

MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BỘT GỐM KNLN BẰNG PHƯƠNG PHÁP MUỐI NÓNG CHẢY

Lê Trần Uyên Tú¹, Hoàng Đại Bằng¹, Nguyễn Thị Vui¹,
Trương Thị Đoan Trang², Phan Đình Giỏi*

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

² Trường THPT Quốc học Huế

*Email: pdinhgio@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 24/3/2025; ngày hoàn thành phản biện: 8/4/2025; ngày duyệt đăng: 16/5/2025

TÓM TẮT

Bột gốm $K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04}NbO_3$ (KNLN) đã được chế tạo bằng phương pháp muối nóng chảy sử dụng hỗn hợp muối NaCl-KCl làm dung môi. Cấu trúc pha thuần perovskit với đối xứng trực thoi của bột KNLN đã đạt được với nhiệt độ can-xi 750°C thấp hơn so với phương pháp trộn ô-xít truyền thống (850-900°C). Từ ảnh SEM cũng cho thấy tại nhiệt độ 750°C đã thu được các hạt tinh thể hình khối với các cạnh sắc nét phản ánh tính đối xứng của tinh thể và độ kết tinh cao, kích thước hạt trung bình khoảng 200-250 nm.

Từ khóa: bột KNLN, muối nóng chảy.

1. MỞ ĐẦU

Kali Natri Niobat ($K_xNa_{1-x}NbO_3$) (KNN) là một vật liệu sắt điện không chì quan trọng, đang được nghiên cứu rộng rãi do các ứng dụng tiềm năng của chúng trong các thiết bị điện tử như thiết bị truyền động áp điện, cảm biến và đầu dò. Gốm KNN cho thấy nhiệt độ dịch chuyển pha T_c cao, độ phân cực dư cao và hệ số liên kết điện cơ phẳng cao [1–4]. Mặc dù gốm KNN với biên pha hình thái giữa các pha trực thoi và tứ giác tồn tại ở thành phần $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ có tính áp điện tương đối tốt, nhưng chúng vẫn có một số nhược điểm. Nhược điểm nghiêm trọng nhất là khả năng thiêu kết kém. Nguyên nhân là do độ bay hơi cao của K_2O và sự hình thành các pha cấu trúc không perovskite của Kali Niobat. Do đó rất khó để thu được gốm KNN có mật độ dày đặc bằng cách sử dụng bột được tổng hợp từ phương pháp trộn oxit truyền thống (nhiệt độ tổng hợp cao 850-900°C).

Để gốm có được tính chất áp điện và sắt điện tốt, về cơ bản cần phải xét đến chất lượng của bột tổng hợp ban đầu. Nhiều cách tiếp cận khác nhau đã được sử dụng để thu được bột KNN có chất lượng tốt [5–7]. Phương pháp trộn oxit truyền thống thường được sử dụng để tổng hợp bột KNN; tuy nhiên, nó đòi hỏi nhiệt độ nung cao dẫn đến làm hạt thô to, bột bị kết đám và bay hơi các nguyên tố kiềm. Nhiều phương pháp hóa học như sol-gel, thủy nhiệt và đồng kết tủa đã được đề xuất để sản xuất bột KNN hạt mịn [8–9], nhưng chi phí nguyên liệu của các phương pháp này khá cao. Hơn nữa, sản lượng của các sản phẩm thu được từ hầu hết các phương pháp hóa học là rất thấp. Hiện nay, phương pháp tổng hợp muối nóng chảy (Molten salt synthesis-MSS) là một trong những kỹ thuật đơn giản và thiết thực với chi phí thấp để điều chế bột mịn được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm [10–17]. Trong tổng hợp muối nóng chảy, một lượng lớn muối được sử dụng làm dung môi để kiểm soát các đặc tính của bột (kích thước, hình dạng, v.v.), phương pháp này khác với phương pháp chất chảy, ở đó sử dụng muối như một chất phụ gia để nâng cao tốc độ phản ứng.

