

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Phạm Thị Hồng**

**NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH MỘT SỐ VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG  
BÌNH VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CARBON DIOXIT**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

*Hà Nội - 2026*

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**Phạm Thị Hồng**

**NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH MỘT SỐ VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG  
BÌNH VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CARBON DIOXIT**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hóa hữu cơ**

**Mã số: 8 44 01 14**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:**

1. PGS.TS. Trần Quang Vinh

2. TS. Trần Quang Hưng

**Hà Nội - 2026**

**LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.*

**Phạm Thị Hồng**

## LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn này, tôi đã nhận được sự quan tâm, hướng dẫn và giúp đỡ nhiệt tình của các anh, chị, bạn bè và đồng nghiệp.

Trước tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến **PGS.TS. Trần Quang Vinh** và **TS. Trần Quang Hưng** – người đã trực tiếp định hướng khoa học, tận tình chỉ bảo và truyền đạt cho tôi những kinh nghiệm quý báu trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo, Phòng Đào tạo cùng các phòng chức năng của **Học viện Khoa học và Công nghệ** đã tạo điều kiện thuận lợi nhất về mặt thủ tục và môi trường học tập cho tôi.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến tập thể cán bộ tại **phòng Điện hóa – Viện Hóa học** đã nhiệt tình hỗ trợ tôi trong quá trình thực nghiệm và phân tích mẫu.

Cuối cùng, tôi xin dành lời cảm ơn sâu sắc đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn đồng hành, động viên tinh thần để tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Do hạn chế về thời gian và trình độ, luận văn không tránh khỏi những thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý của các Thầy, Cô để đề tài được hoàn thiện hơn.

Hà Nội, ngày ... tháng ... năm 20...

**Học viên thực hiện**  
(Ký và ghi rõ họ tên)

**Phạm Thị Hồng**

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	III
LỜI CẢM ƠN.....	IV
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT.....	VII
DANH MỤC BẢNG.....	VIII
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	IX
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. Tổng quan về vật liệu mao quản trung bình SBA-15, MCM-41 biến tính amin định hướng hấp phụ CO <sub>2</sub> .....	4
1.1.1. Đặc tính cấu trúc mạng lưới và mật độ silanol của hệ nền SBA-15 và MCM-41.....	6
1.1.2. Cơ sở nhiệt động học và cơ chế phản ứng hấp phụ hóa học CO <sub>2</sub> trên amine.....	7
1.2. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	10
1.3. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam.....	12
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	14
2.1. Hóa chất và vật liệu.....	14
2.2. Tổng hợp vật liệu cơ sở SBA-15 và MCM-41.....	14
2.3. Biến tính đa amin lên vật liệu bằng phương pháp ghép nối cộng hóa trị.....	16
2.4. Các phương pháp đặc trưng vật lý - hóa học.....	17
2.4.1. Phương pháp phân tích đặc trưng hóa lý.....	17
2.4.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD).....	17
2.4.1.2. Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N <sub>2</sub> (BET - BJH).....	18
2.4.1.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).....	18
2.4.1.4. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	19
2.4.1.5. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA/DTG).....	19
2.4.2. Phương pháp đánh giá dung lượng hấp phụ CO <sub>2</sub> .....	19
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	20
3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của các vật liệu.....	20
3.1.1. Giảm nhiễu nhiễu xạ tia X (XRD).....	20

3.1.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) .....	22
3.1.3. Đẳng nhiệt Hấp phụ $N_2$ - BET.....	25
3.1.4. Phân tích thành phần nguyên tố (EDX) .....	28
3.1.5. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA).....	32
3.2. Đánh giá dung lượng hấp phụ $CO_2$ - Vai trò chi phối của cấu hình không gian lập thể đối với động học hấp phụ $CO_2$ ở nồng độ thấp.....	34
3.2.1. Cơ sở nhiệt động học và động học của quá trình hấp phụ $CO_2$ trên vật liệu biến tính amine.....	35
3.2.2. Cơ chế phân bố màng mỏng và tối ưu hóa diện tích tiếp xúc trên SBA-15/PEHA.....	37
3.2.3. Sự cản trở không gian: hiện tượng bít tắc miệng lỗ xốp trên SBA-15/PEI.....	37
3.2.4. Động học truyền khối và hiệu ứng loại trừ không gian trên hệ nền MCM-41.....	38
3.2.5. Ảnh hưởng của phương pháp biến tính đến cấu trúc và dung lượng hấp phụ tại nồng độ $CO_2$ thấp (400 ppm).....	39
3.2.5.1. Khảo sát trên hệ mao quản trung bình lớn (SBA-15) .....	39
3.2.5.2. Khảo sát trên hệ mao quản hẹp (MCM-41) và độ bền nhiệt động học .....	40
3.3. Độ bền chu kỳ hấp phụ/giải hấp.....	41
3.3.1. Các cơ chế suy thoái vi mô của vật liệu hấp phụ amine.....	41
3.3.2. Vai trò kiểm soát suy thoái của mạng lưới liên kết cộng hóa trị ICPTES.....	41
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	44
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	46

**DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT**

**BET:** Brunauer-Emmett-Teller (Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng).

**CCUS:** Carbon Capture, Utilization, and Storage (Thu hồi, Sử dụng và Lưu trữ Carbon).

**EDX:** Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Phổ tán sắc năng lượng tia X).

**FTIR:** Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier).

**ICPTES:** (3-isocyanatopropyl) triethoxysilane (Tác nhân cầu nối cộng hóa trị).

**MQTB:** Mao quản trung bình (Mesoporous).

**PEHA:** Pentaethylenehexamine (Polyamine cấu trúc mạch thẳng)

**PEI:** Polyethylenimine (Polyamine cấu trúc phân nhánh).

**TEOS:** Tetraethyl Orthosilicate (Tiền chất silica).

**TGA/dTG:** Thermogravimetric Analysis (Phân tích nhiệt trọng lượng).

**XRD:** X-Ray Diffraction (Nhiễu xạ tia X).

**DANH MỤC BẢNG**

Bảng 2.1: Danh mục hóa chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu.....	14
Bảng 3.1: Bảng tổng hợp kết quả BET của các mẫu MCM-41.....	25
Bảng 3.2: Bảng tổng hợp kết quả BET của các mẫu SBA-15.....	27
Bảng 3.3: Kết quả phân tích thành phần (EDX) của vật liệu MCM-41.....	29
Bảng 3.4: Kết quả phân tích thành phần (EDX) của vật liệu SBA-15.....	30
Bảng 3.5: Bảng tổng hợp dung lượng hấp phụ CO <sub>2</sub> của các hệ vật liệu tại các điều kiện áp suất CO <sub>2</sub> khác nhau, 1 bar, 25°C. ....	34

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Sơ đồ minh họa giải pháp thu hồi, sử dụng và lưu trữ carbon (CCUS).....	4
Hình 1.2. Tóm tắt chuyển hóa từ cơ chế hấp phụ vật lý sang hấp phụ hóa học bằng nhóm amin.....	6
Hình 1.3. Minh họa bản chất hóa học của các phương pháp định hình amin trên bề mặt silica mao quản trung bình.....	8
Hình 2.1. Sơ đồ quy trình biến tính đa amin lên vật liệu bằng phương pháp ghép cộng hóa trị qua cầu nối urea.....	16
Hình 3.1. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu MCM-41.....	20
Hình 3.2. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu SBA-15.....	21
Hình 3.3. Phổ FTIR của các vật liệu trên cơ sở MCM-41.....	22
Hình 3.4. Phổ FTIR của các vật liệu trên cơ sở SBA-15.....	24
Hình 3.5. Đường cong hấp phụ/giải hấp N <sub>2</sub> và phân bố kích thước mao quản của các mẫu vật liệu MCM/41.....	25
Hình 3.6. Đường cong hấp phụ/giải hấp N <sub>2</sub> và phân bố kích thước mao quản của các mẫu vật liệu SBA-15.....	27
Hình 3.7. Kết quả EDX của các vật liệu MCM-41/PEHA và MCM-41/PEI.....	28
Hình 3.8. Kết quả EDX của các vật liệu SBA-15/PEHA và SBA-15/PEI.....	30
Hình 3.9. Giảm đồ TGA (trái) và dTG (phải) của các vật liệu trên cơ sở MCM41.....	31
Hình 3.10. Giảm đồ TGA (trái) và dTG (phải) của các vật liệu trên cơ sở SBA15.....	32
Hình 3.11. Dung lượng hấp phụ CO <sub>2</sub> của mẫu SBA-15/PEHA qua 10 chu kỳ hấp phụ/giải hấp.....	42

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Sự gia tăng liên tục nồng độ khí thải nhà kính, đặc biệt là carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) từ các hoạt động công nghiệp, có tác động tiêu cực đến hệ sinh thái và là nguyên nhân gây ra biến đổi khí hậu toàn cầu. Để hướng tới mục tiêu phát thải ròng bằng "0" (Net Zero) vào năm 2050 theo cam kết của Chính phủ, công nghệ thu hồi, sử dụng và lưu trữ carbon (CCUS) được xem là một trong những giải pháp trọng tâm. Trong đó, vật liệu hấp phụ xốp rắn silica mao quản trung bình (như SBA-15, MCM-41) đang thu hút sự chú ý thay thế cho phương pháp hấp thụ bằng dung dịch amine lỏng truyền thống (có nhược điểm về tính độc hại và chi phí năng lượng tái sinh cao).

Tuy nhiên, bản thân silica nguyên thủy chỉ hấp phụ  $\text{CO}_2$  bằng cơ chế vật lý với năng lượng liên kết yếu, hiệu năng hấp phụ giảm mạnh ở điều kiện thực tế. Để giải quyết rào cản này, việc biến tính bề mặt vật liệu bằng các nhóm amin nhằm chuyển hóa sang cơ chế hấp phụ hóa học là xu hướng tất yếu. Mặc dù có nhiều tiến bộ, việc phát triển vật liệu hấp phụ luôn đối mặt với một giới hạn kỹ thuật: phương pháp tẩm vật lý mang lại dung lượng hấp phụ cao nhưng hiệu năng hấp phụ lại thấp. Kỹ thuật thiết lập mạng lưới liên kết cộng hóa trị chéo sử dụng tác nhân cầu nối đa chức (3-isocyanatopropyl) triethoxysilane (ICPTES) là một phương pháp tiềm năng giúp cải thiện độ bền nhiệt động học. Tuy nhiên, hiệu quả của phương pháp này không chỉ nằm ở bản chất liên kết hóa học, mà bị chi phối mạnh mẽ bởi sự tương tác vi mô giữa đặc tính hình học không gian của các phân tử amin (mạch thẳng so với phân nhánh) và kích thước giới hạn của cấu trúc mạng lưới vô cơ. Việc làm rõ mối quan hệ tương hỗ này—đặc biệt thông qua lăng kính của các cơ chế cản trở động học như hiện tượng bít tắc miệng lỗ xốp và hiệu ứng loại trừ không gian trong điều kiện hấp phụ thấp—vẫn là một vấn đề để tiếp tục cần làm rõ. Xuất phát từ tính cấp thiết đó, đề tài: "*Nghiên cứu biến tính một số vật liệu mao quản trung bình và đánh giá khả năng hấp phụ carbon dioxit*" đã được lựa chọn thực hiện.

### 2. Mục đích nghiên cứu

- Tổng hợp thành công hệ vật liệu silica mao quản trung bình (SBA-15, MCM-41) sở hữu cấu trúc đồng đều và diện tích bề mặt lớn.
- Xây dựng quy trình biến tính đa amin (PEHA mạch thẳng và PEI mạch

nhánh) lên vật liệu thông qua phương pháp ghép nối cộng hóa trị sử dụng cầu nối ICPTES.

- Khảo sát một cách hệ thống dung lượng hấp phụ  $\text{CO}_2$  của các vật liệu tại điều kiện sử dụng nguồn  $\text{CO}_2$  tinh khiết và nguồn  $\text{CO}_2$  400 ppm, qua đó thiết lập các nguyên tắc hóa lý bề mặt cơ bản về sự tương tác giữa kích thước mao quản của hệ chất mang (SBA-15 so với MCM-41) và cấu trúc không gian của amin (PEHA so với PEI) lên dung lượng hấp phụ và độ bền chu kỳ tái sinh.

### 3. Nội dung nghiên cứu

- Tổng hợp vật liệu nền SBA-15 (môi trường axit) và MCM-41 (môi trường kiềm) bằng phương pháp sol-gel có định hướng chất hoạt động bề mặt.

- Thực hiện biến tính bề mặt hai bước:

+ Tạo tiền chất chứa liên kết urea giữa amin (PEHA, PEI) và tác nhân ICPTES.

+ Ghép nối phức hợp cộng hóa trị lên vách silica.

- Đặc trưng cấu trúc, hình thái và tính chất hóa lý của vật liệu tổng hợp bằng các phương pháp hiện đại: XRD, BET, FTIR, EDX, TGA.

- Đánh giá dung lượng hấp phụ  $\text{CO}_2$  bằng phương pháp hấp phụ thể tích (trên thiết bị phân tích Micromeritics) tại điều kiện sử dụng nguồn  $\text{CO}_2$  tinh khiết và nguồn  $\text{CO}_2$  400 ppm, ở môi trường đẳng nhiệt  $25^\circ\text{C}$ , đồng thời đo lường độ bền nhiệt động sau 10 chu kỳ tái sinh cho hệ vật liệu tối ưu.

### 4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

- Cơ sở khoa học: Dựa trên đặc tính cấu trúc xốp của vật liệu họ M41S và SBA; phản ứng tạo liên kết urea bền vững giữa nhóm chức isocyanate của ICPTES và nhóm amin; và cơ chế phản ứng hóa học (tạo liên kết carbamate  $\text{R-NH-COO}^-$ ) sinh nhiệt lớn giữa tâm amine có tính bazơ và phân tử  $\text{CO}_2$  có tính axit yếu.

- Tính thực tiễn: Tạo ra hệ vật liệu tiên tiến có thể ứng dụng trong các chu trình thu hồi khí thải tại các nguồn điểm công nghiệp quy mô lớn hoặc ứng dụng trong công nghệ loại bỏ  $\text{CO}_2$  trực tiếp từ không khí tự nhiên, giải quyết vấn đề môi trường hiện nay.

### 5. Những đóng góp của luận văn

- Về mặt công nghệ: Xây dựng thành công quy trình lai ghép phức hợp amine-silane, chủ động sử dụng định hướng phản ứng tạo liên kết urea thành một cấu trúc cố định, giúp giảm thiểu hiện tượng thất thoát và phân hủy nhiệt

của pha amin.

- Về mặt học thuật: Luận văn thiết lập các nguyên lý hóa lý và hóa lập thể cơ bản chi phối động học hấp phụ CO<sub>2</sub>. Thông qua các dữ liệu thực nghiệm ở điều kiện thấp CO<sub>2</sub> 400 ppm, công trình đã định danh và chứng minh thành công hai cơ chế đối lập:

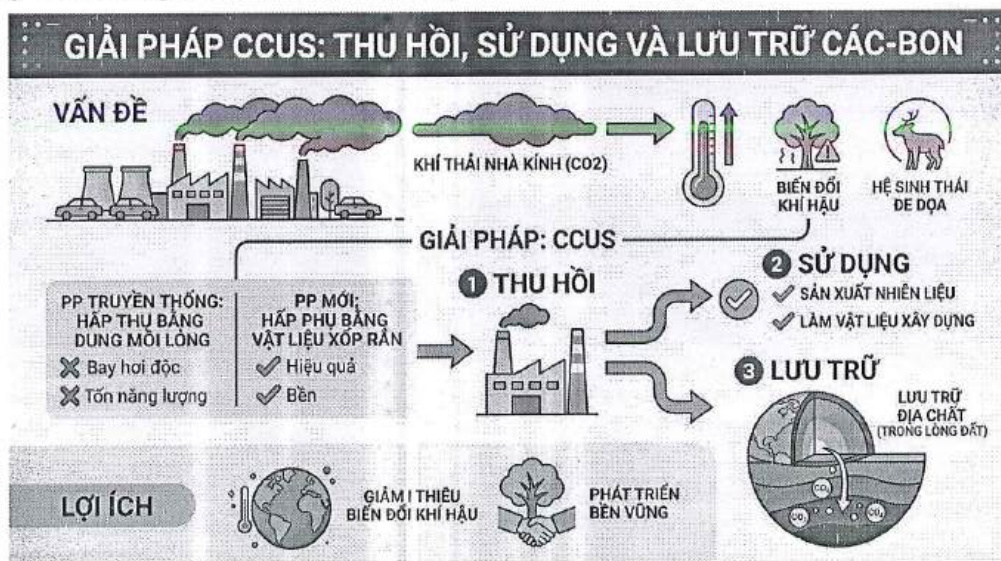
+ Cấu trúc phân nhánh của PEI tạo ra mạng lưới tiền chất có độ cản trở không gian lớn, dẫn đến "hiện tượng bít tắc miệng lỗ xốp" đáng kể trên hệ mao quản rộng SBA-15, ngăn cản khả năng tiếp cận của dòng khí loãng;

+ Trái ngược lại, "hiệu ứng loại trừ không gian" trên hệ mao quản hẹp MCM-41 buộc toàn bộ mạng lưới PEI phải kết tủa ở bề mặt hình học bên ngoài. Sự phân bố ngoại vi này trở thành làm thay đổi cơ chế truyền khối, giúp hệ thống vượt qua giới hạn khuếch tán nội hạt, duy trì dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> ở vùng nồng độ thấp.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

### 1.1. Tổng quan về vật liệu mao quản trung bình SBA-15, MCM-41 biến tính amin định hướng hấp phụ CO<sub>2</sub>

Sự gia tăng liên tục của nồng độ khí thải nhà kính, chủ yếu là carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), đã và đang gây ra những biến đổi khí hậu trên toàn cầu, đe dọa trực tiếp đến hệ sinh thái và sự phát triển bền vững của nhân loại. Các hoạt động công nghiệp quy mô lớn như: sản xuất năng lượng từ nhiên liệu hóa thạch, và giao thông vận tải là những nguồn phát thải điểm tập trung quy mô lớn cần được kiểm soát. Trong bối cảnh đó, các công nghệ thu hồi, sử dụng và lưu trữ Carbon (CCUS) được xem là giải pháp không thể thiếu để kìm hãm sự tăng nhiệt độ toàn cầu. Trong số các phương pháp tiếp cận đa dạng của CCUS, công nghệ hấp phụ CO<sub>2</sub> bằng vật liệu xốp rắn đang là một giải pháp thay thế tiềm năng cho phương pháp hấp thụ bằng dung môi lỏng amine truyền thống (vốn tồn tại nhiều nhược điểm như tiêu tốn nhiều năng lượng tái sinh, ăn mòn thiết bị, bay hơi dung môi độc hại và suy thoái oxy hóa) [1].



Hình 1.1. Sơ đồ minh họa giải pháp thu hồi, sử dụng và lưu trữ carbon (CCUS).

