



NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NANO SiO₂ TỪ CÁT TỈNH BÌNH THUẬN BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Research of synthesizing SiO₂ Nano from sand in Binh Thuan province by precipitation method

Nguyễn Chí Thống¹, Nguyễn Đoàn Quang Dự¹, Nguyễn Huỳnh Bạch Sơn Long¹, Đỗ Đăng Thuận^{1,*}

¹Khoa Kỹ Thuật Hoá Học và Môi Trường, Đại Học Lạc Hồng, số 10 Huỳnh Văn Nghệ, Biên Hoà, Đồng Nai.

TÓM TẮT: Đề tài nghiên cứu đề ra phương pháp tổng hợp nano SiO₂ từ cát bằng phương pháp kết tủa. Kết quả nghiên cứu cho thấy với nồng độ C_M NaOH = 6 mol/L, nhiệt độ nung 550°C cho khối lượng cho SiO₂ là tốt nhất = 71mg SiO₂/1g cát, với kích thước hạt 25-35nm, và có cấu trúc tự do. Đề tài đã mở ra một hướng ứng dụng mới cho nguồn nguyên liệu cát khá dồi dào ở tỉnh Bình Thuận.

TỪ KHOẢ: Nano SiO₂, Cát, Phương pháp kết tủa, Cấu trúc SiO₂.

ABSTRACT: The research topic proposes the method of synthesizing SiO₂ nano from sand by precipitation method. The research results show that with the concentration of C_M NaOH = 6 mol / L, the calcination temperature of 550°C for the best weight for SiO₂ = 71mg SiO₂/1g sand, with particle size of 25-35nm, and free structure. The project has opened a new application direction for the abundant sand material source in Binh Thuan province.

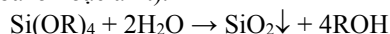
KEYWORDS: SiO₂ nano, Sand, Precipitation method, SiO₂ structure.

1. GIỚI THIỆU

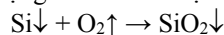
Nano silica là các hạt SiO₂ có kích thước phân tử trong khoảng 100nm. Vật liệu nano silica có ưu điểm cao do: có tỷ trọng thấp, tính bền nhiệt, bền cơ học, và trơ hóa. Kích thước hạt có vai trò quan trọng trong việc ứng dụng vật liệu nano silica. Silica có độ xốp, diện tích bề mặt lớn vì vậy silica rất dễ hấp phụ. Silica không hòa tan trong nước và bất kỳ dung môi, không độc, không mùi và có màu trắng sữa. Silica rất trơ về mặt hoá học, nó không tác dụng với Oxi, Clo, Brom và axit ngay cả khi đun nóng [8]. Hiện nay, việc sử dụng nano SiO₂ trong đời sống rất phổ biến như: trong các lĩnh vực y khoa, điện tử, kỹ thuật công trình, công nghệ vật liệu.

Nano silica được tổng hợp bằng nhiều phương pháp:

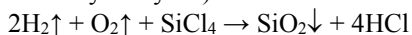
+ Phương pháp solgel (Thủy phân một alkoxy silan với xúc tác bazơ hoặc axit).



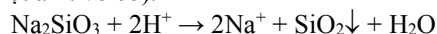
+ Phương pháp thủy nhiệt (Bằng cách sử dụng nguyên tố silic tác dụng với oxi ở nhiệt độ 600°C [10]).



+ Phương pháp phun khói (thủy phân silic halogel ở nhiệt độ cao với oxy và hydro).



+ Phương pháp kết tủa (Cho thủy tinh lỏng phản ứng với một axit vô cơ).



Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano SiO₂ nổi bật. Năm 2015, Munasir cùng cộng sự đã nghiên cứu đề tài: “*Tổng hợp hạt nano SiO₂ tạo ra các dạng tinh thể thạch anh và cristobalite từ cát silic*”. Trong nghiên cứu này, việc chiết và tổng hợp hạt nano SiO₂ từ cát đã được các tác giả tiến hành bằng hai phương pháp là phương pháp khô và quy trình thủy nhiệt. Sự khác biệt cơ bản giữa hai phương pháp là trong bước trích xuất. Hai phương pháp được so sánh về hiệu quả, kinh tế và ưu việt hơn thu được hạt nano SiO₂. Các hạt nano SiO₂ được đặc

trung về độ tinh khiết pha, độ tinh thể, chức năng Si - O liên kết cũng như kích thước hạt và hình thái [3].

