



## Chương 3. Phương pháp Precursor

*Phan Văn Tường*

*Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm*

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 27 – 33.

*Từ khoá:* Phương pháp đồng kết tủa, phương pháp Precursor nguyên tử.

---

*Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.*

---

## Mục lục

<b>Chương 3</b>	<b>CÁC PHƯƠNG PHÁP PRECURSOR.....</b>	<b>2</b>
3.1	Phương pháp precursor phân tử.....	2
3.1.1	Phương pháp đồng kết tủa .....	2
3.1.2	Phương pháp precursor nguyên tử (precursor ion).....	5

## Chương 3

# CÁC PHƯƠNG PHÁP PRECURSOR

Trong phương pháp gồm truyền thống, mức độ khuếch tán các chất tham gia phản ứng dưới dạng các hạt. Mặc dầu với thiết bị nghiền hiện đại hiện nay thì kích thước các hạt cũng chỉ tới khoảng 1 micromet, nghĩa là trong các hạt đó cũng chứa một số rất lớn các phân tử chất tham gia phản ứng. Ở phương pháp precursor người ta thực hiện khuếch tán các chất tham gia phản ứng ở mức độ phân tử (precursor phân tử) hoặc mức độ nguyên tử (precursor nguyên tử). Hỗn hợp ban đầu được gọi là precursor đó có tỉ lệ các ion kim loại đúng theo hợp thức của hợp chất ta cần tổng hợp.

### 3.1 Phương pháp precursor phân tử

#### 3.1.1 Phương pháp đồng kết tủa

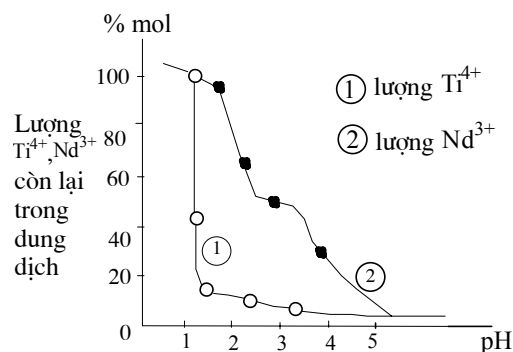
Ví dụ chúng ta cần tổng hợp gồm nêôđim đítitanat  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Theo phương pháp gồm truyền thống chúng ta trộn hai oxit ban đầu theo tỷ lệ mol  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  bằng 1/2 rồi nung lên nhiệt độ cao để thực hiện phản ứng giữa các pha rắn



Theo phương pháp đồng kết tủa chúng ta chuẩn bị hỗn hợp dung dịch chứa hai muối nêôđim và titan rồi thực hiện phản ứng đồng kết tủa (dưới dạng hiđroxit, cacbonat, oxalat...) sao cho sản phẩm rắn kết tủa thu được, ứng với tỷ lệ Nd/Ti như trong sản phẩm gồm mong muốn  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Cuối cùng tiến hành nhiệt phân sản phẩm rắn đồng kết tủa đó.

Ở đây chúng ta phải lưu ý 2 vấn đề là:

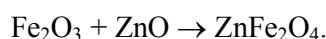
a) *Bảo đảm đúng quá trình đồng kết tủa* nghĩa là kết tủa đồng thời cả hai kim loại đó. Ví dụ với hỗn hợp chứa hai ion  $\text{Nd}^{3+}$  và  $\text{Ti}^{4+}$ , nếu ta kết tủa dưới dạng hiđroxit  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  và  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  thì việc thực hiện phải kết tủa đồng thời. Chúng ta biết rằng muối titan bị thủy phân rất mạnh do đó phải giữ trong dung dịch rất axit để tránh quá trình thủy phân. Điều này có nghĩa là pH của hỗn hợp hai muối có giá trị rất bé (pH khoảng từ 0 đến 1). Mặt khác, pH kết tủa  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  có giá trị khoảng 3,8 còn pH bắt đầu kết tủa của nêôđim có giá trị khoảng 6. Do đó, khi chúng ta rót dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào hỗn hợp có chứa hai muối  $\text{NdCl}_3$  và  $\text{TiCl}_3$  rất axit sẽ xảy ra tình trạng kết tủa  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  trước và sau khi lượng  $\text{Ti}^{4+}$  chỉ còn lại rất ít mới bắt đầu quá trình kết tủa  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . Như vậy, chúng ta không thực hiện đúng sự kết tủa đồng thời (xem hình 13). Để thực hiện kết tủa đồng thời thì cần phải tiến hành ngược lại. Nghĩa là rót dung dịch chứa hai muối vào dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**Hình 13. Sự phụ thuộc giữa pH của hỗn hợp và lượng Ti<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup> còn lại trong dung dịch vào giá trị pH [36]**

