

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PEROVSKITE LaFeO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT KẾT HỢP VI SÓNG

Đến tòa soạn 21-11-2022

Nguyễn Thị Hiền, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Trần Thị Thanh Thảo, Bùi Đình Nhi

Khoa Công nghệ Hóa học và Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: nhibd@vui.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON THE SYNTHESIS OF PEROVSKITE LaFeO_3 BY MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

In this paper, the process of the synthesis of perovskite LaFeO_3 by microwave-assisted hydrothermal method was studied. The properties of the received product are evaluated by modern analytical methods such as XRD, SEM-EDX, FTIR, TGA/DSC, XPS. The combination of microwave with hydrothermal process help shorten the synthesis time. The results demonstrated that the synthesized perovskite LaFeO_3 has high purity, the product has a cube shape with size of 55-65 nm

Keywords: perovskite, hydrothermal, microwave, synthesis

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu loại perovskite có công thức chung ABO_3 trong đó A là cation kim loại đất hiếm lớn có phối trí lập phương với nguyên tử oxy và B là ion kim loại chuyển tiếp nhỏ hơn có phối trí bát diện với nguyên tử oxy. Nói chung, nguyên tử A giúp duy trì sự ổn định của cấu trúc tinh thể và nguyên tử B đóng góp vào các chức năng khác nhau của vật liệu. Trong vài năm gần đây, LaFeO_3 là một perovskite được nghiên cứu rộng rãi vì có nhiều ứng dụng như trong pin nhiên liệu oxit rắn [1], lưu trữ dữ liệu từ tính [2], cảm biến khí [3] và các ứng dụng quang điện [4]. Các tính chất độc đáo của LaFeO_3 là do năng lượng vùng cấm thấp và sự hiện diện của các vị trí thiếu oxy trong cấu trúc tinh thể.

Có nhiều phương pháp khác nhau để tạo các hạt perovskite LaFeO_3 như phân hủy nhiệt [5], phương pháp phản ứng nano vi nhũ tương nghịch [6], phương pháp sol-gel [7], phương pháp thủy nhiệt [8], và phương pháp đồng kết tủa [9]. Những kỹ thuật này tạo ra các cấu trúc

vật liệu và kích thước các hạt khác nhau. Việc lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào hình thái cấu trúc và tính ứng dụng của vật liệu.

Phương pháp thủy nhiệt là phương pháp đơn giản được sử dụng để tổng hợp các hạt perovskite LaFeO_3 . Việc tăng tốc của quá trình thủy nhiệt đạt được nhờ sự kết hợp vi sóng. Điều này là do sự gia nhiệt đồng nhất của hỗn hợp phản ứng nhờ sự phân cực lưỡng cực của dung dịch nước [10], đồng thời là do vi sóng đóng một vai trò quan trọng tạo ra nhiệt độ cao một cách nhanh chóng và dẫn đến quá nhiệt cục bộ trên bề mặt hạt, dẫn đến tăng cường quá trình kết tinh và tăng trưởng hạt [11].

Mục tiêu của nghiên cứu này là tối ưu hóa các điều kiện tổng hợp để có thể đạt được kích thước vật liệu perovskite theo mong muốn, phù hợp với mục tiêu ứng dụng của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.2.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng cho nghiên cứu như $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, Axit oleic, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dopamine

được cung cấp bởi hãng Sigma Aldrich. Các hóa chất khác như KOH, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Ethanol, Benzyl alcohol, NH_4OH , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$...là các hóa chất tinh khiết (>99%) được cung cấp bởi hãng Xilong, Trung Quốc, được sử dụng ngay không qua tinh chế.

2.2.2. Thiết bị

Một số dụng cụ, thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu như hệ thống vi sóng Multiwave Pro (Anton-Paar GmbH, Austria), máy ly tâm lạnh varispin (Novapro, Hàn Quốc), cốc Teflon 100 ml.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu chế tạo cấu trúc perovskite LaFeO_3

Để thực hiện phản ứng thủy nhiệt trong trường vi sóng, sử dụng hệ thống vi sóng Multiwave Pro (Anton-Paar GmbH, Austria), tần số 2,45 GHz với tổng công suất bức xạ vi sóng là 1400 W, cốc Teflon có thể chịu nhiệt độ trên 250 °C và áp suất 60 bar.

