

MÔ HÌNH THỰC NGHIỆM PHẢN ỨNG BỀ MẶT TRONG THIẾT BỊ AEROSOL CỦA QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO TINH THỂ TiO_2

Cao Xuân Thắng^{1*}, Phạm Văn Thiêm², Nguyễn Văn Xá²

¹*Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

²*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Tòa soạn 11-9-2013

Abstract

Nanometer-sized titania particles were prepared by low thermal of vapor hydrolysis process titanium tetrachloride (TiCl_4) in a furnace type aerosol reactor. Reaction model was introduced because simple reaction coagulation (SRC) model, which is valid at high conversion, was found to be improper at high concentration and low conversion. The size of titania particles increased from 10 to 50 nm with increasing input concentration of TiCl_4 from 3.06×10^{-7} to 1.59×10^{-6} mol/ml and the residence times from 7 s to 35 s at 250 °C. The reaction model predicted the decreasing trend of the particle size with increasing temperature, whereas the SRC model simulation predicted that the size was an increasing function of the temperature.

Keywords: Nano TiO_2 , aerosol reactor, vapor hydrolysis.

1. GIỚI THIỆU

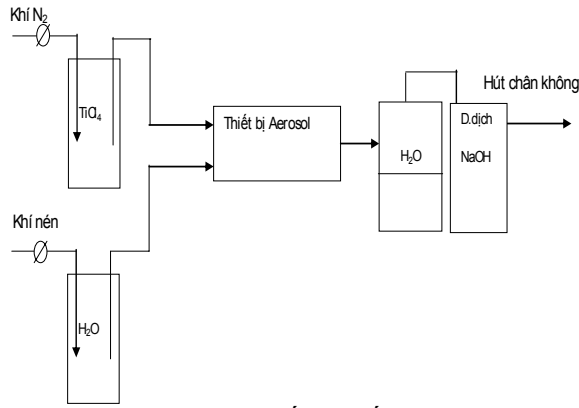
Một trong những lựa chọn thay thế quá trình quan trọng để tổng hợp vật liệu nano với chi phí thấp hơn và tính linh hoạt là quá trình tổng hợp pha hơi của các hạt nano oxit tiếp tục thu hút sự chú ý. Một số loại vật liệu có tính ứng dụng cao trong hoạt tính xúc tác, điện tử hay kỹ thuật sinh học được 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 bột cacbon trong công nghiệp cao su, vật liệu quang học và hơi silica dùng trong viễn thông, TiO_2 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 Al_2O_3 , SnO_2 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 [1]. Quá trình aerosol tổng hợp các hạt nano TiO_2 bằng cách thủy phân trong pha hơi nguyên liệu ban đầu TiCl_4 đã cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ, nồng độ tiền chất vào kích thước [2]. Quá trình tổng hợp các hạt nano trong thiết bị phản ứng aerosol đã được nghiên cứu và thiết kế để thuận tiện cho việc dự đoán kết quả của các yếu tố ảnh hưởng được thực hiện bởi nhóm nghiên cứu Wu và các cộng sự đề

xuất năm 1988 [3]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy kích thước hạt TiO_2 tăng lên khi thời gian lưu hoặc nhiệt độ phản ứng tăng lên. Tuy nhiên mối quan hệ này không được kiểm soát một cách chặt chẽ. Đặc biệt, tác động của nhiệt độ lên kích thước đang gây tranh cãi. Một số kết quả thực nghiệm của nhóm nghiên cứu Ki Young Kim và các cộng sự cho thấy rằng kích thước của sản phẩm là một hàm của nhiệt độ [4]. Vì vậy, chúng tôi đề xuất một mô hình có thể dự đoán sự phụ thuộc độ đầu vào và thời gian lưu của tiền chất. Kết quả thí nghiệm xác nhận tính hợp lệ của mô hình thực nghiệm cũng được báo cáo. Chất lượng của sản phẩm mẫu bột cũng được kiểm tra qua các phương pháp phân tích hiện đại như : TEM, X-Ray, Micro Raman.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hệ thống thiết bị thực nghiệm

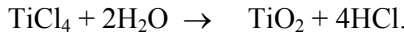
Các bình thủy tinh chứa nước cất; TiCl_4 có nắp kín và có đường xúc khí; van điều chỉnh lưu lượng khí; bếp điện cấp nhiệt; ống nhựa dẫn hơi TiCl_4 , hơi nước và khí mang N_2 ; đồng hồ đo lưu lượng hơi nước và hơi TiCl_4 , đồng hồ đo độ hút chân không, thiết bị phản ứng aerosol (vật liệu bằng thạch anh, điều khiển nhiệt độ từ 0-1200 °C, chiều dài $L = 1000$ mm, đường kính $d = 40$ mm (hình 1).



