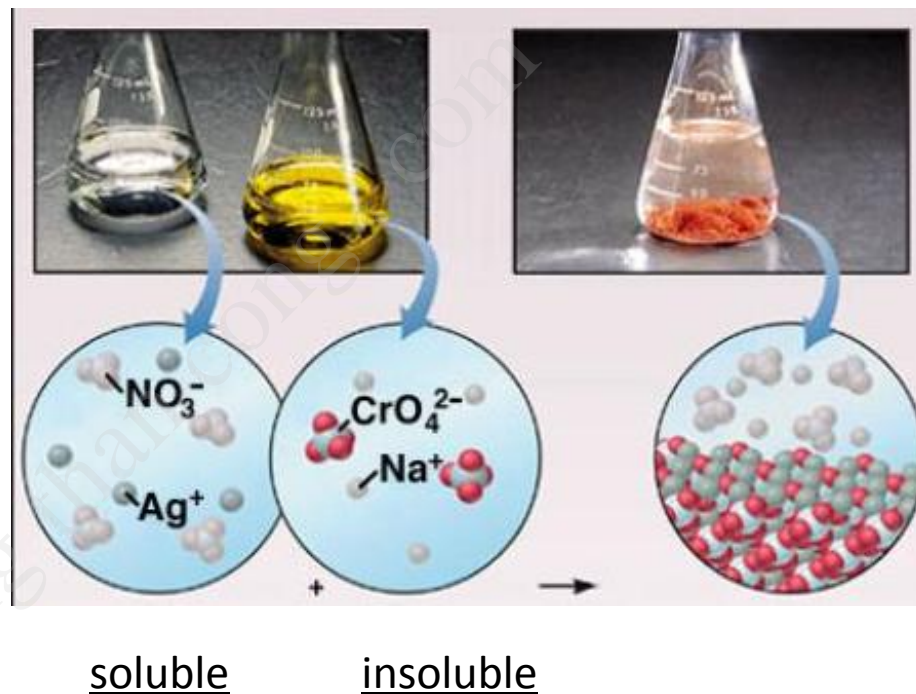
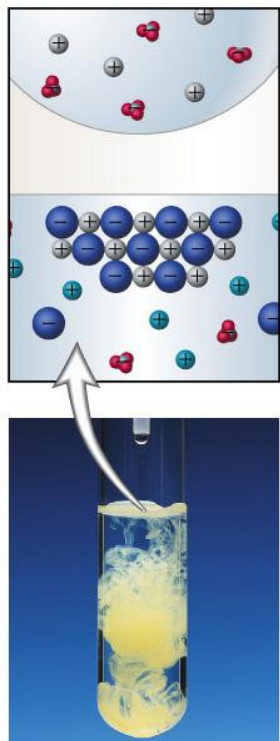


2.2. Phương pháp kết tủa hóa học (PRECIPITATION METHOD)

Precipitate Formation



A precipitation reaction is a reaction in which soluble ions in separate solutions are mixed together to form an insoluble compound that settles out of solution as a solid. That insoluble compound is called a precipitate.

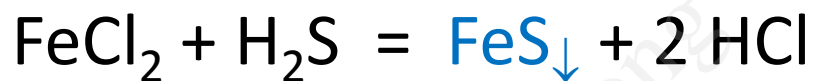
Cơ sở hóa lý của quá trình kết tủa

- Kết tủa hóa học xảy ra rất nhanh.
 - Kết tinh xảy ra chậm.
 - Nhưng kết quả giống nhau là tạo ra pha mới tách khỏi hệ khi đạt được giá trị quá bão hòa ở điều kiện phản ứng.
- ☞ Cơ sở hóa lý của quá trình kết tủa hóa học và kết tinh là hiện tượng quá bão hòa trong dung dịch.
- ☞ Khi có quá bão hòa trong dung dịch sẽ xuất hiện “mầm” kết tinh → tạo pha mới của quá trình kết tủa hoặc kết tinh.

CƠ CHẾ

- Dựa vào phản ứng giữa các chất tham gia phản ứng để tạo ra chất có độ hòa tan nhỏ nhất trong môi trường phản ứng tách khỏi hệ dưới dạng chất kém tan.

Ví dụ:



- Các phản ứng hóa học xảy ra để tạo hợp chất kém tan tách khỏi hệ là: phản ứng trao đổi, thủy phân hay oxy hóa khử.
- Cơ chế tạo ra kết tủa có thể khác nhau nhưng có điểm chung là tạo ra pha mới khác với pha tồn tại ban đầu.

Sự hình thành hạt khi có mầm

- Là giai đoạn phát triển kích thước các hạt khi có phản ứng tạo kết tủa từ kích thước mầm (*không nhìn thấy*) đến kích thước hạt (*nhìn thấy được*).
- Quá trình tạo mầm có thể giống nhau nhưng phát triển mầm có thể khác nhau, có chất tạo hạt dạng vô định hình, có chất tạo hạt dạng tinh thể.

