

TỔNG HỢP ALPHA-OXIT NHÔM SIÊU TINH KHIẾT BẰNG KỸ THUẬT NHIỆT PHÂN PHUN SIÊU ÂM

Đến tòa soạn 15-05-2024

La Thế Vinh*, Phan Văn Hòa, Vũ Thị Tần

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: vinh.lathe1@hust.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF ULTRA HIGH-PURITY ALUMINA α -Al₂O₃ USING ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

Alumina is an inorganic material, depending on its structures and purities so that it is widely used in technical ceramics, catalysts, catalyst supports, ion exchange, bioceramics and other fields. The micromorphology of alumina determines its application in high technology and value-added industry and its development prospects. This paper gives the new method to synthesize ultra high-purity alumina α -Al₂O₃ (99.9%) using ultrasonic spray pyrolysis technique from aluminium nitrate solution. The study of microscopic images, mapping analysis, and XRD patterns revealed that the alumina was separated spherical particles with a thin layer ball-shaped structure that metal oxide was uniformly distributed in the wall of hollow sphere particles and average size about 800-900 nm.

Keywords: high-purity alumina, ultrasonic spray pyrolysis technique, hollow sphere particles

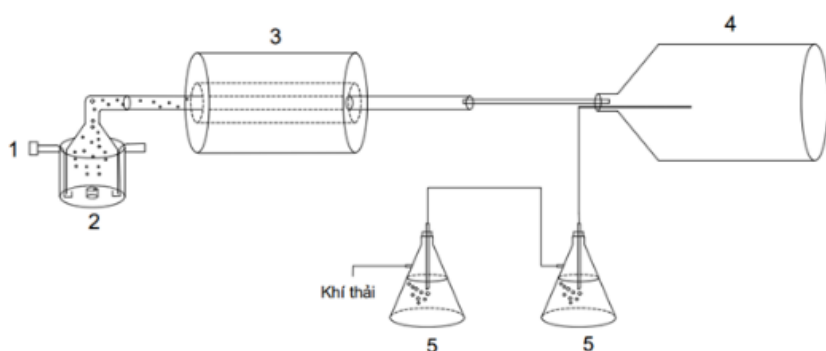
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhu cầu về bột oxit nhôm có độ sạch cao và kích thước hạt nhỏ ngày càng tăng vì nó là nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp sản xuất chất bán dẫn, các thiết bị quang học (đèn LEDS, đèn Laser, đèn Natri cao áp), làm đế cho các con chip điện tử, các bo mạch điện tử (IC), làm lá cách cho pin ion Lithium, sản xuất gốm dùng trong y học (làm xương và khớp nhân tạo), chất phân cực trong màn hình tinh thể lỏng, sản xuất gốm mờ, thủy tinh trong suốt cho mặt kính đồng hồ, vật liệu gốm chịu ăn mòn và mài mòn cao, vật liệu xúc tác và hấp phụ, vật liệu chịu lửa, các loại sensor khí...[1-7].

Nguyên lý tổng hợp vật liệu bằng kỹ thuật nhiệt phân phun siêu âm dựa trên quá trình chuyển hóa dung dịch muối tiền chất từ dạng lỏng sang dạng aerosol (sol khí) bằng các tác nhân cơ học, khí lực học hoặc sóng siêu âm, sau đó dưới tác động nhiệt (trong lò nung hoặc buồng lửa) loại bỏ dung môi từ các hạt aerosol và xảy ra phản ứng phân hủy hợp chất muối ban đầu của kim loại thành vật liệu có cấu trúc siêu mịn. Khi sử dụng công nghệ sóng siêu âm thì các hạt aerosol được tạo nên do quá trình hình thành các bong bóng khí từ trong lòng khối dung dịch dưới tác động của sóng âm thanh tần số rất cao (cỡ hàng triệu Hz), sau đó các bong bóng khí này nổi lên bề mặt dung dịch, tiếp tục bị

vỡ ra thành các hạt aerosol kích thước rất nhỏ ở dạng bột khí với màng mỏng hoặc giọt dung dịch đặc (hình 1). Các hạt aerosol dạng bột khí sau đó sẽ dễ dàng bay lên trong không khí, trong khi các giọt đặc chủ yếu rơi trở lại bề mặt dung dịch.

Bài báo đưa ra phương pháp tổng hợp oxit nhôm siêu mịn, độ sạch cao theo kỹ thuật nhiệt phân phun siêu âm. Kết quả nghiên cứu mở ra một hướng mới trong tổng hợp vật liệu vô cơ.



