

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PEROVSKIT $\text{LaCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ Ở NHIỆT ĐỘ THẤP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Tòa soạn 4-8-2008

LUU MINH ĐẠI¹, NGUYỄN XUÂN DŨNG², PHẠM VĂN HAI³

¹Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Đại học Vinh

³Trường Đại học Đà Nẵng

ABSTRACT

Nanosized $\text{LaCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ perovskite was synthesized with relatively high surface area (15.5 m^2/g) at low temperature (650°C) by the combustion method using polyvinyl alcohol (PVA) and corresponding metal nitrates. The influence of factors on formation of perovskite phase was studied. Samples were examined by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectra, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and BET (Brunauer-Emmet-Teller) measurements.

GIỚI THIỆU

Perovskit có công thức chung ABO_3 đã được nghiên cứu sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí thải động cơ từ những năm 70 [1]. Đặc biệt perovskit chứa nguyên tố đất hiếm ở vị trí A và kim loại chuyển tiếp ở vị trí B rất có tiềm năng xúc tác trong lĩnh vực này [2].

Hoạt tính xúc tác của perovskit phụ thuộc nhiều vào diện tích bề mặt. Perovskit điều chế theo phương pháp gốm truyền thống và phương pháp đồng 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 [3]. Để thu được perovskit có diện tích bề mặt lớn và đồng thể về thành phần một số phương pháp đã được sử dụng như phương pháp citrat [4, 5], và các phương pháp sử dụng các tác nhân tạo gel khác như poly etylen glycol [6], poly acrylic [7].

Trong bài báo này perovskit $\text{LaCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp mẫu

Sử dụng muối nitrat của các kim loại ở dạng tinh khiết phân tích và lấy theo tỷ lệ mol $\text{La}:\text{Cr}:\text{Mn} = 2:1:1$ trộn với dung dịch PVA đã hòa tan vào nước. Làm bay hơi dung dịch thu được trên máy khuấy từ cho đến khi tạo gel nhớt màu xanh. Gel được sấy khô và đem nung ở nhiệt độ cao thu được bột mịn màu xanh.

Các phương pháp đặc trưng

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 (M).

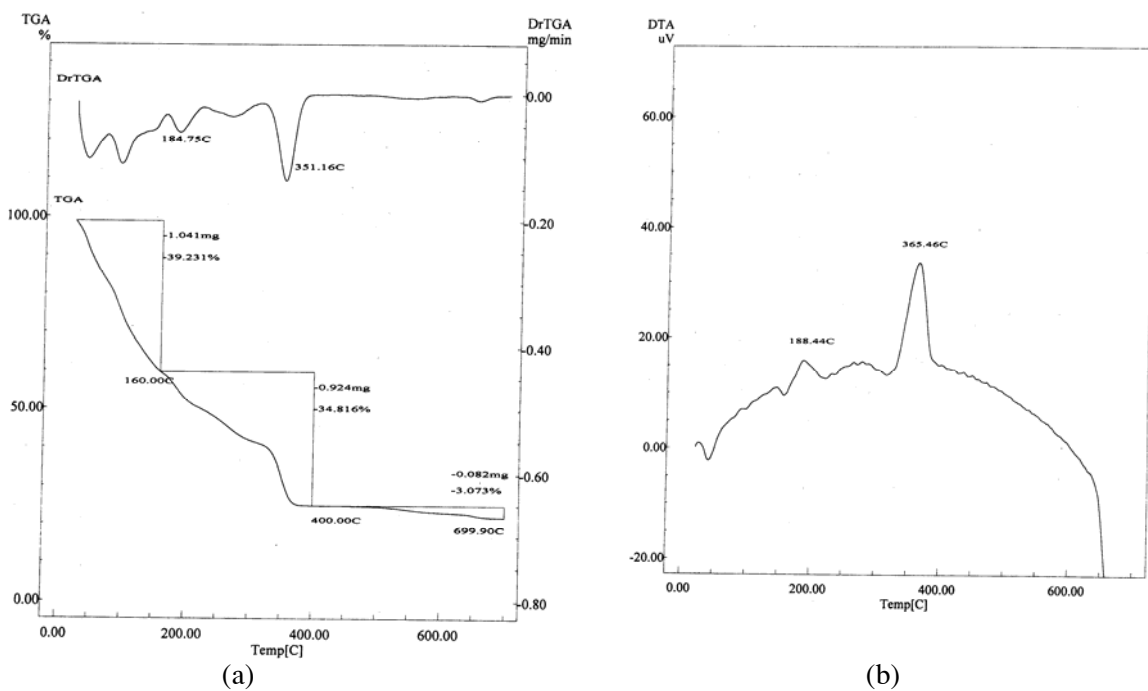
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của perovskit được chụp bằng kính hiển vi điện tử nhiễu xạ trường trên máy Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các quá trình hoá lý xảy ra khi nung gel