- Mỗi quá trình phát triển hạt sẽ có cơ chế riêng nhưng sự lớn lên của mầm thành hạt có cùng quy luật khuếch tán chất nuôi mầm từ dung dịch lên bề mặt phát triển của mầm để lớn lên thành hạt có kích thước xác định ở dạng có cấu trúc trật tự hay không trật tự.

- Hạt được tạo thành nhưng tổ chức cấu trúc chưa hoàn chỉnh → việc hoàn thiện cấu trúc và kích thước hạt rất quan trọng, không giống như quá trình phát triển hạt khi kết tinh.

- Đối với quá trình phản ứng kết tủa, có 2 giai đoạn tạo hạt:
 - Giai đoạn tạo hạt sơ cấp.
 - Sự tương tác thứ cấp của kết tủa với nước cái.

Giai đoạn tạo hạt sơ cấp

- Các chất phản ứng tạo kết tủa tiếp xúc với nhau do các ion phản ứng kết hợp tạo phân tử mới nhưng chưa cho kết tủa.
- Thời gian tồn tại của các phân tử mới đặc trưng bằng việc tưởng không nhìn thấy hạt phát triển và được gọi là giai đoạn cảm ứng.
- Để tạo các hạt sơ cấp, các hạt này tồn tại bền vững trong khoảng thời gian nhất định tùy thuộc vào bản chất của các chất tham gia phản ứng và kết tủa được tạo thành trong điều kiện nào.
- Trong giai đoạn cảm ứng, độ không ổn định của dung dịch tăng dần cho đến khi hình thành hạt sơ cấp thì dung dịch trở lại cân bằng bền.

- Giai đoạn chuyển giới hạn hòa tan và tạo hạt sơ cấp là giai đoạn quyết định quá trình phản ứng kết tủa.
- Sự kết hợp các nguyên tử hay phân tử trong trong hạt sơ cấp sẽ cho biết quy luật phân bố của chúng có trật tự hay không có trật tự trong không gian → phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử

Sự tương tác thứ cấp của kết tủa với nước cái

- Quá trình hoàn thiện cấu trúc của hạt kết tủa sơ cấp được hình thành trong quá trình ngâm kết tủa với nước cái (pha nước còn lại sau phản ứng kết tủa) → được gọi là quá trình hóa già kết tủa.
- Trong quá trình hóa già kết tủa có sự tương tác của hạt sơ cấp với nước cái để hình thành hạt thứ cấp, quá trình xảy ra trong hệ dị thể rắn-lỏng.
- Khi có mặt của nước cái, các hạt sơ cấp luôn tồn tại cân bằng dịch chuyển làm biến đổi độ hòa tan của kết tủa trong nước cái do hiệu ứng muối và có sự làm tăng lực ion của dung dịch điện giải.

Tổng hợp hạt nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa (Co-precipitation)