Trộn 20 ml dung dịch 0,4M $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ với nhau, sau đó hòa tan 22 g KOH vào hỗn hợp thu được bằng cách khuấy đều. Kết quả của việc hòa tan một lượng lớn kiềm trong dung dịch nước là sự biến đổi nhiệt, sau đó huyền phù thu được được làm lạnh đến nhiệt độ phòng, tiếp theo 5 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ được thêm vào và khuấy trong 15 phút. Sau đó, dung dịch thu được được đổ vào cốc Teflon 100ml và đặt trong hệ thống vi sóng để tổng hợp thủy nhiệt. Tất cả các phản ứng được chạy ở chế độ công suất ở 900 W (nhiệt độ 240 °C).

Quá trình tổng hợp vi sóng được thực hiện trong 1, 3 và 9 giờ. Sau khi hoàn thành quá trình tổng hợp thủy nhiệt, các mẫu được ly tâm để thu sản phẩm rắn, sau đó được rửa bằng nước cất và làm khô ở 100 °C trong 12 giờ.

2.2.2. Nghiên cứu tính chất của sản phẩm perovskite LaFeO_3

Để xác định cấu trúc tinh thể của các mẫu thu được, phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy đo nhiễu xạ D8 Advance (Bruker, USA). Các nghiên cứu cấu trúc được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong khoảng θ từ 10 đến 80 độ với tốc độ quét 2°/phút và bước quét là 0,020°.

Cấu trúc bề mặt của các mẫu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên hệ thống JSM – IT200 (JEOL, Nhật Bản). Các hình ảnh được chụp ở chế độ điện tử thứ cấp với điện áp gia tốc 5–20 kV và khoảng cách làm việc 8–10 mm. Nghiên cứu EDX về các mẫu được thực hiện bằng máy quang phổ tán xạ năng lượng tia X (Oxford Instruments, Anh).

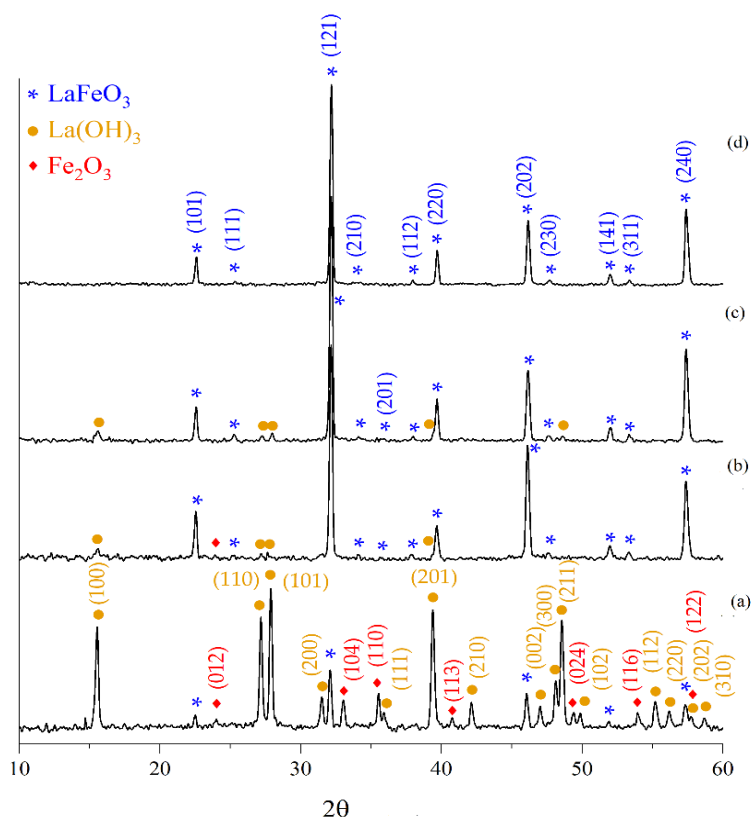
Thành phần và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trong LaFeO_3 được phân tích bằng máy phân tích quang phổ quang điện tử tia X POIBOS-HSA với nguồn tia X đơn sắc Al K-alpha 1486,74 KeV. Các giá trị năng lượng liên kết được so sánh với dữ liệu tiêu chuẩn được tìm thấy trên Lasurface.com.

Phổ hồng ngoại biến đổi FTIR của các mẫu được ghi lại ở nhiệt độ phòng trên máy quang phổ Cary 630 Series FTIR (Agilent, Mỹ) trong khoảng 400-4000 cm^{-1} .

Phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu được thực hiện trên thiết bị TGA PT 1600 (Linseis, Đức). Một lượng mẫu 100 mg được cho vào chén bạch kim và nung trong không khí từ 20 đến 600 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

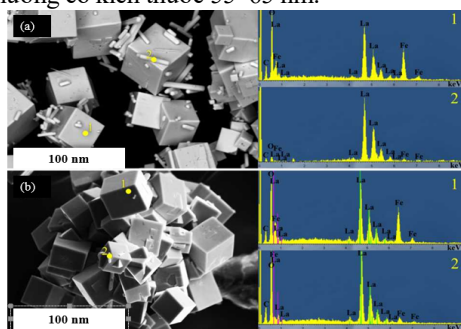
Hình 3.1 cho thấy giản đồ XRD của sản phẩm nhận được với thời gian tổng hợp khác nhau. Dễ dàng nhận thấy hiệu suất thu nhận thấp của LaFeO_3 (thể tinh thể PDF # 37-1493) là kết quả của quá trình tổng hợp vi sóng trong 1 giờ (Hình 1a). Ngoài ra, mẫu này chứa một lượng đáng kể $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF # 83-2034) và Fe_2O_3 (PDF # 33-0664) được tạo thành do thêm kiềm vào dung dịch. Các mẫu thu được với thời gian tổng hợp 3 và 9 giờ (Hình 1b, c) cho kết quả tương tự nhau và có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, khi kiểm tra kỹ dạng nhiễu xạ tia X, có thể tìm thấy dấu vết của các tạp chất nói trên. Thực tế là chúng có mặt với lượng tương đối nhỏ trong các mẫu lấy ở các thời điểm khác nhau, điều này cho thấy chúng không biến mất theo thời gian. Do đó để loại bỏ các tạp chất này có thể sử dụng axit nitric loãng để rửa, hiệu quả của việc làm sạch mẫu bằng axit được xác nhận kết quả XRD (Hình 1d).



Hình 1. Giản đồ XRD của sản phẩm

a) Mẫu xử lý vi sóng 1h; b) Mẫu xử lý vi sóng 3h; c) Mẫu xử lý vi sóng 9h; d) Mẫu xử lý vi sóng 3h và rửa lại bằng axit nitric

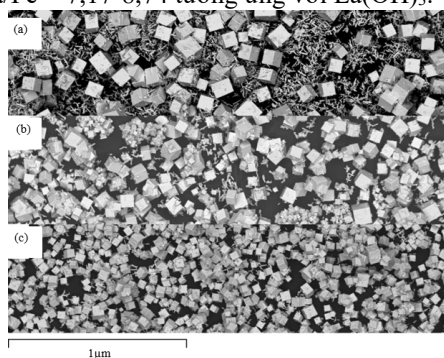
Hình 2 cho thấy kết quả của kính hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán xạ năng lượng (SEM-EDX) của các điểm được đánh dấu của mẫu được xử lý vi sóng 3h mà không làm sạch bằng axit (Hình 2a) và mẫu được rửa bổ sung bằng axit nitric loãng (Hình 2b). Có thể thấy rõ rằng cả hai mẫu chủ yếu bao gồm các vi tinh thể LaFeO_3 hình lập phương có kích thước 55–65 nm.



Hình 2. Kết quả SEM-EDX của sản phẩm rửa bằng axit và không rửa

a) Mẫu xử lý vi sóng 3h không rửa bằng axit nitric; b) Mẫu xử lý vi sóng 3h và rửa lại bằng axit nitric

Hiệu quả của quá trình rửa bằng axit nitric được xác nhận bởi sự giảm đáng kể số lượng tinh thể hình trụ (La(OH)_3) trong mẫu (Hình 2b). Kết quả phân tích EDX trên bề mặt của tinh thể lập phương cho thấy tỷ lệ nguyên tử $\text{La/Fe} = 1,02\text{--}1,03$ tương ứng với LaFeO_3 , còn trên bề mặt tinh thể hình trụ có tỷ lệ nguyên tử $\text{La/Fe} = 7,17\text{--}8,74$ tương ứng với La(OH)_3 .