Tổng hợp muối nóng chảy bao gồm việc trộn các chất phản ứng với muối có điểm nóng chảy thấp hoặc sự kết hợp của các muối và cho phép các tiền chất KNN tương tác trong muối nóng chảy để tạo ra bột KNN đơn pha có phản ứng cao. Phương pháp MSS cho phép kiểm soát tốt hơn hình thái mong muốn từ việc lựa chọn muối sử dụng. MSS tiến hành theo hai cơ chế tùy thuộc vào việc tất cả các chất phản ứng có hòa tan được hay không [18]. Trong trường hợp KNN có sử dụng K_2CO_3 , Na_2CO_3 và Nb_2O_5 thì chỉ có K_2CO_3 và Na_2CO_3 mới hòa tan được còn Nb_2O_5 không hòa tan. Lúc này, các chất hòa tan sẽ hòa tan và sau đó phản ứng và khuếch tán vào Nb_2O_5 không hòa tan để tạo ra KNN. Các ion K được biết là có tốc độ khuếch tán thấp hơn so với các ion Na, điều này có lợi cho sự hình thành ban đầu của Niobat kiềm giàu Na khi sử dụng tỷ lệ hợp chất của các tiền chất. Hơn nữa, bột gốm có thể được tổng hợp ở một nhiệt độ thấp do nhiệt độ nóng chảy của muối thấp. Nhờ đó, có thể chế tạo bột KNN kích thước hạt nhỏ và giảm độ bay hơi của K_2O bằng phương pháp này.

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về các đặc tính (cấu trúc, kích thước và hình dạng hạt, khả năng kết tinh v.v.) của bột KNLN được tổng hợp bằng phương pháp muối nóng chảy với nhiệt độ tổng hợp thấp so với phương pháp trộn ô-xít thông thường, tránh sự bay hơi của các nguyên tố kiềm làm cơ sở cho việc chế tạo gốm KNLN có tính chất áp điện tốt, có khả năng ứng dụng thực tiễn.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

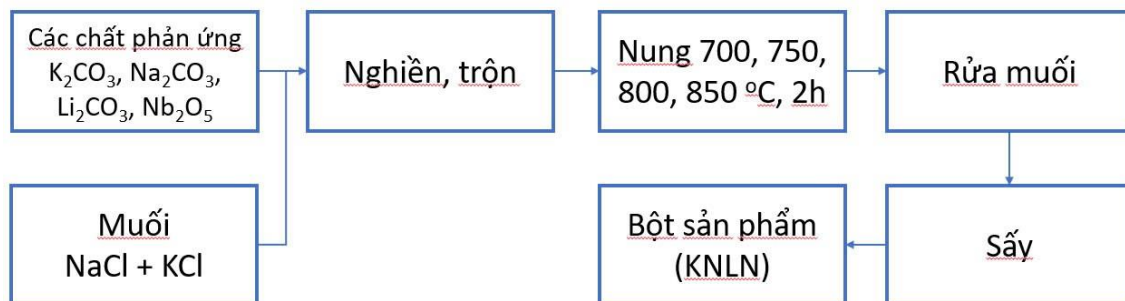
2.1. Công nghệ chế tạo mẫu

Trong nghiên cứu này, vật liệu bột được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp muối nóng chảy có công thức hóa học $K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04}NbO_3$ (KNLN). Theo công trình

của Zuniga, J.P. và cộng sự [10], tổng hợp muối nóng chảy liên quan đến việc sử dụng muối nóng chảy làm môi trường phản ứng để chế tạo bột vật liệu từ các tiền chất cấu thành của chúng. Muối nóng chảy đóng vai trò là dung môi và tạo điều kiện tăng tốc độ phản ứng bằng cách tăng diện tích tiếp xúc giữa các chất phản ứng và độ linh động của chúng. Việc lựa chọn muối nóng chảy là điều tối quan trọng đối với sự thành công của phương pháp MSS. Muối phải đáp ứng một số yêu cầu chất lượng quan trọng như điểm nóng chảy thấp, khả năng tương thích với các loại phản ứng và độ hòa tan trong nước tối ưu. Việc sử dụng muối nóng chảy có thể làm (1) tăng tốc độ động học của phản ứng trong khi giảm nhiệt độ tổng hợp, (2) tăng mức độ đồng nhất của chất phản ứng, (3) kiểm soát kích thước và hình thái tinh thể, và (4) giảm mức độ kết đám [10].