Trong nước, đề tài nghiên cứu của Lê Nghiênnh Anh Tuấn cùng cộng sự vào năm 2017 đã tổng hợp nano silica từ tro trấu. Nano silica thu được bằng cách nung vô tro trấu ở 700°C trong 2 giờ. Mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) chỉ cho thấy một đỉnh ở 2~22° xác nhận cấu trúc vô định hình của nano silica [6].

Do nhu cầu tìm các nguyên vật liệu tổng hợp nano silica có giá thành thấp và phổ biến, cát là một trong những nguyên liệu phù hợp trong việc nghiên cứu về nano silica. Cát cung cấp hàm lượng SiO₂ tới 95-97% [7]. Trong nghiên cứu này đã tổng hợp nano silica từ cát (Phan Thiết, Bình Thuận, Việt Nam) bằng phương pháp kết tủa. Sau khi tổng hợp, các vật liệu SiO₂ đã được tiến hành kiểm tra bằng các phương pháp phân tích hiện đại như FT-IR, XRD, SEM, TEM [9] để đánh giá các đặc tính cấu trúc của vật liệu SiO₂, xác định kích thước, cấu trúc, độ tinh khiết của hạt SiO₂ và so sánh kết quả với các nghiên cứu khác về tính khả quan của vật liệu.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Bảng 1. Bảng nguyên liệu

STT	Tên nguyên liệu	Xuất xứ
1	Cát	Phan Thiết, Bình Thuận, Việt Nam
2	NaOH (99%)	Indonesia
3	HCl (lỏng 37% w/v)	Trung Quốc

Received: Sept, 9th, 2019

Accepted: Nov, 30th, 2019

*Corresponding Author

Email: dangthuanqn@gmail.com

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp hạt nano SiO₂ từ cát bằng phương pháp kết tủa.

Sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại: SEM, TEM, XRD, FT-IR để xác định kích thước, cấu trúc, trạng thái hạt nano SiO₂.

2.3. Nội dung nghiên cứu

Cát được rửa sạch và phơi khô, sau đó nung ở nhiệt độ 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C trong thời gian 240 phút, để nguội và nghiền bằng cối sứ. Cân 10g cát cho vào becher, cho tiếp 100ml dung dịch NaOH khảo sát theo các nồng độ 2M, 3M, 4M, 5M, 6M, 8M, 10M. Tiến hành đun hỗn hợp trên bằng máy khuấy từ gia nhiệt trong thời gian 120 phút ở nhiệt độ 90°C [3]. Trong quá trình đun cho thêm nước cất vào để giữ nguyên thể tích hỗn hợp ban đầu. Sau khi đun xong tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng cho đến khi hỗn hợp nguội. Tiến hành lọc và trung hòa dung dịch thu được bằng dung dịch HCl 1M [3], cho từ từ HCl 1M vào dung dịch thủy tinh lỏng (Na₂SiO₃) đến khi xuất hiện kết tủa và pH ≈ 7 thì dừng lại. Lọc kết tủa rửa bằng nước cất nhiều lần để loại NaCl. Sau đó sấy khô kết tủa ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ [3]. Sản phẩm sau khi sấy thu được là SiO₂ dạng bột màu trắng.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

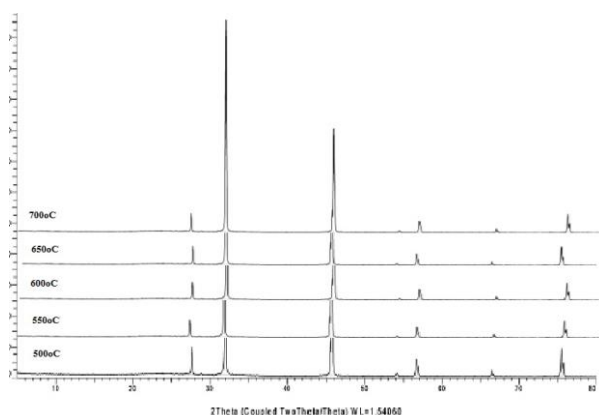
3.1. Kết quả khảo sát nhiệt độ nung ảnh hưởng đến kích thước, cấu trúc của hạt SiO₂



