

NGHIÊN CỨU MÔ HÌNH VÀ TỐI ƯU QUÁ TRÌNH HÓA TỔNG HỢP BỘT NANO TiO₂ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY PHÂN TRONG PHA HƠI

Đến Tòa soạn 8-6-2010

CAO XUÂN THẮNG, PHẠM VĂN THIÊM, NGUYỄN VĂN XÁ, MAI NGỌC HÀ,
NGUYỄN THỊ VÂN ANH

Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

Synthesis of metal oxide nano-sized and micro-sized particles by chemical vapor-phase route is a technologically and commercially competitive process. Linking reactor operation parameters to the particle properties represents the most critical task in designing such process. Nanometer sized titania particles were prepared by hydrolysis in gas phase of titanium tetrachloride (TiCl₄) in a furnace type aerosol reactor, which is valid at high conversion, was found to be improper at high concentration and low conversion. The TiO₂ nano-particles are crystallized in anatase and rutile phase depending on the experimental conditions. The size varies from 10 nm to 100 nm. The main advantage of the process is operating at lower temperature (150°C - 400°C) and using water vapour instead of pure oxygen as in the existing chloride process. The explanation of the relationship between TiO₂ particle characteristics and the process conditions, a mechanism of nucleation and particle growth will be done. The different methods as XRD, SEM, TEM, micro-Raman, size particles distribution were used to characterize the TiO₂ nano-powder in order to find the optimal conditions for the TiO₂ fabrication process in aerosol reactor.

Keywords: nano TiO₂, aerosol reactor, vapor hydrolysis.

I - GIỚI THIỆU

Titan đioxit đã được sử dụng rộng rãi làm bột màu, kem chống nắng, mỹ bôi da, kem đánh răng... kể từ đầu thế kỷ 20 khi bột titan đioxit trở thành vật liệu thương mại. Năm 1972, Fujishima và Honda đã phát hiện ra hiện tượng quang xúc tác tách nước trên một điện cực TiO₂ dưới tia cực tím (UV). Kể từ đó, những nỗ lực to lớn đã được dành cho các nghiên cứu về vật liệu TiO₂, trong đó đã dẫn đến nhiều ứng dụng hứa hẹn trong các lĩnh vực khác nhau như: quang điện tử và quang xúc tác để chế tạo linh kiện quang và linh kiện vi điện tử và cảm biến. Vật

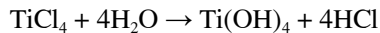
liệu bột nano TiO₂ đã được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp đặc biệt ứng dụng trong việc xử lý môi trường [1]. Vật liệu bột nano TiO₂ đã được nghiên cứu và tổng hợp ở Việt Nam khoảng hơn mười năm trở lại đây và chủ yếu tiến hành theo phương pháp sol-gel với quy mô nhỏ và tính thực tiễn không cao [2]. Một số loại vật liệu có tính ứng dụng cao trong hoạt tính xúc tác, điện tử hay kỹ thuật sinh học được sản xuất bằng thiết bị aerosol ở quy mô công nghiệp. Thiết bị aerosol cho năng suất cao và liên tục, giảm các tác động môi trường và dễ dàng điều chỉnh chất lượng sản phẩm. ở quy mô lớn như công nghiệp, quy trình aerosol ứng dụng tốt cho

sản xuất C đen trong công nghiệp cao su, vật liệu quang học và hơi silica dùng trong viên thông, TiO₂ dùng trong chất màu. ở quy mô nhỏ hơn, quy trình aerosol có thể điều chỉnh kích cỡ các hạt tạo thành. Với quy mô này có thể sản xuất Al₂O₃, SnO₂ và các kim loại thuộc nhóm đầu như Pt hay Au mà ứng dụng làm lớp phủ mỏng cỡ micro, cảm biến khí, các thành phần mạch điện [8].

