

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TỔ HỢP $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ KÍCH THƯỚC NANOMET CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Nguyễn Đức Văn¹*, Đào Ngọc Nhiệm¹, Trần Mạnh Hải²

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

²Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 12-4-2012

Abstract

The synthesis and structural characterization of $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ nanocomposite by gel combustion method using polyvinyl alcohol as a fuel were described in this paper. The preparative procedure of this nanocomposite was controlled by using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron dispersive spectroscopy measurements. The results revealed that the temperature of only 750°C and time of 2h required for gel calcinations to obtain the nanocomposite comprised of ZrO_2 (Baddeleyite), tetragonal $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ and $\alpha-Al_2O_3$ with average grain size < 500 nm and high homogeneity were significantly lower and shorter than those of conventional preparative procedure. The crystalline phases and chemical composition of the obtained nanocomposite are comparable with those of commercial composite.

Keywords: $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ nanocomposite, polyvinyl alcohol, combustion method.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, hệ vật liệu trên cơ sở dung dịch rắn $Y_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới do các ứng dụng phong phú của chúng. Cụ thể, chúng có thể được ứng dụng để làm gốm chịu nhiệt độ cao, làm lớp phủ chịu nhiệt, xúc tác hay làm điện cực trong các pin nhiên liệu dạng rắn ... [1-4]. Để tăng cường hơn nữa tính dẫn của biến hạt cũng như độ bền của hệ vật liệu nền $Y_{1-x}Zr_xO_2$, một trong những giải pháp hiện nay là chế tạo vật liệu tổ hợp của $Y_{1-x}Zr_xO_2$ và Al_2O_3 [5-8]. Hiện nay vật liệu tổ hợp này đã được một số nước trên thế giới thương mại hoá, thí dụ như LB Nga. Mặc dù vậy, cho đến nay, theo hiểu biết của chúng tôi, loại vật liệu tổ hợp này được điều chế hoặc bằng những quy trình phức tạp [6] hoặc đòi hỏi nhiệt độ thiêu kết cao [7, 8] và dạng thù hình của dung dịch rắn $Y_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) thu được thường là lập phương [9]. Sở dĩ như vậy là vì dạng thù hình tứ phương của $Y_{1-x}Zr_xO_2$ chỉ bền vững trong khoảng nhiệt độ từ 1200°C đến 2280°C [1]. 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 dưới một giá trị tới hạn nhất định trong thang nano. Chính vì vậy, hiện nay vấn đề chế tạo vật liệu tổ hợp của $Y_{1-x}Zr_xO_2$ và

oxit nhôm ở nhiệt độ thấp bằng các phương pháp hoá ướt đang được nghiên cứu nhiều trên thế giới.

Dựa trên kết quả phân tích thành phần cấu trúc của mẫu vật liệu do LB Nga chế tạo và trên cơ sở phân tích tài liệu chúng tôi định hướng nghiên chế tạo vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ bằng phương pháp đốt cháy gel PVA sử dụng làm màng ngăn trong buồng điện hóa để tiến tới thay thế sản phẩm nhập ngoại trong tương lai.

Đối với các qui trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp đốt cháy gel PVA, có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến việc nghiên cứu để chế tạo vật liệu gồm xấp xỉ pH, nhiệt độ tạo gel, nhiệt độ nung, thời gian tạo gel, thời gian nung.... Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung và xác định đặc trưng cấu trúc của vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel sử dụng polyvinyl alcohol (PVA) làm nhiên liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ

