

Phan Văn Tường *, Nghiêm Xuân Thung
Phạm Quang Trung, Đậu Xuân Hoài

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP LANTAN DITITANAT

Hiện nay, Titanat, Zirconat, Niobat của nhiều nguyên tố hóa học đang được nghiên cứu sử dụng rộng rãi trong các ngành kỹ thuật hiện đại.

Tính chất cơ bản của họ Titanat là tính xenhet điện. Ứng dụng của các vật liệu có tính điện: làm các phân tử đo rung động cơ học, đo nhịp tim đập, đo khuyết tật kim loại, đầu pi siêu âm...

Ngoài ra, người ta còn tìm tòi nghiên cứu tính chất bán dẫn bằng cách hạ hằng số điện r để trở nên dẫn điện trong những điều kiện nhất định và được sử dụng trong kỹ thuật điện điện tử [1, 2, 3].

Hệ bậc hai BaO-TiO₂ tạo thành hợp chất BaTiO₃ cấu trúc peropxkit có hằng số điện r khoảng 1000, nhiệt độ curie 120°C. Gốm titanat đã được tổng hợp và nghiên cứu trên thế giới từ những năm 1940. Thời gian sau đó các nhà khoa học trên các nước như: Liên xô, Mỹ, Ni Đức... đã tiếp tục nghiên cứu nhằm làm tốt hơn nữa tính chất vật liệu của hệ này theo hai hướng

1. Thay thế ion Ba²⁺ bằng các nguyên tố hóa trị 2 như: Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ ... và các nguyên tố họ đất hiếm Ln³⁺ và một phần ion Ti⁴⁺ hoặc Zn⁴⁺.

2. Hướng thứ hai là thêm một lượng nhỏ oxyt như: Cr₂O₃, Nb₂O₃, Bi₂O₃, La₂O₃ ... hoặc một tập hợp các cấu tử có cấu trúc peropxkit [1, 2]. Việc thay thế đó đều ảnh hưởng đến các tính chất vật liệu: hằng số điện môi (ϵ), hệ số phẩm chất cơ (Qm) và hệ số liên kết cơ điện (Kr).

Việc nghiên cứu tổng hợp gốm hiện nay trên thế giới thường tiến hành theo các phương pháp sau:

1. Phương pháp tổng hợp pha rắn [1, 2]

Thực hiện ở nhiệt độ cao từ hỗn hợp hai oxyt ban đầu



(Ln là các nguyên tố đất hiếm: Ce, La, Pr, Nd, Sm...)

2. Phương pháp đồng kết tủa [1, 2, 4, 5]

Từ dung dịch TiCl₄ kết tủa đồng thời hydroxyt bằng dung dịch NH₄OH, hay kết tủa đồng thời oxalat bằng dung dịch (NH₄)₂C₂O₄. Sau khi thu được kết tủa một trong các dạng trên, nung hỗn hợp ở nhiệt độ cao.

3. Phương pháp phân hủy Nitrat [1, 2]

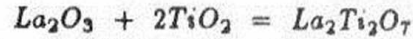
Từ hỗn hợp ban đầu dạng La(NO₃)₃ và TiO(NO₃)₃·6H₂O

PHẦN THỰC NGHIỆM

Với cách đặt vấn đề trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tổng hợp Lantan dititanat.

Tổng hợp lantan dititanat

Dựa vào giản đồ trạng thái hệ $TiO_2 - La_2O_3$ [1] chúng tôi tiến hành phản ứng như sau:



Nguyên liệu ban đầu cho phản ứng phải tính toán sao cho đúng, phù hợp với thành phần các chất, nếu tỷ lệ thành phần không đúng sẽ ảnh hưởng rất lớn đến kết quả thu được trong quá trình tổng hợp mẫu.

Phối liệu ban đầu dùng La_2O_3 P.A 99,9%; TiO_2 P. A 99%. Cân trên cân phân tích với lượng đối liệu ban đầu ứng với 0,05 ptg $La_2Ti_2O_7$.