b) Phải đảm bảo trong precursor tức là hỗn hợp pha rắn chứa hai ion kim loại theo đúng tỉ lệ như trong sản phẩm gốm mong muốn. Để thực hiện yêu cầu này không phải dễ dàng. Chúng ta đã biết rằng tích số tan của các chất khác nhau rất khác nhau, do đó trong hỗn hợp hai chất kết tủa có thể chứa hai kim loại không đúng như hai kim loại đó trong dung dịch chuẩn bị ban đầu.

Ví dụ tổng hợp ferrit theo phương pháp gốm truyền thống thì thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao giữa hai oxit:



Theo phương pháp đồng kết tủa, chúng ta cho axit oxalic tác dụng với dung dịch chứa đồng thời hai muối sunfat sắt và sunfat kẽm trong môi trường axit với tỷ lệ cation Fe<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> trong dung dịch là 2/1. Nhưng vì tích số tan của ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng  $2,75 \cdot 10^{-8}$  còn tích số tan của FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng  $2 \cdot 10^{-7}$  do đó trong pha rắn kết tủa tỷ lệ Fe<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> thu được không thể đúng như yêu cầu của sản phẩm gốm. Từ đó chúng ta thấy rằng việc chọn điều kiện để thu được pha kết tủa có tỷ lệ các cation kim loại theo ý muốn đòi hỏi phải tiến hành thực nghiệm, hoặc bằng tính toán trước. Ví dụ hệ FeSO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> chúng tôi đã xác định bằng con đường thực nghiệm sự phụ thuộc của tỷ lệ Fe<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> trong pha kết tủa (y) và tỷ lệ có trong dung dịch chuẩn bị ban đầu (x) là:  $y = 0,933x - 0,026$  [1].

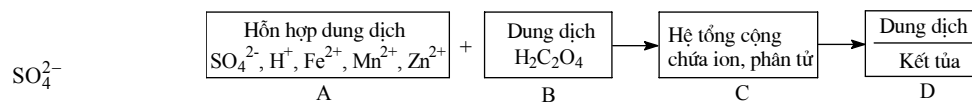
Với hệ FeSO<sub>4</sub>-MnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> chúng tôi đã xác định bằng con đường thực nghiệm về sự phụ thuộc giữa tỷ lệ Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> trong pha kết tủa (y) và tỷ lệ đó trong dung dịch chuẩn bị ban đầu (x) là:  $y = 1,657x - 0,084$  [1].

Việc thực hiện phản ứng đồng kết tủa chứa nhiều cation kim loại đòi hỏi phải tiến hành thực nghiệm, hoặc tính toán phức tạp hơn nữa. Ví dụ cần tổng hợp ferrit có công thức là Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với giá trị x hoàn toàn xác định chúng ta phải tính toán để chuẩn bị dung dịch sunfat sắt, sunfat mangan, sunfat kẽm với tỷ lệ cation như thế nào để khi phản ứng với axit oxalic cho thu được pha rắn kết tủa ứng với công thức Zn<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Để giải quyết vấn đề đó chúng tôi đã tiến hành đồng thời hai phương pháp:

