

TỔNG HỢP PEROVSKIT $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ Ở NHIỆT ĐỘ THẤP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL PVA

Đến Tòa soạn 17-3-2009

LƯU MINH ĐẠI¹, NGUYỄN XUÂN DŨNG²

¹Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam

²Đại học Vinh

ABSTRACT

$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ has been synthesised at temperature (650°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and metal nitrates. $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ characterization is examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), Field Emission Electron Microscopy (FESEM) and BET (Brunauer-Emmet-Teller) measurements. The obtained sample under optional preparative conditions has nano scale with specific square area of 21.1 m²/g.

I - GIỚI THIỆU

Perovskit ABO_3 chứa nguyên tố đất hiếm ở vị trí A và kim loại chuyển tiếp ở vị trí B có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng oxy hoá hydrocarbon, CO hay phân hủy NO_x và được xem là có thể thay thế kim loại quý trong xúc tác xử lý khí thải động cơ [1 - 3].

Hoạt tính xúc tác của perovskit phụ thuộc nhiều vào diện tích bề mặt. Perovskit được điều chế theo phương pháp gốm truyền thống và phương pháp đồng kết tủa thường ở nhiệt độ cao nên có diện tích bề mặt thấp (< 2 m²/g) do sự kết tụ [4]. Trong số các phương pháp tổng hợp, phương pháp đốt cháy (combustion method) nổi lên như một kỹ thuật quan trọng trong điều chế vật liệu nano. Đặc điểm của phương pháp này là quá trình điều chế xảy ra phản ứng toả nhiệt mạnh kèm theo một lượng lớn khí thoát ra ngăn ngừa sự kết tụ và tạo độ mịn cho sản phẩm [5].

Trong bài báo này $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng polyvinyl ancol và muối nitrat kim loại.

II - CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Sử dụng muối nitrat của các kim loại ở dạng tinh khiết phân tích lấy theo tỷ lệ mol La:Ce:Mn = 8:2:10 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. Nung gel ở nhiệt độ thích hợp tạo pha perovskit.

Phương pháp phân tích nhiệt được ghi trên máy DTA-50 và TGA-50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Phương pháp nhiễu 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) trên máy SA của hãng COULTER (Mỹ).

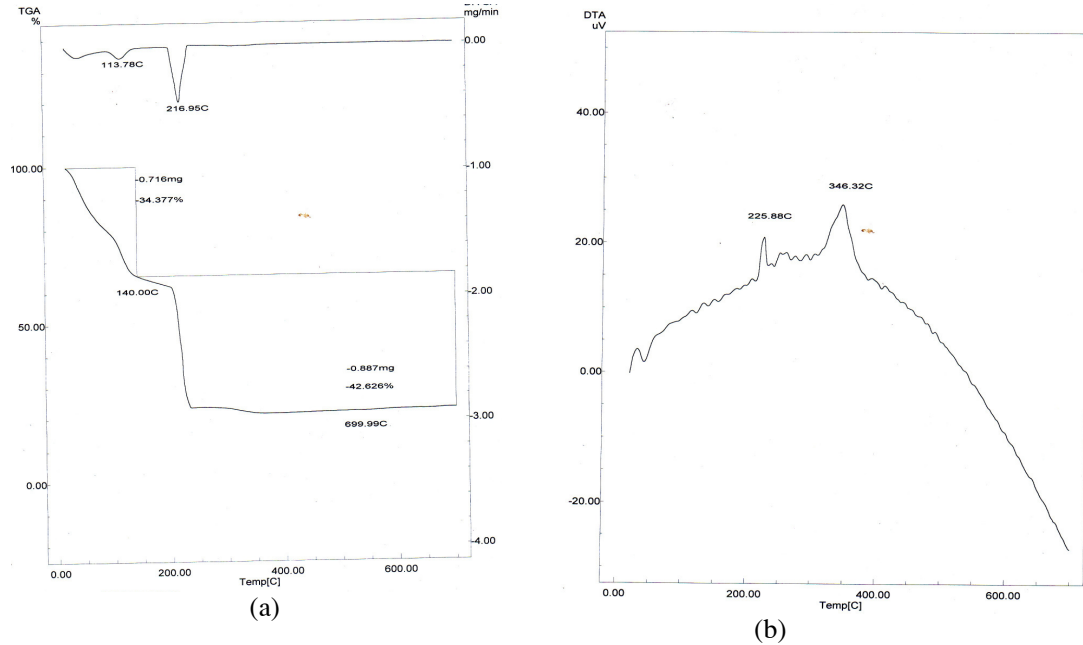
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của perovskit được chụp bằng hiển vi điện tử phát xạ trường (FE SEM).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phân tích nhiệt

Từ giản đồ phân tích nhiệt (hình 1) chỉ ra sự phân hủy gel chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ bé hơn 400°C. Ở khoảng nhiệt độ thấp hơn 140°C xảy ra

quá trình mất nước hút ẩm và phân hủy một phần PVA. Ở vùng nhiệt độ 140 - 400°C xảy ra phân hủy PVA còn lại và ion NO_3^- . Trên 400°C đường TGA nằm ngang và không có hiệu ứng nào được quan sát trên đường DTA cho thấy sự hình thành pha tinh thể xảy ra ở vùng nhiệt độ này.



