

TỔNG HỢP DUNG DỊCH RẮN $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL SỬ DỤNG POLYVINYL ANCOL

Nguyễn Đức Văn*, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 27-7-2011

Abstract

Tetragonal $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ powders were prepared by gel combustion method using Polyvinyl Alcohol (PVA) as a matrix. The crystalline phase and morphological characterizations of $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ were carried out by means of X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results show that tetragonal nanosized $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ phase was formed at temperature as low as 650°C. Further thermal treatment at 750°C for 2 hrs yields the single crystalline phase of $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ with a uniform size distribution and average grain size < 100 nm. The effects of pH value of the precursor solution as well as the molar ratio of metallic cations over PVA on the formation of tetragonal $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ phase were also investigated.

Keywords: Tetragonal $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ powders, polyvinyl alcohol, nanosized, combustion method.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, các vật liệu gốm nền zirconium dioxide đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới do các tính chất điện và cơ của chúng. Đặc biệt, gốm đa tinh thể ZrO_2 với cấu trúc tứ phương có độ dẫn ion cao ở nhiệt độ cao và độ chống chịu đứt gãy tốt. Các gốm nỏi trên được sử dụng nhiều trong các thiết bị điện hoá như cảm biến nhạy khí oxy, bơm oxy và các pin nhiên liệu dạng rắn. Vật liệu ZrO_2 không pha tạp có ba dạng thù hình tồn tại ở các vùng nhiệt độ khác nhau: một nghiêng (đơn tà - bền ở nhiệt độ thấp hơn 1200°C); tứ phương (bền trong khoảng nhiệt độ từ 1200 đến 2280°C) và lập phương (bền ở nhiệt độ cao hơn 2280°C). Tuy nhiên, chỉ có hai dạng thù hình của ZrO_2 ở nhiệt độ cao là lập phương và tứ phương có các đặc tính đáng kể để có thể ứng dụng được trong thực tế. Dạng thù hình lập phương có thể tồn tại bền vững ở nhiệt độ phòng khi pha tạp các oxit như Y_2O_3 , CaO, MgO và CeO_2 vào mạng nền ZrO_2 . Ngược lại, ngay cả khi pha tạp các oxit này dạng thù hình tứ phương cũng không tồn tại ở nhiệt độ phòng mà thay vào đó là dạng thù hình một nghiêng. Tuy nhiên, người ta đã chứng minh được rằng dạng thù hình tứ phương của ZrO_2 pha tạp có thể tồn tại bền vững ở nhiệt độ phòng khi kích thước hạt nằm trong thang nano và dưới một giá trị tới hạn nhất định.

Dung dịch rắn $Y_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0$ đến $x = 0,9$) có cấu trúc tứ phương được ứng dụng nhiều trong lĩnh

vực khác nhau như làm gốm chịu nhiệt độ cao, làm lớp phủ chịu nhiệt, xúc tác và ứng dụng làm điện cực trong các pin nhiên liệu dạng rắn [1-4]. Tuy nhiên, cho tới nay, để chế tạo dung dịch rắn $Y_{1-x}Zr_xO_2$, nhiệt độ thiêu kết thường cao và kích thước hạt của vật liệu thường ở thang micro mét và khó thu được dạng thù hình tứ phương. Vì vậy, các nghiên cứu hiện nay đều tập trung vào việc tìm ra qui trình để chế tạo dạng thù hình tứ phương của $Y_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0$ đến $x = 0,9$) có kích thước nano mét ở nhiệt độ thấp. Cho đến nay, trong số các phương pháp đã được công bố để tổng hợp dung dịch rắn này, nhiệt độ thấp nhất đạt được là 650°C khi sử dụng phương pháp đốt cháy nitrat-xitrat để chế tạo $Y_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0$ đến $x = 0,9$) [1].

