



Chương 4. Phương pháp SOL-GEL

Phan Văn Trường

Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 34 – 39.

Từ khoá: Phương pháp SOL-GEN. sợi quang học SiO_2 , liti niobat, LiNbO_3 , SnO_2 , $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$, zeolit, ferrite, Ni-Zn, cordierit.

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

Chương 4	PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL	2
4.1	Nguyên lý chung	2
4.2	Vài ví dụ tổng hợp gốm theo phương pháp sol-gel	3
4.2.1	Tổng hợp sợi quang học SiO_2 (độ tinh khiết 99,999%)	3
4.2.2	Tổng hợp gốm liti niobat LiNbO_3	3
4.2.3	Tổng hợp SnO_2 hoạt hoá	4
4.2.4	d) Tổng hợp dung dịch rắn $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	4
4.2.5	Tổng hợp zeolit	5
4.2.6	Tổng hợp ferrite Ni-Zn	7
4.2.7	Tổng hợp cordierit bằng phương pháp sol-gel	7

Chương 4

PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

4.1 Nguyên lý chung

Phương pháp này ra đời từ những năm 1950÷1960 và được phát triển khá nhanh chóng do có nhiều ưu điểm như:

- Có thể tổng hợp được gốm dưới dạng bột với cấp hạt cỡ micromet, nanomet.
- Có thể tổng hợp gốm dưới dạng màng mỏng, dưới dạng sợi với đường kính $< 1 \text{ mm}$.
- Nhiệt độ tổng hợp không cần cao.

Chúng ta đã biết rằng sol là một dạng huyền phù chứa các tiểu phân có đường kính khoảng $1\div 100 \text{ nm}$ phân tán trong chất lỏng, còn gel là một dạng chất rắn - nửa rắn (solid-semi rigide) trong đó vẫn còn giữ dung môi trong hệ chất rắn dưới dạng chất keo hoặc polyme.

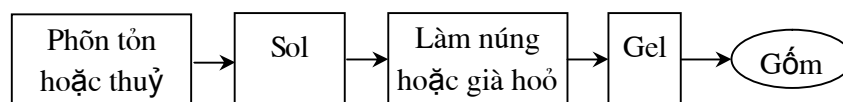
Để tổng hợp gốm theo phương pháp này, trước hết cần chế tạo sol trong một chất lỏng thích hợp bằng một trong hai cách sau:

- Phân tán chất rắn không tan từ cấp hạt lớn chuyển sang cấp hạt của sol trong các máy xay keo.
- Dùng dung môi để thủy phân một precursor cho tạo thành dung dịch keo. Ví dụ dùng nước để thủy phân alcoxyl kim loại để tạo thành hệ keo oxit của kim loại đó.

Từ sol được xử lý hoặc để lâu dần cho già hoá thành gel.

Đun nóng gel cho tạo thành sản phẩm.

Có thể tóm tắt phương pháp sol-gel theo sơ đồ sau:

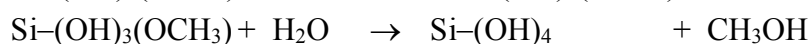
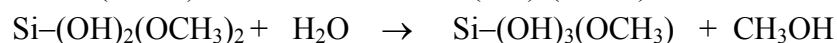


Để nghiên cứu kỹ về phương pháp này nên tìm đọc tài liệu của Lakeman [18]. Dưới đây chỉ trình bày vài ví dụ cụ thể [8].