Trên cơ sở đó chúng tôi tiến hành chế tạo mẫu bột vật liệu KNLN như sau: Các phối liệu ban đầu được sử dụng là các oxit và muối cacbonat như K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 với độ tinh khiết 99%. Hỗn hợp muối được sử dụng làm môi trường lỏng nóng chảy là NaCl-KCl (độ tinh khiết 99%) với tỉ lệ mol 1:1 được dùng làm thành phần eutectic, nhiệt độ nóng chảy của nó thấp khoảng $650^\circ C$ theo giản đồ pha của NaCl-KCl [19]. Tỷ lệ khối lượng của muối so với chất phản ứng (hỗn hợp các ôxit và cacbonat) là 1:1 [1, 19].

Hình 1 là sơ đồ quy trình tổng hợp bột KNLN bằng phương pháp muối nóng chảy.



Hình 1. Quy trình chế tạo bột KNLN bằng phương pháp tổng hợp muối nóng chảy

Do các muối có tính hút ẩm mạnh nên để giảm thiểu độ ẩm, trước khi cân chúng được sấy khô ở nhiệt độ $150^\circ C$ trong 2 giờ và tiến hành cân phối liệu theo đúng tỷ lệ ứng với công thức hóa học của vật liệu chế tạo $(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})NbO_3$. Sau đó hỗn hợp bột được xử lý theo các bước như trong công nghệ tổng hợp bột gốm truyền thống. Cụ thể hỗn hợp bột được nghiền trộn bằng máy nghiền bi trong môi trường ethanol với thời gian 6 giờ; tiếp theo hỗn hợp bột được sấy khô ở $100^\circ C$ trong 3 giờ.

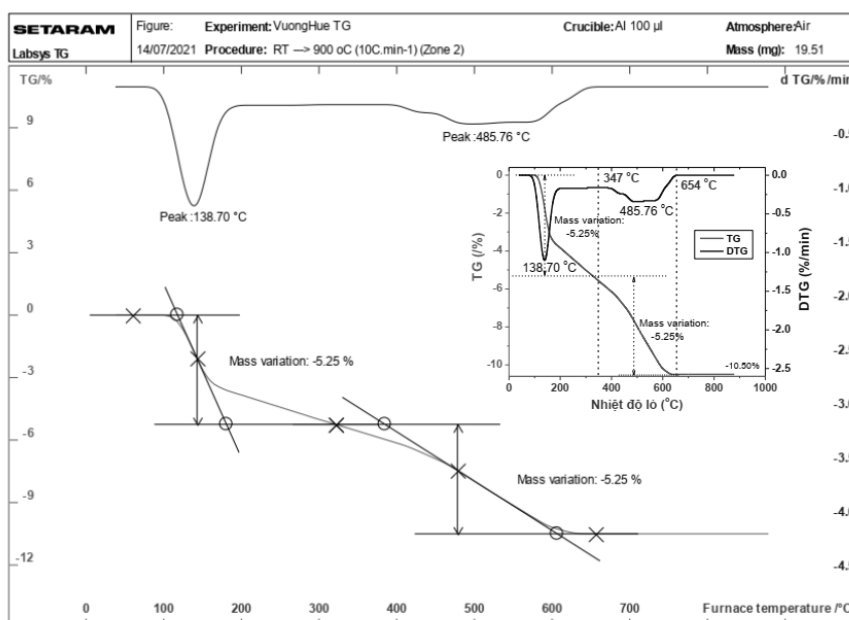
Bên cạnh đó, hỗn hợp muối vô cơ NaCl và KCl với tỷ lệ mol bằng nhau, được nghiền trộn bằng cách nghiền tay trong 30 phút. Sau đó các chất phản ứng và chất gây chảy NaCl-KCl được trộn chung với tỷ lệ khối lượng của muối so với chất phản ứng là 1:1 và nghiền bi trong ethanol trong 12 giờ. Bột thu được được làm khô ở $100^\circ C$ trong 3

giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được cho vào khuôn có dạng hình trụ với đường kính 25mm và ép với áp lực 300 kg/cm² bằng máy nén thủy lực.

