



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003275

(51) **B82Y 40/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00293

(22) 30/06/2020

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/09/2020 390A

(73) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Hồ Trường Giang (VN); Nguyễn Đức Văn (VN); Đỗ Thị Anh Thư (VN); Phạm
Quang Ngân (VN); Giang Hồng Thái (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU NIKEN OXIT/LANTAN NIKEN OXIT NANO

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu niken oxit/lantan niken oxit ($\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$) nano, trong đó quy trình này được thực hiện thông qua phương pháp phân tán sol-gel để tạo ra vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano với tinh thể NiO và tinh thể LaNiO_3 được phân tán đồng nhất để thu được vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano kích thước khoảng từ 30 - 50 nm thích hợp ứng dụng để sản xuất điện cực nhạy khí NO_2 hoạt động ở nhiệt độ cao. Vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích có cấu trúc $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano với tinh thể NiO và tinh thể LaNiO_3 được phân tán đồng nhất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực khoa học vật liệu và thiết bị đo lường, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu niken oxit/lantan niken oxit ($\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$) nano ứng dụng trong sản xuất điện cực nhạy khí NO_2 của cảm biến điện hóa hoạt động ở điều kiện nhiệt độ cao.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Đối với cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao, điện cực nhạy khí oxit kim loại cần đảm bảo các tham số quan trọng cho phát triển ứng dụng gồm có tính xúc tác tốt với khí mục tiêu (tính nhạy khí chọn lọc), có độ dẫn điện tốt, hoạt động bền bỉ, và ổn định. Tuy nhiên, thực tế cho thấy các vật liệu oxit kim loại cho điện cực nhạy khí đã nghiên cứu cho đến nay thường không thỏa mãn được đồng thời các tham số này. Vật liệu oxit kim loại có tính xúc tác khí tốt thì có độ dẫn điện thấp và ngược lại. Hơn nữa, điện cực oxit kim loại có thể thay đổi hình thái vi cấu trúc do hiệu ứng thay đổi về kích thước hạt khi hoạt động trong thời gian dài ở nhiệt cao, do vậy nó gây ra hoạt động không ổn định của cảm biến. Giải pháp trong trường hợp này là điện cực nhạy khí sử dụng vật liệu được tổ hợp từ các oxit kim loại khác nhau hoặc tổ hợp từ kim loại với oxit kim loại ở một tỉ lệ thích hợp nào đó, nghĩa là tạo ra vật liệu với các cấu trúc dị thể từ nhiều loại cấu trúc tinh thể khác nhau nhằm thỏa mãn các tham số về xúc tác khí, độ dẫn điện và hoạt động ổn định. Trên cơ sở đó, hướng phát triển cho điện cực nhạy khí dựa trên vật liệu tổ hợp trên nền NiO đã được nghiên cứu phát triển. Ví dụ, điện cực NiO pha thêm 3% về khối lượng kim loại Rh trong cảm biến điện hóa Zirconia đã cho thấy cải thiện đáng kể độ nhạy khí NO_2 ở 800°C so với điện cực chỉ sử dụng NiO (Wang et al., “Mixed-potential-type zirconia-based NO_x sensor using Rh-loaded NiO sensing electrode operating at high temperatures”, 2006). Tuy vậy, công bố này chưa được đề cập đến yếu tố kim loại Rh có thể chuyển thành các dạng oxit Rh_2O_3 khi hoạt động ở nhiệt độ cao, hiệu ứng này sẽ làm giảm độ hoạt động ổn định của điện cực. Điện cực NiO cũng đã được nghiên cứu tổ hợp với nhiều oxit kim loại khác cho nhạy khí NO_2 , ví dụ, $\text{NiO} + 10\% \text{CuO}$, $\text{NiO} + 10\% \text{WO}_3$, $\text{NiO} + \text{WO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, và $\text{NiO} + \text{ZnO}$ (Liu et al., “Solid-state gas sensors for high temperature applications - a

review”, 2014; và Miura et al., “A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors”, 2014). Tuy vậy, các nghiên cứu ở đây cũng mới chỉ đề cập đến tăng cường về độ nhạy khí NO₂ khi tạo ra các tiếp xúc dị thể giữa các oxit kim loại để tăng cường hoạt tính xúc tác khí trong khi đó các tham số về độ dẫn điện và tính hoạt động ổn định của điện cực chưa được đề cập.

Oxit đa kim loại có sự kết hợp của nhiều kim loại khác nhau trong cùng một cấu trúc tinh thể có thể mang đến nhiều đặc tính lý hóa hữu dụng. Ví dụ, hệ oxit đa kim loại LnMO₃ trên cơ sở đất hiếm (với Ln là các nguyên tố như La, Nd, Sm, Gd) và kim loại chuyển tiếp 3d (với M là các nguyên tố như Cr, Mn, Fe, Co, Ni) là một hệ oxit đa kim loại điển hình đáng chú ý về điện, từ, quang, xúc tác. Trong đó, LaNiO₃ thể hiện khá tốt về tính bền nhiệt, bền tác nhân oxi-hóa khử, và đặc biệt có độ dẫn điện cao - ở thang độ dẫn điện của vật liệu kim loại (Tokura et al., “Metal-insulator phenomena in perovskites of transition metal oxide”, 1997, và Pena et al., “Chemical structure and performance of perovskite oxides”, 2001). Vì thế, oxit kim loại có độ dẫn điện cao (ví dụ, LaNiO₃) sẽ mang lại hiệu quả về truyền dẫn hạt tải điện hay thu tín hiệu điện khi được sử dụng cho điện cực nhạy khí của cảm biến điện hóa. Hơn nữa, do LaNiO₃ có tính bền nhiệt và bền với các chất oxy-hóa khử đang là ứng viên có khả năng thay thế hoàn toàn cho điện cực kim loại Pt đang được sử dụng phổ biến trong cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao.