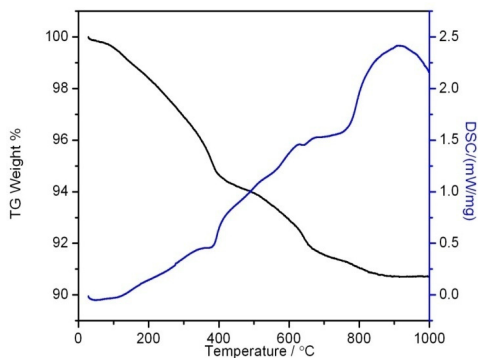


Hình 3. Kết quả SEM-EDX của sản phẩm với thời gian xử lý vi sóng khác nhau

a) Mẫu xử lý vi sóng 1h; b) Mẫu xử lý vi sóng 3h; c) Mẫu xử lý vi sóng 9h

So sánh kết quả SEM của các mẫu thu được ở các thời điểm tổng hợp khác nhau (Hình 3), có thể kết luận rằng thời gian xử lý vi sóng có ảnh hưởng đến kích thước của tinh thể. Vì vậy, nếu sau 1 giờ xử lý vi sóng, có các tinh thể LaFeO_3 lớn hơn 100 nm được hình thành (Hình 3a), khi thời gian xử lý vi sóng tăng lên 3 giờ quan sát thấy sự tồn tại của cả các tinh thể lớn và nhỏ (Hình 3b), và với việc tăng thêm thời gian xử lý vi sóng lên 9 giờ (Hình 3c), kích thước hạt trung bình không vượt quá 70 nm.

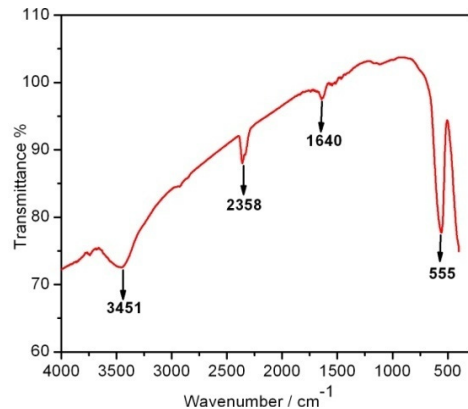
Để ước tính lượng tạp chất trong sản phẩm cuối cùng trong mẫu xử lý vi sóng 3h và rửa bằng axit nitric, một phân tích nhiệt vi sai đã được thực hiện (Hình 4). Kết quả cho thấy sự mất trọng lượng ban đầu 4,3% quan sát được ở nhiệt độ 368 °C là do sự mất nước của LaFeO_3 , điều này được chứng thực bằng đỉnh tỏa nhiệt ở 400 °C trong đường cong DSC. Tương tự, sự sụt giảm trọng lượng 2,4% khác xảy ra giữa 368 °C đến 688 °C là do sự chuyển đổi LaOOH thành La_2O_3 [12], kết quả này được hỗ trợ bởi sự hiện diện của một đỉnh nhỏ trong đường cong DSC tại 620 °C. Trọng lượng giảm thêm 0,9% trong khoảng nhiệt độ 690 °C đến 840 °C có thể là do sự phân hủy của các tạp chất khác. Ở nhiệt độ trên 840 °C không có sự sụt giảm trọng lượng đáng kể nào được quan sát thấy chứng tỏ rằng không có sự thay đổi về pha hoặc cấu trúc nào xảy ra trong mẫu. Do đó có thể khẳng định sản phẩm LaFeO_3 thu được có độ tinh khiết và độ kết tinh cao.



Hình 4. Kết quả TGA/DSC của sản phẩm với thời gian xử lý vi sóng 3h và rửa bằng axit nitric

Các kết quả thu được khẳng định hiệu quả của bức xạ vi sóng trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt cấu trúc perovskite LaFeO_3 , thể hiện ở việc hình thành các hạt nano (55-65 nm) và thu được sản phẩm chỉ trong vòng 3 giờ, nhanh hơn ít nhất 16 lần so với các công trình trước đây với quá trình tổng hợp thủy nhiệt LaFeO_3 không sử dụng vi sóng [13].

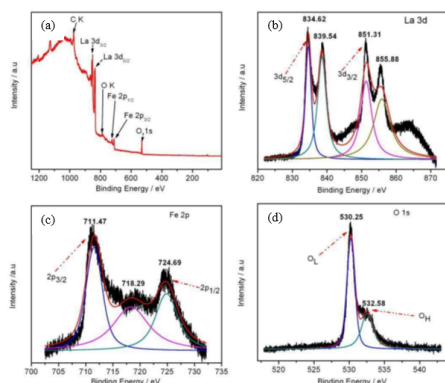
Phổ FTIR của LaFeO_3 được thể hiện trong Hình 5. Dải phổ quan sát được ở đỉnh 3451 cm^{-1} và 1640 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài và dao động uốn cong của các nhóm O-H. Dao động kéo dài đối xứng của liên kết cacboxyl $\text{C}=\text{O}$ được quan sát ở đỉnh 2358 cm^{-1} do sự hấp phụ của CO_2 trong khí quyển, vì LaFeO_3 dễ tự do trong khí quyển dễ dàng hấp phụ CO_2 . Đỉnh cường độ cao quan sát được ở đỉnh 555 cm^{-1} do sự hiện diện của dao động kéo dài của Fe-O chứng thực cấu trúc FeO_6 hình bát diện có trong LaFeO_3 .