Cuối cùng là công đoạn nung (còn được gọi là quá trình canxi- hóa), mục đích của công đoạn này nhằm tạo ra dung dịch rắn KNLN từ phản ứng hóa học giữa các ô-xít và carbonat của phối liệu. Phản ứng hóa học xảy ra do sự khuếch tán các nguyên tử trong các hạt nằm kề nhau tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các chất tham gia phản ứng. Do đó nhiệt độ nung phải thích hợp để phản ứng hóa học xảy ra tạo được hợp chất như mong muốn.

2.2. Phân tích nhiệt mẫu

Trước khi chọn nhiệt độ nung để tạo hợp chất hóa học cho vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích nhiệt bột vật liệu để khảo sát nhiệt độ nung phù hợp tạo phản ứng cho hợp chất KNLN.

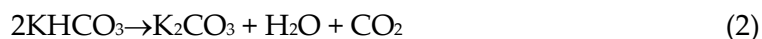


Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng TG và DTG của bột KNLN với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút

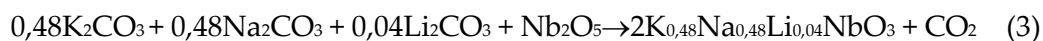
Hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng TG và đạo hàm nhiệt trọng lượng DTG của hỗn hợp bột vật liệu KNLN được thực hiện bằng máy phân tích nhiệt SETARAM, trong đó mẫu để phân tích có khối lượng 19,51 mg được nung nóng với tốc độ 10°C/phút từ nhiệt độ phòng đến 900°C trong môi trường không khí.

Như đã thấy từ Hình 2, trên đường cong nhiệt trọng lượng TG cho thấy có hai điểm uốn tương ứng với khối lượng của mẫu giảm 5,25% khi tăng nhiệt độ nung. Tại nhiệt độ nung 900°C, khối lượng của mẫu giảm 10,5% so với trước khi nung tức mẫu hao hụt 2,048 mg. Sự mất mát khối lượng chính xảy ra trong hai giai đoạn được thể

hiện bởi hai đỉnh âm trên đường cong DTG (tại nhiệt độ 138,70°C và 485,76°C), trong đó giai đoạn đầu ứng với khoảng nhiệt độ từ 80 đến 347°C và giai đoạn thứ hai từ 347°C đến khi kết thúc phản ứng (654°C) (Hình chèn trong Hình 2). Khối lượng suy giảm trong giai đoạn đầu là do quá trình mất nước (H₂O) và phân hủy CO₂ [20, 21], quá trình này có thể là do sự phân hủy của natri và kali hydro cacbonat, diễn ra dưới 200°C [20, 22], theo các phương trình [20]:



Theo tập bản đồ phân tích nhiệt (Atlas) [23], NaHCO₃ bị phân hủy ở 130°C, trong khi sự phân hủy của KHCO₃ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn 160°C. Để tổng hợp KNN ở trạng thái rắn, mặc dù các muối cacbonat kiềm đã được sấy khô, tuy nhiên sau đó chúng sẽ nhanh chóng hấp thụ nước từ không khí trong quá trình chế tạo, K₂CO₃ hấp thụ nước nhanh hơn nhiều so với Na₂CO₃. Trong giai đoạn thứ hai là sự hình thành của cấu trúc perovskite với sự mất mát khối lượng ở nhiệt độ 485,76°C. Giai đoạn này sẽ xảy ra phản ứng giữa các muối cacbonat kiềm và Nb₂O₅ dẫn đến sự hình thành pha hợp thức KNLN theo phương trình [20, 24]:



Như vậy, từ các đường cong TG và DTG cho thấy nhiệt độ nung thích hợp để tạo phản ứng cho vật liệu là khoảng 654°C. Tuy nhiên do khối lượng bột (19,51 mg) dùng trong phép phân tích nhiệt này khá bé so với khối lượng vật liệu cần chế tạo mẫu thực tế, vì vậy, nhiệt độ nung thực tế được chọn phải lớn hơn 654°C. Trên cơ sở đó chúng tôi chọn nhiệt độ nung nằm trong khoảng 700 - 850°C để khảo sát nhằm tìm ra được nhiệt độ tối ưu tạo hợp chất KNLN.

