

## TỔNG HỢP PEROVSKIT $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ Ở NHIỆT ĐỘ THẤP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

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

*$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  has been synthesized at temperature 650°C by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and metal nitrates.  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  characterization is examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), transmission electron microscopy (TEM) and BET (Brunauer-Emmet-Teller) measurements. The obtained sample under optional preparative conditions has nano scale with specific square area of 16.0 m<sup>2</sup>/g.*

### I - GIỚI THIỆU

Oxit phức hợp kiểu perovskit  $\text{ABO}_3$  (với A là nguyên tố đất hiếm, B là nguyên tố chuyển tiếp như Mn, Fe...) thu hút được nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực xúc tác [1 - 3].

Hoạt tính xúc tác của perovskit phụ thuộc nhiều vào diện tích bề mặt. Phương pháp gốm và đồng kết tủa thường dùng để điều chế perovskit ở nhiệt độ cao (> 900°C) nên perovskit thu được có diện tích bề mặt thấp (< 2 m<sup>2</sup>/g) do sự kết tụ [4].

Phương pháp đốt cháy gel PVA đã được sử dụng để điều chế một số oxit và oxit phức hợp có diện tích bề mặt tương đối lớn [5 - 7]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA để điều chế perovskit  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ .

### II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trộn dung dịch muối nitrat của các kim loại lấy theo tỷ lệ mol La: Ce: Cr: Mn = 9:1:5:5 với dung dịch PVA trong nước. Quá trình gia nhiệt

dung dịch được thực hiện trên máy khuấy từ cho đến khi tạo gel màu xanh nhớt. Gel được làm khô và 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).

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).

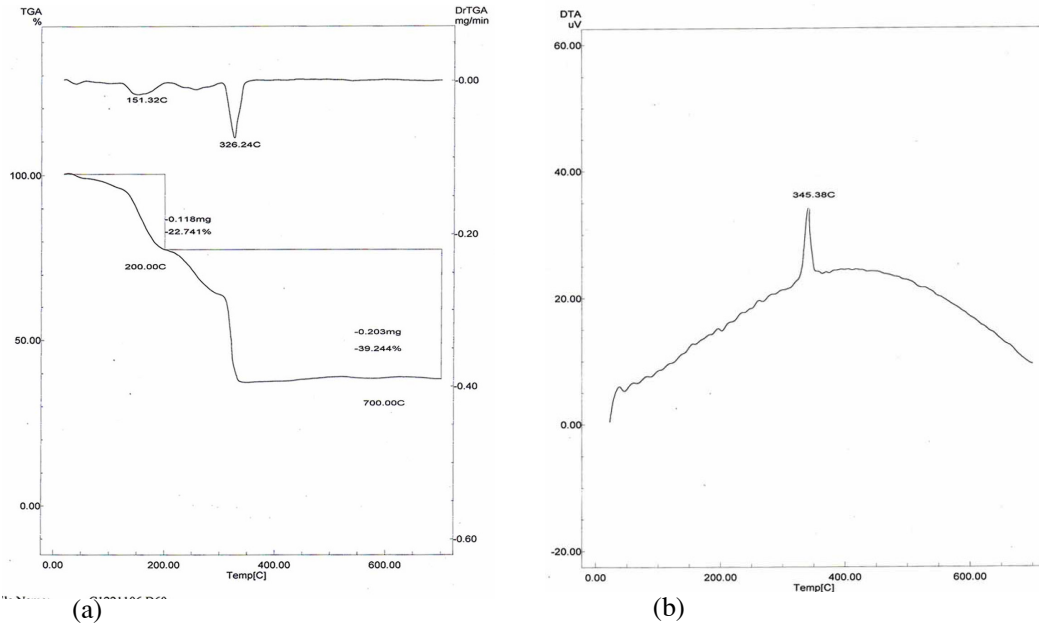
### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Phân tích nhiệt

Kết quả phân tích nhiệt của gel chỉ ra ở hình 1. Nhìn vào giản đồ TGA cho thấy sự mất khối lượng của gel chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn 400°C. Ở vùng nhiệt độ thấp hơn 200°C xảy ra sự mất nước hút ẩm và phân hủy một

phần PVA. Trong khoảng 200 - 400°C sự mất khối lượng kèm theo sự toả nhiệt mạnh diễn ra sự phân huỷ PVA còn lại và ion nitrat. Ở nhiệt độ lớn hơn 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.