Việc tổ hợp hai pha tinh thể NiO và LaNiO₃ tạo ra vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ cho thấy có nhiều đặc tính lý hóa đáng chú ý. Ví dụ, vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ được sử dụng trong điện cực siêu tụ điện (Liang et al., “Mesoporous LaNiO₃/NiO nanostructured thin films for high-performance supercapacitors”, 2013). Theo đó, vật liệu tổ hợp LaNiO₃/NiO ở dạng màng mỏng cấu trúc xốp được sản xuất bằng phương pháp sol-gel sử dụng polyetylen glycol. Vật liệu tổ hợp LaNiO₃/NiO đã được sử dụng cho điện cực của siêu tụ điện (Hu et al., “LaNiO₃/NiO hollow nanofibers with mesoporous wall: a significant improvement in NiO electrodes for supercapacitors”, 2014). Vật liệu tổ hợp LaNiO₃/NiO trong công bố này ở dạng sợi nano với bề mặt xốp đã được sản xuất bằng phương pháp phun tĩnh điện. Vật liệu NiO/LaNiO₃ được sản xuất bằng phương pháp quay phủ đã được ứng dụng trong các siêu tụ điện hiệu năng cao (Liu et al., “NiO/LaNiO₃ film electrode with binder-free for high performance supercapacitor”, 2016).

Một lĩnh vực khác liên quan đến vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ được quan tâm nghiên cứu là xúc tác khí chuyển hóa khí. Vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ chế tạo bằng phương pháp thủy phân và được nghiên cứu cho xúc tác chuyển đổi khí độc CO thành khí CO₂ (Takuya et al., “Structural and catalytic properties of LaNiO₃ and NiO/LaNiO₃ for CO oxidation prepared by hydrolysis method”, 2018). Ngoài ra CN 105749917 A và CN 105749917 B đã mô tả vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ bằng phương pháp sol-gel sử dụng axit axetic để tạo ra các hạt xúc tác NiO hình thành trên bề mặt pha tinh thể nền (LaNiO₃). Vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ này được đề xuất cho xúc tác đốt cháy khí CH₄. Trong các đề xuất về vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ này, pha tinh thể NiO đóng vai trò xúc tác và chiếm tỉ lệ khối lượng nhỏ bám trên bề mặt pha tinh thể nền LaNiO₃ (LaNiO₃ chiếm tỉ lệ khối lượng chính).

Như vậy, vật liệu tổ hợp từ hai pha tinh thể oxit NiO và LaNiO₃ đã được đề xuất trong các lĩnh vực liên quan đến điện cực siêu tụ điện và xúc tác chuyển hóa khí. Hiện tại, chưa có công bố ứng dụng vật liệu tinh thể oxit NiO và LaNiO₃ trong cảm biến điện hóa YSZ hoạt động nhiệt độ cao.

Vật liệu NiO/LaNiO₃ có thể được chế tạo theo nguyên tắc cơ bản là chế tạo riêng rẽ các bột oxit NiO và LaNiO₃ bằng các phương pháp hóa học phổ biến như phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp kết tủa, hoặc phương pháp gốm cổ điển, v.v..., sau đó trộn cơ học hai thành phần bột oxit kim loại này ở một tỷ lệ mong muốn. Tuy vậy, phương pháp này khó đảm bảo sự phân bố đều các pha tinh thể thành phần, ngay cả khi chúng được trộn với kích thước hạt ở thang nano mét, do đó nó sẽ khó đem lại hiệu quả cao khi ứng dụng cho điện cực nhạy khí trong cảm biến điện hóa YSZ.

Trong các phương pháp sản xuất vật liệu trên, phương pháp sol-gel là phương pháp hóa học được dùng phổ biến cho tổng hợp các vật liệu oxit kim loại có kích thước hạt đồng đều ở cỡ hạt nano. Trong phương pháp này các phối liệu hóa chất ban đầu được trộn với nhau để tạo thành hỗn hợp dung dịch đồng nhất chứa các cation kim loại, tiếp đó hỗn hợp dung dịch được khuấy trộn và gia nhiệt liên tục để hỗn hợp này chuyển dần thành dạng keo (hay gọi là gel), và gel được sấy để chuyển thành dạng xerogel, tiếp đến xerogel được nung ủ để thu vật liệu sản phẩm. Với quá trình chế tạo này các thành phần nguyên liệu ban đầu được trộn ở cấp phân tử, do đó có thể đạt được cấu trúc hình thái và kích thước đồng đều trong vật liệu tổ hợp sản phẩm. Tuy

vậy, sử dụng phương pháp sol-gel cho chế tạo vật liệu tổ hợp với nhiều pha tinh thể oxit kim loại khác nhau sẽ gặp khó khăn do có thể xuất hiện các quá trình kết tụ hoặc lắng đọng cục bộ trong các quá trình tạo sol và tạo gel, do bản chất hóa- lý khác nhau của các ion kim loại. Hiệu ứng này có thể dẫn đến vật liệu sản phẩm không đạt kích thước hạt đồng đều, không có sự phân bố đồng đều giữa các pha tinh thể thành phần hoặc xuất hiện những pha tinh thể tạp không mong muốn.

Do đó, cần có phương pháp sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano có khả năng phân tán pha NiO/LaNiO₃ một cách đồng nhất, vừa nhằm tăng tỷ lệ tiếp xúc dị thể vừa có khả năng dễ dàng điều chỉnh được tỷ lệ NiO/LaNiO₃ mong muốn đồng thời có khả năng duy trì cấu trúc để có thể ứng dụng sản xuất điện cực nhạy khí của cảm biến điện hóa hoạt động ở môi trường nhiệt độ cao.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano để ứng dụng trong sản xuất điện cực nhạy khí. Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với tổ hợp tinh thể NiO và LaNiO₃ theo tỷ lệ với hình thái vi cấu trúc thích hợp để có thể hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian dài, thích hợp để phát triển điện cực nhạy khí NO₂ để phát hiện khí NO₂ ở nhiệt độ cao.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) chuẩn bị vật liệu bằng cách chuẩn bị lượng muối lantan nitrat (La(NO₃)₃) và muối niken nitrat (Ni(NO₃)₂) với lượng theo tỷ lệ khối lượng Ni(NO₃)₂/La(NO₃)₃ nằm trong khoảng từ 4/6 đến 9/1, hòa axit nitric (HNO₃) với nước cất đến nồng độ 4 M;

