



Chương 6. Phản ứng xâm nhập (phản ứng bánh kẹp) và phản ứng trao đổi ION như là một phương pháp điều chế chất rắn mới trên cơ sở cấu trúc đã có sẵn

Phan Văn Tường

Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm.

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 46 – 52.

Từ khoá: Số Phản ứng xâm nhập, graphit, fulleren, phản ứng trao đổi ion, đisunfua.

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 6.....	2
PHẢN ỨNG XÂM NHẬP (PHẢN ỨNG BÁNH KẸP) VÀ PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION NHƯ LÀ MỘT PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT RẮN MỚI TRÊN CƠ SỞ CẤU TRÚC ĐÃ CÓ SẴN [37].....	2
6.1 Phản ứng xâm nhập.....	2
6.1.1 Hợp chất nền trên cơ sở mạng tinh thể graphit.....	2
6.1.2 Hợp chất nền trên cơ sở mạng tinh thể của fulleren.....	4
6.1.3 Hợp chất xâm nhập trên cơ sở mạng tinh thể đisunfua của kim loại chuyển tiếp có cấu trúc lớp và cấu trúc rãnh.....	5
6.2 Phản ứng trao đổi ion.....	7

Chương 6

PHẢN ỨNG XÂM NHẬP (PHẢN ỨNG BÁNH KẸP) VÀ PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION NHƯ LÀ MỘT PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT RẮN MỚI TRÊN CƠ SỞ CẤU TRÚC ĐÃ CÓ SẴN [37]

6.1 Phản ứng xâm nhập

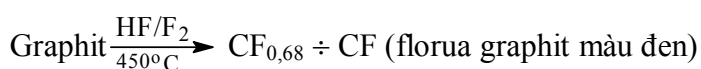
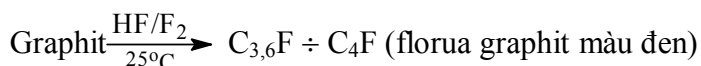
Cho phân tử, nguyên tử, ion lạ xâm nhập vào mạng tinh thể của một chất nền là một phương pháp tổng hợp chất rắn mới. Sản phẩm của phương pháp này chủ yếu dưới dạng bột. Chất rắn nền sử dụng ở đây phải có một số đặc tính như cấu trúc mở nghĩa là có chứa các khe, rãnh, các lớp trống, hốc trống cho phép khuếch tán các nguyên tử hoặc phân tử lạ vào đó. Ví dụ chất rắn có thể làm nền như graphit, fulleren (là hai dạng thù hình của cacbon), một số sunfua của kim loại chuyển tiếp (ví dụ TiS_2), $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolit, khoáng vật sét... Dưới đây ta xét một số ví dụ về các hợp chất xâm nhập.

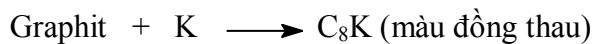
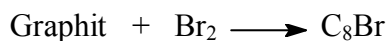
6.1.1 Hợp chất nền trên cơ sở mạng tinh thể graphit

Cacbon có ba dạng thù hình là kim cương, graphit, fulleren, trong đó kim cương có cấu trúc chắc đặc và bền vững nhất. Trong kim cương, các nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 liên kết cộng hoá trị bền vững với 4 nguyên tử cacbon khác tạo thành mạng lưới không gian ba chiều tinh thể thuộc hệ lập phương. Hai dạng thù hình còn lại là graphit và fulleren có cấu trúc rất mở, chứa các khe rãnh, hốc trống... cho phép các nguyên tử, ion khác đi vào dễ dàng theo kiểu phản ứng xâm nhập để tạo thành chất rắn mới. Ba obitan lai hoá sp^2 của cacbon trong graphit, fulleren tạo liên kết cộng hoá trị với 3 nguyên tử cacbon khác trên cùng một mặt, còn một obitan p chưa lai hoá tạo thành một hệ electron π phân bố về cả hai phía của mặt đó.

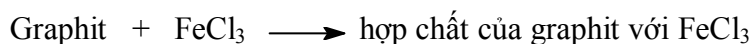
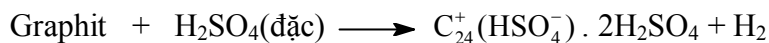
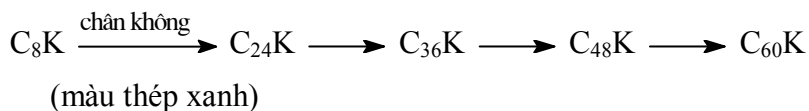
Cấu trúc lớp của graphit cho phép các nguyên tử, ion lạ xâm nhập vào một cách dễ dàng tạo thành nhiều loại hợp chất mới có các tính chất đặc biệt. Chất xâm nhập có thể là á kim, kim loại, muối...