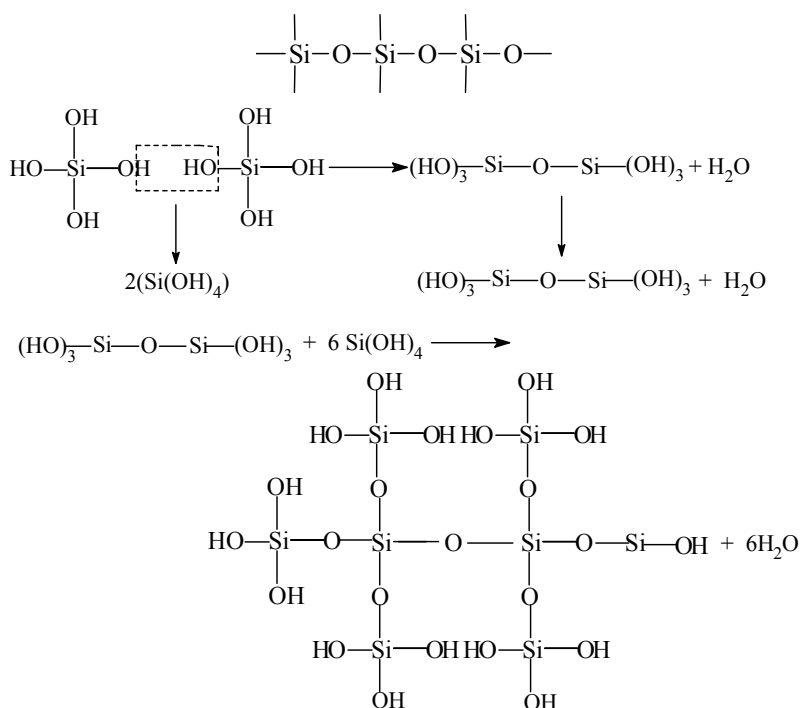
4.2 Vài ví dụ tổng hợp gốm theo phương pháp sol-gel

4.2.1 Tổng hợp sợi quang học SiO₂ (độ tinh khiết 99,999%)

Một yêu cầu quan trọng của sợi quang học SiO₂ là phải đảm bảo thật tinh khiết, đặc biệt là loại trừ các cation của kim loại chuyển tiếp. Muốn thế ta không thể đi từ nguyên liệu đầu là SiO₂ sạch mà phải xuất phát từ hoá chất siêu sạch như các loại alcoxyl của silic Si(OR)₄ với R là CH₃-, C₂H₅-... Tiến hành phản ứng thủy phân:



Tiếp đến là giai đoạn ngưng tụ axit silicic Si(OH)₄ để tạo thành các liên kết:



Khi các tiểu phân ngưng tụ đạt tới một kích thước xác định nào đó thì hình thành hạt keo. Dung dịch sol chảy trôi qua một cái khuôn, tại đây tạo thành sợi đan chéo nhau kéo theo sự hình thành gel. Lúc đã tạo thành gel thì có thể kéo thành sợi. Rượu metylic và nước tại các lỗ gel trong quá trình già hoá chỉ thải ra được một phần, phần còn lại được đuổi ra hết khi sấy khô gel. Cuối cùng silic oxit được nung lên tới 1300 K để làm tăng mật độ thủy tinh.

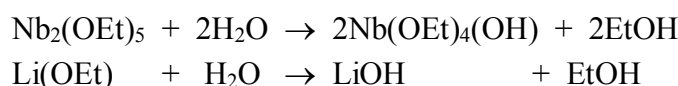
4.2.2 Tổng hợp gốm liti niôbat LiNbO₃

Litiniôbat thuộc loại gốm kỹ thuật điện (ferroelectric) được sử dụng như một bộ phận chuyển mạch quang học.

Phương pháp gốm truyền thống bằng cách nung hỗn hợp hai oxit $\text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ không cho phép thu được sản phẩm đúng hợp thức mong muốn mà chỉ là một hỗn hợp đa pha.

Theo phương pháp sol-gel người ta hoà hỗn hợp etoxit liti LiOEt và êtôxit niôbi $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$ (ở đây Et là C_2H_5 -) vào rượu etanol tuyệt đối đúng theo hợp thức.

Thêm nước dần dần vào hỗn hợp lỏng đồng thể đó để thực hiện phản ứng thủy phân đồng thời cho tạo thành hidroxi-alcoxít.



Các hidroxi-alcoxít ngưng tụ lại tạo thành gel dạng cao phân tử chứa liên kết kim loại-kim loại. Đun nóng gel dần để phân huỷ hợp chất hữu cơ và nước, cuối cùng chế hoá nhiệt thu được litiniôbat.

4.2.3 Tổng hợp SnO_2 hoạt hoá

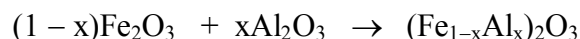
SnO_2 là chất bán dẫn kiểu p có chứa lỗ trống O^{2-} . Độ dẫn của gốm này tăng khi thêm tạp chất Sb^{3+} , Ti^{4+} . Gốm SnO_2 chứa tạp chất được dùng làm điện cực trong suốt như thủy tinh.

