

## TỔNG HỢP PEROVSKIT $\text{LaMnO}_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Đến Tòa soạn 12-12-2008

LUU MINH ĐẠI<sup>1</sup>, NGUYỄN XUÂN DŨNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Vinh

### ABSTRACT

*LaMnO<sub>3</sub> has been synthesised at low temperature (600°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and metal nitrates. LaMnO<sub>3</sub> characterization is examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), transmission electron microscopy (TEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) measurements. The obtained sample under optional preparative conditions has nano scale with large specific square area.*

### I - MỞ ĐẦU

Các perovskit ( $\text{ABO}_3$ ) đã được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực xúc tác [1 - 3]. Trong đó  $\text{LaMO}_3$  (M = Cr, Mn, Fe, Co, và Ni) cho hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng oxy hoá CO và hidrocarbon [4]. Perovskit trên cơ sở  $\text{LaMnO}_3$  rất được quan tâm do thể hiện được nhiều tính chất lý thú. Ngoài hoạt tính xúc tác cao, loại perovskit này còn là vật liệu đầy hứa hẹn trên một số lĩnh vực như làm catot trong pin nhiên liệu oxit rắn, làm cảm biến nhờ có độ dẫn điện cao... [5].

Phương pháp thông thường và dễ nhất để điều chế perovskit là tổng hợp gốm. Nhược điểm chính của phương pháp này là yêu cầu nhiệt độ nung cao ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ) để thu được pha đơn tinh thể dẫn đến perovskite thu được có diện tích bề mặt thấp do sự kết tụ [6, 7]. Perovskit  $\text{LaMnO}_3$  thường được tổng hợp từ muối axetat ở nhiệt độ trên  $850^\circ\text{C}$  có diện tích bề mặt nhỏ hơn  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  [8]. Ngoài ra các phương pháp khác cũng được sử dụng để điều chế perovskite này. Phương pháp đồng kết tủa cacbonat điều chế  $\text{LaMnO}_3$  ở  $925^\circ\text{C}$

có diện tích bề mặt  $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$  [9]. Phương pháp xit khô điều chế  $\text{LaMnO}_3$  pha đơn ở nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  nung trong 15 giờ có diện tích bề mặt trong khoảng  $8 - 22 \text{ m}^2/\text{g}$  [10]. Phương pháp sol gel xitrat tổng hợp pha đơn perovskit như  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{LaNiO}_3$  có nhiệt độ nung và thời gian cần thiết để thu được pha đơn là  $700^\circ\text{C}$  và 4 giờ tương ứng, sản phẩm thu được có diện tích bề mặt lớn hơn  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  [11].

Trong bài báo này,  $\text{LaMnO}_3$  được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng polyvinyl ancol và muối nitrat kim loại.

### II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất đem pha chế thành dung dịch muối nitrat của các kim loại đều ở dạng tinh khiết phân tích. Dung dịch muối nitrat của các kim loại được lấy theo tỷ lệ mol La : Mn = 1:1 trộn với dung dịch PVA đã hòa tan vào nước. Làm bay hơi dung dịch trên máy khuấy từ cho đến khi tạo gel nhớt. Gel được nung ở nhiệt độ thích hợp tạo pha perovskit.

Phân tích nhiệt được ghi trên máy DTA-50

và TGA-50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Nhiều xạ Ronghen được thực hiện trên máy Siemens D-5005 (CHLB Đức) với bức xạ  $\text{CuK}\alpha$  bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410-Nicolet (Mỹ).