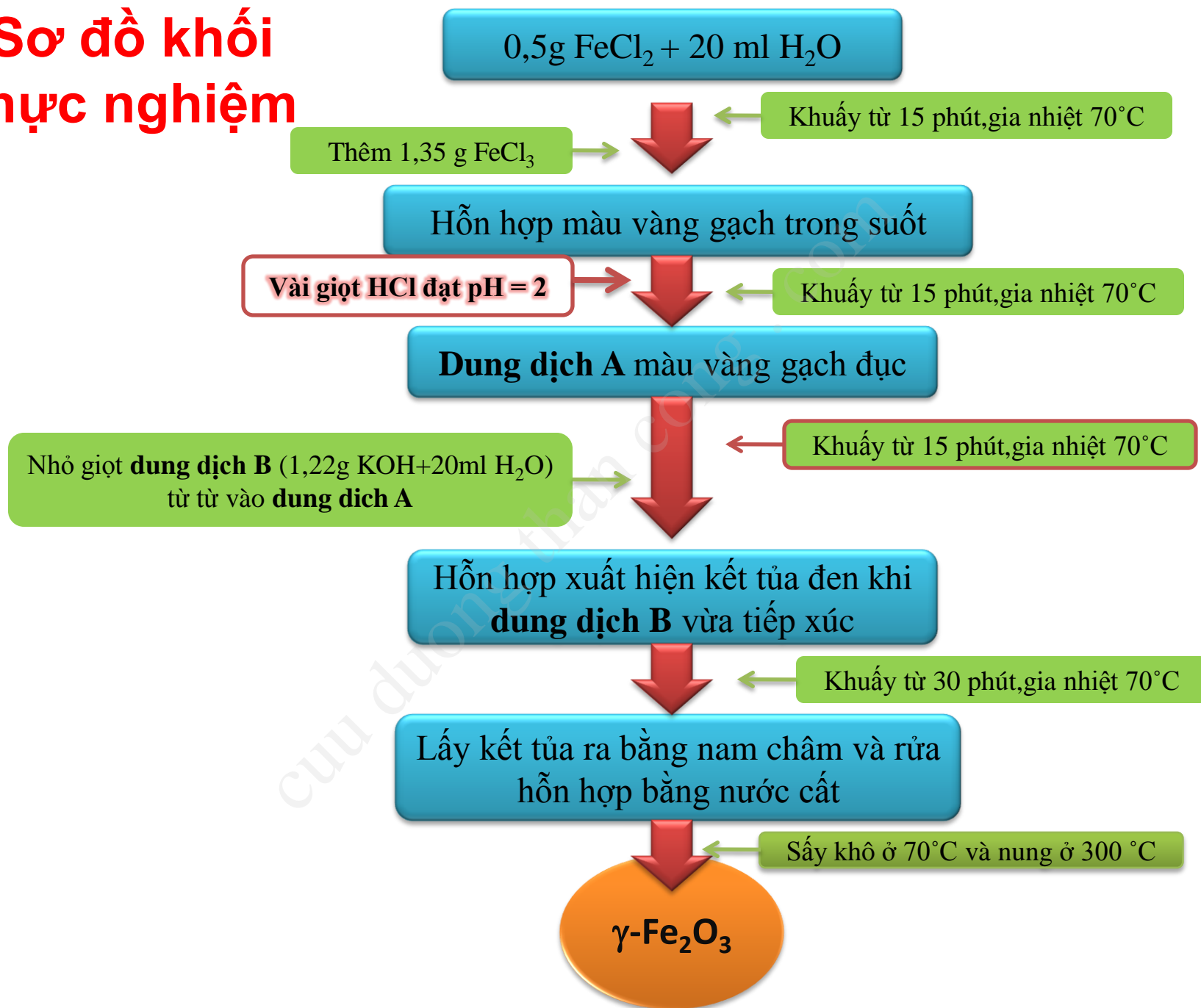
Các bước thực hiện

1. Chuẩn bị dung dịch
2. Tạo kết tủa.
3. Lọc rửa kết tủa.
4. Xử lý nhiệt.

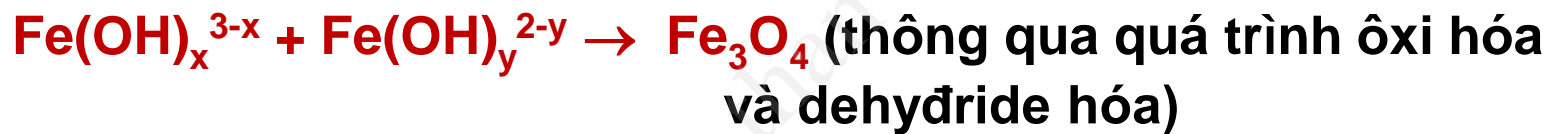
Các thông số ảnh hưởng

- ✓ Tỷ lệ nồng độ mol giữa các chất.
- ✓ Môi trường (pH, dung môi)
- ✓ Tốc độ khuấy.
- ✓ Nhiệt độ kết tủa.