Phương pháp sol-gel có ưu điểm là có thể tạo thành một màng mỏng gốm bao phủ lên vật liệu nền.

Ví dụ, để chế tạo đioxit thiếc có chứa tạp chất titan theo phương pháp sol-gel ta tiến hành như sau: thêm dần dần butoxit titan $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ vào dung dịch $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong etanol tuyệt đối. Muối thiếc hai bị thủy phân tạo thành phức hidroxi rồi bị oxi hoá dần thành thiếc bốn dưới dạng sol. Giữ khoảng 5 ngày trong bình để mở sẽ chuyển dần thành gel. Sấy gel ở 333 K dưới áp suất trong thời gian khoảng 2 giờ, rồi tiếp tục đun nóng tới 600 K trong 10 phút sẽ tạo thành màng đioxit thiếc có lẫn tạp chất là Ti^{4+} .

4.2.4 d) Tổng hợp dung dịch rắn $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$

Về thực chất là thay thế một số vị trí của ion Fe^{3+} trong mạng tinh thể Fe_2O_3 bằng ion Al^{3+} . Theo phương pháp gốm truyền thống ta thực hiện phản ứng giữa hai pha rắn:

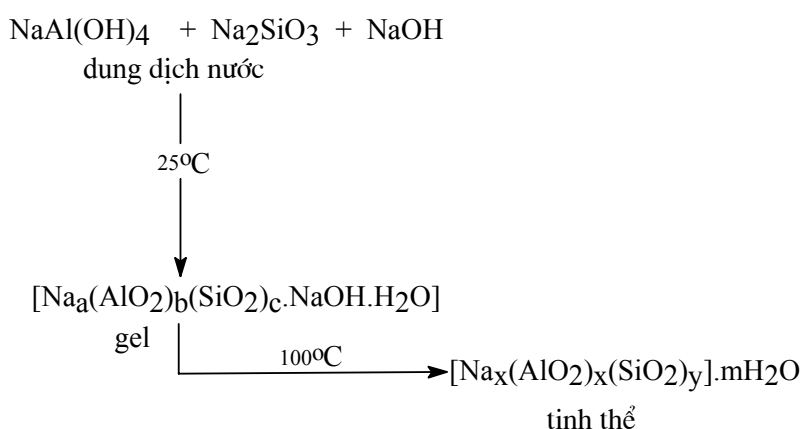


Vì phản ứng chỉ xảy ra ở biên giới tiếp xúc giữa hai hạt oxit, do đó tốc độ phản ứng rất chậm ngay cả ở nhiệt độ cao và kết quả thực nghiệm cho thấy giá trị x chỉ đạt dưới 0,1.

Theo phương pháp sol-gel có thể khuếch tán chất phản ứng trong phối liệu ban đầu ở mức độ ion, do đó phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn và tốc độ cao hơn. Quá trình điều chế được tiến hành như sau: chuẩn bị dung dịch hai muối của Al^{3+} và Fe^{3+} theo tỷ lệ mong muốn rồi thực hiện phản ứng thủy phân để thu dung dịch keo của hidroxit sắt và nhôm. Cho dung dịch sol đó chuyển dần thành gel hoàn toàn đồng nhất. Sấy gel rồi tiến hành phân huỷ nhiệt sẽ thu được sản phẩm gốm $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$.

4.2.5 Tổng hợp zeolit

Phương pháp sol-gel được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp tổng hợp zeolit tức là hợp chất tinh thể của hidrat aluminosilicat. Zeolit có bề mặt riêng rất lớn do trong cấu trúc của nó chứa các hốc trống thông với nhau bằng các kênh dẫn với kích thước xác định (4÷6 Å). Trong các hốc trống và các kênh dẫn đó có thể chứa các phân tử hữu cơ hoặc vô cơ. Bởi vậy zeolit được xem như một loại rây phân tử. Các cation kim loại trong aluminosilicat của zeolit có thể trao đổi dễ dàng với cation kim loại trong dung dịch tiếp xúc với zeolit, có nghĩa là zeolit là một loại cationit. Những đặc tính đó làm cho zeolit có rất nhiều lĩnh vực ứng dụng trong nhiều ngành công nghệ hoá học [19].