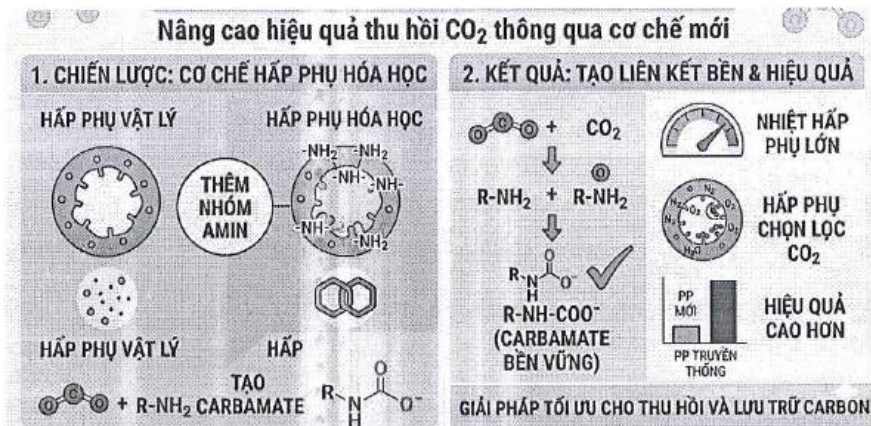
Trong các vật liệu hấp phụ rắn, hệ vật liệu silica mao quản trung bình (MQTB) đã thu hút sự chú ý đặc biệt của cộng đồng khoa học nhờ những đặc tính hóa lý nổi bật và sự đa dạng trong việc điều chỉnh hình thái mạng lưới mao quản. Được phát hiện và phát triển mạnh mẽ từ đầu thập niên 1990, các vật liệu họ M41S (nổi bật là MCM-41) và họ SBA (nổi bật là SBA-15) đã mở ra một hướng nghiên cứu mới cho vật liệu xốp [2].

Về mặt bản chất cấu trúc, MCM-41 sở hữu hệ thống mạng lưới mao quản

hình trụ lục lăng một chiều có độ trật tự không gian cao. Ưu điểm của MCM-41 nằm ở diện tích bề mặt riêng lớn ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), cùng với thể tích mao quản lớn. Tuy nhiên, MCM-41 có vách silica vô định hình rất mỏng (từ 1 đến 1,5 nm), dẫn đến độ bền thủy nhiệt và độ bền cơ học tương đối kém [2]. Khi tiếp xúc với môi trường hơi nước ở nhiệt độ cao, một điều kiện không thể tránh khỏi trong các chu trình tái sinh giải hấp  $\text{CO}_2$ , mạng lưới mao quản của MCM-41 dễ bị phá vỡ cấu trúc, làm suy giảm đáng kể độ bền chu kỳ của vật liệu [2].

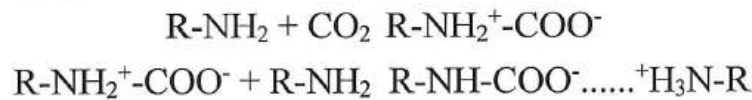
Ngược lại, vật liệu SBA-15 được tổng hợp để khắc phục những hạn chế này. Vật liệu SBA-15 sở hữu kích thước lỗ xốp trung bình lớn hơn đáng kể (từ 5 đến 15 nm) và đặc biệt là vách silica dày hơn rất nhiều (từ 3 đến 6 nm). Độ dày vách lớn không chỉ cung cấp cho SBA-15 sự ổn định nhiệt động học và thủy nhiệt, cho phép vật liệu duy trì độ bền trong các điều kiện tái sinh ở nhiệt độ cao, mà còn chứa đựng một hệ thống vi mao quản liên kết xuyên vách, kết nối các kênh mao quản trung bình chính với nhau. Cấu trúc không gian ba chiều đa cấp độ này tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán đa hướng của các phân tử khí và các tác nhân hóa học [2].

Mặc dù sở hữu cấu trúc vật lý phù hợp, nhưng bản thân bề mặt silica nguyên thủy của cả MCM-41 và SBA-15 lại có một hạn chế lớn: chúng chỉ tương tác với  $\text{CO}_2$  thông qua cơ chế hấp phụ vật lý [1]. Cơ chế này dựa trên các lực tương tác Van der Waals và tương tác tĩnh điện lưỡng cực yếu giữa phân tử  $\text{CO}_2$  (mặc dù không phân cực nhưng có moment tứ cực) và các nhóm silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) trên bề mặt vách vô cơ. Vì năng lượng tương tác thấp ( $<14 \text{ kJ/mol}$ ), dung lượng hấp phụ  $\text{CO}_2$  của các vật liệu silica nguyên bản thường rất thấp ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, và suy giảm nhanh chóng khi nhiệt độ tăng [3]. Đặc biệt, trong điều kiện ứng dụng thực tế như dòng khí thải công nghiệp có nhiệt độ cao ( $40\text{-}75^\circ\text{C}$ ) hoặc thu hồi  $\text{CO}_2$  trực tiếp từ không khí (DAC) nơi nồng độ  $\text{CO}_2$  chỉ ở mức thấp (khoảng 400 ppm), khả năng hấp phụ vật lý suy giảm đáng kể [4].



Hình 1.2. Tóm tắt chuyển hóa từ cơ chế hấp phụ vật lý sang hấp phụ hóa học bằng nhóm amin

Để khắc phục hạn chế nhiệt động học này, một chiến lược tổng hợp vật liệu mới đã được đưa ra: chuyển hóa cơ chế bề mặt từ hấp phụ vật lý sang hấp phụ hóa học thông qua việc ghép các nhóm chức amin [3]. Các nhóm amin (-NH<sub>2</sub>, -NH-) đóng vai trò là các bazơ Lewis mạnh, có ái lực hóa học cao với phân tử CO<sub>2</sub> (một axit Lewis yếu) [1]. Phản ứng hóa học giữa CO<sub>2</sub> và các tâm amin bậc một hoặc bậc hai tạo ra các hợp chất zwitterion trung gian, sau đó nhanh chóng hình thành các liên kết carbamate (R-NH-COO<sup>-</sup>) bền vững trong điều kiện khí khô [4].



Tương tác hóa học này tạo ra nhiệt hấp phụ lớn (trên 40 kJ/mol), cung cấp động lực nhiệt động học lớn giúp vật liệu hấp phụ chọn lọc CO<sub>2</sub> ngay cả trong hỗn hợp khí phức tạp có chứa N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, hoặc ở nồng độ thấp [5].

### 1.1.1. Đặc tính cấu trúc mạng lưới và mật độ silanol của hệ nền SBA-15 và MCM-41

Bên cạnh kích thước lỗ xốp trung bình, sự khác biệt về hình thái mạng lưới và đặc tính hóa học bề mặt giữa SBA-15 và MCM-41 đóng vai trò quyết định đến hiệu suất của phương pháp ghép nối cộng hóa trị và động học khuếch tán khí. Đối với MCM-41, hệ thống mao quản được cấu tạo từ các kênh hình trụ lục lăng một chiều (1D) độc lập, không có sự liên kết chéo giữa các kênh [6]. Vách silica của MCM-41 mỏng (dao động từ 1,0 đến 1,5 nm) và có mật độ các nhóm silanol tự do ( $\equiv Si-OH$ ) trên bề mặt tương đối cao. Mật độ silanol lớn tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng ngưng tụ với các tác nhân organosilane [7]. Tuy nhiên, kiến trúc kênh dẫn 1D độc lập và hẹp khiến MCM-41 nhạy cảm

với hiệu ứng cản trở không gian; sự hiện diện của các đại phân tử hữu cơ tại khu vực miệng lỗ xốp có thể phong tỏa toàn bộ kênh dẫn bên trong, gây ra trở lực khuếch tán Knudsen cường độ cao [8]. Ngược lại, cấu trúc của SBA-15 phức tạp và mang tính ưu việt hơn về mặt động học truyền khối. SBA-15 sở hữu vách silica dày (3,06,0 nm), cung cấp độ bền nhiệt động học và thủy nhiệt vượt trội [9]. Đặc biệt, bên trong các vách dày này tồn tại một hệ thống vi mao quản (micropores) đan xen, kết nối các kênh mao quản trung bình chính với nhau. Hệ thống kênh liên kết phụ này cho phép dòng khí phân nhánh và tiếp tục khuếch tán ngay cả khi trục kênh chính bị thu hẹp một phần bởi lớp phủ amine [2]. Mặc dù vậy, SBA-15 thường có mật độ nhóm silanol bề mặt thấp hơn so với MCM-41 do quá trình nung ở nhiệt độ cao làm ngưng tụ một phần các nhóm hydroxyl, đòi hỏi kỹ thuật ghép nối phải sử dụng các tác nhân có độ phản ứng cao (như nhóm triethoxysilane của ICPTES) để đảm bảo tải lượng pha hữu cơ [7].

### ***1.1.2. Cơ sở nhiệt động học và cơ chế phản ứng hấp phụ hóa học CO<sub>2</sub> trên amine***

Quá trình thu giữ CO<sub>2</sub> bằng vật liệu silica biến tính amine là một chuỗi các tương tác hấp phụ hóa học phức tạp, phụ thuộc vào bậc của amine, độ ẩm của dòng khí và cấu hình không gian của chuỗi polymer [10]. Trong điều kiện khí khô, cơ chế phản ứng chủ đạo giữa CO<sub>2</sub> và các nhóm amine bậc một (-NH<sub>2</sub>) hoặc bậc hai (-NH-) tuân theo mô hình zwitterion. Quá trình này diễn ra qua hai giai đoạn liên tiếp:

Giai đoạn 1 (Hình thành Zwitterion): Phân tử CO<sub>2</sub> đóng vai trò là chất nhận electron (axit Lewis) tương tác trực tiếp với cặp electron tự do trên nguyên tử nitơ của nhóm amine (bazơ Lewis), hình thành một hợp chất trung gian zwitterion (R-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>) [5].

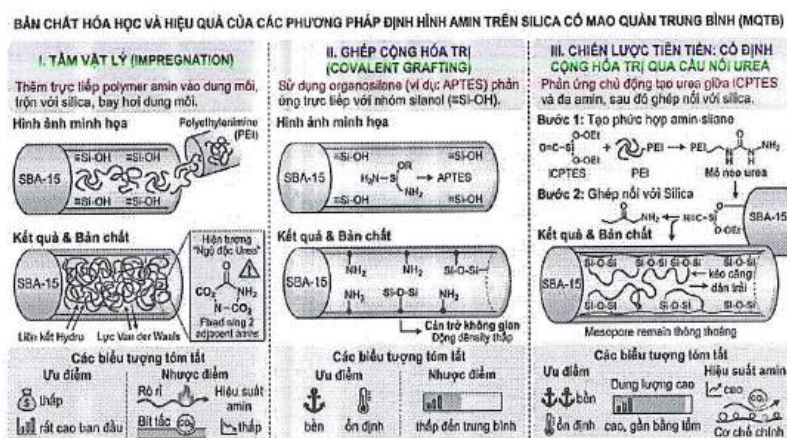
Giai đoạn 2 (Deproton hóa): Hợp chất zwitterion có tính không bền, sẽ nhanh chóng bị deproton hóa bởi một phân tử bazơ lân cận (thường là một nhóm amine tự do khác gần đó) để tạo thành cặp ion carbamate bền vững (R-NH-COO<sup>-</sup> và R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) [10].

Cơ chế này đòi hỏi sự tham gia của hai nhóm amine cho mỗi phân tử CO<sub>2</sub> bị bắt giữ. Do đó, hiệu suất sử dụng amine lý thuyết tối đa trong điều kiện không có mặt của nước chỉ đạt 0,5 mol CO<sub>2</sub> / 1 mol amine [5]. Điều này đặt ra một giới hạn khắt khe về cấu trúc: các vị trí amine phải được phân bố với khoảng

cách không gian đủ gần để hỗ trợ quá trình deproton hóa, nhưng không được quá dày đặc để tránh sự hình thành mạng lưới liên kết hydro nội phân tử quá bền, làm tăng năng lượng hoạt hóa quá trình giải hấp [11]. Ngược lại, khi có sự hiện diện của hơi ẩm (điều kiện khí thải thực tế), nước đóng vai trò là chất nhận proton, cho phép một nhóm amine tương tác với một phân tử  $\text{CO}_2$  để hình thành ion bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ). Cơ chế này nâng hiệu suất sử dụng lý thuyết lên 1,0 mol  $\text{CO}_2$  / 1 mol amine [5].

Quá trình hình thành carbamate là một phản ứng tỏa nhiệt mạnh, với nhiệt hấp phụ đẳng lượng ( $\Delta H_{ads}$ ) dao động từ 40 đến 90 kJ/mol tùy thuộc vào mật độ và bậc của amine [12, 13]. Năng lượng liên kết lớn này là cơ sở nhiệt động học cung cấp cho vật liệu khả năng hấp phụ chọn lọc  $\text{CO}_2$  cao ngay cả ở nồng độ vết (400 ppm). Việc thiết kế vật liệu ghép nối cộng hóa trị qua cấu trúc urea chính là để tận dụng tối đa nhiệt động học của quá trình tạo carbamate này, đồng thời sử dụng lớp màng mỏng để tối ưu hóa sự tiếp xúc pha khí, vượt qua giới hạn tỷ lệ 0,5 mol  $\text{CO}_2$ /amine [14].

### So sánh các phương pháp biến tính: Tẩm vật lý và Ghép nối cộng hóa trị



Hình 1.3. Minh họa bản chất hóa học của các phương pháp định hình amin trên bề mặt silica mao quản trung bình.

Quá trình định hình các nhóm chức amin lên hệ thống MQTB của silica chủ yếu được thực hiện qua hai phương pháp: phương pháp tẩm vật lý và phương pháp ghép cộng hóa trị [3].

#### Phương pháp tẩm vật lý:

Đây là phương pháp phổ biến do quy trình đơn giản, chi phí thấp. Bằng việc hòa tan một lượng lớn các polymer đa amine có trọng lượng phân tử từ thấp đến trung bình (PEI, TEPA, hay PEHA) vào một dung môi dễ bay hơi (methanol/ethanol), sau đó trộn với chất mang silica và tiến hành bay hơi dung

môi để polymer lắng đọng vào bên trong các mao quản [15]. Phương pháp này cho phép nạp một hàm lượng amin cao (50-70% khối lượng vật liệu), tạo ra dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> lớn [3]. Tuy nhiên, do tương tác giữa polymer và vách silica chỉ là liên kết hydro hoặc lực Van der Waals yếu, vật liệu bộc lộ nhiều hạn chế cấu trúc:

- Độ bền nhiệt động thấp: Dưới tác động của dòng khí và nhiệt độ giải hấp cao (100–114°C), chuỗi polymer dễ bị đứt gãy, bay hơi hoặc rửa trôi, gây suy giảm dung lượng nhanh chóng sau một số chu kỳ hoạt động.
- Trở lực khuếch tán: Việc nạp quá mức polymer gây bít tắc mao quản, tạo lớp vỏ dày đặc tại miệng lỗ khiến CO<sub>2</sub> khó tiếp cận các tâm hoạt tính bên trong, dẫn đến hiệu suất sử dụng amine thấp [15].
- Sự suy thoái hóa học: Ở nhiệt độ cao, CO<sub>2</sub> phản ứng với các nhóm amine lân cận hình thành liên kết cấu trúc urea chéo không thuận nghịch, dẫn đến sự mất hoạt tính của các vị trí hấp phụ [11].

*Phương pháp ghép cộng hóa trị:*

Để khắc phục nhược điểm về độ ổn định của phương pháp tẩm, kỹ thuật ghép nối hóa học được triển khai dựa trên việc hình thành các liên kết cộng hóa trị bền vững. Phương pháp này sử dụng các tác nhân organosilane chức hóa amine (như APTES, APTMS hoặc các silane đa amine) để phản ứng trực tiếp với bề mặt vật liệu nền. Thông qua phản ứng ngưng tụ giữa các nhóm alkoxy (-OR) của silane và các nhóm silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) trên vách silica, các gốc amin được gắn chặt vào khung vô cơ bằng các liên kết siloxane (Si-O-Si) có năng lượng liên kết cộng hóa trị bền vững, hình thành các vị trí cố định cấu trúc chống lại sự rửa trôi và suy thoái nhiệt. Mặc dù cải thiện đáng kể độ bền, phương pháp ghép nối trực tiếp thường đối mặt với thách thức về tải lượng amine thấp. Nguyên nhân chính là do sự cản trở không gian lập thể của các phân tử silane, ngăn cản khả năng bao phủ tối đa bề mặt chất mang. Hệ quả là dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu ghép nối thường thấp hơn đáng kể so với phương pháp tẩm vật lý truyền thống [3].

Nhằm kết hợp ưu thế về dung lượng của phương pháp tẩm và độ bền của phương pháp ghép nối, một phương thức tiếp cận hiệu quả nhằm tối ưu hóa cấu trúc vật liệu đã được áp dụng: **Sử dụng cầu nối isocyanate (ICPTES) để cố định cộng hóa trị các đại phân tử đa amin.** Quy trình này dựa trên khả năng phản ứng song song của hai nhóm chức trên phân tử ICPTES: nhóm isocyanate

( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) có hoạt tính điện tử cao và các nhóm triethoxysilane ( $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ) có khả năng ngưng tụ với bề mặt silica [3]. Thay vì để hiện tượng tạo urea xảy ra như một phản ứng phụ gây thoái hóa vật liệu, phương pháp này định hướng phản ứng tạo urea để xây dựng cấu trúc vật liệu qua hai giai đoạn.

Giai đoạn 1 – Hình thành phức hợp tiền chất: Phản ứng cộng ái nhân (nucleophilic addition) diễn ra giữa nhóm isocyanate của ICPTES và các nhóm amine (bậc một hoặc bậc hai) của chuỗi đa amine (PEI, PEHA). Kết quả hình thành liên kết urea ( $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ) bền vững, gắn kết chặt chẽ chuỗi polymer hữu cơ với đuôi silane. Liên kết urea này đóng vai trò cấu trúc định hướng, ổn định dưới các điều kiện nhiệt độ vận hành thông thường.

Giai đoạn 2: Phức hợp amine-silane tiếp tục tham gia phản ứng thủy phân và ngưng tụ với các nhóm silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) trên vách mao quản silica, tạo thành mạng lưới liên kết siloxane ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) vững chắc.

Cấu trúc lai ghép này mang lại sự cải thiện đáng kể:

- Độ ổn định chu kỳ: Giảm thiểu tối đa sự rò rỉ và bay hơi amine, đảm bảo độ bền nhiệt động học cao trong các chu trình hấp phụ - giải hấp kéo dài.
- Tối ưu hóa cấu hình không gian: Các điểm cố định siloxane đa vị trí giúp dàn trải chuỗi amine thành lớp mỏng dọc theo vách mao quản, ngăn ngừa hiện tượng vón cục và bảo tồn không gian trống cho dòng khí  $\text{CO}_2$  lưu thông.
- Nâng cao hiệu suất sử dụng amine: Việc loại bỏ hiện tượng bít tắc mao quản giúp phân tử  $\text{CO}_2$  tiếp cận tối đa các tâm hoạt tính nội tại, từ đó tối ưu hóa dung lượng hấp phụ thực tế [3].