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

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel 80°C và nhiệt độ nung 400, 500, 600, 650, 850°C trong 1 giờ chỉ ra ở hình 2. Mẫu nung ở nhiệt độ 400, 500°C pha tinh thể hình thành chưa rõ ràng và chứa pic cacbonat La_2CO_5 (ở $2\theta \approx 29,6^\circ$). Mẫu nung ở 600°C đã xuất hiện pha tinh thể $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$. Mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn (650 - 850°C) có sự hình thành tinh thể rõ ràng ngoài pha chính $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ còn chứa pha CeO_2 (ở $2\theta \approx 28,7$). Các mẫu khảo sát tiếp theo được nung ở 650°C trong một giờ.

3. Ảnh hưởng của pH

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến sự tạo

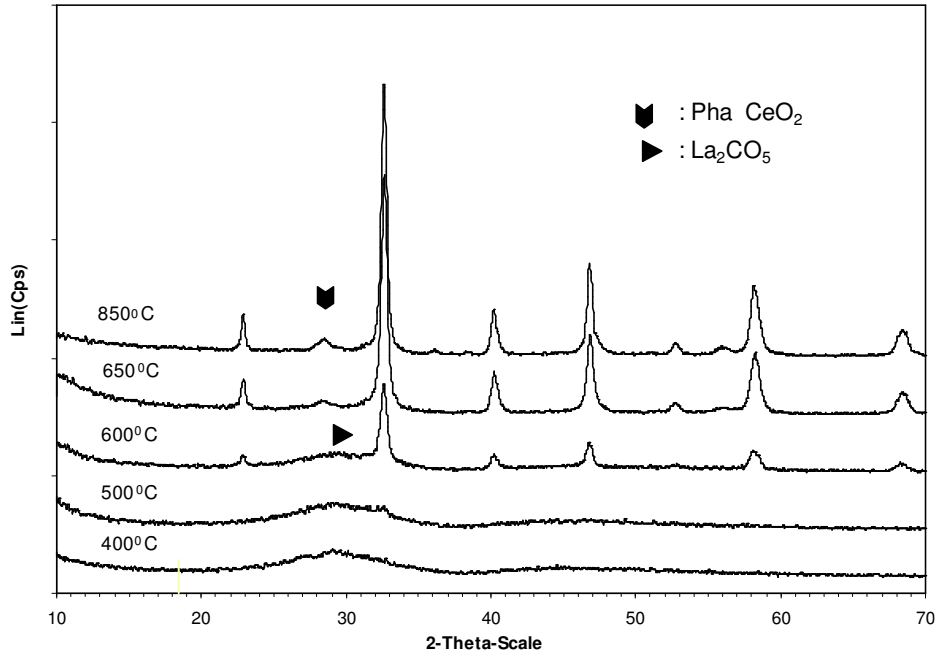
pha perovskit, các mẫu được điều chế với tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel 80°C và ở pH = 2, 3, 4, 5. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen (hình 3) chỉ ra các mẫu ngoài pha perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ còn chứa pha CeO_2 . Tuy nhiên, mẫu điều chế ở pH = 2 và 5 cho pic của CeO_2 cao hơn. Các mẫu điều chế ở pH = 3 và 4 chỉ ra hàm lượng CeO_2 ít hơn (pic có cường độ bé hơn). Chúng tôi chọn pH = 3 để điều chế các mẫu tiếp theo.

