

TỔNG HỢP PEROVSKIT LaFeO_3 CẤU TRÚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Lưu Minh Đại¹, Đào Ngọc Nhiệm^{1*}, Vũ Thế Ninh¹, Phạm Ngọc Chức¹, Dương Thị Lịm²

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 10-9-2012; chỉnh lại sau phản biện 10-10-2012; chấp nhận đăng 9-12-2013

Abstract

The nanostructured powder of LaFeO_3 has been synthesised at low temperature (550 °C) via the combustion of gel prepared by polyvinyl alcohol (PVA) and corresponding metal nitrates. Samples were characterized by diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). Further thermal treatment at 550 °C for 2 hours yields the single phase LaFeO_3 with average size < 50 nm.

Keywords: LaFeO_3 , hydrothermal method, polyvinyl alcohol (PVA), combustion method.

1. MỞ ĐẦU

Phần lớn các chất xúc tác sử dụng trong công nghiệp hoá học đều dựa trên các oxit phức hợp. Trong các oxit kim loại phức hợp, oxit kiểu perovskite (ABO_3) có những tính chất nổi bật như hoạt tính oxi - hoá khử cao, khả năng chống nhiễm độc tốt được sử dụng trong lĩnh vực xử lý khí thải tiêu độc rác thải môi trường [1, 2].

Perovskit ABO_3 có hoạt tính xúc tác cho nhiều phản ứng oxi - hoá khử, khử NO_x , SO_x , oxi hoá CO [3, 4]. Hoạt tính xúc tác của perovskite có cấu trúc nano gần đây nhận được nhiều sự quan tâm trên thế giới. Trong bài báo này sẽ nghiên cứu tổng hợp LaFeO_3 cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel.

2. THỰC NGHIỆM

Tổng hợp LaFeO_3 được tiến hành theo các bước như nghiên cứu chế tạo LaCrO_3 , NiFe_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy gel [5, 6]. Dung dịch muối nitrat (La^{3+} , Fe^{3+}) đang hòa chất tinh khiết được khuấy trộn liên tục với dung dịch nước Poly Vinyl Alcohol (PVA) trên máy khuấy từ gia nhiệt. Gel tạo thành được làm giã trong tủ sấy và nung ở nhiệt độ thích hợp để tạo pha perovskite.

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen (X-Ray) được thực hiện trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ bước sóng $\lambda = 1,5406$.

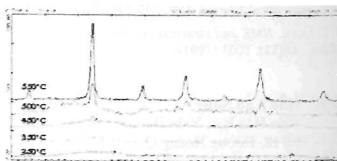
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của bột oxit được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL- 5300 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Polyme PVA được sử dụng làm chất nền giúp cho sự phân bố các ion kim loại một cách đồng đều, tăng nhiệt lượng toả ra quá trình phân huỷ (đốt) gel. Mẫu tổng ở nhiệt độ thấp với cấu trúc nano.

Các mẫu tạo gel được điều chế ở nhiệt độ 80 °C, môi trường tạo Gel pH = 4, tỷ lệ tổng mol ion kim loại/PVA = 1:1. Từ kết quả khảo sát quá trình phân huỷ nhiệt của gel. Chúng tôi lựa chọn nhiệt độ nung ở 250 °C, 350 °C, 450 °C, 500 °C và 550 °C trong 2 giờ. Kết quả phân tích xác định cấu trúc của các mẫu trên máy Siemens D-5000 được đưa ra ở hình 1.



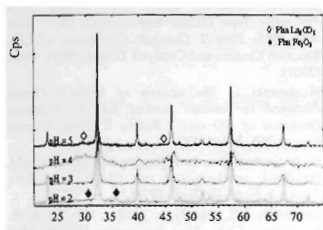
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau

Trên giản đồ cho thấy các mẫu nung ở 250 °C và 350 °C chưa xuất hiện pha tinh thể (vô định hình), khi nung mẫu ở 450 °C bắt đầu xuất hiện các pic đặc trưng của perovskit LaFeO_3 nhưng chưa rõ

ràng, khi nung mẫu ở 500 °C và 550 °C thu được các pic đặc trưng đơn pha tinh thể của perovskite LaFeO_3 . Do đó, nhiệt độ nung ở 550 °C trong 2 giờ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của pH tạo gel

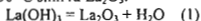
Để khảo sát pH tạo gel các mẫu được điều chế tương tự như ở phần trên nhưng pH tạo gel được thay đổi (pH = 2, 3, 4, 5), nung mẫu ở 550 °C. Cấu trúc pha của các mẫu được xác định trên máy Siemens D - 5000 (hình 2).



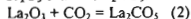
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp ở pH tạo gel khác nhau

Hình 2 cho thấy, mẫu điều chế ở pH = 5 và pH = 2 xuất hiện các pic đặc trưng pha perovskit nhưng còn lẫn một phần nhỏ các pha La_2CO_3 và Fe_2O_3 .

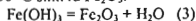
Ở pH = 5 quá trình tạo gel không tốt dẫn tới hiện tượng thủy phân một phần $\text{La}(\text{OH})_3$, khi đốt cháy gel ở 550 °C sinh ra La_2CO_3 .



Mặt khác, trong quá trình đốt cháy gel một lượng khí CO_2 được sinh ra ngay lập tức tham gia phản ứng với La_2O_3 sinh ra La_2CO_3 .



Ở pH = 2 mẫu bắt đầu xảy ra quá trình kết tủa một phần keo màu nâu đỏ (son sắt) của $\text{Fe}(\text{OH})_3$, khi đốt cháy ở 550 °C sinh ra Fe_2O_3 .

