

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15 TỪ TRO TRÁU

NGUYỄN BÌNH\*, PHAN THỊ HOÀNG OANH\*\*

### TÓM TẮT

SBA-15 được tổng hợp từ tro trấu. Sản phẩm được khảo sát các đặc trưng bằng các phương pháp XRD, TEM, EDS và phương pháp hấp phụ/giải hấp nito. Các kết quả thu được cho thấy vật liệu SBA-15 điều chế được là vật liệu mao quản trung bình cấu trúc lục phương có độ trật tự cao, diện tích bề mặt lớn ( $676,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ), sự phân bố kích lỗ xốp đồng nhất, độ dày thành mao quản lớn ( $42,3 \text{ \AA}$ ), đường kính mao quản rộng ( $81,5 \text{ \AA}$ ).

**Từ khóa:** SBA-15, tro trấu, vật liệu mao quản trung bình.

### ABSTRACT

#### *Synthesis of mesoporous SBA-15 from rice husk ash*

SBA-15 materials were synthesized using rice husk. The obtained materials were characterized by using XRD, TEM, EDS and adsorption/desorption nitrogen methods. The obtained results have shown that the prepared SBA-15 samples had highly ordered hexagonal mesostructure with large specific surface area ( $676.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ), uniform mesopore size distribution, pore wall thickness is thickly ( $42.3 \text{ \AA}$ ) and pore diameter is large ( $81.5 \text{ \AA}$ ).

**Keywords:** SBA-15, rice husk, mesoporous materials.

### 1. Mở đầu

Tro trấu là một phụ phẩm nông nghiệp được tạo thành khi sử dụng trấu làm chất đốt trong các lò. Tro trấu có giá thành rẻ, rất giàu silic dưới dạng  $\text{SiO}_2$  vô định hình nên có thể làm nguồn cung cấp silic cho mục đích khác (tổng hợp các loại zeolite, vật liệu mao quản trung bình SBA, MCM...) [1, 3]. Ở nước ta, tro trấu thường được xem như một phụ phẩm có giá trị thấp, ít được sử dụng.

SBA-15 là loại vật liệu mao quản trung bình có kênh mao quản tuần hoàn cao, bề dày thành mao quản lớn nên có độ bền nhiệt cao hơn so với vật liệu MCM-41 và zeolite. SBA-15 thường được tổng hợp trong môi trường axit, có sử dụng chất định hướng cấu trúc là một polyme 3 khối (Pluronic P<sub>123</sub>); nguồn silic thường được sử dụng là các hợp chất cơ-silic đất tiền hoặc muối natri silicat [2]. Do vậy, nếu sử dụng được nguồn silic từ tro trấu để tổng hợp SBA-15 sẽ mang lại nhiều lợi ích kinh tế.

\* Học viên Cao học, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

\*\* TS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM; Email: oanhpth@hcmup.edu.vn

Trong bài báo này, chúng tôi tận dụng nguồn silic hoạt tính trong tro trấu để tổng hợp SBA-15, đồng thời khảo sát một số thông số cấu trúc của vật liệu này.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất và dụng cụ để điều chế SBA-15

Các hóa chất được sử dụng là NaOH rắn, dung dịch HCl đặc, polyme 3 khối Pluronic P<sub>123</sub> (Sigma-Aldrich, Mỹ), SiO<sub>2</sub> hoạt tính thu từ tro trấu.

Cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100 ml, 250 ml, 500 ml, bình thủy tinh nút kín 500 ml, pipet, buret, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung gia nhiệt, chén nung, tủ sấy.

### 2.2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Trấu sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ thị xã Long Khánh, tỉnh Đồng Nai. Nung trấu ở 600°C trong 3 giờ thì thu được tro trấu [6]. Hàm lượng silic có trong tro trấu được đo bằng phương pháp phổ phát xạ nguyên tử AES trên máy AGILENT 7700x LC- ICP-MS.