Các hoá chất ban đầu được sử dụng để chế tạo vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ bao gồm các dung dịch $Al(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_4$, $Y(NO_3)_3$, axit nitric và PVA đều có độ sạch phân tích.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Trong bài báo này, chúng tôi chọn hướng tiếp cận chế tạo ba pha riêng rẽ có trong mẫu đã thương mại của LB Nga là Al_2O_3 , $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$, ZrO_2 để làm cơ sở để chế tạo mẫu mong muốn bằng phương pháp đốt cháy gel PVA. Do các pha riêng rẽ này đều có nhiều dạng thù hình và sự tồn tại của các dạng thù hình này phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ nung nên ở đây chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên kết quả của quá trình tổng hợp vật liệu để thu được mẫu chế tạo có được thành phần giống như mẫu đối chứng do LB Nga chế tạo. Cụ thể, tỷ lệ mol kim loại/PVA là 1/3; nhiệt độ tạo gel 80°C; pH của dung dịch được chọn cố định cho các qui trình chế tạo từng pha riêng rẽ. Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt được tạo thành. Mẫu gel thu được nung các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ trong không khí.

Từ kết quả của việc khảo sát qui trình chế tạo các pha riêng rẽ ở trên, chúng tôi lựa chọn qui trình với nhiệt độ nung thích hợp để điều chế mẫu nanocomposit.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

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

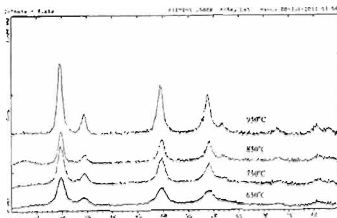
Việc ghi ảnh hình thái học và phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu lần lượt được thực hiện trên kính hiển vi điện từ quét (SEM) S-JED-2300 (Nhật Bản) có gắn bộ phân tích phổ tán sắc theo năng lượng và EDS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát nhiệt độ nung để thu được pha $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$

Mẫu $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ được điều chế với tỷ lệ mol $(\text{Y}^{3+} + \text{Zr}^{4+})/\text{PVA}$ là 1/3; nhiệt độ tạo gel 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 Ronghen của các mẫu cho thấy dạng thù hình tứ phương của $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ bắt đầu được phát hiện với mẫu được nung ở nhiệt độ 650°C (hình 1). Khi tăng nhiệt độ lên 750°C, do lượng nhiệt toả ra đủ cung cấp cho pha $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ ở dạng thù hình tứ phương phát triển đồng nhất và đẳng hướng, tất cả các vạch nhiễu xạ của pha này đều xuất hiện thay vì chỉ có một số vạch với mẫu được nung ở nhiệt độ 650°C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung thì kích thước hạt của vật liệu tăng nhưng dạng thù hình tứ phương của $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ vẫn là pha tinh thể duy nhất tồn tại

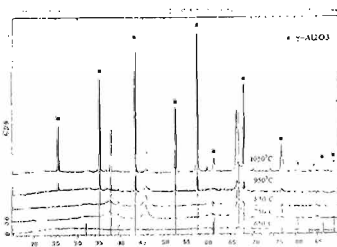
ngay cả khi nhiệt độ nung đạt 950°C. Do đó, để thu được mẫu có chứa duy nhất dạng thù hình tứ phương của $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ ở điều kiện tối ưu nhất về nhiệt độ nung, chúng tôi chọn điều kiện nung ở 750°C trong 2 giờ.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ nung ở nhiệt độ khác nhau

3.2. Khảo sát nhiệt độ nung để thu được pha Al_2O_3

Mẫu được điều chế ở các điều kiện là tỷ lệ $\text{Al}^{3+}/\text{PVA}$ 1/3; nhiệt độ tạo gel 80°C; pH tạo gel là 1; nung gel ở các nhiệt độ 650°C, 750°C, 850°C, 950°C và 1050°C trong 2 giờ. Trên giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên cho thấy khi nung mẫu ở 650°C chưa thấy xuất hiện pha kết tinh, khi nung mẫu ở 750°C và 850°C thu được các đỉnh đặc trưng duy nhất của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hình 2). Khi mẫu được nung ở 950°C và 1050°C quan sát thấy ngoài pha kết tinh của pha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ còn có xuất hiện pha $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vì vậy, nhiệt độ 750°C đã được lựa chọn để tổng hợp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu Al_2O_3 nung ở nhiệt độ khác nhau

