CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TiO_2

Trần Kim Cương

Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Vật liệu nano TiO_2 pha anatase ngày càng được sử dụng, ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống, đặc biệt là trong các ứng dụng quang xúc tác như pin mặt trời quang điện hóa, làm sạch và khử độc môi trường, diệt khuẩn... Vì vậy đã phát triển nhiều phương pháp khác nhau từ nhiều vật liệu ban đầu khác nhau để chế tạo nano TiO_2 pha anatase với kích thước hạt tối ưu để có diện tích bề mặt phản ứng quang xúc tác tối ưu nhất. Trong công trình này, chúng tôi tổng quan những phương pháp thông dụng nhất để chế tạo vật liệu nano TiO_2. Ngoài ra, một số trong các phương pháp khác ít được sử dụng hơn cũng được đề cập.

Từ khoá: *nano TiO_2, phương pháp chế tạo, CVD, sol-gel, nhiệt phân*

*

1. Mở đầu

Ôxit titan (TiO_2) được sử dụng rất nhiều trong đời sống hàng ngày. Nó có ba dạng cấu trúc chính anatase, rutile và brukite. Mỗi dạng có tính chất vật lí riêng. Trong ba dạng này, pha anatase có hoạt tính quang xúc tác cao nhất [42, 44, 46, 49, 58]. Những nghiên cứu gần đây tập trung chủ yếu vào chế tạo bột nano TiO_2 dạng anatase do hoạt tính quang xúc tác rất mạnh của nó khi được chiếu sáng bằng bức xạ tử ngoại. Nhiều chất gây ô nhiễm như NO_x, SO_x và các hợp chất hữu cơ khác đều có thể bị phân hủy khi chúng tiếp xúc với bề mặt của các hạt nano TiO_2 quang xúc tác. Bột nano TiO_2 pha anatase vì thế ngày càng được sử dụng ứng dụng rộng rãi trong các ứng dụng quang xúc tác như pin mặt trời quang điện hóa, làm sạch và khử độc môi trường, diệt khuẩn... Vì vậy đã phát triển nhiều phương pháp khác nhau từ nhiều vật liệu ban đầu khác nhau để chế tạo nano TiO_2 pha anatase với kích thước hạt càng nhỏ để có diện tích bề mặt phản ứng quang xúc tác càng lớn. Hiện tại có rất nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng từ khá đơn giản đến phức tạp bao gồm các phương pháp vật lí (PVD - Physical vapor deposition), các phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học (CVD - Chemical vapor deposition) và nhiều phương pháp khác kể cả các phương pháp kết hợp giữa vật lí và hóa học hay kết hợp giữa các phương pháp khác nhau.

2. Các phương pháp chế tạo

2.1. Phương pháp vật lí

Thường dựa trên nguyên tắc giảm kích thước (top down).

Vật liệu dạng khối bị phân tán nhỏ bằng các quá trình vật lí, sau đó được sắp xếp, lắng đọng lên trên các chất nền (đế) phù hợp.

Các phương pháp vật lí chính bao gồm: bốc bay chân không (PE) (vacuum evaporation); phún xạ (PS) (sputtering);

lắng đọng xung laser (PLD) (pulse laser deposition).

Đây là các phương pháp chế tạo cho màng vật liệu có chất lượng cao, nhưng ứng dụng trong thực tế có hạn chế là giá thành cao, thiết bị phức tạp, khó triển khai trong sản xuất công nghiệp.

Phương pháp bốc bay chân không (PE) là phương pháp được sử dụng để chế tạo các màng ôxit. PE là kĩ thuật lắng đọng màng mỏng đơn giản, thường sử dụng đối với các màng mỏng điện môi hay kim loại trên đế là vật liệu bán dẫn. Vật liệu nguồn bao gồm dây/sợi kim loại hoặc các chất rắn ép mịn được gia nhiệt ở trên điểm chảy của chúng trong buồng chân không cao. Các nguyên tử bay hơi đi qua khoảng cách giữa nguồn và đế rồi lắng đọng lên bề mặt đế [56].

Phương pháp phún xạ (PS) là phương pháp thông dụng có thể dùng để bốc bay các hợp chất. Vật liệu được bốc bay do sự bắn phá của các ion khí trơ tạo thành từ trạng thái plasma giữa anốt và catốt. Các nguyên tử bốc bay có năng lượng rất lớn và do đó có thể bám dính vào đế tốt. Màng tạo thành rất hợp thức và có độ đồng đều cao. Phương pháp phún xạ sử dụng dòng điện một chiều, xoay chiều (RF Sputtering) hoặc magnetron. Vật liệu bia được lắng đọng lên đế mà không thay đổi hóa học hay thành phần. Chân không trong buồng đủ để duy trì trạng thái plasma. Phương pháp này đã được các tác giả sử dụng để chế tạo màng nano TiO_2 trên đế nhôm làm cảm biến dò khí CO [53].

Nói chung, các phương pháp vật lí có thể cho các màng mỏng kích thước nano. Tuy nhiên, việc ứng dụng trong thực tế gặp phải khó khăn là giá thành cao do thiết bị đòi hỏi công nghệ cao, đắt tiền nên khó triển khai trong sản xuất công nghiệp và thương mại. Đến nay, các phương pháp vật lí chủ yếu là để chế tạo các màng ôxit bán dẫn quang học.

2.2. Phương pháp lắng đọng hoá học

Phương pháp lắng đọng hoá học là phương pháp tổng hợp từ các các phân tử (bottom up) để tạo thành vật liệu với các kích thước hạt theo mong muốn. Phương pháp này có ưu điểm là không đòi hỏi các thiết bị đắt tiền và tiêu tốn năng lượng như các phương pháp vật lí. Nguyên tắc là kết hợp hoá học nhờ một số phản ứng như thuỷ phân, nhiệt phân, phản ứng ôxi hoá-khử... để chế tạo vật liệu. Người ta thường phân loại phương pháp này dựa trên cách thức chế tạo vật liệu.