b) phân tán các cation lantan-niken bằng cách hòa tan lượng muối La(NO₃)₃ và Ni(NO₃)₂ với dung dịch axit nitric 4 M sao cho tỷ lệ mol tổng của các cation La³⁺ và Ni²⁺ so với HNO₃ là 1:1, sau đó khuấy trộn liên tục trong 10 phút để thu được hỗn hợp phân tán các cation lantan-niken;

c) tạo vật liệu xerogel bằng cách bổ sung rượu polyvinyl (PVA) vào hỗn hợp phân tán các cation lantan-niken với tỷ lệ mol rượu polyvinyl (PVA) so với tổng số mol các cation La³⁺ và Ni²⁺ trong hỗn hợp là 3:2, tiếp đó khuấy trộn liên tục hỗn hợp

trong điều kiện nhiệt độ 100 °C trong 4 giờ để thu được hỗn hợp gel đồng nhất, tiếp đó sấy gel này ở 150 °C trong 1 giờ thu được vật liệu xerogel phân tán lantan-niken; và

d) thu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano bằng cách chuyển vật liệu xerogel phân tán lantan-niken vào lò điện và gia nhiệt với tốc độ 5 °C/phút đến khi đạt 800 °C để nung thiêu kết vật liệu xerogel phân tán lantan-niken này trong 2 giờ, sau đó để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng thu được vật liệu NiO/LaNiO₃ nano ở dạng bột màu đen với cỡ hạt nằm trong khoảng 30 - 50 nm.

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến vật liệu NiO/LaNiO₃ nano thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích, trong đó vật liệu này có kích thước hạt khoảng từ 30 - 50 nm, cấu trúc bao gồm hai pha tinh thể NiO và LaNO₃ được phân tán đồng nhất với tỷ lệ NiO trong LaNiO₃ nằm trong khoảng từ 40 đến 90% theo khối lượng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh chụp của kính hiển vi điện tử quét với các mẫu vật liệu khác nhau: (a) mẫu vật liệu 100% NiO; (b) mẫu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với 86% khối lượng pha tinh thể NiO và 14% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃; (c) mẫu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với 40% khối lượng pha tinh thể NiO và 60% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃; (d) mẫu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với 7% khối lượng pha tinh thể NiO và 93% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃; và (d) mẫu vật liệu 100% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu nano với 100% khối lượng pha tinh thể NiO được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với 86% khối lượng pha tinh thể NiO và 14% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃ được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với 40% khối lượng pha tinh thể NiO và 60% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃ được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 5 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với 7% khối lượng pha tinh thể NiO và 93% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃ được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Hình 6 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu nano với 100% khối lượng pha tinh thể LaNiO₃ được sản xuất bằng quy trình theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể có viện dẫn đến các hình vẽ, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Giải pháp hữu ích nhằm sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với hai pha tinh thể NiO và LaNiO₃ được tạo ra và phân tán đồng đều để tạo ra nhiều điểm tiếp xúc dị thể NiO/LaNiO₃ nhằm tăng cường khả năng xúc tác khí NO₂, truyền dẫn hạt tải điện cũng như tăng cường hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) chuẩn bị vật liệu; b) phân tán các cation lantan-niken; c) tạo vật liệu xerogel; và d) thu vật liệu NiO/LaNiO₃ nano.

Bản chất của phương pháp sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano theo giải pháp hữu ích là thực hiện qua kỹ thuật phân tán sol-gel, việc này cho phép điều chỉnh linh hoạt tỷ lệ mong muốn giữa NiO và LaNiO₃ trong vật liệu tổ hợp NiO/LaNiO₃ bằng cách lựa chọn khối lượng sử dụng các phối liệu ban đầu đồng thời có thể áp dụng đồng nhất mà không phải điều chỉnh điều kiện khác nhau cho mỗi tỷ phần cation kim loại La³⁺ và Ni²⁺ khác nhau. Quy trình cho phép linh hoạt trong quy mô thực hiện.

Trong bước chuẩn bị vật liệu, các thành phần vật liệu khởi đầu để sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano bao gồm muối lantan nitrat (La(NO₃)₃) và muối niken nitrat (Ni(NO₃)₂). Các muối này tốt nhất ở dạng tinh sạch, cho phép phân tán tốt trong môi trường axit nitric loãng.

Để tạo sản phẩm vật liệu NiO/LaNiO₃ nano, lượng muối lantan nitrat (La(NO₃)₃) và muối niken nitrat (Ni(NO₃)₂) được chuẩn bị theo tỷ lệ khối lượng Ni(NO₃)₂/La(NO₃)₃ nằm trong khoảng từ 4/6 đến 9/1. Tỷ lệ phối liệu này cho phép điều chỉnh tỷ lệ thành phần mong muốn NiO và LaNiO₃ trong vật liệu NiO/LaNiO₃ nano một cách thích hợp, cụ thể là cho phép thu được vật liệu NiO/LaNiO₃ với lượng NiO nằm trong khoảng từ 40 đến 90% khối lượng. Axit nitric (HNO₃) được hòa với nước cất đến nồng độ 4 M. Nồng độ axit nitric được xác định tối ưu cho việc phân tán các cation kim loại La³⁺ và Ni²⁺ trong dung dịch được các tác giả, bằng thực nghiệm, xác định là 4 M. Nồng độ này cho phép cân bằng điện hóa dung dịch, giúp việc phân

tán các cation kim loại La^{3+} và Ni^{2+} được đồng nhất để thu được vật liệu nano với các tinh thể được phân tán đồng đều.

Trong bước phân tán các cation lantan-niken, tiến hành hòa tan lượng muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ theo tỷ lệ nêu trên với dung dịch axit nitric 4 M. Tỷ lệ mol tổng của các cation kim loại La^{3+} và Ni^{2+} so với HNO_3 được xác định tối ưu là 1:1. Đây là tỷ lệ cho phép phân tán và tạo sol-gel từ các cation kim loại La^{3+} và Ni^{2+} tốt nhất, tránh được những kết tụ nhóm hoặc keo tụ. Việc phân tán này, tốt nhất được khuấy trộn liên tục trong 10 phút để thu được hỗn hợp phân tán các cation lantan-niken đồng nhất.