Ví dụ các phản ứng sau:

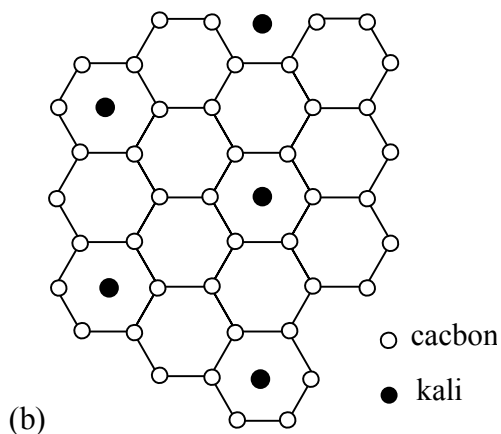
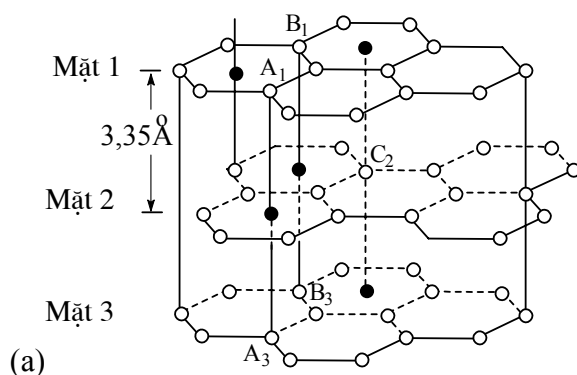




(dạng nóng chảy hoặc hơi)



Các phản ứng trên đây phần lớn là phản ứng thuận nghịch. Như graphit phản ứng với kali nóng chảy tạo thành hợp chất C_8K . Để C_8K trong chân không một thời gian thì sẽ phân huỷ thành các cấu tử. Điều đó có nghĩa là phản ứng dễ dàng chuyển dịch theo chiều thuận cũng như theo chiều nghịch và cấu trúc lớp của graphit khi tạo thành hợp chất xâm nhập không bị thay đổi đáng kể. Ví dụ 1, khoảng cách giữa các lớp của graphit là 3,35 Å, khi kali xâm nhập vào để tạo thành C_8K thì khoảng cách đó tăng lên đến 5,41 Å, khi flo xâm nhập vào còn làm cho khoảng cách đó tăng lên hơn nữa như trong C_4F là 5,5 Å trong CF là 6,6 Å.



Hình 25.

(a) Cấu trúc của graphit

(b) hợp chất xâm nhập kali trong graphit C_8K

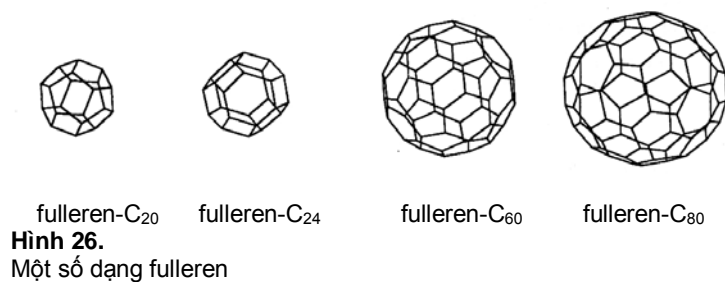
Cấu trúc của nhiều hợp chất xâm nhập trong graphit còn chưa biết đầy đủ. Hình 25 giới thiệu cấu trúc của C_8K .

Nguyên tử A_1 của mặt 1 nối với nguyên tử A_3 của mặt 3 đi qua tâm của lục giác ở lớp 2. Cũng vậy nối B_1 và B_3 sẽ đi qua tâm lục giác lớp 2. Nguyên tử C_2 ở lớp 2 nằm trên đường nối tâm của lớp 1 và lớp 3.