2.2.1. Phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học (CVD)

CVD được sử dụng tương đối rộng rãi để chế tạo lớp phủ màng mỏng trên bề mặt. Ngoài ra, nó còn được sử dụng để sản xuất bột và vật liệu có độ tinh khiết cao cũng như chế tạo vật liệu composite [50, 54]. Vật liệu dưới dạng hơi được ngưng đọng trên bề mặt chất rắn để có lớp phủ. Công nghệ CVD bao gồm các công đoạn phun khí hoặc các tiền chất vào trong buồng chứa đế đã được nung nóng. Các phản ứng hoá học xảy ra song song, gần với bề mặt nóng và lắng đọng thành màng trên bề mặt. Các sản phẩm phụ hoá học thoát ra khỏi buồng lắng đọng cùng với các khí tiền chất không phản ứng. Nhiều vật liệu được lắng đọng và phạm vi ứng dụng rộng rãi với nhiều biến thể của CVD. CVD được thực hiện trong bình phản ứng thành bình nóng và bình

phản ứng thành bình lạnh ở áp suất dưới 1 Torr tới áp suất khí quyển, có hoặc không có khí tải, với nhiệt độ điển hình từ 200 đến 1600^{o}C. Có nhiều quá trình CVD nâng cao bao gồm sử dụng plasma, ion, photon, laser, dây tóc nóng hoặc các phản ứng đốt cháy để tăng tốc độ lắng đọng hoặc giảm nhiệt độ lắng đọng.

CVD có ưu điểm là các lớp màng CVD có độ dày tương đối đồng đều, nhiều vật liệu có thể được lắng đọng, lắng đọng với độ nguyên chất cao, tốc độ lắng đọng tương đối cao. Nhược điểm CVD là các tiền chất phải dễ bay hơi ở gần nhiệt độ phòng, dùng vật liệu giá thành cao, màng thường được lắng đọng ở nhiệt độ cao gây hạn chế cho đế được phủ và làm cho độ bền cơ học của lớp màng lắng đọng không cao.

Để tạo bột ôxit kim loại, người ta cho khí ôxi ở áp suất thấp thích hợp thổi qua bình. Cùng với sự ngưng đọng trên bề mặt, có các phản ứng hóa học xảy ra tạo được bột với thành phần mong muốn.

Phương pháp CVD đã được nhiều tác giả sử dụng để chế tạo màng TiO_2 [4, 29].

Lắng đọng pha hơi hoá học nâng cao plasma (PECVD) (Plasma - enhanced chemical vapor deposition)**:** Là kĩ thuật lắng đọng màng mỏng sử dụng plasma để đẩy mạnh sự phân huỷ các tiền chất. Nhờ vậy nhiệt độ lắng đọng có thể thấp. Kĩ thuật này thường được sử dụng để lắng đọng các màng điện môi, kể cả các kim loại và bán dẫn.

Buồng lò PECVD sử dụng thường là một lò lạnh vách phẳng song song ở trong một buồng nhôm hình trụ. Buồng được duy trì ở áp suất thấp bằng bơm chân không. Đế được đặt trên mặt phẳng của điện cực dưới. Nguồn cấp điện xoay chiều được nối với điện cực trên và được hoạt động ở tần số điển hình 13,56 MHz. Điện cực dưới được nối đất. Plasma chứa các điện tử, các phân tử khí, các ion và các gốc năng lượng cao. Các phân tử khí nguồn được kích thích tới trạng thái năng lượng cao và phân tách thành nhiều các gốc, các ion, các nguyên tử khác nhau và cả các electron. Kết quả là một hiệu ứng thác lũ tiếp tục cho tới khi plasma trạng thái ổn định được thiết lập. Các gốc và các nguyên tử phát sinh trong plasma đi qua bề mặt đế qua quá trình khuếch tán pha khí. Nhiều các gốc này trải qua các phản ứng thứ cấp trong thời gian chúng khuếch tán về phía đế. Khi tới đế, chúng bị hút bám lên bề mặt. Các tính chất của các màng lắng đọng phụ thuộc vào nhiều thông số khác nhau như cấu hình điện cực, công suất, tần số, thành phần khí, tốc độ chảy và nhiệt độ đế [39].

Quá trình lắng đọng PE CVD có thể được tăng cường qua việc sử dụng plasma vi sóng, năng lượng vi sóng được kết hợp với tần số cộng hưởng tự nhiên của các electron trong sự có mặt của từ trường. Nó được gọi là *quá trình cộng hưởng gia tốc electron ECR* (Electron Cyclotron Resonance).

2.2.2. Phương pháp sol-gel

Công nghệ sol-gel là quá trình chế tạo vật liệu vô cơ bằng cách hình thành các hạt keo (sol) ổn định từ chất dạng hạt đã chọn và thông qua việc gel hoá sol này biến tướng thành tổ chức mạng ba chiều (gel).

Phản ứng điển hình của phương pháp sol-gel bao gồm các phản ứng thuỷ phân và trùng ngưng. Phản ứng thuỷ phân nói chung xảy ra khi thêm nước vào, là quá trình thế các gốc alcokxy (RO) kết hợp với

kim loại M (Si, Ti, Sn, In, ...) bằng gốc hydroxyl (OH). Phản ứng trùng ngưng là các quá trình liên kết M–OH biến thành M–O–M và tạo ra các sản phẩm phụ là nước và alcohol [35].

Phương pháp sol-gel cho phép chế tạo các hệ bán dẫn kích thước nhỏ. Nó được sử dụng rộng rãi để chế tạo các ôxit vô cơ. Phương pháp này có ưu điểm: có thể thu được hệ đơn pha đa thành phần với độ đồng nhất và độ tinh khiết hoá học cao; nhiệt độ cần cho quá trình công nghệ thấp hơn so với các phương pháp bột thông thường; có thể tạo ra bột với bề mặt riêng lớn, hoạt tính cao do kích thước hạt nhỏ; tính lưu biến (rheological) của sol và gel cho phép tạo ra các cấu hình đặc biệt như sợi, màng mỏng hay composite.