## 1.2. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Các nghiên cứu quốc tế về lĩnh vực vật liệu silica mao quản trung bình biến tính amin thu hồi  $\text{CO}_2$  không chỉ dừng lại ở việc tối đa hóa dung lượng hấp phụ tĩnh tại áp suất cao, mà đã chuyển hướng sang việc đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật nghiêm ngặt: động học hấp phụ nhanh, độ bền sau hàng ngàn chu kỳ, năng lượng tái sinh thấp, và đặc biệt là hiệu quả trong môi trường làm việc thực tế (có độ ẩm, tạp chất  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ , và nồng độ  $\text{CO}_2$  thấp) [1].

Thách thức mang tính hệ thống lớn nhất trong việc phát triển vật liệu hấp phụ dạng rắn hiện nay là hạn chế kỹ thuật giữa việc tối đa hóa dung lượng hấp phụ tĩnh và việc duy trì độ bền nhiệt động học qua nhiều chu kỳ tái sinh. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng vật liệu thuộc nhóm tấm polymer tuy đạt dung

MCM-41 (pore < 3 nm) trong việc nạp amine phân nhánh, đạt dung lượng tới 3,27 mmol/g khi sử dụng nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết. Trong khi hệ mao quản hẹp của MCM-41 cản trở CO<sub>2</sub>, nó lại thể hiện ưu thế động học đối với các phân tử nhỏ như H<sub>2</sub>S [5].

Phân tích FTIR và Solid-state NMR xác nhận nhiệt độ cao (trên 120°C) thúc đẩy tạo liên kết urea chéo với amin và gây mất hoạt tính vật liệu. Để khắc phục, việc sử dụng cầu nối isocyanate hoặc bổ sung hơi nước đã được áp dụng nhằm ức chế quá trình khử nước tạo urea. Đáng chú ý, các hệ vật liệu ghép hóa học thể hiện nhiệt hấp phụ ( $\Delta H_{ads}$ ) lý tưởng (60–70 kJ/mol), đảm bảo tính chọn lọc cao với CO<sub>2</sub> mà vẫn tối ưu hóa năng lượng giải hấp [16].

Nhóm nghiên cứu của Barbosa và cộng sự (2021) đã thiết lập nền tảng vững chắc trong việc tổng hợp và biến tính bề mặt các hệ vật liệu mao quản trung bình (MQTB) như MCM-41 và SBA-15 [7]. Thông qua việc tối ưu hóa chất hoạt động bề mặt, điều kiện thủy nhiệt và kỹ thuật pha tạp kim loại chuyển tiếp (Ti, Co, Cu), nhóm đã chế tạo thành công các hệ nền có cấu trúc mao quản đồng đều và độ bền cơ lý cao. Đặc biệt, các nghiên cứu chuyên sâu về động học hấp phụ đa khí trên mạng silica của nhóm đã cung cấp những hiểu biết quan trọng về tương tác bề mặt, tạo tiền đề khoa học cho việc phát triển các vật liệu hấp phụ chọn lọc hiệu suất cao [7].

Bên cạnh đó, các báo cáo từ nhóm tác giả Liu và cộng sự đã công bố những mẫu silica biến tính amine tối ưu hóa với hơi nước, đạt dung lượng hấp phụ cao từ 3,9 đến 4,6 mmol/g [17].

### 1.3. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam

Trong thập kỷ qua, song hành với xu hướng nghiên cứu toàn cầu và cam kết của Chính phủ Việt Nam tại COP26 về mục tiêu phát thải ròng bằng "0" (Net Zero) vào năm 2050, lĩnh vực vật liệu xốp tiên tiến ứng dụng trong xử lý khí nhà kính tại Việt Nam đã có những bước tiến quan trọng.

Tại Đại học Phenikaa, nhóm nghiên cứu của TS. Đặng Việt Quang và cộng sự đã đóng góp những kết quả thực nghiệm quan trọng về độ bền của vật liệu silica biến tính amine. Công bố nổi bật của nhóm đã so sánh trực diện hai phương pháp biến tính: tẩm vật lý (PEI-MPS) và ghép hóa học (APTES-MPS) trên nền silica mao quản trung bình. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) khẳng định sự vượt trội về độ ổn định nhiệt của phương pháp ghép nối cộng hóa trị: hệ APTES-MPS duy trì cấu trúc bền vững lên tới ~280°C, trong khi hệ

tấm PEI-MPS bắt đầu phân hủy mạnh ở mức  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ . Về độ bền chu kỳ trong điều kiện khí khô, mẫu PEI-MPS bị sụt giảm 22,1% dung lượng hấp phụ chỉ sau 10 chu kỳ. Ngược lại, mẫu APTES-MPS cho thấy độ ổn định cấu trúc cao khi gần như không suy giảm khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$ . Những dữ liệu này không chỉ phù hợp với xu hướng quốc tế mà còn cho thấy phương pháp ghép nối cộng hóa trị đạt được hiệu quả cao trong việc tổng hợp vật liệu hấp phụ bền vững [18].

Có thể thấy, hiện nay, các nghiên cứu tại Việt Nam đã chuyển dịch từ giai đoạn tìm hiểu cơ bản sang giải quyết các thách thức kỹ thuật vi mô nhằm tạo ra vật liệu thực tế. Tuy nhiên, phần lớn các công trình trong nước vẫn tập trung vào các tác nhân liên kết đơn giản (như APTES) hoặc phương pháp tấm PEI truyền thống. Việc thiết lập các mạng lưới liên kết phức tạp, có định hướng không gian thông qua cầu nối urea từ ICPTES để cố định đại phân tử amine vẫn là một hướng đi còn khá mới mẻ.

Chính vì vậy, luận văn này được thực hiện nhằm giải quyết hạn chế nêu trên. Thông qua phương pháp ghép cộng hóa trị đa bước với tác nhân ICPTES, nghiên cứu đi sâu khảo sát tương tác giữa cấu trúc mạng lưới vô cơ (MCM-41 so với SBA-15) và kiến trúc không gian của chuỗi amine hữu cơ (mạch thẳng PEHA so với mạch nhánh PEI).

Mục tiêu cốt lõi của luận văn là xây dựng hệ vật liệu không chỉ đạt dung lượng hấp phụ cao tại khi sử dụng nguồn  $\text{CO}_2$  tinh khiết, mà còn chứng minh hiệu quả cao nồng độ  $\text{CO}_2$  thấp (400 ppm cho ứng dụng DAC), cùng độ ổn định chu kỳ vượt trội, đáp ứng các tiêu chuẩn ứng dụng thực tiễn trong xu hướng nghiên cứu quốc tế hiện nay.

## CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và vật liệu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu là loại tinh khiết phân tích và được sử dụng trực tiếp không qua tinh chế thêm.

**Bảng 2.1:** Danh mục hóa chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu.

Hóa chất	Xuất xứ
Tetraethyl orthosilicate (TEOS, độ tinh khiết 98%)	Sigma-Aldrich
Pluronic P123 (mạch [EO]20[PO]70[EO]20, khối lượng phân tử trung bình ~5800 Da)	Sigma-Aldrich
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, độ tinh khiết $\geq 99\%$ )	Sigma-Aldrich
Polyethylenimine (PEI, cấu trúc phân nhánh đa hướng, khối lượng phân tử thấp ~800 Da)	Sigma-Aldrich
Pentaethylenehexamine (PEHA, cấu trúc oligomer mạch thẳng linh hoạt, độ tinh khiết 98%)	Sigma-Aldrich
(3-isocyanatopropyl) triethoxysilane (ICPTES, độ tinh khiết 95%,)	Thermo Fisher
Axit sulfuric ( $H_2SO_4$ , độ tinh khiết 98%)	Trung Quốc
Axit clohydric (HCl, nồng độ 22%)	Trung Quốc
Natri hydroxit (NaOH, độ tinh khiết 98%).	Trung Quốc
Acetonitrile khan ( $CH_3CN$ , độ tinh khiết 99,0%)	Trung Quốc
Ethanol tuyệt đối (EtOH, độ tinh khiết 99,5%)	Trung Quốc
Methanol (MeOH, độ tinh khiết 99,5 %)	Trung Quốc

### 2.2. Tổng hợp vật liệu cơ sở SBA-15 và MCM-41

Cấu trúc tinh thể silica MQTB được tổng hợp hóa học sol-gel có định hướng của chất hoạt động bề mặt. Quy trình động lực học tổng hợp được tối ưu hóa giữa hai môi trường axit và kiềm để định hình các cấu trúc vi mô khác biệt.

### **Tổng hợp vật liệu SBA-15**

Quá trình hình thành mạng lưới mao quản lớn và vách dày của SBA-15 diễn ra trong môi trường axit mạnh, thúc đẩy sự tương tác tĩnh điện gián tiếp (qua trung gian các ion hydronium và ion clorua) giữa các hạt mixen không phân cực P123 và các hạt silicate tích điện dương. Quy trình chi tiết như sau: Hòa tan 1,5 g copolymer Pluronic P123 vào 19,3 mL nước cất bằng phương pháp khuấy cơ học liên tục. Sau đó, thêm từ từ 3,18 mL dung dịch HCl 21% và tiếp tục khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ để tạo hệ mixen ổn định. Hệ thống phản ứng được gia nhiệt và ổn định tại 20°C. Tiếp theo, 1,15 mL tiền chất Tetraethyl orthosilicate (TEOS) được thêm nhỏ giọt vào dung dịch A. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 24 giờ. Trong giai đoạn này, TEOS thực hiện quá trình thủy phân và ngưng tụ bao quanh các mixen P123, tạo thành hệ gel silica đục (Dung dịch B). Dung dịch B được chuyển toàn bộ vào bình phản ứng teflon (đặt trong autoclave) và tiến hành già hóa thủy nhiệt tĩnh ở nhiệt độ 100°C trong 24 giờ. Sản phẩm chất rắn màu trắng được lọc qua giấy lọc bằng xanh, rửa giải nhiều lần bằng EtOH và nước cất nhằm loại bỏ tối đa tạp chất và lượng P123 bám vật lý ngoài bề mặt. Mẫu được sấy khô ở 100°C qua đêm. Bước cuối cùng là quy trình nung tĩnh ở 550°C trong thời gian 6 giờ (tốc độ gia nhiệt 2°C/phút).

### **Tổng hợp vật liệu MCM-41**

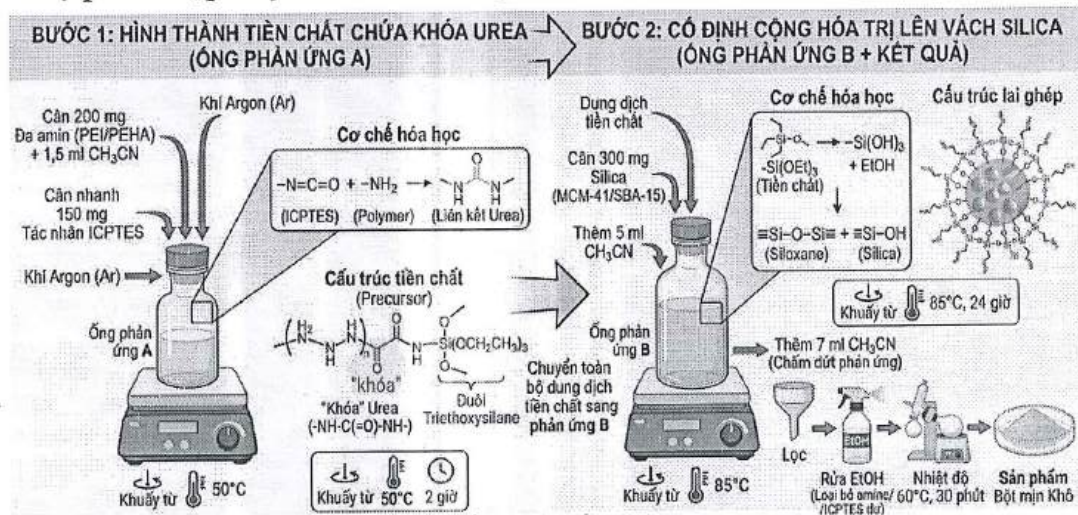
Hệ mạng lưới mao quản hẹp và vách mỏng của MCM-41 được định hình trong môi trường kiềm (pH cao), tối ưu hóa sự tương tác tĩnh điện hút nhau trực tiếp (cơ chế S+I-) giữa phần đầu ưa nước mang điện tích dương của mixen CTAB và các hạt silicate ngưng tụ mang điện tích âm. Quy trình cụ thể: Hòa tan 4,17 gam NaOH vào 15,95 ml nước cất, sau đó thêm từ từ 1,5 gam muối CTAB vào. Hỗn hợp được gia nhiệt nhẹ và khuấy mạnh cho tới khi tinh thể CTAB tan hoàn toàn, tạo ra một dung dịch A trong suốt, không bọt khí. Quá trình thủy phân bắt đầu khi nhỏ từ từ 6,5 mL TEOS vào dung dịch A. Hỗn hợp được duy trì khuấy mạnh trong đúng 1 giờ tại nhiệt độ phòng. Lúc này, để kiểm soát tốc độ ngưng tụ và ổn định kích thước mao quản, pH của hệ thống được điều chỉnh chính xác về mức 11 bằng cách nhỏ giọt dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Hỗn

hợp gel được ủ tĩnh ở nhiệt độ phòng thêm 24 giờ. Hỗn hợp sau ủ được chuyển vào bình Teflon và già hóa bằng autoclave ở 100°C trong 24 giờ. Chất rắn tạo thành được lọc, rửa sạch nhiều lần bằng dung dịch EtOH và nước cất nhiều lần để loại bỏ ion  $\text{Na}^+$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  dư thừa, sau đó sấy khô qua đêm ở 100°C. Chất rắn được nung ở 550°C trong 6 giờ, tốc độ gia nhiệt 2°C/phút để đốt cháy hoàn toàn CTAB.

Trước khi bước vào giai đoạn biến tính hóa học, việc loại bỏ hơi ẩm là bước xử lý cần thiết. Cả hai hệ vật liệu nền SBA-15 và MCM-41 nguyên bản đều được sấy lại trong lò chân không sâu ở 110°C trong vài giờ. Quá trình này giúp giải hấp lượng nước liên kết vật lý bên trong hệ thống các mao quản, ngăn chặn hiện tượng phản ứng phụ thủy phân nhóm isocyanate của ICPTES, đảm bảo hiệu năng tối đa của bước ghép nối.

### 2.3. Biến tính đa amin lên vật liệu bằng phương pháp ghép nối cộng hóa trị

Kỹ thuật ghép nối cộng hóa trị định hướng không gian được tổng hợp theo quy trình hai bước tuần tự, nhằm đảm bảo việc hình thành các cầu nối urea bền vững giữa phân tử amine và tác nhân liên kết trước, rồi mới tiến hành cố định toàn bộ phức hợp này lên vách mạng lưới vô cơ silica.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình biến tính đa amin lên vật liệu bằng phương pháp ghép cộng hóa trị qua cầu nối urea.

#### Bước 1: Hình thành tiền chất biến tính chứa liên kết Urea

Cân chính xác 200 mg hợp chất đa amin (sử dụng PEI nhánh hoặc PEHA thẳng) đưa vào một ống thủy tinh phản ứng chịu nhiệt. Thêm 1,5 ml dung môi aprotic khan  $\text{CH}_3\text{CN}$  để hòa tan amin, tạo ra dung dịch đồng nhất. Tiếp tục cân và bổ sung nhanh 150 mg tác nhân cầu nối ICPTES vào ống. Do nhóm chức  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  của ICPTES rất nhạy với hơi ẩm trong không khí, nên ống phản ứng

được thổi sục liên tục bằng dòng khí trơ Argon (Ar) để loại bỏ hoàn toàn không khí ẩm. Ống phản ứng lập tức được đậy kín bằng màng bọc teflon và nắp vụn. Hệ thống được đưa lên bếp từ gia nhiệt có khuấy ở nhiệt độ cố định 50°C và duy trì phản ứng trong 2 giờ. Ở điều kiện động lực học này, phản ứng cộng ái nhân (nucleophilic addition) diễn ra thuận lợi giữa nhóm isocyanate của ICPTES và nhóm amin tự do của chuỗi polymer, hình thành nên phân tử lai (precursor) chứa liên kết chéo urea (-NH-C(=O)-NH-) ở giữa và một đuôi triethoxysilane linh hoạt ở đầu tận cùng.

### **Bước 2: Phản ứng ngưng tụ cố định phức hợp lên vách silica**

Ngay khi kết thúc bước 1, mở nắp ống và cân bổ sung 140 mg chất mang vô cơ (MCM-41 hoặc SBA-15 đã sấy chân không) vào dung dịch tiền chất vừa tạo thành. Thêm tiếp 5 ml dung môi CH<sub>3</sub>CN để giảm độ nhớt và tăng cường khả năng thâm nhập của phức hợp lai vào sâu bên trong hệ thống mao quản của hạt silica. Ống phản được gia nhiệt và duy trì khuấy cơ học liên tục ở nhiệt độ 85°C trong khoảng thời gian dài 24 giờ. Sự kết hợp giữa nhiệt độ cao và dung môi hỗ trợ quá trình thủy phân các nhóm ethoxy (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) thành silanol tự do, sau đó ngưng tụ trực tiếp với các nhóm silanol (≡Si-OH) trên bề mặt vách vô cơ, hình thành mạng lưới liên kết siloxane (Si-O-Si) cộng hóa trị bền vững. Khi kết thúc thời gian phản ứng, 7 ml CH<sub>3</sub>CN được thêm vào hỗn hợp để làm loãng và chấm dứt phản ứng. Chất rắn được lọc qua phễu Buchner và rửa nhiều lần với một lượng lớn dung môi EtOH. Chất rắn tinh khiết sau cùng được đưa vào máy cô quay chân không, cài đặt nhiệt độ bồn nước ở 60°C trong 14 phút để bay hơi hoàn toàn dung môi dư, thu được các sản phẩm bột mịn khô ráo. Các mẫu lai ghép được ký hiệu tương ứng với hệ nền và loại amin là: SBA-15/PEI, SBA-15/PEHA, MCM-41/PEI và MCM-41/PEHA.

## **2.4. Các phương pháp đặc trưng vật lý - hóa học**

### **2.4.1. Phương pháp phân tích đặc trưng hóa lý**

Để xác định cấu trúc và tính chất của vật liệu sau biến tính, hệ thống các kỹ thuật phân tích hiện đại đã được triển khai:

#### **2.4.1.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)**

Phương pháp nhiễu xạ tia X dựa trên hiện tượng giao thoa của chùm tia X khi tương tác với các mặt phẳng tinh thể của vật liệu. Nguyên lý của phương pháp tuân theo định luật Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Trong đó:  $n$  là bậc nhiễu xạ;  $\lambda$  là bước sóng của chùm tia X;  $d$  là khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng tinh thể liên tiếp; và  $\theta$  là góc nhiễu xạ.

Đối với các vật liệu silica mao quản trung bình như MCM-41 và SBA-15, vách silica có bản chất vô định hình, nhưng các lỗ xốp lại được sắp xếp theo một trật tự không gian tuần hoàn (dạng lục lăng). Do khoảng cách  $d$  giữa các lỗ xốp nằm trong dải nanomet (lớn hơn nhiều so với khoảng cách nguyên tử), các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng sẽ xuất hiện ở vùng góc nhỏ ( $2\theta < 5^\circ$ ). Sự biến thiên về cường độ của các đỉnh nhiễu xạ góc nhỏ phản ánh mức độ lấp đầy của pha hữu cơ vào hệ thống mao quản, dựa trên nguyên lý suy giảm độ tương phản mật độ electron giữa vách silica và không gian rỗng.