Kết quả phân tích TGA và TDA của gel chỉ ra ở hình 1. Từ giản đồ phân tích nhiệt cho thấy hoạt động của gel chủ yếu xảy ra trong vùng nhiệt độ bé hơn 400°C. Ở nhiệt độ dưới 350°C

xảy ra quá trình mất nước hút ẩm, kết tinh và phân huỷ một phần PVA. Trong khoảng 350 — 400°C diễn ra sự đốt cháy PVA còn lại. Ở vùng nhiệt độ này trên giản đồ DTA quan sát thấy hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh đạt cực đại ở $T = 365, 46^\circ\text{C}$. Điều này có thể do các ion kim loại phân bố đồng thể trong gel đã đóng vai trò xúc tác hạ thấp nhiệt độ phân huỷ PVA (quá trình phân huỷ PVA theo nghiên cứu của chúng tôi trong khoảng 50 - 550°C). Trên 400°C sự giảm khối lượng rất nhỏ xảy ra quá trình hình thành pha tinh thể.



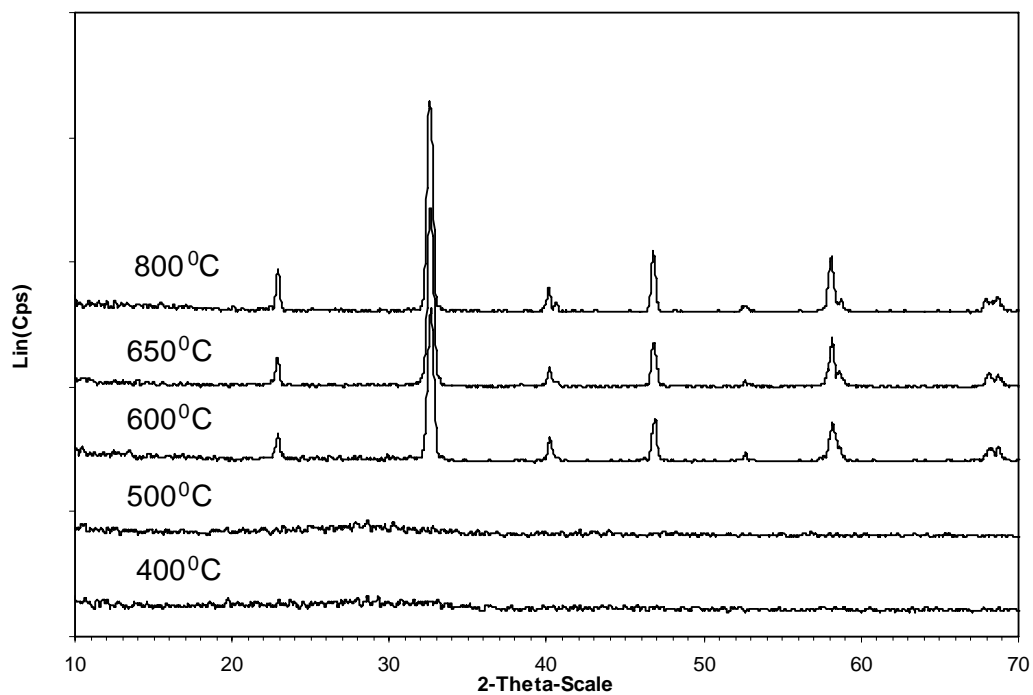
Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt TGA (a) và DTA (b) của Gel