#### **Phương pháp tính [2]**

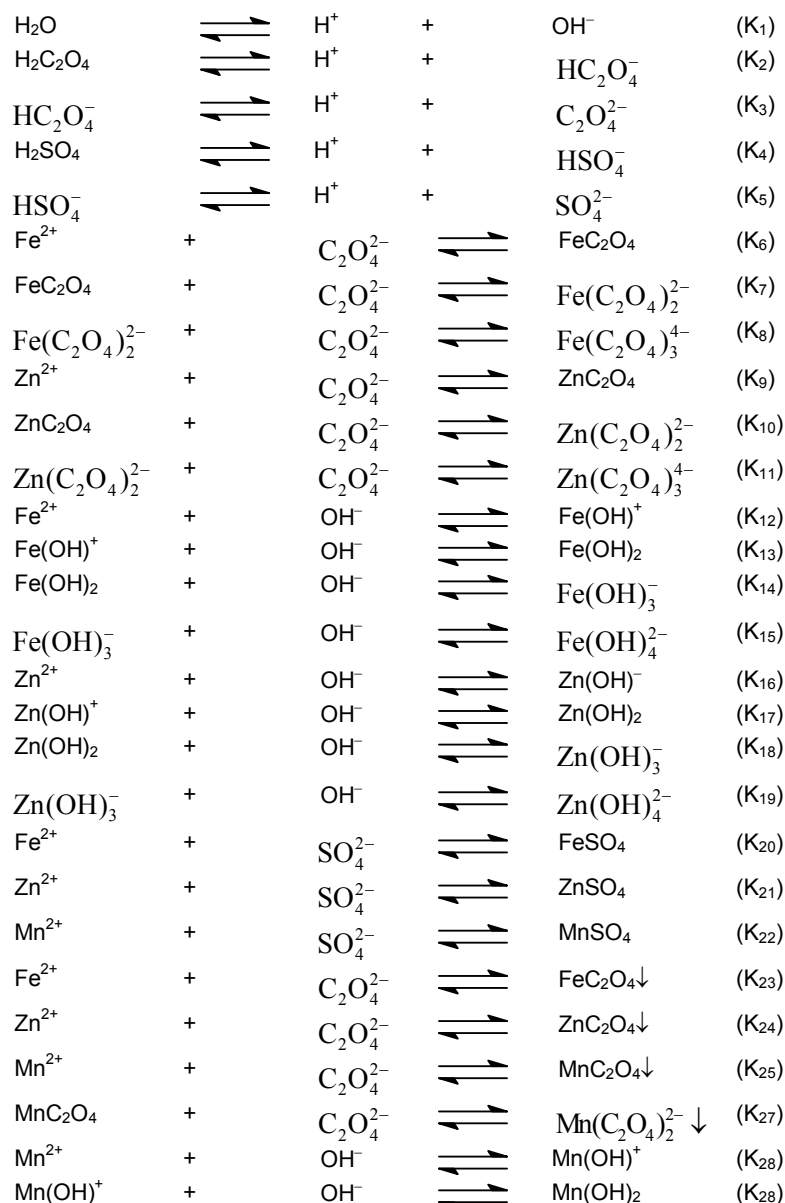
Có thể tóm tắt mô hình bài toán như sau:



**Hình 14. Mô hình bài toán**

Xem một cách gần đúng là quá trình trộn không thay đổi thể tích và nhiệt độ ở  $25^\circ\text{C}$  ( $V_C = V_A + V_B$ ).

Lúc đạt cân bằng trong hệ D có các phương trình phản ứng sau:



Vấn đề đặt ra là tính nồng độ lúc cân bằng của 35 phân tử trong hệ D, dựa vào các giá trị K trong tài liệu tham khảo. Từ đó cho phép xác định khi muốn kết tủa một pha có công thức  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (với giá trị x nhất định) thì phải chuẩn bị dung dịch ban đầu có tỷ lệ bao nhiêu.

### Phương pháp thực nghiệm [15]

Như chúng tôi đã nói khi nghiên cứu hệ  $\text{ZnSO}_4\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ta có tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  trong pha kết tủa (y) phụ thuộc vào tỷ lệ đó trong dung dịch ban đầu (x) là  $y = 0,933x - 0,026$  với hệ  $\text{MnSO}_4\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sự phụ thuộc đó là  $y = 1,657x - 0,084$ .

Từ hai phương trình đó chuẩn bị hai dung dịch: dung dịch A có tỷ lệ nồng độ ban đầu của  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  sao cho trong pha kết tủa có tỷ lệ đó là 2, dung dịch B có tỷ lệ nồng độ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  ban đầu sao cho trong pha kết tủa có tỷ lệ đó là 2.

Từ hai dung dịch A và B chuẩn bị dãy đồng phân từ gam. Thực hiện phản ứng kết tủa, tiến hành phân tích thành phần kết tủa của tất cả các mẫu.