Lượng cân La_2O_3 : $0,05 \text{ ptg} \times 325,82 = 16,29 \text{ g}$

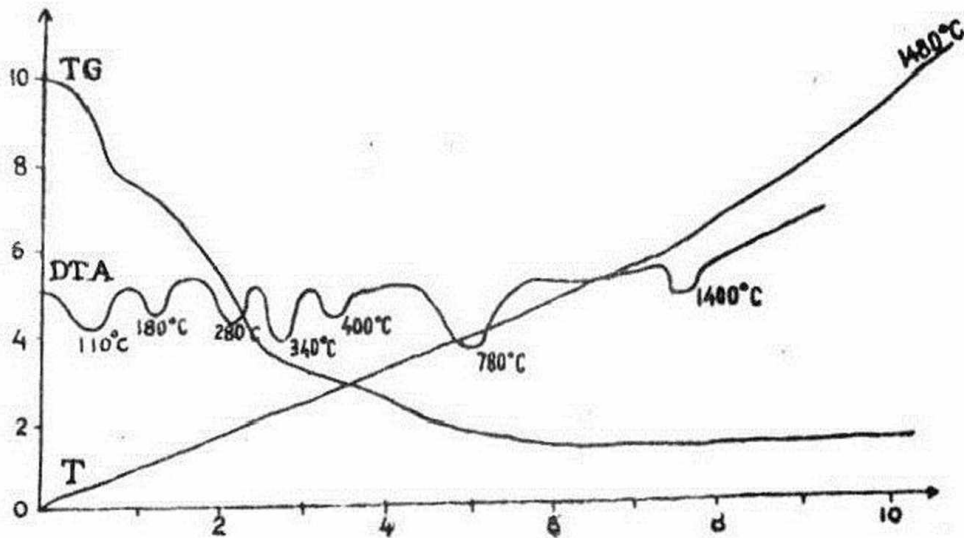
Lượng cân TiO_2 : $0,1 \text{ ptg} \times 79,9 = 7,99 \text{ g}$

Tổng cộng 24,28 g

Cho lượng La_2O_3 cân được vào cốc sau đó hòa tan bằng dung dịch HCl P.A 36% $d=1,2$. Đặt cốc trên bếp từ khuấy, đun nhẹ rồi cho lượng TiO_2 vào. Khi cho TiO_2 vào hết, tiếp tục khuấy êm 1 giờ cho sự phân bố các hạt TiO_2 vào dung dịch $LaCl_3$ một cách đồng đều. Sau đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NH_4OH P.A $d=0,89$ vào, vừa cho vừa khuấy đều để kết tủa hydroxyt lantan tạo cho các hạt kết tủa $La(OH)_3$ bao bọc xung quanh một cách đồng đều các hạt TiO_2 . Phản ứng kết tủa hydroxyt kết thúc khi hệ có PH > 9. Hỗn hợp kết tủa thu được sẽ có thành phần gần $La(OH)_3TiO_2 \cdot xH_2O \cdot yNH_4Cl$ và NH_4OH dư hoặc ở dạng $La_2[TiO_2(OH)_2]_nH_2O \cdot yNH_4Cl$ và NH_4OH dư [1, 2]. Sau đó tiếp tục cô nhẹ và khuấy mạnh để loại NH_4OH dư và hơi nước. Khi dung dịch được dạng sền sệt thì tiếp tục sấy ở $100^\circ C$ cho đến khô.

Kết tủa thu được cho vào cối mã não nghiền sơ bộ trong 6 giờ cho hạt có dạng mịn, nhằm mục đích tạo hệ trộn phân tán đồng đều.

Để khảo sát sự biến đổi pha, tìm điều kiện thiêu kết của mẫu, chúng tôi đã tiến hành nung mẫu trên máy phân tích nhiệt vi phân Đerigatograp (MOM) của viện Vật liệu xây dựng, với độ nhạy của máy: TG=200 mg, DTA 500, $T^\circ = 1500^\circ C$, lượng mẫu dùng 1400 mg. Dạng chung của giản đồ nhiệt thu được như hình vẽ 1:



Hình 1: Giản đồ nhiệt vi phân

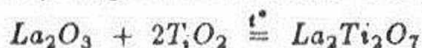
Từ giản đồ nhiệt cho thấy vùng nhiệt độ từ $20^\circ C$ đến $1480^\circ C$ có các hiệu ứng sau:

Lượng mẫu đưa vào 1400 mg kết thúc còn 1176 mg, lượng mẫu đã giảm trong quá trình nung 224 mg.

- Ở $110^\circ C$ hiệu ứng thu nhiệt ứng với quá trình mất nước ẩm trong mẫu.
- Các hiệu ứng thu nhiệt ở $180^\circ C$, $280^\circ C$, $340^\circ C$ và $400^\circ C$ ứng với quá trình đồng thời nước hydrat hóa và phân hủy muối NH_4Cl .
- Ở $780^\circ C$ hiệu ứng thu nhiệt ứng với quá trình phân hủy:



4. Ở 1400°C hiệu ứng thu nhiệt ứng với các trình kết tinh pha rắn:



Các hiệu ứng nhiệt 1, 2, 3 đều ứng với quá trình giảm trọng lượng của mẫu, riêng hiệu ở 400°C không có sự giảm trọng lượng của mẫu.

Từ kết quả phân tích nhiệt vi phân, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu thời gian và nhiệt nung mẫu.

Mẫu sau khi nghiền nhỏ, tiến hành nung sơ bộ ở 850°C thời gian lưu 1 giờ để quá trình phân hủy hoàn toàn thành oxyt. Nung sơ bộ xong tiến hành nghiền mẫu trong 6 giờ đến kích thước nhỏ mịn. Lại tiếp tục nung sơ bộ ở 1300°C thời gian lưu 30, 60, 90, 120 phút giai đoạn này khảo sát xem mẫu đã có hiện tượng co ngót, kết khối chưa. Mẫu được nung sơ bộ xong lần 2 tiếp tục nghiền mẫu với thời gian 6 giờ để đạt kích thước hạt mịn cỡ 1 nanomet. Bột sau khi nghiền xong tạo hạt với chất kết dính PVC 5%, mẫu được trộn đều với PVC và d mẫu trong 12 g sau đó mẫu được tạo hình dạng đĩa có kích thước đường kính 8mm, dày 1-2 mm với áp lực 20 kg/cm².