Khuấy tro trấu (đã tính toán để có lượng silic cần thiết) trong dung dịch NaOH nồng độ phù hợp trong 8 giờ để thu được dung dịch natri silicat (nguồn silic). SBA-15 được tổng hợp trong môi trường axit mạnh (pH~1) từ nguồn silic trên với sự có mặt của chất định hướng cấu trúc là Pluronic P<sub>123</sub>. Tỷ lệ mol các chất trong gel: 58SiO<sub>2</sub> : 1P<sub>123</sub>: 353HCl : 11734H<sub>2</sub>O [5]. P<sub>123</sub> được hòa tan trong dung dịch HCl tạo dung dịch trong suốt, sau đó nhỏ từ từ dung dịch natri silicat vào để tạo kết tủa. Toàn bộ hỗn hợp đó được đưa vào bình thủy tinh nút kín, ủ nhiệt ở 105°C trong 24 giờ để tạo gel. Gel được rửa sạch bằng nước cất đến trung tính (pH ~ 7), sấy qua đêm ở nhiệt độ 105°C và gửi phân tích nhiệt TGA-DSC trên máy LABSYS Evo (Pháp) ở chế độ nung từ nhiệt độ phòng đến 800°C, tốc độ nung 10°C/phút trong khí quyển không khí. Từ kết quả phân tích nhiệt, sản phẩm gel được nung ở 550°C trong 6 giờ, sản phẩm thu được là bột trắng mịn, được ghi phổ XRD, chụp ảnh TEM, phân tích EDS, khảo sát hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt N<sub>2</sub> để xác định diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp.

Phổ nhiễu xạ XRD đo trên máy Bruker D8-ADVANCE (Đức), nguồn tia X là tia Cu-K<sub>α</sub> = 1,54 Å. Phổ XRD góc nhỏ có chế độ quét: 0,5° – 10°, bước nhảy 0,019°/s; phổ XRD góc lớn có chế độ quét: 10° – 90°, bước nhảy 0,05°/s.

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản).

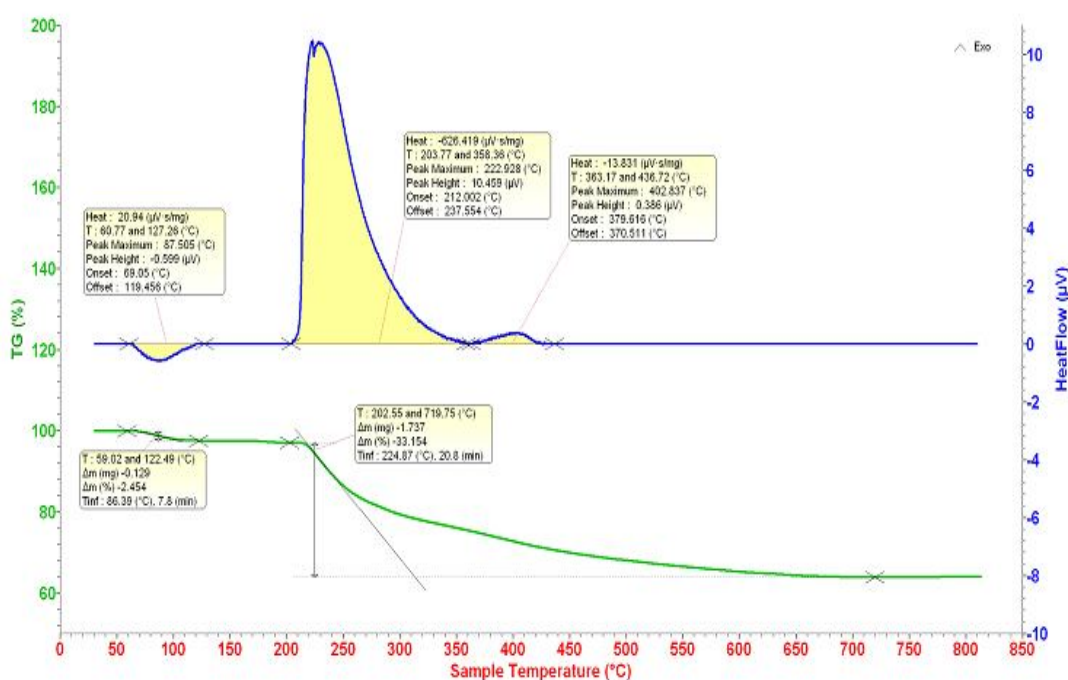
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N<sub>2</sub> được thiết lập ở 77K trên máy NOVA 3200e của Quantachrome (Mỹ). Hàm lượng các nguyên tố của mẫu được thực hiện qua phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) trên máy Horiba 7593-H (Anh).