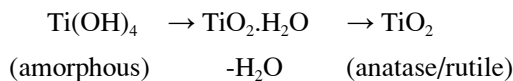
Mục đích nghiên cứu của chúng tôi là thiết kế, chế tạo, lắp đặt và vận hành hệ thống thiết bị tổng hợp bột nano TiO₂ sử dụng cách thủy phân trong pha hơi TiCl₄ và tối ưu hóa quá trình tổng hợp theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm để tìm ra chế độ làm việc thích hợp với hệ thống thiết bị tương ứng.

II - THỰC NGHIỆM

Nội dung nghiên cứu: Phương pháp aerosol là một trong những phương pháp được lựa chọn để tổng hợp vật liệu nano bởi tính thuận lợi và chi phí thấp. Quá trình aerosol để tổng hợp vật liệu được chia ra thành phương pháp chuyển hoá từ thể hơi sang hạt rắn và chuyển hoá từ lỏng hoặc rắn thành hạt rắn [5]. Các kết quả nghiên cứu đã công bố trên thế giới về quá trình tổng hợp nano TiO₂ trong pha hơi có hai xu hướng chính khi dùng chất mang là khí O₂ và khí N₂ [6]. Quá trình tổng hợp có sử dụng khí O₂ làm chất mang yêu cầu hệ thống thiết bị rất phức tạp và tốn kém, quá trình tổng hợp dùng khí mang là N₂ sử dụng có hệ thống bị đơn giản hơn nhiều; hơi TiCl₄ tác dụng trực tiếp với hơi nước nên quá trình tổng hợp này có tính khả thi cao khi xây dựng mô hình, thiết bị thí nghiệm với điều kiện ở Việt Nam. Cơ chế tổng hợp của vật liệu nano titan đioxit ở nhiệt độ thấp từ hoá chất ban đầu là TiCl₄ dựa vào phản ứng sau:



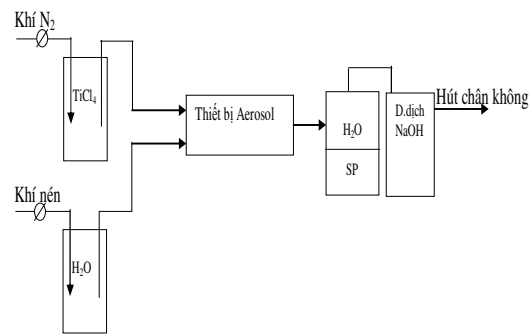
Phản ứng tiếp tục xảy ra không có sự tham gia của chất kích hoạt:



Hơi TiCl₄ và hơi H₂O tiếp xúc với nhau thông qua lò phản ứng hình ống chiều dài L và

đường kính D. Tại trạng thái ổn định, phản ứng hoá học xuất hiện giữa TiCl₄ và H₂O hình thành HCl và Ti(OH)₄ [7]. Các hạt nhân Ti(OH)₄ lớn lên bởi sự hình thành những cầu hydroxyl. Những hạt này được ngưng tụ thành đioxit titan ở trạng thái pha vô định hình và trong và trong các điều kiện nhiệt độ nung khác nhau sẽ cho pha anatase với nhiệt độ nhỏ hơn 700°C hoặc pha rutile với nhiệt độ lớn 950°C [3].

Mô hình thực nghiệm:



Hình 1: Mô hình thực nghiệm

Hệ thống thiết bị tổng hợp bột nano TiO₂ được chúng tôi sử dụng trong quá trình thực nghiệm thể hiện trên hình 1 bao gồm: Các bình thủy tinh chứa nước cất; TiCl₄ có nắp kín và có đường xúc khí; van điều chỉnh lưu lượng khí; bếp điện cấp nhiệt; ống nhựa dẫn hơi TiCl₄, hơi nước và khí mang N₂; đồng hồ đo lưu lượng hơi nước và hơi TiCl₄, đồng hồ đo độ hút chân không, thiết bị phản ứng aerosol (vật liệu bằng thạch anh, điều khiển nhiệt độ từ 0 - 700°C, chiều dài L = 1000 mm, chiều dài chuyển nhiệt l = 800 mm, đường kính d = 40 mm).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X (phổ X-Ray)