Trong bài báo này chúng tôi lựa chọn phương pháp tổng hợp dung dịch rắn $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ có kích thước nanomet ở dạng thù hình tứ phương để ứng dụng làm điện cực điện hóa bằng phương pháp đốt cháy gel. Cho đến nay, phương pháp này chưa được sử dụng để tổng hợp dung dịch rắn $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ

Toàn bộ hoá chất đầu vào cho phản ứng đốt cháy gel bao gồm dung dịch $Y(NO_3)_3$, axit nitric HNO_3 , polyvinyl ancol (PVA), $Zr(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ đều có độ sạch phân tích.

2.2. Tổng hợp vật liệu

PVA được hòa tan ở nhiệt độ thích hợp thêm một lượng dung dịch $Y(NO_3)_3$ và $Zr(NO_3)_4$. Tỷ lệ mol của $(Y^{3+}+Zr^{4+})/PVA$ được thay đổi trong khoảng từ 1/6 đến 1/6. Ảnh hưởng của pH tạo gel lên sản phẩm phản ứng cũng được khảo sát với giá trị các giá trị pH lần lượt là 1; 2; 3; 4. Dung dịch được khuấy cho đến khi hệ gel đồng nhất được tạo thành. Gel sấy ở 120°C trong 4 giờ. Sau khi xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau, mẫu được đưa đi phân tích cấu trúc và kích thước hạt.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ CuK_{α} với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Việc ghi ảnh hình thái học của các mẫu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-JED-2300 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

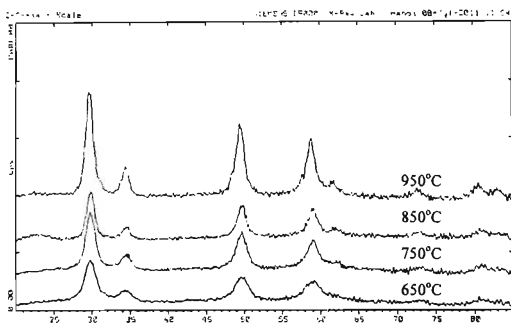
3.1. Lựa chọn nhiệt độ nung

Mẫu được điều chế với tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Zr^{4+})/PVA$ là 1/3; nhiệt độ tạo gel là 80°C; pH

= 1; gel được nung các nhiệt độ: 650°C, 750°C, 850°C và 950°C trong 2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu cho thấy dạng thù hình tứ phương của $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ bắt đầu được phát hiện với mẫu được nung ở nhiệt độ 650°C (hình 1). Khi tăng nhiệt độ lên 750°C, tất cả các vạch nhiễu xạ của pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ cấu trúc tứ phương đều xuất hiện thay vì chỉ có một số vạch với mẫu được nung ở nhiệt độ 650°C. Như vậy, có thể kết luận rằng khi nung mẫu ở 750°C, lượng nhiệt toả ra đủ cung cấp cho pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ ở dạng thù hình tứ phương phát triển đồng nhất và đẳng hướng. Khi nhiệt độ nung tiếp tục được nâng lên thì kích thước hạt của vật liệu tăng nhưng dạng thù hình tứ phương của $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ vẫn là pha tinh thể duy nhất tồn tại ngay cả khi nhiệt độ nung đạt 950°C. Do đó, để thu được mẫu có chứa duy nhất dạng thù hình tứ phương của $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ có kích thước nano mét ở điều kiện tối ưu nhất về nhiệt độ nung, chúng tôi chọn điều kiện nung ở 750°C trong 2 giờ.

3.2. Ảnh hưởng của pH tạo gel

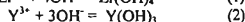
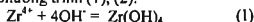
Mẫu được điều chế theo tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Zr^{4+})/PVA$ là 1/3 và thay đổi pH tạo gel (pH = 1, 2, 3, 4), nung ở 750°C trong 2 giờ. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X ta nhận thấy chỉ có mẫu được điều chế ở pH = 1 mới thu được đơn pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$.