**Điều kiện phân tích:** Phép đo được thực hiện trên hệ thống D8-Advance và Siemens D5005 (Đức), sử dụng bức xạ  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  tại điện áp 14 kV và dòng điện 25 mA. Tốc độ quét được thiết lập  $2^\circ/\text{phút}$  trong khoảng góc  $2\theta = 0 - 10^\circ$  (khảo sát cấu trúc mao quản trung bình).

#### 2.4.1.2. Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp $\text{N}_2$ (BET - BJH)

Kỹ thuật đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ lỏng ở 77 K là phương pháp tiêu chuẩn để xác định các đặc trưng hình thái vi mô của vật liệu xốp. Quá trình physisorption (hấp phụ vật lý) của các phân tử  $\text{N}_2$  lên bề mặt chất rắn được đánh giá thông qua phương trình đa lớp BET để tính toán diện tích bề mặt riêng ( $S_{\text{BET}}$ ). Sự xuất hiện của vòng trễ giữa đường hấp phụ và giải hấp ở áp suất tương đối cao ( $P/P_0 > 0,4$ ) là hệ quả của hiện tượng ngưng tụ mao quản (capillary condensation) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Phân bố kích thước lỗ xốp ( $d_p$ ) và thể tích lỗ xốp ( $V_p$ ) được tính toán dựa trên mô hình Barrett-Joyner-Halenda (BJH) áp dụng cho nhánh giải hấp. Điều kiện phân tích: Phép đo được thực hiện trên hệ thống Micromeritics TriStar 1414 V6.07A (Hoa Kỳ). Trước khi đo, mẫu được khử khí trong môi trường chân không sâu ở  $110^\circ\text{C}$  trong 6 giờ để loại bỏ hoàn toàn các phân tử khí và độ ẩm hấp phụ vật lý bên trong mao quản.

#### 2.4.1.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phương pháp phổ FTIR cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử thông qua sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Khi tần số của chùm tia hồng ngoại tới trùng khớp với tần số dao động tự nhiên (dao động kéo giãn hoặc dao động uốn) của các liên kết hóa học, phân tử sẽ hấp thụ năng lượng và tạo ra các đỉnh phổ đặc trưng. Kỹ thuật này đóng vai trò quyết định trong việc xác nhận cơ chế ghép nối bề mặt, cụ thể là việc hình thành các liên kết siloxane bề mặt ( $\text{Si-O-Si}$ ), sự tiêu thụ của nhóm isocyanate ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ), và sự xuất hiện của liên kết cộng hóa trị urea chéo ( $-\text{NH-C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ) giữa pha amine và tác nhân ICPTES. Điều kiện

phân tích: Mẫu được nghiền mịn và ép viên cùng với KBr khan (tỷ lệ 1:100). Phổ được ghi nhận trên thiết bị Thermo Scientific Nicolet iS10 (Hoa Kỳ) trong dải số sóng từ 400 đến 4000  $\text{cm}^{-1}$  với độ phân giải 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.4.1.4. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

EDX là kỹ thuật phân tích thành phần nguyên tố bán định lượng dựa trên sự phát xạ tia X đặc trưng. Khi chùm electron mang năng lượng cao bắn phá bề mặt mẫu, các electron ở lớp vỏ trong cùng của nguyên tử bị đánh bật, tạo ra lỗ trống. Electron ở phân mức năng lượng cao hơn sẽ chuyển xuống lấp đầy lỗ trống này, đồng thời giải phóng phần năng lượng dư thừa dưới dạng tia X đặc trưng cho từng nguyên tố hóa học.

**Điều kiện phân tích:** Phép đo được tích hợp trên hệ thống kính hiển vi điện tử quét (Oxford Instruments, X-Act, Vương quốc Anh). Các nguyên tố đích được định lượng bao gồm Si, O (từ mạng lưới silica vô cơ) và C, N (từ pha hữu cơ đa amine).

#### 2.4.1.5. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA/DTG)

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) theo dõi sự sụt giảm khối lượng của vật liệu dưới tác động của chương trình gia nhiệt có kiểm soát. Đạo hàm bậc nhất của đường cong TGA (đường dTG) cung cấp chính xác nhiệt độ xảy ra tốc độ phân hủy cực đại. Phương pháp này được sử dụng để định lượng lượng nước hấp phụ vật lý, mật độ pha hữu cơ (amine và tác nhân cầu nối) được cấy ghép, và xác nhận độ bền nhiệt của hệ thống liên kết cấu trúc.

**Điều kiện phân tích:** Phép đo được thực hiện trên hệ thống Setaram Labsys TG/DTG1600 (Pháp). Xấp xỉ 10 mg mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường dòng khí  $\text{N}_2$  trơ (lưu lượng 50 mL/phút).

#### 2.4.2. Phương pháp đánh giá dung lượng hấp phụ $\text{CO}_2$

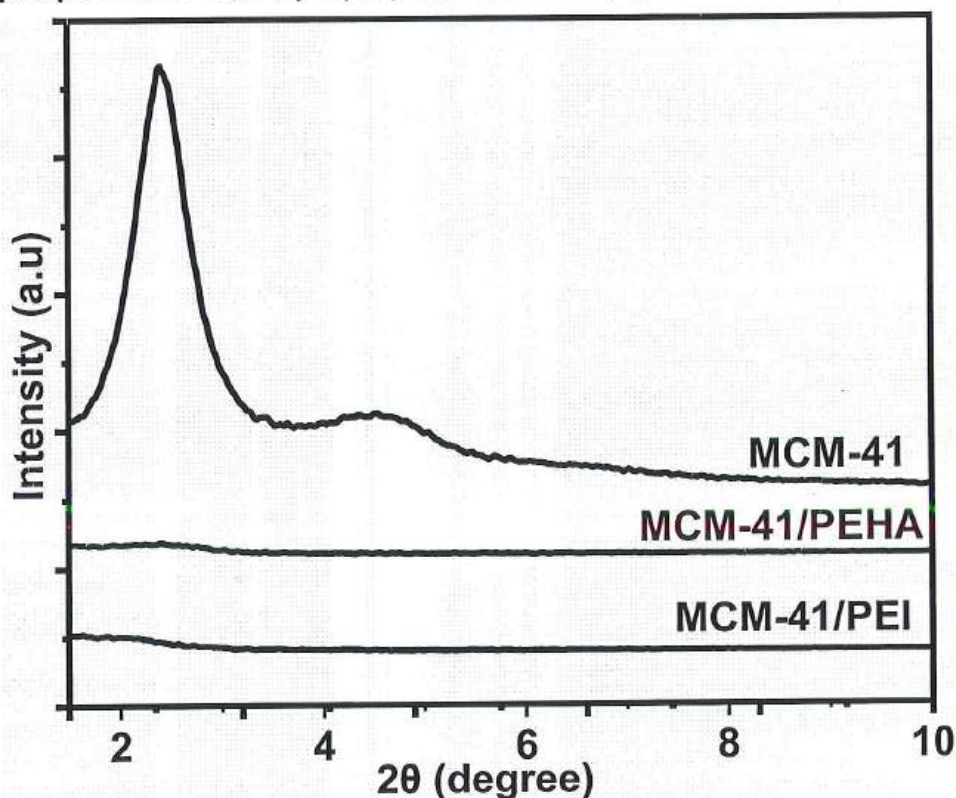
Khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$  của vật liệu được đánh giá thông qua phương pháp hấp phụ tĩnh thể tích trên thiết bị Micromeritics Tristar II Plus (Hoa Kỳ). Để chuẩn bị bề mặt, khoảng 0,1 g vật liệu được nạp vào ống mẫu và trải qua quy trình khử khí trong dòng khí  $\text{N}_2$  tinh khiết ở nhiệt độ 110°C trong suốt 12 giờ liên tục. Bước này nhằm loại bỏ các tạp chất, hơi nước và các phân tử khí quyển bám dính vật lý, đảm bảo khả năng tiếp cận cao nhất của các tâm amine hoạt tính. Quá trình đo đường đẳng nhiệt hấp phụ sau đó được thực hiện tại nhiệt độ ổn định 25°C với dải áp suất tăng dần từ môi trường chân không lên đến ngưỡng tối đa 1 bar.

### CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của các vật liệu

##### 3.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) góc nhỏ của mẫu MCM-41 nguyên bản (Hình 3.1) xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ chính sắc nét tại vị trí góc  $2\theta \approx 2,4^\circ$ . Tín hiệu này tương ứng với mặt phẳng phản xạ (100), đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình dạng lục lăng với nhóm không gian  $p6mm$ , qua đó xác nhận vật liệu nền sở hữu độ trật tự cấu trúc cao [6].



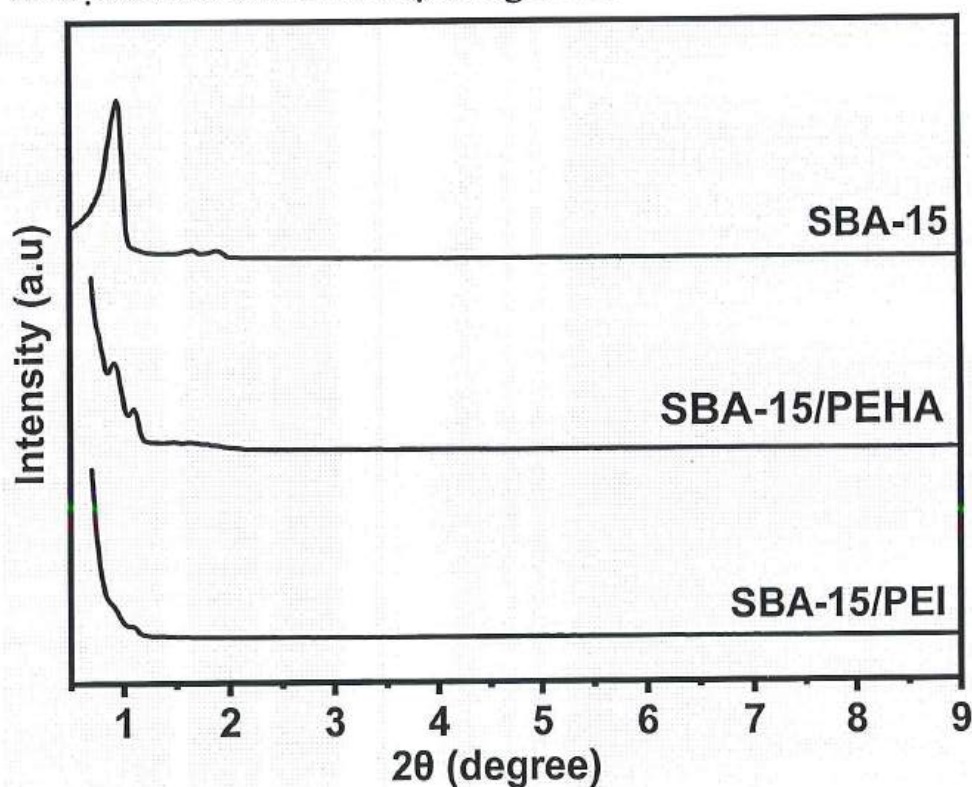
Hình 3.1. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu MCM-41

Sau quá trình biến tính bề mặt bằng liên kết cộng hóa trị qua cầu nối urea, cường độ đỉnh nhiễu xạ (100) đặc trưng cho cấu trúc lỗ xốp lục lăng của vật liệu MCM-41 suy giảm. Trong đó, mẫu MCM-41/PEI cho thấy tín hiệu nhiễu xạ thấp nhất. Sự thay đổi trên giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) này được giải thích dựa trên hai cơ chế chính:

- Hiệu ứng cản trở không gian và sự hình thành lớp phủ bề mặt: Kích thước mao quản nhỏ (2,19 nm) giới hạn khả năng khuếch tán của các đại phân tử PEI có độ cản trở không gian lớn vào bên trong hệ thống kênh xốp. Do đó, polymer chủ yếu phân bố và hình thành lớp phủ trên bề mặt ngoài của hạt silica. Lớp vật liệu này hoạt động như một rào cản hấp thụ và tán xạ tia X,

làm giảm cường độ chùm tia tới trước khi xảy ra hiện tượng nhiễu xạ trên các mặt mạng tinh thể nội hạt.

- Sự giảm độ tương phản mật độ electron: Do đặc tính đa phân tán của tác nhân ghép nối, một phần các oligomer PEI có phân tử lượng thấp vẫn có thể thâm nhập và lấp đầy một phần thể tích mao quản. Sự hiện diện của pha hữu cơ bên trong các kênh xốp làm giảm mức độ chênh lệch mật độ electron giữa vách silica vô cơ và khoảng rỗng nội hạt, kéo theo sự suy giảm cường độ tán xạ của các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ.



Hình 3.2. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu SBA-15

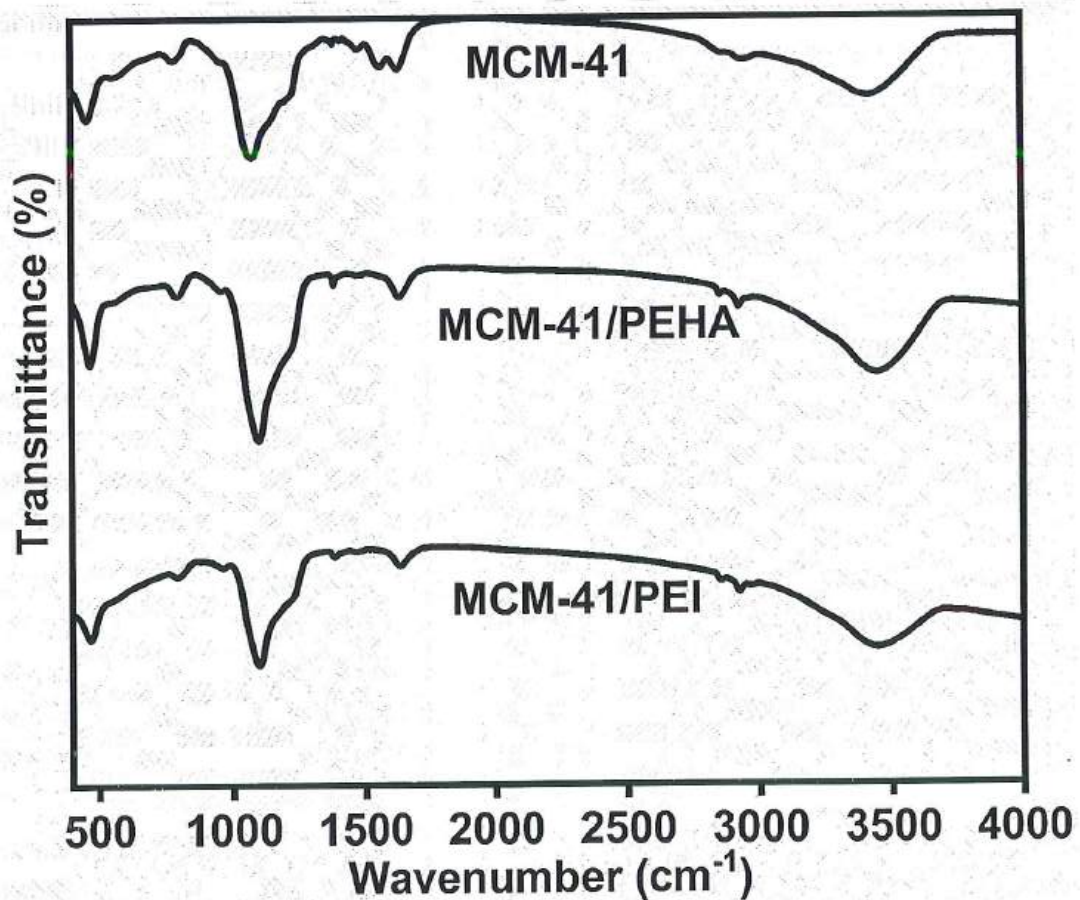
Đối với hệ vật liệu SBA-15 (Hình 3.2), giản đồ XRD góc nhỏ của mẫu nguyên bản thể hiện ba tín hiệu đặc trưng ở vùng  $2\theta$  thấp: một đỉnh nhiễu xạ chính tại  $2\theta \approx 0,9^\circ$  tương ứng với mặt phẳng (100), và hai đỉnh phụ có cường độ thấp hơn tại  $1,6^\circ$  và  $1,8^\circ$ , tương ứng với các mặt phẳng (110) và (200). Sự hiện diện của hệ đỉnh này xác nhận sự hình thành mạng lưới mao quản dạng lục lăng có độ trật tự cao và phân bố đồng đều [9]. Trên các mẫu SBA-15 biến tính, đỉnh nhiễu xạ chính (100) vẫn được duy trì trong vùng  $0,9^\circ$ - $1,0^\circ$ , chứng tỏ khung cấu trúc nền không bị phá vỡ sau khi cấy ghép pha hữu cơ.

Tương tự hệ MCM-41, cường độ nhiễu xạ của SBA-15 biến tính cũng ghi nhận sự suy giảm do sự lấp đầy vật chất hữu cơ làm giảm tương phản mật độ electron. Cụ thể, các đỉnh nhiễu xạ bậc cao (110) và (200) suy yếu mạnh trên

mẫu SBA-15/PEHA và gần như không xuất hiện trên mẫu SBA-15/PEI.

Sự khác biệt về cường độ của các đỉnh nhiễu xạ bậc cao (110) và (200) giữa mẫu biến tính bằng PEHA và PEI phản ánh ảnh hưởng của cấu hình không gian lập thể. Đối với mẫu PEHA, thông qua liên kết urea, các chuỗi oligomer mạch thẳng có độ linh động cao có xu hướng phân bố trải dài, hình thành một lớp phủ mỏng trên vách silica. Cấu hình này giúp duy trì thể tích rỗng ở trung tâm mao quản, qua đó bảo toàn độ tương phản mật độ electron giữa pha vô cơ và khoảng trống nội hạt, cho phép ghi nhận các tín hiệu nhiễu xạ bậc cao. Ngược lại, cấu trúc phân nhánh với độ cản trở không gian lớn của mạng lưới PEI dẫn đến sự lấp đầy mao quản, đặc biệt gây bít tắc tại miệng lỗ xốp. Sự chiếm chỗ này làm cân bằng mật độ electron giữa vách vô cơ và phần lõi mao quản. Hệ quả là quá trình tán xạ tia X có hướng bị suy giảm, dẫn đến sự không xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ bậc cao trên giản đồ [19].

