Tạp chí Hóa học, T. 45 (5), Tr. 553 - 558, 2007

TỔNG HỢP OXIT PHỨC HỢP PEROVSKIT $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL XITRAT VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CHÚNG

Đến Tòa soạn 24-10-2006

TRẦN THỊ MINH NGUYỆT[1], NGUYỄN CÔNG TRÁNG[1], NGUYỄN QUANG HUẤN[1], NGUYỄN VĂN QUÍ[2], TRẦN QUẾ CHI[1], NGUYỄN DOÃN THAI[1], ĐỖ THẾ CHÂN[1], NGUYỄN QUỐC TRUNG[1], LÊ HẢI ĐĂNG[3]

[1]*Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH và CN Việt Nam*

[2]*Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện KH và CN Việt Nam*

[3]*Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

SUMMARY

Nanoparticle of Perovskite $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7) were prepared by using citric acid sol-gel method. The structure and morphology of products were investigated by X-ray difraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The specific surface area (BET) was determined by N_2 adsorption/desorption at 77 K. The catalytic oxidation of propene and removal NOx were studied by Temperature Program Surface Reaction (TPSR) over every compositions. The results show that the contened of substituted ion Sr^{2+} influenced on the oxidation temperature of propene.

I - MỞ ĐẦU

Như chúng ta đã biết, nhiều perovskit ABO_3 (với A = La, Nd, Sm,... ; B = Ti, Cr, Mn, Fe, Co,...) có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn các hydrocacbon, các hợp chất chứa oxi và chuyển hóa các oxit nitơ [1]. Mỗi thay đổi bản chất ion kim loại trong hợp thức ABO_3 đều có thể làm thay đổi đáng kể hoạt tính xúc tác của vật liệu. Theo các tài liệu đã công bố [2, 3], khi thay thế một phần nguyên tố đất hiếm ở vị trí A bằng một kim loại kiềm hoặc kiềm thổ A' = Sr, Ca, K, Mg..., hay thế vào vị trí B bằng một phần kim loại chuyện tiếp khác B' (tạo thành $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$) cũng như thay đổi các tỷ phần x và y thì tính chất vật liệu nhận được cũng thay đổi theo. Khi đó, vật liệu tạo thành có thể xúc tác cho phản ứng oxi hóa CO, CxHy hay phản ứng chuyển hóa NOx ở những nhiệt độ khác nhau với hiệu quả khác nhau. Mặt khác, kích thước hạt, tính chất bề mặt và cấu trúc tinh thể của xúc tác cũng ảnh hưởng rất lớn tới hoạt tính xúc tác của vật liệu. Vì vậy, sự lựa chọn thành phần và công nghệ chế tạo sẽ đóng vai trò quyết định tới chất lượng xúc tác nhận được.

Kết quả của nhiều công trình đã công bố cho thấy perovskit chứa La và được thay thế một phần bằng Sr vào vị trí A, còn Mn/Co ở vị trí B (tạo thành các hợp thức $La_{1-x}Sr_xMnO_3$/ $La_{1-x}Sr_xCoO_3$) đã và đang được nghiên cứu một cách sâu rộng bởi chúng có hoạt tính xúc tác rất cao [3 - 7]. Trong công trình trước [8] chúng tôi đã thông báo một số kết quả về hệ $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ được chế tạo bằng phương pháp sol-gel stearic. Tuy nhiên, khi chế tạo perovskit $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ bằng phương pháp sol-gel xitrat [9, 10] chúng tôi thấy rằng việc sử dụng axit xitric làm chất

tạo phức thuận lợi hơn trong công nghệ chế tạo vì xitrat không dễ đông đặc như stearic nên dễ tạo môi trường đồng nhất hơn và Gel dễ dàng phủ lên bề mặt chất mang hơn. Điều này thực sự có ý nghĩa trong công nghệ chế tạo vật liệu. Vì vậy công trình này sẽ sử dụng phương pháp sol-gel xitrat để chế tạo vật liệu perovskit với mục đích làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa CO, C_xH_y và chuyển hóa NO_x.