Phân loại phương pháp sol-gel: Phương pháp sol-gel đi từ các tiền chất khác nhau đòi hỏi công nghệ không giống nhau và phạm vi ứng dụng khác nhau. Có thể chia phương pháp này thành ba loại chính như sau:

– Phương pháp sol-gel đi từ thuỷ phân các muối: Các muối sau khi hoà tan vào nước, các ion của nó kết hợp với nước để tạo phức chứa nước. Quá trình thuỷ phân phức chứa nước này tạo ra các phức đơn, các phức đơn tiếp tục ngưng tụ với nhau để tạo ra phức đa nhân (hạt keo-sol). Ưu điểm của phương pháp này là nguyên liệu rẻ, do đó giá thành sản phẩm thấp hơn những phương pháp khác. Tuy nhiên, khó điều chỉnh để có hạt kích thước nano.

– Phương pháp sol-gel đi từ thuỷ phân các phức chất. Phức chất thường được dùng là phức chất của cation kim loại với các phối tử hữu cơ, ví dụ như titanium isopropoxide ($Ti(O–iC_3H_7)_4$) [45], titanium tetraisopropoxide [48]. Sản phẩm phân bố đều và kích thước hạt nhỏ.

– Phương pháp sol-gel đi từ thuỷ phân alkoxide, vật liệu ban đầu là các alkoxide, sản phẩm cuối cùng thu được thường có chất lượng khá cao. Tuy nhiên, giá thành của nguyên liệu rất cao nên thường chỉ sử dụng để chế tạo những vật liệu đòi hỏi độ tinh khiết cao.

Nói chung, kĩ thuật sol-gel là phương pháp chế tạo vật liệu TiO_2 khá phổ biến trong các công trình nghiên cứu về TiO_2, phương pháp này ngày càng phát triển và thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Tuy nhiên, đối với việc chế tạo các màng dày sử dụng cho các ứng dụng như điện cực quang cho pin mặt trời phương pháp này không thuận lợi.

Phương pháp sol-gel đã được nhiều tác giả sử dụng để chế tạo màng TiO_2 và các màng TiO_2 hỗn hợp hoặc pha tạp như: màng bột TiO_2 [45], màng TiO_2 [42, 48], màng TiO_2 và TiO_2/ZnO pha tạp Al [47], các hạt nano $Pb_{1-x}Sr_xZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3$ [2]. Các tác giả trong công trình [45] đã dùng phương pháp sol-gel để chế tạo bột nano TiO_2 từ $Ti(O\text{-}iC_3H_7)_4$ trong các hỗn hợp dung môi khác nhau, nhiệt độ xử lí 450, 500 và 550°C đã thu được kích thước hạt từ 10 – 38nm.

2.2.3. Phương pháp phun nhiệt phân

Phương pháp phun nhiệt phân (SP) (spray pyrolysis method) là một trong các phương pháp đơn giản và kinh tế nhất để chế tạo các ôxit kim loại, có thể sử dụng vật liệu ban đầu là các muối kim loại rẻ và dễ tìm kiếm trên thị trường, các muối này dễ hòa tan trong nước và phân hủy ở các nhiệt độ vừa phải (thường < 500°C) [25]. Rất

nhiều vật liệu khác nhau đã được chế tạo bằng phương pháp này kể cả các bột kích thước nano kim loại và các ôxit kim loại đơn cũng như đa thành phần [22, 57].

Quá trình phun nhiệt phân bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều tiền chất (precursor) trong một dung môi được sol hóa và phun thành luồng hơi qua vòi phun dưới tác dụng của khí nén, sau đó các chất được phân hủy trong điều kiện nhiệt độ cao và phản ứng với nhau để tạo thành vật liệu mong muốn. Để chế tạo màng, dung dịch hay hỗn hợp dung dịch các muối được phun trực tiếp lên đế. Các giọt sol dung dịch rất nhỏ khi tới đế, dưới tác dụng của nhiệt độ đế, dung môi sẽ bị bay hơi và các phản ứng nhiệt phân xảy ra hình thành màng bám trên đế.

Trong phương pháp SP, các thông số ảnh hưởng đến chất lượng của màng hình thành là nhiệt độ, lưu lượng dòng sol dung dịch phun, kích thước và vận tốc của các hạt sol dung dịch, trường nhiệt độ, các thành phần gốc/dung môi và hình dạng của các thiết bị thực nghiệm. Các thông số quan trọng nhất đối với hình thái học màng là nhiệt độ đế và kích thước giọt sol dung dịch ban đầu. Vì vậy, việc lựa chọn dung môi để hòa tan được các muối và nhiệt độ sôi của chúng có liên quan chặt chẽ với nhiệt độ đế để phân hủy các hợp chất tạo thành màng. Đối với phun điều áp và phun tĩnh điện đa tia gián đoạn, kích thước giọt ban đầu phải đủ lớn vì một phần giọt sol dung dịch sẽ bị bay hơi trước khi đến đế và phần bị bay hơi sẽ tăng lên khi nhiệt độ đế tăng lên [22, 38, 53, 54].

Kĩ thuật SP gần với CVD có thể đạt được bằng cách sao cho bình phun dung dịch bằng khí thổi tạo ra các hạt sol nhỏ; điều này được thực hiện bằng kĩ thuật siêu âm [11]. Phương pháp như vậy làm giảm kích thước hạt và cho phép điều khiển độ đồng nhất của chúng, do đó nâng cao được phẩm chất của màng.