### 3.1.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)



Hình 3.3. Phổ FTIR của các vật liệu trên cơ sở MCM-41

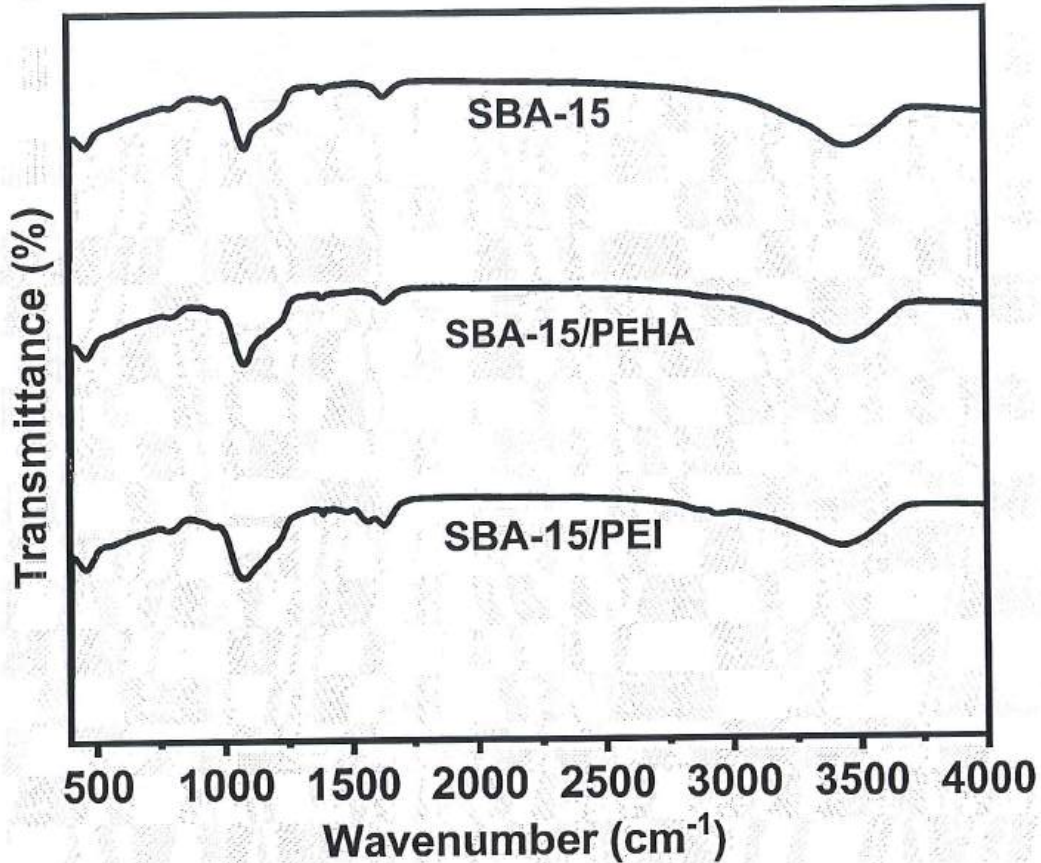
Phổ FTIR của mẫu MCM-41 nguyên bản (Hình 3.3) hiển thị các dải hấp thụ đặc trưng của khung vô cơ silica. Cụ thể, dải rộng tại vùng số sóng 1950

$\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị của liên kết O-H trong các nhóm silanol (Si-OH) bề mặt và nước hấp phụ vật lý. Các dao động của khung siloxane (Si-O-Si) được xác nhận thông qua dải hấp thụ mạnh ở  $1070 \text{ cm}^{-1}$  (dao động hóa trị bất đối xứng), vai phở tại  $1214 \text{ cm}^{-1}$  và dải tại  $790 \text{ cm}^{-1}$  (dao động hóa trị đối xứng).

Sau khi biến tính với các hợp chất đa amine, phổ FTIR của hệ MCM-41/PEHA và MCM-41/PEI xuất hiện các tín hiệu mới minh chứng cho sự hiện diện của pha hữu cơ:

- Đặc trưng chuỗi Alkyl: Các dải hấp thụ trong vùng  $2800\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ , đặc biệt là các đỉnh tại xấp xỉ  $\sim 1714 \text{ cm}^{-1}$  và  $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của liên kết C-H trong các nhóm methylene ( $-\text{CH}_2$ ) thuộc cấu trúc polyamine và tác nhân cầu nối ICPTES.
- Sự chồng chập tín hiệu vùng số sóng cao: Dải hấp thụ tại vùng  $1400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  mở rộng do sự chồng chập giữa dao động hóa trị N-H của các nhóm amine bậc một, bậc hai với dao động O-H của các nhóm silanol còn lại trên bề mặt.
- Xác nhận liên kết cộng hóa trị urea: Sự hình thành liên kết urea ( $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ) được xác nhận qua các dải hấp thụ trong vùng  $1400\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ , bao gồm dao động hóa trị C=O (dải amide I) và dao động biến dạng N-H (dải amide II) [20].
- Đánh giá hiệu quả phản ứng: Sự biến mất của đỉnh hấp thụ đặc trưng cho nhóm isocyanate ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) tại  $2270 \text{ cm}^{-1}$  khẳng định nhóm chức này của tác nhân ICPTES đã tham gia phản ứng cộng nucleophile hoàn toàn với các phân tử polyamine.

Kết quả phân tích phổ quang học cho thấy các chuỗi polyamine mạch thẳng (PEHA) và mạch nhánh (PEI) đã được cố định thành công lên bề mặt MCM-41 thông qua hệ thống liên kết cộng hóa trị urea bền vững.



Hình 3.4. Phổ FTIR của các vật liệu trên cơ sở SBA-15

Phổ FTIR của mẫu chất mang SBA-15 nguyên bản (Hình 3.4) hiển thị đầy đủ các đặc trưng cấu trúc của mạng lưới vô cơ silica. Dải hấp thụ tại vùng  $1900\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của các nhóm -OH và nước hấp phụ. Hệ thống khung siloxane (Si-O-Si) được xác nhận qua các đỉnh tại  $460\text{ cm}^{-1}$  (dao động uốn),  $800\text{ cm}^{-1}$  (dao động kéo giãn đối xứng) và dải cường độ mạnh tại  $1080\text{ cm}^{-1}$  (dao động kéo giãn bất đối xứng). Ngoài ra, phổ còn ghi nhận dao động kéo giãn của nước hấp phụ tại  $1614\text{ cm}^{-1}$ , dao động biến dạng trong mặt phẳng của nhóm hydroxyl silic tại  $1230\text{ cm}^{-1}$  và vai phổ đặc trưng cho nhóm silanol (Si-OH) bề mặt tại  $967\text{ cm}^{-1}$ .

Sau quá trình biến tính với PEHA và PEI, phổ hồng ngoại của các vật liệu lai SBA-15/PEHA và SBA-15/PEI xuất hiện các biến đổi minh chứng cho sự hiện diện của pha hữu cơ:

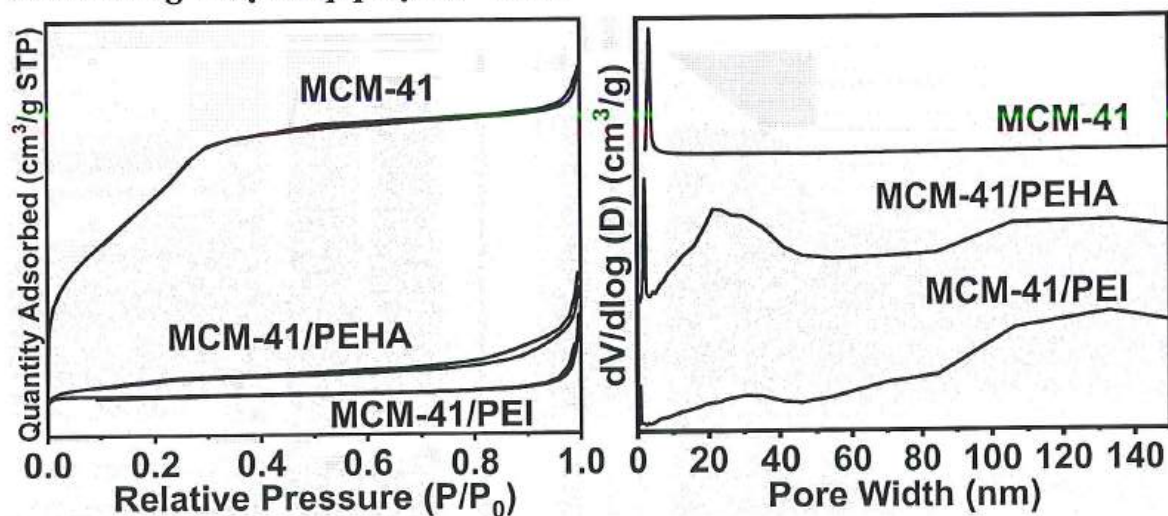
- Sự xuất hiện của pha hữu cơ: Các dải hấp thụ mới trong vùng  $2820\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$  (dao động kéo giãn C-H) và  $1225\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$  (dao động uốn C-H) khẳng định các chuỗi alkyl của polyamine đã được đưa vào mạng lưới vật liệu thành công.
- Sự tiêu thụ nhóm chức bề mặt: Dải vai phổ tại  $967\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến nhóm

Si-OH suy giảm mạnh, cho thấy các nhóm silanol tự do đã tham gia phản ứng với các nhóm triethoxysilane của tác nhân cầu nối ICPTES.

- Xác nhận liên kết cộng hóa trị urea: Sự hình thành mạng lưới liên kết urea (-NH-CO-NH-) được xác nhận qua sự thay đổi tại vùng  $1614\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với sự chồng chập giữa dao động uốn của nước và dao động kéo giãn C=O (dải amide I) của liên kết urea mới. Ngoài ra, vai phổ tại xấp xỉ  $1560\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động uốn của liên kết N-H (dải amide II) [20].
- Đánh giá mức độ phản ứng: Sự không xuất hiện đỉnh hấp thụ của nhóm isocyanate dư thừa tại vùng  $2270\text{ cm}^{-1}$  minh chứng cho việc tác nhân ICPTES đã phản ứng hoàn toàn với các phân tử amine.

Sự xuất hiện đồng bộ của các tín hiệu amide I, amide II và sự biến mất của nhóm isocyanate khẳng định chuỗi phản ứng giữa khung silica, tác nhân cầu nối và các phân tử amine đã diễn ra thành công, thiết lập cầu nối urea cộng hóa trị bền vững trên bề mặt SBA-15 [4,8].

### 3.1.3. Đẳng nhiệt Hấp phụ $N_2$ - BET



Hình 3.5. Đường cong hấp phụ/giải hấp  $N_2$  và phân bố kích thước mao quản của các mẫu vật liệu MCM-41

Bảng 3.1: Bảng tổng hợp kết quả BET của các mẫu MCM-41 và MCM-41 biến tính

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Kích thước mao quản (nm)	Thể tích mao quản ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
MCM-41	1168	2,19	0,74
MCM-41/PEHA	119	6,56	0,25
MCM-41/PEI	23	5,96	0,15

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$  của mẫu MCM-41 nguyên bản hiển thị đường cong hấp phụ loại IV (Hình 3.5) theo phân loại của IUPAC [21]. Vòng trễ xuất hiện rõ rệt tại vùng áp suất tương đối  $P/P_0 = 0,4$ , đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản trong cấu trúc vật liệu mao quản trung bình. Hệ vật liệu này sở hữu diện tích bề mặt riêng ( $S_{BET}$ ) đạt  $1168 \text{ m}^2/\text{g}$ , thể tích mao quản ( $V_p$ ) đạt  $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$  với đường kính mao quản trung bình xấp xỉ  $2,19 \text{ nm}$ .

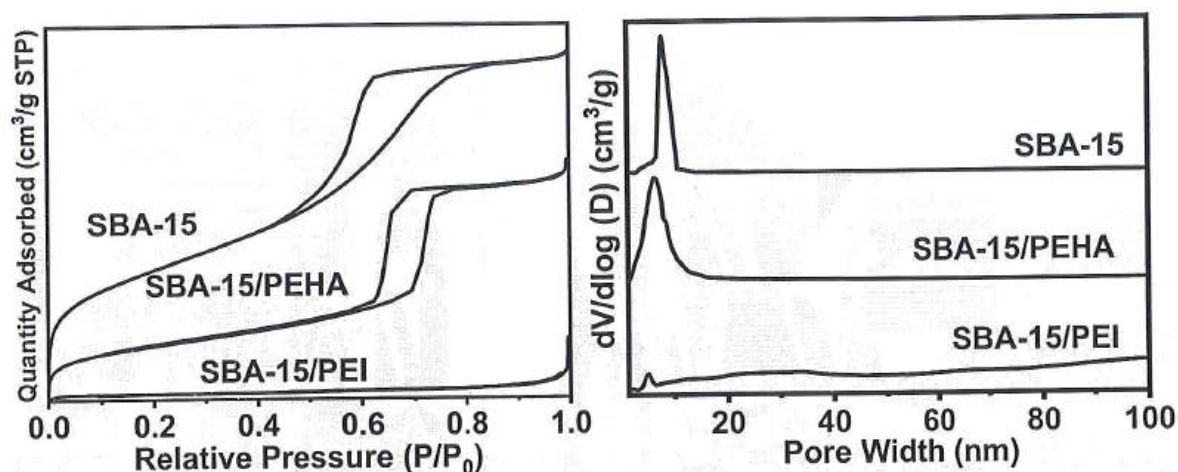
Sau khi biến tính với các hợp chất đa amine, các hệ vật liệu lai MCM-41/PEHA và MCM-41/PEI vẫn duy trì dạng đường đẳng nhiệt loại IV, tuy nhiên ghi nhận sự suy giảm đáng kể các thông số cấu trúc xốp:

- Mẫu MCM-41/PEHA: Diện tích bề mặt riêng giảm xuống còn  $119 \text{ m}^2/\text{g}$  và thể tích mao quản giảm xuống còn  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
- Mẫu MCM-41/PEI: Các thông số này giảm xuống mức  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  và  $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Sự suy giảm các giá trị  $S_{BET}$  và  $V_p$  xác nhận pha hữu cơ đã chiếm dụng không gian bên trong hệ thống mao quản trung bình. Mức độ giảm mạnh hơn ở mẫu MCM-41/PEI minh chứng cho ảnh hưởng của hiệu ứng loại trừ kích thước. Do cấu trúc phân nhánh có độ cản trở không gian lớn, các chuỗi polymer PEI chủ yếu tập trung tại khu vực cửa miệng mao quản, gây ra hiện tượng bít tắc không gian.

Phân tích dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ  $N_2$  của hệ vật liệu MCM-41 sau biến tính cho thấy sự gia tăng kích thước lỗ xốp lên mức  $5,96 \text{ nm}$  và  $6,56 \text{ nm}$ . Dù thể tích lỗ xốp thực tế giảm đáng kể (từ  $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$  xuống  $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$  ở mẫu MCM-41/PEI), phân tích thông qua mô hình BJH lại ghi nhận sự gia tăng biểu kiến của đường kính mao quản.

Giá trị này không phản ánh sự giãn nở cấu trúc nội tại (intrinsic structural expansion) của mạng lưới khung silica. Khác biệt này bắt nguồn từ hiện tượng ngưng tụ mao quản tại các khoảng không gian rỗng thứ cấp giữa các hạt vật liệu. Sự hình thành dạng "độ xốp kết cấu" này là kết quả của việc các kênh lỗ xốp trung bình bị che lấp bởi lớp phủ amine tại khu vực miệng lỗ xốp. Do giới hạn về khả năng khuếch tán vào không gian nội hạt, khí  $N_2$  chủ yếu ngưng tụ tại các vùng ranh giới ngoại vi giữa các hạt ở khoảng áp suất tương đối cao.



Hình 3.6. Đường cong hấp phụ/giải hấp  $N_2$  và phân bố kích thước mao quản của các mẫu vật liệu SBA-15

Bảng 3.2: Bảng tổng hợp kết quả BET của các mẫu SBA-15 và SBA-15 biến tính hợp chất đa amin

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng ( $m^2/g$ )	Kích thước mao quản (nm)	Thể tích mao quản ( $cm^3/g$ )
SBA-15	928	7,42	0,98
SBA-15/PEHA	232	4,52	0,70
SBA-15/PEI	21	4,59	0,09

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp  $N_2$  của mẫu SBA-15 nguyên bản hiển thị đường cong loại IV theo phân loại của IUPAC, với vòng trễ ngưng tụ mao quản xuất hiện trong dải áp suất tương đối  $P/P_0 = 0,4-0,9$  [21]. Các thông số cấu trúc của mẫu nguyên bản bao gồm diện tích bề mặt riêng ( $S_{BET}$ ) đạt  $928 m^2/g$ , thể tích mao quản ( $V_p$ ) đạt  $0,98 cm^3/g$  và đường kính mao quản trung bình đạt  $4,52 nm$ .

Sau quá trình biến tính hóa học để cố định pha amine, các mẫu SBA-15/PEHA và SBA-15/PEI vẫn duy trì đặc tính của đường đẳng nhiệt loại IV, tuy nhiên lượng khí  $N_2$  hấp phụ tại mọi giá trị áp suất tương đối đều ghi nhận sự suy giảm:

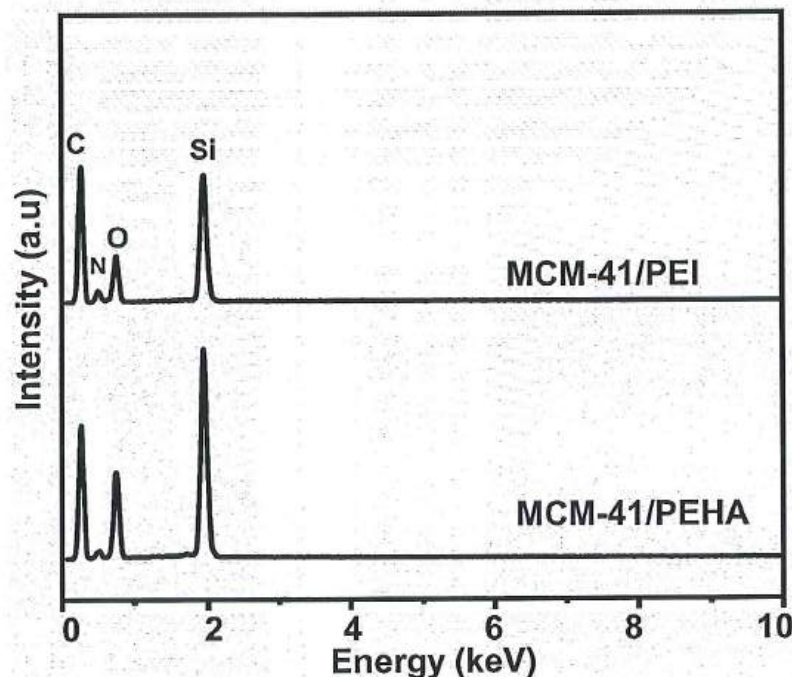
- Hệ vật liệu SBA-15/PEHA: Diện tích bề mặt riêng giảm xuống còn  $232 m^2/g$  và thể tích mao quản đạt  $0.70 cm^3/g$ . Dữ liệu này cho thấy pha hữu cơ đã chiếm dụng một phần không gian rỗng nhưng vật liệu vẫn bảo toàn được độ xốp thông thủy đáng kể.
- Hệ vật liệu SBA-15/PEI: Ghi nhận sự sụt giảm mạnh các thông số cấu trúc với  $S_{BET}$  chỉ còn  $21 m^2/g$  và  $V_p$  đạt  $0,09 cm^3/g$ .

Sự khác biệt về mức độ suy giảm cấu trúc xốp giữa các mẫu biến tính bởi PEHA và PEI phản ánh ảnh hưởng của hiệu ứng lập thể. Phân tử oligomer PEHA với cấu trúc mạch thẳng linh hoạt có xu hướng dàn trải thành lớp phủ bề mặt dọc theo vách mao quản, duy trì được không gian rỗng trung tâm. Ngược lại, mạng lưới phân nhánh có độ cản trở không gian lớn của PEI gây ra hiện tượng bít tắc, lấp đầy phần lớn thể tích mao quản của SBA-15.