Bảng 7 cho biết kết quả thu được từ hai phương pháp trên.

<b>Bảng 7.</b> Kết quả thực nghiệm và tính toán để kết tủa hỗn hợp oxalat theo công thức mong muốn [15]				
Công thức kết quả mong muốn	Nồng độ các muối ban đầu			Phương pháp
	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Mn}^{2+}]$	$[\text{Zn}^{2+}]$	
$\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0,1659	0,0991	0,0201	Thực nghiệm
	0,1403	0,0902	0,0193	Tính toán
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0,1659	0,0612	0,0459	Thực nghiệm
	0,1403	0,0801	0,0294	Tính toán
$\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0,1659	0,0716	0,0233	Thực nghiệm
	0,1403	0,0701	0,0394	Tính toán

Sự sai khác giữa hai phương pháp này có thể do các nguyên nhân sau:

- Trong thực nghiệm có tiến hành nhiều công đoạn như lọc, rửa, sai số của phép phân tích mà ta không lưu ý đến.
- Trong tính toán đều dựa vào các giá trị tích số tan, hằng số điện ly... mà các tài liệu tham khảo khác nhau cho các số khác nhau.

Những điều đó nói lên tính phức tạp của vấn đề. Theo chúng tôi con đường thực nghiệm sẽ cho kết quả đáng tin cậy nhất trong thực tế.

Cũng bằng phương pháp đồng kết tủa chúng tôi đã tổng hợp được gốm đititanat đất hiếm  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  khi dùng dung dịch amoni oxalat để kết tủa đồng thời  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  dưới dạng  $(\text{LnTiO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [3].

### 3.1.2 Phương pháp precursor nguyên tử (precursor ion)

Chuẩn bị pha rắn ban đầu dưới dạng tinh thể trong đó có sự phân bố trật tự các cation kim loại mong muốn và có thành phần chính xác. Điều này được thực hiện bằng hai cách:

Tổng hợp phức đa nhân hoặc điều chế dung dịch rắn dưới dạng các muối đồng hình.

#### a) Precursor là phức đa nhân

Ví dụ điều chế gốm ferrit mangan  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  có thể bắt đầu bằng việc tổng hợp phức oxoacetato của sắt mangan ứng với công thức  $\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Tiến hành phân hủy nhiệt phức sẽ thu được ferrit mangan có thành phần chính xác. Điều đặc biệt lý thú là phức này có thể chứa nhiều ion kim loại chuyển tiếp khác nhau có công thức tổng quát

$\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3.n\text{H}_2\text{O}$ , trong đó M có thể là Mn, Co, Ni, Zn... do đó, ta có thể tổng hợp được nhiều loại ferrit khác nhau.

Các phức này có thể kết tinh lại trong pyridin để thu được sản phẩm tinh khiết hơn, lúc đó có công thức  $\text{M}_3\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{17}\text{O}_3(\text{OH}).12\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Wickham [16] đã tổng hợp được các phức rắn này với M là Mg, Mn, Co, Ni dưới dạng khá tinh khiết. Sau đó tiến hành phân huỷ nhiệt phức rắn  $\text{M}_3\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{17}\text{O}_3(\text{OH}).12\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  sẽ thu được gốm ferrit có chất lượng tốt (xem bảng 8).

Cụ thể là tỷ số  $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$  tương đối phù hợp với lý thuyết, hằng số mạng lưới a khá phù hợp với tài liệu tham khảo, đặc biệt là giá trị momen từ bão hoà  $n_B$  (trừ trường hợp ferrit mangan) phù hợp với giá trị đã được các tác giả công nhận. Giá trị momen từ bão hoà rất nhạy cảm với sự sai lệch với công thức của ferrit và sự phân bố cation kim loại trong các hốc tứ và bát diện của spinen.