CHÚ THÍCH:

1. Thiết bị đẩy khí
2. Bộ phun sương siêu âm
3. Lò nung
4. Bộ thu sản phẩm
5. Bộ hấp thụ axit

Hình 1. Sơ đồ quy trình tổng hợp oxit nhôm theo phương pháp nhiệt phân phun siêu âm

- Ống cao nhôm: dài 45cm và 120cm, đường kính trong 3.5cm, dày 0.5cm.

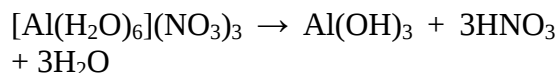
- Bộ thu sản phẩm

- Bộ hấp thụ hơi axit

- Các dụng cụ thủy tinh: cốc thủy tinh các loại, ống đong, pipet, bình định mức...

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Dung dịch tiền chất là $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ có nồng độ xác định được cho vào bộ phun siêu âm 2 và chuyển thành sương mù. Sau đó, các hạt sương được đưa sang lò nung ống đã ổn định nhiệt độ nhờ thiết bị đẩy khí. Tốc độ di chuyển của hơi qua lò được kiểm soát nhờ thiết bị sủi bọt khí, van điều tiết và lưu lượng khí (duy trì ở tốc độ 7L/ph). Phản ứng phân hủy muối nhôm trong lò nung có mô tả như sau:



2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và dụng cụ

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (PA, Trung Quốc)

- Máy tạo sương siêu âm

- Máy sục khí: lưu lượng khí max = 16L/ph; 220-240V; tần số 50/60Hz

- Cân phân tích

- Lò nung ống có chiều dài 40cm



Sau khi ra khỏi ống của lò nung 3, nhôm oxit được giữ lại trong bộ thu sản phẩm 4, khí và hơi axit đi ra được hấp thụ vào nước trong bộ thu axit, khí sạch sau khi hấp thụ hết axit được đưa vào tủ hút và đưa ra ngoài không khí (hình 1).

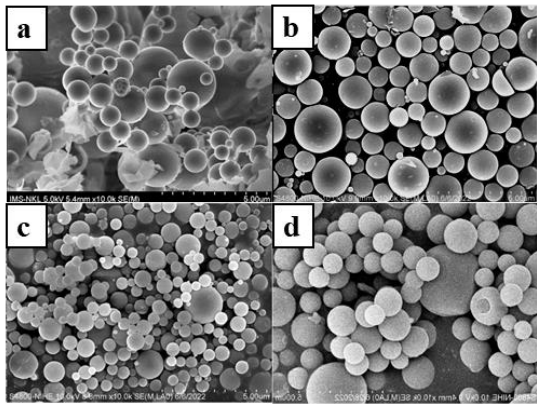
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Nghiên cứu được thực hiện với nồng độ dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0M, nhiệt độ lò nung 650°C, 750°C, 850°C, 950°C, thời gian thí nghiệm 1.5 giờ, tốc độ lưu lượng khí 7L/phút. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hình thái học bề mặt hạt Al_2O_3 được cho ở hình 2.

Kết quả trên hình 2 cho thấy bột nhôm oxit thu được gồm các hạt chủ yếu có

dạng hình cầu, các hạt tách rời nhau, kích thước từ 800nm – 1µm, một số hạt có kích thước 4-5µm. Từ kết quả trên cho thấy nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều đến kích thước hạt nhôm oxit, tuy nhiên ở 950°C bề mặt hạt không nhẵn như các nhiệt độ thấp, điều này được lý giải là ở nhiệt độ 950°C bắt đầu xảy ra hiện tượng thiêu kết bề mặt hạt Al_2O_3 . Do cần tạo sản phẩm dạng $\alpha-Al_2O_3$ nên các nghiên cứu tiếp theo sẽ thực hiện ở 950°C.



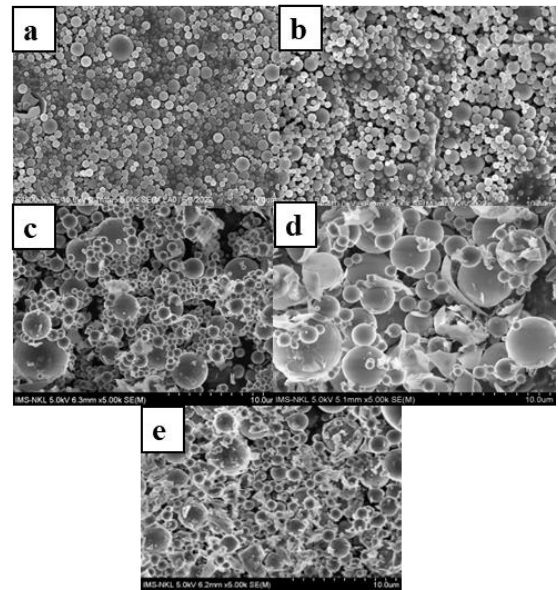
Hình 2. Ảnh SEM mẫu Al_2O_3 tạo thành ở 650 °C (a), 750 °C (b), 850 °C (c), 950 °C (d)