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

#### Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của gel nung ở các nhiệt độ khác nhau trong một giờ chỉ ra ở hình 2. Mẫu nung ở 400, 500°C vẫn còn ở trạng thái vô định hình. Mẫu nung ở 600°C đã xuất hiện các pic đặc trưng của pha perovskit  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . Mẫu nung ở 650°C và 800°C đã hình thành tinh thể rõ ràng. Trong các mẫu điều chế tiếp theo chúng tôi chọn nhiệt độ nung là 650°C trong một giờ.

#### Ảnh hưởng của pH

Các mẫu điều chế từ gel có tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel 80°C, ở pH = 2, 3, 4, 5, 6 và nung ở 650°C trong một giờ. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này được cho ở hình 3. Từ giảm đồ Ronghen cho thấy ngoài pha perovskit  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  các mẫu đều chứa pha  $\text{CeO}_2$  nhưng kém đặc trưng hơn ở mẫu điều chế ở pH = 3 và 4. Các mẫu điều chế ở pH

= 2, 5, 6 còn chứa các pha  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ . Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn pH = 3 để điều chế mẫu.

#### Ảnh hưởng của tỷ lệ PVA/KL

Hàm lượng PVA cho vào mẫu có ảnh hưởng đến sự tạo pha perovskit (hình 4). Các mẫu được điều chế với cùng điều kiện gel tạo thành ở pH = 3, nhiệt độ 80°C, nung ở 650°C trong một giờ nhưng có tỷ lệ mol PVA/KL khác nhau 1:3, 1:1, 3:1, 6:1. Mẫu có hàm lượng PVA thấp (1:3, 1:1) chứa các pha  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ . Các mẫu có hàm lượng PVA cao hơn ngoài pha perovskit chỉ chứa pha  $\text{CeO}_2$ . Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1 để điều chế mẫu.

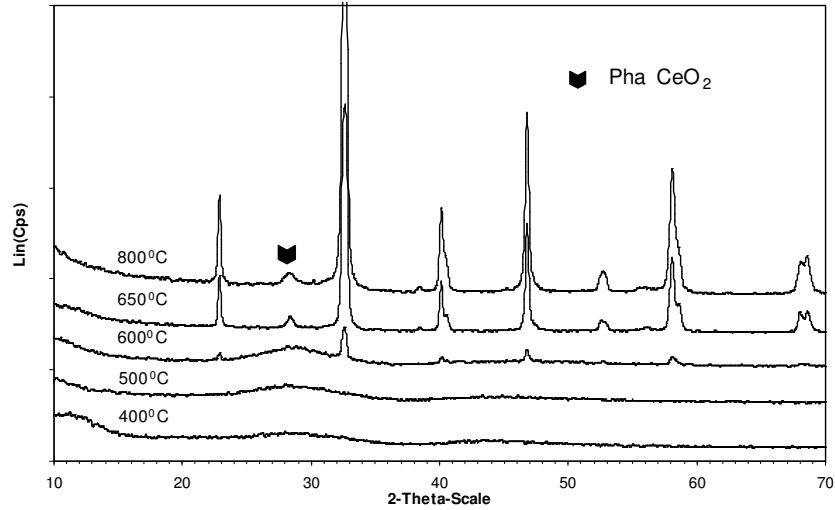
#### Một số đặc trưng của mẫu tối ưu

Ảnh SEM của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (hình 6) cho thấy các hạt có kích thước nanomet (55 - 65 nm). Kết quả đo diện tích bề