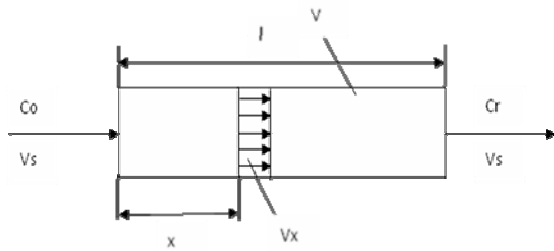
Hình 1: Mô hình hệ thống thiết bị thực nghiệm

2.2. Xây dựng mô hình thực nghiệm

Trong phản ứng pha hơi $TiCl_4$ thực hiện ở các điều kiện cấu tử H_2O cho quá dư nên bậc của phản ứng là bậc 1 và ta chỉ quan tâm đến sự thay đổi của nồng độ tiền chất $TiCl_4$ theo phản ứng sau:



Cộng với thiết bị tổng hợp Aerosol dạng ống có tỷ lệ chiều dài/đường kính là $L/D > 20$ từ đó có thể xây mô hình thực nghiệm dạng đầy lý tưởng.



Hình 2: Mô hình đầy lý tưởng

Đó là mô hình có thông số phân bố. Thời gian lưu trung bình của các phân tử trong vùng đầy lý tưởng bằng nhau và bằng tỷ số thể tích vùng đầy với lưu lượng dòng qua thiết bị $\tau_d = V/V_s$. Biến thiên nồng độ được tính theo công thức:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} = -kC \quad (*) \text{ hay } \ln(C/C_0) = -k\tau \quad (**) \quad [5]$$

Trong đó:

C_0 : nồng độ ban đầu cấu tử $TiCl_4$ (mol/ml)

C : nồng độ tức thời cấu tử $TiCl_4$ (mol/ml)

k : hằng số vận tốc phản ứng (s^{-1})

τ : thời gian lưu (s).

2.3. Nghiên cứu các đặc tính của vật liệu

Các mẫu vật liệu sản phẩm đã được nghiên cứu về cấu trúc pha tinh thể thông qua hệ thống thiết bị: Thiết bị nhiễu xạ tia X (X-Ray) Siemen D5000 ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ tại 40 kV và 20 mA) và LABRAM - 1B của hãng Jobin - Yvon (Pháp) Nguồn sáng dùng để kích thích mẫu là Laser He-Ne, phát laser tại bước

sóng 632,8 nm. Sử dụng kết quả phổ nhiễu xạ tia X cho chúng ta xác định tương đối kích thước hạt bằng công thức Sherrer [6]

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

r : Kích thước tinh thể (nm), $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$: bước sóng tia X của Cu, β : radian bán độ rộng của vạch phổ, θ : góc nhiễu xạ

Ngoài ra chúng tôi đã nghiên cứu hình thái bề mặt mẫu bột sản phẩm bằng hệ thống thiết bị TEM JEM 1010 (JOEL, Nhật Bản) để xác định tương đối chính xác kích thước hạt của sản phẩm thu được.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng nồng độ đầu vào của tiền chất

