

BÀI 2: CHẾ TẠO MÀNG MỎNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG DỊCH

GV: ThS. La Phan Phương Hạ

A. Lý thuyết tổng quan

1. Giới thiệu phương pháp

Phương pháp dung dịch tiêu biểu là phương pháp Sol-gel. Quá trình Sol-gel bao gồm sự phân tán của các phần tử rắn dưới dạng huyền phù (precursor) trong dung dịch (được gọi là sol), kết quả sau cùng thu được là sự định hình nên một mạng lưới không gian ba chiều của các phần tử rắn này liên tục trong pha lỏng được biết đến như dạng gel.

2. Các giai đoạn chính xảy ra trong quá trình Sol-gel

Sol là một hệ keo gồm các phần tử rắn phân tán trong dung môi lỏng, các phần tử này có kích thước rất nhỏ, vào khoảng vài nanomet, được duy trì chuyển động trong dung môi bằng chuyển động Brown.

Dung dịch sol tồn tại trong một khoảng thời gian nhất định, sau đó các phần tử rắn này sẽ liên kết với nhau trong dung dịch, tạo thành mạng lưới ba chiều trong pha lỏng. Khi đó, dung dịch đã bị gel hoá.

Thông thường, phương pháp Sol-gel được dùng để tổng hợp các loại vật liệu có những tính chất tiêu biểu của ceramic thông qua hai phản ứng cơ bản xuyên suốt quá trình là phản ứng thủy phân và ngưng tụ. Phương pháp này được ứng dụng để chế tạo nhiều loại vật liệu với những đặc tính khác nhau với những chất ban đầu khác nhau, có thể nói những chất này rất phong phú và đa dạng, gần như phần lớn các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Hiện nay, phương pháp Sol-gel được nghiên cứu chủ yếu theo hai hướng chính, dùng các precursor ban đầu là các phần tử metal alkoxide, được gọi là theo hướng hữu cơ kim loại hoặc dùng các loại muối vô cơ.

2.1. Phương pháp Sol-gel dùng các precursor ban đầu là các metal alkoxide

Các metal alkoxide có công thức chung $M(OR)_x$, trong đó M là nguyên tố kim loại hay á kim, R là nhóm alkyl. Dùng precursor ban đầu là $M(OR)_x$ có nhiều ưu điểm do khả năng hoà tan của chúng trong nhiều loại dung môi, tính tinh khiết của vật liệu

và quan trọng nhất chính là khả năng liên kết tạo thành các oligomer trong dung dịch. Quá trình hình thành của các oligomer trong dung dịch ảnh hưởng lớn đến độ đồng nhất của sản phẩm sau cùng.

Phương pháp Sol-gel được xây dựng trên nền tảng của phản ứng thủy phân các phân tử metal alkoxide, sau đó quá trình ngưng tụ xảy ra, dẫn đến sự hình thành nên các chuỗi oligomer trong toàn dung dịch. Phản ứng tiêu biểu cho quá trình thủy phân:

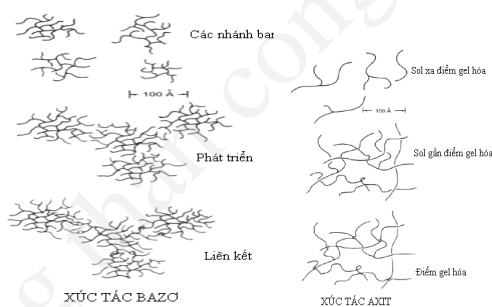


Trong quá trình ngưng tụ, diễn ra sự hình thành của các oligomer và polymer với phần khung là các cầu nối *kim loại - oxy*, song song đó là phản ứng khử để loại nước và rượu. Phản ứng tiêu biểu của quá trình ngưng tụ :



Trong quá trình phản ứng, có thể dùng thêm các loại xúc tác để thúc đẩy quá trình.

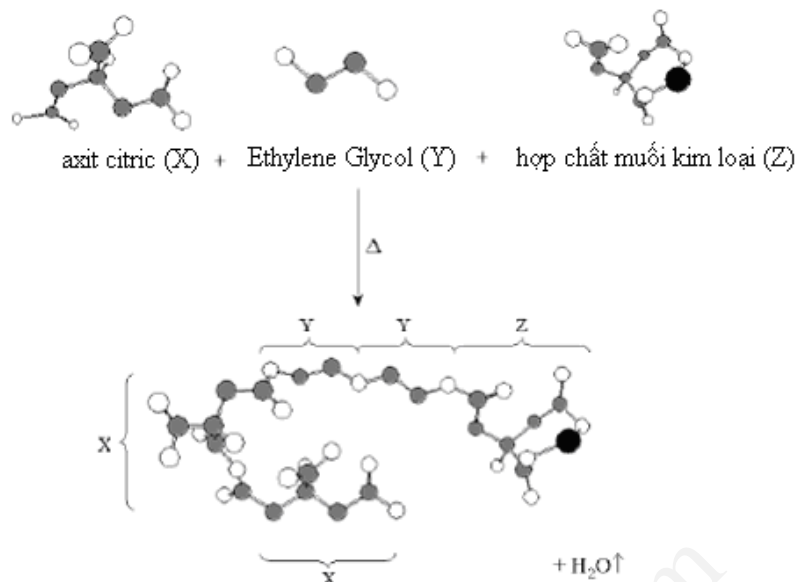
Hai loại xúc tác chính được sử dụng là xúc tác axit và bazơ .