Tương tự như hệ MCM-41, kích thước mao quản trung bình tính toán theo mô hình BJH của hệ SBA-15 sau biến tính ghi nhận sự gia tăng biểu kiến lên 7,42 nm (đối với PEHA) và 4,59 nm (đối với PEI). Hiện tượng này xuất phát từ việc lớp phủ polyamine trên vách mao quản làm thay đổi cơ chế ngưng tụ và bay hơi của nitơ lỏng, dẫn đến sự dịch chuyển vị trí của vòng trễ trong quá trình giải hấp. Tuy nhiên, các thông số thực nghiệm xác nhận việc sử dụng PEHA giúp duy trì hệ thống mao quản mở và khả năng lưu thông pha khí tốt hơn so với tác nhân PEI.

Hiện tượng bít tắc không gian mao quản được ghi nhận trên các mẫu ghép PEI (xác nhận qua phân tích XRD và BET) tạo ra trở lực khuếch tán lớn. Đặc tính hình thái này là cơ sở để giải thích cho sự suy giảm dung lượng hấp phụ  $\text{CO}_2$  tại điều kiện nồng độ  $\text{CO}_2$  thấp (400 ppm), nội dung này sẽ được phân tích chi tiết trong phần đánh giá dung lượng hấp phụ [2].

#### 3.1.4. Phân tích thành phần nguyên tố (EDX)



Hình 3.7. Kết quả EDX của các vật liệu MCM-41/PEHA và MCM-41/PEI.

Bảng 3.3: Kết quả phân tích thành phần của vật liệu MCM-41 và MCM-41 biến tính hợp chất đa amin

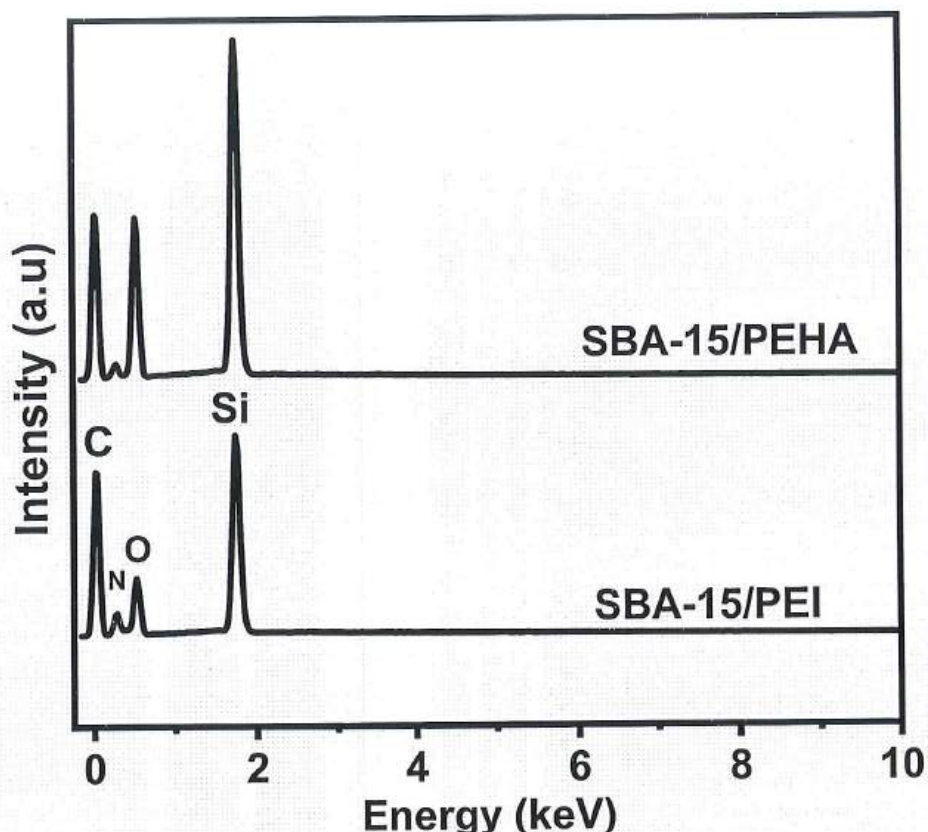
Nguyên tố	MCM-41/PEHA		MCM-41/PEI	
	%Khối lượng	% Nguyên tử	%Khối lượng	% Nguyên tử
C	12,06	17,13	17,61	24,03
N	8,18	10,16	11,10	13,03
O	52,79	56,19	47,91	49,22
Si	26,82	16,23	23,23	13,71

#### Phân tích và xác nhận hiệu ứng loại trừ không gian trên hệ MCM-41/PEI

Sự xuất hiện của pha hữu cơ trên hệ vật liệu nền được xác nhận thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Nguyên tố nitơ (N), đặc trưng cho các hợp chất amine, được ghi nhận với phần trăm khối lượng đạt 8,18% đối với mẫu MCM-41/PEHA và 11,10% đối với mẫu MCM-41/PEI. Kết quả này cho thấy quá trình ghép nối thành công các chuỗi polyamine lên bề mặt MCM-41.

Để làm rõ cơ chế loại trừ không gian trên hệ MCM-41/PEI, phương pháp đối chiếu chéo giữa phân tích bề mặt (EDX) và phân tích nhiệt trọng lượng toàn khối (TGA) đã được thực hiện. Quá trình này được phân tích dựa trên các cơ sở sau:

- Đặc tính của phương pháp đo: Chùm tia điện tử trong phân tích EDX có độ đâm xuyên nông, do đó hàm lượng nitơ 11,10% thu được chủ yếu phản ánh nồng độ nguyên tố tại khu vực cận bề mặt.
- Sự chênh lệch dữ liệu bề mặt và toàn khối: Nếu polymer PEI phân bố đồng đều xuyên suốt thể tích nội hạt với nồng độ tương đương mức ghi nhận từ EDX, phân tích TGA sẽ phải cho thấy mức sụt giảm khối lượng lớn hơn nhiều. Tuy nhiên, giản đồ TGA chỉ cho thấy tổng độ sụt giảm khối lượng phần hữu cơ toàn khối ở mức 11,93%.
- Mô hình cấu trúc lõi-vỏ: Sự chênh lệch giữa nồng độ cao ở bề mặt (EDX) và tổng hàm lượng hữu cơ toàn khối thấp (TGA) cho thấy các đại phân tử PEI không thâm nhập sâu vào lõi hạt. Điều này chứng minh hệ thống mao quản với kích thước 2,19 nm đã cản trở không gian đối với cấu trúc siêu phân tử PEI, khiến polymer chủ yếu phân bố ở bên ngoài. Kết quả là vật liệu hình thành cấu trúc dạng lõi-vỏ, bao gồm phần lõi silica có độ xốp cao và lớp phủ amine tập trung ở bề mặt ngoài vi.



Hình 3.8. Kết quả EDX của các vật liệu SBA-15/PEHA và SBA-15/PEI.  
 Bảng 3.4: Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu SBA-15 gắn  
 hợp chất đa amin.

Nguyên tố	SBA-15/PEHA		SBA-15/PEI	
	%Khối lượng	% Nguyên tử	%Khối lượng	% Nguyên tử
C	9,63	13,61	27,14	17,77
N	9,50	11,57	15,54	16,24
O	55,92	59,63	46,42	43,82
Si	24,95	15,20	10,9	10,16

Kết quả phân tích phổ EDX đối với hệ vật liệu SBA-15 tương thích với các nhận định từ dữ liệu nhiễu xạ tia X (XRD) và đẳng nhiệt hấp phụ  $N_2$  (BET). Trong khi mẫu SBA-15 nguyên bản chỉ bao gồm hai nguyên tố chính là Silic (Si) và Oxy (O), phổ EDX của các mẫu biến tính ghi nhận sự xuất hiện rõ rệt của Carbon (C) và Nitơ (N), minh chứng cho việc cố định thành công pha hữu cơ lên khung mang.

- **Tải lượng amine:** Mẫu SBA-15/PEHA có hàm lượng nguyên tố đạt 9,63% C và 9,50% N theo khối lượng. Đối với hệ SBA-15/PEI, do đặc trưng cấu trúc mạng lưới phân nhánh mật độ cao, hàm lượng pha hữu cơ ghi nhận ở mức cao hơn đáng kể với 27,14% C và 15,54% N.

- **Phân tích tỷ lệ khối lượng N/C:**

Mẫu SBA-15/PEI cho thấy sự tương đồng cao giữa giá trị thực nghiệm (0,57) và giá trị lý thuyết (0,58) xác nhận sự ổn định của cấu trúc siêu phân tử sau khi cấy ghép.

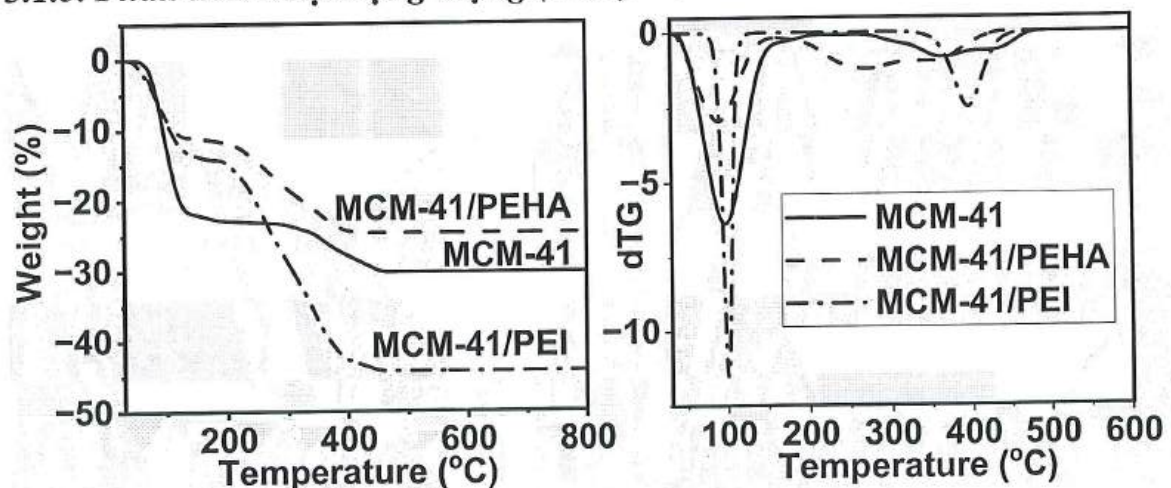
Mẫu SBA-15/PEHA kết quả thực nghiệm ghi nhận độ lệch so với lý thuyết (0,99 so với 0,70). Sự biến thiên này liên quan đến các yếu tố kỹ thuật và hóa lý đặc thù sau:

+ Ảnh hưởng của các nhóm chức phụ trợ: Hàm lượng carbon trong mẫu PEHA chịu tác động từ các gốc isocyanate chưa phản ứng hết hoặc từ khung cấu trúc của tác nhân cầu nối ICPTES.

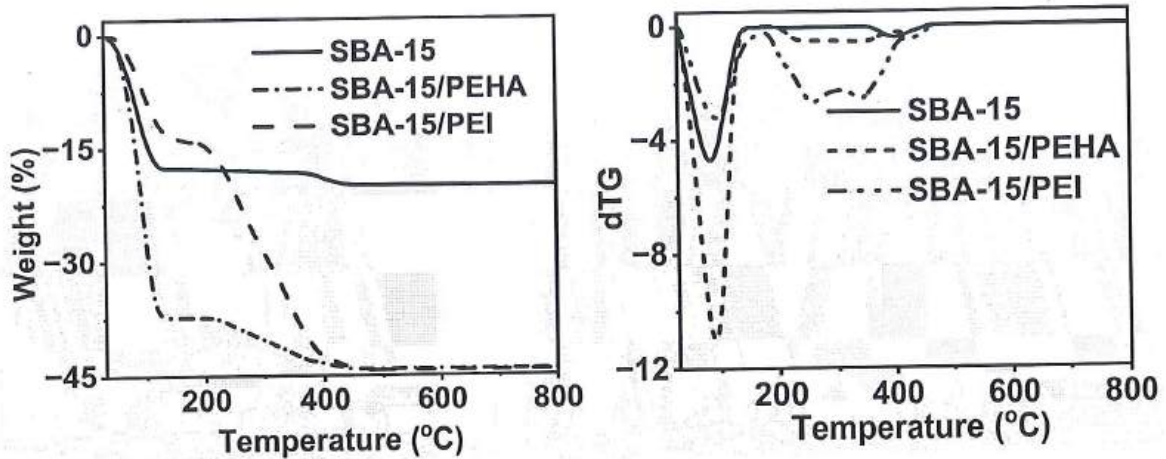
+ Đặc thù kỹ thuật phân tích: Giá trị định lượng các nguyên tố nhẹ (C, N) trong phép đo EDX thường có biên độ sai số lớn hơn so với các nguyên tố kim loại hoặc bán dẫn.

Dữ liệu định lượng này đóng vai trò quan trọng trong việc làm rõ cơ chế hình thành liên kết cộng hóa trị urea và mô tả chi tiết hình thái phân bố của pha tính trên bề mặt chất mang SBA-15.

### 3.1.5. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)



Hình 3.9. Biểu đồ TGA (trái) và dTG (phải) của các vật liệu: MCM-41; MCM-41/PEHA; và MCM-41/PEI



Hình 3.10. Giảm đồ TGA (trái) và dTG (phải) của các vật liệu: SBA-15; SBA-15/PEHA; và SBA-15/PEI

Để định lượng tải lượng pha hữu cơ và đánh giá độ bền nhiệt của các liên kết cộng hóa trị đã xác nhận qua phổ FTIR và phân tích BET, phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) đã được thực hiện. Giảm đồ TGA (Hình 3.9 và Hình 3.10) của các mẫu vật liệu cho thấy quá trình phân hủy nhiệt của cả hai hệ MCM-41 và SBA-15 đều diễn ra theo ba giai đoạn chuyển biến khối lượng chính:

### 1. Giai đoạn 1 (Nhiệt độ <math>< 150^{\circ}\text{C}</math>) - Quá trình giải hấp pha vật lý

Giai đoạn này đặc trưng cho sự bay hơi của các phân tử nước và dung môi hấp phụ vật lý bên trong cấu trúc mao quản.

- Đối với hệ MCM-41: Mẫu nguyên bản ghi nhận độ sụt giảm khối lượng lớn nhất đạt 23,04% (đỉnh phân hủy trên đường cong dTG tại  $98,98^{\circ}\text{C}$ ), thể hiện bản chất ưa nước của bề mặt silica. Sau khi biến tính, lượng nước giải hấp giảm xuống còn 11,27% ở mẫu MCM-41/PEHA (đỉnh dTG tại  $89,85^{\circ}\text{C}$ ) và 17,17% ở mẫu MCM-41/PEI (đỉnh dTG tại  $100,17^{\circ}\text{C}$ ). Sự sụt giảm độ ẩm này xác nhận bề mặt vật liệu gia tăng tính kỵ nước do sự che phủ của chuỗi dẫn xuất amine.
- Đối với hệ SBA-15: Mẫu nguyên bản giải phóng 18,00% khối lượng nước hấp phụ vật lý. Trong khi đó, mẫu SBA-15/PEHA ghi nhận sự sụt giảm khối lượng lên tới 22,41%, tương ứng với quá trình bay hơi kết hợp của nước và lượng phân tử dung môi còn lưu lại trong cấu trúc.

### 2. Giai đoạn 2 ( $150^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ ) - Quá trình phân hủy pha hữu cơ

Đây là giai đoạn chuyển biến trọng tâm, đặc trưng cho quá trình bẻ gãy liên kết và phân hủy nhiệt của thành phần hữu cơ (các chuỗi polyamine và tác

nhân cầu nối).

- Đối với hệ MCM-41: Khối lượng mẫu nguyên bản giảm 7,18%, tương ứng với lượng chất hoạt động bề mặt CTAB dư thừa. Trên các mẫu biến tính, tỷ lệ sụt giảm khối lượng hữu cơ đạt 13,22% đối với MCM-41/PEHA (đỉnh dTG tại 272,41°C) và 11,93% đối với MCM-41/PEI (đỉnh dTG dịch chuyển lên mức 158,22°C). Giá trị nhiệt độ phân hủy cực đại cao này minh chứng cho độ bền nhiệt của mạng lưới liên kết cộng hóa trị urea kết nối pha amine với khung vô cơ.
- Đối với hệ SBA-15: Khối lượng mẫu nguyên bản giảm chậm ở mức 2,04%, chủ yếu do hiện tượng ngưng tụ các nhóm silanol bề mặt. Đối với các mẫu biến tính, SBA-15/PEHA ghi nhận độ sụt giảm 6,77% khối lượng với đỉnh phân hủy cực đại tại xấp xỉ 197°C. Đặc biệt, mẫu SBA-15/PEI ghi nhận độ sụt giảm khối lượng hữu cơ lớn nhất, đạt 14,13% (với các đỉnh dTG định vị tại 257°C và 189°C). Hàm lượng pha hữu cơ lớn này là cơ sở thực nghiệm giải thích cho sự xuất hiện của hiện tượng tắc nghẽn hệ mao quản làm giảm mạnh diện tích bề mặt  $S_{BET}$  đã quan sát được trong phân tích cấu trúc xốp.

### 3. Giai đoạn 3 (Nhiệt độ > 600°C) - Khử nhóm silanol và ổn định cấu trúc

Ở dải nhiệt độ cao này, tốc độ giảm khối lượng trên tất cả các hệ mẫu đều chậm lại. Sự sụt giảm khối lượng không đáng kể tương ứng với quá trình khử nước ngưng tụ (dehydroxylation) từ các nhóm silanol tự do còn lại trên vách vô cơ silica. Các mẫu biến tính đều duy trì trạng thái khối lượng ổn định sau khi pha hữu cơ đã phân hủy hoàn toàn, khẳng định cấu trúc khung vô cơ nền không bị phá vỡ ở nhiệt độ cao.

Việc đối chiếu dữ liệu TGA với các phân tích hình thái học cho thấy phương pháp ghép nối cộng hóa trị không chỉ cung cấp tải lượng amine cần thiết mà còn thiết lập các liên kết có độ bền nhiệt cao, phù hợp cho các ứng dụng hấp phụ chu kỳ.

### 3.2. Đánh giá dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> - Vai trò chi phối của cấu hình không gian lập thể đối với động học hấp phụ CO<sub>2</sub> ở nồng độ thấp

Bảng 3.5: Bảng tổng hợp dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của các hệ vật liệu tại các điều kiện áp suất CO<sub>2</sub> khác nhau, 1 bar, 25°C.

