

Chương 7. Các phương pháp điện hóa, các phương pháp hóa học mềm để tổng hợp vật liệu

Phan Văn Tường

Các phương pháp tổng hợp vật liệu gồm

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.



Tr 53 – 57.

Từ khoá: Soft Chemistry, điện hóa, khử điện hóa.

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 7 CÁCH PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ, CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC MỀM (SOFT CHEMISTRY) ĐỂ TỔNG HỢP VẬT LIỆU	2
7.1 Các phương pháp điện hoá	2
7.1.1 Phương pháp khử điện hoá	2
7.1.2 Phương pháp điện hóa để chế tạo vật liệu dưới dạng màng mỏng.....	3
7.2 Phương pháp hoá học mềm (Soft Chemistry) để tổng hợp những pha rắn không bền....	5

Chương 7

CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ, CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC MỀM (SOFT CHEMISTRY) ĐỂ TỔNG HỢP VẬT LIỆU

Phương pháp điện hoá và phương pháp hoá học mềm không những tổng hợp được loại gốm thông thường mà còn cho phép tổng hợp được những loại gốm có cấu trúc đặc biệt có mức oxi hoá bất thường, trong đó có những loại vật liệu lần đầu tiên mới biết.

7.1 Các phương pháp điện hoá

Ở phần trên chúng ta đã xét phương pháp điện hoá để tổng hợp chất rắn mới dựa trên cơ sở mạng tinh thể của hợp chất cho trước có cấu trúc lớp, cấu trúc rãnh (TiS_2 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) rồi thực hiện phản ứng xâm nhập hoặc trao đổi ion bằng thủ thuật điện hoá. Dưới đây trình bày phương pháp khử điện hoá để chế tạo vật liệu dưới dạng đơn tinh thể và phương pháp điện hoá để chế tạo vật liệu dưới dạng màng mỏng.

7.1.1 Phương pháp khử điện hoá

Bằng phương pháp khử điện hoá đã điều chế nhiều chất rắn mới có dạng đơn tinh thể đẹp khá hoàn chỉnh. Một số chất nhờ phương pháp này mới được điều chế lần đầu tiên.

Phương pháp thông thường là điện phân hỗn hợp muối nóng chảy, trong quá trình điện phân sẽ xảy ra phản ứng khử các ion kim loại chuyển tiếp cho đến mức oxi hoá thấp nhất hoặc khử các anion oxiaxit photphat thành photphit; cacbonat thành cacbua; borat thành borua. Phần nhiều việc tổng hợp các chất rắn này đều dựa vào cơ sở kinh nghiệm còn cơ chế phản ứng xảy ra chưa biết chắc chắn. Tuy nhiên, trên cơ sở thực nghiệm đã xác nhận khả năng to lớn của phương pháp này và chắc chắn phương pháp này có triển vọng phát triển mạnh.

Thông thường hỗn hợp muối nóng chảy gồm borat, photphat, cacbonat, halogenua của kim loại kiềm, kiềm thổ với oxit.

Hỗn hợp nóng chảy đó được đựng trong chén bằng vật liệu trơ, ví dụ khi tổng hợp oxit thì dùng chén bằng corun ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), khi tổng hợp cacbua, sunphua... thì dùng chén bằng graphit. Các điện cực làm bằng platin hoặc graphit. Bảng 10 giới thiệu một số ví dụ các sản phẩm của việc tổng hợp vật liệu bằng phương pháp khử điện hoá.

Bảng 10. Một vài ví dụ về phương pháp khử điện hoá trong điều chế vật liệu [37]			
Các cấu tử nóng chảy	Sản phẩm khử	Nhiệt độ (°C)	Nhận xét
CaTiO ₃ , CaCl ₂	CaTi ₂ O ₄	850	Khi điện phân thu được hợp chất mới titan III
Na ₂ WO ₄ , WO ₃	Na _x WO ₃		Tạo thành đồng thau vonfram
Na ₂ MoO ₃ , MoO ₃	MoO ₂	675	MoO ₂ dưới dạng tinh thể lớn
NaOH, điện cực Ni	NaNiO ₂		Niken chuyển sang từ âm cực
Na ₂ B ₄ O ₇ , NaF, V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	FeV ₂ O ₅	850	Spinen vanadi
Na ₂ B ₄ O ₇ , NaF, WO ₃ , Na ₂ SO ₄	WS ₂	800	
NaPO ₃ , Fe ₂ O ₃ , NaF	FeP	925	Tinh chế sản phẩm bằng phản ứng vận chuyển với iốt
Na ₂ CrO ₄ , Na ₂ SiF ₆	Cr ₃ Si		
Na ₂ Ge ₂ O ₅ , NaF, NiO			
Li ₂ B ₄ O ₇ , LiF, Ta ₂ O ₅	TaB ₂	950	