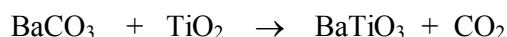
<b>Bảng 8.</b> Thành phần hoá học và tính chất của một số ferrit thu được khi xử lý nhiệt phức pyridinat [10]								
Ferrit	% khối lượng $\text{Fe}^{3+}$		% khối lượng $\text{M}^{2+}$		Tỷ lệ mol $\text{Fe}/\text{M}^{2+}$	Nung ở ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hằng số mạng	Momen từ bão hoà
	Kết quả	Tính	Kết quả	Tính				
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	55,69	55,84	12,41	12,16	1,954	1000	8,384 $\pm 0,001$	1,37
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	48,32	48,43	23,68	23,82	2,008	1300	8,512 $\pm 0,001$	4,5
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	47,55	47,60	25,24	15,12	1,990	1000	8,388 $\pm 0,001$	3,57
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	47,54	47,65	25,03	25,05	1,997	1000	8,338 $\pm 0,002$	2,12

Phương pháp này cũng được sử dụng để tổng hợp gốm cromit  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  có cấu trúc spinen. Nếu tổng hợp gốm cromit theo phương pháp gốm truyền thống (phản ứng trực tiếp giữa hai oxit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  và oxit kim loại MO) thì giai đoạn nghiền trộn rất lâu và đặc biệt là phải nung ở nhiệt độ rất cao ( $1400\div 1700^{\circ}\text{C}$ ) mà vẫn không thể thu được sản phẩm đồng thể vì rằng oxit crom và oxit kim loại hoá trị 2 đều có nhiệt độ nóng chảy cao và tương đối trơ về hoá học. Whipple và Wold đã sử dụng phương pháp precursor để tổng hợp được một số cromit (bảng 9).

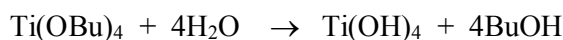
<b>Bảng 9.</b> Tổng hợp một số cromit theo phương pháp precursor [10]			
Cromit	Precursor	Tỷ lệ $\text{Cr}^{3+}/\text{M}^{2+}$	Hiệu suất %
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$	$2,010 \pm 0,002$	70
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$	$1,999 \pm 0,002$	75
$\text{MnCr}_2\text{O}_4$	$\text{MnCr}_2\text{O}_7.4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$2,015 \pm 0,002$	90
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	$\text{CoCr}_2\text{O}_7.4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$2,012 \pm 0,002$	90
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{CrO}_4).2\text{NH}_3$	$2,000 \pm 0,003$	43
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{CrO}_4).2\text{NH}_3$	$1,995 \pm 0,0006$	77
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$	$1,995 \pm 0,003$	80

Nhờ có sự phân bố ion của các kim loại một cách có trật tự trong precursor, nên tỷ lệ  $\text{Cr}^{3+}/\text{M}^{2+}$  khá phù hợp với giá trị lý thuyết và sản phẩm gồm thu được hoàn toàn đồng nhất. H. Tamaki, Z.J. Zhong,... đã tổng hợp được nhiều gồm spinen  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  bằng cách phân hủy nhiệt phức  $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{OX})_3]\}$  [17].

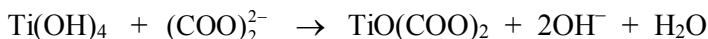
Bari titanat  $\text{BaTiO}_3$  có hằng số điện môi cao, được sử dụng trong các tụ điện, thời gian đầu được tổng hợp theo phương pháp gồm truyền thống bằng cách nung hỗn hợp bari cacbonat và các oxit titan ở nhiệt độ cao.



Nhưng để tạo được loại gốm có tính chất tốt hơn thì sản phẩm phải có kích thước hạt thích hợp, muốn thế thì phải tổng hợp bằng phương pháp precursor bari titaninoxalat có công thức là  $\text{BaTiO}((\text{COO})_2)_2$  rồi phân hủy nhiệt. Theo cách đó ban đầu tiến hành thủy phân butoxit titan [16].



