

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PEROVSKIT $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$ CÓ KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL GEL XITRAT

Đến Tòa soạn 18-12-2008

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>Đại học Vinh

### ABSTRACT

*LaMn<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> was synthesized as nanoparticles with relatively high surface area (16.6 m<sup>2</sup>/g) at temperature 650°C from gel precursor prepared by using citric acid (AC) and corresponding metal nitrates. The influence of pH, citric acid/metals mole ratio and temperature of gel formation on the crystallization of perovskites was studied. The Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) measurements.*

### I - GIỚI THIỆU

Perovskit ( $\text{ABO}_3$ ) có hoạt tính xúc tác cho nhiều phản ứng oxi hóa khử như phân hủy hidrocarbon, NO, oxi hóa CO và được xem là có triển vọng thay thế kim loại quý hiếm đắt tiền dùng trong xử lý khí thải [1].

Perovskit chứa lantan và mangan thu hút được nhiều sự chú ý trong nghiên cứu cơ bản cũng như ứng dụng và được xem là chất có hoạt tính xúc tác gắn với kim loại quý [2, 3].

Perovskit điều chế theo phương pháp gốm truyền thống và phương pháp đông kết tủa thường tạo thành ở nhiệt độ cao nên có diện tích bề mặt thấp ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) do sự kết tụ [4]. Để khắc phục hạn chế này đã có nhiều phương pháp được phát triển để tăng diện tích bề mặt như phương pháp phân hủy cacbonat, xianua, oxalat, ure cho diện tích bề mặt của perovskit lên đến  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Các phương pháp khác tổng hợp perovskit có diện tích bề mặt lớn hơn như phương pháp đốt cháy, phương pháp sol gel sử dụng axit citric, stearic, maleic [5]. Bằng phương pháp này

các hệ perovskit như  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$ , được điều chế với diện tích bề mặt tương đối lớn [6,7].

Trong bài báo này, perovskit  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$  được tổng hợp bằng phương pháp sol gel xitrat.

### II - CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trộn dung dịch muối nitrat của các kim loại theo tỷ lệ mol  $\text{La}:\text{Mn}:\text{Cu} = 2:1:1$  với dung dịch AC trong nước. Dung dịch này được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ cho đến khi tạo gel màu xanh trong suốt và nhớt. Gel được sấy khô rồi nung ở nhiệt độ thích hợp thu được bột mịn màu đen.

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

Giản đồ 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).

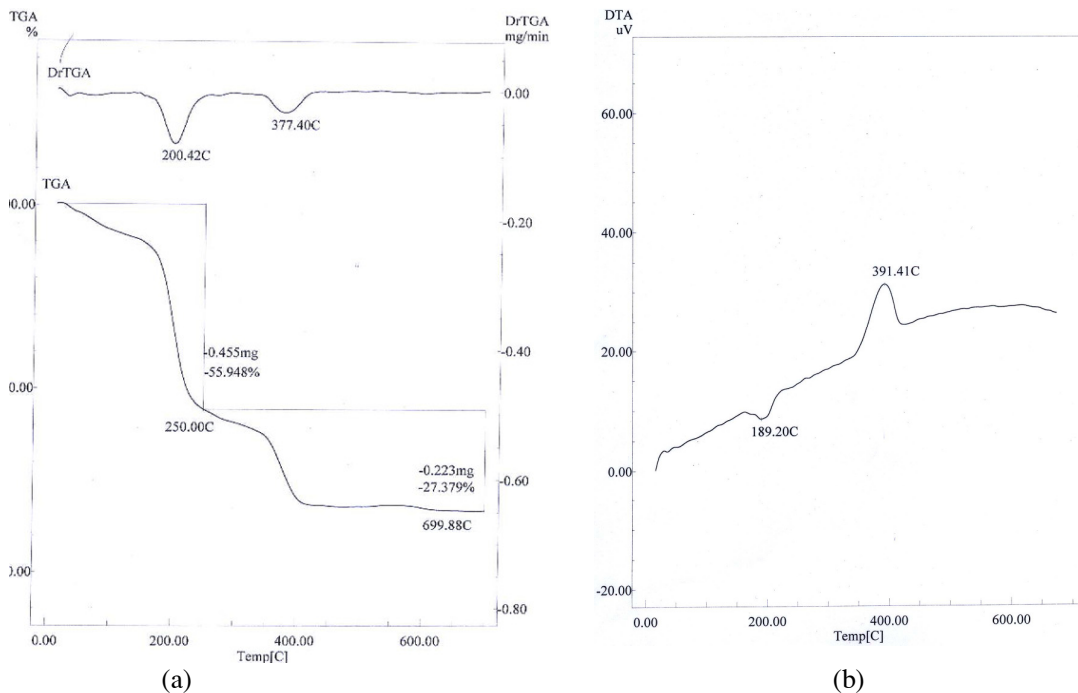
Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Brunauer-Emmet-Teller) trên máy SA của hãng COULTER (Mỹ).