Hình 1. Ảnh hưởng của các loại xúc tác

2.2. Phương pháp Sol gel đi từ các precursor ban đầu là muối vô cơ (Phương pháp Pechini)

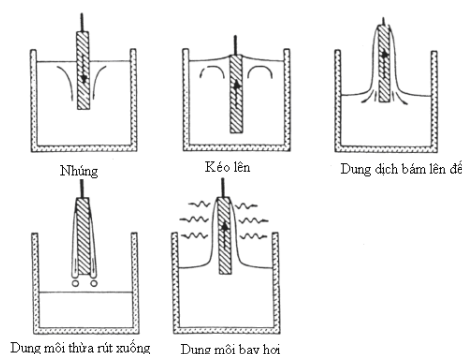
Phương pháp Pechini dựa trên sự hình thành những hợp thức của kim loại kiềm, kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp bằng cách sử dụng những nhân tố tạo cation hữu cơ. Precursor ban đầu là các loại muối vô cơ của các kim loại. Với một số loại precursor, sự hòa tan giữa chúng và dung môi bị hạn chế, khi đó, việc sử dụng một chất phụ gia để tạo cation là cần thiết. Sau đó, một polyalcohol được thêm vào để tạo cầu nối giữa những phân tử trong dung dịch bằng phản ứng ester hóa.



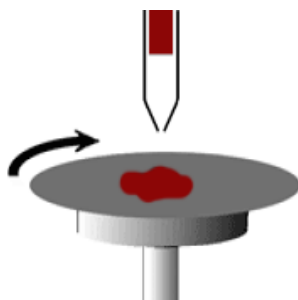
Những chất tạo cang này có khả năng hình thành những hợp phức hydroxo ổn định với nhiều kim loại khác nhau với vùng pH rộng. Do đó cho phép dễ dàng tổng hợp những oxit của các hợp phức, ứng dụng cho việc tạo màng đa thành phần. Tuy nhiên, không giống như phương pháp Sol – Gel truyền thống là có thể tạo nên mạng lưới M-O-M trong khắp dung dịch thông qua giai đoạn thủy phân, ngưng tụ. Trong phương pháp Pechini, mạng lưới gel được hình thành bởi quá trình este hóa giữa tác nhân tạo cang và polyalcohol. Những ion kim loại được bắt giữ trong mạng lưới hữu cơ nhưng chúng được liên kết rất yếu, không thể tạo ra được những cấu trúc moiety (cấu trúc như chuỗi 2D) mà hầu hết các hạt tạo ra được từ phương pháp này đều có dạng hình cầu (hay gần giống hình cầu).

3. Tạo màng

Ở trạng thái sol, màng có thể được chế tạo từ nhiều phương pháp như phủ quay (spin coating), phủ nhúng (dip), phun nhiệt phân (spray), ...



Hình 2. Tạo màng bằng phương pháp phủ nhúng



Hình 3. Tạo màng bằng phương pháp phủ quay

4. Xử lý nhiệt

Đây là giai đoạn xử lý để tách dung môi ra khỏi màng, song song đó, quá trình xử lý nhiệt nhằm cung cấp năng lượng cho việc kết khối của vật chất trên màng. Quá trình xử lý nhiệt có ảnh hưởng lớn đến chất lượng màng vì trong giai đoạn này dung môi được xử lý để tách ra khỏi màng, vật chất kết khối với nhau.

B. Thực nghiệm

1. Hóa chất

- $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Dung môi ethanol
- Monoethanolamine (MEA) hay Diethanolamine (DEA)
- Aceton

2. Dụng cụ

- Pipet
- Cá từ
- Becher
- Lam thủy tinh
- Quả bóp cao su (để hút dung môi)

3. Tiến hành thực nghiệm

3.1. Tạo dung dịch sol

- Khuấy dung dịch sol bằng máy khuấy từ : hoà tan precursor $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 20ml dung môi ethanol, có sự góp mặt của chất tạo phức DEA hay MEA với nồng độ Zn^{2+} trong dung dịch là 0.75 M, tỉ lệ số mol giữa Zn^{2+} và MEA (hay tỉ lệ số mol giữa Zn^{2+} và DEA) là 1:1.
- Thời gian khuấy dung dịch: 30 phút.

- Nhiệt độ khuấy dung dịch: nhiệt độ phòng.

3.2. Chuẩn bị để

Lam thủy tinh rửa sạch lần lượt qua các dung dịch NaOH, cồn, nước cất, acetone. Sau đó sấy khô.

3.3. Phủ màng bằng phương pháp phủ nhúng

C. Báo cáo kết quả thực nghiệm