Trong graphit ban đầu có vị trí tương đối của các lớp sao cho nguyên tử cacbon của lớp này nằm vào vị trí tâm lục giác của hai lớp bên cạnh, nghĩa là thứ tự luân phiên của các lớp là ABAB (chu kỳ lặp lại là 2). Khi nguyên tử kali xâm nhập vào giữa các lớp thì có sự chuyển dịch các lớp lại làm cho vị trí cacbon ở các lớp trùng nhau theo trục C, nghĩa là thứ tự luân phiên bây giờ là A.A.A... (chu kỳ lặp lại là 1, nguyên tử cacbon ở các lớp khác nhau được sắp xếp trên cùng một đường thẳng trục C). Nguyên tử K nằm ở vị trí tâm của hai lục giác của hai lớp cạnh nhau. Số phối trí của K là 12. Nếu tất cả các vị trí tâm lục giác đều có kali thì công thức của hợp chất là C_2K nhưng ở đây chỉ có 1/4 vị trí chứa kali nên công thức là C_8K . Trong C_8K có sự chuyển dịch electron từ kali cho cacbon do đó tạo nên cấu trúc phân cực $C_8^-K^+$. Ở đây graphit là chất nhận còn kali là chất cho. Trong hợp chất xâm nhập C_8Br thì graphit lại là chất cho còn brom là chất nhận $C_8^+Br^-$. Cacbon trong các hợp chất xâm nhập khi thì đóng vai trò chất cho khi thì đóng vai trò chất nhận nên vùng dẫn của hợp chất xâm nhập graphit chỉ được lấp đầy 1/2 mức năng lượng. Bởi vậy C_8K , C_8Br ... đều là chất bán dẫn tốt.

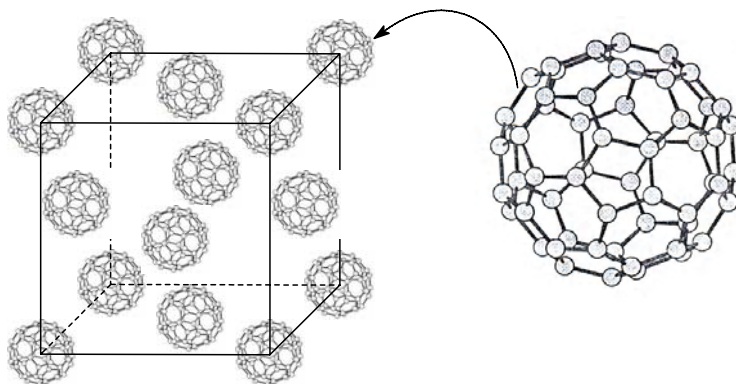
6.1.2 Hợp chất nền trên cơ sở mạng tinh thể của fullerene

Fulleren là những phân tử cacbon hình cầu rỗng trong đó các nguyên tử cacbon nằm trên đỉnh của các đa diện lồi với 12 mặt ngũ giác đều và một số mặt lục giác đều (hình 26).



Trong số fullerene thì C_{60} là hợp chất bền vững nhất và phổ biến nhất. Fullerene C_{60} có 12 mặt ngũ giác đều và 20 mặt lục giác đều. Trong đó các nguyên tử cacbon đều ở trạng thái lai hoá sp^2 liên kết cộng hoá trị bền vững với 3 nguyên tử C như trong các lớp của graphit, còn một orbital p chưa lai hoá tạo thành một hệ electron π giải toả cả ở mặt trong và mặt ngoài của phân tử hình cầu rỗng đó. Cũng như ở graphit, hệ electron π này làm cho fullerene có thể tham gia phản ứng kết hợp với kim loại, á kim các nhóm hữu cơ để tạo thành những chất rắn có tính chất đặc biệt.

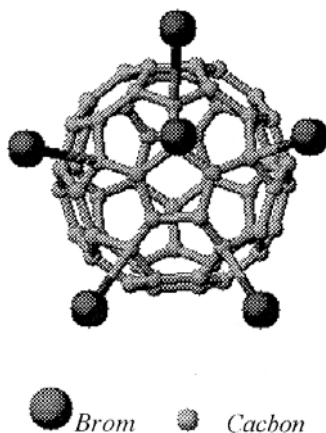
Fulleren C_{60} kết tinh theo hệ lập phương tâm mặt (hình 27), hằng số mạng $a = 14,2 \text{ \AA}$, tỷ trọng 1,67 (tỷ trọng kim cương $d = 3,5$; graphit $d = 2,3$).