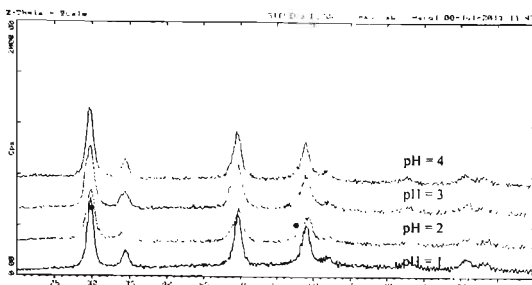


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ: 650°C, 750°C, 850°C và 950°C

Ở các giá trị pH đã khảo sát khác là 2, 3 và 4, bên cạnh pha chủ yếu là $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ còn có xuất hiện một phần nhỏ pha ZrO_2 và Y_2O_3 (hình 2). Sở dĩ như vậy là do ở các pH = 2, 3, 4 một phần nhỏ Zr^{4+}

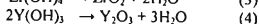
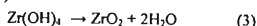
và Y^{3+} trong dung dịch bị thủy phân thành dạng hydroxit theo phương trình (1), (2):





• Pha Y_2O_3 ; • Pha ZrO_2
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu điều chế ở pH khác nhau

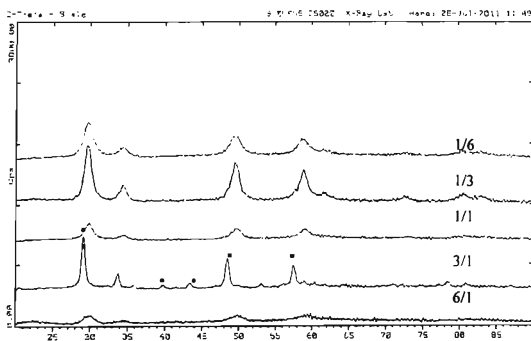
Khi nung mẫu ở nhiệt độ cao thì lượng hydroxit này phân hủy tạo thành ZrO_2 và Y_2O_3 theo phương trình (3) và (4):



Vì vậy, pH = 1 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng tỷ lệ mol giữa tổng ion kim loại và PVA

Để khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ mol giữa tổng ion kim loại và PVA, tỷ lệ mol $(Y^{3+} + Zr^{4+})/PVA$ được thay đổi và lần lượt là 1/6, 1/3, 1/1, 3/1, 6/1, các điều kiện khác giống như phần trên. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu chế tạo được ghi lại ở hình 3. Với mẫu điều chế ở tỷ lệ mol của tổng ion kim loại/PVA là 6/1, lượng PVA được sử dụng là ít so với tổng ion kim loại nên không cấp đủ nhiệt lượng cần thiết cho sự tạo thành pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$.



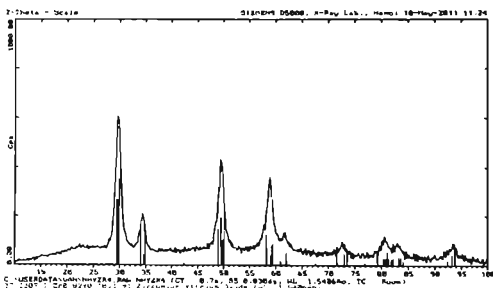
• Pha Y_2O_3 ; • Pha ZrO_2
Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu điều chế ở tỷ lệ mol của tổng ion kim loại/PVA khác nhau: 1/6, 1/3, 1/1, 3/1, 6/1