## 3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là giản đồ TGA-DSC của sản phẩm gel. Giản đồ phân tích nhiệt cho thấy đường TGA có 2 giai đoạn mất khối lượng:

- Giai đoạn 1: Chỉ mất khoảng 2,5% khối lượng, bắt đầu ở khoảng 59°C và kết thúc tại 122,5°C. Tương ứng với giai đoạn này, trên đường DSC có hiệu ứng thu nhiệt nhỏ, được quy kết cho hiệu ứng mất nước liên kết vật lí nằm sâu trong các mao quản và vi mao quản do quá trình sấy chưa hoàn toàn mất hết nước. Và nhiệt độ mất nước bắt đầu từ 59°C cho thấy mẫu đã hút ẩm trở lại trong quá trình gửi mẫu đi ghi giản đồ phân tích nhiệt.

- Giai đoạn 2: Bắt đầu ở khoảng 202°C và kết thúc tại 719,75°C, mất khoảng 33% khối lượng. Ứng với giai đoạn mất khối lượng này, theo lí thuyết, trên đường DSC phải có hiệu ứng thu nhiệt, nhưng trên thực tế giai đoạn này chỉ xuất hiện 2 hiệu ứng tỏa nhiệt. Nguyên nhân: do đồng thời với quá trình mất khối lượng thu nhiệt đã xảy ra quá trình oxi hoá khử tỏa nhiệt là phản ứng cháy của chất polime hữu cơ P<sub>123</sub>. Hiệu ứng tỏa nhiệt lớn của quá trình oxi hoá khử này đã che phủ hiệu ứng thu nhiệt của quá trình mất khối lượng.



**Hình 1.** Giản đồ TGA-DSC của mẫu gel thu được sau khi ủ nhiệt

Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ nhất khá lớn ứng với quá trình bốc cháy hầu hết chất tạo cấu trúc P<sub>123</sub>, phù hợp với sự mất khối lượng lớn (~ 33%).

