Các phương pháp quang phổ ứng dụng trong theo dõi điều chế và đánh giá chất lượng vật liệu quang học lai vô cơ - hữu cơ (Ormosil)

Trần Hồng Nhung¹, Lê Kim Long², Lâm Ngọc Thiềm^{2,*}

¹Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam ²Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 5 tháng 5 năm 2005

Tóm tắt. Dùng phương pháp phổ dao động (phổ hồng ngoại và Raman) để nghiên cứu vật liệu quang học lai vô cơ – hữu cơ (ORMOSIL) được điều chế theo phương pháp Sol-gel với chất đầu là metyltrioxysilan. Thông qua các số liệu phổ thu được đã khẳng định chất lượng vật liệu.

Từ khóa: Quang phổ hồng ngoại và Raman, Vật liệu lai quang học.

1. Mở đầu

Trong các vật liệu dựng cho photonics, vật liêu ormosil (Organically Modified Silicate) được làm bằng phương pháp sol-gel trên cơ sở siloxan thể hiện nhiều ưu điểm: rất nhiều các chất tiền đinh (precursor) là các chất thương mai trên thi trường hoặc dễ dàng thay đổi hoặc tổng hợp. Các precursor là các hợp chất cơ silic (silic alkoxit) có chứa một nhóm hữu cơ liên kết với silic bằng liên kết bền Si-C không tham gia quá trình thuỷ phân. Bằng phương pháp sol-gel, các thành phần hữu cơ và vô cơ được trôn với nhau ở thang nanô mét (thang phân tử) với bất kỳ tỉ lệ nào, vì vây các vật liệu lại này vô cùng đa dạng về thành phần, cách điều chế, và tính chất quang cũng như cơ học [1-3]. Chất lượng quang của mẫu hoàn toàn phụ thuộc vào

phương pháp làm mẫu và các thành phần tham gia quá trình sol-gel bao gồm: precursor, dung môi, lượng nước, chất xúc tác, nhiệt độ... thể hiện qua hai phản ứng chính là thuỷ phân và ngưng tụ [1]. Do đó, việc theo dõi chặt chẽ quá trình chế tạo mẫu, thông qua đó điều khiển cấu trúc của vật liệu là rất cần thiết.

Các phương pháp quang phổ như hấp thụ, huỳnh quang, dao động v.v... là một công cụ mạnh trong nghiên cứu cấu trúc của vật liệu được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cũng như trong nghiên cứu khoa học [4-6]. Với mục đích khẳng định tính ưu việt của phương pháp quang phổ trong việc nghiên cứu các vật liệu ormosil, báo cáo này trình bày một số kết quả sử dụng phương pháp phổ dao động (tán xạ Raman và hấp thụ hồng ngoại) như là công cụ hữu hiệu trong việc xác định vai trò của các thành phần hoá học tham gia vào quá trình hình thành cấu trúc mạng lai vô cơ hữu cơ của sản

^{*} Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-8253503.

E-mail: lamngocthiem@yahoo.com.vn

phẩm được chế tạo từ metyltrietoxysilan (MTEOS). Đồng thời các kết quả của việc kết hợp các phương pháp phổ dao động và truyền qua trong đánh giá chất lượng vật liệu cũng được đề cập tới.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu

Các mẫu ormosil được chế tạo bằng phương pháp sol-gel từ vật liệu ban đầu là metyltrietoxysilan (MTEOS) có công thức là CH3-Si(O-CH2-CH3)3, dung môi etanol, axit HCl, amin và nước trưng cất khử ion. Các mẫu chế tao đều bắt đầu từ MTEOS trong ethanol và nước với các tỷ lê khác nhau, sau đó hỗn hợp này được axít hóa bằng HCl để tăng quá trình thuỷ phân. Dung dịch nhận được gọi là sol. Sol được khuẩy từ và để ổn định trong khoảng vài giờ. Dung môi được loại bớt bằng cách hút chân không cho tới khi thể tích của sol còn lại bằng một nửa so với sol ban đầu. Sol được pha thêm một lượng amin theo các tỉ lệ yêu cầu, rót vào lo đây kín và ủ ở nhiệt đô $<100^{\circ}$ C. Mẫu được để ở nhiệt độ cố định cho tới khi thành gel và khô hoàn toàn. Các mẫu được làm với các tốc độ thủy phân và ngưng tụ khác nhau và ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

2.2. Các phép đo phổ

a) Phổ tán xạ Raman được đo trên máy micro- Raman Labram (Dilor- Jobin-Yvon-Spex-Cộng hoà Pháp) trong vùng từ 100 cm⁻¹ đến 4000 cm⁻¹ với bước sóng kích thích là 632.8 nm của laser He-Ne. Chùm tia laser được hội tụ trên bề mặt mẫu có kích thước cỡ 1-5 μ m.

b) Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR Nicolet (CHLB Đức) trong vùng từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} .