Hình 27.
Tế bào mạng của fullerene C_{60}

Fulleren C_{60} có màu đỏ tía, tan trong dung môi không phân cực, có tính thăng hoa...

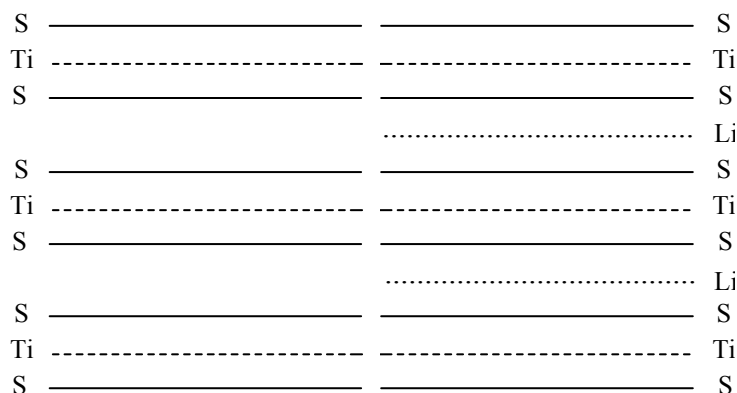
Fulleren phản ứng với kim loại kiềm, kiềm thổ cho sản phẩm có tính siêu dẫn ở nhiệt độ cao (như K_3C_{60} , $CsRb_2C_{60}$) trong đó C_{60} đóng vai trò chất nhận và nguyên tử kim loại nằm ở vị trí bên trong khối cầu. Với nguyên tử á kim, fullerene phản ứng kết hợp cho sản phẩm rắn như $C_{60}Br_6$, $C_{60}O$ trong đó C_{60} đóng vai trò chất cho và nguyên tử á kim lại nằm ở phía ngoài khối cầu (hình 28).



Hình 28.
Phân tử $C_{60}Br_6$

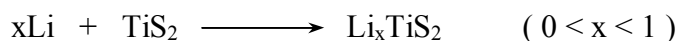
6.1.3 Hợp chất xâm nhập trên cơ sở mạng tinh thể disulfua của kim loại chuyển tiếp có cấu trúc lớp và cấu trúc rãnh

Disulfua của kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm IV, V, VI có cấu trúc lớp và có thể dùng làm tinh thể nền cho các hợp chất xâm nhập. Ví dụ TiS_2 có cấu trúc kiểu bánh kẹp (hình 29).

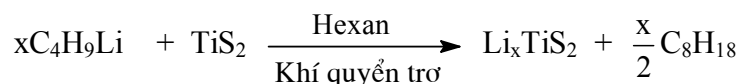
**Hình 29.**

Sơ đồ biểu diễn cấu trúc lớp của TiS_2 và của hợp chất xâm nhập LiTiS_2

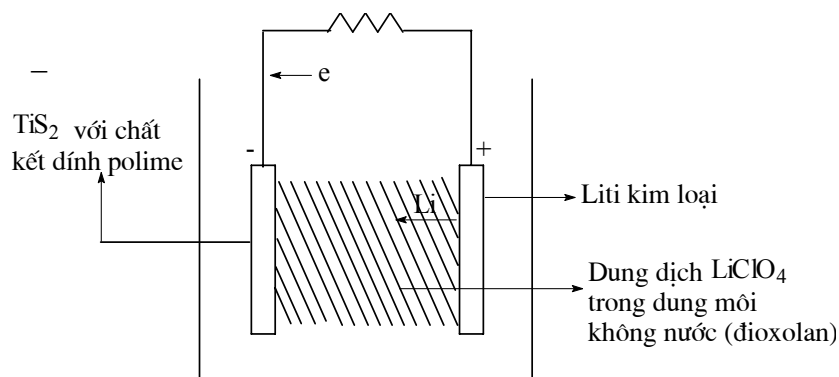
Mỗi một bánh kẹp gồm một lớp Ti nằm giữa hai lớp S. Các nguyên tử Ti nằm ở vị trí bát diện của phân mạng S. Để tách các bánh kẹp ra khỏi nhau chỉ cần vượt qua lực hút van de Wall giữa hai lớp S. Nguyên tử hoặc các ion khác có thể dễ dàng xâm nhập vào khoảng cách giữa các bánh kẹp đó. Ví dụ tương tác:



Khi xâm nhập vào khoảng giữa các bánh kẹp TiS_2 ion Li^+ làm giãn nở mạng lưới theo trục c lên khoảng 10% (với $x = 1$), đồng thời xảy ra sự khử Ti^{4+} đến Ti^{3+} theo một lượng tương đương với x. Phản ứng này thường tiến hành ở nhiệt độ phòng trong dung môi hữu cơ với chất phản ứng là n-butylat liti.