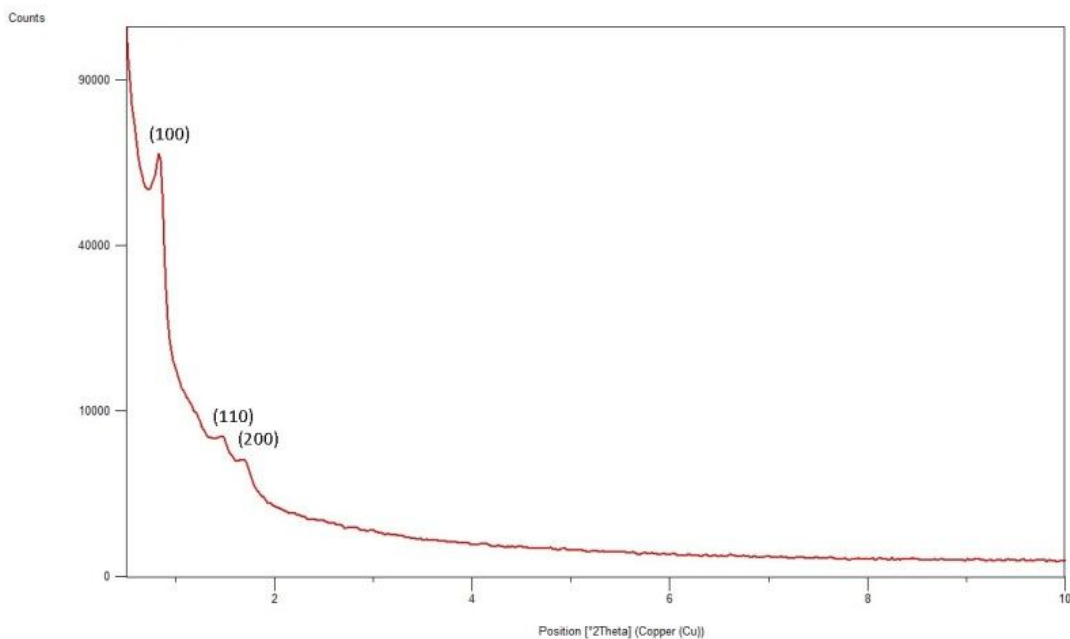
Hiệu ứng tỏa nhiệt thứ hai khá nhỏ xuất hiện ở nhiệt độ cao hơn, là quá trình bốc cháy cặn carbon còn sót lại từ việc phân hủy chất tạo cấu trúc nằm sâu trong mao quản của SBA-15.

Từ sau nhiệt độ 500°C, đường khối lượng giảm rất ít và không còn các hiệu ứng trên đường DSC nên chúng tôi chọn nhiệt độ 550°C để nung khi tổng hợp SBA-15.

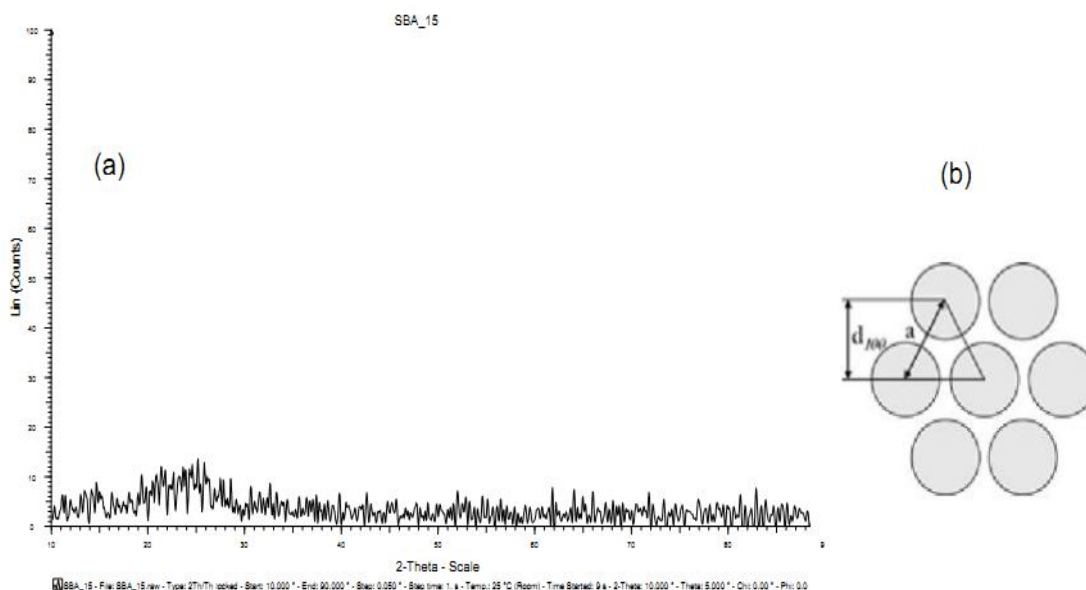
Giản đồ nhiễu xạ XRD góc nhỏ của mẫu SBA-15 (Hình 2) cho thấy sự tồn tại của 3 peak nhiễu xạ tương ứng với 3 mặt mạng (100), (110) và (200) đặc trưng cho cấu trúc lục lăng 2 chiều của SBA-15, phù hợp với các tài liệu tham khảo [2, 5], từ đó xác nhận SBA-15 đã được hình thành. Giản đồ nhiễu xạ XRD góc lớn hơn 10° (Hình 3a) cho thấy trong SBA-15 không tồn tại ở pha tinh thể SiO<sub>2</sub>, do đó có thể khẳng định cấu trúc lỗ xốp của SBA-15 là dạng SiO<sub>2</sub> vô định hình.