Trong bước tạo vật liệu xerogel phân tán lantan-niken, tiến hành bổ sung rượu polyvinyl (PVA) vào hỗn hợp phân tán các cation lantan-niken thu được ở trên. Tỷ lệ mol rượu polyvinyl (PVA) so với tổng số mol các cation La^{3+} và Ni^{2+} trong hỗn hợp được xác định tối ưu là 3:2. Tỷ lệ này cho phép cân bằng được nồng độ, không gây các kết tụ trước khi tạo tinh thể NiO và LaNiO_3 . Tiếp đó, gia nhiệt và khuấy trộn liên tục hỗn hợp trong điều kiện nhiệt độ $100\text{ }^\circ\text{C}$ trong 4 giờ để hoàn thiện quá trình phân tán và tạo mạng liên kết chứa các cation lantan và niken thu được hỗn hợp gel đồng nhất ở dạng keo.

Tiếp đó, tiến hành sấy gel này ở $150\text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 giờ để thu được vật liệu xerogel cho phép loại bỏ nước trong cấu trúc gel, khiến cấu trúc gel ban đầu dần trở thành một cấu trúc xốp và thu được vật liệu dạng xerogel. Nhiệt độ sấy cần được tối ưu để không làm mất cấu trúc gel quá nhanh, do đó, bằng thực nghiệm, các tác giả đã xác định điều kiện sấy là $150\text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 giờ là điều kiện sấy tối ưu để tránh tác động đến sự phân tán đồng đều của các ion lantan và niken trong cấu trúc xốp xerogel, tức là một cấu trúc mạng xốp chứa các ion La^{3+} và Ni^{2+} .

Trong bước thu vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano, tiến hành nung vật liệu xerogel trong lò điện trong môi trường không khí, gia nhiệt với tốc độ $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$ từ nhiệt độ phòng đến khi đạt $800\text{ }^\circ\text{C}$. Việc gia nhiệt này cho phép tránh tác động đột ngột đến vi cấu trúc trong vật liệu xerogel, và quá trình nung cũng sẽ dần dần đốt cháy các chất hữu cơ trong vật liệu xerogel và các pha tinh thể NiO và LaNiO_3 được hình thành. Nhiệt độ nung được giữ ổn định $800\text{ }^\circ\text{C}$ trong lò điện trong 2 giờ để hoàn thiện các pha tinh thể NiO và LaNiO_3 . Tiếp đó, hệ được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng cho thu được vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano ở dạng bột màu đen với kích thước hạt khoảng 30 - 50 nm.

Bởi đặc tính của hai pha tinh thể của NiO và LaNiO₃ kể trên nên có thể tùy vào yêu cầu về ưu tiên độ nhạy khí NO₂ (nhạy chọn lọc khí), độ ổn định, và thời gian hồi đáp mà sẽ sử dụng vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với tỷ lệ NiO/LaNiO₃ khác nhau. Ví dụ, điện cực chứa vật liệu NiO/LaNiO₃ nano cần có độ nhạy chọn lọc cao khí NO₂ thì cần tỉ phần pha tinh thể tỷ phần NiO lớn và pha tinh thể LaNiO₃ nhỏ, do LaNiO₃ đóng vai trò chất dẫn điện tốt hơn nhưng bản chất nó cũng là vật liệu có tính xúc tác khí (có thể với nhiều loại khí khác nhau), điều này có thể dẫn tới giảm tính chọn lọc khí NO₂ của điện cực. Trong khi đó, nếu điện cực nhạy khí chứa vật liệu NiO/LaNiO₃ cần có độ ổn định tốt và thời gian hồi đáp nhanh thì cần tăng tỷ phần pha tinh thể LaNiO₃. Với quy trình theo giải pháp hữu ích, cho phép chế tạo được vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với các tỉ phần mong muốn khác nhau để từ đó sử dụng làm điện cực nhạy khí đáp ứng các tham số nhu cầu về điện cực nhạy khí NO₂. Tuy vậy, trong mục đích ứng dụng cụ thể làm điện cực nhạy khí NO₂ trong cảm biến điện hóa YSZ hoạt động nhiệt độ cao thì tỉ phần NiO đủ lớn trong vật liệu NiO/LaNiO₃, với tỉ lệ phần trăm khối lượng của NiO tối ưu cần trong khoảng 40 - 90%. Vì vậy, quy trình sản xuất trong giải pháp hữu ích cũng hướng các điều kiện đến vùng tối ưu để cho phép chế tạo được vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với tỉ lệ phần trăm khối lượng của NiO trong khoảng 40 - 90%.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano

Để sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với các tỷ lệ tinh thể NiO và LaNiO₃ khác nhau, tiến hành sản xuất với thành phần tỷ lệ tinh thể NiO và LaNiO₃ khác nhau như sau: TN1: Bao gồm 100% NiO; TN2: Bao gồm 86% NiO và 14% LaNiO₃; TN3: Bao gồm 40% NiO và 60% LaNiO₃; TN4: Bao gồm 7% NiO và 93% LaNiO₃; TN5: Bao gồm 100% LaNiO₃.

Các thử nghiệm được tiến hành theo cùng điều kiện, chỉ khác về thành phần nguyên liệu ban đầu để thu các vật liệu có tỷ lệ tinh thể NiO/LaNiO₃ khác nhau. Ví dụ cụ thể tổng hợp vật liệu NiO/LaNiO₃ nano theo TN2 được tiến hành như sau:

Cân 0,022 g muối lantan nitrat La(NO₃)₃.6H₂O và 0,291 g niken nitrat Ni(NO₃)₂.6H₂O; lấy 2,5 mL dung dịch axit nitric HNO₃ 70% hòa với 7,5 mL nước cất để có 10 mL dung dịch axit nitric nồng độ 4 M;

Hòa tan các muối lantan nitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và niken nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ đã cân ở trên vào 1 mL dung dịch axit nitric HNO_3 4 M khi đó số mol của axit nitric HNO_3 và tổng số mol của các cation kim loại (La^{3+} và Ni^{2+}) theo tỉ lệ là 1:1 và khuấy trộn liên tục hỗn hợp dung dịch bằng máy khuấy từ trong 10 phút để thu được một hỗn hợp dung dịch;