Sơ đồ khối thực nghiệm

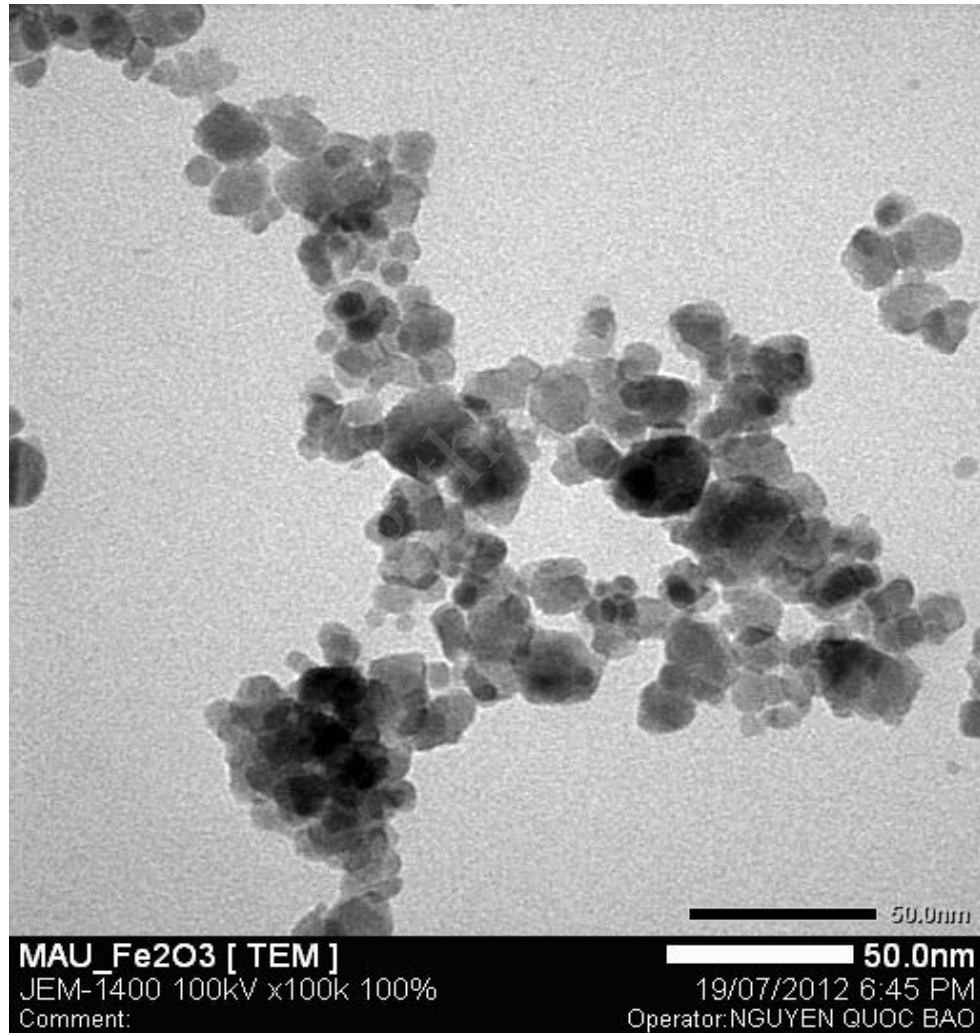


Cơ chế hình tạo hạt:



Phân tích kết quả

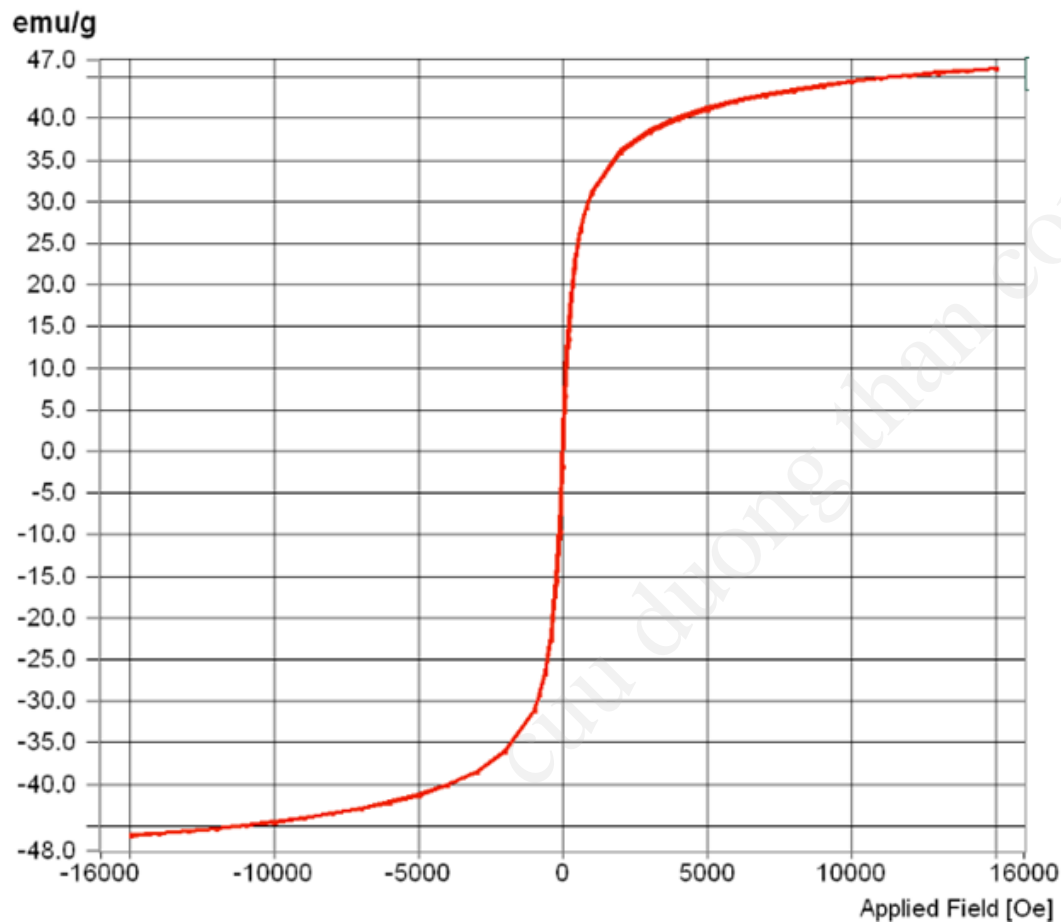
- kích thước hạt



Ảnh TEM của γ -Fe₂O₃

Phân tích kết quả

- tính chất từ



Phổ VSM mẫu Fe_2O_3 nung $300^\circ C$

Không xuất hiện đường cong từ trễ.

- Độ kháng từ

$$H_c = 22,85 \text{ Oe}$$

- Độ từ dư

$$M_r = 1,959 \text{ emu/g}$$

- Độ từ hóa bão hòa

$$M_s = 46,0 \text{ emu/g}$$

➡ **Siêu thuận từ**

2.3. PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT/DUNG NHIỆT (HYDROTHERMAL/SOLVOTHERMAL PROCESS)

Quá trình thủy nhiệt là quá trình xảy ra các phản ứng hóa học dị thể với dung môi là nước trong một hệ kín ở nhiệt độ cao hơn 100°C , dưới áp suất cao hơn áp suất khí quyển.

