

## Nghiên cứu biến tính nano SiO<sub>2</sub> với tác nhân alkylsilane ứng dụng trong màng phủ trên nền kính

Phạm Thị Mai Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Mạnh<sup>2</sup>, Đào Xuân Phúc<sup>3</sup>, Nguyễn Trung Toàn<sup>4</sup>,  
Đỗ Nhật Minh<sup>5</sup>, Nguyễn Xuân Anh<sup>5</sup>, Đặng Thanh Bình<sup>5</sup>, Nguyễn Tuấn Hồng<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội;

<sup>2</sup>Học viện Hậu cần;

<sup>3</sup>Đại học Mở Hà Nội;

<sup>4</sup>Học viện Kỹ thuật quân sự;

<sup>5</sup>Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

\*Email: hongnt@htd.vast.vn

Ngày nhận bài 23/10/2021; Hoàn thiện ngày 22/12/2021; Chấp nhận đăng ngày 10/4/2021

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.78.2022.108-113>

### TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu biến tính nano SiO<sub>2</sub> hình cầu bằng phương pháp thủy phân-ngưng tụ của tác nhân alkylsilane (Chlorotrimethylsilane-CTMS) dưới sự hỗ trợ của sóng âm. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân alkylsilane và thời gian phản ứng được khảo sát. Hình thái học bề mặt, thành phần nguyên tử, liên kết hoá học của nano SiO<sub>2</sub> sau biến tính được đánh giá sử dụng các phương pháp phân tích ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM); kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), và phổ hồng ngoại (FT-IR). Kết quả cho thấy nano SiO<sub>2</sub> sau biến tính có cỡ hạt phân bố tương đối đồng đều, có sự hình thành liên kết Si-OCH<sub>3</sub> trên bề mặt vật liệu nền nano SiO<sub>2</sub>.

**Từ khóa:** Nano Silica; Chlorotrimethylsilan; Màng phủ kỵ nước.

### 1. MỞ ĐẦU

Nano SiO<sub>2</sub> (nanosilica) là một trong các loại vật liệu ưa nước, được ứng dụng nhiều trong sơn, dược phẩm, hoá mỹ phẩm, chất xúc tác [1]. Những năm gần đây, để tăng khả năng phân tán nano silica vào các hệ hữu cơ, đặc biệt ứng dụng tạo màng phủ thông minh trên nhiều nền vật liệu khác nhau, các nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính nano SiO<sub>2</sub> từ hệ vật liệu ưa nước trở thành các hệ vật liệu ưa dầu [2-3].

Trong các tác nhân biến tính SiO<sub>2</sub>, alkylsilane thường được sử dụng để tạo thành hệ chứa các nhóm organosilicon là các hợp chất chứa một nguyên tử silicon liên kết trực tiếp với carbon (Si - C) có nhiều tiềm năng ứng dụng trong chế tạo các màng phủ kỵ nước. Do hầu hết các organosilicon hòa tan trong dung môi hữu cơ, nên organosilicon còn được ứng dụng để gia tăng độ cứng bề mặt thủy tinh do khả năng chịu nhiệt cao và ái lực cao đối với silicat [4-6]. Điều đặc biệt của các hợp chất organosilicon là chúng có thể hình thành trên bề mặt của vật liệu đang được xử lý bằng màng polycomposiloxane kết hợp gốc tự nhiên với các nhóm siloxane hoặc màng silico-oxy. Để chế tạo lớp phủ cứng lên kính (thủy tinh quang học,...) dựa trên các hợp chất organosilicon người ta bổ sung thêm các hạt nano nhóm khoáng chất silicat làm chất gia cường, ví dụ nano tinh thể SiO<sub>2</sub>, nanosilica biến tính hữu cơ, nanozeolite và nanozeolite biến tính [7-10]. Chất gia cường có kích thước nanomet phân tán tốt trong chất nền, tạo thành vật liệu polyme nanocomposit kết hợp ưu điểm của vật liệu vô cơ như tính cứng, độ bền và khả năng chịu va đập cao, bền nhiệt và ưu điểm của polyme như tính linh động, bám dính tốt. Các hạt nano nhóm khoáng chất phân tán vào pha nền có tác dụng hãm lực bên ngoài tác dụng vào vật liệu, làm tăng độ bền và độ cứng lớp phủ, tăng khả năng chống mài mòn cơ học. Ngoài ra, nano SiO<sub>2</sub> biến tính hữu cơ giúp tăng quang tính lớp phủ (giảm suy hao ánh sáng do khúc xạ nội, tăng độ truyền qua ánh sáng,...).