7.1.2 Phương pháp điện hóa để chế tạo vật liệu dưới dạng màng mỏng

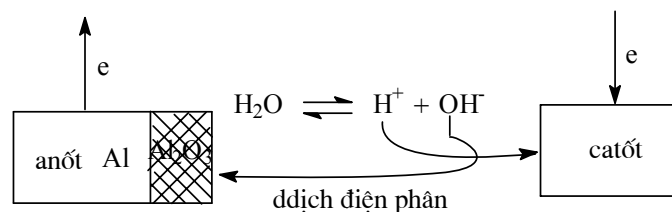
+ Phương pháp phủ âm cực

Nhúng kim loại cần phủ vào dung dịch muối của kim loại phủ. Kim loại cần phủ nối với âm cực, kim loại phủ nối với dương cực. Hiệu thế giữa hai điện cực sẽ xảy ra quá trình oxi hoá dương cực làm cho dương cực bị tan dần vào dung dịch dưới dạng ion để chuyển dần sang âm cực, kết tủa lên âm cực dưới dạng một màng mỏng. Ví dụ tạo một màng mỏng bằng Ni lên vật bằng Fe thì nhúng kim loại Fe và Ni vào dung dịch niken sunfat. Nối Fe với âm cực, Ni với dương cực. Chọn các điều kiện như giá trị hiệu thế giữa hai cực, nồng độ muối niken, nhiệt độ, thời gian để tạo màng mỏng có độ dày mong muốn.

Cũng có thể tạo lớp phủ lên kim loại mà không cần điện trường ngoài, ví dụ phủ một lớp Ni lên Fe bằng cách nhúng vật phủ vào dung dịch muối niken.

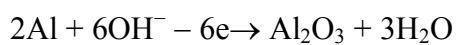
Phương pháp điện hoá có thể cho phép phủ một màng mỏng oxit kim loại lên bề mặt kim loại như Al, Ta, Nb, Ti và Zn. Đây là phương pháp thông dụng để bảo vệ kim loại, nhuộm màu cho kim loại. Ví dụ phủ một lớp Al₂O₃ lên vật liệu bằng nhôm theo phương pháp điện hoá gọi là “anốt hoá nhôm”. Hình 33 giới thiệu sơ đồ nguyên lý điện phân anốt hoá nhôm.

Các phản ứng xảy ra trong quá trình anốt hoá nhôm:

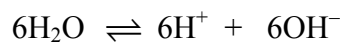


Hình 33.

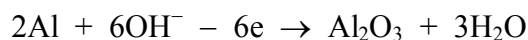
Sơ đồ nguyên lý điện phân anốt hoá nhôm



Trong dung dịch điện phân có phản ứng phân ly của nước



anion OH^- đi về anốt tại anốt có phản ứng:



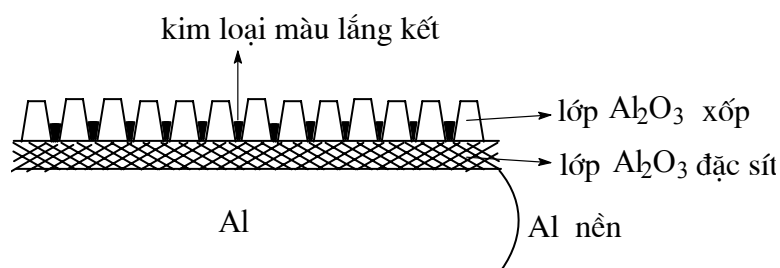
cation H^+ về catốt có phản ứng:



Phản ứng tổng cộng:



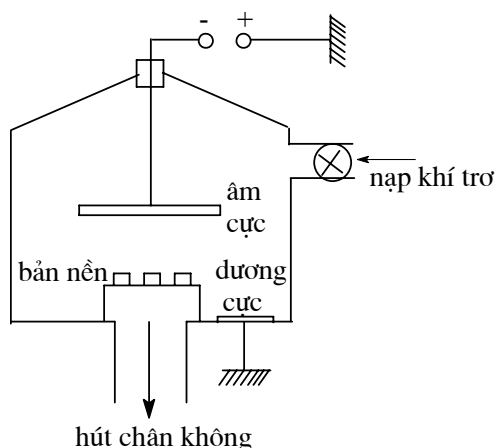
Giai đoạn đầu của quá trình điện phân hình thành một lớp màng Al_2O_3 đặc sít nhưng rất mỏng (độ dày khoảng $0,01 \div 0,1 \mu\text{m}$) chỉ chiếm từ $0,5 \div 2\%$ độ dày toàn bộ của lớp oxit. Màng Al_2O_3 đặc sít này gắn chặt vào nền nhôm kim loại và không thay đổi trong suốt quá trình anot hoá. Tiếp đó trên nền lớp oxit nhôm có cấu tạo gồm vô số những cột rỗng dạng tổ ong với độ dày từ $1 \rightarrow 500 \mu\text{m}$ (hình 34). Lớp oxit nhôm có độ rỗng này không bền nên sau khi anot hoá xong phải qua giai đoạn xử lý bề mặt tiếp theo như: bịt lỗ, thụ động, nhuộm màu, sơn. Trong đó phương pháp nhuộm màu điện hoá được phát triển mạnh nhất. Nguyên tắc của phương pháp nhuộm màu điện hoá màng oxit nhôm anot hoá là sử dụng dòng điện xoay chiều để khử các cation kim loại chuyển tiếp như Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} ... tạo thành kết tủa bịt các lỗ xốp lại.



Hình 34.

Cấu tạo bề mặt của lớp oxit nhôm anot

+ Phương pháp phun âm cực



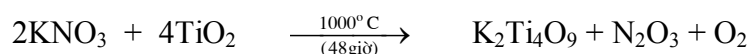
Hình 35.
Điều chế màng mỏng bằng phương pháp phun âm cực

Để chế tạo một lớp màng mỏng bao bọc lớp vật liệu nền có thể dùng phương pháp phun âm cực. Đây là một phương pháp vật lý. Nguyên tắc của phương pháp này được trình bày ở hình 35. Dương cực và âm cực được bố trí trong phòng chứa khí trơ (Ar hoặc Xe) dưới áp suất $10 \div 100$ Pa. Lập một điện áp cỡ vài kilôvôn giữa hai điện cực sẽ phóng điện âm i. Các ion dương của khí khi chuyển động đến âm cực (đích) sẽ phân tán và bắn phá vào đích làm những tiểu phân vật chất của đích bị bật ra rồi lắng xuống bọc lấy các bản nền đặt ở dương cực.

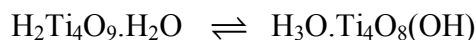
7.2 Phương pháp hoá học mềm (Soft Chemistry) để tổng hợp những pha rắn không bền

Trong những phần trên đã trình bày phương pháp tổng hợp các chất rắn không dùng phản ứng trực tiếp giữa hai pha rắn mà thực hiện qua một giai đoạn trung gian chuẩn bị tiền chất (precursor) (như đồng kết tủa, đồng tạo phức tạo thành hệ gel...) rồi từ tiền chất đó tiến hành nung để thu sản phẩm. Bằng con đường đi qua giai đoạn trung gian đó đã hạ thấp được nhiệt độ phản ứng. Phương pháp đi qua con đường trung gian như vậy nhiều khi tổng hợp được những pha rắn không bền mà theo phương pháp khác không thể điều chế được. Thông thường các pha trung gian như vậy có cấu trúc giống với cấu trúc của pha sản phẩm.

Phương pháp tổng hợp các pha trung gian không bền như vậy được gọi là phương pháp hoá học mềm (từ chữ Chimie Douce hoặc Soft Chemistry) lần đầu tiên do Rouxel và Livage đưa vào thông báo hoá học từ giữa năm 1970 [25, 26] để nhấn mạnh đặc tính của kỹ thuật thực nghiệm. Ví dụ titan oxit ngoài ba dạng thù hình là rutin, anatas và brukit còn có một dạng nữa là TiO_2 (B) đã được Tournoux và các cộng tác viên điều chế bằng cách đi qua hợp chất trung gian $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. Pha trung gian này có thể tổng hợp được từ hai pha rắn là KNO_3 và TiO_2 ở nhiệt độ 1000°C trong 48 giờ.



Cho thủy phân $K_2Ti_4O_9$ trong dung dịch axit nitric loãng ở nhiệt độ phòng sẽ tạo thành sản phẩm $H_2Ti_4O_9.H_2O$. Hình như trong bộ khung Ti_4O_9 có một trong chín oxi không tham gia vào các bát diện TiO_6 và dễ dàng bị hiđroxyl hoá để cho trạng thái thuận nghịch:



Sau khi lọc sản phẩm $H_2Ti_4O_9.H_2O$, làm khô trong chân không rồi nhiệt phân ở $500^\circ C$ sẽ tạo thành TiO_2 (B). Đặc biệt là bộ khung gồm các tấm Ti_4O_9 không bị phá vỡ mà vẫn giữ lại trong TiO_2 (B). Cũng giống như các dạng thù hình khác của TiO_2 , pha TiO_2 (B) được cấu tạo từ các bát diện TiO_6 nhưng cách nối các bát diện đó với nhau thì khác với rutin, anatas, brukit. Bảng 11 cho thấy TiO_2 (B) có cấu trúc rỗng nhất.