Ngoài ra, từ giản đồ XRD góc nhỏ có thể tính được khoảng cách giữa 2 tâm mao quản liền kề nhau (Hình 3b) theo công thức  $a = \sqrt{3}d_{100}$  [4], trong đó  $d_{100} = \frac{a}{2\sin\theta}$ . Kết quả thu được  $d_{100} = 107,2 \text{ \AA}$  và  $a = 123,8 \text{ \AA}$ .

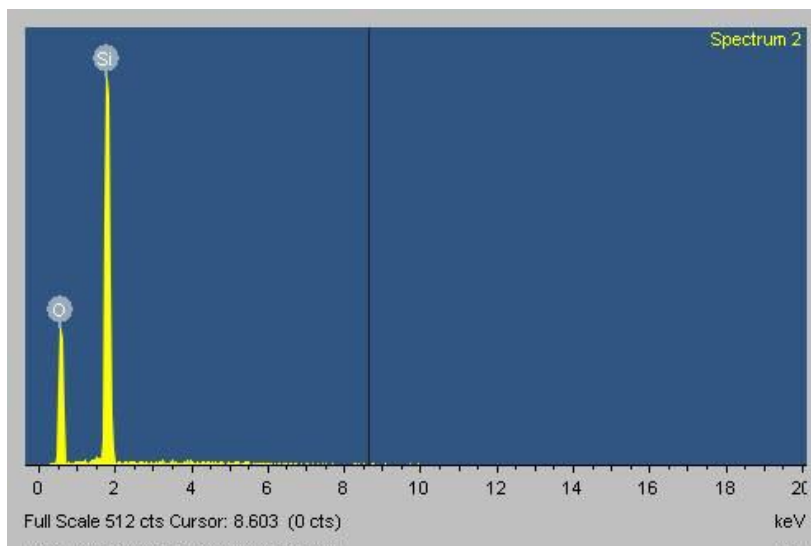
Kết quả khảo sát thành phần nguyên tố trong mẫu SBA-15 bằng phương pháp đo EDS (Hình 4) cho thấy mẫu thu được hoàn toàn tinh khiết với thành phần chỉ chứa 2 nguyên tố là Si và O, tương ứng với thành phần là SiO<sub>2</sub> vô định hình, phù hợp với kết quả XRD góc lớn.