3.2 Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

Nghiên cứu được thực hiện với các nồng độ dung dịch $Al(NO_3)_3$ 0,2M; 0,4M; 0,6M; 0,8M; 1,0M. Nhiệt độ lò nung 950°C, thời gian thí nghiệm 1.5 giờ, tốc độ lưu lượng khí 7L/phút.

Kết quả hình 3 cho thấy khi tăng nồng độ dung dịch thì kích thước hạt tăng. Ở nồng độ loãng 0,2M các hạt nhôm oxit thu được ở dạng hình cầu khá đồng đều, dao động trong khoảng 400 – 500nm, tuy nhiên, lượng sản phẩm tạo ra rất ít.

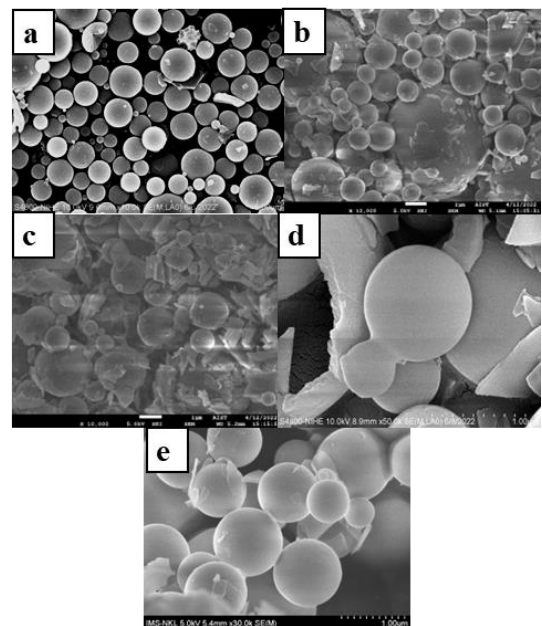
Khi tăng nồng độ đến 0,4M các hạt có kích thước chủ yếu cỡ 700–800nm, số lượng hạt to ít. Tiếp tục tăng nồng độ lên 0,6M; 0,8M; 1,0M thì số lượng hạt to và rộng tăng lên, nhiều hạt bị vỡ, kích thước dao động từ 1–2µm. Do cần tăng năng suất để có thể áp dụng vào thực tiễn nên nghiên cứu tiếp theo chọn nồng độ dung dịch $Al(NO_3)_3$ là 1,0M.



Hình 3. SEM mẫu Al_2O_3 ứng với nồng độ $Al(NO_3)_3$ 0,2M (a), 0,4M (b), 0,6M (c), 0,8M (d), 1,0M (e)

3.3 Ảnh hưởng của tốc độ lưu lượng khí

Nghiên cứu được thực hiện với nồng độ dung dịch $Al(NO_3)_3$ 1,0M, nhiệt độ lò nung 950°C, thời gian thí nghiệm 1.5 giờ với tốc độ lưu lượng khí 3.5L/phút; 7L/phút và 14L/phút.



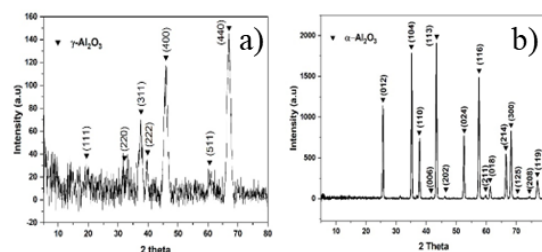
Hình 4. Ảnh SEM mẫu Al_2O_3 ở 950°C với tốc độ lưu lượng 3.5L/phút (a), 7L/phút (b), 14L/phút (c) và chiều dài ống nung 55cm (d) và 120cm (e)

Do vậy các nghiên cứu tiếp theo sẽ thực hiện ở tốc độ lưu lượng 3,5L/phút.