Cấu trúc perovskit chuẩn ABO_3 có dạng lập phương phân khối (cubic), khi thay thế một phần La bằng kim loại kiềm hoặc kiềm thổ (ví dụ K, Sr, Ca...) sẽ dẫn đến thay đổi kích thước mạng, cấu trúc cubic bị bóp méo về dạng hình thoi [11]. Thực nghiệm cho thấy nồng độ kim loại thay thế càng tăng thì khả năng xâm nhập toàn phần kim loại này vào mạng tinh thể perovskit càng giảm. Điều đó có nghĩa là khi thay một phần La bằng Sr trong $LaCoO_3$, sự tạo thành đơn pha perovskit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ càng khó khi x càng tăng [12]. Trong tài liệu đã công bố nhiều qui trình chế tạo $La_{1-x}Sr_xCoO_3$với x nhỏ (x = 0,1; 0,2; 0,3). Ở công trình này chúng tôi sẽ bắt đầu từ việc tổng hợp $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ khi x khá cao x = 0,6 với hy vọng rằng qui trình sẽ dễ dàng áp dụng cho việc tổng hợp loại perovskit này với x nhỏ hơn. Sau đó áp dụng để chế tạo perovskit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (với sự thay đổi tỷ phần x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7).

II - HÓA CHẤT, THỰC NGHIỆM VÀ THIẾT BỊ

1. Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong thực nghiệm là $Co(NO_3)_2.6H_2O$, axit xitric, $SrCO_3$, La_2O_3, HNO_3, NH_4OH, CH_3COOH đều có độ sạch PA.

2. Thực nghiệm

Qui trình tổng hợp perovskit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ được tiến hành như sau: Các ion kim loại được đưa về dạng dung dịch bằng cách hoà tan các chất ban đầu trong một lượng tối thiểu axit HNO_3. Các hợp phần được đưa vào thể tích phản ứng theo đúng tỷ lệ mol trong công thức $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, một lượng xác định axit xitric được thêm vào dung dịch theo tỷ lệ mol [xitric] : $\Sigma[M^{n+}]$ = 1,5 - 2, dùng dung dịch NH_4OH và CH_3COOH để điều chỉnh pH khi cần thiết sao cho luôn giữ được pH khoảng 5,5 - 6,5, khuấy đều bằng máy khuấy từ và ổn định nhiệt độ trong khoảng 60 - 80°C. Sau 3 - 4 giờ thể tích sol chuyển thành gel màu tím sẫm. Gel được sấy khô ngoài không khí với nhiệt độ thấp hơn 100°C, sau đó được nung ở nhiệt độ khác nhau trong không khí 4 giờ và để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm nhận được có màu đen được dùng để nghiên cứu.

3. Thiết bị nghiên cứu

Phân tích nhiệt bằng phương pháp nhiệt vi sai (DTA), nhiệt khối lượng (TGA) và nhiệt khối lượng vi sai (DTGA) trên máy TA.50.SHIMADZU.

Cấu trúc tinh thể được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X ghi trên nhiễu xạ kế D5000.

Bột oxit phức hợp được xác định kích thước hạt bằng máy TEM 1010 với độ phân giải 2 Å, điện thế 100 KV, độ phóng đại 30 - 600.000 lần.

