

# Bài 1: TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

*Biên soạn: ThS. Phạm Văn Việt*

*BM. Vật liệu Nano & Màng mỏng*

Trong những năm gần đây việc bảo vệ môi trường và sử dụng năng lượng tối ưu hóa được phát triển. Vì vậy đòi hỏi các vật liệu không chỉ thích hợp với cuộc sống của con người mà còn phù hợp với các loài sinh vật khác. Hơn nữa phương pháp chế tạo cũng như tổng hợp, vận hành, xử lý, tái chế của các vật liệu thải phải thân thiện với môi trường. Trong các phương pháp chế tạo vật liệu thì phương pháp thủy nhiệt được coi là phương pháp chế tạo đơn giản, đặc biệt là trong việc tổng hợp các loại vật liệu nano.

Phương pháp thủy nhiệt xuất hiện vào khoảng giữa thế kỉ 19 và nó được sử dụng để tổng hợp các tinh thể quartz có kích thước lớn vào thế kỉ 20. Từ sau thập niên 1900, phương pháp này được phát triển rộng rãi hơn, được sử dụng để tổng hợp các vật liệu có hình thái và thành phần đặc biệt.

Ngày nay, công nghệ thủy nhiệt được tìm thấy ở mọi nơi trong các ngành khoa học và công nghệ vì nó có ưu điểm là hạn chế ô nhiễm và nhiệt độ tổng hợp thấp dẫn. Chính vì thế, tổng hợp thủy nhiệt ngày nay được ứng dụng trong rất nhiều ngành công nghiệp khác.

**Mục tiêu của bài thí nghiệm** nhằm giúp sinh viên nắm bắt được quy trình vận hành một hệ thủy nhiệt, ảnh hưởng của các thông số chế tạo và cơ chế hình thành ống nano TiO<sub>2</sub> (TNTs) bằng phương pháp thủy nhiệt. Từ đó giúp sinh viên có thể đi sâu vào nghiên cứu và chế tạo các loại vật liệu khác bằng phương pháp này.

***Yêu cầu sinh viên sau khi học xong bài thí nghiệm:***

- Phải nắm được cấu tạo của hệ thủy nhiệt
- Phải vận hành được một thí nghiệm tổng hợp vật liệu bằng phương pháp này.

## 1. Lý thuyết tổng quan

### 1.1 Khái niệm và cấu tạo của hệ thủy nhiệt

#### 1.1.1 Khái niệm

Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt (hydrothermal synthesis) là một kỹ thuật dùng để tạo tinh thể cho các chất khó hòa tan ở điều kiện bình thường. Nó là một phương pháp liên quan đến các phản ứng hóa học xảy ra trong nước hoặc dung môi hữu cơ ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao trong một hệ kín. Đây là phương pháp dựa trên phản ứng dị thể xảy ra trong dung môi nước hoặc khoáng hóa dưới điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao, để hòa tan và tái kết tinh các vật liệu không hòa tan được ở điều kiện bình thường. Sự hình thành oxit kim loại bằng phương pháp thủy nhiệt trải qua 2 cơ chế chính: (1) các ion kim loại trong dung dịch sẽ phản ứng với các ion làm kết tủa để tạo thành chất kết tủa và (2) chất kết tủa khử nước hoặc khử hợp chất trong dung dịch ở nhiệt độ cao và hình thành tinh thể oxit kim loại cấu trúc nano.

Trong quá trình các phản ứng xảy ra, áp suất và nhiệt độ là điều kiện hết sức quan trọng, nó sẽ ảnh hưởng đến kết cấu pha và hình thái bề mặt của sản phẩm. Lượng nước trong bình sẽ quyết định áp suất trong bình. Hằng số điện môi và độ nhớt của nước sẽ ảnh hưởng đến độ hòa tan và sự hình thành của chất rắn. Trong hệ thủy nhiệt, hằng số điện môi và độ nhớt của nước sẽ giảm khi nhiệt độ tăng và tăng khi áp suất tăng, tuy nhiên ảnh hưởng của nhiệt độ là trội hơn so với áp suất.

So với các phương pháp khác (solgel, phun xạ...) phương pháp thủy nhiệt có ưu điểm là: dụng cụ tổng hợp cũng như quá trình điều khiển rất đơn giản nên phương pháp thủy nhiệt được sử dụng phổ biến cả trong nghiên cứu lẫn trong công nghiệp, sản phẩm có độ tinh khiết và tính đồng nhất cao, các vật liệu kết tinh với kết cấu thành phần và hình thái của vật liệu điều khiển được tốt mà không cần ủ nhiệt sau đó, không cần nhiệt độ quá cao, thời gian phản ứng nhanh.

