub>3</sub>, phản ứng này cũng cho thấy nó đóng một vai trò quan trọng trong sự hình thành các nucleic của pha nanosilica trong giai đoạn đầu hình thành hạt, các anion có thể hấp phụ trên bề mặt silica trong quá trình lớn lên của hạt. Điều này cho thấy có thể kiểm soát được kích thước hạt thông qua lượng amoniac cho vào hỗn hợp phản ứng và số nucleic được tạo ra sẽ dẫn đến sự khác biệt rất lớn về kích thước hạt. Để tổng hợp nanosilica có kích thước hạt cỡ ~ 20 - 50nm và phân bố đồng đều thì nồng độ NH<sub>3</sub> thích hợp là [NH<sub>3</sub>]: 0,5 - 0,7mol/l.

Sau khi lựa chọn được mẫu có kết quả cho kích thước hạt nhỏ, phân bố đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn, nhóm tác giả nghiên cứu đặc trưng hóa lý trên phổ XRD, tán xạ laser, FT-IR, BET để khẳng định mẫu nanosilica đã tổng hợp [19].

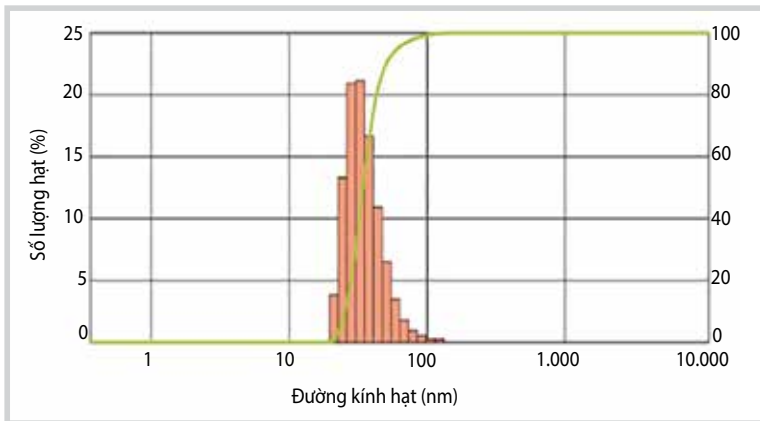
#### 4. Kết quả nghiên cứu trên phổ XRD

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cung cấp trực tiếp những thông tin về mức độ trật tự của các lỗ xốp, cấu trúc lỗ xốp của vật liệu. Khoảng đo 2θ, tốc độ 0,008°/giây, nhiệt độ 25°C.

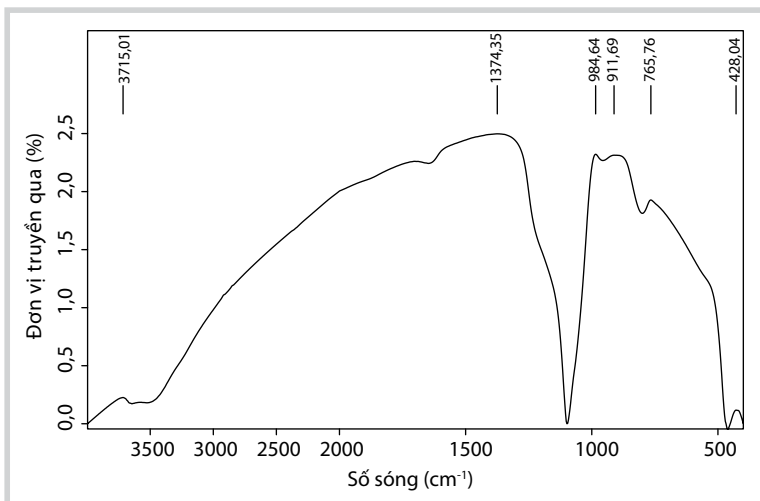
Quan sát phổ XRD của nano SiO<sub>2</sub> ta thấy vật liệu tổng hợp được có đỉnh pic xung quanh góc quét ở 23° đặc trưng cho cấu trúc SiO<sub>2</sub> dạng vô định hình. Điều này chứng tỏ quá trình tổng hợp nano SiO<sub>2</sub> đã thành công.