Lựa chọn nhiệt độ nung

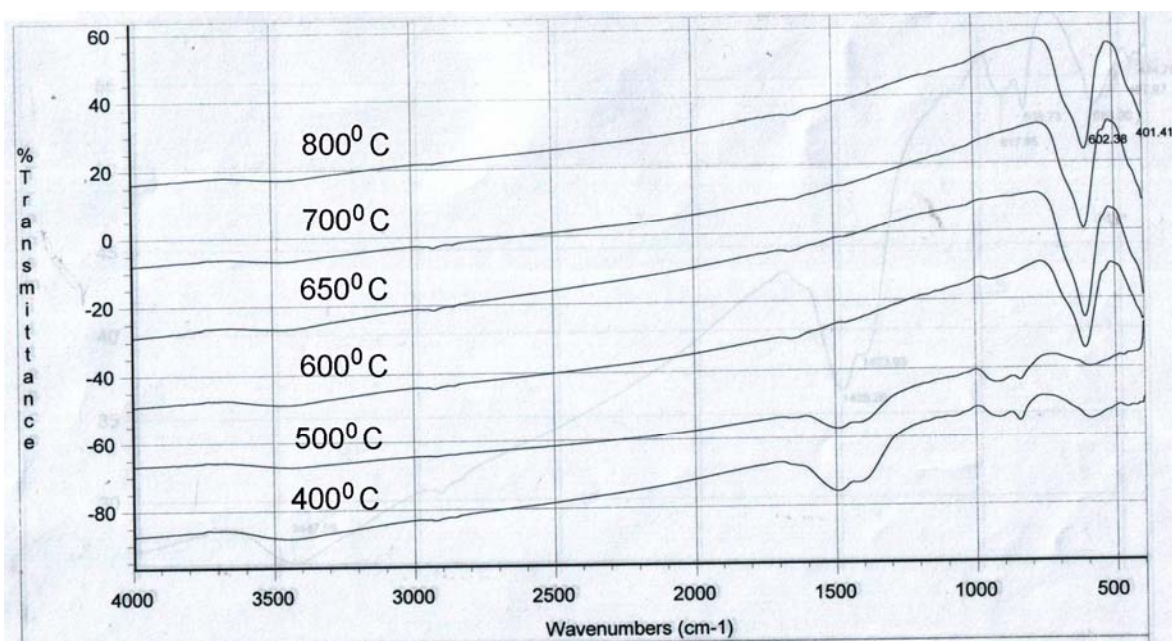
Để chọn nhiệt độ nung tạo pha perovskit, các mẫu được điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/kim loại (PVA/KL) = 3:1, nhiệt độ tạo gel $T_g = 80^\circ\text{C}$ và nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 1 giờ. Kết quả chụp phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này chỉ ra ở hình 2. Ở nhiệt độ dưới 500°C mẫu vẫn còn ở trạng thái vô định hình. Mẫu nung ở nhiệt độ 600°C đã có sự hình thành pha tinh thể và ở nhiệt độ cao hơn không thấy xuất hiện thêm các pic mới nào.

Để có thêm thông tin về quá trình hình thành tinh thể theo nhiệt độ, các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau đem chụp phổ hồng ngoại kết quả chỉ ra ở hình 3. Mẫu nung ở nhiệt độ thấp 400 - 500°C chứa các pic trong vùng 1417 - 1639 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm CO trong chất dư hữu cơ chưa bị phân huỷ hết. Mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn chứa các pic trong khoảng 400 - 605 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của kim loại — oxy trong mạng tinh thể. Kết quả này phù hợp với phân tích nhiễu xạ Ronghen.

Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn nhiệt độ và thời gian nung mẫu là 650°C trong 1 giờ.



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



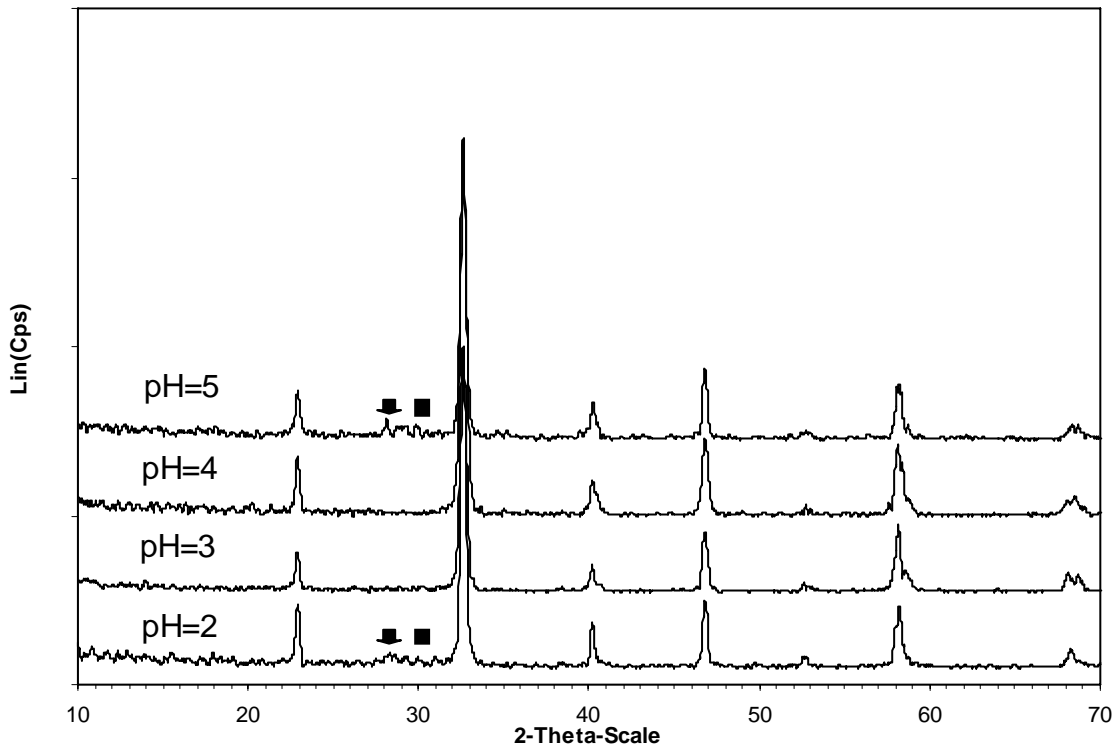
Hình 3: Quang phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu nung ở 400, 500, 600, 650, 700 và 800°C

Khảo sát điều kiện tối ưu tạo pha perovskit

a) Ảnh hưởng của pH tạo gel

Ảnh hưởng của pH tạo gel lên sự hình thành pha perovskit đã được khảo sát. Các mẫu được điều chế từ gel có tỷ lệ mol PVA/KL = 3 :1, nhiệt độ tạo gel $T_g = 80^\circ\text{C}$, ở pH = 2÷5 và nung ở