Nhiệt độ của phản ứng thủy nhiệt thường nằm trong khoảng từ nằm trong khoảng từ 100°C - 1500°C , áp suất trong khoảng một vài bar đến hàng trăm kilobar

CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Phương pháp thủy nhiệt sử dụng dung môi ở nhiệt độ cao và áp suất trên điểm tới hạn của nó để làm tăng độ hòa tan và khả năng phản ứng của hầu hết các hợp chất vô cơ, bằng cách đó cho phép xảy ra sự kết tinh của các ion tiền chất được phân tán trong dung dịch.

Ở đây nước vừa là dung môi để hòa tan, vừa là môi trường truyền áp suất do tại điều kiện này nước tồn tại ở pha lỏng và pha hơi.

Tất cả các phản ứng này đều xảy ra trong một hệ kín hoàn toàn, do đó sẽ giữ được sự ổn định về nhiệt độ cũng như áp suất trong quá trình phản ứng.

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG QUÁ TRÌNH PHẢN ỨNG

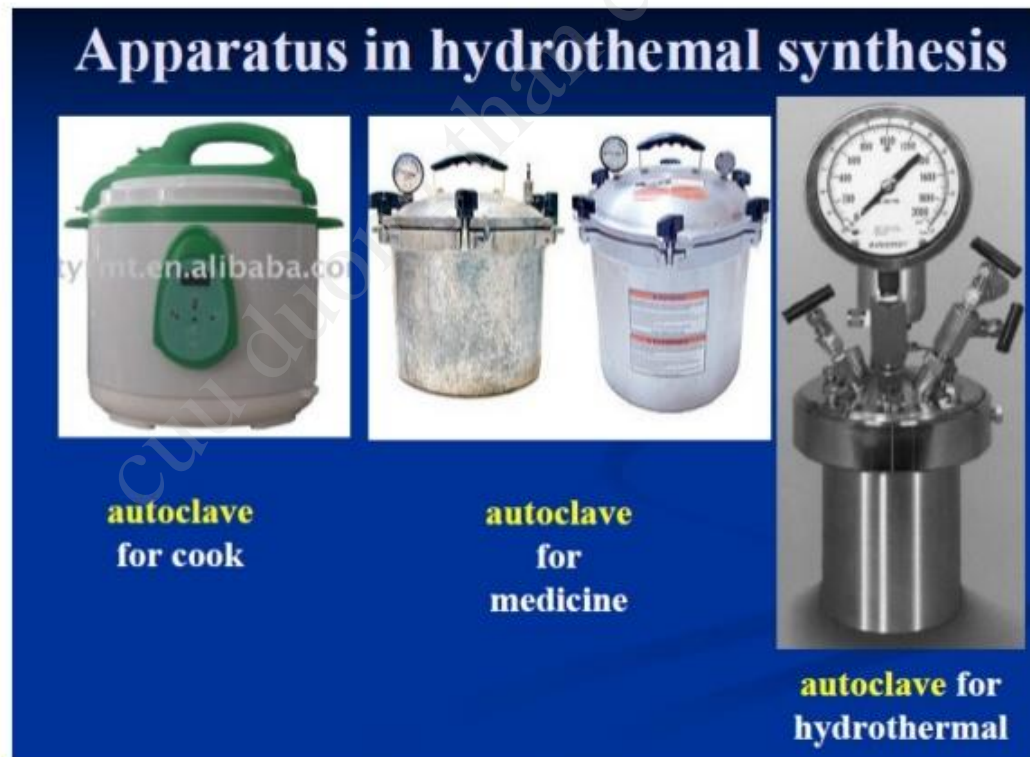
1. Bản chất của tiền chất tham gia phản ứng
2. Bản chất của dung môi
3. Nhiệt độ phản ứng
4. Áp suất
5. Thời gian phản ứng

Hình thái và tính chất hóa học của tiền chất sẽ ảnh hưởng đáng kể đến sản phẩm tạo thành

Dung môi đóng một vai trò rất quan trọng trong phản ứng dung nhiệt. Nhiệt độ sôi, khả năng liên kết phối trí, độ phân cực của dung môi sẽ ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng phân tán, hòa tan các chất phản ứng, từ đó sẽ ảnh hưởng đến kích thước cũng như cấu trúc pha tinh thể, khả năng phân tán trong các dung dịch khác nhau của sản phẩm tạo thành.

Nhiệt độ đóng vai trò rất quan trọng trong việc hình thành sản phẩm cũng như ổn định nhiệt động học cho các pha phản ứng và áp suất sẽ là cần thiết trong việc hòa tan các tiền chất tham gia phản ứng để tạo ra sự kết tinh sản phẩm, thời gian phản ứng cũng là yếu tố rất quan trọng của quá trình thủy nhiệt vì sự ổn định của các pha nhiệt động phụ thuộc nhiều vào thời gian.