a) Ảnh hưởng của tỷ lệ mol PVA/KL

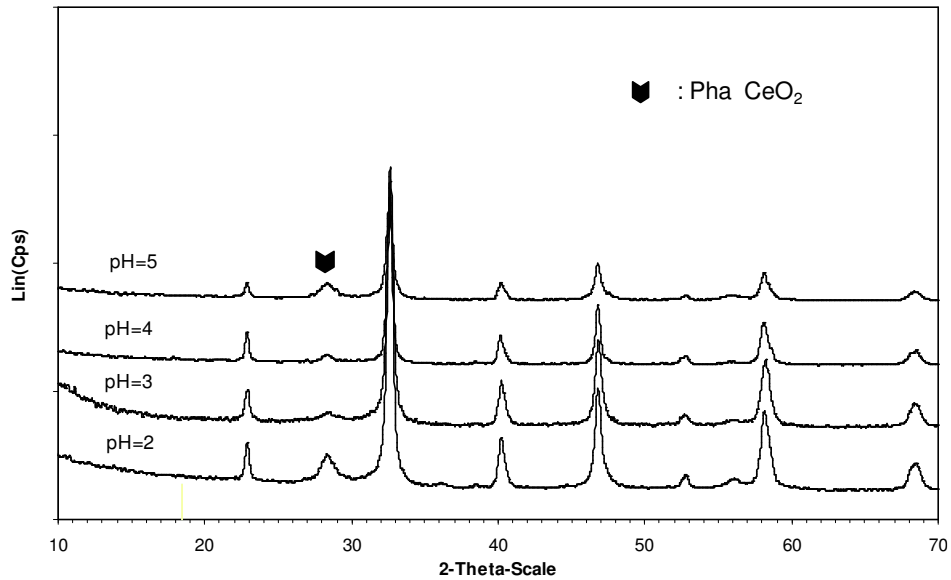
Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế cùng điều kiện gel tạo thành ở pH = 3, 80°C với tỷ lệ mol PVA/KL 1:3, 1:1, 3:1, 6:1 chỉ ra ở hình 4. Các mẫu đều chứa pha CeO_2 và đặc trưng hơn ở mẫu có hàm lượng PVA bé

(PVA/KL = 1:3, 1:1). Ở mẫu có hàm lượng PVA lớn hơn, pha CeO_2 có cường độ pic thấp

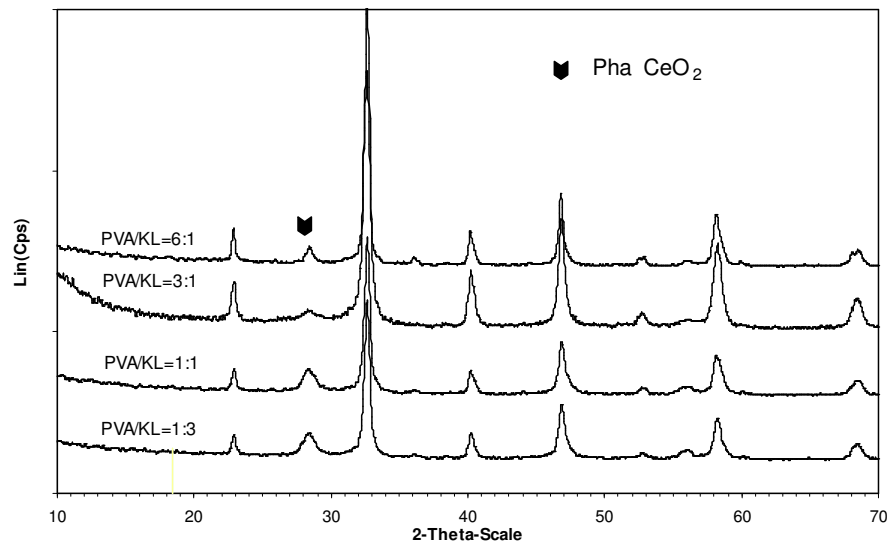
hơn. Các mẫu tiếp theo được điều chế theo tỷ lệ PVA/KL = 3:1.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở 400, 500, 600, 650, và 850°C



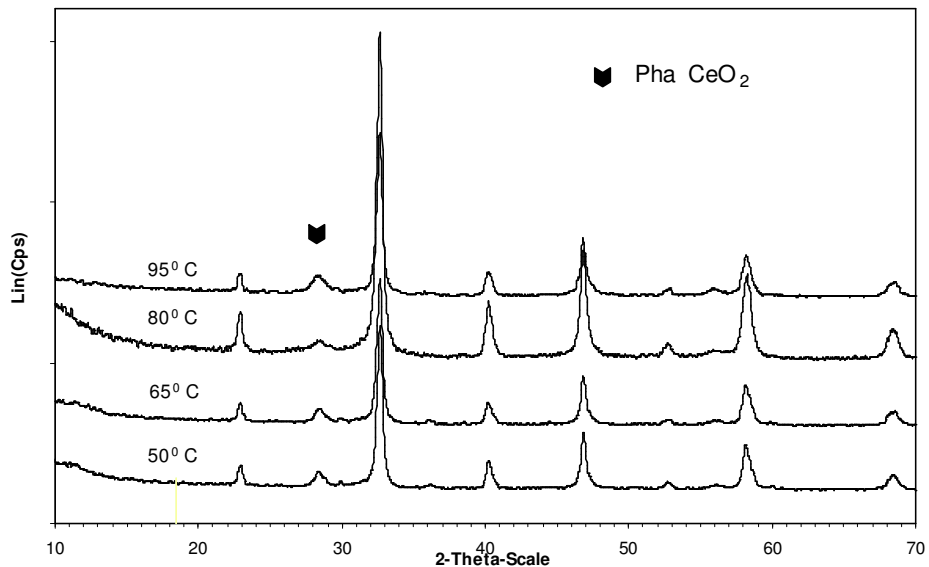
Hình 3: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH = 2, 3, 4, 5