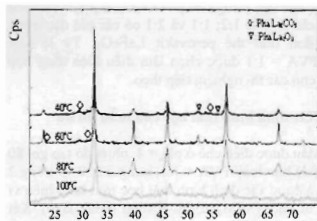


Các mẫu điều chế ở pH = 3 và 4 thu được các pic đặc trưng cho đơn pha tinh thể perovskit LaFeO_3 . Do đó, pH = 4 được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Mẫu được điều chế tương tự như ở phần chi thay đổi nhiệt độ tạo gel (40, 60, 80, 100 °C). Các

mẫu được phân tích xác định cấu trúc trên máy Siemens D-5000. Kết quả được ghi lại ở hình 3.

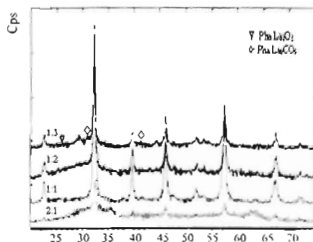


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp ở nhiệt độ tạo gel khác nhau

Trên hình 3 cho thấy mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel là 40 °C và 60 °C có xuất hiện đồng thời các pic đặc trưng chủ yếu cho pha tinh thể perovskit và một số pic đặc trưng cho pha La_2O_3 và La_2CO_3 (khi nhiệt độ tạo gel < 60 °C, thời gian phản ứng tạo gel xảy ra chậm hơn dẫn tới hiện tượng thủy phân một phần $\text{La}(\text{OH})_3$, khi đốt cháy gel ở nhiệt độ cao tương tự như ở phần trên sinh ra pha La_2O_3 và La_2CO_3). Mẫu điều chế ở nhiệt độ tạo gel ở 80 °C và 100 °C có các pic đặc trưng đơn pha duy nhất của perovskit LaFeO_3 . Nhiệt độ tạo gel 80 °C được chọn cho điều kiện tổng hợp mẫu.

3.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ kim loại/PVA

Mẫu được điều chế tương tự như ở phần trên tỷ lệ kim loại/PVA được thay đổi (2:1, 1:1, 1:2, 1:3). Mẫu được phân tích xác định cấu trúc trên máy Siemens D-5000. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.

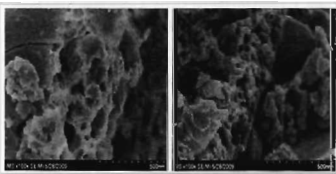


Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp ở tỷ lệ kim loại/PVA khác nhau

Trên giản đồ cho thấy mẫu điều chế theo tỷ lệ 1:3 ngoài các pic đặc trưng cho pha perovskit còn một số pic nhỏ đặc trưng cho pha La_2O_3 , đối với các mẫu điều chế ở tỷ lệ 1:2; 1:1 và 2:1 có các pic đặc trưng cho đơn tinh thể perovskit LaFeO_3 . Tỷ lệ kim loại/PVA = 1:1 được chọn làm điều kiện tổng hợp mẫu cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.5. Xác định hình thái học của mẫu tối ưu

Mẫu được điều chế ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80 °C, tỷ lệ kim loại/PVA = 1/1, nung ở 550 °C trong 2 giờ và được xác định hình thái học trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-S.4800 (Nhật Bản). Kết quả chi ra ở hình 5.



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

Qua hình 5 thấy rằng mẫu LaFeO_3 có cấu trúc nano đồng nhất (< 50 nm), các khung lỗ xốp được tạo thành bởi các hạt nano, có rất nhiều khoảng hở với các lỗ xốp đồng nhất điều này rất phù hợp cho việc sử dụng làm xúc tác để xử lý môi trường.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát một số điều kiện hình thành pha

Liên hệ: Đào Ngọc Nhiệm

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

Email: nhiemdn@ims.vast.ac.vn

Điện thoại: 0915417696.

perovskit LaFeO_3 , điều kiện tối ưu để tổng hợp perovskit LaFeO_3 có cấu trúc nano đồng nhất (< 50 nm) ở nhiệt độ thấp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA là pH = 4, nhiệt độ tạo gel 80 °C, tỷ lệ mol PVA/kim loại 1/1 nung ở 550 °C trong 2 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. D. Peter, E. Garbowski, V. Perrichon and M. Primet. *NO reduction by CO over aluminate-supported perovskites*, Catalysis Letters, 70(1), 27-33 (2000).
2. V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi and A. K. Ladavos. *Samarium Based High Surface Area Perovskite Type Oxides $\text{SmFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($X = 0.00, 0.50, 0.95$). Part II. Catalytic Combustion of CH_4* , Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 72(1), 49-55 (2001).
3. Wachowski L. *The activity of LaMeO_3 Oxides Obtained by various method for the Catalysis Oxidation of CO and 1-Butene* Z, Phys, Chemie Leipzig, 269, 743 (1988).
4. K. A Gschneidner, L. R. Eyring and M. B. Maple. *Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, North-Holland (1978).
5. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chúc. *Tổng hợp spinen NiFe_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy gel ở nhiệt độ thấp*, Tạp chí Hóa học, 46(6), 675-680 (2008).
6. S. T. Aruna and A. S. Mukasyan. *Combustion synthesis and nanomaterials*, Current Opinion in Solid State & Materials Science (2008).
7. Phan Văn Tường. *Vật liệu vô cơ*, Trường ĐHKHTN - ĐHQG - Hà Nội (2005).
8. Soo Lee, Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Xuân Dũng. *Synthesis of LaCrO_3 at low temperature by the PVA gel combustion Method*, the 37th KSIEC Meeting, p.122 (2008).