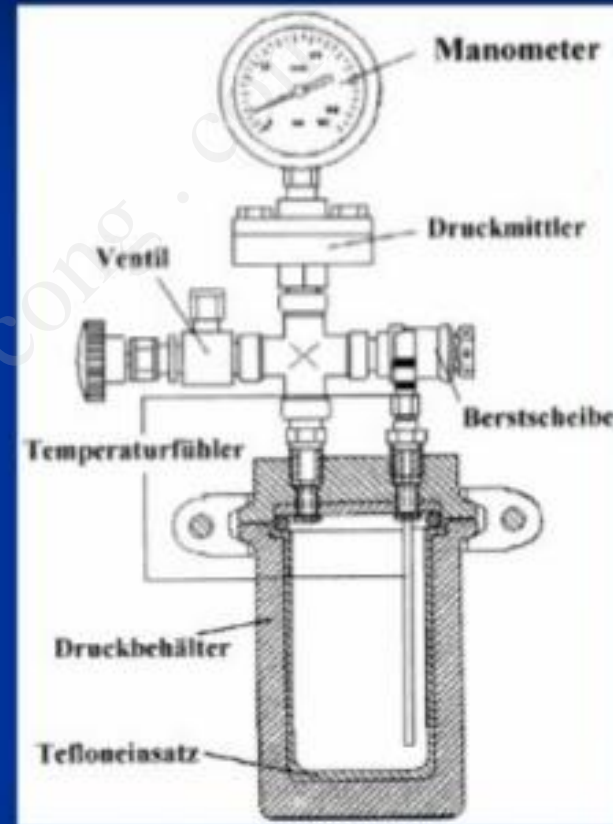
Thiết bị cho phản ứng thủy nhiệt có dạng một nồi hấp (autoclave) có khả năng chịu được áp suất và nhiệt độ cao trong thời gian dài, toàn bộ dung dịch sẽ được đặt trong nồi hấp, đậy kín và nhiệt độ được cung cấp qua lò sấy, ổn định, tự động và áp suất cao sẽ được hình thành từ chính bản thân áp suất hơi có trong bình.



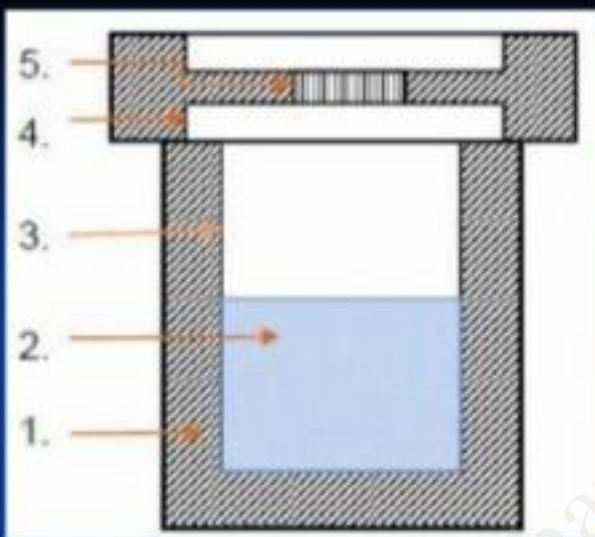
Apparatus in hydrothermal synthesis



Commercially available autoclaves. (Photo courtesy of Parr Instruments Co., Illinois, USA.)



Commercially available autoclaves. (Courtesy of M/S/ Toshin Kogyo Co. Ltd., Japan.)



Schematic diagram of the **autoclave** used in hydrothermal / solvothermal synthesis (1) stainless steel autoclave (2) precursor solution (3) Teflon liner (4) stainless steel lid (5) spring



autoclave used in my group



ƯU VÀ NHƯỢC ĐIỂM CỦA PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT /DUNG NHIỆT

Ưu điểm:

- Hầu hết vật liệu đều tan trong một dung môi phù hợp ở nhiệt độ và áp suất cao gần điểm tới hạn của nó.
- Thay thế cho phương pháp phản ứng pha rắn đối với các vật liệu không thể dùng phản ứng pha rắn.
- Có thể điều khiển được hình dạng, kích thước, cấu trúc của sản phẩm bằng cách điều khiển các thông số khác như nhiệt độ, thời gian phản ứng, tiền chất phản ứng, độ pH

Nhược điểm:

- Bình thủy nhiệt khá đắt tiền
- Vấn đề an toàn trong quá trình phản ứng cần phải được kiểm soát chặt chẽ.
- Không thể quan sát được quá trình phản ứng (“black box”)