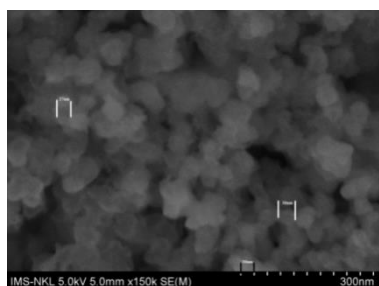
Hình 1. Cát



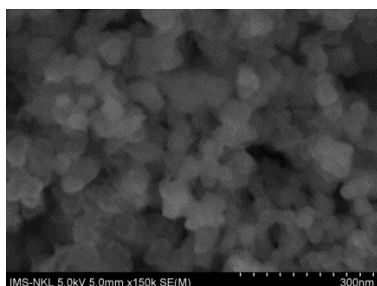
Hình 2. Nano SiO₂



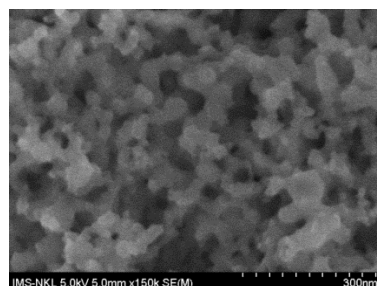
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ XRD SiO₂



a. Ảnh SEM SiO₂ đạt kích thước Nano



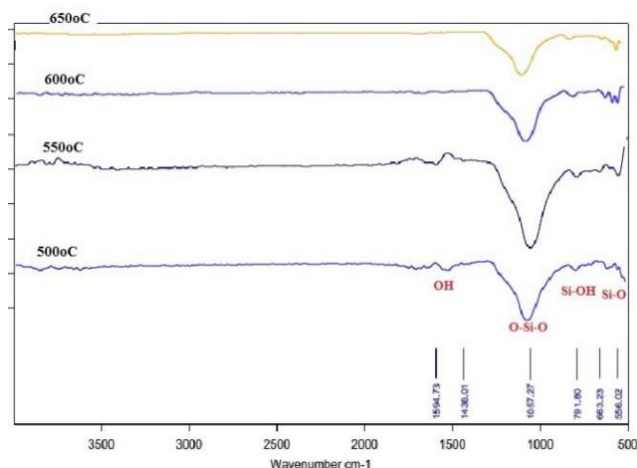
b. Ảnh SEM SiO₂ ở 500°C



c. Ảnh SEM SiO₂ ở 550°C

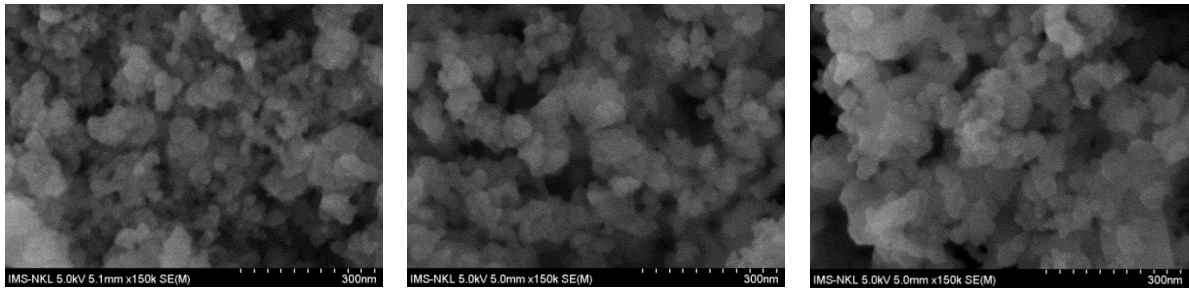
Hình 1 và hình 2 là kết trước và sau khi tổng hợp. Trước khi tổng hợp, cát có kích thước hạt lớn hơn các hạt SiO₂. Từ mẫu thu được tiến hành kiểm tra bằng các phương pháp phân tích như: XRD, SEM, FT-IR.