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của perovskit được chụp bằng 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

Gel điều chế ở 80°C, tỷ lệ mol axit



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

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

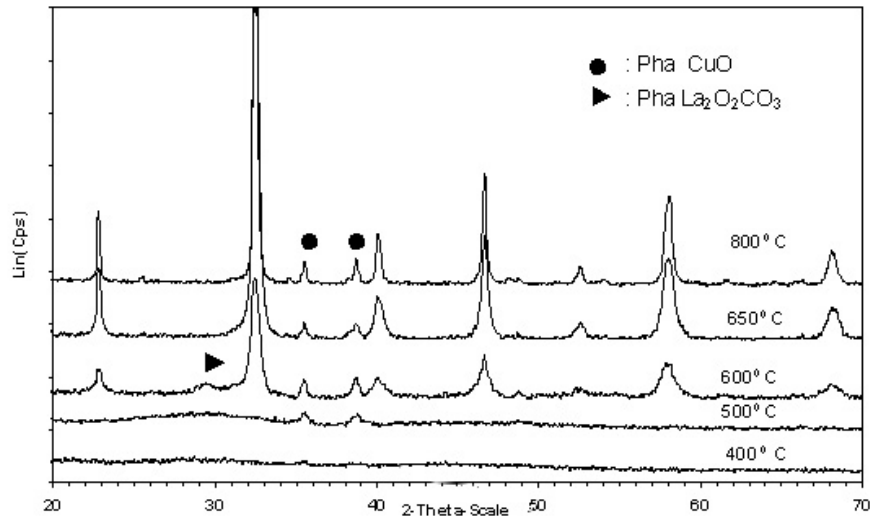
##### a) Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Để đánh giá sự hình thành pha perovskit theo nhiệt độ, các mẫu điều chế ở pH = 6,5 với nhiệt độ tạo gel 80°C, tỷ lệ mol AC/KL 1,5:1 và được nung ở các nhiệt độ 400, 500, 600, 650, 800°C trong 1 giờ. Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này đưa ra ở hình 2.

xitric/kim loại (AC/KL) 1,5:1 sau khi được sấy khô đem phân tích TGA và TDA, kết quả trình bày ở hình 1. Từ giảm đồ TGA cho thấy sự phân hủy nhiệt của gel chủ yếu xảy ra ở vùng nhiệt độ thấp hơn 400°C. Ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 250°C xảy ra quá trình mất nước hút ẩm và phân hủy một phần chất hữu cơ. Hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh ở 391,41°C có thể do sự phân hủy chất hữu cơ còn lại có trong gel. Trên 400°C đường TGA hầu như nằm ngang và không quan sát thấy một hiệu ứng nào trên đường DTA chứng tỏ sự hình thành pha perovskit xảy ra ở vùng nhiệt độ này.

Qua giảm đồ nhiễu xạ Ronghen (hình 2) cho thấy mẫu nung ở 400, 500°C chủ yếu vẫn ở trạng thái vô định hình và có sự tạo pha CuO tenorite. Mẫu nung ở 600°C đã bắt đầu hình thành tinh thể perovskit đồng thời xuất hiện thêm pha  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (Lanthanum oxide carbonat). Mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn (650 và 800°C) pha perovskit đã hoàn thiện kèm theo sự biến mất của  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  do hợp chất này kém bền ở nhiệt độ cao. Các mẫu khảo sát tiếp theo