Bổ sung 0,28 g rượu polyvinyl PVA và 99 mL nước cất vào hỗn hợp dung dịch trên để có số mol của rượu polyvinyl PVA và số mol của tổng các cation kim loại (La^{3+} và Ni^{2+}) theo tỉ lệ là 3:2, tiếp tục khuấy trộn liên tục hỗn hợp này bằng máy khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ $100\text{ }^\circ\text{C}$ trong 4 giờ để thu được mẫu gel đồng nhất; sấy mẫu gel ở $150\text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 giờ bằng tủ sấy điện trong môi trường không khí để thu được mẫu xerogel;

Nung mẫu xerogel bằng lò điện trong môi trường không khí, tốc độ gia nhiệt $5\text{ }^\circ\text{C/phút}$ từ nhiệt độ phòng đến $800\text{ }^\circ\text{C}$, giữ ở $800\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ, sau đó tắt lò cho nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng để thu được vật liệu NiO/LaNiO_3 nano ở dạng bột màu đen có kích thước hạt 30 - 50 nm và có pha tinh thể NiO chiếm 86% khối lượng còn pha tinh thể LaNiO_3 chiếm 14% khối lượng.

Các thử nghiệm khác nhau được tiến hành với tỷ lệ nguyên liệu khác nhau tương ứng để thu được các vật liệu như nêu trong TN1, TN2, TN3, TN4 và TN5.

Ví dụ 2. Xác định đặc tính vật liệu NiO/LaNiO_3 nano thu được

Để xác định đặc tính vi cấu trúc hình thái của vật liệu NiO/LaNiO_3 nano thu được, tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho các mẫu vật liệu NiO/LaNiO_3 nano được sản xuất theo Ví dụ 1. Kết quả được thể hiện trên Hình 1.

Theo đó cho thấy, mẫu vật liệu nêu trong TN1-TN5 với tỷ lệ khối lượng của các pha tinh thể lần lượt là (a) 100% NiO (TN1), (b) 86% NiO + 14% LaNiO_3 (TN2), (c) 40% NiO + 60% LaNiO_3 (TN3); (d) 7% NiO + 93% LaNiO_3 (TN4); và (e) 100% LaNiO_3 .

Kết quả này cho thấy rằng mẫu vật liệu tổ hợp từ TN1 đến TN3 với vật liệu có cấu trúc nano với sự đồng đều về cấu trúc hình thái và kích thước hạt vào khoảng 30 - 50 nm. Kết quả này đảm bảo cho tính ưu việt vượt trội của vật liệu về sự phân bố đồng đều của các pha tinh thể. Trong khi đó mẫu vật liệu trong TN4 (7% NiO + 93% LaNiO_3) và mẫu vật liệu trong TN5 (100% LaNiO_3) thì các hạt vật liệu đã có hiện tượng kết lại với nhau, có kích thước hạt lớn và không đồng đều. Tính chất này minh

chứng tính hiệu quả của quy trình sản xuất theo giải pháp hữu ích với điều kiện tối ưu cho sản xuất vật liệu NiO/LaNiO_3 nano có tỉ lệ khối lượng của pha tinh thể NiO mong muốn trong khoảng 40 - 90%.

Để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu NiO/LaNiO_3 nano sản phẩm, tiến hành xác định nhiễu xạ tia X cho các vật liệu sản phẩm thu được từ TN1, TN2, TN3, TN4 và TN5 với các pha tinh thể NiO và LaNiO_3 có tỷ lệ khác nhau. Kết quả về giản đồ nhiễu xạ tia X được thể hiện lần lượt trên các Hình 2 (mẫu TN1), Hình 3 (mẫu TN2), Hình 4 (mẫu TN3), Hình 5 (mẫu TN4), và Hình 6 (mẫu TN5). Cụ thể, Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu được sản xuất với 100% khối lượng pha tinh thể NiO . Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu NiO/LaNiO_3 nano được sản xuất với 86% khối lượng pha tinh thể NiO và 14% khối lượng pha tinh thể LaNiO_3 . Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu NiO/LaNiO_3 nano được sản xuất với 40% khối lượng pha tinh thể NiO và 60% khối lượng pha tinh thể LaNiO_3 . Hình 5 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu NiO/LaNiO_3 nano được sản xuất với 7% khối lượng pha tinh thể NiO và 93% khối lượng pha tinh thể LaNiO_3 . Hình 6 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu được sản xuất với 100% khối lượng pha tinh thể LaNiO_3 .

Các kết quả nhiễu xạ tia X trên cho thấy các mẫu vật liệu bao gồm pha tinh thể NiO (phù hợp với số thẻ chuẩn PDF 00-047-1049) với các đỉnh tiêu biểu tại góc 2θ bằng $37,24^\circ$; $43,269^\circ$ và $62,853^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể của NiO là (111); (200) và (220), và pha tinh thể LaNiO_3 (phù hợp với số thẻ chuẩn PDF 00-033-0711) với các đỉnh tiêu biểu tại góc 2θ bằng $23,199^\circ$; $32,819^\circ$; $33,26^\circ$ và $47,424^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể của LaNiO_3 là (012); (-120); (-114) và (024).

Các kết quả nhiễu xạ tia X này cũng cho thấy mẫu vật liệu tổ hợp không có thêm pha tinh thể nào khác ngoài của hai pha tinh thể của LaNiO_3 và NiO ngay cả đối với trường hợp mẫu vật liệu thành phẩm chứa nhiều đất hiếm La (điều kiện có thể tạo ra pha tinh thể La_2NiO_4). Đây là một ưu điểm của quy trình khi không tạo ra vật liệu có pha tinh thể tạp (La_2NiO_4) không mong muốn, nghĩa là có sự tối ưu về ổn định pha tinh thể NiO và LaNiO_3 trong vật liệu tổ hợp.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất vật liệu NiO/LaNiO₃ nano theo giải pháp hữu ích cho phép tạo ra được vật liệu NiO/LaNiO₃ với kích thước nano đồng nhất khoảng 30nm, không tạp nhiễm bởi các chất trung gian của quá trình sản xuất, ví dụ La₂NiO₄. Quy trình theo giải pháp hữu ích đơn giản, dễ thực hiện. Bằng kỹ thuật tạo sol-gel, quy trình cho phép phân tán đồng đều các cation La³⁺ và Ni²⁺ trước khi nung thiêu kết tạo vật liệu NiO/LaNiO₃ nano với các tinh thể NiO và tinh thể LaNiO₃ được phân tán đồng nhất.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép dễ dàng điều chỉnh được tỷ lệ của thành phần NiO và LaNiO₃ có trong sản phẩm vật liệu NiO/LaNiO₃ nano thu được bằng cách điều chỉnh tỷ lệ thành phần nguyên liệu muối La(NO₃)₃ và Ni(NO₃)₂ mà không cần điều chỉnh thế điện hóa của dung dịch. Điều này cho phép thu được kết quả phân tán vật liệu NiO và LaNiO₃ đồng nhất, giúp thu được vật liệu NiO/LaNiO₃ nano thích hợp sử dụng để phát triển điện cực nhạy khí NO₂.