Giản đồ nhiễu xạ XRD cho thấy các mẫu đem đo là mẫu SiO₂ và mẫu được tổng hợp từ cát, phổ gần như tương đồng với phổ của Munasir cùng cộng sự (2015) [3]. Ở nhiệt độ khác nhau các mẫu cũng có giản đồ nhiễu xạ gần giống nhau. Từ kết quả đo được cho thấy, dù ở nhiệt độ nào nhiều xạ của SiO₂ cũng tương đồng. Mẫu cũng cho thấy độ tinh khiết của vật liệu là tương đối cao.



Hình 4. Ảnh FT-IR của các mẫu SiO₂

Theo hình 4 thấy, O-Si-O hấp thụ ở vân 1050-1150 cm⁻¹, trong phổ IR trên O-Si-O hấp thụ mạnh ở vân 1057,27 cm⁻¹, tại điểm 1594,73 cm⁻¹ là dao động uốn của nhóm OH, các dao động từ 660-800 cm⁻¹ có thể là dao động của các nhóm Silanol Si-OH, từ 450-550 cm⁻¹ là dao động của Si-O [1-6]. Từ các phổ IR này cho thấy, các mẫu có độ tinh khiết cao, ít lẫn tạp chất. Các phổ IR cho thấy SiO₂ tạo ra hấp thụ rất mạnh ở các vân 1050-1150 cm⁻¹. Trong các phổ trong hình 2 cho thấy, kết quả nhiệt độ nung ở các nhiệt độ khác nhau cho các đường phổ khác nhau. Các phổ cũng cho thấy độ tinh khiết cũng khác nhau. Mỗi phổ khi sấy xong đều có lẫn một số tạp chất khác nhau như có -OH, -SiOH, -SiO. Trong các phổ trên thì ở nhiệt độ 550°C phổ có đường cong ở vân hấp thụ O-Si-O là lớn nhất, từ đó cho thấy việc hình thành SiO₂ ở nhiệt độ 550°C tương đối cao hơn các nhiệt độ khác.



d. Ảnh SEM SiO₂ ở 600°C

e. Ảnh SEM SiO₂ ở 650°C

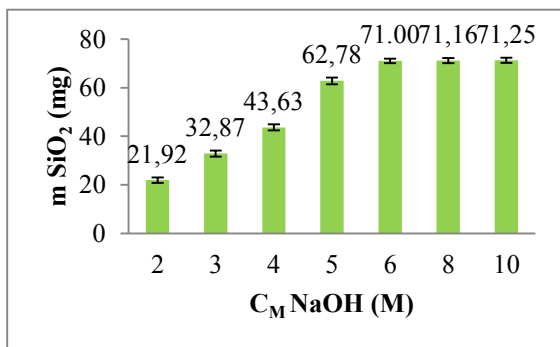
f. Ảnh SEM SiO₂ ở 700°C

Hình 5. Ảnh SEM SiO₂ ở các nhiệt độ

Hình 5a cho thấy kích thước hạt < 50nm đạt được kích thước nano, các hạt tạo thành tương đối đồng đều từ 25-35nm và đa hình thái, các hạt sắp xếp, kết dính với nhau tạo thành mạng lưới. Ở các hình 5b, 5c, 5d, 5e, 5f hạt SiO₂ có cấu trúc, liên kết, sắp xếp khác nhau. Ở nhiệt độ 550°C (hình 5c) và 600°C (hình 5d) các hạt sắp xếp tương đối có trật tự hơn các nhiệt độ khác, hạt cũng có kích thước đồng đều hơn. Qua đó khẳng định tổng hợp nano SiO₂ bằng phương pháp kết tủa từ cát đạt được kích thước nano.

Qua các phổ FT-IR, phổ SEM, phổ XRD vật liệu SiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hạt đạt được có vân hấp thụ mạnh ở 1050-1150 cm⁻¹, có kích thước nano <50nm (25-35nm), có cấu trúc tự do, các hạt kết dính với nhau tạo thành các mảng và có lỗ trống. Các mẫu tổng hợp được có tinh khiết tương đối cao, ít lẫn tạp chất. Trong các phổ thì ở nhiệt độ 550°C cho thấy kích thước hạt có kích thước nhỏ từ 25-35nm, các hạt tương đối đều hơn, có cấu trúc tự do. So với các kết quả của Lê Văn Hải cùng các cộng sự (2013), kết quả của Munasir cùng các cộng sự (2015), kết quả của Lê Nghiêam Anh Tuấn cùng với cộng sự (2017) kết quả của chúng tôi tương đối đồng nhất.