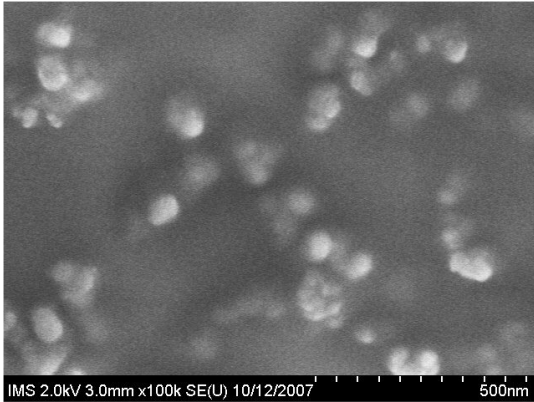
Hình 4: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở tỷ lệ mol PVA/ KL 1:3, 1:1, 3:1, 6:1

Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel khác nhau chỉ ra trên hình 5. Các mẫu ngoài pha perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ còn chứa pha CeO_2 . Mẫu điều chế từ gel tạo thành ở 50, 60 và 90°C cho pha CeO_2 đặc trưng với cường độ pic lớn hơn so với mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel 80°C. Ngoài ra mẫu điều chế từ gel ở 80°C có cường độ pic của pha perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ lớn hơn. Như vậy, nhiệt độ tạo gel 80°C cho sự tạo pha tối ưu.



Hình 5: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel 50, 65, 80 và 95°C



Hình 6: Ảnh FESEM của mẫu $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ với độ phóng đại 100.000 lần

Hình 6 là ảnh hiển vi điện tử nhiễu xạ trường (FESEM) của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu. Các hạt có kích thước đồng đều và tách rời nhau với đường kính trung bình trong khoảng 45-55 nm. Diện tích bề mặt riêng của mẫu theo phương pháp BET là $21,1\text{m}^2/\text{g}$. Kiểu cấu trúc và thông số mạng của perovskit được xác định bằng phần mềm Celref [6]. Tinh thể perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ có dạng orthorhombic với hằng số mạng $a = 5,4950 \text{ \AA}$, $b = 5,4820 \text{ \AA}$, $c = 7,7553 \text{ \AA}$ và thể tích ô mạng $233,617 \text{ \AA}^3$.

VI - KẾT LUẬN

Đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung, pH, tỷ lệ PVA/KL và nhiệt độ tạo gel lên sự hình thành pha perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$. Điều kiện tối ưu để tổng hợp perovskit này: pH = 3 ÷

4, PVA/KL = 3:1 ÷ 6:1, nhiệt độ tạo gel 80°C và nhiệt độ nung 650°C .

Perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ tổng hợp ở điều kiện tối ưu có kích thước nanomet và diện tích bề mặt riêng $21,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Đã xác định được cấu trúc mạng tinh thể và thông số mạng của perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$. Perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ có cấu trúc orthorhombic với hằng số mạng $a = 5,4950 \text{ \AA}$, $b = 5,4820 \text{ \AA}$, $c = 7,7553 \text{ \AA}$ và thể tích ô mạng $233,617 \text{ \AA}^3$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Weidenkaff. Advanced engineering materials, Vol. 6(9), 709 - 714 (2004).
2. H. Tanaka, M. Misono. Curr. Opinion Solid State Chem. Mater. Sci., 5, 381 (2001).
3. H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono. Applied Catalysis A, 244, 371 (2003).
4. S. Banerjee, V. R. Choudhary. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.), Vol.112, No. 5, pp. 535 - 542 (2000)
5. S. Biamino, C. Badini. Journal of the European Ceramic Society, 24, 3021 - 3034 (2004).
6. K. Zupan, M. Marinsek, S. Pejovnik, J. Macek, K. Zore. Journal of the European Ceramic Society, 24, 1935 - 1939 (2004).
7. K. C Ross, R. H Mitchell, A. R Chakhmouradian. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 172(1) 95 - 101 (2003).