### **1.1.2 Cấu tạo**

Bộ phận chính là một nồi đun bằng thép có thể có hoặc không có lõi teflon.(Teflon linear). Bình này sẽ được gia nhiệt và được đặt trong một môi trường có áp suất cao, mục đích chính là để tạo môi trường cho các phản ứng hóa học xảy ra trong bình, đồng thời tạo điều kiện thuận lợi để hòa tan các chất khó tan ở nhiệt độ bình thường. Ngoài ra, nhiệt độ được cấp cho bình có thể vượt xa so với điểm sôi của nước, và có thể chạm tới áp suất hơi bão hòa.



Hình 1.1: Sơ đồ của một bình hơi (lò hơi /autoclave)

Dụng cụ tổng hợp cũng như quá trình điều khiển rất đơn giản nên phương pháp thủy nhiệt được sử dụng phổ biến cả trong nghiên cứu lẫn trong công nghiệp.

## 1.2 Thông số ảnh hưởng

Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng có vài thông số ảnh hưởng ảnh hưởng đến sự hình thành và phát triển của TNTs như là: Nồng độ dung dịch, nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt...

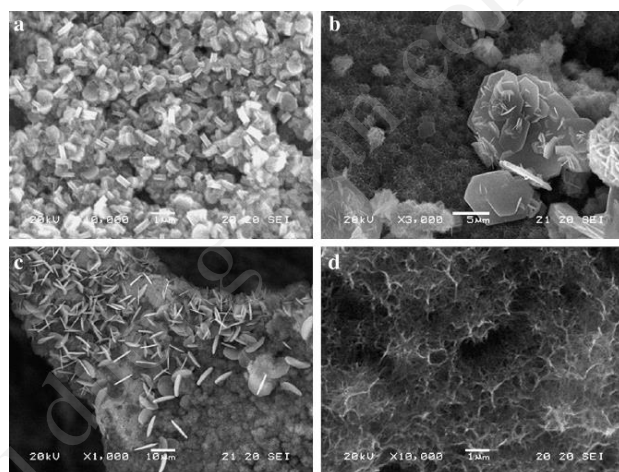
### 1.2.1 Nồng độ dung dịch

Để tổng hợp TNTs, người ta thường dùng hỗn hợp huyền phù của dung dịch NaOH và bột  $\text{TiO}_2$  thương mại với tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2$  : NaOH là 1:20 đến 1:30, với nồng độ NaOH từ 2,5-20 M, ngoài NaOH thì người ta còn sử dụng KOH với tỉ lệ mol và nồng độ tương tự. Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ NaOH lên việc hình thành TNTs, L.Cui đã tiến

hành tổng hợp TNTs trên đế Ni bằng phương pháp thủy nhiệt với precursor là huyền phù của dd NaOH và bột  $\text{TiO}_2$  thương mại với nồng độ mol lần lượt là 3 M, 5 M, 8 M và 10 M với cùng 1 thời gian và nhiệt độ.

Bảng 1.1: Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch lên việc hình thành cấu trúc nano

Nồng độ NaOH (M)	Thời gian (h)	Nhiệt độ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hình thái của sản phẩm.
3 M	3	150	Các vân tròn có bán kính nhỏ
5 M	3	150	Ống nano + các vân tròn có bán kính lớn
8 M	3	150	Ống nano+ các vân tròn có bán kính lớn
10 M	3	150	Ống nano



Hình 1.2: Ảnh SEM của cấu trúc nano ở các nồng độ NaOH khác nhau a) 3 M b) 5 M c) 8 M d) 10 M.

Kết quả từ được thống kê từ bảng 1.1 và hình 1.2 cho thấy với nồng độ NaOH ở 3 M hoàn toàn không có sự xuất hiện của TNTs. Các kết quả ở nồng độ 5 M và 8 M tuy có sự xuất hiện của TNTs, nhưng bên cạnh đó còn có sự xuất hiện của hình thái cấu trúc khác (vân tròn), kết quả ở nồng độ 10 M cho thấy chỉ có duy nhất sự xuất hiện của TNTs.

### 1.2.2 Nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt

Nhiệt độ và thời gian là 2 yếu tố dễ thay đổi nhất, để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt lên hình thái cấu trúc nano của  $\text{TiO}_2$ , L.Cui đã tiến hành tổng hợp

TiO<sub>2</sub> ở các điều kiện khác nhau về nhiệt độ và thời gian với nồng độ mol của NaOH được giữ nguyên là 10 M.