3.2. Kết quả khảo sát nồng độ C_M NaOH ảnh hưởng đến khối lượng SiO₂



Hình 6. Biểu đồ biểu diễn sự thay đổi khối lượng SiO₂ theo nồng độ C_M NaOH.

Qua thực nghiệm, hình 6 cho thấy nồng độ C_M NaOH có ảnh hưởng đến quá trình hình thành sản phẩm. Khi nồng độ C_M NaOH tăng lên thì khối lượng tạo thành hạt SiO₂ cũng tăng lên. Quá trình hình thành và tạo sản phẩm đến nồng độ 6M là nồng độ thích hợp cho các thí nghiệm, vì ở nồng độ cao hơn khối lượng sản phẩm không thay đổi nhiều, tiết kiệm chi phí cho quá trình thí nghiệm. Thực nghiệm với nồng độ C_M NaOH = 6 mol/L cho ta được khối lượng là 71,00 mg SiO₂/ 1g cát. Do quá trình phản ứng giữa cát và NaOH tạo Na₂SiO₃ không hoàn toàn, quá trình lọc và rửa làm mất đi một lượng SiO₂ nên hiệu suất không cao.

4. KẾT LUẬN

Qua bài nghiên cứu này, tổng hợp nano SiO₂ từ cát tỉnh Bình Thuận bằng phương pháp kết tủa tương đối thành

công. Việc tổng hợp nano SiO₂ cho thấy ở nhiệt độ 550°C đạt được kích thước nanomet từ 25-35nm, có cấu trúc tự do, liên kết với nhau tạo thành từng mảng. Với nồng độ C_M NaOH = 6 mol/L thu được khối lượng là 71,00 mg SiO₂/ 1g cát. Các kết quả trên khẳng định rằng việc tổng hợp nano SiO₂ từ cát là có khả thi, hạt có kích thước nanomet.

5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Farah Diana Mohd Daud, Muhammad Hilmi Johari, Afiq Haikal Ahmad Jamal, Nor Amyra Zulianey Kahlib, and Assayidatul Laila Hairin, Preparation of nano-silica powder from silica sand via sol precipitation method, *AIP Conference Proceedings* 2068, **2019**
- [2]. Lê Văn Hải, Hà Thục Chí Nhân, Hà Thục Huy, Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method, *Nanoscale Research Letters*, **2013**, 8(1), 58-67.
- [3]. Munasir, Triwikantoro, Mochamad Zainuri, Darminto, Synthesis of SiO₂ nanopowders containing quartz and cristobalite phases from silica sands, *Materials Science – Poland*, **2015**, 33(1), pp.47- 55.
- [4]. Ezzat Rafiee, Shabnam Shahebrahimi, Mostafa Feyzi, Mahdi Shaterzadeh, Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material), *International Nano Letters*, **2013**, 2, 29.
- [5]. S. Sankar, Sanjeev K. Sharma, Narinder Kaur, Byoun-gho Lee, Deuk Young Kim, Sejoon Lee, Hyun Jung, Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method, *Ceramics International*, **2016**, 42, 4875-4885.
- [6]. Lê Nghiêam Anh Tuấn, Lại Thị Kim Dung, Lê Đoàn Thanh Hà, Nguyễn Quốc Hiền, Đặng Văn Phú, Bùi Duy Du, Preparation and characterization of nanosilica from rice husk ash by chemical treatment combined with calcination, *Vietnam Journal of Chemistry, International Edition*, **2017**, 55(4), 455-459.
- [7]. Đỗ Quang Minh, *Kỹ thuật sản xuất vật liệu gốm sứ*, Nhà xuất bản Quốc gia, TP Hồ Chí Minh, **2012**.
- [8]. Nguyễn Đức Nghĩa, *Hóa học nano công nghệ và vật liệu nguồn*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và công nghệ, Hà Nội, **2007**.
- [9]. Hồ Viết Quý, *Các phương pháp phân tích công cụ trong Hóa học hiện đại*, Nhà xuất bản Đại học sư phạm, **2009**.
- [10]. Nguyễn Đình Soa, *Hóa vô cơ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, TP Hồ Chí Minh, **2009**.