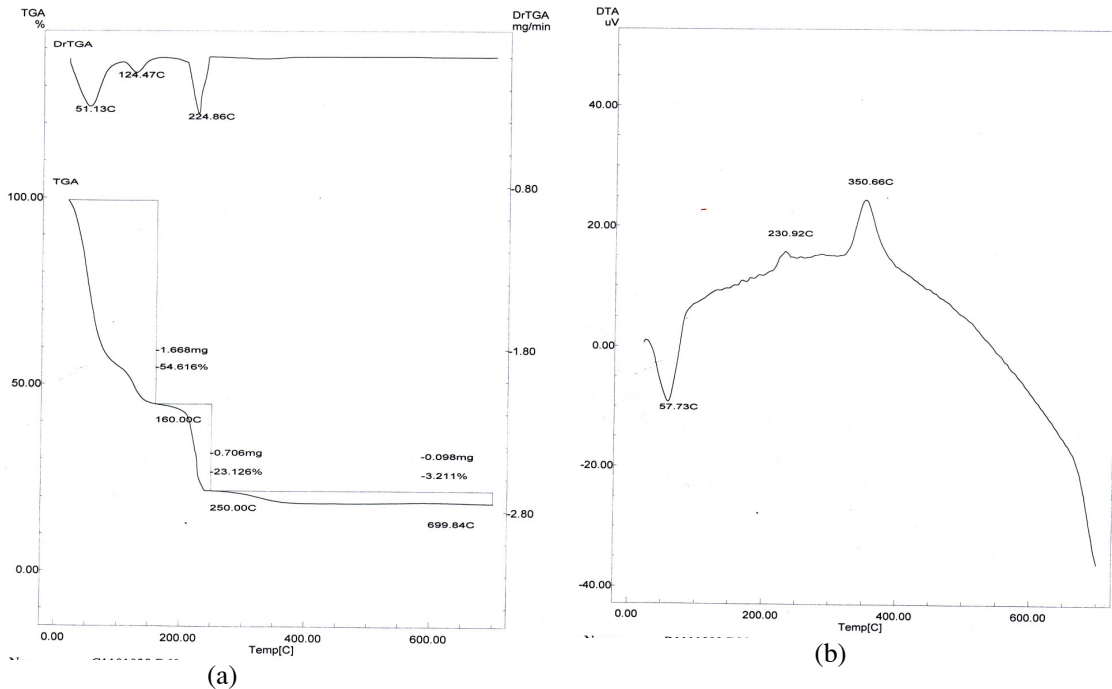
Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của perovskit được chụp bằng kính hiển vi điện tử nhiễu xạ trường trên máy Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của gel chỉ ra ở hình 1. Từ giản đồ cho thấy hoạt động của gel chủ yếu xảy ra vùng nhiệt độ dưới  $400^\circ\text{C}$ . Ở nhiệt độ thấp hơn  $160^\circ\text{C}$  xảy ra quá trình mất nước hút ẩm và phân hủy một phần PVA. Ở vùng nhiệt độ cao hơn diễn ra sự đốt cháy PVA còn lại cùng với sự phân hủy ion  $\text{NO}_3^-$  cung cấp môi trường oxy hóa cho sự cháy PVA. Như vậy sự tạo pha perovskit xảy ra ở nhiệt độ trên  $400^\circ\text{C}$ .



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt TGA (a) và DTA (b) của Gel

#### 2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo pha perovskit

##### a) Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/Kim loại (PVA/KL) = 3:1, nhiệt độ tạo gel (Tg)  $80^\circ\text{C}$  và

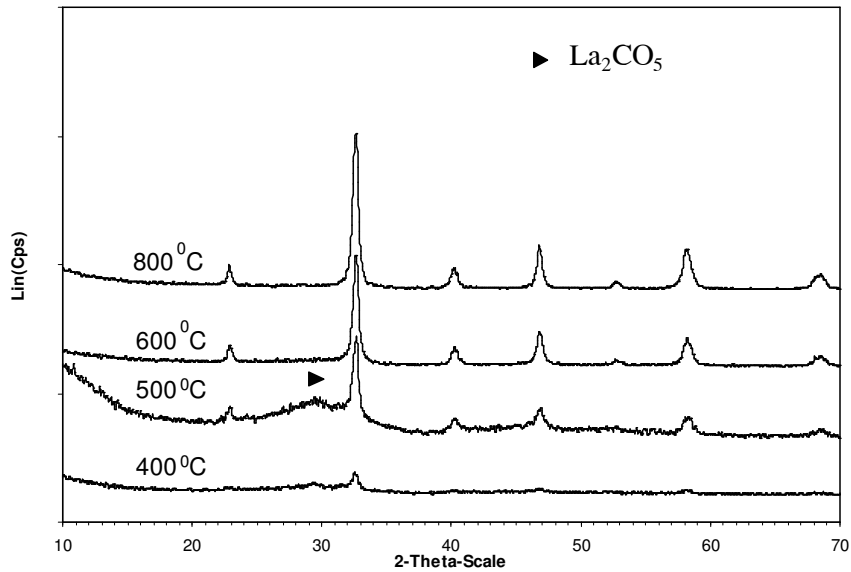
nhiệt độ nung  $400, 500, 600, 800^\circ\text{C}$  trong 1 giờ chỉ ra ở hình 2.