3.3. Khảo sát nhiệt độ nung để thu được pha ZrO_2

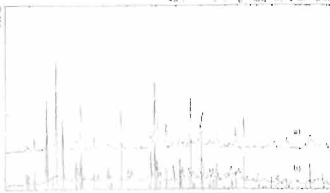
Mẫu ZrO_2 được điều chế ở pH 1, nhiệt độ tạo gel là $80^{\circ}C$, tỷ lệ Zr^{4+}/PVA 1/3. Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt được tạo thành. Mẫu gel được đem nung mẫu ở $450^{\circ}C$, $550^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, $650^{\circ}C$ và $750^{\circ}C$ trong thời gian 2 giờ. Kết quả đo nhiễu xạ Ronghen cho thấy các mẫu nung ở $450^{\circ}C$ chưa xuất hiện pha tinh thể. Khi nung mẫu ở $550^{\circ}C$ bắt đầu xuất hiện các đỉnh đặc trưng của nhưng chưa rõ ràng. Khi nung mẫu ở $600^{\circ}C$ thu được các đỉnh đặc trưng của ZrO_2 đơn pha dạng lập phương (hình 3). Khi nung mẫu ở $650^{\circ}C$ và $750^{\circ}C$ thu được các đỉnh đặc trưng chủ yếu của ZrO_2 dạng *Badeleit*.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ZrO_2 nung ở nhiệt độ khác nhau

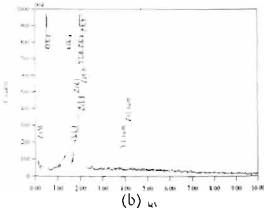
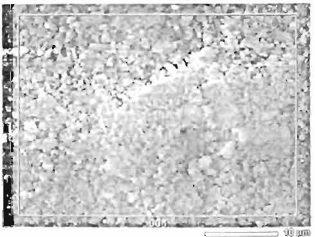
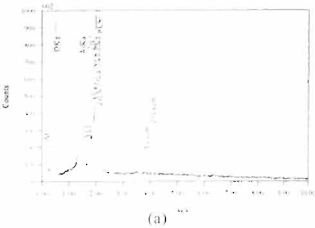
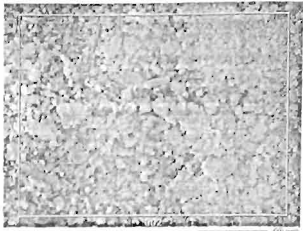
3.4. Xác định cấu trúc, hình thái học và thành phần vật liệu tổ hợp $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$

Kết hợp những kết quả khảo sát của các yếu tố ảnh hưởng trên đây, chúng tôi lựa chọn pH 1, tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Al^{3+}+Zr^{4+})/PVA$ 1/3, nhiệt độ tạo gel là $80^{\circ}C$, nhiệt độ nung là $750^{\circ}C$ trong 2 giờ là điều kiện chế tạo mẫu nghiên cứu. Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghen cho thấy mẫu được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel ở điều kiện đã lựa chọn có thành phần pha thu được tương tự như mẫu do LB Nga chế tạo (hình 4 a và b). Cụ thể, cả hai mẫu vật



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ với mẫu: (a) đã

được thương mại hoá do LB Nga chế tạo và (b) được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel PVA



Hình 5: Ảnh SEM và phổ EDS của vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ với mẫu: a) đã được

thương mại hoá do LB Nga chế tạo và b) được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel PVA

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của mẫu vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel PVA

Nguyên tố	Phần trăm khối lượng, %	
	Mẫu chế tạo	Mẫu thương mại LB Nga chế tạo
Al	26,44	25,24
O	36,17	35,56
Y	1,08	1,03
Zr	31,83	30,16

liệu tổ hợp đều chứa pha ZrO_2 (Badeleit), pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ và pha $\alpha-Al_2O_3$ (Corun) với kích thước hạt < 100 nm và phân bố đồng đều (hình 5a) và có thành phần nguyên tố như trên ở bảng 1, hình 5b. So sánh thành phần và cấu trúc của vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel PVA thấy rằng chúng tương tự như mẫu do LB Nga chế tạo. Như vậy, bằng cách sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA có thể thu được vật liệu tổ hợp bao gồm pha ZrO_2 ở dạng Badeleit, pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ có cấu trúc tứ phương và $\alpha-Al_2O_3$ (Corun) với nhiệt độ nung và thời gian nung (750°C trong 2 giờ) thấp hơn đáng kể so với các phương pháp khác [9, 10].