Sau khi phản ứng kết thúc lọc sản phẩm rắn thu được và rửa bằng hexan. Có thể dùng phương pháp điện hoá để tổng hợp Li_xTiS_2 (hình 30).

**Hình 30.**

Phản ứng điện hoá để xâm nhập liti vào TiS_2

Âm cực của tế bào điện hoá làm bằng bột TiS_2 có trộn teflon để tăng độ bền cơ học rồi nén vào lưới kim loại. Chất điện li là dung dịch muối LiClO_4 trong dung môi phân cực không nước, ví dụ đioxolan. Dương cực là bản kim loại الليتی nhúng vào dung dịch điện phân. Khi đóng mạch thì có dòng electron đi từ Li đến TiS_2 theo mạch ngoài còn trong dung dịch điện phân ion Li^+ chuyển về âm cực.

Lúc bắt đầu phản ứng thì sức điện động của pin như trên hình 30 có giá trị bằng 2,5 V. Trên cơ sở đó cặp pin gavanli Li/TiS_2 được xem như loại pin có triển vọng để tạo nên một hệ tích trữ năng lượng lớn gấp 3 đến 4 lần so với acquy chì-axit có cùng khối lượng.

Hai phương pháp tổng hợp Li_xTiS_2 có thể sử dụng để điều chế nhiều hợp chất xâm nhập khác có chứa các cation kiềm, Cu^+ , Ag^+ , H^+ , NH_4^+ , các amin, các metaloxen.

Ngoài graphit, fulleren, đisulfua kim loại chuyển tiếp ra, còn có thể dùng nhiều chất rắn khác để tạo ra hợp chất xâm nhập như $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$, NiPS_3 , FeOCl , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , MnO_2 ...

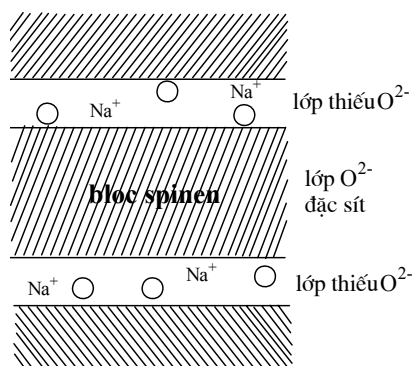
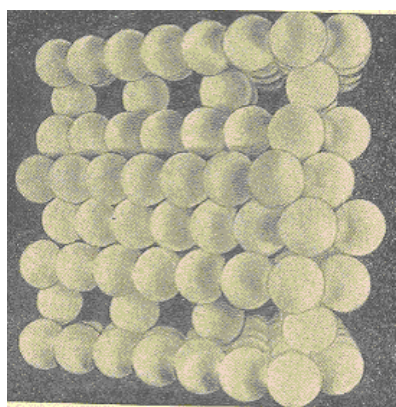
Chúng tôi cũng đã tổng hợp được một số chất xâm nhập trên cơ sở mạng lưới caolinit bằng cách dùng chất hoạt động bề mặt để phá đứt liên kết hiđro giữa các lớp caolinit rồi đưa vào đó các chất dinh dưỡng [6].

6.2 Phản ứng trao đổi ion

Cho ion ở môi trường ngoài thay thế vị trí của ion trong chất nền cũng là một phương pháp để tổng hợp chất rắn mới. Yêu cầu cơ bản ở đây là ion trao đổi trong chất nền phải có độ linh động cao. Sản phẩm của phương pháp thường dưới dạng bột. Có nhiều ví dụ sử dụng phản ứng trao đổi ion để chế tạo vật liệu rắn có đặc tính mong muốn. Ở đây chúng ta xét một ví dụ cụ thể là phản ứng trao đổi ion trên cấu trúc $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Như ta đã biết $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ là tên gọi của hợp chất có công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ với giá trị n thay đổi từ 5 đến 11 (giá trị phổ biến nhất của n là 11).