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu biến tính vật liệu nano SiO<sub>2</sub> với tác nhân alkylsilane

(chlorotrimethylsilane - CTMS) dưới sự hỗ trợ của sóng âm, định hướng ứng dụng tạo màng phủ kỵ nước cho nền kính quang học. Ảnh hưởng của các tham số thí nghiệm như nhiệt độ phản ứng, hàm lượng alkylsilane được khảo sát và phân tích.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hoá chất - thiết bị, dụng cụ

Hoá chất được sử dụng trong quá trình thí nghiệm gồm CTMS (Merck), nano SiO<sub>2</sub> do nhóm tác giả chế tạo (dạng bột, kích thước hạt trung bình ~ 60 nm, pha tinh thể cristobalit chiếm ưu thế); cloroform, etanol, nước deion.

Thiết bị, dụng cụ: máy siêu âm đầu dò (500 w, 20 kHz), Sonic - USA; máy khuấy từ gia nhiệt MS300HS - Hàn Quốc; tủ sấy chân không, máy ly tâm. Dụng cụ thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm.

### 2.2. Biến tính nano SiO<sub>2</sub>

Nano SiO<sub>2</sub> được nhóm tác giả chế tạo (dạng hình cầu, kích thước hạt trung bình 60 nm) được biến tính theo các bước sau: quá trình biến tính nano SiO<sub>2</sub> được tiến hành như tài liệu tham khảo [3]. 0,5 gam nano SiO<sub>2</sub> bổ sung 50 mL của dung môi cloroform:etanol tỷ lệ 1:2. Hỗn hợp được siêu âm 30 phút trên thiết bị siêu âm đầu dò (500 w, 20 kHz), biên độ 40%, 5 giây/xung. Bổ sung tác nhân CTMS vào hỗn hợp phản ứng sau khi siêu âm với các hàm lượng khảo sát khác nhau tương đương 5%; 10% và 15% so với hàm lượng SiO<sub>2</sub>. Quá trình phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 60°C với thời gian phản ứng được khảo sát từ 1 đến 4 giờ. Sau thời gian phản ứng, thêm 1 mL dung dịch axit nitrit (HNO<sub>2</sub>) vào bình phản ứng, ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút. Lượng HNO<sub>2</sub> sẽ được loại bỏ hoàn toàn trong quá trình rửa mẫu sau ly tâm. SiO<sub>2</sub> sau biến tính có dạng chất rắn màu trắng, được rửa lại bằng etanol 3 lần nhằm loại bỏ triệt để tác nhân CTMS còn dư, sau đó được sấy ở 110 °C trong 3 giờ. Việc bổ sung axit HNO<sub>2</sub> trước khi ly tâm nhằm tăng quá trình lắng của hệ, tăng hiệu hiệu suất thu hồi sản phẩm do hạt nano SiO<sub>2</sub> tương đối xốp và dễ tạo huyền phù trong dung dịch.