Hoạt tính xúc tác được nghiên cứu bằng chương trình nhiệt độ TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction) tiến hành trên máy chuyên dụng SIEMEN.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

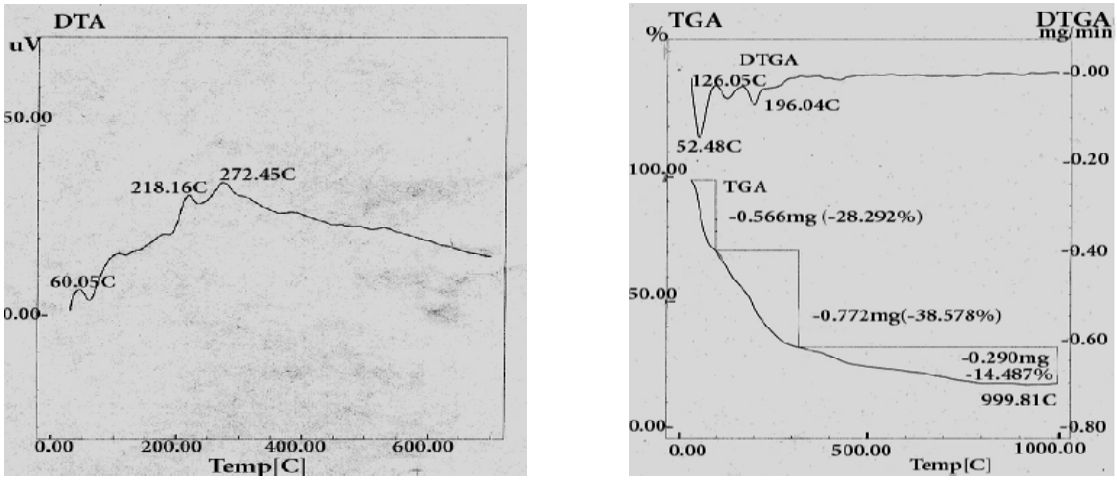
1. Kết quả phân tích nhiệt

Hỗn hợp gel nhận được sấy sơ bộ, lấy một phần đem phân tích nhiệt. Hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt (DTA-a, TGA-b) của hỗn hợp các chất với tỷ lệ mol các hợp phần là La : Sr : Co = 0,4 : 0,6 : 1. Theo các số liệu tính toán từ phần mềm của máy, chúng ta được biết rằng trên giản đồ thể hiện một pic thu nhiệt tại 60°C tương ứng với việc giảm 28,292% trọng lượng mẫu. Có thể xem đây như giai đoạn mất các phân tử nước nằm ngoài các cầu phối trí và những phân tử nước hấp thụ rất nhanh trên bề mặt gel nếu bảo quản không tốt trong môi trường ẩm. Sau đó là hai pic toả nhiệt có cường độ gần như nhau và nằm gần sát nhau ở nhiệt độ 218,16°C và 272,45°C. Trong giai đoạn toả nhiệt này, trọng lượng mẫu tiếp tục giảm 38,578% có thể do các liên kết hidro và các liên kết tạo phức bị phá vỡ đồng thời kèm theo quá trình cháy muối xitrat, nitrat và phân huỷ cacbonat. Quá

trình nâng nhiệt độ mẫu lên cao hơn 300°C đến 1000°C không tạo nên một hiệu ứng nhiệt đáng kể nào khác; tuy vậy trọng lượng mẫu vẫn tiếp tục giảm 14,487% và sau 800°C khối lượng mẫu ổn định. Theo [13], đây là giai đoạn perovskit hóa từ các oxit kim loại tạo thành mạng tinh thể oxit phức hợp.