Vi vậy, trong mẫu này chỉ xuất hiện hai pha ZrO_2 và Y_2O_3 (cấu trúc lập phương; $a = 5,26 \text{ \AA}$) riêng rẽ. Khi tỷ lệ mol của tổng ion kim loại/PVA là 3/1, pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ vẫn chưa xuất hiện. Thay vào đó, nhiệt lượng của phản ứng đốt cháy gel chỉ đủ cung cấp cho quá trình chuyển pha dạng thù hình của Y_2O_3 từ cấu trúc lập phương với hằng số mạng $a = 5,26 \text{ \AA}$ sang cấu trúc lập phương với hằng số mạng $a = 10,60 \text{ \AA}$. Khi tỷ lệ mol kim loại/PVA là 1/1, 1/3, 1/6, trên giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ có duy nhất dạng thù hình tứ phương của $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ xuất hiện và hàm lượng pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ đạt cực đại với tỷ lệ mol của tổng ion kim loại/PVA là 1/3 và giảm xuống khi tỷ lệ mol này đạt 1/6. Điều này có thể do khi lượng PVA được sử dụng là nhiều đáng kể hơn so với tổng ion kim loại thì khi có tính khử sinh ra trong quá trình đốt cháy lượng PVA dư như cacbon monoxit sẽ khử một phần các ion kim loại về kim loại [7]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này do lượng kim loại sinh ra ít nên không phát hiện được trên giản đồ nhiễu xạ

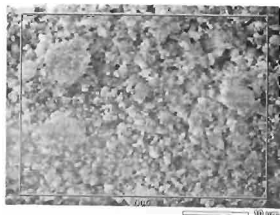
tia X.

3.4. Xác định hình thái học của $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$

Kết hợp những kết quả khảo sát của các yếu tố ảnh hưởng trên đây, chúng tôi lựa chọn pH = 1, tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Zr^{4+})/PVA = 1/3$, nhiệt độ tạo gel là 80°C , nhiệt độ nung là 750°C trong 2 giờ là điều kiện tối ưu để điều chế mẫu nghiên cứu. Thành phần pha của mẫu này được xác định trên máy Siemens D-5000 và kích thước bề mặt của hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét. Kết quả được ghi lại ở hình 4 và 5 cho thấy, mẫu được điều chế ở điều kiện tối ưu có thành phần pha duy nhất là $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ (hình 4), với kích thước hạt < 100 nm và phân bố đồng đều (hình 5). So sánh với kết quả thu được khi sử dụng phương pháp đốt cháy nitrat-xitrat để chế tạo $Y_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0$ đến $x = 0,9$) [1], nhận thấy phương pháp đốt cháy gel có sử dụng PVA cho hạt nano có kích thước nhỏ hơn.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu



Hình 5: Ảnh SEM của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu

4. KẾT LUẬN

Bằng cách khảo sát ảnh hưởng của pH của dung dịch phản ứng, tỷ lệ mol giữa tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Zr^{4+})/PVA$, nhiệt độ nung, đã tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp dung dịch rắn $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ đơn pha có kích thước nano là pH = 1, tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Zr^{4+})/PVA = 1/3$, nhiệt độ tạo gel là 80°C , nhiệt độ nung là 750°C trong 2 giờ. Kết quả nghiên cứu cho thấy đã thu được dạng thù hình tứ phương của $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ với kích thước hạt < 100 nm và phân bố đồng đều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. O. Fábregas, A. F. Craievich, M. C. A. Fantini, R. P. Millen, M. L.A. Temperini, D. G. Lamas. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 5177-5182 (2011).
2. C. Oelgardt, J. Anderson, J. G. Heinrich, G. L. Messing. *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 649-656 (2010).
3. J. H. Ouyang, S. Sasaki. *Tribology International*, **35**, 255-264 (2002).
4. D. A. Jorge Bellido, Elisabete M. Assaf. *Applied Catalysis A: General*, **352**, 179-187 (2009).
5. L. Li, O. Van Der Biest, P. L. Wang, J. Vleugels, W. W. Chen, S. G. Huang. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2903-2910 (2001).
6. Lưu Minh Đại, Nguyễn Xuân Dũng. *Tạp chí Hóa học*, **44(3)**, 350-355 (2006).
7. K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Ratten, S. T. Aruna. *Chemistry Nanocrystalline Oxide Materials*, World Scientific Publishing, Singapore (2008).

Liên hệ: **Nguyễn Đức Văn**

Viện Khoa học Vật liệu,
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.