**Hình 2.** Giản đồ nhiễu xạ XRD góc nhỏ của mẫu SBA-15

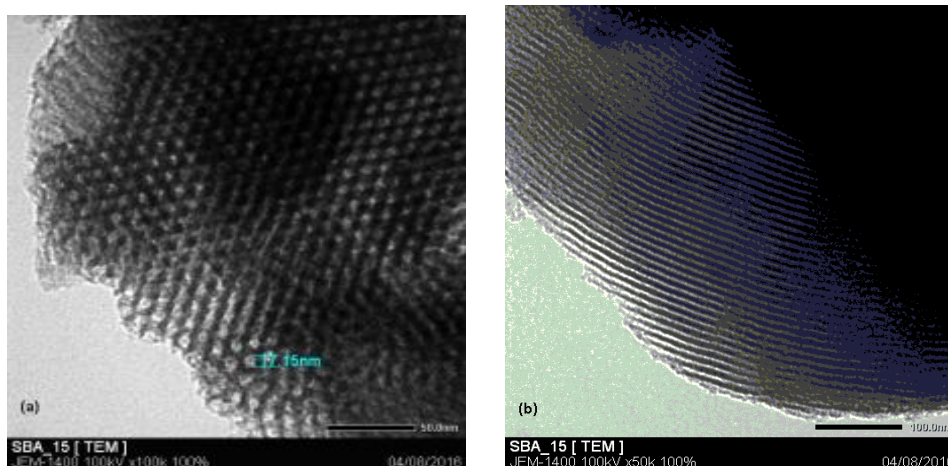


**Hình 3.** (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD góc lớn của mẫu SBA-15 và (b) Khoảng cách giữa 2 mặt mạng (100) trong vật liệu SBA-15



**Hình 4.** Phổ EDS của mẫu SBA-15

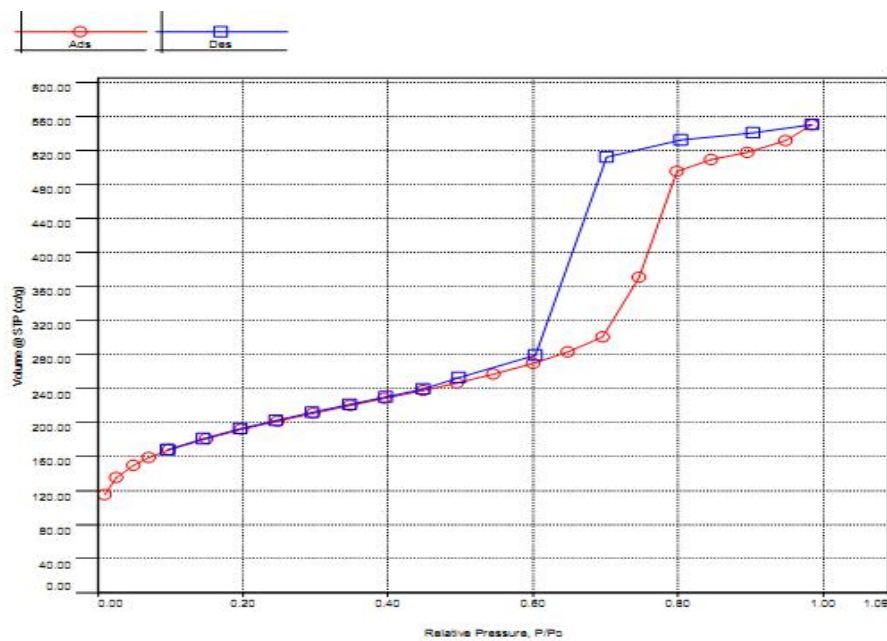
Ảnh TEM của SBA-15 được chụp theo hai góc độ khác nhau (Hình 5). Hình 5a tương ứng với chùm electron được bắn theo hướng trùng với trục của kênh mao quản (top view), thể hiện rõ các lỗ mao quản hình lục lăng khá đồng nhất, có đường kính mao quản khoảng 7,15 nm; bên cạnh đó góc chụp ở Hình 5b tương ứng với chùm electron được bắn vuông góc với trục kênh mao quản (side view), thể hiện rõ các kênh mao quản chạy song song với nhau và khá đồng nhất.