650°C trong một giờ. Phổ đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này được cho ở hình 3. Từ phổ đồ Ronghen cho thấy mẫu điều chế ở pH = 2, pH = 5 ngoài pha perovskit còn chứa các pha La_2O_3 và pha La_2CrO_6 . Ở pH = 3 và pH = 4 mẫu thu được đơn pha. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn pH = 3 để điều chế mẫu.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở pH = 2÷5 và nung ở 650°C;
 ■ :pha La_2O_3 ; ↓ : pha La_2CrO_6

b) Ảnh hưởng của tỷ lệ mol PVA/KL

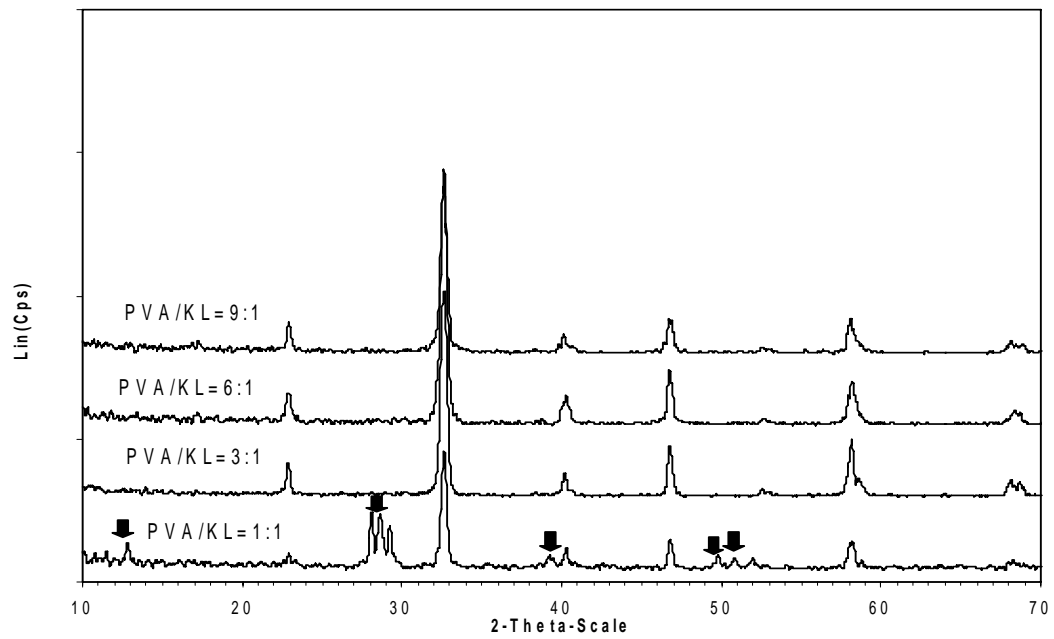
Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng PVA cho vào mẫu, các mẫu được điều chế với cùng điều kiện tạo thành gel ở pH = 3, $T_g = 80^\circ\text{C}$ và nung ở 650°C trong một giờ nhưng có tỷ lệ mol PVA/KL khác nhau 1:1, 3:1, 6:1, 9:1. Mẫu có hàm lượng PVA thấp 1:1 có chứa pha La_2CrO_6 điều này có thể do PVA đóng vai trò chất nền tạo sự phân bố đồng thể của các ion kim loại trong gel và khi lượng PVA cho vào bé tính đồng thể của hỗn hợp kém hơn dẫn đến sự tách pha. Các mẫu có hàm lượng PVA cao hơn chỉ

cho một pha đơn duy nhất. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn tỷ lệ mol PVA/KL=3 :1 để điều chế mẫu.