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen (hình 2) chỉ ra mẫu nung ở  $400$  và  $500^\circ\text{C}$  cho sự hình thành tinh thể perovskit chưa rõ ràng và còn chứa pha cacbonat  $\text{La}_2\text{CO}_3$  (pic ở  $2 - 29,5^\circ$ ). Mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn chỉ còn lại pha perovskit. Các

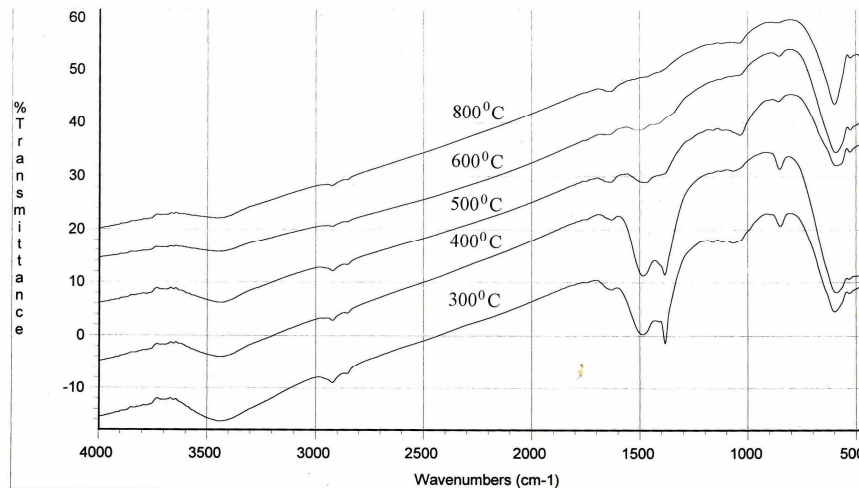
mẫu tiếp theo chúng tôi chọn nhiệt độ nung là 600°C và thời gian nung là 1 giờ.

Hình 3 cho biết quang phổ FTIR của các mẫu nung ở các nhiệt độ 300, 400, 500, 600 và 800°C. Mẫu nung ở 300, 400°C chứa pic trong khoảng 1490 - 1510 cm<sup>-1</sup> được gán cho dao

động của nhóm CO của tiền chất chứa cacbon chưa bị phân hủy hết và pic ở khoảng 1383 cm<sup>-1</sup> được gán cho sự có mặt của ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ở nhiệt độ nung cao hơn, pic này hầu như biến mất. Kết quả này phù hợp với phân tích nhiễu xạ Rơnghen ở trên.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ Rơnghen của mẫu nung ở 400, 500, 600 và 800°C

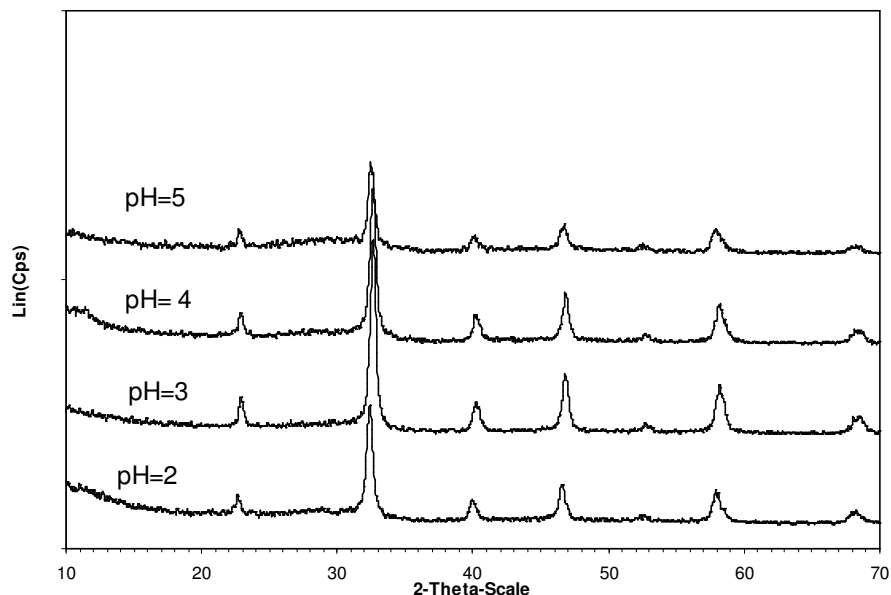


Hình 3: Quang phổ FTIR của tiền chất LaMnO<sub>3</sub> nung ở 300, 400, 500, 600 và 800°C