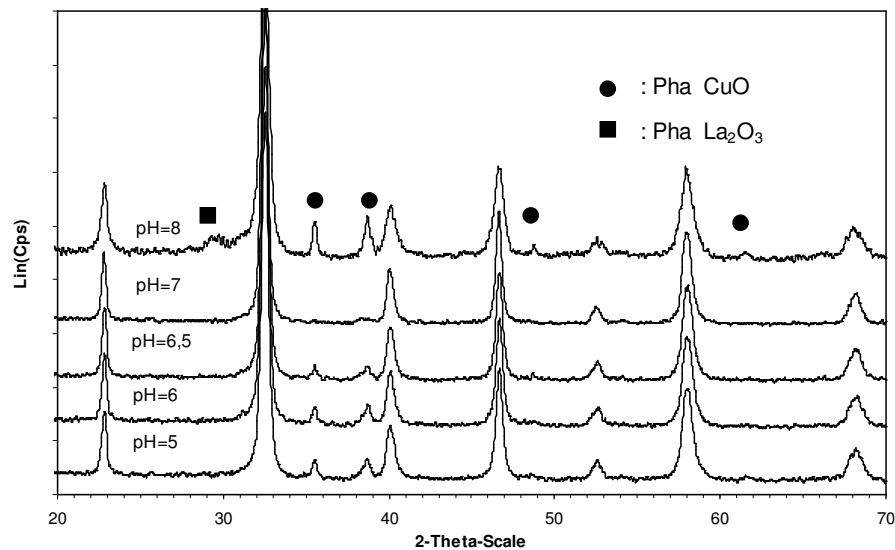
chọn nhiệt độ nung mẫu là 650°C.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở 400, 500, 600, 650 và 800°C

b) Ảnh hưởng của pH tạo gel

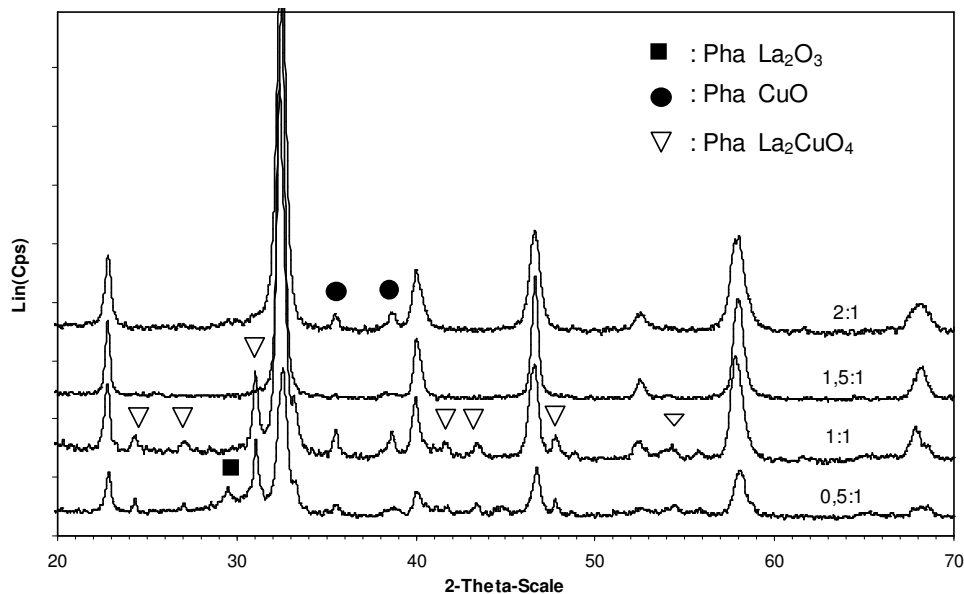
Để khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel đến sự hình thành pha perovskit, các mẫu được điều chế ở pH khác nhau (pH = 5 - 8), nhưng cùng tỷ lệ mol AC/KL (1,5:1), nhiệt độ tạo gel (80°C) và nhiệt độ nung (650°C). Từ giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này (hình 3) chỉ ra các mẫu đều chứa pha CuO tenorite. Mẫu điều chế ở pH = 6,5 và 7 cho sự kết tinh tốt nhất (đỉnh nhọn, cao) và có pha CuO ít hơn (cường độ pic thấp hơn). Trong các thí nghiệm tiếp theo, các mẫu được điều chế ở pH = 7.