4. KẾT LUẬN

Vật liệu tổ hợp $ZrO_2/Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}/\alpha-Al_2O_3$ bao gồm pha ZrO_2 (Badeleit), pha $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ và pha $\alpha-Al_2O_3$ (Corun) với kích thước hạt < 500 nm và phân bố đồng đều đã được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở pH 1, tỷ lệ mol $(Y^{3+}+Al^{3+}+Zr^{4+})/PVA$ 1/3, nhiệt độ tạo gel là 80°C, nhiệt độ nung là 750°C trong 2 giờ. Vật liệu tổ hợp thu được có thành phần pha tinh thể và thành phần nguyên tố tương đương với sản phẩm đã thương mại hoá của Liên bang Nga.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. O. Fábregas, A. F. Craievich, M. C. A. Fantini, *...*

Liên hệ: Nguyễn Đức Văn
Viện Khoa học vật liệu,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: vannd@ims.vast.ac.vn
Điện thoại: (+84) - 0466747816.

P. Millen, M. L. A. Temperini, D. G. Lamas *Tetragonal-cubic phase boundary in nanocrystalline $ZrO_2-Y_2O_3$ solid solutions synthesized by gel-combustion*, *J. Alloys Compd.*, **509**, S177-S182 (2011).

2. J. H. Ouyang, S. Sasaki. *Microstructure and tribological characteristics of $ZrO_2-Y_2O_3$ ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying*, *Tribology International*, **35**, 255-264 (2002)

3. Jorge D.A. Bellido, Elisabete M. Assaf. *Effect of the $Y_2O_3-ZrO_2$ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane*, *Applied Catalysis A: General*, **352**, 179-187 (2009).

4. I. Kaus, P. Dahl, J. Mastin, T. Grande, M.-A. Einarsrud. *Synthesis and Characterization of nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis*, *J. Nanomater.*, Article ID 49283, 1-7 (2006).

5. C. Oelgardt, J. Anderson, J. G. Heinrich, G. L. Messing. *Sintering, microstructure and mechanical properties of $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 649-656 (2010).

6. E. Geuzens, S. Mullens, J. Coymans, J. Luyten, F. Lemoisson, K. Y. Sastry, L. Froyen, J. D' Haen, M. K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens. *Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina-yttria stabilized zirconia (YSZ) nanocomposites with YSZ synthesized by means of an aqueous solution-gel method or a hydrothermal route*, *Ceram. Int.*, **34**, 1315-1325 (2008).

7. R. Knibbe, J. Drennan, J. Love. *Effect of alumina additions in YSZ on the microstructure and degradation of the LSM-YSZ interface*, *Solid State Ionics*, **180**, 984-989 (2009).

8. S. Nazarpour, C. Lopez, F. Ramos, A. Cirera. *An enhancement in thermal stability of alumina doped YSZ by applying an electric field*, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, S400-S404 (2011).

9. S. R. Choi, N. P. Bansal. *Mechanical behavior of zirconia/alumina composites*, *Ceram. Int.*, **31**, 39-46 (2005).

10. M. Abdullah, J. Ahmad, M. Mehmood, M. Hasan, H. Maekawa. *Synthesis of Al_2O_3 whisker-reinforced yttria-stabilized-zirconia (YSZ) nanocomposites through in situ formation of alumina whiskers*, *Ceram. Int.*, **37**, 2621-2624 (2011).