Vật liệu NiO/LaNiO₃ nano thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích chỉ bao gồm hai pha tinh thể NiO và LaNiO₃, không chứa tinh thể tạp là La₂NiO₄, do sự lựa chọn hợp lý tỉ lệ của tổng số mol ion các kim loại (La³⁺, Ni²⁺), số mol axit nitric HNO₃ và số mol PVA. Bằng phương pháp sol-gel, các vật liệu ban đầu (các muối La(NO₃)₃ và Ni(NO₃)₂, axit nitric HNO₃, và PVA) được trộn ở quy mô cấp phân tử do đó sản phẩm cuối cùng sẽ đạt sự phân tán đồng đều giữa hai tinh thể NiO và LaNiO₃. Vật liệu thu được này được xác định có sự đồng đều về vi cấu trúc hình thái và kích thước hạt còn phù hợp để ứng dụng chế tạo các chế tạo lớp màng điện cực có cấu trúc xốp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu niken oxit/lantan niken oxit ($\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$) nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

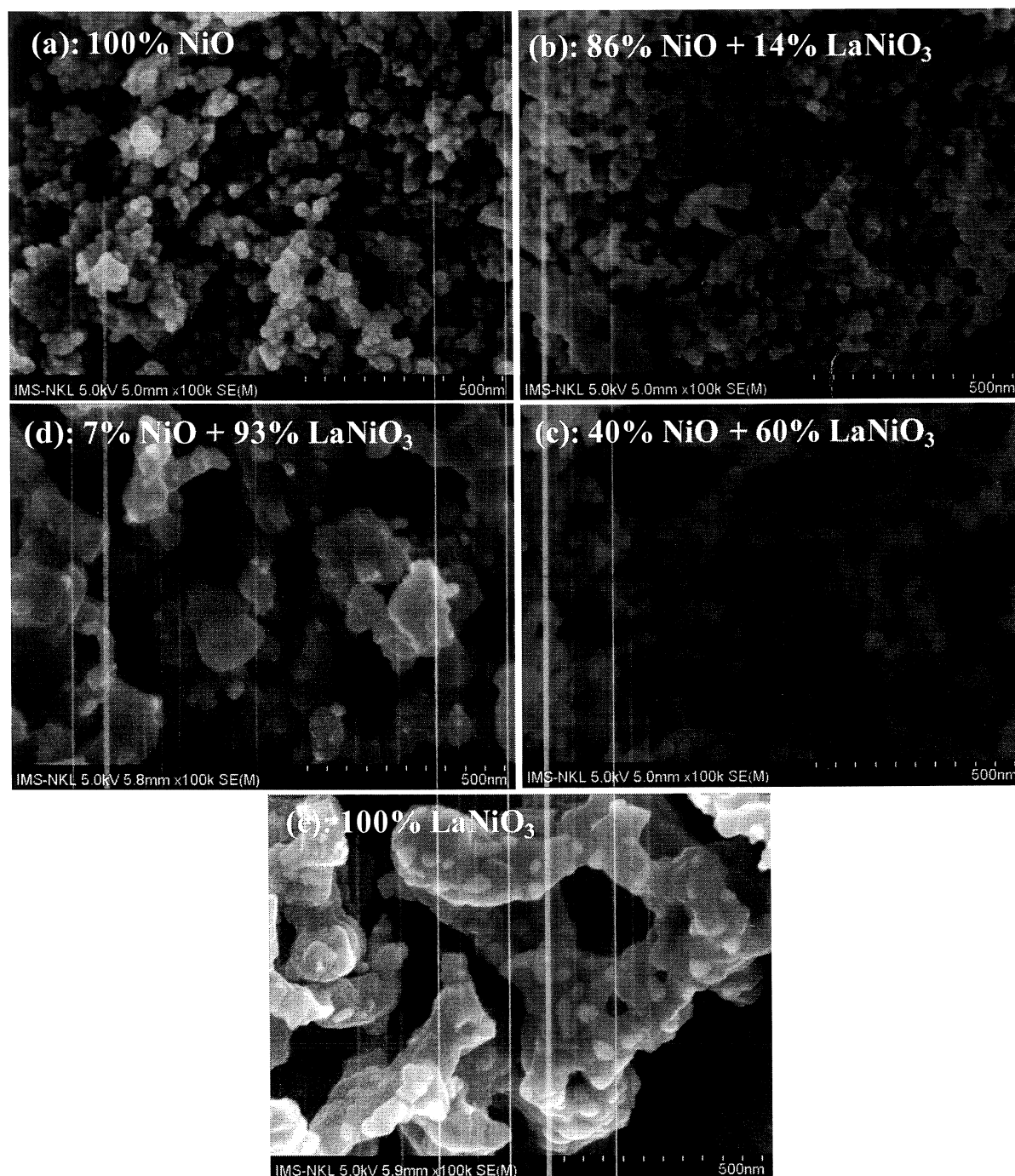
a) chuẩn bị vật liệu bằng cách chuẩn bị lượng muối lantan nitrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) và muối niken nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) với lượng theo tỷ lệ khối lượng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ nằm trong khoảng từ 4/6 đến 9/1, hòa axit nitric (HNO_3) với nước cất đến nồng độ 4 M;

b) phân tán các cation lantan-niken bằng cách hòa tan lượng muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ với dung dịch axit nitric 4 M sao cho tỷ lệ mol tổng của các cation La^{3+} và Ni^{2+} so với HNO_3 là 1:1, sau đó khuấy trộn liên tục trong 10 phút để thu được hỗn hợp phân tán các cation lantan-niken;

