

TỔNG HỢP PEROVSKIT LaCrO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Đến Tòa soạn 14-8-2007

¹LUU MINH ĐẠI, NGUYỄN XUÂN DŨNG²

¹Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam

²Đại học Vinh

SUMMARY

LaCrO₃ powder has been synthesised at low temperature (700°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and metal nitrates. LaCrO₃ characterization is examined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) measurements. The obtained sample under optional preparative conditions has nano scale with relatively large specific square area(~14 m²/g).

I - GIỚI THIỆU

Các perovskit chứa La và Cr (Lanthanum chromite) có nhiều ứng dụng như làm vật liệu kết nối (interconnector materials) trong pin nhiên liệu oxit rắn, điện cực lò nung nhiệt độ cao và xúc tác cho quá trình xử lý khí thải động cơ [1].

Việc điều chế perovskit ở nhiệt độ thấp có kích thước hạt bé và diện tích bề mặt lớn rất được quan tâm trong lĩnh vực xúc tác dị thể. Trong số các phương pháp tổng hợp perovskit, phương pháp đốt cháy (combustion method) thường được sử dụng vì quá trình điều chế xảy ra phản ứng tỏa nhiệt mạnh kèm theo một lượng lớn khí thoát ra ngăn ngừa sự kết tụ và tạo độ mịn cho sản phẩm [2, 3].

Trong bài báo này LaCrO_3 được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng polyvinyl ancol và muối nitrat kim loại.

Cr = 1:1 với dung dịch PVA trong nước rồi làm bay hơi trên máy khuấy từ cho đến khi tạo gel nhớt màu xanh tím. Gel được đốt cháy ở 300°C tạo bột xốp màu đen. Khi nung ở nhiệt độ cao bột chuyển sang màu xanh.

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).

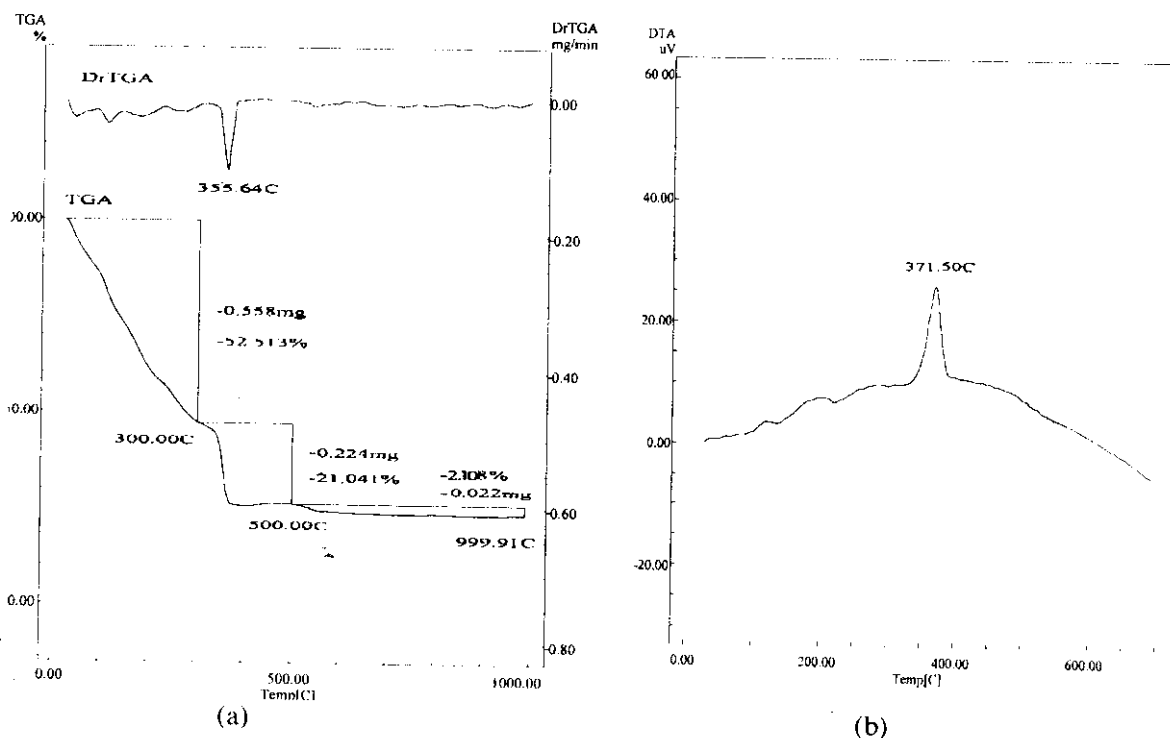
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của perovskit được chụp bằng kính hiển vi điện tử nhiễu xạ trường trên máy Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

II - PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRUNG

Trộn hỗn hợp muối nitrat của các kim loại ở dạng tinh khiết phân tích lấy theo tỷ lệ mol La:

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phân tích nhiệt



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

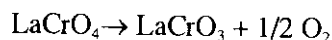
Gel sau khi được sấy khô đem phân tích nhiệt kết quả cho ở hình 1. Nhìn vào giảm đồ TGA cho thấy sự mất khối lượng của gel chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn 400°C. Ở vùng nhiệt độ thấp hơn 300°C xảy ra sự mất nước hút ẩm, kết tinh và phân hủy một phần PVA. Trong khoảng 300 - 500°C sự mất khối lượng kèm theo sự toả nhiệt mạnh diễn ra sự phân hủy PVA còn lại và ion nitrat. Ở khoảng nhiệt độ lớn hơn 500°C sự giảm khối lượng được xác định là 2,108% có thể xảy ra quá trình hình thành pha tinh thể.

2. Lựa chọn nhiệt độ nung

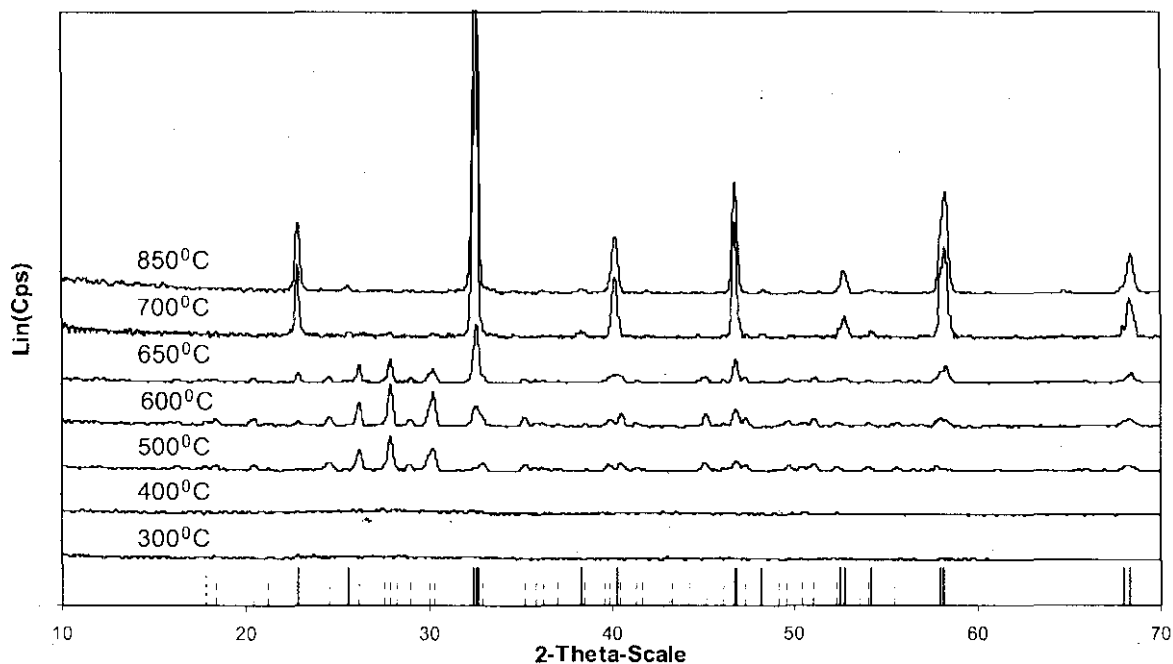
Giảm đồ nhiễu xạ Rơnghen của các mẫu điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/Kim loại (PVA/KL) = 3:1, nhiệt độ tạo gel $T_g = 80^\circ\text{C}$ và nhiệt độ nung 300, 400, 500, 600, 650, 700, 850°C trong 1h kết quả cho ở hình 2.