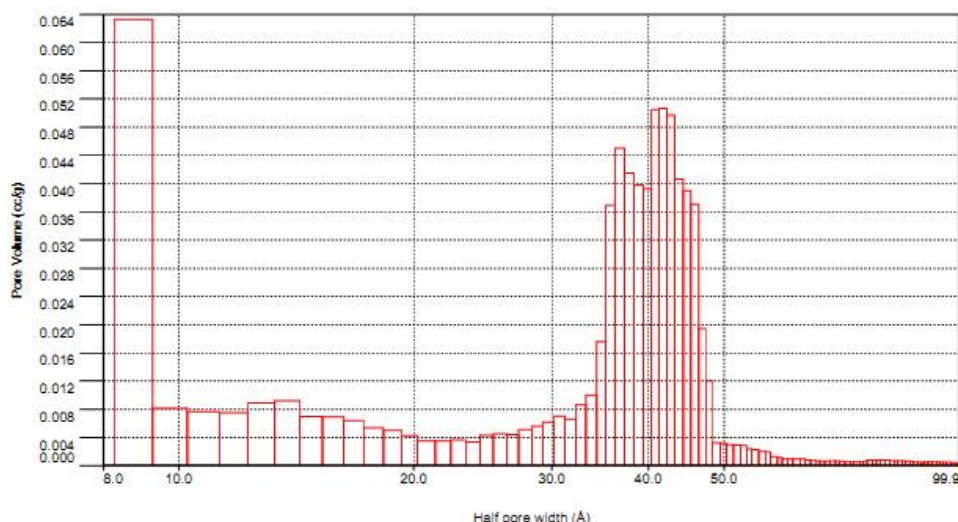
**Hình 5.** Ảnh TEM top view (a) và side view (b) của vật liệu SBA-15

Tính chất xốp của vật liệu SBA-15 được khảo sát qua đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$  (Hình 6). Đường đẳng nhiệt hấp phụ của SBA-15 thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Nhánh hấp phụ và giải hấp gần như vuông góc và song song với nhau trong khoảng áp suất tương đối  $P/P_0$  tăng từ 0,6 - 0,8, tiêu biểu cho vật liệu mao quản trung bình dạng hình trụ, điều này có nghĩa là mao quản trung bình của vật liệu khá đồng nhất và hở hai đầu.

Đồ thị biểu diễn phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 7) cho thấy mẫu có bán kính lỗ xốp tập trung chủ yếu trong khoảng 35 – 50 Å, chứng tỏ kích thước lỗ có độ đồng đều cao.



**Hình 6.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$  của vật liệu SBA-15



**Hình 7.** Đồ thị biểu diễn phân bố kích thước lỗ xốp của SBA-15

Từ các số liệu hấp phụ/giải hấp thu được, diện tích bề mặt sản phẩm được tính theo phương pháp BET.

Một số thông số cấu trúc của SBA-15 tổng hợp từ tro trấu được thể hiện trong Bảng 1. Các thông số cấu trúc của SBA-15 được tổng hợp trong tài liệu [7], với nguồn silic là hợp chất cơ-silic tetraethoxysilane (TEOS) được thể hiện trong Bảng 2.

**Bảng 1.** Các thông số cấu trúc của vật liệu SBA-15 tổng hợp từ tro trấu

Mẫu	$d_{100}$ (Å <sup>o</sup> )	a (Å <sup>o</sup> )	D (Å <sup>o</sup> )	D' (Å <sup>o</sup> )	$t_w$ (Å <sup>o</sup> )	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
SBA-15	107,2	123,8	81,5	71,5	42,3	676,4

Trong Bảng 1:

- a là khoảng cách giữa 2 tâm mao quản liền kề nhau (thu từ số liệu XRD góc nhỏ);
- D là đường kính trung bình mao quản (thu từ đồ thị phân bố kích thước mao quản);
- D' là đường kính mao quản từ ảnh TEM;
- $S_{BET}$  là diện tích bề mặt riêng;
- $t_w$  là bề dày thành mao quản ( $t_w = a - D$ ).