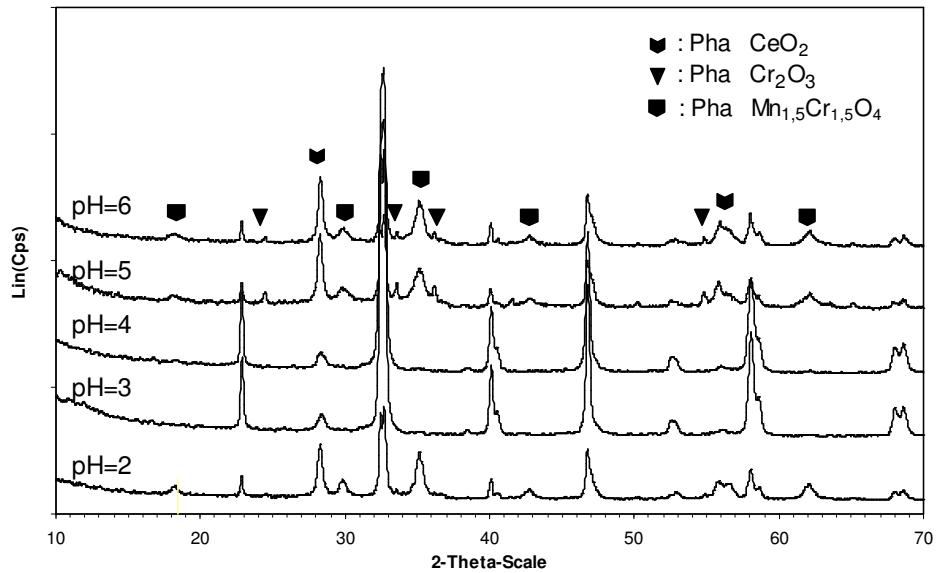
mặt của mẫu theo phương pháp BET là 16,0 m<sup>2</sup>/g.

Phân tích cấu trúc tinh thể bằng phần mềm Celref [8] cho thấy perovskit

La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> có cấu trúc orthorhombic với hằng số mạng a = 5,4896, b = 5,4802 Å, c = 7,7566 Å và thể tích ô mạng cơ sở V = 233,350 Å<sup>3</sup>.



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

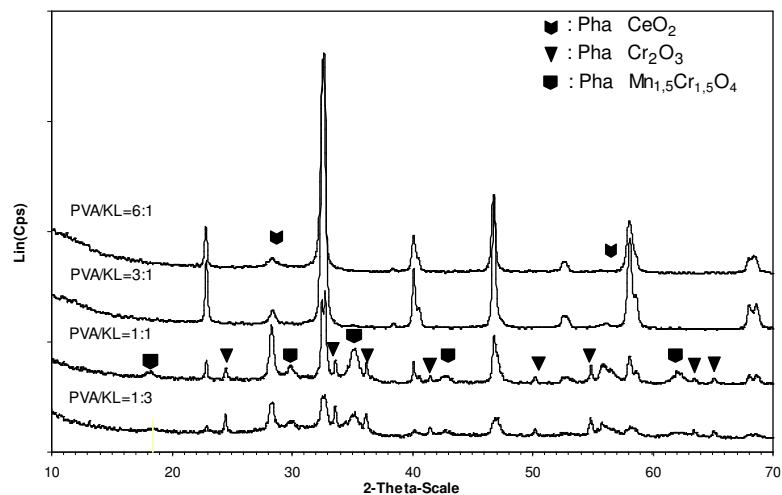


Hình 3: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH=2, 3, 4, 5, 6

### Một số đặc trưng của mẫu tối ưu

Ảnh SEM của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (hình 6) cho thấy các hạt có kích thước nanomet (55-65 nm). Kết quả đo diện tích bề mặt của mẫu theo phương pháp BET là 16,0 m<sup>2</sup>/g.

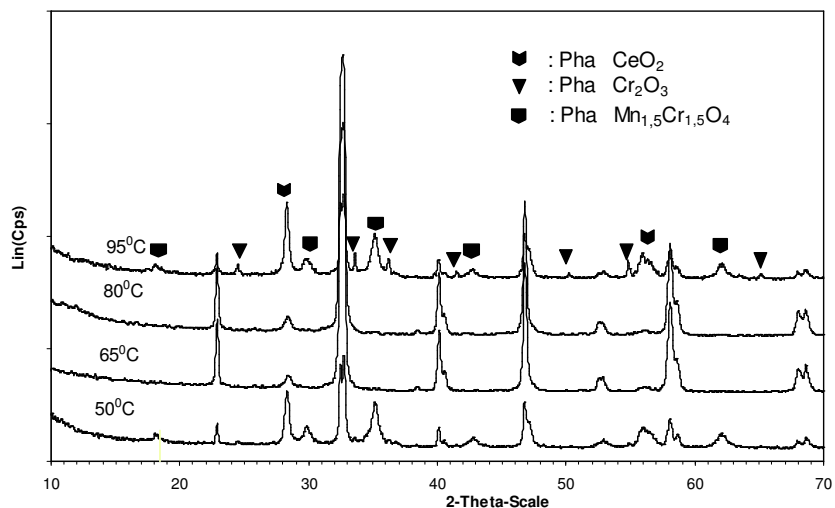
Phân tích cấu trúc tinh thể bằng phân mềm Celref [8] cho thấy perovskit  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  có cấu trúc orthorhombic với hằng số mạng  $a = 5,4896$ ,  $b = 5,4802$  Å,  $c = 7,7566$  Å và thể tích ô mạng cơ sở  $V = 233,350$  Å<sup>3</sup>.