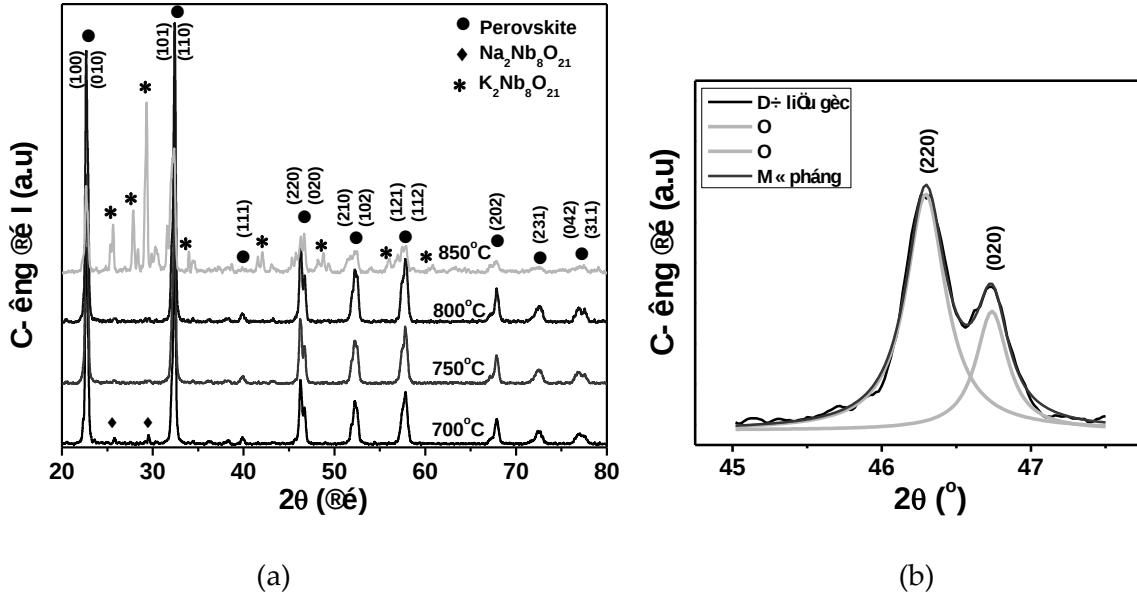
Sau khi ép hỗn hợp bột thành dạng hình bánh, các mẫu bánh này được đặt trong các chén sứ phủ ôxít nhôm (Al₂O₃) đậy kín và cho vào lò nung. Chế độ nung như sau: Đầu tiên tăng nhiệt độ của lò lên 200°C và giữ trong 30 phút với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, khi nhiệt độ của lò đạt đến nhiệt độ nung (700, 750, 800 và 850°C), lưu giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ, hạ nhiệt độ và tắt lò. Sau đó, các sản phẩm thu sẽ được đập vỡ và nghiền trộn trong 3 giờ, bột sản phẩm được rửa bằng nước khử ion nóng nhiều lần để loại trừ muối [18-25].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến cấu trúc pha của bột KNLN

Cấu trúc và thành phần pha của các mẫu bột KNLN được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X từ máy D8 Advance tại Viện khoa học Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam.

Hình 3 là các dạng nhiễu xạ tia X được chụp ở nhiệt độ phòng bằng bức xạ CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) với góc đo 2θ nằm trong khoảng từ 20° đến 80° của bột KNLN được tổng hợp trong dung dịch muối NaCl-KCl nung ở các nhiệt độ khác nhau 700°C , 750°C , 800°C và 850°C .