Toàn bộ phổ Raman và hồng ngoại được đo ở nhiệt độ phòng theo từng giai đoạn chế tạo để theo dõi diễn biến của các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình điều chế mẫu.

c) Phổ truyền qua được đo trên thiết bị JASCO UV-VIS 530 trong khoảng từ 200-1000nm ở nhiệt độ phòng trên tất cả các mẫu khô được điều chế với tốc độ thủy phân và ngưng tụ khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Theo dõi điều chế vật liệu

Hai phản ứng cơ bản xảy ra trong quá trình sol-gel là: thuỷ phân và ngưng tụ các hợp chất cơ kim để tạo thành mạng ôxít kim loại ba chiều. Để tiện theo dõi quá trình chế tạo, các mẫu nghiên cứu được chia làm hai giai đoạn:

 Quá trình thủy phân 	Chất ban đầu (Pr):				
	MTEOS;				
	Dung dich: Pr + dung				
	môi C ₂ H ₅ OH				
	Dung dich: Pr + dung				
	môi C ₂ H ₅ OH + nước				
 Quá trình ngưng tụ 	Sol sau khi đã hút chân				
	không + amin				
	Gel rắn				
	Mẫu khô				

3.1.1. Phổ Raman

Quá trình thuỷ phân:

a. Phổ Raman của chất ban đầu MTEOS (Pr) (hình 1.1) bao gồm ba nhóm vạch chính: nhóm thứ nhất được quy cho các dao động của phân tử MTEOS gồm các vạch có đỉnh 639, 730, 781, 826, 937cm⁻¹. Trong nhóm này, vạch 639 cm⁻¹ có cường độ mạnh nhất đặc trưng cho phân tử Pr: CH₃-Si(O-CH₂-CH₃)₃. Nhóm thứ hai là các vạch đặc trưng cho dao động Si-O-CH₂ và O-CH₂-CH₃ của nhóm (Si-O-C₂H₅), đó là: 1456, 1487 và 1090, 2886, 2930 cm⁻¹. Nhóm thứ ba gồm các vạch của liên kết Si-CH₃: 1297, 2913 và 2976 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động co dãn và biến dạng của nhóm CH₃ liên kết trực tiếp với Si [1,4].

b. Sau khi Pr được pha trong dung môi C_2H_5OH (hình 1(2)) ngoài các vạch đặc trưng cho Pr ra còn xuất hiện thêm hai vạch 883 và 1050 cm⁻¹ của liên kết C-O của dung môi ethanol. Trong đó, vạch ở tần số 883 cm⁻¹ có cường độ rất mạnh đặc trưng cho sự hiện diện của dung môi trong dung dịch [4].

Dung dịch (sol) sau khi pha thêm nước được axit hoá (hình 1(3)), phản ứng thủy phân xảy ra nên cường độ các vạch đặc trưng cho phân tử Pr giảm hẳn, trên phổ xuất hiện thêm các vạch 653 và 576cm^{-1} đặc trưng cho dao động của phân tử Pr sau khi một hoặc hai nhóm OC_2H_5 lên kết với Si được thay thế bởi các nhóm OH [1].

Trong vùng tần số cao, xuất hiện thêm một vạch phổ rộng đặc trưng cho dao động co dãn của nước (OH) là 3400 cm⁻¹ [4]. Các kết quả chứng tỏ phản ứng thuỷ phân chỉ bắt đầu xảy ra khi có nước đã được axít hoá tham gia.



Hình 1. Phổ Raman của: (1) MTEOS, (2) MTEOS sau khi cho dung môi, (3) MTEOS sau khi cho dung môi và nước.