### 2.2. Khảo sát tính chất của vật liệu

Ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính được đánh giá thông qua hàm lượng cacbon và clo có trong mẫu nghiên cứu, hàm lượng các nguyên tố này được xác định qua phổ EDX trên thiết bị Hitachi S-4800. Sự thay đổi bề mặt hạt nano SiO<sub>2</sub> theo thời gian phản ứng được đánh giá bằng phương pháp chụp ảnh FESEM bề mặt mẫu sau biến tính. Sự tạo thành liên kết giữa chất nền nano SiO<sub>2</sub> và tác nhân biến tính được chứng minh bởi phương pháp phổ hồng ngoại, trên thiết bị Bruker FT-IR spectrometer bằng phương pháp ép viên với KBr. Hình thái học bề mặt và kích thước hạt của hệ nano SiO<sub>2</sub> sau biến tính được đánh giá trên thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), trên thiết bị TEM-JEM 1010.

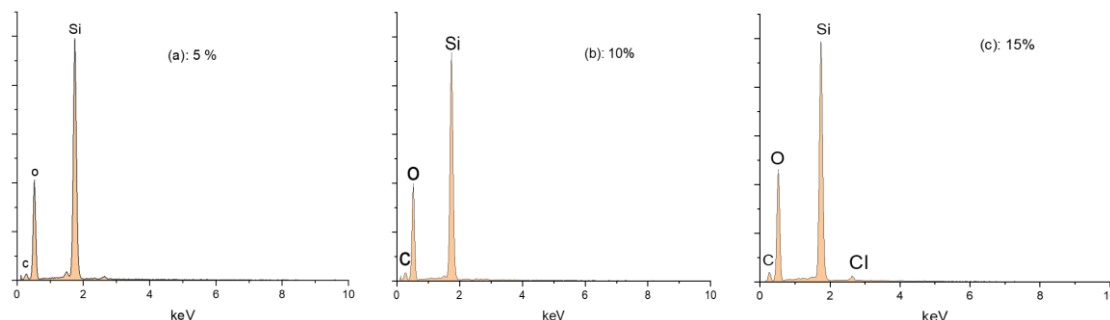
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng hàm lượng tác nhân CTMS:

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân CTMS (5; 10; 15%) được đánh giá thông qua hàm lượng của cacbon và clo còn lại trong hệ vật liệu nanosilica sau biến tính. Phổ EDX và bảng hàm lượng thành phần các nguyên tố trong hệ vật liệu nghiên cứu được thể hiện tại hình 1 và bảng 1.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng của tác nhân CTMS tại hình 1 cho thấy, mẫu vật liệu sau biến tính chứa các nguyên tố chính gồm: C, O và Si, đây là thành phần chính có trong sản phẩm sau biến tính của nano SiO<sub>2</sub> và phần alkyl của tác nhân CTMS được gắn vào hệ. Sự hình thành của phần alkyl vào hệ nano sẽ được chứng minh tại phổ hồng ngoại hình 5. Đối với mẫu c (hình 1c), có mặt của thành phần nguyên tố clo trong hệ trong khi hai mẫu a và b

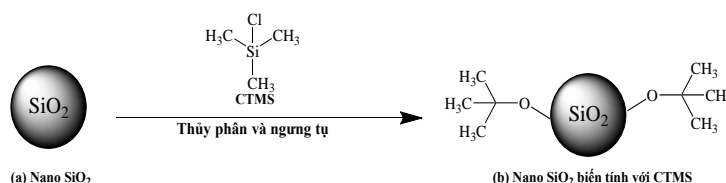
không chứa clo điều này cho thấy, một phần tác nhân CTMS chưa thủy phân hết và một lượng nhỏ bám trên bề mặt của hạt nano SiO<sub>2</sub> mà không loại được trong quá trình rửa mẫu. Trong khi đó, mẫu a, b (hình 1a, 1b) không thấy sự xuất hiện của nguyên tố clo, qua đó có thể nhận định rằng với hàm lượng CTMS 15% được bổ sung vào hệ phản ứng thì lượng CTMS dư sau phản ứng. Tương tự, kết quả tại bảng 1 cho thấy, hàm lượng cacbon, silic tại mẫu b và c có sự sai khác không nhiều và đặc biệt mẫu b không có mặt của nguyên tố Clo, vậy với hàm lượng CTMS sử dụng là 10% đã thủy phân hoàn toàn. Vậy hàm lượng CTMS được lựa chọn là 10% để nghiên cứu tiếp quá trình thủy phân và ngưng tụ trên chất nền nano SiO<sub>2</sub> được cho tại hình 2.