STT	Ký hiệu mẫu	Phương pháp biến tính	Dung lượng hấp phụ CO <sub>2</sub> tinh khiết (mmol/g)	Dung lượng hấp phụ tại nồng độ CO <sub>2</sub> 400 ppm (mmol/g)
1	SBA-15/PEHA	Ghép cộng hóa trị	1,83	0,50
2	SBA-15/PEI	Ghép cộng hóa trị	0,89	0,44
3	MCM-41/PEI	Ghép cộng hóa trị	1,88	0,14
4	MCM-41/PEHA	Ghép cộng hóa trị	1,62	0,07
5	SBA-15/PEI (1/2)	Ghép cộng hóa trị	-	0,05
6	MCM-41/PEI	Tắm vật lý	-	0,21
7	SBA-15/PEI	Tắm vật lý	-	0,24
8	MCM-41/PEHA	Tắm vật lý	-	0,23
9	SBA-15/PEHA	Tắm vật lý	-	0,09

### 3.2.1. Cơ sở nhiệt động học và động học của quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> trên vật liệu biến tính amine

Quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> trên bề mặt vật liệu biến tính amine diễn ra chủ yếu theo cơ chế hấp phụ hóa học tỏa nhiệt. Phản ứng này hình thành hợp chất trung gian zwitterion, sau đó chuyển hóa thành liên kết carbamate giữa phân tử CO<sub>2</sub> và các tâm amine. Quá trình này có mức nhiệt hấp phụ đáng lượng đạt trên 40 kJ/mol, tạo ra ái lực liên kết lớn cho hệ vật liệu [10,12,13].

Tuy nhiên, sự chênh lệch về dung lượng hấp phụ khi thay đổi nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết thành CO<sub>2</sub> nồng độ 400 ppm cho thấy rõ ảnh hưởng của các yếu tố động học và giới hạn khuếch tán:

- **Tại điều kiện CO<sub>2</sub> tinh khiết:** Chênh lệch nồng độ lớn tạo ra động lực

truyền khối cao (tuân theo định luật Fick), thúc đẩy dòng khí khuếch tán qua các khe hẹp hoặc lớp phủ polymer để tiếp cận các tâm hoạt tính. Trong điều kiện này, dung lượng hấp phụ thường tỷ lệ thuận với hàm lượng nguyên tố nitơ trên vật liệu.

- **Tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm:** Sự suy giảm của gradient nồng độ dẫn đến động lực truyền khối thấp. Do đó, quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> chuyển sang trạng thái bị giới hạn bởi động học. Ở điều kiện này, khả năng tiếp cận không gian của hệ lỗ xốp và cấu hình lập thể của chuỗi amine đóng vai trò quyết định. Bất kỳ sự cản trở không gian nào tại khu vực miệng lỗ xốp cũng làm giảm khả năng khuếch tán của phân tử CO<sub>2</sub>, dẫn đến việc không thể tận dụng tối đa các tâm amine ở sâu bên trong cấu trúc nội hạt.

Do đó, dữ liệu dung lượng hấp phụ tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm là cơ sở thực nghiệm quan trọng để đánh giá và so sánh mức độ tối ưu về mặt cấu trúc không gian của các phương pháp biến tính khác nhau.

#### ***Cơ sở động lực học của các mô hình khuếch tán khí trong hệ mao quản***

Sự chênh lệch về dung lượng hấp phụ tại các nồng độ CO<sub>2</sub> khác nhau (tinh khiết so với 400 ppm) không chỉ phụ thuộc vào lực đẩy nhiệt động học mà còn bị chi phối mạnh mẽ bởi cơ chế khuếch tán khí bên trong mạng lưới mao quản. Quá trình vận chuyển phân tử khí (CO<sub>2</sub>) qua hệ thống lỗ xốp của silica biến tính amine được mô tả thông qua hai cơ chế khuếch tán chủ đạo: khuếch tán khối và khuếch tán Knudsen (Knudsen diffusion) [22].

Trong điều kiện lỗ xốp có kích thước lớn và áp suất pha khí cao (ví dụ tại 1 bar, CO<sub>2</sub> tinh khiết), quãng đường tự do trung bình của phân tử khí nhỏ hơn đáng kể so với đường kính mao quản. Quá trình truyền khối lúc này tuân theo cơ chế khuếch tán khối, được mô tả bởi định luật Fick, trong đó tương tác chủ yếu xảy ra giữa các phân tử khí với nhau. Gradient nồng độ lớn cung cấp động lực truyền khối mạnh, cho phép dòng khí dễ dàng xâm nhập qua các lớp polymer cản trở tại miệng lỗ xốp để tiếp cận các tâm amine nằm sâu bên trong cấu trúc nội hạt [12]. Điều này giải thích cho việc cả hệ MCM-41 và SBA-15 đều đạt dung lượng hấp phụ tinh ở mức cao (1,62 – 1,88 mmol/g) khi sử dụng nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết.

Ngược lại, tại điều kiện nồng độ CO<sub>2</sub> thấp (400 ppm), gradient nồng độ suy giảm kéo theo sự sụt giảm của động lực truyền khối. Đồng thời, khi pha hữu cơ lấp đầy một phần thể tích, đường kính mao quản hữu hiệu bị thu hẹp

xuống dải vi mao quản ( $< 2$  nm). Lúc này, quãng đường tự do trung bình của phân tử khí trở nên lớn hơn so với kích thước lỗ xốp, dẫn đến sự chuyển dịch cơ chế truyền khối sang khuếch tán Knudsen [22]. Trong cơ chế Knudsen, trở lực chính không xuất phát từ va chạm giữa các phân tử khí, mà từ sự va chạm liên tục của phân tử khí với vách mao quản và lớp phủ hữu cơ. Hệ số khuếch tán Knudsen tỷ lệ thuận với đường kính lỗ xốp; do đó, bất kỳ sự thu hẹp không gian nào do cấu trúc phân nhánh của amine (như PEI) hoặc kích thước nhỏ của hệ nền (như MCM-41) đều làm gia tăng hàm số mũ trở lực truyền khối [8].

Sự chuyển dịch cơ chế này là cơ sở hóa lý cốt lõi để giải thích hiện tượng giới hạn khuếch tán. Nếu vật liệu không duy trì được thể tích rỗng thông thoáng, động năng của phân tử  $\text{CO}_2$  tại nồng độ  $\text{CO}_2$  400 ppm sẽ bị triệt tiêu hoàn toàn bởi trở lực Knudsen trước khi tiếp cận được các vị trí hoạt tính, dẫn đến sự suy giảm nghiêm trọng dung lượng hấp phụ thực tế [10].

### ***3.2.2. Cơ chế phân bố màng mỏng và tối ưu hóa diện tích tiếp xúc trên SBA-15/PEHA***

Dữ liệu thực nghiệm tại nồng độ  $\text{CO}_2$  400 ppm cho thấy mẫu SBA-15/PEHA đạt dung lượng hấp phụ  $\text{CO}_2$  ở mức 0,50 mmol/g, cao nhất trong hệ thống các mẫu khảo sát. Mức dung lượng này không phụ thuộc chủ yếu vào tổng tải lượng amine, mà được quyết định bởi sự tương thích về mặt cấu trúc không gian. Ở cấp độ phân tử, oligomer PEHA có cấu trúc mạch thẳng với độ cản trở không gian thấp. Khi phản ứng với tác nhân tạo cầu nối đa chức ICPTES, các liên kết cộng hóa trị urea được hình thành và phân bố dọc theo vách mao quản (đường kính 7,42 nm) của hệ vật liệu SBA-15. Các liên kết này đóng vai trò định hướng, giúp chuỗi PEHA phân bố trải dài và tạo thành một lớp phủ mỏng bám sát bề mặt vách silica. Cấu trúc này giúp hạn chế hiện tượng bít tắc tại miệng lỗ xốp. Việc bảo toàn thể tích không gian rỗng ở trung tâm mao quản giúp giảm thiểu rào cản khuếch tán nội hạt đối với dòng khí  $\text{CO}_2$ . Tại nồng độ  $\text{CO}_2$  400 ppm, khả năng tiếp cận của các tâm amine bậc 1 và bậc 2 trên bề mặt hệ lỗ xốp làm tăng xác suất tương tác khí-rắn, qua đó tối ưu hóa hiệu suất sử dụng của các nhóm hoạt tính.

### ***3.2.3. Sự cản trở không gian: hiện tượng bít tắc miệng lỗ xốp trên SBA-15/PEI***

Đánh giá động học của hệ SBA-15/PEI tại nồng độ  $\text{CO}_2$  thấp (400 ppm) cho thấy những giới hạn đáng kể về mặt truyền khối. Mặc dù sở hữu tải lượng

amine cao, dung lượng hấp phụ của mẫu vật liệu này suy giảm, chỉ đạt mức 0,44 mmol/g. Nguyên nhân chính xuất phát từ giới hạn cản trở không gian nội tại của cấu trúc liên kết. Về bản chất, PEI là một đại phân tử có cấu trúc phân nhánh cao. Khi phản ứng với tác nhân tạo cầu nối ICPTES, hệ thống này hình thành một mạng lưới liên kết chéo có mức độ cản trở không gian lớn.

Mặc dù đường kính mao quản của SBA-15 đạt 7,42 nm, sự ngưng tụ và cố định cộng hóa trị của mạng lưới tiền chất polymer chủ yếu diễn ra tại khu vực miệng lỗ xốp, dẫn đến hiện tượng bít tắc miệng lỗ xốp. Tại điều kiện sử dụng nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết, gradient nồng độ lớn tạo ra động lực truyền khối đủ mạnh để vượt qua trở lực khuếch tán của lớp polymer, giúp vật liệu đạt dung lượng 0,89 mmol/g đối với nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết. Ngược lại, tại điều kiện CO<sub>2</sub> 400 ppm, sự suy giảm gradient nồng độ khiến động lực truyền khối không đủ để vượt qua rào cản không gian này. Động học khuếch tán nội hạt của CO<sub>2</sub> bị hạn chế đáng kể, dẫn đến việc các tâm hoạt tính amine ở khu vực bên trong hệ thống mao quản bị cô lập. Mức dung lượng 0,44 mmol/g minh chứng cho việc gia tăng khối lượng pha hữu cơ mà thiếu sự tối ưu hóa về mặt phân bố không gian sẽ làm giảm hiệu suất sử dụng của các vị trí hoạt tính.

### **3.2.4. Động học truyền khối và hiệu ứng loại trừ không gian trên hệ nền MCM-41**

#### **Hiệu ứng loại trừ không gian (Size-exclusion effect) trên MCM-41/PEI**

Đối với hệ nền MCM-41 đặc trưng bởi kênh mao quản hẹp (2,19 nm), dữ liệu hấp phụ tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm ghi nhận mẫu MCM-41/PEI duy trì mức dung lượng 0,14 mmol/g. Kết quả này được giải thích dựa trên hiệu ứng loại trừ không gian. Cụ thể, kích thước mao quản nhỏ gây ra trở lực không gian lớn đối với mạng lưới tiền chất PEI-ICPTES. Hệ quả là pha polymer không khuếch tán sâu vào không gian nội hạt mà phân bố tập trung trên bề mặt ngoài của các hạt silica.

Sự phân bố ngoại vi này làm thay đổi cơ chế truyền khối của hệ thống, hạn chế hiện tượng bít tắc mao quản. Mặc dù quá trình vận chuyển khí CO<sub>2</sub> qua lớp polymer tuân theo cơ chế hòa tan - khuếch tán với tốc độ thấp, sự tập trung của các vị trí hoạt tính ngay trên bề mặt vật liệu tạo điều kiện cho khí CO<sub>2</sub> ở nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm tương tác trực tiếp. Quá trình này diễn ra độc lập với trở lực khuếch tán Knudsen bên trong hệ thống mao quản hẹp. Mức dung lượng 0,14 mmol/g tại nồng độ thấp phản ánh vai trò của sự phân bố bề mặt các vị trí

hoạt tính đối với việc duy trì quá trình hấp phụ trong điều kiện hệ thống có giới hạn truyền khối nội hạt.

### **Trở lực khuếch tán Knudsen trên MCM-41/PEHA**

Ngược lại với hệ MCM-41/PEI, mẫu MCM-41/PEHA chỉ đạt dung lượng hấp phụ 0,07 mmol/g tại điều kiện CO<sub>2</sub> 400 ppm. Về mặt cấu trúc, các oligomer PEHA mạch thẳng mang độ linh động động học cao, có khả năng khuếch tán và gắn kết lên bề mặt vách mao quản 2,19 nm. Tuy nhiên, sự hình thành lớp phủ hữu cơ nội hạt này làm giảm đường kính mao quản hữu hiệu xuống mức dưới nanomet.

Sự thu hẹp thể tích không gian rỗng nội hạt tạo ra trở lực động học lớn đối với dòng khí, tuân theo cơ chế khuếch tán Knudsen. Đặc tính truyền khối của hệ thống này phụ thuộc mạnh vào áp suất:

- Tại điều kiện sử dụng nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết: Gradient nồng độ lớn cung cấp đủ động lực truyền khối để phân tử CO<sub>2</sub> vượt qua trở lực khuếch tán của hệ mao quản hẹp, tương ứng với dung lượng hấp phụ đạt 1,62 mmol/g.
- Tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm: Sự sụt giảm của gradient nồng độ khiến động lực truyền khối suy yếu, không đủ để vượt qua trở lực không gian tại khu vực miệng mao quản. Khả năng khuếch tán sâu vào nội hạt của dòng khí CO<sub>2</sub> bị hạn chế, dẫn đến việc phần lớn các vị trí amine dọc theo kênh mao quản không tham gia vào quá trình hấp phụ hóa học.

Mức dung lượng 0,07 mmol/g tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm minh chứng cho việc sự hiện diện của các nhóm hoạt tính sâu bên trong hệ mao quản vi xốp làm giảm đáng kể hiệu suất hấp phụ ở điều kiện nồng độ thấp do sự gia tăng của trở lực truyền khối [22].

### **3.2.5. Ảnh hưởng của phương pháp biến tính đến cấu trúc và dung lượng hấp phụ tại nồng độ CO<sub>2</sub> thấp (400 ppm)**

Dữ liệu thực nghiệm (Bảng 3.5) cho thấy sự khác biệt về đặc tính hấp phụ giữa phương pháp ghép cộng hóa trị và tẩm vật lý. Tại điều kiện sử dụng nguồn CO<sub>2</sub> tinh khiết, gradient nồng độ lớn tạo ra động lực truyền khối cao, làm giảm mức độ ảnh hưởng của trở lực cấu trúc vi mô đến quá trình hấp phụ. Tuy nhiên, tại điều kiện CO<sub>2</sub> 400 ppm, sự suy giảm động lực truyền khối phản ánh rõ mức độ ảnh hưởng của hình thái cấu trúc nội hạt đối với dung lượng hấp phụ của vật liệu.

#### **3.2.5.1. Khảo sát trên hệ mao quản trung bình lớn (SBA-15)**

Đối với hệ nền SBA-15, mẫu ghép cộng hóa trị (SBA-15/PEHA) đạt dung lượng 0,50 mmol/g tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm, trong khi mẫu tẩm vật lý tương ứng (SBA-15/PEHA-Tẩm) chỉ đạt 0,09 mmol/g. Xu hướng tương tự được ghi nhận ở hệ amin phân nhánh, với dung lượng mẫu ghép (SBA-15/PEI) đạt 0,44 mmol/g so với 0,24 mmol/g của mẫu tẩm.

Sự chênh lệch này xuất phát từ bản chất tương tác giữa pha hữu cơ và chất nền vô cơ. Phương pháp tẩm vật lý phụ thuộc vào tương tác Van der Waals và liên kết hydro. Việc thiếu các liên kết hóa học định hướng dẫn đến hiện tượng kết tụ polymer trong quá trình bay hơi dung môi, hình thành lớp màng đặc gây bít tắc tại miệng mao quản. Cấu trúc này làm gia tăng trở lực khuếch tán. Tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm, động lực truyền khối của pha khí suy yếu, không đủ để vượt qua trở lực không gian này, khiến các vị trí amine nội hạt không tham gia vào phản ứng hấp phụ hóa học.

Ngược lại, phương pháp ghép cộng hóa trị sử dụng tác nhân ICPTES để hình thành mạng lưới liên kết siloxane (Si-O-Si) trên bề mặt nền. Các liên kết này đóng vai trò định hướng không gian, giúp các chuỗi oligomer phân bố trải dài dọc theo vách silica và hạn chế sự kết tụ. Cấu hình màng mỏng này giúp bảo toàn thể tích rỗng khả dụng và đường kính mao quản hữu hiệu. Nhờ đó, trở lực khuếch tán nội hạt được giảm thiểu, gia tăng khả năng tiếp cận của dòng khí ở nồng độ thấp đối với các vị trí hoạt tính bên trong hệ thống kênh dẫn.

### **3.2.5.2. Khảo sát trên hệ mao quản hẹp (MCM-41) và độ bền nhiệt động học**

Trên hệ nền MCM-41 (mao quản 2,19 nm), dữ liệu tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm ghi nhận mẫu tẩm vật lý đạt dung lượng cao hơn mẫu ghép cộng hóa trị (MCM-41/PEI-Tẩm: 0,21 mmol/g so với MCM-41/PEI: 0,14 mmol/g; MCM-41/PEHA-Tẩm: 0,23 mmol/g so với MCM-41/PEHA: 0,07 mmol/g). Kết quả này là hệ quả của cơ chế loại trừ không gian. Kích thước mao quản hẹp tạo trở lực không gian lớn, khiến phương pháp tẩm dẫn đến việc phân lớn pha polymer phân bố ngoại vi trên bề mặt hình học của hạt silica. Sự phân bố này làm tăng mật độ các nhóm hoạt tính tiếp xúc trực tiếp với pha khí tại khu vực bên ngoài lõi vật liệu.

Mặc dù vậy, tính ổn định cấu trúc của các mẫu tẩm vật lý bị giới hạn do thiếu các liên kết hóa học bền vững giữa pha hữu cơ và giá thể. Dưới tác động của nhiệt độ giải hấp (100–114 °C) và động lực của dòng khí trong chu trình

vận hành, pha polymer có xu hướng đứt gãy cấu trúc hoặc phân hủy nhiệt, dẫn đến sự thất thoát khối lượng và làm sụt giảm 20-14% dung lượng sau các chu kỳ tái sinh. Ngược lại, mạng lưới liên kết cộng hóa trị (cầu nối urea) trong mẫu ghép giúp cố định pha hữu cơ, giảm thiểu sự thất thoát vật chất và bảo toàn hơn 94% dung lượng ban đầu qua nhiều chu kỳ hấp phụ - giải hấp.

Dữ liệu khảo sát tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm cho thấy phương pháp ghép cộng hóa trị thể hiện hiệu quả cao hơn trong việc kiểm soát cấu trúc vi mô so với phương pháp tẩm vật lý. Kỹ thuật này làm giảm trở lực khuếch tán trên hệ mao quản trung bình lớn, qua đó tối ưu hóa hiệu suất sử dụng vị trí hoạt tính. Đồng thời, cấu trúc liên kết hóa học cung cấp tính ổn định nhiệt động cao, đáp ứng các tiêu chuẩn kỹ thuật đối với vật liệu trong quy trình thu giữ CO<sub>2</sub> tuần hoàn.