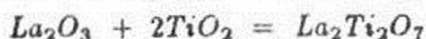
Tạo mẫu xong tiến hành nung thiêu kết ở nhiệt độ 1300°C đến 1400°C thời gian lưu 30, 90, 120 phút. Kết quả khảo sát cho thấy ở điều kiện nung 1350°C, thời gian lưu 60 phút là thích hợp. Mẫu thiêu kết xong có khối lượng 24,176g.

Mẫu nung ở 1350°C thời gian lưu 60 phút sau khi nghiền nhỏ được tiến hành ghi trên máy YPC-50 mm - FeK, 30 KV, 10 A của viện ĐCKS. Kết quả ghi ở bảng 2

Bảng 2. Khoảng cách giữa các mặt mạng trong La₂Ti₂O₇

T.T	l	d _{hkl} Å	La ₂ Ti ₂ O ₇	T.T	l	d _{hkl} Å	La ₂ Ti ₂ O ₇
1	2	4,14	-	2	9	3,18	-
3	10	2,967	-	4	3	2,759	-
5	4	2,69	-	6	1	2,54	-

Kết quả cho thấy gốm tạo thành có một pha với cấu trúc perovskit.



Kết quả phân tích hóa học được đưa ra ở bảng 3:

Bảng 3. Thành phần hóa học

Mẫu	La ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Tổng số %
M ₀	64,20	35,30	99,50

Từ kết quả phân tích mẫu ứng với tỷ lệ thành phần phân tử gam: La₂O₃ : TiO₂ = 1 : 1

Xác định tính chất vật lý của mẫu:

Gốm thiêu kết xong có màu trắng, tỷ khối đạt 5,3 g/cm³, không thấm nước, độ co ngót Δl của gốm theo bán kính là 8,75%, theo chiều dài là 8%.

Gốm sau khi ép viên dạng đĩa d = 8mm, l = 1 - 2mm nung thiêu kết xong tiến hành đo điện cực bằng bạc kim loại, bằng phương pháp kim loại hóa bề mặt. Tiến hành đo hằng số điện môi (ε) và điện trở suất (ρ) trên máy đo của phòng thí nghiệm nhiệt độ thấp, khoa lý kết ε = 860(F.m) và ρ = 8,1 · 10⁵(Ωm).

KẾT LUẬN

Đã tiến hành khảo sát thành phần pha của gốm thu được. Những kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt vi phân, nhiễu xạ tia X, phân tích hóa học đều phù hợp với nhau và cho thấy:

1. Gốm Lantan dititanat được tạo thành một pha rắn có cấu trúc perovskit
2. Nhiệt độ nung thiêu kết tạo thành gốm $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ở 1350°C với thời gian lưu là 60 phút.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Орловский В. П., Чудинова Н. Н., Соединения редкоземельных элементов "Наука", Москва 1984, 191.
2. Шербакова Л. Г., Мамсырова Л. Г., Успехи Химии № 3, 425 (1979).
3. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исыпов В. А., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. "Наука", Л. 1971, 476.
4. Саркисов Э. С., Бердников В. Р., Неорга материалы, Т.3, 1627 - 1631 (1967).
5. Сыч А. М., Новик Т. В., ЖНХ Т.22, 68-70 (1977)

Phan Van Tuong et al.

THE STUDY OF SUNTHESIS OF LANTHANUM DITITANATE

A method of the sunthesis is based on the reaction:



this reaction is realised at 1350°C within 60 munutes.

This ceramic has been received in the hard phase, It has got the structure of the perovskite ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Bộ môn HVC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990

TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

*Nguyễn Trọng Uyển *, Nguyễn Đình Bảng, Phạm Ngô Tuấn*

TÍNH KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ OXIT ĐẤT HIẾM TRUNG BÌNH (LnO_y/x) BẰNG MÁY VI TÍNH

Cho đến nay đã có một số phương pháp xác định hàm lượng tổng oxit đất hiếm [1]. Dựa vào sự tạo phức bền của đất hiếm với complexon [2] xác định được hàm lượng oxit đất hiếm bằng phương pháp thể tích.

Chuẩn độ complexon chỉ cho biết số mol tác nhân tạo phức đã dùng và từ đó suy ra số một tổng oxit có trong mẫu. Song tổng oxit đất hiếm lại bao gồm nhiều oxit đất hiếm có khối lượng phân tử và hóa trị của kim loại khác nhau. Hàm lượng tổng oxit đất hiếm trong mẫu chính là