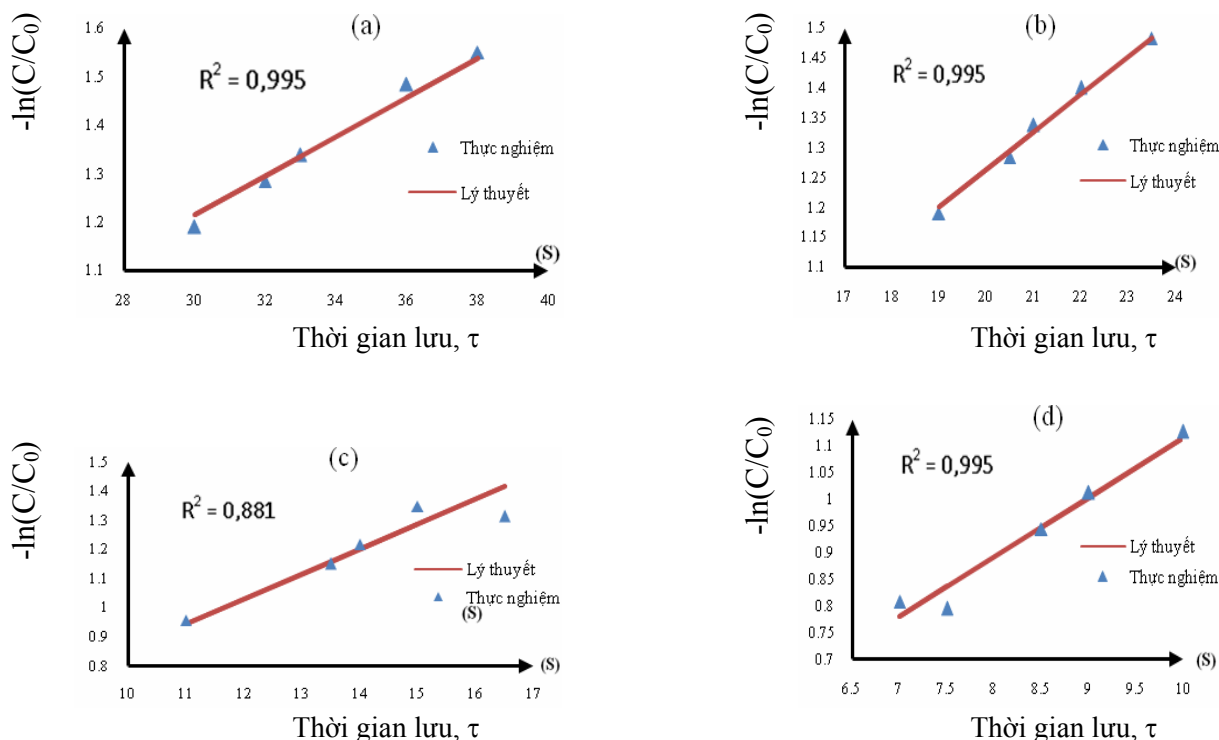
Quá trình tổng hợp các mẫu bột tại các nhiệt độ 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C (tại nhiệt độ 250 °C bắt đầu xuất hiện pha tinh thể của mẫu bột sản phẩm).

Bảng 1: Thông số thực nghiệm tại các nhiệt độ

TT	T, °C	T	$C_0 \times 10^{-6}$, mol/ml	$C \times 10^{-6}$, mol/ml	$\ln(C/C_0)$	n_{H_2O}/n_{TiCl_4}	$\eta, \%$
1	2	35	1,9	0,403	-1,55	22,2	78,8
2		34	1,59	0,306	-1,483	21,6	77,3
3		33	2,58	0,678	-1,34	18,1	73,7
4		32	1,71	0,473	-1,284	16,1	72,3
5		30	2,47	0,751	-1,189	13,7	69,5
6	3	23,5	2,55	0,58	-1,483	11,7	77,3
7		22	2,43	0,6	-1,4	10,5	75,3
8		21	3,096	0,81	-1,337	9,8	73,7
9		20,5	2,19	0,61	-1,284	8,7	72,3
10		19	3,16	0,96	-1,189	7,4	69,5
11	5	16,5	3,74	0,102	-1,31	10,4	73,1
12		14	2,65	0,785	-1,22	11,8	70,4
13		15	4,55	1,18	-1,35	9	74
14		13,5	5,16	1,63	-1,15	8,2	68,3
15		11	5,16	1,98	-0,96	5,9	61,6
16	0	10	7,28	2,36	-1,126	13,3	67,6
17		9	7,89	2,87	-1,012	12	63,6
18		8,5	8,49	3,31	-0,943	11,7	61,1
19		7,5	9,12	4,12	-0,794	11,4	54,8
20		7	7,21	3,22	-0,807	10,1	55,4

Thiết bị tổng hợp Aerosol với $V = 1,256$ lít và các thông số thực nghiệm theo bảng 1. Với giả thiết thiết bị tổng hợp Aerosol có dạng thiết bị đẩy lý tưởng. Các cấu tử đầu vào $TiCl_4$ và H_2O đều được đo chính xác bằng đồng hồ đo lưu lượng có đơn vị (lít/phút) và được thay đổi các giá trị đầu vào ở các

nhệt độ thí nghiệm khác nhau như trên bảng 1. Trong đó T : nhiệt độ phản ứng, n_{TiCl_4}/n_{H_2O} : tỷ số mol của cấu tử đầu vào, η : hiệu suất thủy phân $TiCl_4$. Theo công thức đã xây dựng ở mỗi giá trị nhiệt độ sẽ xác định được một giá trị hằng số vận tốc k theo công thức: $k = -\ln(C/C_0)/\tau$.