Mẫu nung ở 300, 400°C vẫn còn ở trạng thái vô định hình. Mẫu nung ở 500 và 600°C chủ yếu chứa pha LaCrO_4 . Mẫu nung ở 650°C pha

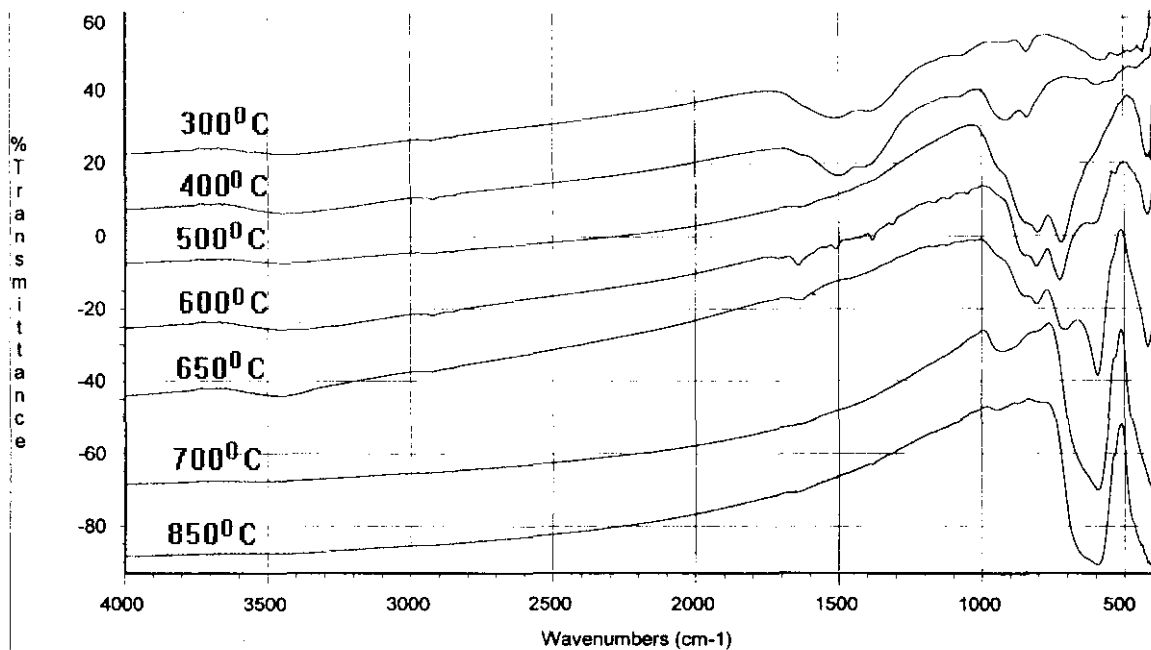
LaCrO_3 xuất hiện rõ hơn và pha LaCrO_4 kém đặc trưng hơn. Mẫu nung ở 700 và 800°C pha LaCrO_4 hầu như biến mất chỉ còn lại pha LaCrO_3 . Như vậy ở nhiệt độ cao pha LaCrO_4 kém bền bị phân hủy thành LaCrO_3 [6]:



Để làm rõ thêm quá trình biến đổi pha, các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau ở trên đem chụp phổ FTIR kết quả cho ở hình 3. Mẫu nung ở 300, 400°C chứa pic trong khoảng 1490 - 1510 cm^{-1} được gán cho dao động của nhóm CO chứng tỏ chất dư cacbon vẫn còn ở nhiệt độ thấp. Các pic trong khoảng 720 - 950 cm^{-1} thể hiện rõ ở mẫu nung ở 500 - 600°C đặc trưng cho dao động của nhóm Cr-O trong LaCrO_4 . Mẫu nung ở 700, 850°C chứa các pic trong khoảng 410 - 620 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm Cr-O trong LaCrO_3 [7]. Ở mẫu nung 650°C chứa các pic đặc trưng cho dao động của nhóm Cr-O trong LaCrO_3 và LaCrO_4 phù hợp với kết quả phân tích X-Ray.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của mẫu nung ở 300, 400, 500, 600, 650, 700 và 850°C; đường nét đứt (---) chỉ vị trí pic của pha LaCrO_4 [4], đường nét liền (—) chỉ vị trí pic của pha LaCrO_3 [5]



Hình 3: Quang phổ FTIR của các mẫu LaCrO_3 nung ở 300, 400, 500, 600, 650, 700 và 850°C

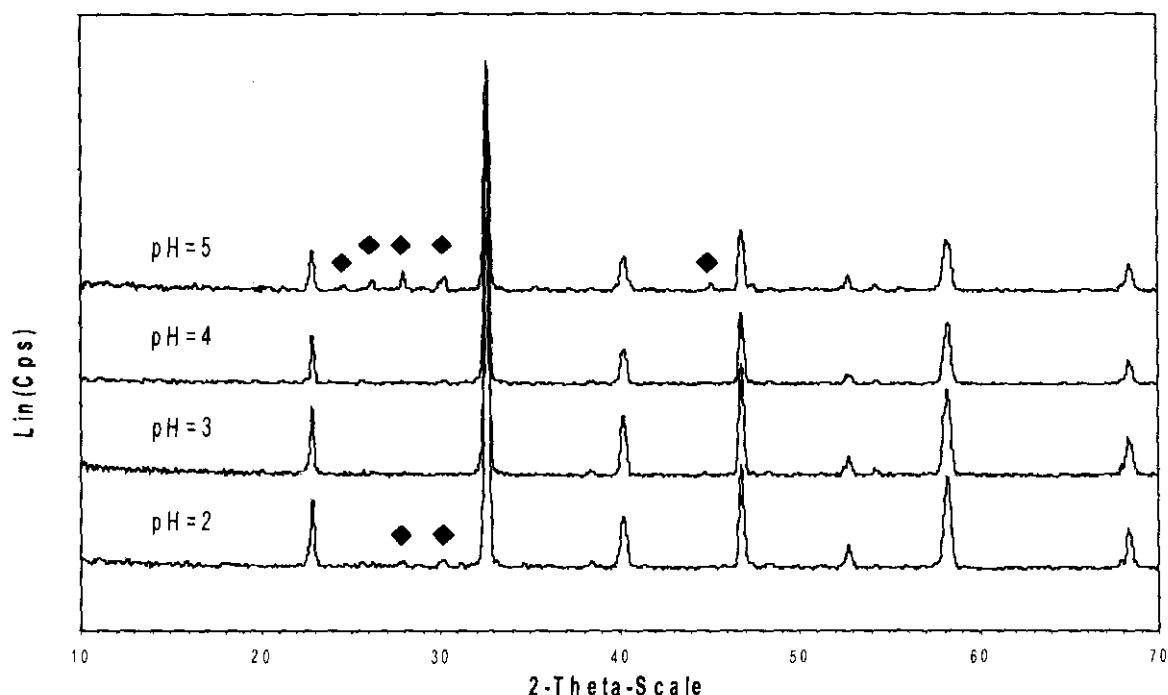
Từ những kết quả trên chúng tôi chọn nhiệt độ nung 700°C để điều chế mẫu.