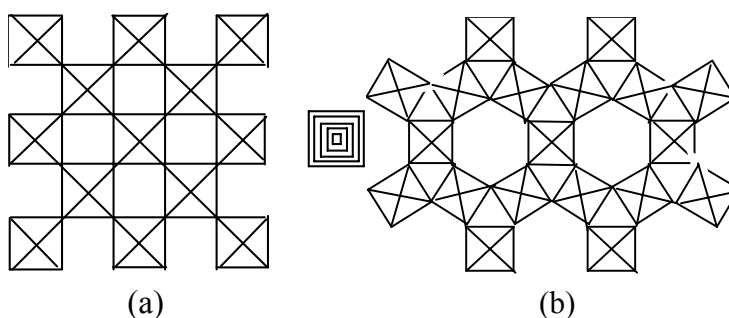
Bảng 11.

Đặc tính cấu trúc của các dạng thù hình TiO_2

Tên gọi	Hệ tinh thể	Hằng số mạng	Thể tích của một đơn vị TiO_2
Rutin	Tứ phương	$a=4,58 \text{ \AA}$; $c=2,95 \text{ \AA}$	$31,12 \text{ \AA}^3$
Anatas	Tứ phương	$a=3,87 \text{ \AA}$; $c=9,49 \text{ \AA}$	$34,01 \text{ \AA}^3$
Brukít	Trục thoi	$a=9,16 \text{ \AA}$; $b=5,43 \text{ \AA}$; $c=5,13 \text{ \AA}$	$32,20 \text{ \AA}^3$
TiO_2 (B)	Đơn tà	$a=12,163 \text{ \AA}$; $b=3,735 \text{ \AA}$; $c=6,513 \text{ \AA}$; $\beta=107^\circ 29'$	$35,27 \text{ \AA}^3$

Do cấu trúc tương đối “rỗng” của TiO_2 (B) cho phép đưa vào mạng lưới của nó cation Li^+ bằng phương pháp điện hoá.

Figlarz và các cộng tác viên đã tổng hợp được các dạng lục giác mới của WO_3 bằng cách đi qua giai đoạn trung gian tạo thành gel axit volframíc. Gel này được tạo thành khi axit hoá nhẹ dung dịch Na_2WO_4 rồi thực hiện quá trình chế hoá thủy nhiệt ở $120^\circ C$ sẽ thu được tinh thể hiđrat $3WO_3.H_2O$. Tiến hành làm khan tinh thể hiđrat bằng cách đun nóng tới $420^\circ C$ sẽ thu được pha mới.



Hình 36.

Cấu trúc lập phương ReO_3 (a) và lục phương WO_3 (b)

(Cấu trúc đơn tà bình thường WO_3 là một dạng sai lệch của (a)).

Dạng lục phương cũng như dạng đơn tà bình thường của WO_3 đều được cấu tạo từ các bát diện WO_6 nối với nhau qua đỉnh. Tuy nhiên dạng lục phương có cấu tạo mở hơn dạng đơn tà.

Hình 36 mô tả cấu trúc lập phương mở ReO_3 (a) dạng đơn tà WO_3 cũng tương tự cấu trúc lập phương nhưng có bị biến dạng ít nhiều. Dạng lục phương WO_3 (b) cho thấy cấu tạo mở hơn nhiều so với dạng đơn tà.

Phương pháp hoá học mềm cho phép tổng hợp được nhiều hợp chất chalcogenua kim loại chuyển tiếp với công thức phức tạp như Mo_6S_8 ; Mo_9S_{11} ; $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ [27].

Ngô Quốc Quyền và các cộng sự [28] đã sử dụng phương pháp hoá học mềm để tổng hợp được vật liệu điện cực AB_5 với A là kim loại đất hiếm, B là kim loại chuyển tiếp. Từ precursor là hidroxit Ni^{2+} , Co^{2+} và oxalat lantan, bằng kỹ thuật của hoá học mềm các tác giả đã tổng hợp được loại bột siêu mịn có công thức LaNi_5 ; $\text{LaNi}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$, $\text{LaNi}_{3,87}\text{Mn}_{1,13}$ dùng làm điện cực tích trữ và trao đổi hydro cho pin điện hoá.