Hình 3: Đồ thị so sánh mô hình thực nghiệm và lý thuyết tại các nhiệt độ khác nhau (a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C

Qua các đồ thị ở hình 3 mô hình lý thuyết đã xây dựng gần sát với thực tế quá trình tổng hợp vật liệu nano tinh thể TiO_2 trong thiết bị tổng hợp Aerosol (R^2 : hệ số tương quan) và tính được các hằng số vận tốc phản ứng k tại các nhiệt độ 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C lần lượt là $0,0404 s^{-1}$, $0,0631 s^{-1}$, $0,0869 s^{-1}$, $0,1114 s^{-1}$. Quan hệ giữa thời gian lưu với nồng độ đầu vào của tiền chất theo công thức $C/C_0 = e^{-k\tau}$. Với giá trị hằng số vận tốc phản ứng k đã tính được ta sẽ tính được các yếu tố động học khác của quá trình tổng hợp theo phương trình Arrhenius:

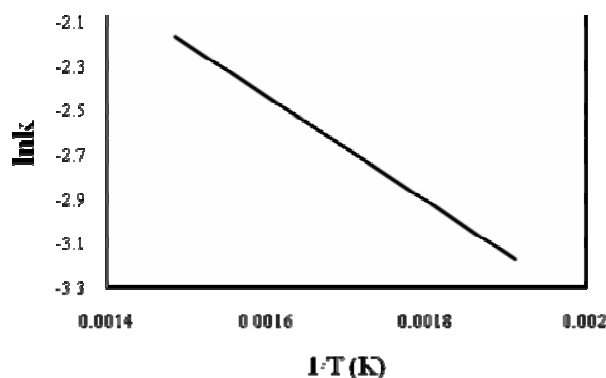
$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Trong đó:

- k : hằng số vận tốc của phản ứng.
- R : hằng số khí
- E_a : năng lượng hoạt hóa.

Áp dụng công thức vào mô hình ta tính được các thông số E_a : 19593,8 J/mol và hằng số k_0 : 3,76. Qua đây chúng tôi đã xác định được quan hệ hằng số vận tốc phản ứng với nhiệt độ của quá trình tổng hợp bột

nano tinh thể TiO_2 qua thiết bị Aerosol có phương trình: $k = 3,76 \exp(-5212,77/T)$.



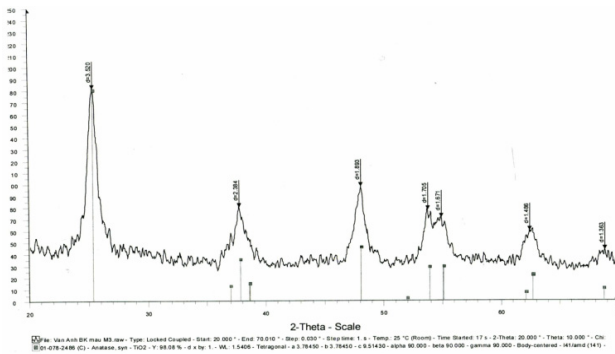
Hình 4: Đồ thị quan hệ hằng số vận tốc và nhiệt độ

Với việc xây dựng mô hình trên cho phép chúng tôi đã lựa chọn được các yếu tố công nghệ cho quá trình tổng hợp vật liệu cho hiệu suất cao nhất đó là nhiệt độ 250°C với nồng độ đầu vào $C_0 = 1,9 \times 10^{-6}$ (mol/ml), thời gian lưu $\tau = 35$ (s). Kết quả chất

lượng mẫu bột cũng được chúng tôi nêu ra trong phần kết quả ở qua các phép phân tích X-Ray, Raman, TEM ở phần kế tiếp.

3.2. Kết quả phân tích X-Ray

Sau khi xây dựng mô hình thực nghiệm và tìm ra chế độ tổng hợp bột thích hợp đối với hệ thống thiết bị (tại nhiệt độ 250 °C).

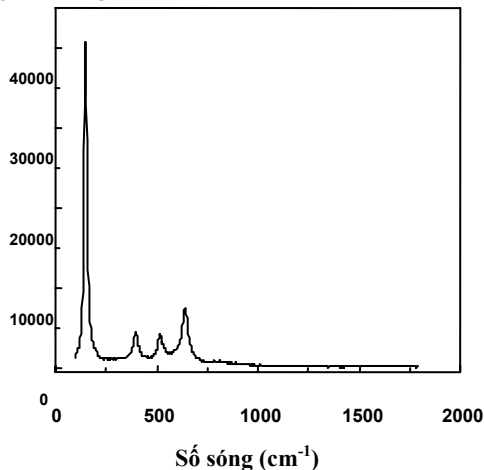


Hình 5: Phổ X-Ray của mẫu bột tổng hợp ở 250 °C

Kết quả phân tích X-Ray ở hình 5 cho thấy, sản phẩm bột có cấu trúc đơn pha anatase cùng với kích thước trung bình của sản phẩm khoảng 15 nm (áp dụng công thức Sherrer).