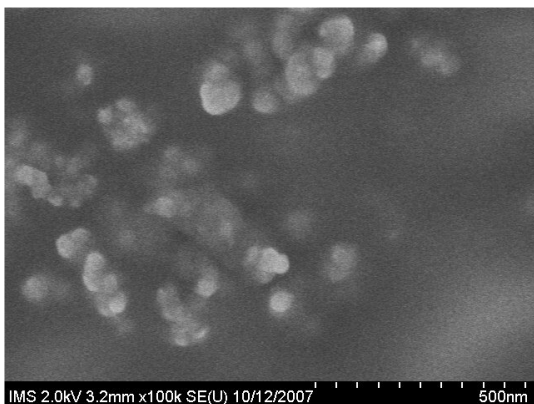
Hình 4: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở tỷ lệ mol PVA/KL loại 1:3, 1:1, 3:1 và 6:1

#### Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel lên sự hình thành pha perovskit, các mẫu điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhưng ở nhiệt độ tạo gel khác nhau 50, 65, 80, 95°C và nung ở 650°C trong một giờ. Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghen (hình 5) chỉ ra các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel 50, 95°C chứa các pha CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. Mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel 65, 80°C chứa pha lạ ít hơn (chỉ có pha CeO<sub>2</sub>).



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



Hình 6: Ảnh SEM của mẫu  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  với độ phóng đại 100.000 lần

#### IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo pha perovskit  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  như nhiệt độ nung, pH, tỷ lệ mol PVA/KL và nhiệt độ tạo gel. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu để tổng hợp perovskit này: nhiệt độ nung  $650^\circ\text{C}$ , pH = 3 - 4, PVA/KL = 3:1 - 6:1, nhiệt độ tạo gel  $80^\circ\text{C}$ .

Perovskit  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở điều kiện tối ưu có kích thước hạt nanomet và diện tích bề mặt  $16,0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Nghiên cứu cấu trúc tinh thể cho thấy perovskit  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  có cấu trúc

orthorhombic với hằng số mạng  $a = 5,4896 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4802 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,7566 \text{ \AA}$  và thể tích ô mạng  $V = 233,350 \text{ \AA}^3$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Z. Liu, J. Hao, L. Fu, T. Zhu. Applied Catalysis B: Environmental, 44, 355 - 370 (2003).
2. M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, E. Pietri, M. J. Pérez-Zurita, M. L. Cubeiro, L. Gíngembre, L. Leclercq, G. Leclercq. Applied Catalysis A: General, 255, 45 - 57 (2003).
3. R. Auer, M. Alifanti, B. Delmon, F. C. Thyron. Applied Catalysis B: Environmental, 39, 311 - 318(2002).
4. S. Banerjee and V. R. Choudhary. Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.), Vol. 112(5), 535 - 542 (2001).
5. Lưu Minh Đại, Nguyễn Xuân Dũng. Tạp chí Hóa học, T. 44 (3) 350 - 355 (2006).
6. Lưu Minh Đại và cộng sự, Tạp chí Hoá học, T. 42(4), 444 - 448 (2004).
7. H. J. Kweon, D. G. Park, S. T. Huk, H. B. Park, K. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 18(12) 1249 - 1255 (1997).
8. K. C Ross, R. H Mitchell, A. R Chakhmouradian. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 172(1), 95 - 101 (2003).