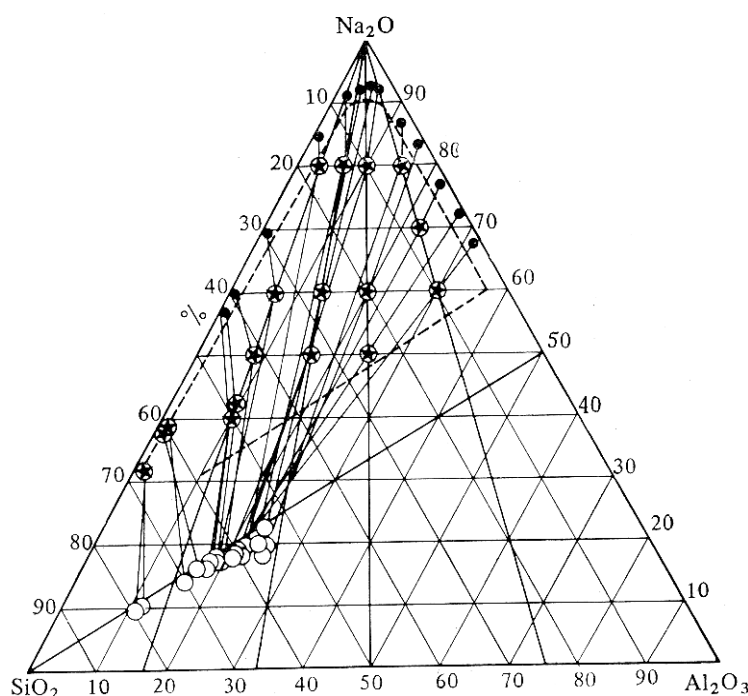
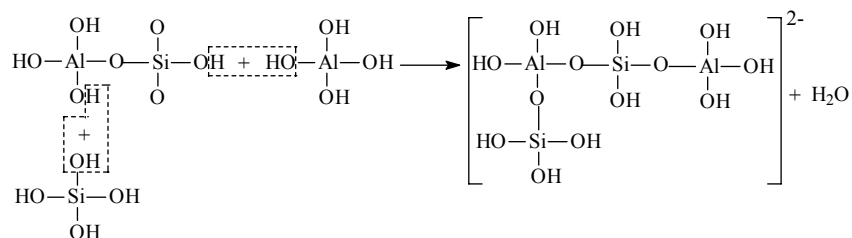
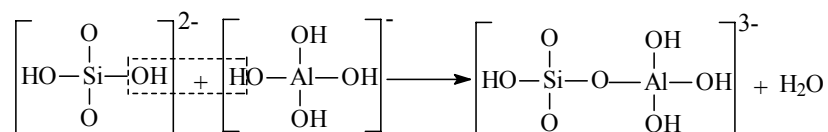


Tổng hợp zeolit có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau [4,5], ở đây chúng tôi chỉ trình bày tóm tắt phương pháp sol-gel. Ví dụ từ dung dịch nước của silicat và aluminat natri tiến hành ngưng tụ ở nhiệt độ phòng sẽ tạo thành gel rồi kết tinh thuỷ nhiệt ở nhiệt độ xác định trong thời gian xác định sẽ tạo thành tinh thể zeolit.

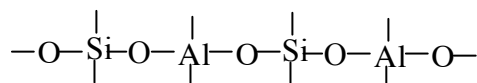
Zhdanov S.P. đã xác định thành phần pha rắn và pha lỏng của gel aluminosilicat natri và trình bày trên hình 16. Trên hình đó cho thấy thành phần gel tập trung trong một khu vực hẹp (các vòng tròn trắng). Tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong hỗn hợp ban đầu (vòng tròn có ngôi sao) thay đổi trong một phạm vi khá rộng (từ 0,33 đến 37) nhưng trong gel thu được sau khi đã sấy khô và đuổi nước giữa các mixel hết rồi thì tỷ lệ đó chỉ thay đổi trong một phạm vi hẹp thôi (từ 2,2 đến 6,6).

Cũng trong giản đồ đó cho thấy trong gel có tỷ lệ $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$.