Để đạt được màng nano xốp có chất lượng cao, các tác giả [18] đã dùng phương pháp phun nhiệt phân với muối trợ giúp. Trong phương pháp này, muối nóng chảy có thể được sử dụng để làm chậm tốc độ phát triển của hạt lại. Các hạt nano được hình thành bên trong các giọt sol nhỏ lỏng (bao gồm muối hoặc môi trường lỏng khác). Tốc độ lớn lên và mật độ số lượng các hạt nano phụ thuộc mạnh vào độ nhớt của dung môi. Do độ nhớt phụ thuộc vào nhiệt độ, có thể dùng nhiệt độ để làm thay đổi tốc độ lớn lên của các hạt nano ở bên trong các giọt chất lỏng.

Phương pháp SP đã được nhiều tác giả sử dụng để chế tạo màng nano TiO_2 kể cả màng đơn nguyên và đa nguyên từ các muối ban đầu khác nhau như: Các tác giả [36] phun nhiệt phân hỗn hợp lỏng của titanium và niobium peroxo-hydroxo trên đế thủy tinh thạch anh chế tạo cảm biến nhạy ôxi trong vùng từ 10^{-3} đến 1 at. Các tác giả [12] chế tạo màng TiO_2 và TiO_2 pha tạp carbon sử dụng vật liệu là titanium-tetraisopropoxide, nhiệt độ đế 350°C, sau đó ủ ở 450°C, màng thu được có cấu trúc đơn pha anatase, kích thước hạt trung bình là ~160nm. Các tác giả [1] chế tạo màng TiO_2 trên đế thủy tinh dùng vật liệu là Titanium(IV) isobutoxide [Ti $((CH_3)_2CHCH_2O)_4$]. Các tác giả [41] chế tạo màng TiO_2 trên đế thủy tinh có phủ sẵn điện cực dẫn SnO_2:F, nhiệt độ đế 470°C, dùng vật liệu $C_{10}H_{14}O_5Ti$, màng thu được có

kích thước hạt từ 30 đến 50nm. Các tác giả [34] chế tạo màng TiO_2 sử dụng vật liệu ban đầu là dung dịch $TiCl_3$. Các tác giả [11] chế tạo màng TiO_2 dùng vật liệu là titanium diisopropoxide, với khí tải là ôxi hoặc nitơ, trên đế là tinh thể Si được định hướng theo các hướng (111) và (100), nhiệt độ đế 500°C thu được kích thước hạt trung bình ~ 210nm.

Phương pháp SP cũng có thể kết hợp với một số phương pháp khác để chế tạo màng TiO_2 như:

Phương pháp phun nhiệt phân siêu âm (ultrasonic spray pyrolysis): Các tác giả [8] đã chế tạo màng TiO_2 từ titanium diisopropoxide, sử dụng khí tải là ôxi trên đế Si định hướng theo hướng (100) và thạch anh vô định hình, ở nhiệt độ đế 400 và 50°C cho chủ yếu là pha anatase, phần nhỏ là pha rutile, kích thước hạt trung bình ~40nm. Các tác giả [6] chế tạo màng TiO_2 từ $Ti(OC_3H_7)_4$ trên đế Si ở nhiệt độ 450°C đã thu được màng có chiết suất khoảng 2,38.

Phương pháp phun nhiệt phân ngọn lửa (flame spray pyrolysis): Các tác giả [57] đã chế tạo nano TiO_2 siêu mịn bằng phương pháp này dùng vật liệu là $TiCl_4$.

Phương pháp nhiệt phân quay phủ (spin coating – pyrolysis): Các tác giả [7] chế tạo các lớp nano tinh thể TiO_2 trên đế thuỷ tinh soda-lime-silica dùng vật liệu ban đầu là titanium naphthenate.

2.3 Các phương pháp khác

Phương pháp phun nhiệt: Bột nano kết tụ được đốt nóng, được làm lạnh nhanh và được tôi nhanh bằng biện pháp tách biệt từng giai đoạn. Việc đốt nóng và đông tụ nhanh này giúp duy trì pha tinh thể nano. Để tạo thành bột nguyên liệu, các bột thường được nghiền lạnh để thu được cấu trúc tinh thể nano. Kiểu ngọn lửa và kiểu phun phụ thuộc vào phương pháp phun nhiệt. Trong mỗi phương pháp, có thể điều chỉnh vận tốc và nhiệt độ của dòng khí. Việc xử lí phun plasma và nhiên liệu ôxi tốc độ cao (HVOF) là các phương pháp phun nhiệt được sử dụng rộng rãi nhất để chế tạo lớp phủ nano và lớp phủ nanocomposite.

Phương pháp điện hoá: Là phương pháp dựa trên phản ứng ôxi hoá-khử ở các điện cực để tạo màng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Phương pháp này được dùng để tạo các màng ôxit kim loại. Kim loại bị ôxi hoá là anot được nhúng trong dung dịch điện li và anot lấy ion ôxi từ dung dịch. Có thể dùng phương pháp dòng không đổi hoặc thế không đổi cho phương pháp ôxi hoá anot. Một số chất điện li có khả năng hoà tan ôxit vừa tạo thành làm cho màng bị xốp và sự ôxi hoá phải thông qua các lỗ xốp. Độ dày của màng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và chất điện li sử dụng. Việc lựa chọn dung dịch điện li cho phép chế tạo cả màng xốp và màng đặc thậm chí cả màng composite.

Phương pháp doctor blade: thường dùng các bột nano thương mại trộn với các dung môi hữu cơ để tạo thành dạng hồ nhão (slurry), sau đó dùng kĩ thuật sơn phết lên đế bằng dùng bàn chải hay chổi chuyên dụng (doctor blade) để tạo màng. Màng hồ nhão của các hạt nano được để khô tự nhiên hoặc sấy khô. Sau đó màng thường được ủ ở 450°C – 500°C trong khoảng 30 phút đến 1 giờ để loại các hợp chất hữu cơ và tạo liên kết giữa các hạt nano với nhau và với đế. Kích thước hạt và

tính chất màng nano thu được phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, thời gian ủ cũng như các dung môi tạo hồ nhão [15, 51].