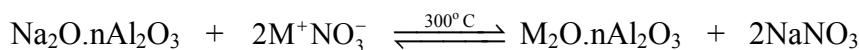
Cấu trúc tinh thể của $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gồm phân mạng anion O^{2-} xếp khít theo kiểu A B C (kiểu lập phương tâm mặt) nhưng cứ 4 lớp xếp khít O^{2-} lại đến một lớp không đủ anion O^{2-} (xem hình 31).



Hình 31.
Mạng lưới tinh thể $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Cation Al^{3+} được phân bố trong một số hốc bát diện của 4 lớp xếp khít O^{2-} (kiểu bloc spinen) còn cation Na^+ phân bố trong lớp O^{2-} không xếp khít. Do đó cation Na^+ có thể dịch chuyển dễ dàng trong lớp O^{2-} không xếp khít này (lớp dẫn) khi có mặt điện trường ngoài hoặc khi tiếp xúc với dung dịch chứa cation lạ khác (phản ứng trao đổi cation).

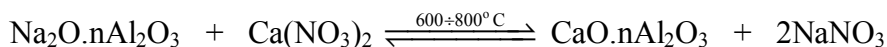
Khi giữ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong muối nitrat nóng chảy (khoảng 300°C) có thể xảy ra phản ứng trao đổi sau:



pha rắn pha nóng chảy

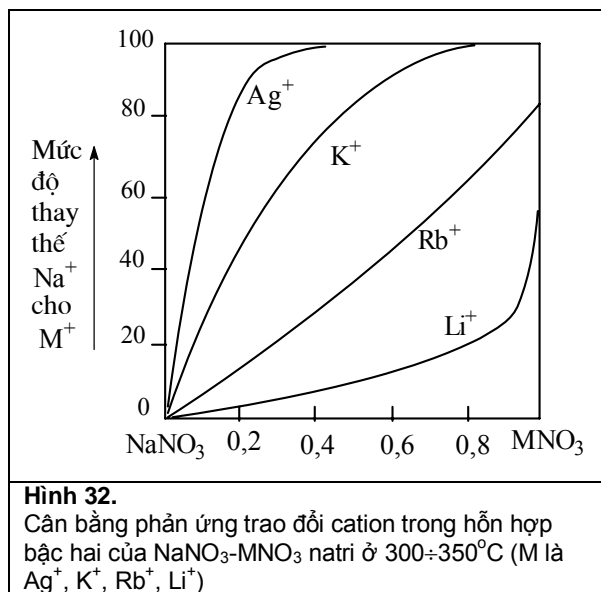
Ở đây M^+ có thể là Li^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Cu^+ , Te^+ , NH_4^+ , In^+ , Ga^+ ...

Phản ứng trao đổi Na^+ có thể xảy ra đối với cation có điện tích lớn hơn, ví dụ:



pha rắn nóng chảy

Thường phản ứng trên được tiến hành như sau: giữ pha rắn $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong pha nóng chảy của nitrat natri và nitrat của cation cần trao đổi. Hình 32 cho biết mức độ trao đổi Na^+ trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ khi giữ natri $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong hỗn hợp hai nitrat ở $300\div 350^\circ\text{C}$. Qua hình 32 ta thấy phản ứng trao đổi cation xảy ra khá dễ dàng với Ag^+ . Trong hỗn hợp nóng chảy có 4 mol AgNO_3 và 6 mol NaNO_3 ở khoảng $300\div 350^\circ\text{C}$, có thể trao đổi hoàn toàn Na^+ trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ thành $\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$.



Phản ứng trao đổi ion Na^+ trong $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phụ thuộc chủ yếu vào độ linh động của Na^+ trong mạng tinh thể $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nói chung, ở khoảng 300°C các cation kim loại kiềm khá linh động trong nhiều mạng lưới do đó dễ xảy ra phản ứng trao đổi. Ví dụ cho $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (silicat có cấu trúc lớp) phản ứng với AgNO_3 nóng chảy ở 280°C có thể thu được $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Các phản ứng

trao đổi cation như vậy có thể sử dụng để tổng hợp nhiều oxit phức tạp như titanat, tantanat, niobat [38].

Mức độ chuyển dịch cân bằng trong các phản ứng trao đổi này phụ thuộc vào độ linh hoạt của cation trong mạng tinh thể pha rắn và trong trạng thái lỏng của muối nóng chảy. Chúng ta có thể sử dụng phương pháp điện hoá sau đây để thực hiện phản ứng trao đổi ion kiểu này.