**Bảng 2.** Các thông số cấu trúc của vật liệu SBA-15 tổng hợp từ nguồn silic là hợp chất cơ-silic TEOS [7]

Mẫu	a (Å <sup>o</sup> )	D (Å <sup>o</sup> )	$t_w$ (Å <sup>o</sup> )	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
SBA-15	108	70	38	709

Bảng 1 cho thấy SBA-15 có diện tích bề mặt riêng khá lớn, độ dày của thành mao quản trong SBA-15 lớn, đây là lí do làm cho vật liệu SBA-15 có độ bền thủy nhiệt lớn. Kết quả cũng cho thấy đường kính trung bình mao quản thu được từ phép đo hấp phụ đẳng nhiệt khí N<sub>2</sub> lớn hơn đường kính trung bình mao quản thu từ ảnh TEM. Điều này được giải thích là do trong quá trình hấp phụ đẳng nhiệt N<sub>2</sub>, ngoài việc lấp đầy kênh mao quản chính, các phân tử N<sub>2</sub> còn lấp đầy được cả các vi mao quản (SBA-15 ngoài



kênh mao quản chính còn có các vi mao quản nối các kênh mao quản chính với nhau), dẫn đến kết quả đường kính thu được sẽ lớn hơn kết quả từ ảnh TEM, vì ở ảnh TEM đường kính thu được là đường kính của kênh mao quản chính.

So sánh các thông số cấu trúc ở Bảng 1 và 2, chúng tôi nhận thấy các giá trị đường kính mao quản trung bình, độ dày thành mao quản và diện tích bề mặt riêng của vật liệu SBA-15 tổng hợp từ nguồn silic trong tro trấu xấp xỉ với SBA-15 được tổng hợp từ nguồn silic trong hợp chất cơ-silic TEOS. Điều này cho thấy SBA-15 tinh khiết có thể tổng hợp được từ nguồn silic trong tro trấu, là nguyên liệu rẻ tiền hơn.

#### 4. Kết luận

SBA-15 đã được tổng hợp thành công từ nguồn silic hoạt tính của tro trấu. Mẫu tổng hợp đã được khảo sát bằng các phương pháp hóa lí hiện đại như XRD, TEM, EDS, hấp phụ đẳng nhiệt - giải hấp N<sub>2</sub>. Từ các kết quả thu được có thể kết luận rằng SBA-15 thu được là tinh khiết, có cấu trúc lục lăng 2 chiều, hở 2 đầu; kênh mao quản song song, tuần hoàn và đồng nhất. Đường kính mao quản rộng (81,5 Å), bề dày thành mao quản lớn (42,3 Å), diện tích bề mặt riêng lớn (khoảng 676,4 m<sup>2</sup>/g).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chiarakorn, S., Grisdanurak, N. & Miller, R. C., (2004), “*Analysis of nitrogen and carbon tetrachloride adsorption isotherms and pore size distribution for siliceous MCM-41 synthesized from rice husk silica*”, Environment & Hazardous Management, **26**, pp. 37-44.
2. Corma, A. (1997), “*From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*”, Chem. Rev., **Vol. 99**, pp. 2373-2419.
3. Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S. & Gad, H. M. H., (2003), “*Utilization of argo-residues (rice husk) in small waste water treatment plans*”, Material Letters, **57**, pp. 1723-1731.
4. Johansson, E. M., (2010), *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica*, Linköping Studies in Science and Technology Licentiate, Thesis No. 1451.
5. Pimprom, S., Sriboonkham, K., Dittanet, P., Fo'ttinger, K., Rupprechter, G. & Kongkachuichay, P., (2015), “*Synthesis of copper–nickel /SBA-15 from rice husk ash catalyst for dimethyl carbonate production from methanol and carbon dioxide*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **Vol. 31**, pp. 156-166.
6. Suttiruengwong, S., Puathawee, P. & Chareonpanich, M., (2010), “*Preparation of mesoporous silica from rice husk ash: effect of depolymerizing agents on physico-chemical properties*”, Advanced Materials Research, **Vols 93-94**, pp. 664-667.
7. Thielemann, J. P., Girgsdies, F., Schlögl, R. & Hess, C., (2011), “*Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up*”, Beilstein J. Nanotechnol, **Vol. 2**, pp. 110-118.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 10-9-2016; ngày phản biện đánh giá: 29-10-2016;  
ngày chấp nhận đăng: 16-12-2016)