Bảng 1.2: Bảng so sánh cấu trúc nano của TiO<sub>2</sub> ở nhiệt độ và thời gian khác nhau

Nồng độ NaOH (M)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hình thái của sản phẩm
10 M	150°C	3	ống nano
10 M	150°C	1	Hạt nano
10 M	150°C	5	ống nano
10 M	100°C	3	ống nano
10 M	200°C	3	ống nano

Theo Seo độ dài và số lượng của ống nano tăng theo chiều hướng tăng dần khi nhiệt độ thủy nhiệt trong khoảng (100°C-200°C), với nhiệt độ là 150°C diện tích bề mặt của TNTs là lớn nhất và bán kính trong cũng đạt cực đại. Trong một nghiên cứu độc lập khác, cấu trúc xốp của TNTs có liên quan đến nhiệt độ làm việc và nồng độ của axit dùng để xử lý. Theo Tsai và Tseng khi nhiệt độ thủy nhiệt nằm trong khoảng từ 110°C đến 150°C thì thể tích cấu trúc xốp của TNTs và diện tích bề mặt lớn nhất khi nhiệt độ là 130°C.

### 1.2.3 Độ pH

Độ pH đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành cấu trúc tinh thể và hình thái học của vật liệu TiO<sub>2</sub> cấu trúc một chiều. Theo Nian và Teng tính chất của TNTs phụ thuộc nhiều vào pH. Với pH=2,2 chỉ xuất hiện duy nhất pha anatase, trong khi đó nếu pH=8,8 thì có sự xuất hiện của cả 2 pha là anatase và brookite. Cấu trúc thanh nano cũng được tìm thấy chung với TNTs khi pH=5,6.

## 2. Thực tập

Trong bài này, sinh viên sẽ tiến hành thực tập tổng hợp các vật liệu nano cấu trúc một chiều (1D), không chiều (0D) bằng phương pháp thủy nhiệt. Trong phạm vi điều kiện dụng cụ và hóa chất của Bộ môn, chúng ta sẽ tiến hành làm thí nghiệm tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp này.

## 2.1 Chuẩn bị hóa chất và dụng cụ

### a) Hóa chất

- ✓ Bột  $\text{TiO}_2$  thương mại (Trung Quốc) kích cỡ vài  $\mu\text{m}$ .
- ✓  $\text{NaOH}$  (Đức) dạng tinh thể, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ .
- ✓ Nước cất 1 lần.
- ✓ Axít  $\text{HCl}$  (Trung Quốc) nồng độ 0,1 M.

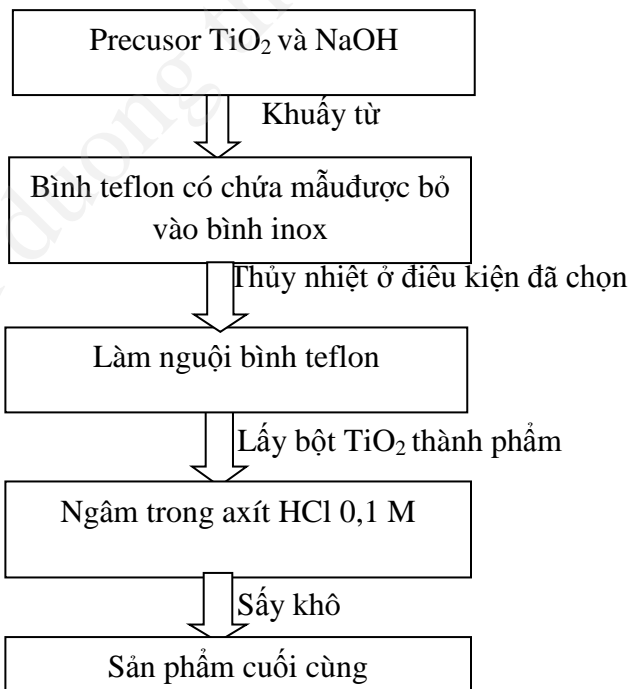
### b) Dụng cụ thí nghiệm:

Bình autoclave (vỏ thép, bình Teflon), becher (250 ml và 25 ml), pipet (10 ml), muỗng inox, cốc nung (50 ml), cân điện tử và máy khuấy từ.