*b) Ảnh hưởng của pH*

Các mẫu được điều chế với tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel  $T_g = 80^\circ\text{C}$ , ở pH = 2, 3, 4, 5 và nung ở  $600^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen (hình 4) của các mẫu đều

đơn pha. Tuy nhiên, mẫu điều chế ở pH = 2 và 5 cho sự tạo pha tinh thể kém hơn (đỉnh thấp và tù). Mẫu điều chế ở pH=3 và 4 cho kết tinh tốt nhất. Các mẫu  $\text{LaMnO}_3$  tiếp theo được điều chế ở pH = 3.



Hình 4: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH = 2, 3, 4, 5 và nung ở  $600^\circ\text{C}$

*c) Ảnh hưởng của tỷ lệ mol PVA/KL*

Các mẫu được điều chế ở pH = 3, nhiệt độ tạo gel  $T_g = 80^\circ\text{C}$  có tỷ lệ mol PVA/KL= 1:3, 1:1, 3:1, 6:1 và nung ở  $600^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Phổ độ Ronghen của các mẫu này chỉ ra ở hình 5. Các mẫu có hàm lượng PVA bé cho sự kết tinh tinh thể kém hơn (đỉnh thấp và tù). Mẫu điều chế ở tỷ lệ 3:1 và 6:1 cho kết tinh tốt nhất và đơn pha. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn tỷ lệ PVA/KL = 3:1 để điều chế mẫu.

*d) Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel*

Các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel khác nhau nhưng cùng pH = 3, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1 và nung ở  $600^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này chỉ ra trên hình 6. Từ giảm độ cho thấy mẫu điều chế ở  $T_g = 95^\circ\text{C}$  tạo pha kém hơn. Các mẫu còn lại đều đơn pha

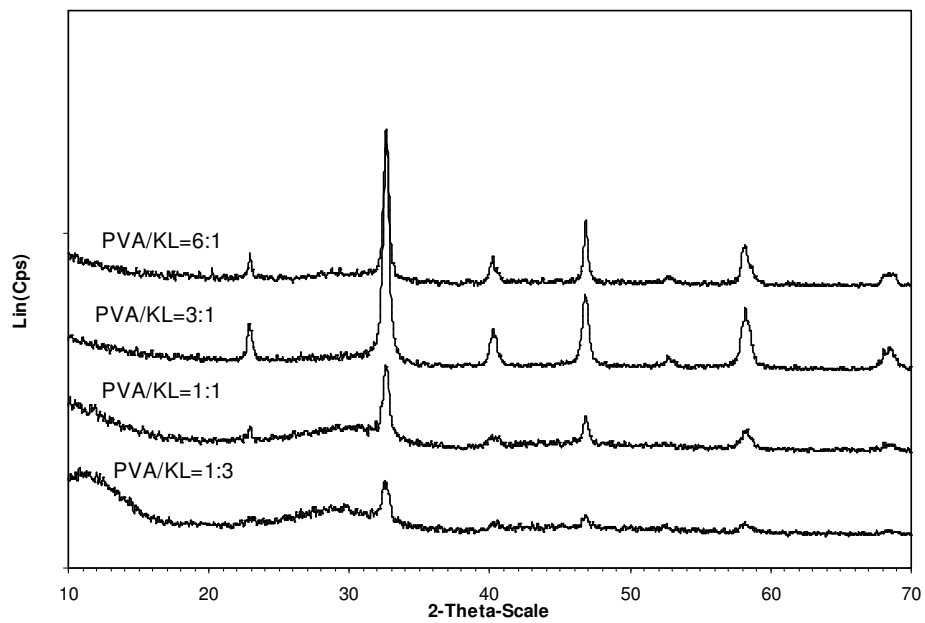
nhưng ở mẫu  $T_g = 80^\circ\text{C}$  cho đỉnh nhiễu xạ cao hơn.

Mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (pH = 3, PVA/KL = 3:1,  $T_g = 80^\circ\text{C}$ ) đem chụp SEM và đo BET. Kết quả cho thấy mẫu có kích thước nanomet (<100 nm) và diện tích bề mặt  $22,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

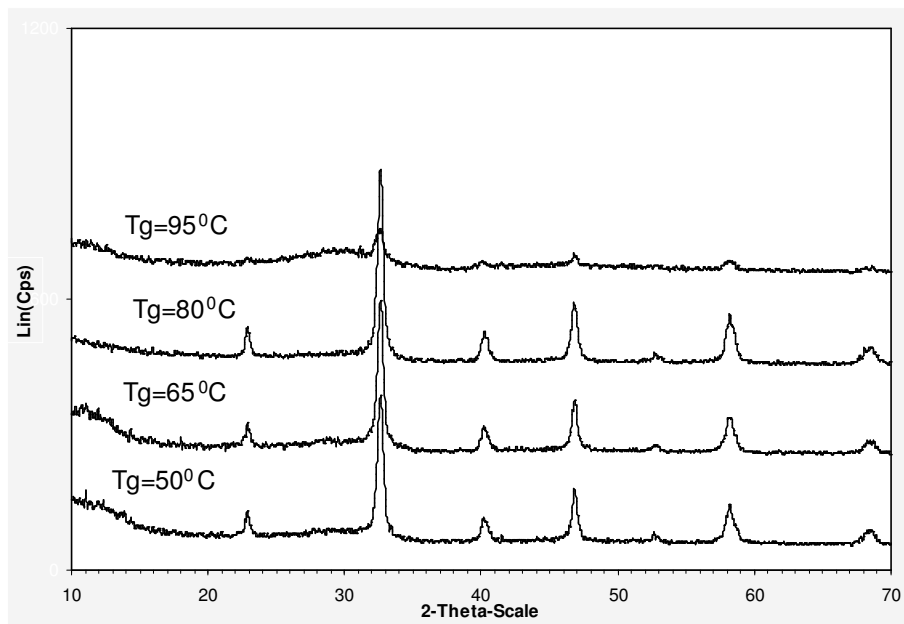
#### IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được perovskite  $\text{LaMnO}_3$  có cấu trúc nano với diện tích bề mặt tương đối lớn ( $22,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

Điều kiện thích hợp cho sự tạo pha perovskit  $\text{LaMnO}_3$  là pH = 3 - 4, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1-6:1, nhiệt độ tạo gel  $80^\circ\text{C}$  và nhiệt độ nung  $600^\circ\text{C}$ .



Hình 5: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở tỷ lệ mol PVA/ KL 1: 3, 1:1, 3:1 và 6:1 và nung ở 600°C



Hình 6: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel tạo thành ở 50, 65, 80, 95°C và nung ở 600°C

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Irusta, M. P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaria. *Journal of Catalysis*, 179, 400 - 412 (1998).
2. S. Cimino, S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, I. Pettiti, and P. Porta. *Journal of Catalysis*, 205, 309 - 317 (2002).
3. L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. D. Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco. *Journal of Solid State Chemistry*, 146, 176 - 183 (1999).
4. H. Taguchi, H. Yoshioka, and M. Nagao. *Journal of Solid State Chemistry*, 116, 343 - 346 (1995).
5. H. Aono, M. Tsuzaki, A. Kawaura, M. Sakamoto, E. Traversa, and Y. Sadaoka. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5), 969 - 975 (2001).
6. H. Taguchi, S. Matsu-ura, M. Nagao, T. Choso, K. Tabata. *Journal of Solid State Chemistry*, 129, 60 - 65 (1997).
7. A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 147 -158 (2004).
8. H. Taguchi, H. Yoshioka, D. Matsuda and M. Nagao. *Journal of Solid State Chemistry*, 104, 460 - 463 (1993).
9. S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Pro. Indian. Acad. Scien. (Chem. Sci.)*, 112 (5), 535-542 (2000).
10. J. Kirchenova, D. Kwana, J. Vaillancourt, J. Chaouki. *Catalysis Letters* 21, 77 (1993).
11. X. Li, H. Zhang, X. Liu, S. Li, M. Zhao. *Materials Chemistry and Physics* 38, 355 (1994).