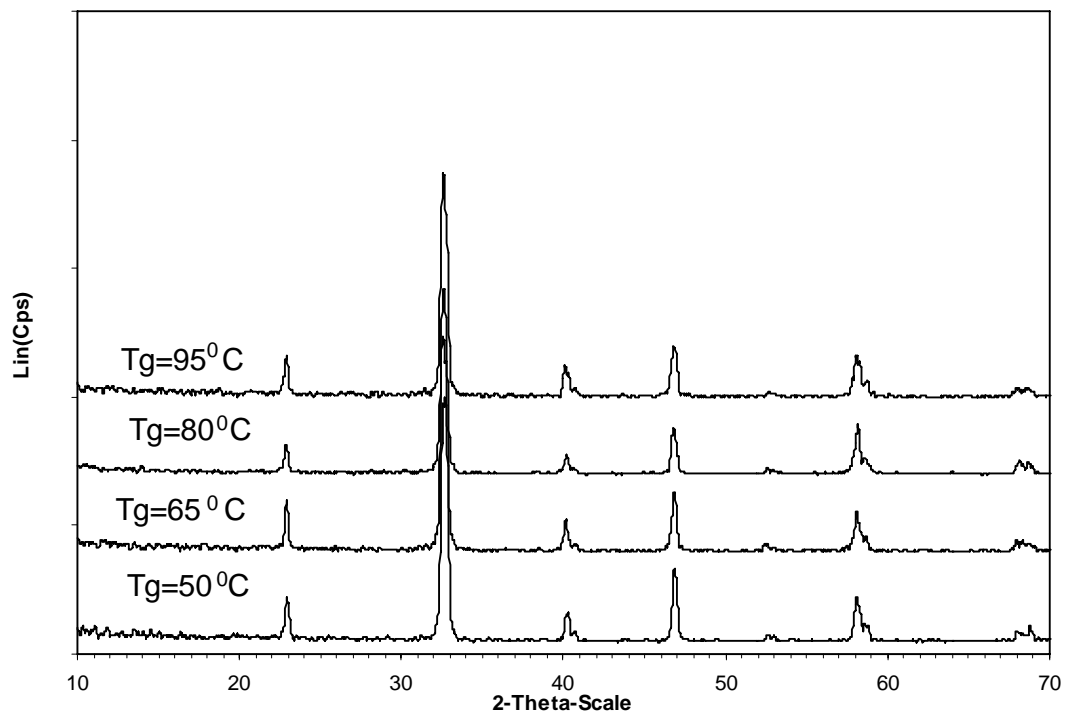
c) Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến sự hình thành pha perovskite, các mẫu điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhưng ở nhiệt độ tạo gel khác nhau $T_g = 50, 65, 80, 95^\circ\text{C}$ và đều nung ở 650°C trong một giờ. Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghen(hình 4) chỉ ra các mẫu thu được đều đơn pha. Điều này cho thấy

nhệt độ tạo gel ít ảnh hưởng đến sự tạo pha của perovskit này.



Hình 5: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở tỷ lệ mol PVA/kim loại 1:1, 2:1, 3:1, 6:1, 9:1 và nung ở 650°C; ▣ : pha La_2CrO_6



Hình 6: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel Tg = 50, 65, 80, 95°C và nung ở 650°C trong 1 giờ

Mẫu điều chế trong điều kiện tối ưu (pH = 3, PVA/KL=3 :1, Tg = 80°C, nung ở 650°C trong 1 giờ) đem chụp FESEM và đo BET. Kết quả cho thấy perovskite thu được có kích thước nano (<100 nm) và diện tích bề mặt 15,5 m²/g.

VI - KẾT LUẬN

Điều kiện tối ưu để tạo pha perovskit LaCr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ bằng phương pháp đốt cháy gel PVA là pH = 3 ÷ 4, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel 80°C và nung ở 650°C trong 1 giờ.

Perovskit LaCr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ được điều chế trong điều kiện tối ưu có cấp hạt nano và diện tích bề mặt tương đối lớn (15,5 m²/g).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Z. Liu et al. Applied Catalysis B: Environmental, 44, 355 - 370 (2003).
2. D. Fino and et al. Applied Catalysis B: Environmental, 43, 243 - 259 (2003).
3. S. Banerjee, V. R. Choudhary. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.), Vol. 112(5), 535 - 542 (2000).
4. M. S. G. Baythoun, F. R. Sale. J. Mater. Sci. 17, 2575 (1982).
5. H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe. Chem. Lett., 665 (1979).
6. X. Li, H. Zhang, F. Chi, S. Li, B. Xu, M. Zhao. Mater. Sci. Eng. B18, 209 (1993).
7. H. Taguchi, H. Yoshioka, D. Matsuda, M. Nagao, J. Solid State Chem., 104, 460 (1993).