Hình 3. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột KNLN được nung ở các nhiệt độ 700°C , 750°C , 800°C , 850°C (b) Giản đồ nhiễu xạ tia X phóng đại và làm khớp bằng hàm Gauss tại góc 2θ lân cận $46,5^\circ$ của mẫu bột KNLN nung ở 750°C .

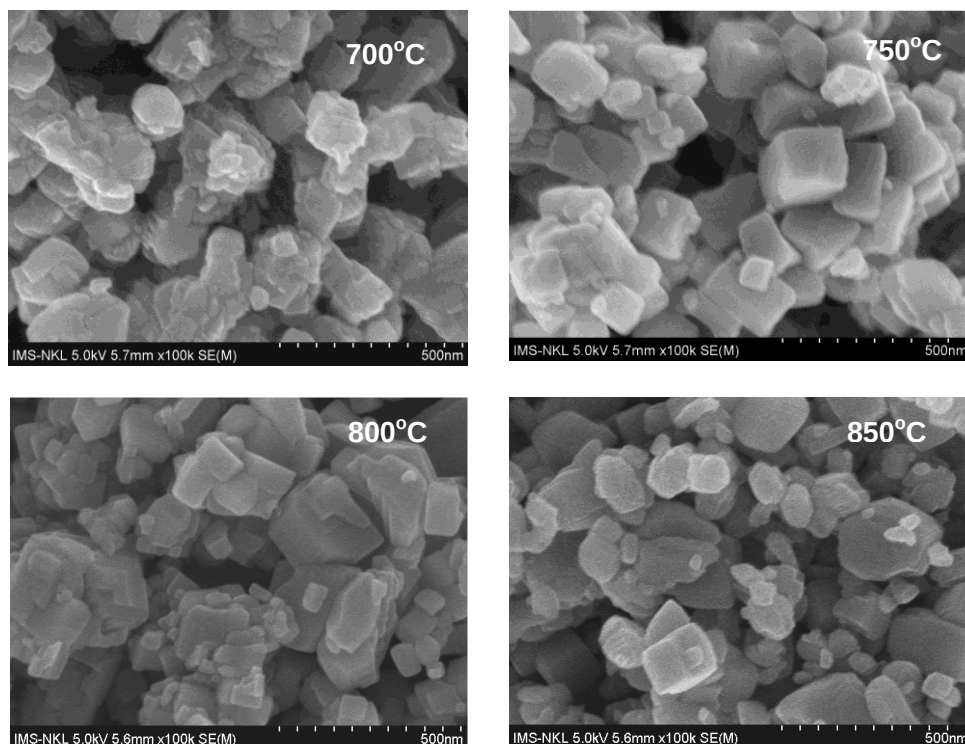
Như đã thấy từ giản đồ Hình 3 (a), tại nhiệt độ nung 700°C , trong mẫu đã tồn tại pha cấu trúc perovskit với các đỉnh nhiễu xạ khá sắc nét, tuy nhiên vẫn có dấu vết của pha thứ hai với hàm lượng rất nhỏ được cho là $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ (thẻ JCPDS số 013-0329), khả năng ở nhiệt độ nung thấp, phản ứng tạo dung dịch rắn chưa xảy ra hoàn toàn. Trong khoảng nhiệt độ từ 750 đến 800°C , tất cả các mẫu bột $(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})\text{NbO}_3$ đều có cấu trúc perovskite thuần với đối xứng trực thoi ở nhiệt độ phòng, được lập chỉ mục theo thẻ JCPDS số 01-077-0038 $((\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3)$, thể hiện bởi sự xuất hiện đỉnh kép $(220)/(020)$ tại $2\theta \approx 46,5^\circ$ với tỷ số cường độ $I_{220}/I_{020} = 2:1$. Kết quả này đã được chỉ ra ở Hình 3 (b) thông qua mô phỏng các đỉnh nhiễu xạ lân cận góc $2\theta \approx 46,5^\circ$ của mẫu 750°C bằng hàm Gauss. Theo công trình của nhóm tác giả Fang-Zhou Yao [26], đối với cấu trúc đối xứng trực thoi, tỷ số $I_{220}/I_{020} = 2:1$, còn tỷ số $1:2$ là ứng với đối xứng tứ giác; như vậy ở đây các mẫu bột KNLN có cấu trúc đối xứng trực thoi. Điều này cho thấy phản ứng pha rắn đã xảy ra hoàn toàn trong khoảng nhiệt độ 750 - 800°C , do sự khuếch tán các oxit được tăng cường trong muối lỏng nóng chảy, các ion Na^+ và K^+ chiếm vị trí A và ion Nb^{5+} chiếm vị trí B của cấu trúc perovskit ABO_3 tạo nên một dung dịch rắn KNN đồng nhất, bên cạnh đó các ion tạp chất Li^+ cũng đã khuếch tán hoàn toàn vào mạng tinh thể KNN thay thế vị trí của Na^+/K^+ tạo thành dung dịch rắn mới KNLN. Kết quả