Quá trình ngưng tụ:

c. Phổ Raman của sol nhận được sau khi cho thêm nước đã axít hoá và khuấy từ (hình 2(2)) cho thấy các vạch đặc trưng cho phân tử Pr dần biến mất do phân tử Pr đã bị thuỷ phân gần hết. Xuất hiện ở vùng tần số thấp vạch rộng nằm trong khoảng 570-600 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động của cầu siloxan \equiv Si-O-Si-(OH)_n-(OC₂H₅)_{2-n} và vạch gần 480 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động của tứ diện Si-O-Si có cường độ rất yếu [1] (hình 2(3)).



Hình 2. Phổ Raman của: (1) Sol được khuấy từ, (2) Sol được khuấy từ và để lắng, (3) Một nửa thể tích ban đầu sau khi hút chân không.

Phố Raman của sol sau khi có tác dụng của amin được trình bày trong hình 3. Ta thấy rằng: sau khi hút chân không và cho thêm amin (hình 3(1)) độ pH tăng lên (pH≈8) kéo theo tốc độ ngưng tụ tăng dẫn tới việc tăng sự hình thành các hạt polyme ôxít silic Si-O-Si nhỏ tứ diện, do đó cường độ vạch 480cm⁻¹ ngày càng mạnh hơn. Đặc biệt có sự xuất hiện của đám phổ rộng nằm trong khoảng từ 700-900 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của mạng ôxít silic (silica network) [1], chứng tỏ vai trò xúc tác của amin làm tăng tốc độ ngưng tụ, các hạt polyme ôxít silic lớn dần, kết hợp với nhau thành các đám rồi tạo thành mạng. e. Đối với mẫu gel rắn (hình 3(2)), phổ có những biến đổi rõ rệt: không quan sát thấy vạch 883 cm⁻¹ đặc trưng cho dung môi etanol, chứng tỏ dung môi còn lại trong mẫu không đáng kể. Cường độ dải phổ 700-800 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động mạng Si-O-Si mạnh hơn chứng tỏ mạng polyme vô cơ SiO₂ đã lớn. Ở đây còn xuất hiện thêm vạch mạnh ở khoảng 465 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết O-Si-O trong mạng SiO₂. Trong phổ còn có các vạch 728, 951 cm⁻¹ đặc trưng cho các dime và trime của liên kết Si-O-Si [1].



Hình 3. Phổ Raman của: (1) V1/2 và amin,(2) Mẫu gel rắn, (3) Mẫu rắn.

f. Phổ Raman của mẫu rắn (hình 3(3)) gồm hai nhóm liên kết chính: nhóm thứ nhất là các vạch ứng với dao động của liên kết SiO₂ gồm: vạch 465 cm⁻¹ (O-Si-O) và dải phổ rộng từ 700 - 800 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của mạng polime oxit silic. Nhóm thứ hai là các vạch của liên kết Si-CH₃ gồm: 794 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động xoắn của liên kết Si-C và các vạch 1276, 1415, 1469, 2840, 2913 và 2976 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động co dãn và dao động biến dạng của CH₃ liên kết trực tiếp với Si. Các vạch này thường hẹp và nhọn, đặc biệt là vạch 794 và 2913 cm⁻¹. Điều này chứng tỏ mẫu rắn được chế tạo là vật liệu lai vô cơ - hữu cơ có cấu trúc mạng ba chiều (polyme oxit silic 3D) với các lỗ xốp có nhóm hữu cơ CH_3 nằm trên bề mặt. Ngoài ra còn các vạch của nhóm liên kết Si- OC_2H_5 và Si- OCH_3 rất yếu. Các kết quả trên cho thấy quá trình điều chế vật liệu ormosil từ MTEOS là hoàn toàn có thể giám sát và kiểm tra thông qua việc đo phổ Raman ở mỗi giai đoạn chế tạo. Tuy vậy, các mẫu khô có các chất lượng quang học khác nhau lại có các phổ Raman tương tự nhau. Vì vậy, không thể sử dụng phổ Raman để đánh giá chất lượng mẫu trong trường hợp này.