### 3.3. Độ bền chu kỳ hấp phụ/giải hấp

#### 3.3.1. Các cơ chế suy thoái vi mô của vật liệu hấp phụ amine

Độ bền chu kỳ của vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub> dạng rắn là yếu tố quyết định tính khả thi trong việc triển khai quy mô công nghiệp. Trong các chu trình hấp phụ - giải hấp tuần hoàn, vật liệu thường xuyên phải chịu tác động của sự chênh lệch nhiệt độ (từ 25°C lên 110-114°C) và lưu lượng dòng khí. Đối với các vật liệu silica biến tính amine sử dụng phương pháp tẩm vật lý truyền thống, sự suy giảm dung lượng diễn ra nhanh chóng do ba cơ chế suy thoái vi mô chủ đạo:

- Quá trình bay hơi và rửa trôi pha hoạt tính: Các oligomer amine có phân tử lượng thấp (như PEHA, TEPA) sở hữu áp suất hơi tương đối cao. Khi tương tác với vách silica chỉ thông qua các liên kết hydro hoặc lực Van der Waals yếu, pha hữu cơ dễ dàng bị bẻ gãy cấu trúc màng, kết tụ và bay hơi theo dòng khí quét ở nhiệt độ giải hấp cao [18].

- Sự thoái hóa nhiệt: Dưới điều kiện nhiệt độ cao và môi trường khí khô, hai nhóm amine bậc một lân cận có phản ứng chéo với phân tử CO<sub>2</sub> để hình thành liên kết urea không thuận nghịch (irreversible urea linkage) thay vì tạo ra carbamate có khả năng hoàn nguyên. Quá trình này tiêu thụ vĩnh viễn các tâm hoạt tính, làm giảm trực tiếp mật độ vị trí hấp phụ hữu hiệu của vật liệu [11, 23].

- Sự thoái hóa oxy hóa: Khi dòng khí thải thực tế có chứa hàm lượng oxy nhất định, các chuỗi polyamine ở trạng thái linh động cao rất dễ bị oxy hóa phân cắt mạch, tạo thành các hợp chất carbonyl không có khả năng tương tác với CO<sub>2</sub>

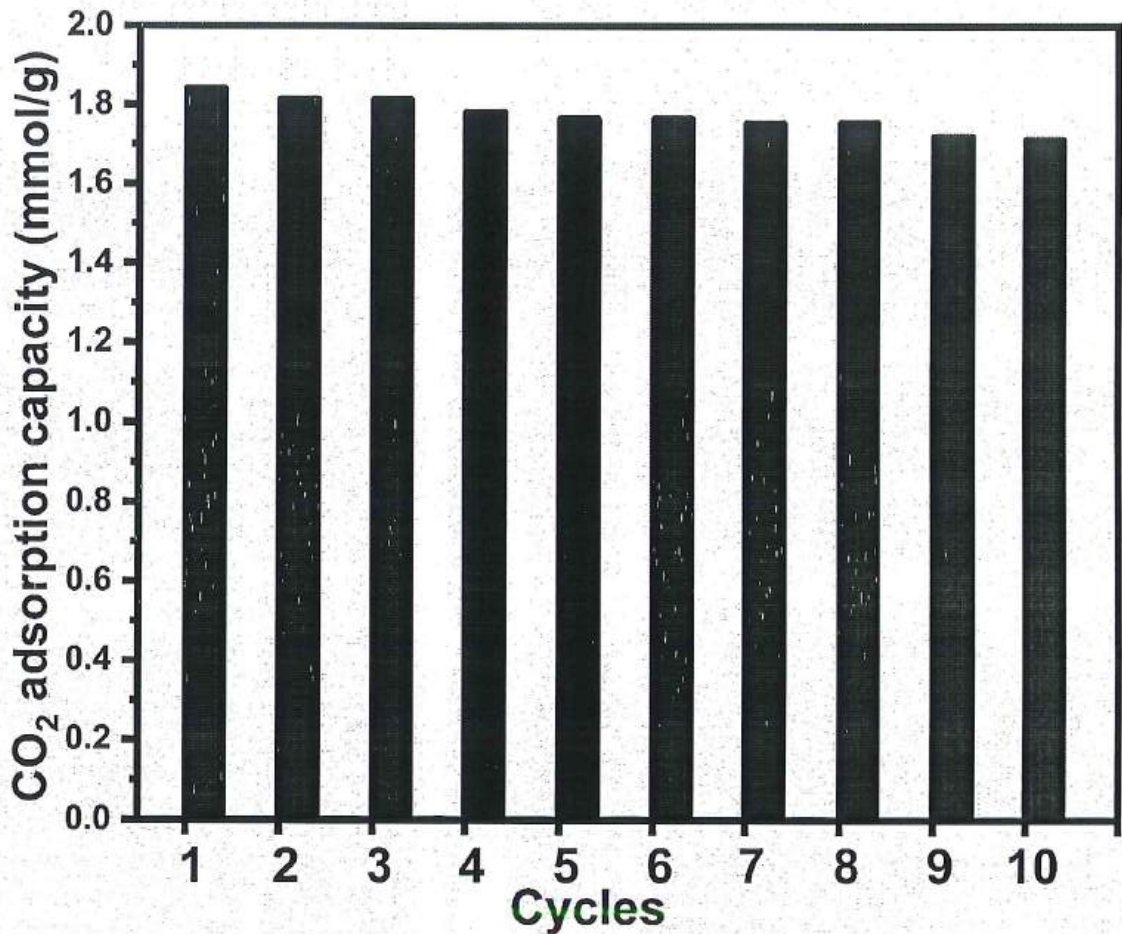
[23].

### 3.3.2. Vai trò kiểm soát suy thoái của mạng lưới liên kết cộng hóa trị

#### ICPTES

Thiết kế kiến trúc liên kết thông qua tác nhân cầu nối đa chức ICPTES trong nghiên cứu này cung cấp giải pháp hóa lý để ức chế đồng thời các cơ chế suy thoái nêu trên. Phản ứng tạo cầu nối cộng hóa trị siloxane (Si-O-Si) cố định chặt chẽ các chuỗi PEHA lên bề mặt vách vô cơ, cung cấp năng lượng liên kết vượt xa ngưỡng năng lượng của quá trình bay hơi vật lý, loại bỏ hoàn toàn hiện tượng thất thoát khối lượng do rửa trôi [2]. Quan trọng hơn, cấu trúc tiền chất (precursor) hình thành từ liên kết urea định hướng (-NH-C(=O)-NH-) giữa ICPTES và phân tử amine đóng vai trò như các "điểm neo" kiểm soát độ linh động lập thể của chuỗi polymer [18]. Bằng cách dàn trải và giới hạn cấu hình không gian của các nhóm amine, mạng lưới này ngăn cản sự tiếp cận quá gần giữa các tâm amine lân cận, qua đó ức chế phản ứng phụ tạo urea không thuận nghịch ở nhiệt độ cao [11]. Sự ổn định về mặt cấu hình này cũng giảm thiểu diện tích bề mặt tiếp xúc của chuỗi carbon với tác nhân oxy hóa, góp phần gia tăng độ bền hóa học tổng thể.

Để đánh giá tính khả thi ứng dụng thực tế và khẳng định ưu điểm của phương pháp ghép nối cộng hóa trị thông qua tác nhân cầu nối ICPTES, mẫu vật liệu tối ưu SBA-15/PEHA đã được lựa chọn để khảo sát độ bền chu kỳ hấp phụ/giải hấp CO<sub>2</sub>. Thử nghiệm được tiến hành liên tục trong 10 chu kỳ, với điều kiện hấp phụ ở 25°C và giải hấp (tái sinh) ở 110°C trong dòng khí trơ He. Kết quả biến thiên dung lượng hấp phụ qua các chu kỳ được thể hiện trên Hình 13. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ của vật liệu SBA-15/PEHA thể hiện tính độ ổn định cấu trúc cao. Ở chu kỳ đầu tiên, dung lượng đạt 1,83 mmol/g và sau 10 chu kỳ hoạt động liên tục, dung lượng hấp phụ vẫn được duy trì ở mức 1,72 mmol/g. Mức độ suy giảm chỉ xấp xỉ 6% so với ban đầu. Sự suy giảm nhẹ này chủ yếu là do sự giải hấp không hoàn toàn của một lượng nhỏ CO<sub>2</sub> bị hấp phụ hóa học bên trong hệ thống vi mao quản, hoặc sự thất thoát của một phần rất nhỏ các oligomer chưa được cố định hoàn toàn.



Hình 3.11. Dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của mẫu SBA-15/PEHA qua 10 chu kỳ hấp phụ/giải hấp.

Việc duy trì được trên 94% dung lượng ban đầu là một xác nhận tính ổn định nhiệt động học của mạng lưới liên kết cộng hóa trị urea. Khác với phương pháp tẩm vật lý thông thường (thường bị sụt giảm 20-14% dung lượng chỉ sau vài chu kỳ do sự bay hơi hoặc kết tụ của amin), liên kết hóa học bền vững hình thành từ ICPTES đã cố định các chuỗi PEHA trên vách silica, hạn chế sự thất thoát khối lượng và thoái hóa nhiệt của pha hữu cơ trong quá trình tái sinh ở nhiệt độ cao. Dữ liệu này hoàn toàn thống nhất với độ bền nhiệt cao đã được quan sát trong phân tích TGA trước đó, qua đó khẳng định tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu này trong các chu trình thu hồi CO<sub>2</sub> công nghiệp kéo dài.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

Luận văn đã tổng hợp và đánh giá thành công hệ vật liệu silica mao quản trung bình (SBA-15, MCM-41) biến tính amine thông qua phương pháp ghép cộng hóa trị sử dụng tác nhân cầu nối ICPTES. Dựa trên các dữ liệu phân tích hóa lý và động học hấp phụ hóa học CO<sub>2</sub>, đặc biệt tại điều kiện nồng độ CO<sub>2</sub> thấp (400 ppm), nghiên cứu đã rút ra những quy luật và cơ sở thiết kế vật liệu sau:

- Tính ổn định nhiệt động học của liên kết urea: Phương pháp định hướng tạo liên kết chéo urea cộng hóa trị giữa pha amine và bề mặt khung vô cơ đã giải quyết được hạn chế về độ bền cấu trúc của phương pháp tẩm vật lý. Hệ vật liệu duy trì được trên 94% dung lượng hấp phụ ban đầu sau 10 chu kỳ hoạt động, minh chứng cho khả năng hạn chế tối đa sự phân hủy nhiệt và thất thoát pha hữu cơ trong quá trình tái sinh.
- Sự tương thích giữa cấu hình lập thể amine và kích thước mao quản: Hiệu suất sử dụng các vị trí hoạt tính phụ thuộc mạnh vào sự phù hợp không gian vi mô. Cấu trúc mạch thẳng linh hoạt của PEHA trên hệ nền mao quản lớn SBA-15 cho phép phân bố lớp màng hữu cơ trải dài, giảm thiểu trở lực khuếch tán và đạt dung lượng hấp phụ cao (0,50 mmol/g tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm). Ngược lại, cấu trúc phân nhánh có độ cản trở không gian lớn của PEI gây hiện tượng tắc nghẽn cục bộ tại khu vực miệng mao quản, làm suy giảm đáng kể động lực truyền khối nội hạt.
- Nguyên lý loại trừ không gian trong kiểm soát động học truyền khối: Trên hệ nền mao quản hẹp MCM-41, trở lực không gian từ mạng lưới PEI đã hạn chế sự khuếch tán nội hạt, dẫn đến sự phân bố tập trung của pha hữu cơ tại khu vực bề mặt hình học ngoại vi. Sự phân bố này làm thay đổi cơ chế truyền khối, cho phép hệ thống duy trì quá trình tương tác trực tiếp với dòng khí (đạt 0,14 mmol/g tại nồng độ CO<sub>2</sub> 400 ppm) mà không bị chi phối bởi trở lực khuếch tán Knudsen.

Tóm lại, những kết quả này cung cấp cơ sở hóa lý quan trọng cho việc kiểm soát hình thái cấu trúc vi mô của vật liệu hấp phụ rắn. Đây là tiền đề khoa học nhằm tối ưu hóa động học truyền khối, định hướng ứng dụng vật liệu trong các công nghệ thu giữ CO<sub>2</sub> từ khí thải công nghiệp và công nghệ thu hồi trực tiếp từ không khí (DAC).

## KIẾN NGHỊ

Từ những kết quả đã đạt được trong khuôn khổ của luận văn, nhằm hoàn thiện và thúc đẩy khả năng ứng dụng hệ vật liệu silica biến tính amine vào thực tiễn công nghiệp, tác giả đề xuất một số định hướng nghiên cứu tiếp theo như sau:

- Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện khí thải thực tế (Độ ẩm và tạp chất): Nghiên cứu hiện tại đang tập trung đánh giá hiệu năng trong điều kiện khí khô. Bước tiếp theo cần đánh giá động học hấp phụ của hệ vật liệu trong điều kiện có sự hiện diện của hơi nước (vì hơi nước có thể xúc tiến cơ chế tạo ion bicarbonate, giúp tăng dung lượng hấp phụ) cũng như khả năng kháng độc trước các khí axit có tính cạnh tranh cao trong khí thải công nghiệp như  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ .
- Nghiên cứu định hình vật liệu (Quy mô Pilot): Chuyển đổi vật liệu từ dạng bột mịn hiện tại sang các cấu trúc định hình khối (dạng viên nén, hạt cầu hoặc cấu trúc tổ ong - monolith). Việc này là cần thiết nhằm đánh giá độ bền cơ học, khả năng chịu mài mòn, đồng thời tối ưu hóa động lực học dòng chảy nhằm giảm thiểu hiện tượng sụt áp khi vận hành thực tế trong các tháp hấp phụ quy mô lớn.
- Tối ưu hóa năng lượng tái sinh (Quá trình giải hấp): Cần thực hiện các nghiên cứu tính toán nhiệt động học chuyên sâu để xác định chính xác năng lượng hoạt hóa quá trình giải hấp. Từ đó, xây dựng các chu trình tái sinh kết hợp (áp dụng nhiệt độ thấp kết hợp áp suất chân không - TVSA) nhằm tối ưu hóa chi phí năng lượng khi ứng dụng vật liệu vào công nghệ Thu hồi  $\text{CO}_2$  trực tiếp từ không khí (DAC).
- Mở rộng hệ amine và kiểm soát độ dày lớp phủ: Tiếp tục khảo sát các loại polyamine có cấu trúc lai hoặc điều chỉnh tỷ lệ mol giữa ICPTES/Amine nhằm kiểm soát chính xác cấu hình không gian và độ dày của lớp màng hữu cơ trên vách mao quản ở cấp độ angstrom. Mục tiêu nhằm gia tăng mức dung lượng tại nồng độ  $\text{CO}_2$  400 ppm (hiện đang là 0,50 mmol/g) lên các giới hạn cao hơn nữa.

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Carrascal-Hernández, D. C., Grande-Tovar, C. D., Mendez-Lopez, M., Insuasty, D., García-Freites, S., Sanjuan, M., & Márquez, E. (2025). CO2 capture: A comprehensive review and bibliometric analysis of scalable materials and sustainable solutions. *Molecules*, 30(3), 563.
- [2] Bae, J. Y., Jang, S. G., Cho, J., & Kang, M. (2025). Amine-functionalized mesoporous silica for efficient CO2 capture: stability, performance, and industrial feasibility. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(9), 4313.
- [3] Wentz, C. M., Tsinas, Z., & Forster, A. L. (2023). A synthetic methodology for preparing impregnated and grafted amine-based silica composites for carbon capture. *Journal of visualized experiments: JoVE*, (199), 10-3791.
- [4] Li, Y., Sun, N., Li, L., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., ... & Huang, W. (2013). Grafting of amines on ethanol-extracted SBA-15 for CO2 adsorption. *Materials*, 6(3), 981-999.
- [5] Anyanwu, J. T., Wang, Y., & Yang, R. T. (2021). SBA-15 functionalized with amines in the presence of water: applications to CO2 capture and natural gas desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(17), 6277-6286.
- [6] Kresge, A. C., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 359(6397), 710-712.
- [7] Barbosa, M. N., Costa, M. J. F., Barbosa, M. N., Fernandes, V. J., Salazar-Banda, G. R., Reyes-Carmona, Á., ... & Araujo, A. S. (2021). Aminopropyltriethoxysilane functionalized MCM-41 and SBA-15 nanostructured materials for carbon dioxide adsorption. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 26(04), e13085.
- [8] Yıldız, M. G., Davran-Candan, T., Günay, M. E., & Yıldırım, R. (2019). CO2 capture over amine-functionalized MCM-41 and SBA-15: Exploratory analysis and decision tree classification of past data. *Journal of CO2 utilization*, 31, 27-42.
- [9] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*, 279(5350), 548-552.

- [10] Serna-Guerrero, R., Da'na, E., & Sayari, A. (2008). New insights into the interactions of CO<sub>2</sub> with amine-functionalized silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23), 9406-9412
- [11] Li, K., Jiang, J., Chen, X., Gao, Y., Yan, F., & Tian, S. (2016). Research on urea linkages formation of amine functional adsorbents during CO<sub>2</sub> capture process: two key factors analysis, temperature and moisture. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(45), 25892-25902.
- [12] Serna-Guerrero, R., Belmabkhout, Y., & Sayari, A. (2010). Modeling CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 173-181.
- [13] Tao, Y., & Dong, Y. (2025). Study on the matching properties of amines and resin support and their role in enhancing CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *ACS omega*, 10(32), 36164-36177.
- [14] Anyanwu, J. T., Wang, Y., & Yang, R. T. (2019). Amine-grafted silica gels for CO<sub>2</sub> capture including direct air capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(15), 7072-7079.
- [15] Ravutsov, M., Mitrev, Y., Shestakova, P., Lazarova, H., Simeonov, S., & Popova, M. (2021). CO<sub>2</sub> adsorption on modified mesoporous silicas: The role of the adsorption sites. *Nanomaterials*, 11(11), 2831.
- [16] Lu, W., Sculley, J. P., Yuan, D., Krishna, R., & Zhou, H. C. (2013). Carbon dioxide capture from air using amine-grafted porous polymer networks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 4057-4061.
- [17] Liu, S. H., Lin, Y. C., Chien, Y. C., & Hyu, H. R. (2011). Adsorption of CO<sub>2</sub> from flue gas streams by a highly efficient and stable aminosilica adsorbent. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61(2), 226-233.
- [18] Dang, V. Q., Dao, V. D., Vu, T. H. H., Dao, S. D., Tran, T. N. D., & Mohammad, R. M. (2020). Evaluation on the Stability of Amine-Mesoporous Silica Adsorbents used for CO<sub>2</sub> Capture. *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 36(1).
- [19] Moon, H. J., Sekiya, R. S., & Jones, C. W. (2023). Probing the morphology and mobility of amines in porous silica CO<sub>2</sub> sorbents by 1H T 1-T 2 relaxation correlation NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(24), 11652-11665.

- [20] Gutiérrez-Climente, R., Clavié, M., Gouyon, J., Ngo, G., Ladner, Y., Etienne, P., ... & Mehdi, A. (2021). Development of amino acids functionalized SBA-15 for the improvement of protein adsorption. *Molecules*, 26(19), 6085.
- [21] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [22] Serna-Guerrero, R., & Sayari, A. (2010). Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2. *Chem. Eng. J.*, 161.
- [23] Heydari-Gorji, A., Belmabkhout, Y., & Sayari, A. (2011). Degradation of amine-supported CO<sub>2</sub> adsorbents in the presence of oxygen-containing gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1-3), 146-149.