Các mẫu chế tạo được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau và cho các kết quả sau:

STT	Nhiệt độ	n_{H_2O}/n_{TiCl_4}	Dạng thù hình
1	150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C	5	Vô định hình
2		12	Vô định hình
3		17	Anatase
4		20	Anatase
5		25	Anatase
6		30	Anatase

Dùng phương pháp nhiễu xạ tia X để xác định tính chất và kích thước (tương đối) của các mẫu bột đã tổng hợp. Trong báo cáo này sử dụng hai loại bột TiO₂ thương phẩm có kích thước khác nhau để so sánh (hình 2 và 3), kích thước nano của mẫu: đó là bột TiO₂ của Nhật Bản, đơn pha anatase, kích thước 7 nm và bột TiO₂ của Đức, kích thước 25 nm bao gồm hai pha anatase và rutile. Hình 4 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột TiO₂ được chế tạo ở nhiệt độ 250°C với tỷ lệ mol n_{H_2O}/n_{TiCl_4} (là mẫu tiêu biểu trong số lượng các mẫu đã tổng hợp). Mẫu bột được chế tạo đơn pha tinh thể anatase. Giản đồ nhiễu xạ này được so sánh với hai giản đồ nhiễu xạ của bột TiO₂ 25 nm và bột TiO₂ 7 nm. Pic nhiễu xạ đều mở rộng hơn so với pic tương ứng trong giản đồ của mẫu

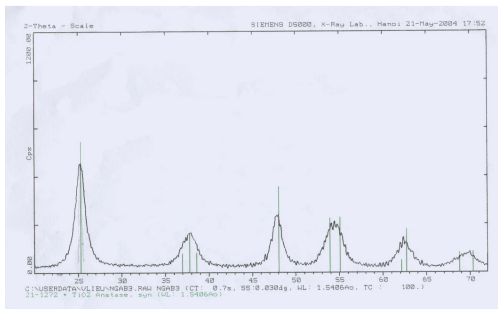
TiO₂ kích thước 25 nm. Tuy nhiên, các vạch này đều có bán độ rộng nhỏ hơn một chút so với các vạch của mẫu TiO₂ kích thước 7 nm. Dùng công thức Sherrer [3]:

$$r = (0,89 \times \lambda) / \beta \cos \theta$$

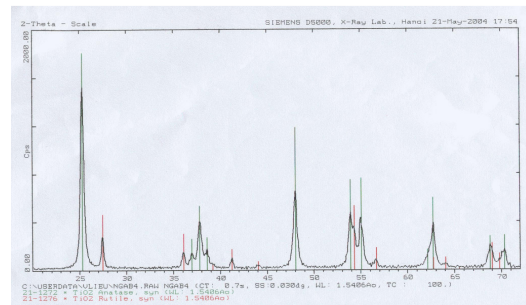
r: Kích thước tinh thể (nm), $\lambda = 0,154056$ nm: bước sóng tia X của Cu.

β : radian bán độ rộng của vạch phổ, θ : góc nhiễu xạ.

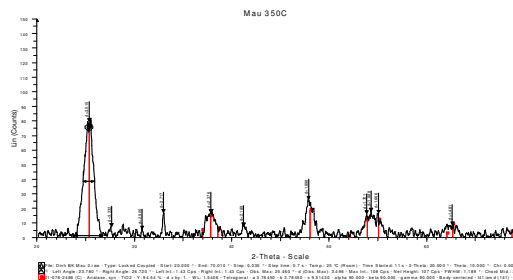
Kích thước bột TiO₂ được chế tạo ở nhiệt độ 250°C với tỷ lệ mol n_{H_2O}/n_{TiCl_4} là 25 có kích thước khoảng 8 nm.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột TiO₂ 7 nm