3. Khảo sát điều kiện tối ưu tạo pha perovskit

a) Ảnh hưởng của pH tạo gel

Các mẫu được điều chế với tỷ lệ mol

PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel $T_g = 80^{\circ}\text{C}$, ở $\text{pH} = 2 \div 5$ và nung ở 700°C trong 1 giờ. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen (hình 4) của các mẫu này chỉ thấy mẫu điều chế ở $\text{pH} = 2$ và 5 chứa các pic của pha LaCrO_4 . Các mẫu còn lại chỉ chứa pha đơn LaCrO_3 . Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn $\text{pH} = 3$ để điều chế mẫu



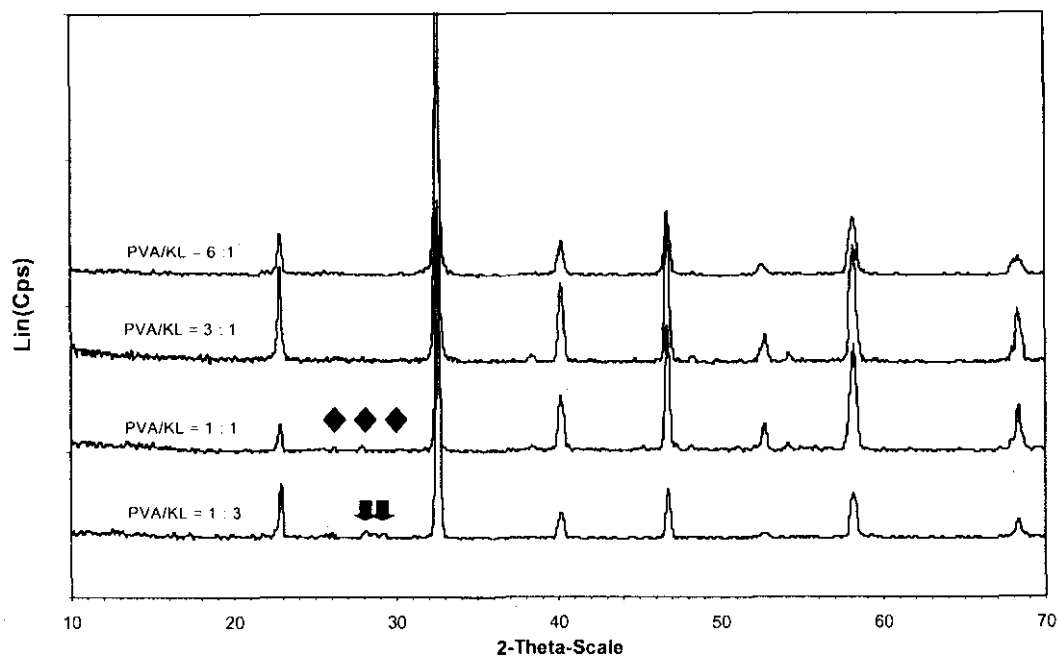
Hình 4: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu điều chế từ gel ở $\text{pH} = 2 \div 5$ và nung ở 700°C ; $\blacklozenge$: pha LaCrO_4