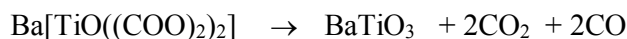
Hoà tan kết tủa trong axit oxalic



Rót từ từ dung dịch  $\text{BaCl}_2$  vào đó sẽ xảy ra phản ứng kết tủa phức rắn



Tiến hành phân hủy nhiệt phức rắn sẽ cho sản phẩm

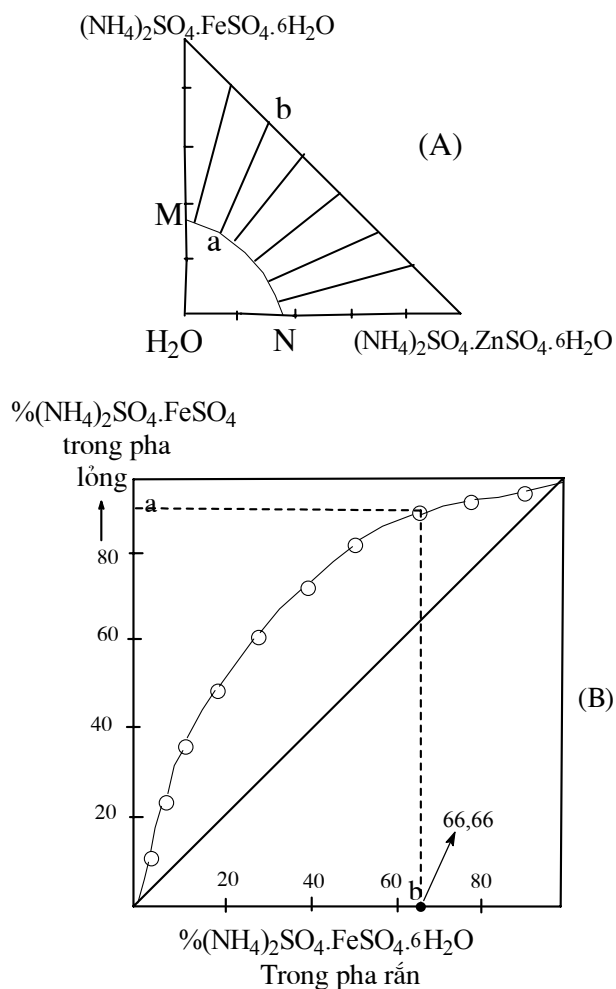


Sản phẩm tạo thành theo phương pháp này gồm những tinh thể có kích thước rất bé nên bề mặt riêng khá lớn, rất thuận lợi cho việc sử dụng làm chất xúc tác hoặc làm tụ điện. Để sử dụng làm việc khác thì phải tiến hành nuôi đơn tinh thể lớn hơn.

### ***b) Precursor là dung dịch rắn dưới dạng các muối đồng hình***

Theo phương pháp này chúng ta phân tán các cation kim loại khác nhau vào trong một pha đồng thể là dung dịch rắn của các muối đồng hình. Ví dụ muối mohl có công thức  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.\text{MSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ . Trong đó M có thể là cation hóa trị II của sắt, niken, kẽm, coban, mangan... được phân bố đồng đều trong mạng lưới dung dịch rắn. Các thông tin về tính tan đẳng nhiệt của các hệ muối nước bậc ba, bậc bốn... rất quan trọng đối với kỹ thuật chuẩn bị các dung dịch rắn kiểu này. Hình 15 là giản đồ tính tan đẳng nhiệt của hệ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.\text{FeSO}_4.6\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.\text{ZnSO}_4.6\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  ở  $30^\circ\text{C}$ . Từ giản đồ (hình 15A) có thể dựng giản đồ đường cong phân bố Rozeboom như trên hình 15B.

Ví dụ chúng ta muốn tổng hợp ferrit kẽm  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  thì phải chuẩn bị dung dịch rắn ứng với công thức  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.(\text{Zn}_{0,333}\text{Fe}_{0,666})\text{SO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ , nghĩa là trong dung dịch rắn đó phải có tỷ lệ  $\text{Fe}/\text{Zn} = 2$ . Muốn thế thì trong dung dịch rắn phải có chứa 66,666%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.\text{FeSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$  ứng với điểm b ta phải chuẩn bị dung dịch lỏng ứng với điểm a và tiến hành bay hơi đẳng nhiệt ở  $30^\circ\text{C}$ , sẽ thu được dung dịch rắn có sự phân bố các cation kim loại hoàn toàn có trật tự. Tiến hành nhiệt phân dung dịch rắn đó sẽ thu được ferrit.



**Hình 15.**  
Giản đồ tính tan (A) và giản đồ phân bố (B) của hệ  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  ở  $30^\circ\text{C}$

Rất nhiều muối vô cơ có khả năng tạo dung dịch rắn như vậy. Ví dụ phèn nhôm  $(\text{NH}_4)\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  trong đó M là các cation  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ , ... các đihidrat oxalat kim loại hoá trị II  $\text{MC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M là  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , ...)...