Phương pháp doctor blade đã được các tác giả sử dụng để chế tạo điện cực quang cho pin mặt trời [16], chế tạo màng điện cực nano tinh thể In_2S_3/In_2O_3 từ bột In_2O_3 [27].

Nói chung, các phương pháp chế tạo bột nano và màng nano rất đa dạng, ngoài các phương pháp chủ yếu trên đây, còn nhiều các phương pháp chế tạo khác đã được các tác giả sử dụng như:

Phương pháp điện phân plasma catot từ Titanium tetraisopropoxide $Ti(OC_3H_7)_4$ [37].

Phương pháp thủy nhiệt (hydrolysis) chế tạo bột nano TiO_2 từ $TiCl_4$ [32]. Keo TiO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ titanium tetrabutoxide $Ti(OC_4H_9)_4$ [40]. Các tác giả [10] tổng hợp nanogel titanium hydroxide bằng kết tủa trung tính $TiCl_4$ và dùng phương pháp thủy nhiệt để chế tạo nano TiO_2 anatase.

Phương pháp bay hơi Ti trong buồng khí quyển He và ôxi tinh khiết được đưa vào buồng để hình thành nano tinh thể TiO_2 [53].

Phương pháp lắng đọng đốt cháy hơi hoá học CCVD (combustion chemical vapor deposition để tạo màng [20, 59].

Phương pháp trải huyền phù lỏng TiO_2 và SnC_2O_4 lên điện cực SnO_2:F và ủ nhiệt ở 450^oC để chế tạo điện cực quang cho pin mặt trời [31].

Phương pháp lắng đọng xung laser (PLD) đã được các tác giả sử dụng để chế tạo màng epytaxi $Ti_{1-x}Co_xO_2$ [17] hay chế tạo màng ZnO [21].

Phương pháp vi nhũ tương (microemulsion) hay *mixen đảo* (reverse micelles) [3, 9]. Các tác giả [28] đã chế tạo hạt Micell đảo với nhân là hạt nano TiO_2 từ titanium di-ethylhexyl sulfosuccinate.

Phương pháp quay phủ tốc độ chậm chế tạo màng gốm dày từ thể nhũ tương của các bột TiO_2 [13].

Phương pháp nghiền bi (ball milling) năng lượng cao chế tạo các hạt nano $SrTiO_3$ từ $SrTiO_3$ tổng hợp và $SrTiO_3$ thương mại và màng $SrTiO_3$ được chế tạo bằng các *kĩ thuật in màn màng dày* [19].

Phương pháp tự sắp xếp từng lớp một chế tạo màng mỏng nano xốp và dị cấu trúc bao gồm các chất điện phân yếu và các hạt nano TiO_2 bằng các *lắng đọng liên tiếp* của các dung dịch tích điện trái dấu [24].

Phương pháp lắng đọng hơi hóa học kim loại hữu cơ MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) chế tạo màng nano TiO_2 từ vật liệu ban đầu là $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (titanium tetraisopropoxide) [44].

Phương pháp CVD hỗ trợ phun siêu âm (aerosol-assisted) chế tạo màng TiO_2 từ titanium diisopropoxide [11].

Phương pháp CVD áp suất thấp chế tạo màng TiO_2 từ $Ti(dpm)_2$ $(OPri)_2$ và titanium [isopropoxide] $Ti(OPri)_4$ (dpm = 2,2; 6,6-tetramethylheptane-3,5-dione, Pri = isopropyl) là các vật liệu thành phần phức tạp ban đầu [5].

Phương pháp thuỷ phân Các tác giả [32] đã chế tạo bột nano TiO_2 pha anatase bằng thuỷ phân muối $TiCl_4$ đã thu được kích thước bột từ 6,1 đến 12,1nm. Các tác giả [52] đã dùng phương pháp thuỷ phân chậm để chế tạo các hạt nano TiO_2 từ titanium-tetraisopropoxide.

Phương pháp in màn từ các hạt nano được chế tạo bằng phương pháp sol-gel để chế tạo các màng điện cực quang [26].

Phương pháp đốt cháy dung dịch dựa trên các phản ứng thuỷ phân, nitrat hoá và đốt cháy để tổng hợp màng nano tinh thể TiO_2 [55].

Phương pháp nhiệt phân - quay phủ (spin coating-pyrolysis) chế tạo màng nano TiO_2 chế tạo từ vật lệu ban đầu titanium naphthenate [7].

3. Kết luận

Nhìn chung, các quá trình chế tạo nano TiO_2 thường cho sản phẩm là pha vô định hình, anatase hoặc ruttine cùng kích thước hạt phụ thuộc vào tiến trình chế tạo và các điều kiện thực nghiệm. Quá trình biến đổi từ vô định hình thành pha anatase hoặc rutile bị ảnh hưởng bởi các điều kiện thí nghiệm. Pha anatase TiO_2 là pha bền ở nhiệt độ thấp có tầm quan trọng đối với phản ứng quang xúc tác cho sự phân huỷ quang [14] và chuyển đổi năng lượng mặt trời [23, 30]. TiO_2 biểu hiện các tính chất điện khác nhau với áp suất ôxi riêng phần, vì nó có độ bền hoá học và miền pha không hợp thức (nonstoichiometric) rộng. Vì thế, nó thích hợp làm các sensor độ ẩm và sensor ôxi nhiệt độ cao [33]. Hơn nữa, tính chất của các hạt bán dẫn kích thước nano phụ thuộc rất nhạy vào kích thước hạt. Khi kích thước của tinh thể gần với đường kính exiton Borh, sự tách vùng năng lượng thành mức năng lượng rời rạc xảy ra. Đó là hiệu ứng kích thước lượng tử. Sự lượng tử kích thước dẫn đến sự thay đổi xanh trong phổ hấp thụ vì tăng độ rộng vùng cấm, các tính chất quang học phi tuyến và phát quang (luminescence) khác thường [43].