### c) Chuẩn bị dụng cụ thí nghiệm:

Đầu tiên các dụng cụ (becher, đĩa và muỗng thủy tinh...) sẽ được rửa bằng xà phòng, sau đó được rửa lại bằng nước, tráng qua nước cất, acetone rồi đem sấy khô. Riêng pipet có thể bỏ qua giai đoạn rửa bằng xà phòng.

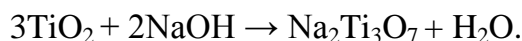
## 2.2 Các bước tiến hành thí nghiệm



Sơ đồ 1: Quy trình tổng hợp bột  $\text{TiO}_2$

### 2.3 Các phản ứng xảy ra trong quá trình thủy nhiệt

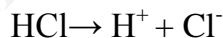
Precursor  $\text{TiO}_2$  phản ứng với  $\text{NaOH}$  để tạo thành  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .  $\text{TiO}_2$  đóng vai trò như một axit hoặc bazơ tùy thuộc vào độ pH của dung dịch, bởi vì môi trường phản ứng là dung dịch  $\text{NaOH}$  10 M, có độ pH cao (~14) nên  $\text{TiO}_2$  phản ứng với  $\text{NaOH}$  theo phương trình sau:



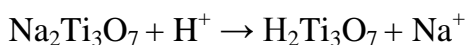
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  được tạo thành được đem rửa bằng  $\text{HCl}$ , việc rửa bằng  $\text{HCl}$  có vai trò làm giảm nồng độ ion  $\text{Na}^+$  tự do, do đó dẫn đến việc hình thành cấu trúc ống nano, nguyên nhân là do sự mất cân bằng giữa nồng độ ion  $\text{H}^+$  và nồng độ ion  $\text{Na}^+$ , từ đó dẫn đến sự dư thừa về năng lượng bề mặt của 2 phía thuộc cùng 1 lớp, và để đạt trạng thái cân bằng thì lớp nano phải cuộn lại dẫn đến sự hình thành ống nano.

*Các phản ứng diễn ra trong quá trình xử lý mẫu:*

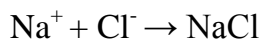
Đầu tiên axit  $\text{HCl}$  sẽ phân ly ra thành ion  $\text{H}^+$  và ion  $\text{Cl}^-$



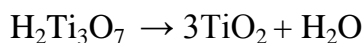
Sau đó sản phẩm của quá trình thủy nhiệt là  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sẽ tác dụng với ion  $\text{H}^+$  theo phương trình sau.



Ion  $\text{Na}^+$  sẽ tác dụng với ion  $\text{Cl}^-$  để tạo thành muối  $\text{NaCl}$ , muối này có thể được loại bỏ bằng cách rửa nhiều lần với nước cất.



$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  được tạo thành sẽ bị thủy phân để tạo thành  $\text{TiO}_2$ .



Sản phẩm cuối cùng thu được là  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc ống nano, tuy nhiên có thể lẫn muối  $\text{NaCl}$  do quá trình rửa mẫu,  $\text{NaCl}$  có thể được giảm bớt bằng cách đem thành phẩm đi rửa lại nhiều lần bằng nước cất.



### 3. Câu hỏi thảo luận

Câu 1: Nguồn gốc và tên gọi của phương pháp thủy nhiệt? Vì sao phương pháp thủy nhiệt thường hay dùng để tổng hợp các vật liệu cấu trúc nano?

Câu 2: So sánh sự khác biệt của phương pháp thủy nhiệt so với các phương pháp khác như phương pháp sol-gel, CVD, v.v....

Câu 3: Trong phương pháp thủy nhiệt, tại sao người ta lại phải dùng bình bọc thép bên ngoài bình Teflon chứa dung dịch phản ứng?

Câu 4: Hãy nêu về độ tinh khiết cũng như các sản phẩm phụ thường xảy ra khi tổng hợp vật liệu nano bằng phương pháp thủy nhiệt.

Câu 5: Nêu các thông số ảnh hưởng lên sự hình thành ống nano  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt.

Câu 6: Cơ chế hình thành ống nano  $\text{TiO}_2$  mà em biết.

Câu 7: Đề xuất hóa chất và phương trình phản ứng tạo thành thanh nano  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt.

### Tài liệu tham khảo

[1] Phạm Văn Việt, Luận văn Thạc sĩ trường ĐH Công nghệ - ĐH Quốc gia Hà Nội, năm 2012.

[2] Trần Vũ Huy Sơn, Khóa luận tốt nghiệp trường ĐH Khoa học Tự nhiên Tp.HCM, năm 2013.