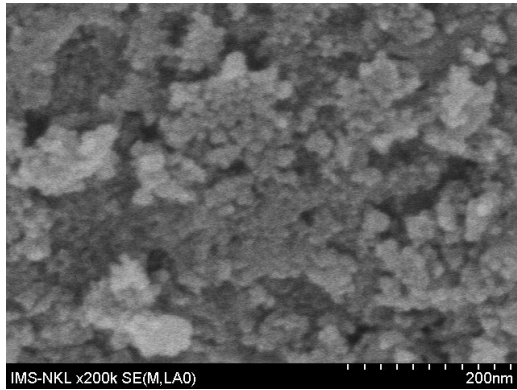
Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột TiO₂ 25 nm



Hình 4: Giảm độ nhiễu xạ tia X mẫu bột TiO₂ được nung ở nhiệt độ 250°C

Kết quả phân tích mẫu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

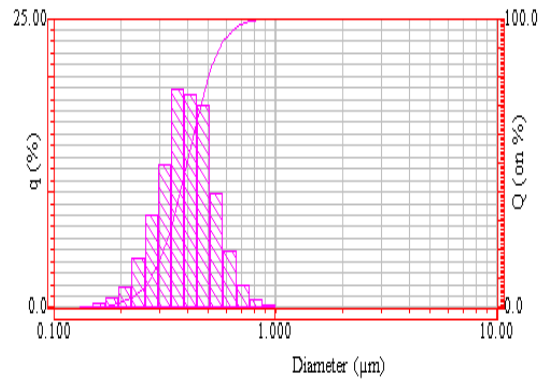
Kết quả ảnh SEM trên hình 5 mẫu bột chế tạo ở 250°C có kích thước nano mét và các hạt và các hạt tương đối đều nhau nhưng đôi chỗ còn có sự kết tụ những hạt nhỏ thành các đám lớn.



Hình 5: ảnh SEM mẫu bột TiO₂ nung ở nhiệt độ 250°C

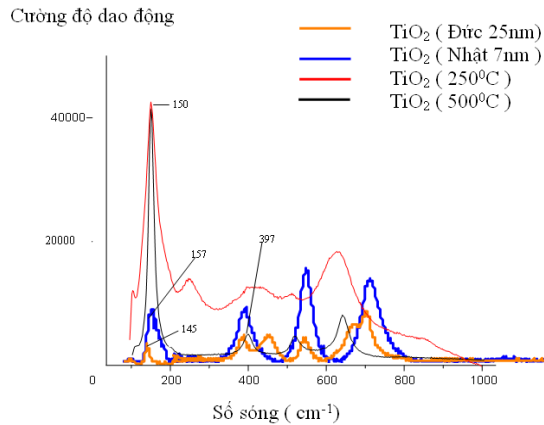
mẫu TiO₂ ở 250°C được so sánh với các mẫu chuẩn TiO₂ 7 nm, 25 nm. Qua phổ micro-Raman cho thấy mẫu chế tạo là vật liệu TiO₂ đơn pha anatase có các đỉnh đặc trưng tại các bước sóng 149 cm⁻¹, 397 cm⁻¹. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phổ nhiễu xạ tia X.

Kết quả phân tích tập hợp kích thước hạt



Hình 7: Phân bố kích thước hạt của mẫu bột ở 250°C

Kết quả phân tích mẫu bằng phổ Micro-Raman



Hình 6: Phổ Micro Raman mẫu bột ở 250°C

Kết quả phân tích phổ Micro-Raman của

Tại nhiệt độ 250°C sự phân bố kích thước hạt có sự đồng đều hơn, tỉ lệ các hạt có kích thước trung bình từ 0,1 - 1 (μm). Điều này có thể giải thích là do sự tích tụ của các hạt nhỏ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn.