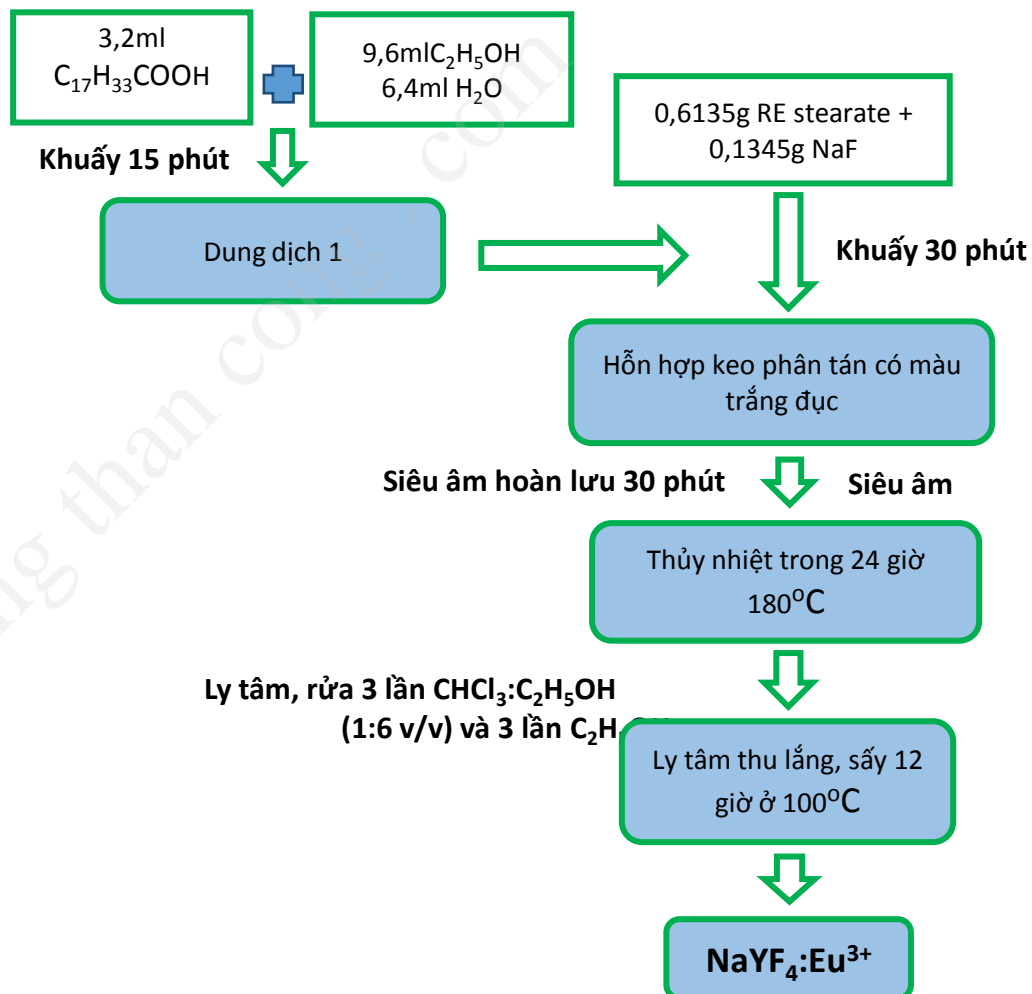
Ứng dụng của phương pháp thủy nhiệt/dung nhiệt

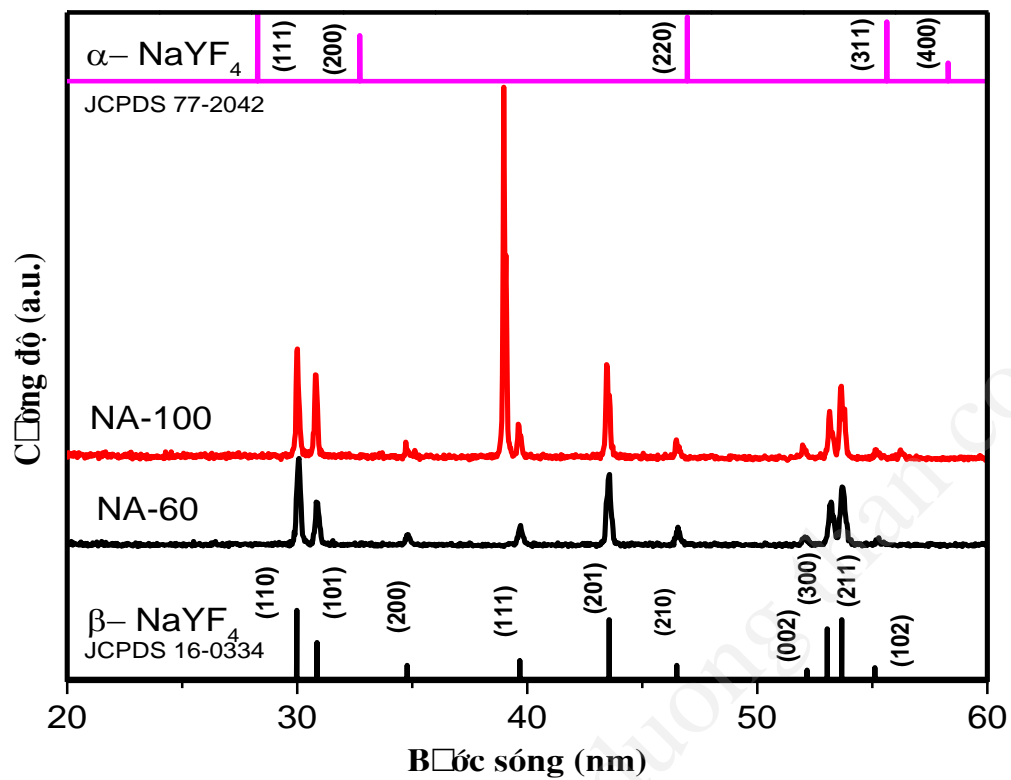
Chế tạo các hạt nano (TiO_2 , ZnO ...), sợi nano, thanh nano, vật liệu dạng khối.