Cùng với sự phát triển của công nghệ vật liệu nano nói chung, đã phát triển rất nhiều phương pháp để chế tạo vật liệu nano TiO_2 và màng nano TiO_2. Các vật liệu gốc ban đầu được sử dụng để chế tạo rất đa dạng và các cách điều chế cũng rất khác nhau.

Các nghiên cứu để chế tạo màng nano TiO_2 đều sử dụng TiO_2 dạng bột của các hãng thương phẩm làm nguyên liệu. Điều này giúp thuận lợi cho việc chế tạo và nghiên cứu các tính chất của màng thu được. Tuy nhiên, phương pháp này cũng có các hạn chế là không chủ động được nguyên liệu; ngoài ra, các tính chất của vật liệu thu được nhiều khi phụ thuộc vào nguyên liệu bột TiO_2 ban đầu.

Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu nano đòi hỏi các thiết bị phức tạp với công nghệ cao. Ngoài ra, có những phương pháp phức tạp ngay cả từ khâu điều chế và xử lí nguyên liệu ban đầu. Phần nhiều các nghiên cứu đều sử dụng vật liệu ban đầu là các kim loại hữu cơ có giá thành cao, thậm chí rất cao. Nói chung, các nghiên cứu sử dụng các phương pháp với các thiết bị công nghệ cao và từ nguyên liệu đắt tiền thường cho chất lượng vật liệu tốt, cải thiện được nhiều tính chất của vật liệu. Tuy nhiên, chúng ít mang ý nghĩa thực tiễn và kinh tế hoặc khó triển khai ứng dụng trong công nghiệp.

Nghiên cứu phương pháp chế tạo vật liệu không đòi hỏi các thiết bị phức tạp, dễ điều khiển, với vật liệu ban đầu thông dụng và giá thành thấp, nhưng chất lượng và tính chất vật liệu thu được không thua kém so với các phương pháp khác là mục tiêu

mang ý nghĩa ứng dụng thực tiễn. Tuỳ theo điều kiện thiết bị, nguyên vật liệu sử dụng và mục tiêu của sản phẩm mà lựa chọn phương pháp chế tạo thích hợp, có lợi nhất về kinh tế và điều quan trọng là có thể ứng dụng dễ dàng trong công nghiệp.

*

PREPARING METHODS FOR NANO TiO_2 MATERIAL

Tran Kim Cuong

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

Anatase phase of nano TiO_2 material is used more and more widely in our life, especially, in the applies of photocatalysis as photoelectrochemical solar cell, cleaning and decontaminating for enviroment, killing bacterium, etc.. Therefore, many different methods from various different materials to prepare nano TiO_2 anatase phase with the optimal size of particles to have surface area for the optimist photocatalysis reaction has been devoloped. In this work, overview of the most usual methods to prepare nano TiO_2 material is presented. Besides, some of different methods that are used less than presented method have also been mentioned.

Keywords: *nano TiO_2, prepared methods, CVD, sol gel, pyrolysis*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Abou-Helal M.O., Seeber W.T., *Preparation of TiO_2 thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst*, App. Surf. Sci. **195** (2002), pp. 53 – 6.

[2]. Ansari Z.A., Ko T.G., Oh J.H., *Humidity sensing behavior of thick films of strontium-doped lead-zirconium-titanate*, Surface & Coatings Technology **179** (2-3) (2004), pp. 182 – 187.

[3]. Basca R. and Grätzel M., *Rutile Formation in Hydrothermally Crystallized Nanosized Titania*, J. Am. Ceram. Soc. **79** (8) (1996), pp. 2185 – 2188.

[4]. Battiston G.A., Gerbasi R., Gregori A., Porchia M., Cattarin S., and Rizzi G.A., *PECVD of amorphous TiO_2 thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition*. Thin Solid Films **371** (2000), pp. 126 – 131.

[5]. Bessergenev V.G., Pereira R.J.F., Mateus M.C., Khmelinskii I.V., Vasconcelos D.A., Nicula R., Burkel E., Botelho Do Rego A.M., Saprykin A.I, *Study of physical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared from complex precursors by chemical vapour deposition*, Thin Solid Films **503** (2006), pp. 29 – 39.

[6]. Bryce S. Richards, Jeffrey E. Cotter, Christiana B. Honsberg, and Stuart R. Wenham, *Novel Uses of TiO_2 in Crystalline Silicon Solar Cells*, Presented at **28th** IEEE PVSC, Anchorage, Alaska (2000), pp 375 – 378.

[7]. Byung-Hoon Kim, Jun-Hyung An, Bo-An Kang, Kyu-Seog Hwang, and Jeong-Sun Oh, *Preparation of TiO_2 layers by spin coating-pyrolysis and in-vitro formation of calcium phosphate*, J. Ceram. Proc. Res. **5** (1) (2004), pp. 53 – 57.

[8]. Castillo N., Olguin D., and Conde-Gallardo A., *Structural and morphological properties of*

TiO_2 thin films prepared by spray pyrolysis, Rev. Mex. Fis. **50** (4) (2004), pp. 382 – 387.

[9]. Cheng H., Ma J., Zhao Z., and Qi L., *Hydrothermal preparation of uniform nanosized rutile and anatase particles*, Chem. Mater. **7** (1995), pp. 663 – 667.

[10]. Churl Hee Cho, Moon Hee Han, Do Hyeong Kim, Do Kyung Kim, *Morphology evolution of anatase TiO_2 nanocrystals under a hydrothermal condition (pH = 9.5) and their ultra-high photo-catalytic activity*, Mat. Chem. and Phys. **92** (2005), pp. 104 – 111.

[11]. Conde-Gallardo A., Guerrero A., Fragoso R., and Castillo N., *Gas-phase diffusion and surface reaction as limiting mechanisms in the aerosol-assisted chemical vapor deposition of TiO_2 films from titanium diisopropoxide*, J. Mater. Res. **21** (12) (2006), pp. 3205 – 3209.