b) Ảnh hưởng của tỷ lệ mol PVA/KL

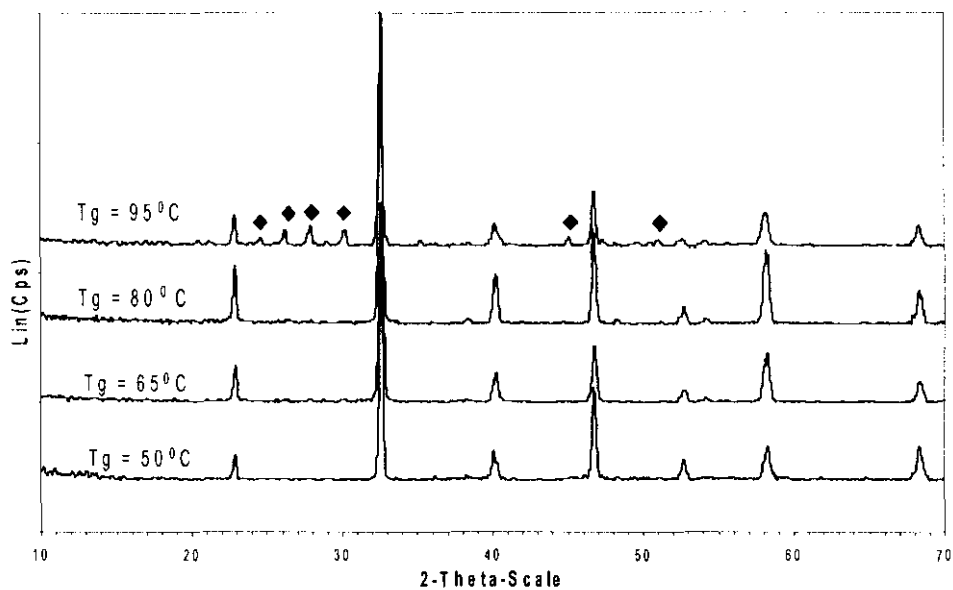
Các mẫu được điều chế ở $\text{pH} = 3$, nhiệt độ tạo gel $T_g = 80^{\circ}\text{C}$ có tỷ lệ mol PVA/KL = 1:3, 1:1, 3:1, 6:1 và nung ở 700°C trong 1 giờ. Phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này chỉ ra ở hình 5. Mẫu điều chế ở PVA/KL = 1:3 chứa pha La_2CrO_6 , và ở tỷ lệ 1:1 chứa pha LaCrO_4 . Mẫu có tỷ lệ PVA/KL = 3:1 và 6:1 chỉ chứa một pha duy nhất. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn tỷ lệ PVA/KL = 3:1.

c) Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Các mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel khác nhau nhưng cùng $\text{pH} = 3$, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1 và nung ở 700°C trong 1 giờ. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này chỉ ra trên hình 6. Từ giảm độ cho thấy mẫu điều chế ở $T_g = 95^{\circ}\text{C}$ chứa pha LaCrO_4 . Các mẫu còn lại đều đơn pha nhưng ở mẫu $T_g = 80^{\circ}\text{C}$ cho đỉnh nhiễu xạ cao hơn.



Hình 5: Giảm đồ nhiễu xạ Rơghen của các mẫu điều chế ở tỷ lệ mol PVA/ KL 1: 3, 1:1, 3:1 và 6:1 và nung ở 600°C; ◆: pha LaCrO_4 ; ▣: pha La_2CrO_6



Hình 6: Giảm đồ nhiễu xạ Rơghen của các mẫu điều chế từ gel tạo thành ở 50, 65, 80, 95°C và nung ở 700°C; ◆: pha LaCrO_4

Mẫu điều chế ở pH = 3, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel 80°C đem chụp FESEM, BET và kết quả cho thấy hạt có kích thước nano (dưới 100 nm) và diện tích bề mặt tương đối lớn (~14 m²/g).

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được perovskit LaCrO₃ có cấu trúc nano với diện tích bề mặt ~14 m²/g bằng phương pháp đốt cháy gel.

Điều kiện tối ưu cho sự tạo pha perovskit LaCrO₃ là pH = 3 ÷ 4, tỷ lệ mol PVA/KL = 3:1, nhiệt độ tạo gel 80°C và nhiệt độ nung 700°C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kong Kyu Park, Yoon Soo Han, Do Kyung Kim, Chong Hee Kim. Journal of materials science letters, 17, 785 - 787 (1998).
2. S. Biamino, C. Badini. Journal of the European Ceramic Society, 24, 3021 - 3034 (2004).
3. K. Zupan, M. Marinšek, S. Pejovnik, J. Maček, K. Zore. Journal of the European Ceramic Society, 24, 1935 - 1939 (2004).
4. J. D. Carter, H. U. Anderson, M. G. Shumsky. Journal of Materials Science, 31 551 557 (1996).
5. "X-Ray Powder Data File", ASTM card 33-701.
6. Atsushi Furusaki, Hidetaka Konno, Ryusaburo Furuichi. Thermochimica Acta, 253, 253 - 264 (1995).
7. Kouichi Azegami, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, Osamu Yamaguchi, Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 2, 341 - 348 (1998).