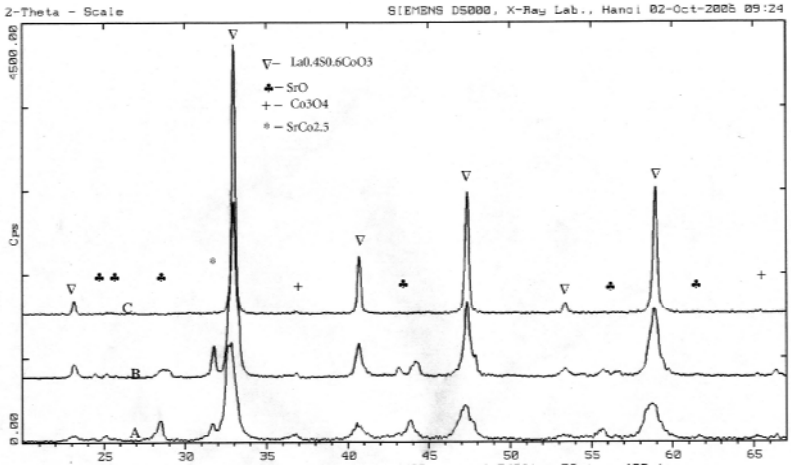
2. Xác định cấu trúc của vật liệu

Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của mẫu perovskit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ lưu 4 giờ ở 800°C (A), 900°C (B), 1000°C (C) trong không khí. Chúng ta thấy rằng, theo giản đồ nhiệt ở trên, mặc dù bắt dầu từ 800°C trọng lượng mẫu gần như không đổi nhưng theo đường A của XRD thì các oxit hợp phần vẫn chưa hoàn toàn vào mạng tinh thể perovskit: còn xuất hiện pha Co_3O_4, SrO và pha trung gian SrCoOx; Khi mẫu nung lên 900°C, trên phổ XRD (B) quan sát thấy chủ yếu là pha perovskit và một lượng nhỏ SrO và SrCoOx; Các kim loại La, Sr, Co tham gia thực sự hoàn toàn vào mạng tinh thể với cấu trúc perovskit khi nung mẫu lên 1000°C - phổ XRD (C) thể hiện sự hình thành đơn pha perovskit $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_3$.



1a 1b

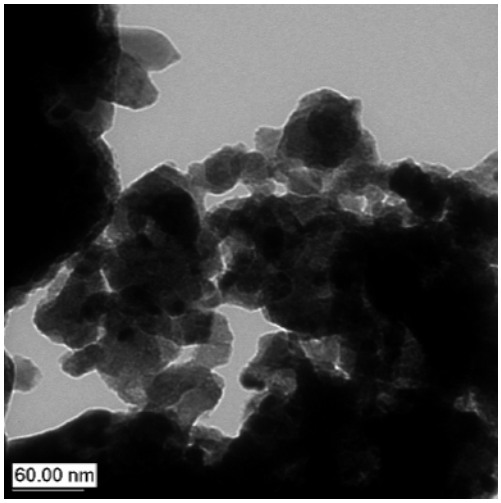
Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt (DTA-a, TGA-b) của hỗn hợp các chất với tỷ lệ mol : La :Sr :Co = 0,4 : 0,6 :1



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu perovskit $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_3$ nung ở 800 (A), 900 (B), 1000°C (C)/4 giờ

3. Xác định kích thước hạt của đơn pha perovskit

Xác định kích thước tinh thể bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).



Hình 3: Ảnh TEM của mẫu $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_3$ nung ở 1000°C

Hình 3 trình bày ảnh TEM của mẫu perovskit $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_3$ nung ở 1000°C/4 h. Ta thấy kích thước hạt của perovskit cỡ 20 - 30 nm.

Bằng phương pháp hấp phụ vật lý, diện tích bề mặt riêng (BET) của $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_3$ nung ở 1000°C đã được xác định là 20 - 22 m^2/g.

4. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các perovskit

Sau khi nghiên cứu qui trình tổng hợp và quá trình hình thành tinh thể perovskit $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_3$, cũng như nghiên cứu tính chất hạt của vật liệu như trên, chúng tôi đã tổng hợp các hợp thức khác nhau $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ với x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 và khảo sát hoạt tính xúc tác của chúng bằng chương trình nhiệt độ phản ứng TPSR. Kết quả nhận được thể hiện trên hình 4 và bảng 1.