[12]. Cristina S. Enache, Joop Schoonman, and Roel van de Krol, *Properties of Carbon-doped TiO_2 (Anatase) Photo-Electrodes*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **885** E ©, Materials Research Society (2006), 0885–A10–11.1.

[13]. Faia P.M., Furtado C.S., and Ferreira A. J., *Humidity sensing properties of a thick film titania prepared by a slow spinning process,* Sensors and Actuators B - Chemical **101** (1–2) (2004), pp. 183 – 190.

[14]. Fujishima A. and Honda K., *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature **238** (1972), pp. 37 – 38.

[15]. Gebeyehu D., Brabec C.J., Sariciftci N.S., *Solid-state organic/ inorganic hybrid solar cell based on conjugated polymers and dye-sensitized TiO_2 electrodes*, Thin Solid films **403 – 404** (2002) pp. 271 – 274.

[16]. Gebeyehu D., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Vangeneugden D., Kiebooms R., Vanderzande D., Kienberger F., Schindler H., *Hybrid solar cells on dye-sensitized nanoporous TiO_2 electrodes and conjugated polymer as hole transport materials*, Synthetic Metals **125** (2002), pp. 279 – 287.

[17]. Guha S., Ghosh K. and Keeth J.G., Ogale S.B. and Shinde S.R., Simpson J.R., Drew H.D., and Venkatesan T., *Temperature-dependent optical studies of $Ti_{1-x}Co_xO_2$*, Appl. Phys. Lett. **83** (16) (2003), pp. 3296 – 3298.

[18]. Gümüş C., Ozkendir O.M., Kavak H., Ufuktepe Y., *Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method*, J. Optoel. and Adv. Mater. **8** (1) (2006), pp. 299 – 303.

[19]. Hu Y., Tan O.K., Cao W., Zhu W., *Fabrication and characterization of nano-sized $SrTiO_3$-based oxygen sensor for near room-temperature operation*, IEEE Sensors Journal **5** (5) (2005), pp. 825 – 832.

[20]. Hunt A.T., Cohran J.K., and Carter W.B., *Combustion Chemical Vapor Deposition of Films and Coatings*, U.S. Patent Number 5,652,021 (1997).

[21]. Im S., Jin B.J., Yi S., *Ultraviolet emission and microstructural evolution in pulsed-laser-deposited ZnO films*, Appl. Phys. Lett. **87** (2000), pp. 4558 – 4561.

[22]. Jung Hyeun Kim, Thomas A. Germer, George W. Mulholland, and Sheryl H. Ehrman, *Size-Monodisperse Metal Nanoparticles Via Hydrogen-Free Spray Pyrolysis*, Advanced Materials **14** (7) (2002), pp. 518 – 521.

[23]. Kamat P.V. and Dimitrijevic N.M., *Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion*, Solar Energy **44** (2) (1990), pp. 83 – 89.

[24]. Kim Jin Ho, Kim Sae Hoon, and Shiratori Seimei, *Fabrication of nanoporous and hetero structure thin film via a layer-by-layer self assembly method for a gas sensor*, Sensors and Actuators B-Chemical **102** (2) (2004), pp. 241 – 247.

[25]. Kim S.H., Liu B.Y.H., and Zachariah M.R., *Synthesis of Nanoporous Metal Oxide Particles by a New Inorganic Matrix Spray Pyrolysis Method*, Chem. Mater. **14** (7) (2002), pp. 2889 – 2899.

[26]. Kohjiro Hara, Zhong-Sheng Wang, Nagatoshi Koumura, Kazuhiro Saito, Efficient *organic-dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells* (PDF), *http://www.gsasprogram.org*/LiteratureDSC–OSC/DSC/.

[27]. Kohjiro Hara, Kazuhiro Sayama, Hironori Arakawa, *Semiconductor-sensitized solar cells based on nanocrystalline In_2S_3/In_2O_3 thin film electrodes*, Solar Energy Mat. & Solar cells **62** (2000), pp. 441 – 447.

[28]. Lal M., Chhabra V., Ayyub P., and Maitra A., *Preparation and characterization of ultrafine TiO_2 particles in reverse micelles by hydrolysis of titanium di-ethylhexyl sulfosuccinate*, J. Mater. Res. **13** (5) (1998), pp. 1249 – 1254.

[29]. Lang Let M. and Joubert J.C., *Chemistry of Advanced Materials*, C.N.R. Rao (Blackwell), Oxford 1993.

[30]. Larson A. and Falconer J.L., *Characterization of TiO_2 Photocatalysts used in TCE Oxidation*, Appl. Catal. B **4** (1994), pp. 325 – 342.

[31]. Longo C., Cachet H., Folcher G., Nogueira A.F., De Paoli M.A., *Solid-state Solar Cell Based on Dye Sensitized TiO_2/SnO_2: Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Proceeding of the 13th Workshop on Quantum Solar Energy Convertion – (QUANTSOL 2001), Kirchberg in Tirol, Österreich (2001). (Online: http://www.esqsec.unibe.ch/Longo.pdf).

[32]. Madhusudan Reddy K., Gopal Reddy C.V., and Manorama S.V., *Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO_2*, Journal of Solid State Chemistry **158** (2001), pp.180 – 186.

[33]. Micheli A.L., *Fabrication and performance evaluation of a titania automotive exhaust gas sensor*, American Ceramic Society Bulletin **54** (1984), pp. 694 – 698.

[34]. More A.M., Gunjakar J.L., Lokhande C.D., *Liquefied petroleum gas (LPG) sensor properties of interconnected web-like structured sprayed TiO_2 films*, Sensors and Actuators B, **129** (2008), pp. 671 – 677.

[35]. Nguyễn Đức Nghĩa, *Hoá học nano*, NXB Tự nhiên và Công nghệ, 2007.

[36]. Nickolay Golego, Studenikin S.A., and Michael Cocivera, *Sensor Photoresponse of Thin-Film Oxides of Zinc and Titanium to Oxygen Gas*, J. Elec.chem. Soc. **147** (4) (2000), pp. 1592 – 1594.