Hình 5. Phổ FTIR của sản phẩm

Thành phần và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trên bề mặt các hạt nano LaFeO_3 được phân tích bằng quang phổ quang điện tử tia X. Kết quả phổ khảo sát của các hạt nano LaFeO_3 trong Hình 6a cho thấy sự hiện diện của La(3d), Fe(2p) và O(1s). Phổ độ phân giải cao của La3d và Fe2p trong LaFeO_3 cho thấy các nguyên tử La, Fe ở trạng thái số oxy hóa chính là +3. Phổ có độ phân giải cao của La3d cho thấy hai cực đại La mạnh ở 834,62 và 851,31 eV, tương ứng với sự phân tách quỹ đạo spin của $3d_{5/2}$ và $3d_{3/2}$ của ion La^{3+} (Hình 6b) [14].

Tương tự, các đỉnh quan sát được ở 711,47 eV, 718,29 eV và 724,69 eV tương ứng với $2p_{3/2}$, đỉnh vệ tinh và $2p_{1/2}$ của ion Fe^{3+} (Hình 6c). Hai đỉnh cực đại O1s quan sát được ở 530,25 eV và 532,58 eV tương ứng với các loại oxy mạng tinh thể (O_L) và loại oxy hydroxyl (O_H) (Hình 6d). Đỉnh O_L liên quan đến các liên kết LaO và FeO có trong các hạt LaFeO_3 . Còn đỉnh O_H liên quan đến nhóm hydroxyl do độ ẩm bị hấp phụ từ không khí [15].



Hình 6. Phổ XPS của sản phẩm, a) Phổ đầy đủ, b) Phổ $\text{La}3d$, c) Phổ $\text{Fe}2p$ và d) Phổ $\text{O}1s$

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu perovskite LaFeO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng. Kết quả đã chứng minh rằng vật liệu được tổng hợp có hình lập phương kích thước từ 55-65 nm. Quy trình tổng hợp kết hợp vi sóng giúp rút ngắn thời gian tổng hợp. Đồng thời, để sản phẩm có độ sạch cao thì cần tiến hành rửa bằng axit nitric loãng.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin gửi lời chân thành cảm ơn đến trường Đại học Công nghiệp Việt Trì đã cấp kinh phí để thực hiện đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] T. S. Shin, S. Ida, T. Ishihara, (2011). *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19399–19407.
 [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, (2006). *J. F. Scott, Nature*, **442**, 759-765.
 [3] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. R. Mastelaro, N. Ponpandian, (2014). *ACS Appl Mater. Interfaces*, **6**, 13917–13927.

[4] S. Y. Smolin, M. D. Scafetta, A. K. Choquette, M. Y. Sfeir, J. B. Baxter, S. J. May, (2016). *Chem. Mater*, **28**, 97–105.
 [5] W. Kaituo, W. Xuehang, W. Wenwei, L. Yongni, L. Sen, (2014). *Ceram. Int*, **40**, 5997.
 [6] R. Abazari, S. Sanati, (2013). *Superlattices Microstruct*, **64**, 148.
 [7] A. Tarjomannejad, A. Farzi, M.J.I. Gómez, A. Niaei, D. Salari, V. Albaladejo-Fuentes, (2016). *Catal. Lett*, **146**, 2330.
 [8] K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya, A. Muramatsu, (2014). *New J. Chem*, **38**, 3548.
 [9] Z. Junwu, S. Xiaojie, W. Yanping, W. Xin, Y. Xujie, L. Lude, 2007. *J. Rare Earths*, **25**, 601.
 [10] Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P.D., Kappe C.O, (2011). Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 11312–11359.
 [11] Hou C., Feng W., Yuan L., Huang K., Feng S., (2014). Crystal facet control of LaFeO_3 , LaCrO_3 , and $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$. *CrystEngComm*, **16**, 2874.
 [12] M. Sorescu, T. Xu, A. Hannan, (2011). *Am. J. Mater. Sci.*, **1**, 57–66.
 [13] Yuan L., Huang K., Wang S., Hou C., Wu X., Zou B., Feng S. (2016). Crystal Shape Tailoring in Perovskite Structure Rare-Earth Ferrites REFeO_3 (RE = La, Pr, Sm, Dy, Er, and Y) and Shape-Dependent Magnetic Properties of YFeO_3 . *Crystal Growth & Design*, **16**, 6522–6530.
 [14] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, (2013). *Cryst. Growth Des.*, **13**, 291–302.
 [15] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, (2014). *RSC Advances*, **4**, 25957–25962.