Hình 8. Phổ XRD của mẫu nano SiO<sub>2</sub> tổng hợp được



Hình 9. Đường phân bố kích thước hạt của vật liệu nanosilica



Hình 10. Phổ FT-IR của hạt nanosilica SiO<sub>2</sub>

**5. Kết quả đo phân bố kích thước hạt laser**

Thiết bị đo kích thước hạt laser thực hiện phép đo thông qua sự tán xạ ánh sáng do hạt, ứng dụng nguyên lý của Mie (lý thuyết Fraunhofer), được xác định số lượng hạt trong hệ. Trực tiếp đo tia phản xạ từ bề mặt hạt, từ đó đưa ra kết quả phân tích về mật độ hạt, phân



Hình 11. Sản phẩm nanosilica đã tổng hợp được

bố kích thước hạt và thông tin liên quan đến trạng thái bề mặt hạt.

Hình 9 thể hiện sự phân bố kích thước hạt nanosilica đã tổng hợp phân bố chủ yếu tập trung trong khoảng 20 - 50nm. Như vậy, nồng độ lượng NH<sub>3</sub> cho vào hỗn hợp phản ứng được cho là có ảnh hưởng đáng kể đến kích thước, hình thái cấu trúc, độ đồng đều của hạt nanosilica và hiệu suất của quá trình.

**6. Kết quả nghiên cứu trên phổ FT-IR**

Trong nghiên cứu này, phổ FTIR của các mẫu phân tích được ghi trên phổ hồng ngoại (FT-IR) đo trên máy Shimadzu IR Prestige-21, sử dụng tia Cu-Kα có λ = 1,5406Å, tại điện thế 40kV.

Kết quả cho thấy, ở tần số sóng 3.715cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dài của phân tử nước. Vì lẽ đó ở tần số sóng 1.374cm<sup>-1</sup> là dao động uốn cong của các phân tử nước. Các vai ở tần số sóng 3.246cm<sup>-1</sup> có thể đặc trưng cho các dao động kéo dài của nhóm Si-OH trong cấu trúc của SiO<sub>2</sub> vô định hình. Sự hiện diện của các nhóm Si-OH được chứng minh là gắn kết với nước. Ở tần số sóng rất mạnh và rộng 1.110cm<sup>-1</sup> với một vai ở 1.188cm<sup>-1</sup> thường được gán cho TO và LO ở chế độ của Si-O-Si dao động kéo dài không đối xứng. Ở tần số sóng 964cm<sup>-1</sup> có thể đặc trưng cho dao động của các nhóm silanol. Trong trường hợp của thủy tinh kiềm hóa, tần số sóng này được đặc trưng cho dao động của liên kết Si-O-. Ở tần số sóng 765cm<sup>-1</sup> có thể đặc trưng cho dao động

đối xứng của Si-O-Si, trong khi các tần số sóng  $428\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động uốn cong của O-Si-O. Murray và Greytak (1979) đã chỉ ra tần số sóng  $380\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động Si-OH [20].

## 7. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu nanosilica trên cơ sở kỹ thuật của Stober theo phương pháp sol - gel. Trong đó,  $\text{NH}_3$  đóng vai trò xúc tác bazơ cho quá trình thủy phân và ngưng tụ tetraethyl orthosilicate để tạo hạt silica trong phản ứng. Hình thái và cấu trúc của vật liệu nanosilica được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý.

Nghiên cứu đã khảo sát các tỷ lệ nồng độ TEOS/ $\text{NH}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  tối ưu, cho kích thước hạt nhỏ cỡ nanomet, hình thái cấu trúc phân bố đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn. Nồng độ thích hợp là  $[\text{TEOS}]$ : 0,6 - 0,7 mol/l,  $[\text{H}_2\text{O}]$ : 4 - 5 mol/l và nồng độ  $[\text{NH}_3]$  phù hợp là 0,6 - 0,7 mol/l, cho kích thước hạt nanosilica cỡ 20 - 50nm, hình thái cấu trúc vật liệu phân bố đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn. Kết quả thu được ở trên vật liệu nanosilica đã tổng hợp có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác.