[37]. N.N. Dinh, L.H. Chi, T.T.C. Thuy, D.V. Thanh, T.P. Nguyen, *Nano-structured polymeric composites used for light emitting diodes*, Proceedings of the 1st IWOFM and 3rd IWONN

Conference, HaLong, Vietnam (2006), pp. 501-502.

[38]. Oliver Wilhelm, *Deposition of thin YSZ films by spray pyrolysis*, *Electrohydrodynamic spraying – Transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional films*, Doc. Sci Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, pp. 83 – 98.

[39]. O' Sullivan J.P., and Wood G.C., *Electron-Optical Examination of Sealed Anodic Alumina Films: Surface and Interior Effects*, J. Electrochemical Society **116** (1969), pp. 1351 – 1357.

[40]. Ping Yang , Cheng Lu, Nanping Hua, Yukou Du, *Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe^{3+} and Eu^{3+} ions for photocatalysis*, Materials Letters **57** (2002), pp. 794 – 801.

[41]. Pravin S. Shinde, Pramod S. Patil, Popat N. Bhosale, and Chandrakant H. Bhosalew, Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of Sprayed TiO_2 Thin Films: *Effect of Precursor Concentration*, J. Am. Ceram. Soc. **91 (**4) (2008), pp. 1266 – 1272.

[42]. Sathyamoorthy R., Sudhagar P., Chandramohan S., and Vijayakumar K.P. *Photoelectrical properties of crystalline titanium dioxide thin films after thermo-annealing*, Crys. Res. Tech. **42**(5) (2007) 498-503.

[43]. Schmid G., Baumle M., Greekens M., Heim I., Osemann C., and Sawitowski T., *Current and future applications of nanoclusters*, Chem. Soc. Rev. **28** (1999), pp. 179 – 185.

[44]. Shah S.I., Li W., Huang C.P., Jung O., and Ni C., *Study of Nd^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, and Fe^{3+} dopant effect on photoreactivity of TiO_2 nanoparticles*, PNASA6 **99**(2) (2002), pp. 6482-6486.

[45]. Souhir Boujday, Frank Wunsch, Patrick Portes, Jean-Francois Bocquet, Christophe Colbeau-Justin, *Photocatalytic and electronic properties of TiO_2 powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying,* Solar Energy Materials and Solar Cells **83** (2004), pp. 421 – 433.

[46]. Spicera P.T., Chaoulb O., Tsantilisc S. and Pratsinisc S.E., *Titania Formation by $TiCl_4$ Gas Phase Oxidation*, Surface Growth and Coagulation, J. Aeros. Sci. **33** (2002), pp. 17-34.

[47]. Tai Weon-Pil, Kim Jun-Gyu and Oh Jae-Hee. *Humidity sensitive properties of nanostructured Al-doped ZnO:TiO_2 thin films*, Sensors and Actuators B-Chemical **96** (3) (2003), pp. 477 – 481.

[48]. Tai Weon Pil, Kim Jun Gyu, Oh Jae Hee, Kim Young Sung. *Preparation and humidity sensing behaviors of nanostructured potassium tantalate: titania films*, Sensors and Actuators B-Chemical **105** (2) (2005), pp. 199 – 203.

[49]. Tang W. S., Wan L., Wei K. and Li D., *Preparation of Nano-TiO2 photocatalyst by Hydrolyzation-precipitation Method with Metatitanic Acid as the Precursor*, J. Mater. Sci. **39 (**2004), pp. 1139-1141.

[50]. Te-Hua Fang , Win-Jin Chang, "Effect of freon flow rate on tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition", *Applied Surface Science* **220** (2003), pp.175 – 180.

[51]. The-Vinh Nguyen, Hyun-Cheol Lee, O-Bong Yang, *The effect of pre-thermal treatment of*

TiO_2 nano particles on the performance of dye-sensitized solar cells, Solar Energy Materials & Solar cells **90** (2006), pp. 967 – 981.

[52]. Thierry Cassagneau, Janos H. Fendler, and Thomas E. Mallouk, *Optical and Electrical Characterizations of Ultrathin Films Self-Assembled from 11-Aminoundecanoic Acid Capped TiO_2 Nanoparticles and Polyallylamine Hydrochloride,* Langmuir **16** (2000), pp. 241 – 246.

[53]. Tsung-Yeh Yang, Lin H.M., Wei B.Y., Wu C.Y., and Lin C.K., *UV Enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO_2*, *Rev. Adv. Mater. Sci*. **4** (2003), pp. 48 – 54.

[54]. Viguie J.C. and Spitz J., *Chemical vapor deposition at low temperatures*, J. Electrochem. Soc. **122** (1975), pp. 585 – 588.

[55]. Wang C.M. and Chungb S.L., *Dye-sensitized solar cell using a TiO_2 nanocrystalline film electrode prepared by solution combustion synthesis*, NSTI Nanotech, California (2007), Copyright © 2007 CRC Press.

[56]. Wong E.W., Sheehan P.E., and Lieber C.M., *Nanobeam Mechanisms: Elasticity, Strength, Toughness of Nanorods and Nanotubes*, *Science* **277** (5334) (1997), pp. 1971 – 1975.

[57]. WO/2003/070640 (2002), "Mixed-Metal Oxide Particles by Liquid Feed Flame Spray Pyrolysis of Oxide Precursors in Oxygenated Solvents Cross-Reference to Related Applications", *Patentscope®,* Serial No. 60/358, 496.

[58]. Yang S., Gao L., *Preparation of Titanium Dioxide Nanocrystallite with High Photocatalytic Activities*, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005), pp. 968-970.

[59]. Zhao Z., Vinson M., Neumuller T., McEntyre J.E., Fortunato F., and Hunt A.T., *Transparent conducting ZnO:Al film via CCVD for amorphous silicon solar cells*, Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, 19^{th} - 24^{th} May 2002, pp. 1282 – 1285.