3.3. Kết quả phân tích Micro-Raman

Cường độ tương đối

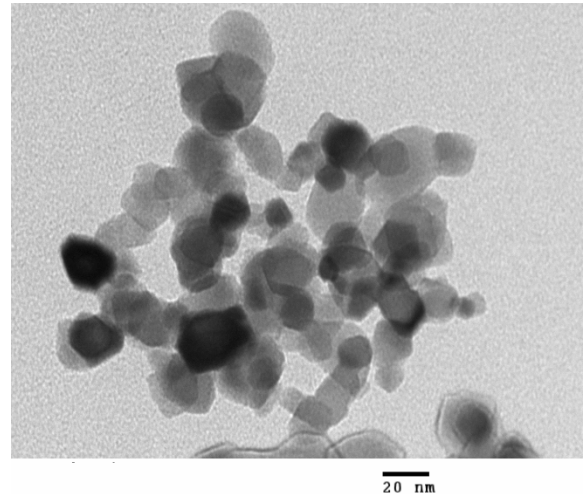


Hình 6: Phổ Raman mẫu bột tổng hợp ở 250 °C

Kết quả phân tích Raman ở hình 6 cho thấy mẫu bột tổng hợp ở 250 °C gồm 4 dải phổ mà cực đại nằm ở gần 148, 397, 515 và 639 cm^{-1} , các vạch này đặc trưng cho pha tinh thể anatase của TiO_2 [7]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích X-Ray ở trên.

3.4. Kết quả ảnh TEM

Kết quả ảnh TEM cho thấy kích thước trung bình của sản phẩm bột < 20 nm và tương đối đồng đều. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X.



Hình 7: Ảnh TEM mẫu bột chế tạo tại 250 °C

4. KẾT LUẬN

Đã xây được các thông số công nghệ cho quá trình tổng hợp bột nano tinh thể TiO_2 ở nhiệt độ thấp với loại thiết bị Aerosol thông qua việc xây dựng mô hình thực nghiệm. Kích thước trung bình của sản phẩm khoảng 10 nm đến 50 nm với các thông số công nghệ của quá trình tổng hợp như: nồng độ đầu vào tiền chất TiCl_4 là $C_0 = 1,9 \times 10^{-6}$ (mol/ml); nhiệt độ phản ứng $T = 250$ °C, thời gian lưu $\tau = 35$ (s). Hằng số vận tốc phản ứng tăng theo chiều tăng của nhiệt độ và hằng số vận tốc phản ứng được thiết lập đối với quá trình tổng hợp bột nano TiO_2 bằng cách thủy phân trong pha hơi ở nhiệt độ thấp đã nghiên cứu theo công thức:

$$k = 3,67 \exp\left(\frac{-5212,77}{T}\right)$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. Manenti, F. Di Muzio and M. Masi. *A comprehensive multi scale approach for vapor phase synthesis of metal oxide particles*, European Conference on Computational Fluid Dynamics, ECCOMAS CFD 2006.
2. John K. Ani, S. Savithri and G. D. Surender. *Characteristics of Titania Nanoparticles Synthesized Through Low Temperature Aerosol Process*, Aerosol and Air Quality Research, **5(1)**, 1-13 (2005).
3. J. J. Wu, H. V. Nguyen, R. C. Flagan, K. Okuyama,

- and Y. Kousaka. *Evaluation and control of particle properties in aerosol reactors*, AIChE Journal, **34(8)**, 1249-1256 (1988).
4. Ki Young Kim, Shin Ae Song and Seung Bin Park. *Experimental verification of direct surface reaction model in an aerosol reactor*, PAAR, **3(2)**, 75-83 (2007).
 5. Nguyễn Bin. *Quá trình, thiết bị trong công nghệ hóa chất và thực phẩm*, tập 5, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2008).
 6. H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York (1973).
 7. G. Turrell, J. Corset. *In Raman Microscopy: developments and applications*. Academic press, London, UK, 27-49 (1996).

Liên hệ: Cao Xuân Thắng

Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 40 Tạ Quang Bửu, Hai Bà Trưng, Hà Nội
Email: thang.caoxuan@hust.edu.vn.