Điều đó chứng tỏ lượng nhôm trong gel cũng như trong khung silicat (zeolit) không bao giờ lớn hơn lượng silic và mỗi ion Al^{3+} có mặt một ion Na^+ , nghĩa là Al^{3+} trong gel cũng như trong zeolit nằm trong tứ diện Al(OH)_4^- . Ta có thể hình dung quá trình xảy ra khi kết tinh zeolit như sau:



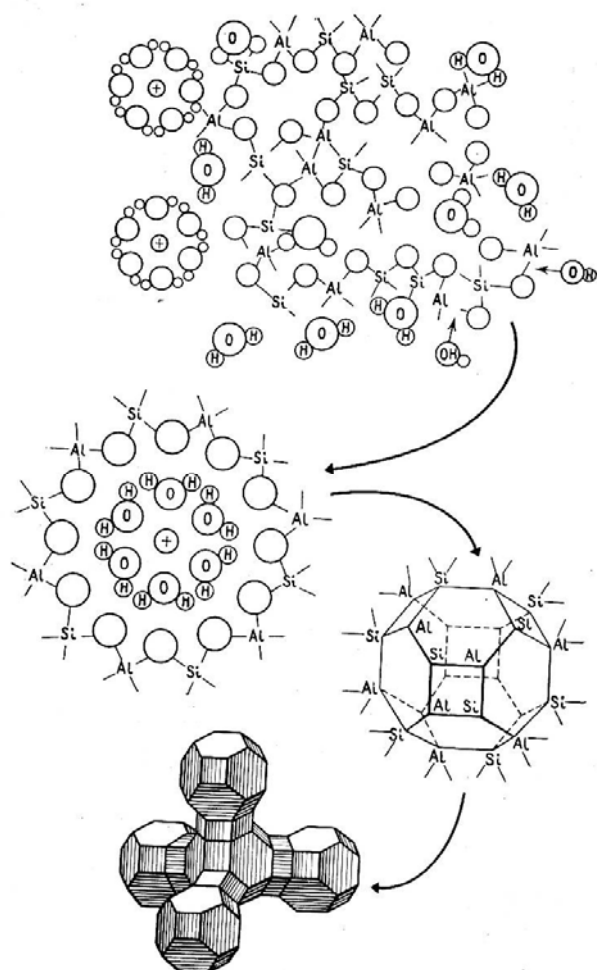
Hình 16. Tỷ lệ các cấu tử (% mol) trong gel aluminosilicat natri ban đầu (vòng tròn có ngôi sao), trong gel đã được rửa hết kiềm dư (vòng tròn trắng) và trong pha lỏng (điểm đen) [19]



Rời từ mắt xích , quy tụ quanh những ion $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ đã hidrat hoá để tạo nên viên gạch đầu tiên là bát diện cắt. Từ các bát diện cắt đó ghép với nhau lại tạo nên nhiều mạng tinh thể zeolit khác nhau (hình 17).

4.2.6 Tổng hợp ferrite Ni-Zn

ở cấp hạt nano và phân bố trong pha nền SiO_2 vô định hình có thành phần ứng với công thức $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0,2}(\text{SiO}_2)_{0,8}$. Hoà tan nitrat Ni, Zn, Fe trong hỗn hợp gồm ba chất lỏng là nước (H_2O), ethanol (EtOH) và tetraethoxysilane (TEOS) với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} : \text{TEOS}$ là 10 : 3 : 1. Khuấy trộn ở nhiệt độ phòng trong 15 phút. Điều chỉnh pH trong khoảng 1,5÷2 cho chuyển hoá dần sol thành gel. Sấy khô thu được gel dưới dạng bột rồi chế hoá nhiệt ở 1100°C [20].



Hình 17.

Sơ đồ tạo mầm tinh thể zeolit từ gel hiđrat

4.2.7 Tổng hợp cordierit bằng phương pháp sol-gel

+ Trước hết điều chế gel: cho dung dịch $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qua cột cationit dạng H^+ để thu dung dịch axit silicic. Thêm dần nitrat nhôm và nitrat magie vào dung dịch axit silicic đó cho đạt tỷ lệ Si : Al : Mg bằng 5 : 2,15 : 2,25 nằm trong trường kết tinh cordierit.

Thêm axit citric vào hỗn hợp để chỉnh pH đạt tới 2 thì thu được sol. Cho sol chuyển hoá dần thành gel trong 2 ngày.

+ Khử nước của gel bằng cách đun nóng dần đến 70°C trong 24 giờ rồi xử lý nhiệt ở 450°C trong 120 giờ sẽ thu được precursor.

+ Nung precursor vô định hình đó đến 1200°C trong 12 giờ sẽ thu được tinh thể cordierit [21].