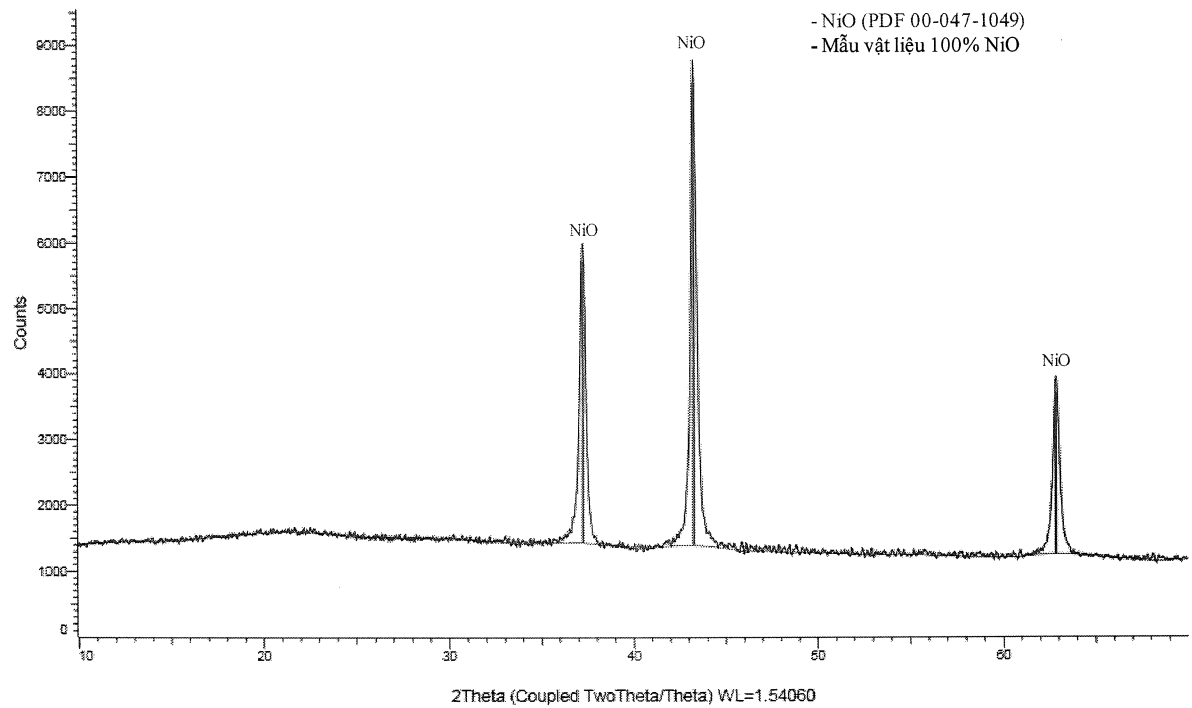
c) tạo vật liệu xerogel bằng cách bổ sung rượu polyvinyl (PVA) vào hỗn hợp phân tán các cation lantan-niken với tỷ lệ mol rượu polyvinyl (PVA) so với tổng số mol các cation La^{3+} và Ni^{2+} trong hỗn hợp là 3:2, tiếp đó khuấy trộn liên tục hỗn hợp trong điều kiện nhiệt độ 100 °C trong 4 giờ để thu được hỗn hợp gel đồng nhất, tiếp đó sấy gel này ở 150 °C trong 1 giờ thu được vật liệu xerogel phân tán lantan-niken; và

d) thu vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano bằng cách chuyển vật liệu xerogel phân tán lantan-niken vào lò điện và gia nhiệt với tốc độ 5 °C/phút đến khi đạt 800 °C để nung thiêu kết vật liệu xerogel phân tán lantan-niken này trong 2 giờ, sau đó để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng thu được vật liệu $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ nano ở dạng bột màu đen với cỡ hạt nằm trong khoảng 30 - 50 nm.