Hình 1. Phổ EDX của các mẫu vật liệu nano SiO<sub>2</sub>; a- 5%; b- 10%; c- 15%.

Bảng 1. Hàm lượng phần trăm của các nguyên tố trong hệ vật liệu nano SiO<sub>2</sub> sau biến tính.

Nguyên tố (%)	Hàm lượng tác nhân CTMS		
	a- 5%	b- 10%	c- 15%
C	5,79	11,61	11,83
O	63,77	62,59	63,48
Si	30,35	25,80	24,13
Cl	-	-	0,56

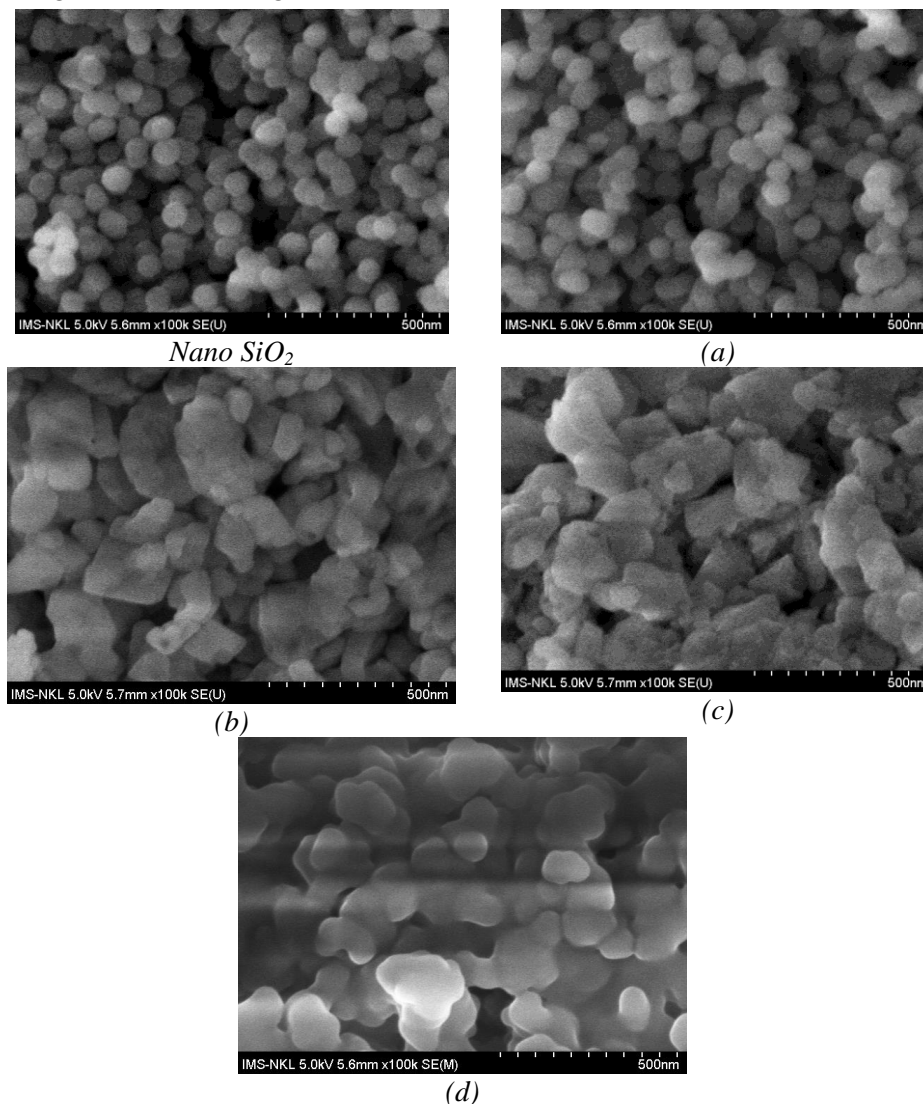


Hình 2. Biến tính nano SiO<sub>2</sub> với tác nhân CTMS.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng: thời gian phản ứng khi thủy phân tác nhân CTMS trên nền nano SiO<sub>2</sub> để tạo thành hệ SiO<sub>2</sub>-(OCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> được tiến hành với hàm lượng CTMS 10% và thời gian phản ứng từ 1 đến 4 giờ. Ảnh FESEM của các mẫu biến tính theo thời gian khác nhau được cho tại hình 3.

Từ kết quả chụp ảnh FESEM của các mẫu nghiên cứu trước và sau biến tính cho thấy, hình thái bề mặt của mẫu nghiên cứu có sự biến đổi theo thời gian phản ứng. Tại hình 3a, thời gian phản ứng 1 giờ chưa có sự thay đổi bề mặt nhiều so với mẫu nano SiO<sub>2</sub> ban đầu, chủ yếu vẫn có dạng hạt nano hình cầu. Đối với thời gian phản ứng sau 2 giờ và 3 giờ (hình 3b, 