## Tài liệu tham khảo

1. G.Mathew, My Huh, J.M.Rhee, M.H.Lee, Changwoon Nah. *Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica*. Polymers for Advanced Technologies. 2004; 15(7): p. 400 - 408.
2. Tangi Aubert, Fabien Grasset, Stéphane Mornet, Etienne Duguet, Olivier Cador, Stéphane Cordier, Yann Molard, Valérie Demange, Michel Mortier, Hajime Haneda. *Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes*. Journal of Colloid and Interface Science. 2010; 341(2): p. 201 - 208.
3. Hoàng Thị Phương, Hoàng Xuân Tiến, Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt CTAB đến cấu trúc vật liệu nanosilica*. Tạp chí Hóa học. 2016; 54(1): trang 59 - 63.
4. Lê Văn Hải, Hà Thúc Huy. *Nghiên cứu tổng hợp nanosilica từ vỏ trấu*. Khoa hóa học, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Tp. HCM. 2010.
5. D.L.Green, J.S.Lin, Yui-Fai Lam, M.Z.C.Hu, Dale W.Schaefer, M.T.Harris. *Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science. 2003; 266: p. 346 - 358.
6. Gui-Mei Gao, Hai-Feng Zou, Shu-Cai Gan, Zhao-Jun Liu, Bai-Chao An, Ji-Jing Xu, Guang-Huan Li. *Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shales ash*. Powder Technology. 2009; 191: p. 47 - 51.
7. Brian L.Cushing, Vladimir L.Kolesnichenko, Charles J.O'connor. *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. Chemical Reviews. 2004; 104: p. 3893 - 3946.
8. P.K.Jal, M.Sudarshan, A.Saha, Sabita Patel, B.K.Mishra. *Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method*. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2004; 240(1 - 3): p. 173 - 178.
9. Sarah Fouilloux, Jean Daillant, Antoine Thill. *Single step synthesis of monodisperse silica nanoparticles: Important experimental parameters and modeling*. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012; 393: p. 122 - 127.
10. Sung Kyoo Park, Ki Do Kim, Hee Taik Kim. *Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002; 197(1 - 3): p. 7 - 17.
11. H.Misran, M.A.Yarmo, S.Ramesh. *Synthesis and characterization of silica nanospheres using nonsurfactant template*. Ceramics International. 2013; 39: p. 931 - 940.
12. Timothy N.Hunter, Erica J.Wanless, Graeme J.Jameson. *Effect of esterically bonded agents on the monolayer structure and foamability of nano-silica*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009; 334(1 - 3): p. 181 - 190.
13. Tong Hui Zhou, Wen Hong Ruan, Yu Liang Mai, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang. *Performance improvement of nano-silica/polypropylene composites through in-situ cross-linking approach*. Composites Science and Technology. 2008; 68(14): p. 2858 - 2863.
14. John D.Mackenzie, Eric P.Bescher. *Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process*. Accounts of Chemical Research. 2007; 40(9): p. 810 - 818.
15. I.A.Rahman, P.Vejayakumaran, C.S.Sipaut, J.Ismail, M.Abu Bakar, R.Adnan, C.K.Chee. *An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles*. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007; 294(1 - 3): p. 102 - 110.
16. Michele Marini, Behza Pourabbas, Francesco Pilati, Paola Fabbri. *Functionally modified core-shell silica*

*nanoparticles by one-pot synthesis*. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008; 317(1 - 3): p. 473 - 481.

17. Laura Gutierrez, Leyre Gomez, Silvia Irusta, Manuel Arruebo, Jesus Santamaria. *Comparative study of the synthesis of silica nanoparticles in micromixer- microreactor and batch reactor systems*. Chemical Engineering Journal. 2011; 171(2): p. 674 - 683.

18. Kota Sreenivasa Rao, Khalil El-Hami, Tsutomu Kodaki, Kazumi Matsushine, Keisuke Makino. *A novel*

*method for synthesis of silica nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science. 2005; 289(1): p. 125 - 131.

19. Markus Niederberger. *Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles*. Accounts of Chemical Research. 2007; 40(9): p. 793 - 800.

20. Shuiyan Zhang, Dejun Sun, Xiaoqiang Dong, Caifu Li, Jian Xu. *Aqueous foams stabilized with particles and nonionic surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008; 324 (1 - 3): p. 1 - 8.

## STUDY ON THE INFLUENCE OF MOLAR RATIO OF CATALYST ON NANOSILICA MATERIAL STRUCTURE

**Bui Anh Tuan<sup>1</sup>, Hoang Thi Phuong<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>International Industry Investment Development Corporation

<sup>2</sup>Vietnam Petroleum Institute

Email: phuongth@vpi.pvn.vn

### Summary

**The paper presents a study on the influence of  $NH_3$  molar ratio on nanostructured silica preparation through the sol - gel method.  $NH_3$  plays the role of a catalyst with changing ratio in relation with ethanol, water, and tetraethyl orthosilicate (TEOS)... The precipitate was dried and calcinated at  $120^\circ C$  for 10 hours and  $600^\circ C$  for 3 hours, respectively for the final nanosilica containing products. The result obtained was based on the molar ratio of  $TEOS/NH_3$ ,  $H_2O/NH_3$  suitable for the particle size from 15 to 30nm.**

**Key words:** Material structure, catalyst, nanosilica, tetraethyl orthosilicate (TEOS),  $NH_3$ .