Quy hoạch thực nghiệm tìm điểm tối ưu của hệ thống thiết bị

Sau khi kiểm tra về chất lượng sản phẩm, ta tìm các điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp bột nano TiO₂ được tổng hợp ở 250°C bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Ta tiến hành lập kế hoạch trực giao bậc hai hai mức tối ưu với giá trị cánh tay đòn sao α = 1. Hàm mục tiêu là khối lượng TiO₂ thu được sau mỗi thí nghiệm (tính bằng gam). Phương trình hồi qui có dạng [9]:

$$y = b_o + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u,j=1;u \neq j}^k b_{ju} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2$$

Ma trận thực nghiệm của kế hoạch trực giao bậc hai là:

STT	Biến thực		Biến mã hóa				y
	Z ₁	Z ₂	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	
1	1,2	0,2	+1	-1	-1	+1	3,45
2	1,8	0,2	+1	+1	-1	-1	3,82
3	1,2	0,8	+1	-1	+1	-1	2,96
4	1,8	0,8	+1	+1	+1	+1	2,62
5	1,2	0,5	+1	-1	0	0	2,55
6	1,8	0,5	+1	+1	0	0	4,15
7	1,5	0,2	+1	0	-1	0	4,18
8	1,5	0,8	+1	0	+1	0	3,56
9	1,5	0,5	+1	0	0	0	4,23

Ta có phương trình hồi quy như sau:

$$\hat{y} = 4,449 - 0,732x_1^2 - 0,689x_2^2 \quad (*)$$

Để xác định giá trị tối ưu của hiệu suất phản ứng ta lấy đạo hàm hai vế của phương trình (*) theo biến x₁, x₂ và lần lượt cho bằng 0, ta được: x_{1s} = 0 và x_{2s} = 0 (tức là Z₁ = 1,5 lít/phút và Z₂ = 0,5 lít/phút). Thay các giá trị đó vào phương trình (*) tìm được y = 3,63. Chuyển phương trình (*) về dạng biến thực ta có:

$$Y = -13,158 + 2,196Z_1 + 0,689Z_2 - 0,732Z_1^2 - 0,689Z_2^2 \quad (**)$$

IV - KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu, xây dựng hoàn chỉnh hệ thống thiết bị sản xuất bột nano TiO₂ bằng phương pháp thủy phân trong pha hơi (phương pháp aerosol) và đưa ra được phương trình hồi quy thực nghiệm.

- Đã chế tạo được bột nano TiO₂ với kích thước từ nhỏ hơn 100 nm bằng phương pháp thủy phân TiCl₄ trong pha hơi.

- Đã xác định được tỷ lệ nồng độ thích hợp của n_{H₂O}/n_{TiCl₄} là 25 và được tổng hợp ở 250°C và đưa ra các thống số tối ưu cho quá trình tổng hợp.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí hỗ trợ của Trung tâm Giáo

dục và Phát triển Sắc ký - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xiaobo Chen, and Samuel S. Mao. Chem. Rev., 2007, 107 (7), 2891-2959. DOI: 10.1021/cr0500535 • Publication Date (Web): 23 June (2007).
2. M. K. Akhtar, S. Vemury, and S. E. Pratsinis. AIChE Journal, 40(7), 1183 - 1192 (1994).
3. J. K. Ani. Vapor phase synthesis of titania powder in aerosol reactor, MSc. Eng. Thesis, University of Kerala, Kerala, India (2003).
4. B. Xia, W. B. Li, B. Zhang, and Y. C. Xie. J. Mat. Sci., 34(14), 3505 - 3511 (1999a).
5. D. J. Hee. Ceramics Processing, 43(11A), 2704 - 2709 (1997).
6. H. D. Jang, and J. Jeong. Aerosol. Sci. Technol., 23(4), 553 - 560 (1995).
7. M. K. Akhtar, X. O. Yun, and S. E. Pratsinis. AIChE Journal. 37, 1561 - 1570 (1991).
8. G. Manenti, F. Di Muzio and M. Masi. European Conference on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD (2006).
9. Nguyễn Minh Tuyền. Quy hoạch thực nghiệm, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2005).