3c), hình thái bề mặt các hạt vật liệu nền nano SiO<sub>2</sub> đã thấy có sự thay đổi rõ rệt, các hạt đã không còn dạng hình cầu như vật liệu nền mà đã tạo thành dạng hạt khối và có sự kết tụ giữa các khối, điều này được giải thích do có sự thủy phân của CTMS dính lên bề mặt hạt cầu nano SiO<sub>2</sub> và có sự tương tác giữa các hạt với nhau thông qua cầu methoxy (-OCH<sub>3</sub>). Tuy vậy, hình thái học bề mặt của vật liệu sau biến tính vẫn cho thấy là hệ vật liệu xốp. Trong khi đó, tại hình 3d sự thay đổi hình thái bề mặt cũng thấy rõ, tuy nhiên, tính xốp của bề mặt hạt giảm đi so với hai mẫu b và c, điều này có thể do thời gian phản ứng kéo dài dẫn đến tương tác và co cụm của các phần alkyl có trong hệ

sau thủy phân của CTMS trên bề mặt hạt nano nền  $\text{SiO}_2$ . Vì vậy, với mục tiêu sử dụng tác nhân  $\text{SiO}_2$  sau biến tính là phụ gia bổ sung hệ dung dịch phủ kính làm tăng khả năng kỵ nước của màng kính, yêu cầu tác nhân  $\text{SiO}_2$  sau biến tính phải gắn được các nhóm kỵ nước lên bề mặt và kích thước nano đảm bảo, với độ đồng đều xấp nhất định, để đảm bảo các yếu tố trên chúng tôi lựa chọn thời gian biến tính là 3 giờ.