Hình 4 là các giản đồ TPSR đại diện cho lớp vật liệu tổng hợp được. Hoạt tính xúc tác của các mẫu được nghiên cứu với điều kiện phản ứng: nồng độ C_3H_6 = 580 ppm, NOx = 340 ppm, O_2 = 8% pha loãng trong N_2, lượng chất xúc tác: 200 mg, tốc độ dòng khí 15 l/h, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

Các kết quả trên hình 4 cho thấy diễn biến các phản ứng như sau:

$$C_3H_6 + O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$$

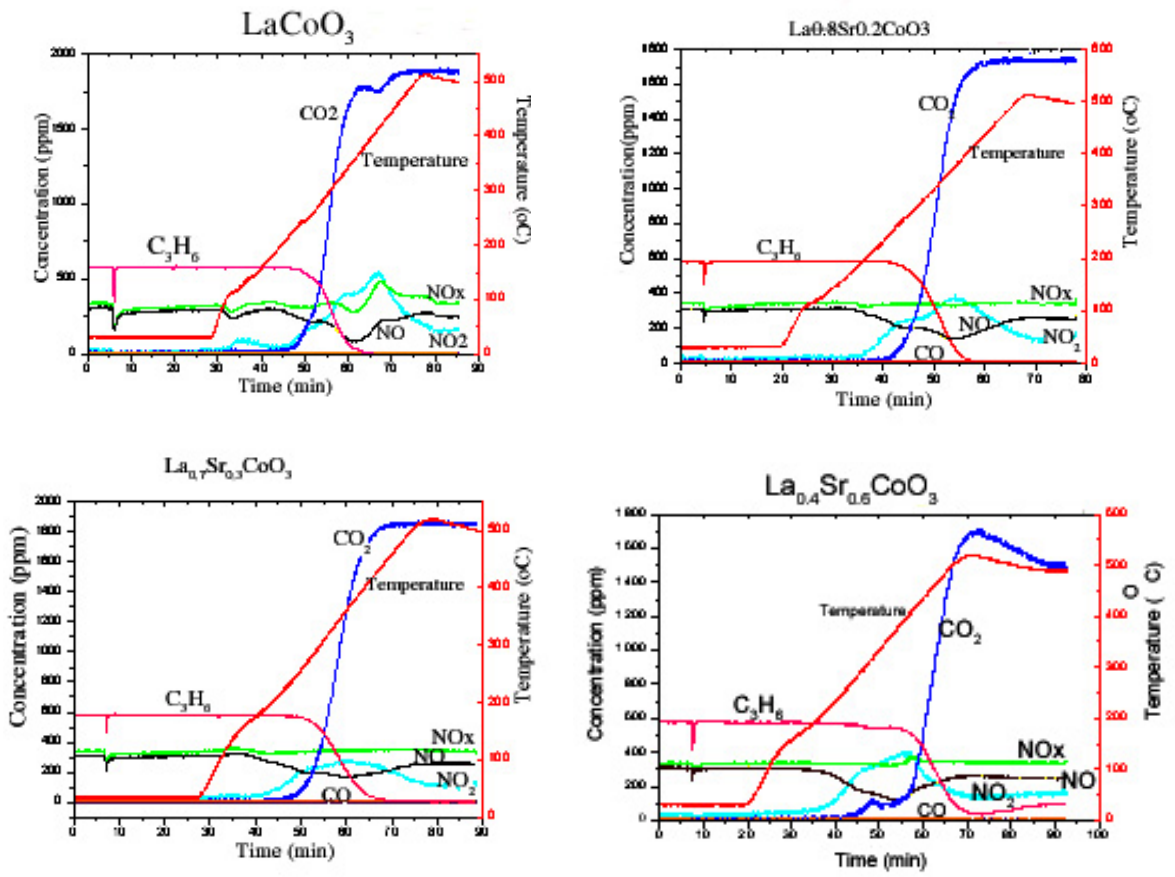
$$NO + O_2 \rightarrow NO_2$$

- Quá trình oxi hóa C_3H_6 bắt đầu ở những nhiệt độ khác nhau từ 180 - 210°C và oxi hóa hoàn toàn ở nhiệt độ từ 380 - 510°C (tuỳ thuộc vào x trong công thức $La_{1-x}Sr_xCoO_3$) với sự tiêu thụ NO, tạo thành NO_2và CO_2. Khi thiếu chất khử là C_3H_6 thì NO_2 lại chuyển về NO và tổng $NO+NO_2$ gần như không thay đổi. Như vậy chúng ta chỉ quan sát thấy quá trình oxi hóa mà không có phản ứng DeNOx.