3.1.2. Phổ hồng ngoại

Các phép đo hấp thụ hồng ngoại cũng được thực hiện theo từng giai đoạn liên tiếp xảy ra như trong phép đo phổ Raman. Các kết quả cho thấy: tương tự như trong phổ Raman, phổ hồng ngoai cũng có những vach đặc trưng cho các chất tham gia vào các phản ứng hóa học trong quá trình chế tao mẫu qua từng giai đoan, thí du như các vach 780 và 824 cm⁻¹ đặc trưng cho phân tử Pr, vach 880 cm⁻¹ đặc trưng cho dung môi etanol, đám phổ rộng nằm ở vùng 3400 cm⁻¹ đặc trưng cho nước. Các nhóm vạch 1264, 2915 và 2977 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Si-CH₃ và nhóm 957, 1084, 1165, 1389, 1443 và 2889 cm⁻¹ là của các dao động của liên kết Si-O-C₂H₅... Phổ của mẫu rắn bao gồm hai nhóm vạch chính đặc trưng cho liên kết Si-CH3 và liên kết Si-O-C₂H₅ không tham gia quá trình thuỷ phân và ngưng tụ, còn dư lại trong mẫu. Không quan sát thấy các vach của các dao đông liên kết SiO₂ ngoài vach 1030 cm⁻¹ là dao đông của chuỗi Si-O-Si nhưng bị chồng chập với vạch 1084 cm⁻¹ của liên kết Si-O-C₂H₅. Điều này có thể giải thích bằng sự đối xứng của phân tử SiO₂ mà các dao động qua tâm đối xứng bị cấm trong phổ hồng ngoại [4]. Như vậy, có thể nói rằng phổ hồng ngoại không thích hợp để theo dõi quá trình tao mẫu. Các vach đặc trưng của phổ Raman và hồng ngoại của mẫu rắn được tóm tắt trong bång 1.

Loại	Các liên kết và số sóng dao động đặc trưng của chúng (cm ⁻¹)							
phổ	H ₂ O	SiO ₂		Si-CH ₃		Si-O-C ₂ H ₅		
	OH	O-Si-O	Si-O-Si	Si-C	vCH ₃	Si-O-CH ₂	CH ₃	
Raman		464 (rất mạnh)	700-800 (đám vạch)	790 (mạnh, hẹp)	1265, 1410, 1458 (yếu) 2914, 2975 (rất mạnh, hẹp)	1095 (lẫn với đám phố 1000-1200, rất yếu)		
Hồng ngoại	3303 (trung bình)	563 (rất rất vếu)	1030 (lẫn với vạch Si-O-CH ₂)	770 (mạnh, hẹp)	1270, 2970 (rất mạnh, hẹp)	1125 (mạnh, lẫn với vạch của chuỗi Si-O-Si)	2990, 2960 (lẫn với vạch của Si-CH ₃)	

Bảng 1. Các số sóng đặc trưng của phổ raman và hồng ngoại của mẫu ormosil được điều chế từ metyltrietoxysilan

3.2. Đánh giá chất lương vật liệu

Phép đo truyền qua được thực hiện trên tất cả các mẫu khô. Hình 4 biểu diễn phổ truyền qua của các mẫu được là với các lượng amin khác nhau. Lượng amin càng nhiều thì tốc độ ngưng tụ càng nhanh, mẫu càng ngả vàng. Kết quả cho thấy các mẫu trong suốt (được làm với tốc đô ngưng tu châm) có bờ vùng hấp thu nằm trong khoảng 300-400 nm và độ truyền qua \approx 90%. Các mẫu có ánh vàng (tốc độ ngưng tụ nhanh) cũng có đô truyền qua $\approx 90\%$ nhưng bờ vùng hấp thụ bị dịch về phía sóng dài. Mẫu càng ngả vàng thì bờ vùng hấp thu càng dịch xa về phía sóng dài. Phổ hồng ngoại của các mẫu trên được trình bầy trong hình 5 cho thấy vach 1265 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động của nhóm CH₃ liên kết trực tiếp với nguyên tử Si [4]. Nhóm CH₃ không tham gia quá trình thủy phân, vì vây số lượng liên kết là không đổi trong một phân tử. Có thể lấy cường độ của vach đặc trưng cho liên kết CH₃-Si làm vach chuẩn để đánh giá định tính các liên kết khác. Trên hình 5 ta thấy tồn tai sư khác biệt trong các phổ của các mẫu với các thành phần amin khác nhau: lượng amin càng lớn thì tỉ lệ giữa cường độ của đám phổ 1030-1122cm⁻¹ với cường đô vach 1265 cm⁻¹ càng lớn. Đám phổ đó là các vach của các dao đông của Si-OCH₂ và chuỗi Si-O-Si có tỉ lê cường đô giữa hai vach không đổi với các lượng amin được khảo sát. Vì vây, có thể nói là lượng amin càng lớn thì lượng liên kết Si-OC₂H₅ còn lai trong mẫu càng nhiều. Phối hợp với kết quả đo truyền qua, ta thấy rằng các liên kết Si-OC₂H₅ chính là