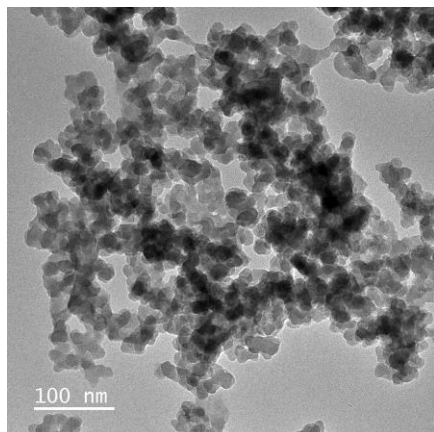


**Hình 3.** Ảnh FESEM của nano  $\text{SiO}_2$  trước và sau biến tính: (a) 1 giờ; (b) 2 giờ; (c) 3 giờ; (d) 4 giờ.

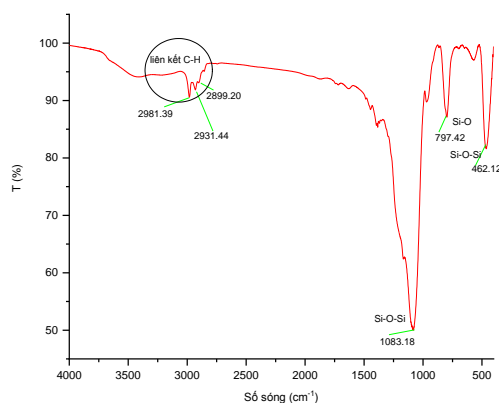
Từ các kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng lựa chọn điều kiện phản ứng để biến tính nano  $\text{SiO}_2$  với nhiệt độ phản ứng  $60^\circ\text{C}$ , thời gian 3 giờ; thời gian hỗ trợ siêu âm 30 phút, hàm lượng tác nhân CTMS sử dụng là 10%. Vật liệu sau biến tính tại điều kiện trên được đánh giá sự phân bố kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và đặc trưng phổ IR được cho tại hình 4 và hình 5.

Từ kết quả nghiên cứu phổ IR tại hình 5 cho thấy, có sự xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động uốn và kéo các liên kết Si-O-Si với các pic có số sóng lần lượt là  $1083\text{ cm}^{-1}$  và  $462\text{ cm}^{-1}$ , thêm vào đó là dao động của liên kết Si-O tại số sóng  $797\text{ cm}^{-1}$ . Các dao động trên đặc trưng cho liên kết của các nhóm trong vật liệu nền nano  $\text{SiO}_2$  [1-2]. Đặc biệt trên phổ đồ không có sự xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động uốn và kéo các liên kết O-H và nhóm Si-OH tại số sóng

3451  $\text{cm}^{-1}$ , 1634  $\text{cm}^{-1}$  [1], mà thay vào đó là có các pic tại số sóng 2981  $\text{cm}^{-1}$ , 2899  $\text{cm}^{-1}$  và 1385  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết C-H trong nhóm  $\text{CH}_3$  của methoxyl và dao động của nhóm Si-OR (Si-O-C) được gắn lên bề mặt nano  $\text{SiO}_2$  do quá trình thủy phân của CTMS [3]. Từ kết quả nghiên cứu phổ IR, một lần nữa chứng tỏ đã có sự thủy phân của tác nhân CTMS để tạo thành liên kết Si-O $\text{CH}_3$  trên bề mặt nano  $\text{SiO}_2$ .



**Hình 4.** Ảnh TEM của mẫu nano  $\text{SiO}_2$  sau biến tính.



**Hình 5.** Phổ IR mẫu nano  $\text{SiO}_2$  sau biến tính.

Hình thái học của vật liệu sau biến tính (mẫu c-3 giờ) bằng phương pháp chụp ảnh TEM tại hình 4 cho thấy, hình dạng cầu của vật liệu nên có sự biến đổi nhất định không còn thể hiện rõ dạng hạt hình cầu, tuy nhiên các hạt tạo thành tương đối đồng đều, có sự kết tụ nhất định giữa các hạt vật liệu nền, kích thước các nhóm hạt trung bình từ 50-60 nm.

Về hiệu suất, với 0,5 gam nano  $\text{SiO}_2$  ban đầu, sản phẩm sau biến tính nano  $\text{SiO}_2$ -CTMS thu được có khối lượng ~ 0,54 gam; hàm lượng trung bình của nhóm  $-\text{OCH}_3$  trên bề mặt  $\text{SiO}_2$  xấp xỉ 7,4% về khối lượng. Hiệu suất biến tính đạt được tương đương kết quả trong các công trình đã công bố [11].