- Nhiệt độ, thời gian chuyển hóa C_3H_6 trên các xúc tác $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ với x khác nhau là khác nhau (ghi trong bảng 1).

Bảng 1: Nhiệt độ, thời gian oxi hóa propen trên xúc tác $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

Perovskit	Nhiệt độ oxi hóa C_3H_6, t°C		Δt, °C	Thời gian thực hiện hoàn toàn phản ứng, phút
	Nhiệt độ đầu	Nhiệt độ cuối		
$LaCoO_3$	180	380	200	19
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	200	400	200	18
$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$	220	420	200	19
$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$	250	450	200	22
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$	240	500	260	32
$La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_3$	280	510	230	31
$La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_3$	210	500	290	35



Hình 4: Giản đồ TPSR trên các xúc tác $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

Như vậy, trên thực tế với sự thay thế một phần Sr vào vị trí La, khi x càng lớn thì nhiệt độ oxi hóa propen trên xúc tác càng tăng, đặc biệt là đối với mẫu x = 0,6, nhiệt độ phản ứng oxi hóa C_3H_6 là cao nhất. Ngoài ra, khi so sánh Δt (chênh lệch nhiệt độ đầu và cuối phản ứng) ở bảng 1 ta thấy với $x \leq 0,4$, propen bị oxi hóa trong khoảng nhiệt độ hẹp hơn (khoảng 200 độ), trong khi đó với x lớn hơn thì khoảng nhiệt độ đó kéo dài hơn (từ 230 đến 290 độ) trong điều kiện cùng tốc độ gia nhiệt và như vậy, thời gian oxi hóa hoàn toàn propen cũng nhiều hơn (bảng 1). Điều này nói lên rằng khi thế càng nhiều Sr vào vị trí của La thì nhiệt lượng cần cung cấp cho phản ứng xúc tác càng lớn hơn, khả năng oxi hóa propen giảm. Tính chất này của xúc tác có thể liên quan tới việc chuyển dịch thành phần Co^{3+} và Co^{4+} trong perovskit khi thay thế Sr^{2+} vào vị trí La^{3+}. Theo [14], x tăng thì hàm lượng Co^{4+} tăng. Co^{3+} và Co^{4+} nằm ở hai trạng thái oxi hóa khác nhau và bán kính ion của Co^{3+} là $R(Co^{3+}$ spin thấp) = 0,0545 nm và $R(Co^{+3}$ spin cao) = 0,061 nm, của Co^{4+} là $R(Co^{4+})$ = 0,053 nm nhỏ hơn $R(Co^{3+})$. Do vậy, có thể giai đoạn hoạt hóa oxi trên tâm Co^{4+} cần khuếch tán sâu hơn và giải hấp phụ chậm hơn so với các quá trình trên tâm Co^{3+}. Kết quả là đối với hệ xúc tác $LaCoO_3$, khi thế một phần Sr vào vị trí của La thì tính chất oxi hóa của xúc tác giảm. Điều này cũng phù hợp với kết luận của các tác giả trong [15] rằng tính khử của xúc tác $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ trong phản ứng oxi hóa CO, CH_4, C_3H_6... tăng một cách đáng kể theo sự tăng giá trị của x.