Nghiên cứu được thực hiện với nồng độ dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0M, nhiệt độ nung 950°C trong thời gian 1,5 giờ, tốc độ lưu lượng khí 3.5L/phút. Khi sử dụng ống nung dài 55cm thì tạo ra sản phẩm là các mảnh vỡ (hình 4d). Khi sử dụng ống nung dài 120cm thì thu được hạt nhôm oxit hình cầu, các hạt tách rời nhau có kích thước chủ yếu khoảng 500-1000nm, một số hạt to kích thước 4-5 μm (hình 4e). Sự khác biệt này có thể giải thích là khi sử dụng ống nung ngắn thì các hạt bị nóng lên quá nhanh, bên trong các hạt vẫn ở dạng dung dịch nước, khi nung nước bị đột nóng tạo ra hơi nước bên trong hạt làm cho hạt phồng to, rỗng, dễ bị vỡ thành các mảnh. Vì vậy với tốc độ lưu lượng khí 3.5L/phút nên chọn ống nung dài 120 cm.

Mẫu oxit nhôm sau khi tạo thành ở 950⁰C tiếp tục được nung trong không khí ở 1200⁰C trong 1,5 giờ. Thành phần pha mẫu oxit nhôm trước và sau khi nung được cho trên hình 5.

cũng tương tự với nghiên cứu của V. Jokanovic và cộng sự [8].



Nghiên cứu hình dạng hạt Al_2O_3 sau khi nung ở 1200°C trong 1,5 giờ cho thấy không có sự kết dính giữa các hạt.

Phân tích thành phần hóa học mẫu bột oxit nhôm theo phương pháp phổ tán xạ tia X (EDX) cho thấy thành phần hóa học trong mẫu chỉ gồm Al và O, hoàn toàn không có tạp chất. Phân tích theo phương pháp XRF mẫu Al_2O_3 cho thấy hàm lượng Al_2O_3 trong mẫu chiếm 99,9%.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được bột oxit nhôm siêu mịn, có độ sạch cao, dạng hạt hình cầu, kích thước trung bình 800-900nm, diện tích bề mặt riêng lớn theo phương pháp nhiệt phân phun siêu âm từ dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
- Đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ, nồng độ dung dịch, tốc độ lưu lượng khí và chiều dài của ống nung đến hình dạng,

cấu trúc, kích thước hạt của bột nano oxit nhôm.

- Bột oxit nhôm tạo thành theo phương pháp nhiệt phân phun siêu âm có độ sạch cao, hạt hình cầu và kích thước nhỏ, có thể ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác, hấp phụ hay làm nguyên liệu cho một số lĩnh vực công nghệ cao.

LỜI CẢM ƠN: Bài báo được thực hiện dưới sự tài trợ kinh phí từ đề tài Nghị định thư “Nghiên cứu công nghệ sản xuất bột alumina tinh khiết từ nhôm hydroxit của Việt Nam dùng cho sản xuất hạt nghiền Hiper Al997”, mã số mã số NDT/DE/22/15 thuộc Chương trình ZIM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Andrey Zhuk, Mikhail Vlaskin, Evgeny Shkolnikov, Grayr Ambaryan, (2015). High-purity alumina production technology: Hydrothermal oxidation of aluminum and following thermal treatment, *Materials, Methods & Technologies*, **9**.

[2] Fujiwara, S., Tamura, Y., Maki, H., Azuma, N. & Takeuchi, Y., (2007). Development of New High-Purity Alumina. *Sumotomo Kagaku*, **2007-I**, 1-10.

[3] Grinberg, E. E., Saradzhev, V. V., Levin, Y.I & Ryabenko, E. A., (2002). Preparation of Fine Alumina Powders by Hydrolysis of Aluminum Isopropylate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **75**, 245-247.

[4] Mekasuwandumrong, O., Silveston, P. L., Praserttham, P., Inoue, M., Pavarajarn, V. & Tanakulrungsank, W., (2003). Synthesis of thermally stable micro spherical χ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil. *Inorganic Chemistry Communications*, **6**, 930-934.

[5] Pacewska, B. & Keshr, M., (2002). Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. *Thermochimica Acta*, **385**, 73-80.

[6] Shkolnikov, E. I., Lisicyn A. V., Vlaskin, M. S., Zhuk, A. Z. & Sheindlin, A. E. (2014), RU Patent 2519450, PCT Patent WO/092599.

[7] Shkolnikov, E. I., Shaitura, N. S. & Vlaskin, M. S., (2013). Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation of aluminum. *The Journal of Supercritical Fluids*, **73**, 10-17.

[8] V. Jekanovic, Dj. Janackovic, A. M. Spasic and D. Uskokovic, (1996). Synthesis and Formation Mechanism of Ultrafine Spherical Al_2O_3 powders by Ultrasonic Spray pyrolysis. *Materials Transactions, JIM*, **37(4)**, 627-635.