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu biến tính nano  $\text{SiO}_2$  hình cầu bằng tác nhân alkylsilan sử dụng phương pháp thủy phân-nung tụ dưới sự hỗ trợ của phương pháp siêu âm với hàm với hàm lượng tác nhân alkylsilane 10%, thời gian phản ứng 3 giờ, nhiệt độ 60  $^{\circ}\text{C}$ , cho các hạt nano  $\text{SiO}_2$  sau biến tính có sự phân bố kích thước hạt đồng đều kích thước từ 50-60 nm. Có các pic tại phổ IR đặc trưng cho các liên kết C-H và Si-O-C tại các số sóng 2981  $\text{cm}^{-1}$ , 2899  $\text{cm}^{-1}$  và 1385  $\text{cm}^{-1}$ , chứng minh sự hình thành của liên kết Si-O $\text{CH}_3$  trên bề mặt nano  $\text{SiO}_2$ . Với tính chất của các hạt nanosilica sau biến tính chuyển từ vật liệu ưa nước sang ưa dầu có thể ứng dụng trong chế tạo màng phủ kỵ nước, chống bám bẩn và tăng khả năng bảo vệ cho kính.

**Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí và cơ sở vật chất của Hợp phần Dự án KH & CN cấp VHLKHCN VN mã số TĐANQP.03/20-22.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. S. Dubey, Y. B.R.D. Rajesh, M.A. More, "Synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2$  Nanoparticles via sol-gel method for industrial applications". Materials Today: Proceedings 2, 3575-379, 2015.
- [2]. Panpanilin Seeharaj and et al, "Superhydrophobization of  $\text{SiO}_2$  surface with two alkylsilanes for an application in oil/water separation". J Mater Sci, DOI: 10.1007/s10853-017-1925-5. 2017.
- [3]. Wei Ying Doreen Yong, Zhihau Zhang, Galder Cristobal, Wee Shog Chin. "One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles", Colloids and Surfaces A. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.03.039. 2014.

- [4]. Nagappan S và cộng sự, “Highly transparent, hydrophobic fluorinated polymethylsiloxane/silica organic-inorganic hybrids for anti-stain coating”, *Macromol. Res.*, 21, 669-680 (2013).
- [5]. Wuewen Huang và cộng sự, “Sol-gel composite coatings from methyltriethoxysilane and polymethylhydrosiloxane”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 55, 261 (2010)
- [6]. Ampornphan Siriviriyannun và cộng sự, “Anti-fingerprint properties of non-fluorinated organosiloxane self-assembled monolayer-coated glass surfaces”, *Chemical Engineering Journal* 246, 254 (2014)
- [7]. Kyoo-Chul Park và cộng sự, “Nanotextured Silica Surfaces with Robust Superhydrophobicity and Omnidirectional Broadband Supertransmissivity”, *American Chemical Society* 6, 3789 (2012).
- [8]. AkbarEshaghi và cộng sự, “Transparent hydrophobic micro-nano silica-silica nano-composite thin film with environmental durability”, *Materials Chemistry and Physics* 227,318 (2019)
- [9]. Priti Singh, Sameer Srivastava, và Sunil Kumar Singh, “Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications”, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 5, 10, 4882–4898 (2019)
- [10]. N.K. Barua và cộng sự, “Sol-gel derived single-layer zeolite-based coatings on glass for broadband antireflection properties”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 469, 51 (2017).
- [11]. Chengdu Taly Technology Co. Ltd, Bằng sáng chế CN102963087A “Organosilicon superhydrophobic nanocomposite coating, and preparation method and use thereof” (2015).

#### ABSTRACT

##### **Functionization of SiO<sub>2</sub> nanoparticles using alkylsilane for hydrophobic optical coating**

*The paper presents a modification of SiO<sub>2</sub> spherical nanoparticles by using the hydrothermal-condensation method and probe-typed ultrasonication. Alkylsilane (Chlorotrimethylsilane-CTMS) was used as a reagent in SiO<sub>2</sub> functionalization. Properties of the functionalized SiO<sub>2</sub> such as morphology, size distribution, percent mass of elements, and chemical bonding were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Transmission electron microscopy (TEM), Energy dispersive X-ray (EDX), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). CTMS-based silanization established multiple Si-OCH<sub>3</sub> chains that were necessary for hydrophobization of SiO<sub>2</sub> surface.*

**Keywords:** SiO<sub>2</sub> nanoparticles; Chlorotrimethylsilane; Hydrophobization.