Hình 3: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH = 5 - 8

c) Ảnh hưởng của hàm lượng AC cho vào mẫu

Từ giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế theo tỷ lệ mol AC/KL 0,5:1, 1:1, 1,5:1, 2:1 (hình 4) chỉ ra các mẫu đều chứa pha CuO tenorite nhưng thể hiện kém hơn ở mẫu có hàm lượng AC cao (1,5:1, 2:1). Các mẫu có hàm lượng AC thấp có sự tách pha nhiều hơn (ngoài pha CuO còn chứa pha  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  và  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn tỷ lệ mol AC/KL là 1,5:1 để điều chế mẫu.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở tỷ lệ mol AC/KL 0,5: 1, 1:1, 1,5:1 và 2:1

d) Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu đi từ gel được điều chế ở các nhiệt độ khác nhau (50, 65, 80 và 95°C) và nung ở 650°C (hình 5) cho thấy các mẫu đều chứa pha CuO nhưng ít đặc trưng ở mẫu điều chế từ gel ở 80°C. Ngoài ra mẫu điều chế từ gel ở 50 và 95°C còn chứa pha  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Như vậy nhiệt độ tạo gel ở 80°C cho sự tạo pha perovskit tốt nhất.

Mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (pH = 7, AC/KL = 1,5:1,  $T_{\text{gel}} = 80^\circ\text{C}$ ) đem chụp FESEM và đo BET. Kết quả cho thấy hạt có kích thước nano (< 100 nm) và diện tích bề mặt 16,6 m<sup>2</sup>/g.

#### IV - KẾT LUẬN

Perovskit  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$  có cấu trúc nano và diện tích bề mặt 16,6 m<sup>2</sup>/g đã được tổng hợp

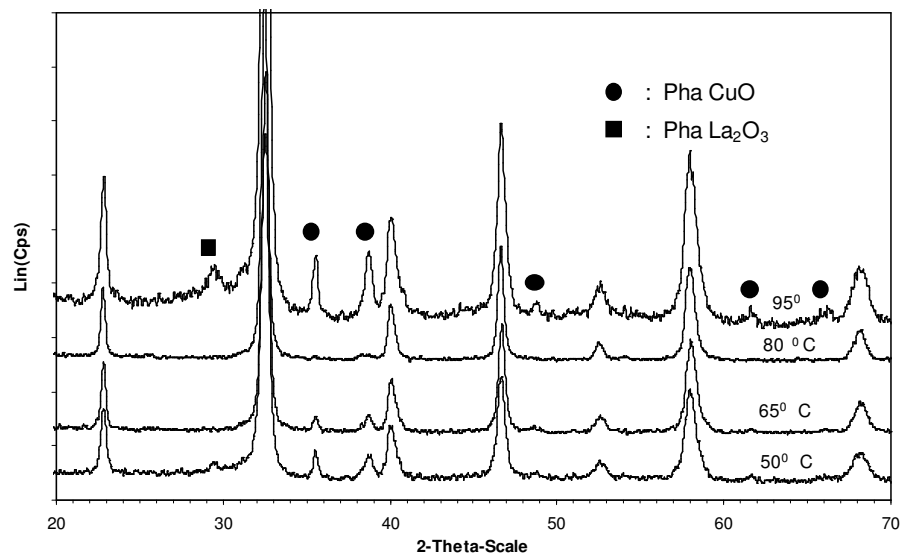
theo phương pháp sol gel citrat ở nhiệt độ tương đối thấp (650°C).

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự kết tinh của tinh thể perovskit  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$  theo phương pháp sol gel citrat cho thấy mẫu điều chế ở pH = 7, nhiệt độ tạo gel 80°C, tỷ lệ mol AC và kim loại là 1,5:1 cho sự tạo pha tốt nhất.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kwang-Sup Song, Hao Xing Cui, Sang Don Kim, Sung-Kyu Kang. Catal. Today, 47, 155 - 160 (1999).
2. L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, and M. Turco. J. Solid State Chem., 146, 176 - 183 (1999).
3. P. Porta, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, and M. Turco. J. Solid State Chem., 146, 291 - 304 (1999).

4. S. Banerjee, V. R. Choudhary, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.), 112(5), 535 - 542 (2000).
5. L. J. Tejuca and J. L. G. Fierro. Properties and Applications of Perovskite Type Oxides, New York (1993).
6. H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Chem. Lett., 665 (1987).
7. D. J. Anderton. F. R. Powder Metallurgy, 1, 14 (1979).



Hình 5: Giải đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu điều chế từ gel ở 50, 65, 80 và 95°C