IV - KẾT LUẬN

Đã chế tạo được các perovskit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ có kích thước nanomet (nm) bằng phương pháp sol-gel xitrat, diện tích bề mặt riêng 20 - 22 m^2/g. Đã nghiên cứu tính chất xúc tác của các oxit tạo

thành bằng phương pháp chương trình nhiệt độ (TPSR). Kết quả cho thấy:

Tuỳ thuộc vào giá trị x, perovskit $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ có thể xúc tác cho phản ứng oxi hóa propen tạo thành CO_2 và H_2O ở những nhiệt độ khác nhau trong khoảng từ 180 - 510^oC.

Khi tăng hàm lượng (x) ion kim loại thay thế Sr vào vị trí La tính chất oxi hóa của vật liệu giảm: nhiệt độ phản ứng xúc tác xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, thời gian thực hiện hoàn toàn phản ứng oxi hóa dài hơn.

Công trình được Chương trình nghiên cứu cơ bản và Viện Khoa học Vật liệu hỗ trợ kinh phí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Arakawa, S. Tsuchi-ya and Shiokawa. Mat. Res. Vol. 16, P. 97 - 103 (1981).
2. Xi Li, Henbin Zhang, Feng Chi, Shujia Li, Baokun Xu and Muyu Zhao. Mat. Sci. Eng., B18, P. 209 - 213 (1993).
3. Gang Xiong, Zheng-Liang Zhi, Xujie yang, Lude Lu, Xin Wang. J. Mat. Sci. Lett., P. 1063 - 1068, (1997).
4. J. J. Liang, H. S. Weng. Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2563 (1993).
5. H. Rai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama. Appl. Catal., 26, 265 (1986).
6. Florina-Corina Buciuman, Emmanuel Houbert, Jean-Christophe Menezo, Jacques Barbier. Appl. Catal. B: Environmental, 35, 149 - 156 (2001).
7. V. Blasin-Aube, J. Belkouch, L. Monceaux. Appl. Catal. B: Environmental, 43, 175 - 186 (2003).
8. Nguyễn Công Tráng, Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Quang Huấn, Lại Xuân Nghiễm, Nguyễn Doãn Thai, Đỗ Thế Chân, Trần Quế Chi, Nguyễn Quốc Trung. Tạp chí Hóa học, T. 44 (4), Tr. 460 - 464 (2006).
9. Tran Thi Minh Nguyet, Nguyen Quang Huan, Nguyen Cong Trang, Nguyen Doan Thai, Nguyen Quoc Trung, Tran que Chi, Do The Chan, Lai Xuan Nghiem. Process. the 2nd IWONN'04, Hanoi, Vietnam, October 22-23, P. 313 - 316 (2004).
10. Trần Thị Minh Nguyệt, Lê Văn Tiệp, Nguyễn Quang Huấn, Nguyễn Quốc Trung, Nguyễn Doãn Thái. Tạp chí Hóa học, T. 44 (3), Tr. 322 - 326 (2006).
11. Lê Thị cát Tường, Phan Vĩnh Phúc, Nguyễn Đức Văn. Tuyển tập báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ V, Hà Nội 1-3/3/2001, Tr. 613 - 618.
12. Nguyễn Huy Sinh, Nguyễn Phú Thuỳ, Hoàng Ngọc Thành, Hoàng Đức quang. Tuyển tập báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ V, Hà Nội 1-3/3/2001, Tr. 758 - 762.
13. Nguyễn Hoàng Lương, Bạch Thành Công, Nguyễn Châu, Nguyễn Ngọc Châu, Phan Mạnh Hưởng, Đặng Lê Minh. Tuyển tập báo cáo Hội Nghị Vật lý toàn Quốc lần thứ V, Hà Nội 1-3/3/2001. Tr. 665 - 670.
14. Z. L. Wang and Z. C. Kang. Functional and smart materials: Structural Evolution and Structure Analysis, Plenium Press, New York, 130 - 131 (1998).
15. T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima and Y. Yoneda. Catalytic activities of perovskite-type compounds for oxidation reactions. Nippon Kagaku Kaishi, 1679 - 1684 (1980).