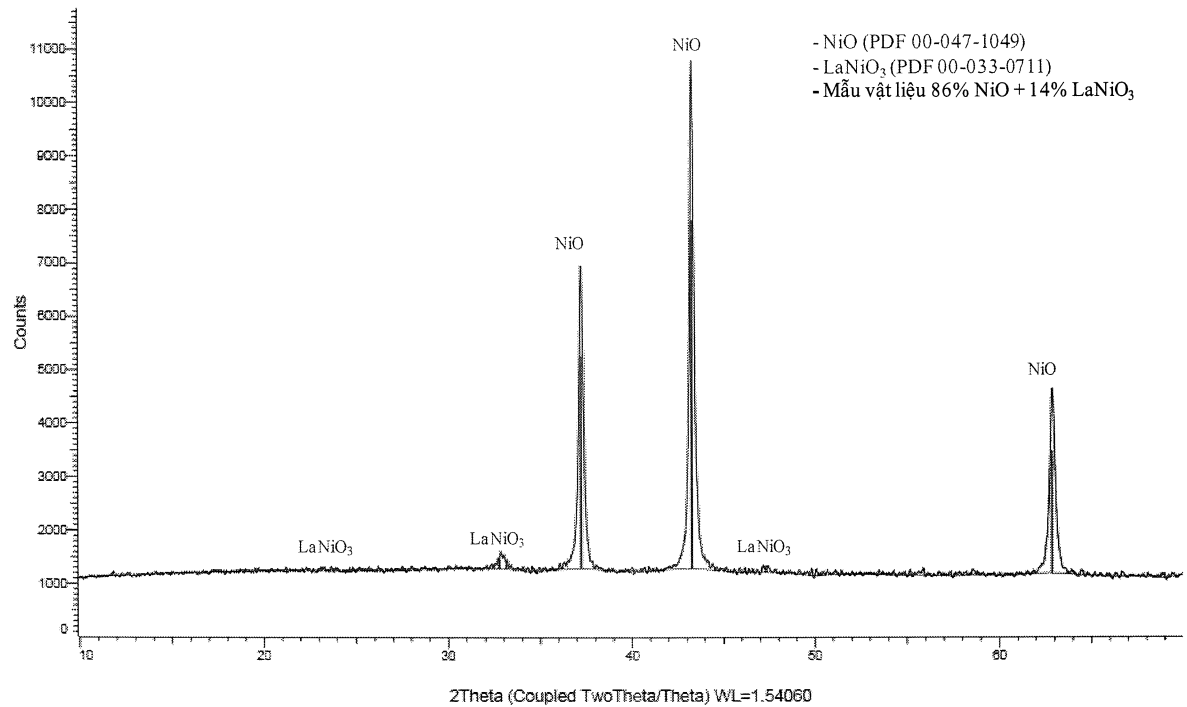
HÌNH 1



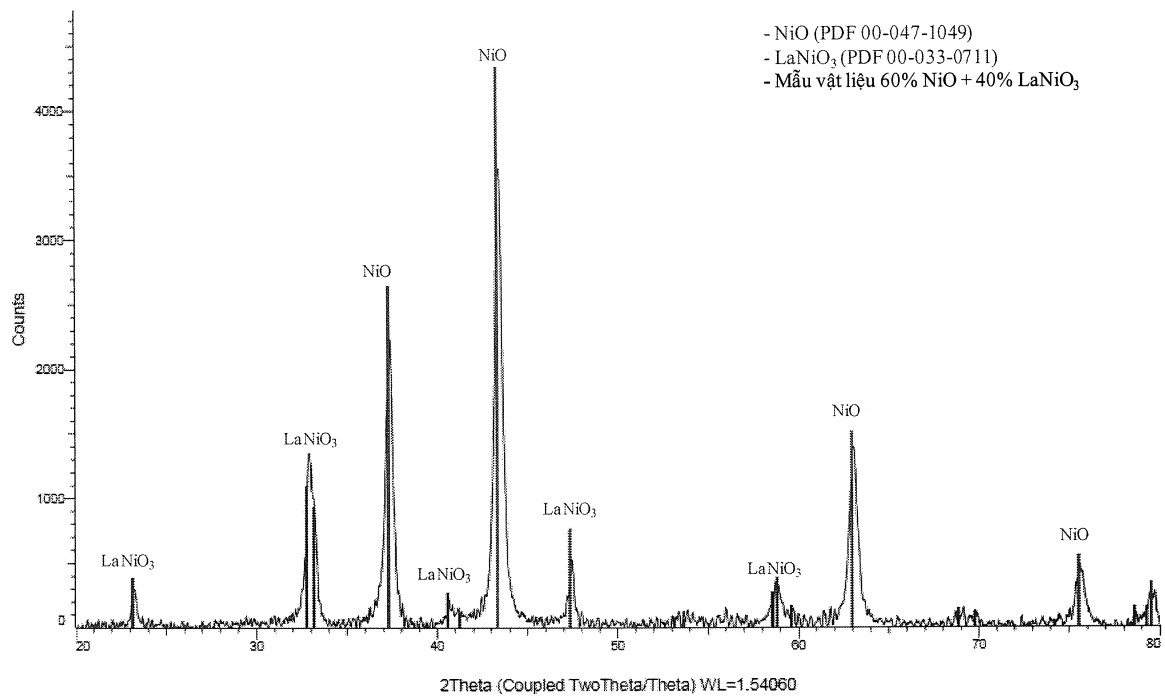
HÌNH 2



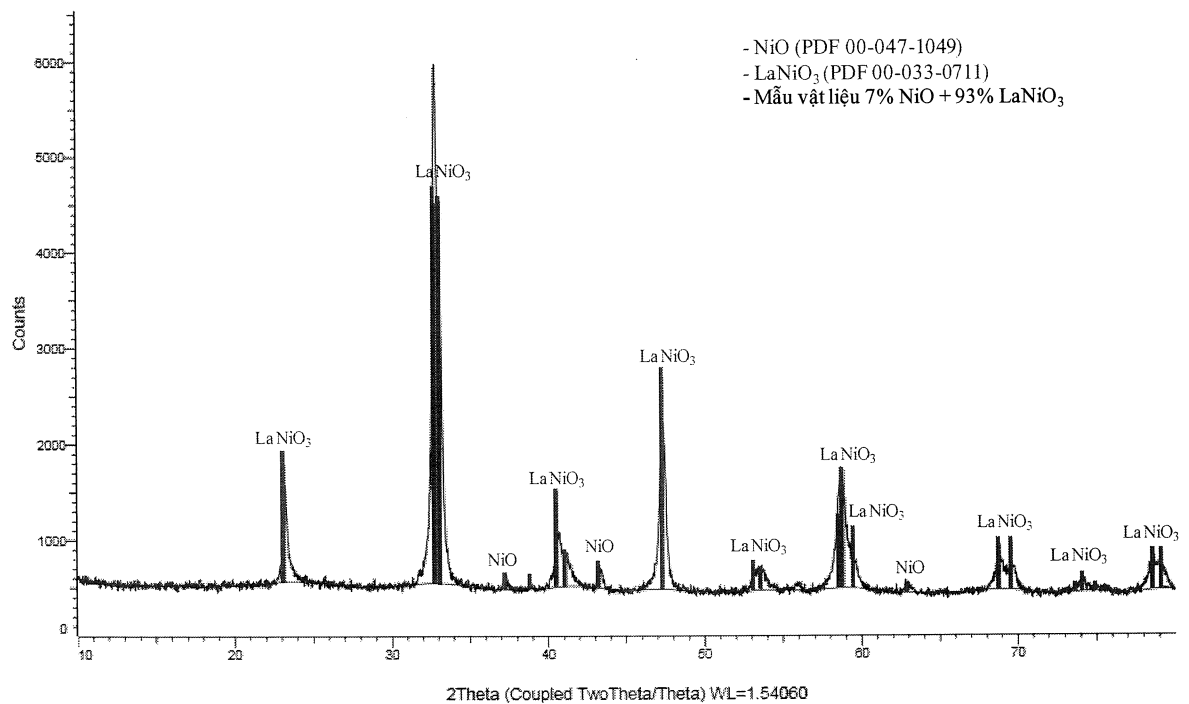
HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5



HÌNH 6