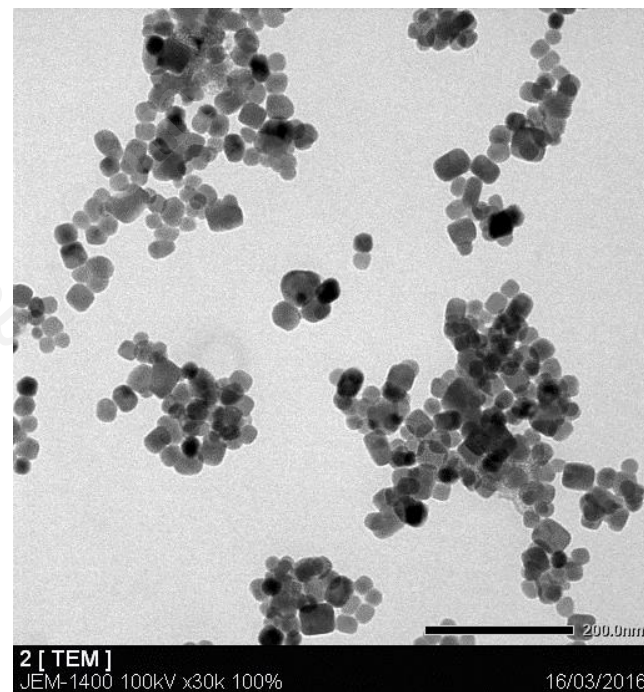
Diamonds, quartz, piezoelectric crystal are made by hydrothermal method

CHẾ TẠO HẠT NANO PHÁT QUANG $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$

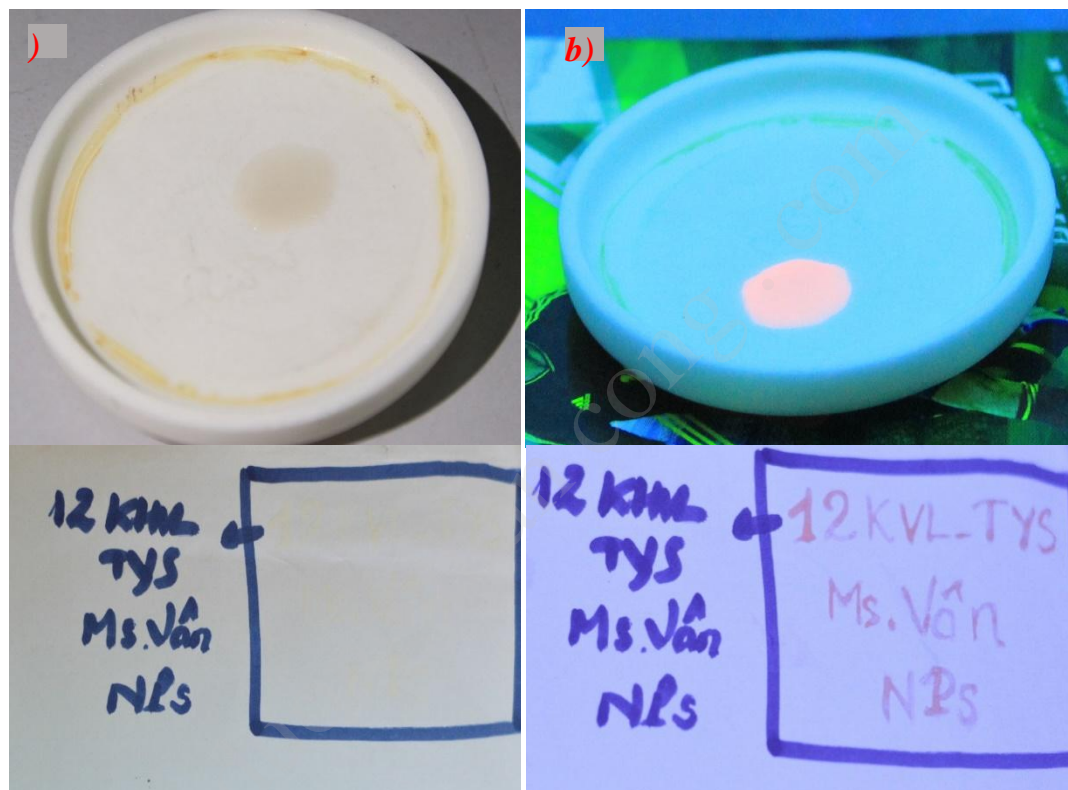




Giản đồ XRD của vật liệu nano NaYF₄ nhiệt độ sấy 60°C và 100°C



Ảnh TEM



Mẫu mực in $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ a) Chưa chiếu UV kích thích, b) Sau khi kích thích UV bước sóng 254nm