nguyên nhân làm vàng mẫu khi điều chế vật liệu ormosil $CH_3SiO_{3/2}$ từ metyltrietoxysilan. Do đó, để chế tạo được các mẫu trong suốt có chất lượng quang học tốt, phải tìm cách làm giảm thiểu lượng liên kết Si-OC₂H₅ còn dư trong mẫu khô.



Hình 4. Phổ truyền qua của các mẫu rắn được chế tạo với các lượng amin (ml/5mlPr) khác nhau: (1) 0.015 40°C, (2) 0.015 60°C, (3) 0.02 60°C, (4) 0.025 60°C.



Hình 5. So sánh cường độ tương đối giữa vạch làm chuẩn Si-CH₃ và vạch Si-OC₂H₅ của các mẫu theo nồng độ.

4. Kết luận

Phổ tán xạ Raman, hấp thụ hồng ngoại được sử dụng để theo dõi quá trình điều chế vật liệu ormosil bằng phương pháp sol-gel từ metyltrietoxysilan. Các kết quả đã khẳng định vai trò của phổ Raman trong theo dõi điều chế vật liệu: phổ Raman đó thể hiện được các đặc trưng của các vật liệu tham gia vào quá trình điều chế như precursor, nước, dung môi v.v...cũng như vai trò của các tác nhân như nước, axít trong giai đoạn thuỷ phân và amin trong quá trình ngưng tụ. Đồng thời, quá trình hình thành và phát triển của các cầu siloxan Si-O-Si tạo thành khung polyme SiO₂ xốp có các nhóm CH₃ nằm trên bề mặt các lỗ xốp cũng được khắc họa rõ bằng phổ Raman.

Sử dụng phổ hồng ngoại và truyền qua để đánh giá chất lượng mẫu đã xác định được các nhóm liên kết Si-OC₂H₅ còn dư trong mẫu là nguyên nhân làm giảm chất lượng quang học của mẫu.

Các tác giả chân thành cảm ơn PSG. TS. Vũ Thị Bích và TS. Nguyễn Xuân Nghĩa trong các phép đo tán xạ Raman. Công trình được tài trợ từ chương trình KT04 - Bộ Khoa học và Công nghệ.

Tài liệu tham khảo

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, Sol-Gel Science, San Diego, Academic Press, 1990.
- [2] P. Judenstein, C. Sanchez, J. Mater, *Chem*, 6 (1996) 511.
- [3] B. Lebeau, C. Sanchez, Current Opinion in Solid-State & Materials Science 4, No 1 (1999) 11.
- [4] Bernhard Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, Weinheim, New York Basel Cambridge Tokyo, 1990.
- [5] Xiaochun Li, A. Terence King, J. Non-Cryst. Sol. 204 (1996) 235.
- [6] J. T. Kohli, R. A. Condrate, Snr., J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glass.* 34, 3 (1993) 81.

Spectroscopic studies of synthesis process and quality of sol-gel derived organically modified silicates (Ormosil) optical materials

Tran Hong Nhung¹, Le Kim Long², Lam Ngoc Thiem²

¹Institute of Physics and Electronics, Vietnamese Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam

²Department of Chemistry, College of Science, VNU, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Vibrational spectroscopy (Micro-Raman and FT-Infrared) has been used to investigate Organically Modified Silicate (ORMOSIL) hybrid optical materials prepared by sol-gel process using Methyltriethoxysilane (MTEOS) as precursor. FT-Infrared and UV-visible spectroscopies hav been applied to estimate the quality of prepared materials.

Keywords: Infrared and Raman spectroscopy, Hybrid optical materials.

153 T.H. Nhung và nnk. / Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự Nhiên và Công nghệ 23 (2007) 188-193