cũng cho thấy cường độ của các đỉnh nhiễu xạ tăng khi nhiệt độ tăng, đặc biệt đối với các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở gần góc $2\theta = 22,5^\circ$ và $32,3^\circ$ của mẫu 750°C , điều này cho thấy có thể thu được bột có độ kết tinh tốt hơn ở nhiệt độ nung cao hơn 700°C [27]. Tuy nhiên khi gia tăng nhiệt độ nung đến 850°C , cường độ các đỉnh nhiễu xạ này đã suy giảm đáng kể, bên cạnh đó có sự xuất hiện của một lượng lớn pha thứ hai $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ (thẻ JCPDS số 031-1060) thể hiện bởi các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn hơn. Sự suy giảm cường độ các đỉnh của pha perovskite cùng với sự phát triển cường độ đỉnh của pha thứ cấp $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ở vùng nhiệt độ lớn hơn 800°C có thể là do tốc độ hoà tan của các chất phản ứng trong muối nóng chảy có sự chênh lệch.

Từ các kết quả trên cho thấy rằng bột KNLN có thể được tổng hợp ở 750°C trong môi trường lỏng NaCl-KCl, thấp hơn nhiều so với phương pháp trộn oxit hỗn hợp truyền thống ($850\text{-}900^\circ\text{C}$) [4, 28] do sự khuếch tán các oxit được tăng cường trong muối lỏng [23].

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến vi cấu trúc của bột KNLN

Hình 4 là ảnh SEM của các mẫu bột KNLN được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau $700, 750, 800$ và 850°C trong 2 giờ, chụp bằng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 tại Viện Vật lý Hà Nội.



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu bột KNLN được tổng hợp ở các nhiệt độ 700°C , 750°C , 800°C và 850°C trong 2 giờ.

Như đã thấy ở Hình 4, với sự gia tăng của nhiệt độ nung, kích thước hạt của bột tăng lên đáng kể, hình thái tinh thể thay đổi từ hình dạng hạt không rõ ràng sang dạng hình khối và cuối cùng trở nên không đều, với sự gia tăng nhiệt độ đến 850°C. Ảnh SEM của mẫu bột được tổng hợp ở 700°C bao gồm các hạt hình dạng không rõ ràng với kích thước hạt nhỏ (100 nm), có thể quan sát thấy sự kết đám của bột nung tại nhiệt độ này. Lý do có thể là với nhiệt độ nung thấp, chất nóng chảy không đủ lớn để tách từng hạt đang phát triển [27]. Khi tăng nhiệt độ lên 750-800°C, đã thu được các hạt tinh thể hình khối với các cạnh sắc nét phản ánh tính đối xứng của tinh thể và độ kết tinh tốt, kích thước hạt trung bình tăng lên khoảng 200-250 nm, đặc biệt với mẫu 750°C. Với sự gia tăng nhiệt độ lên đến 850°C, rìa tinh thể trở nên tròn và hình dạng của các hạt trở nên không đều, kích thước hạt giảm (180 nm), điều này cho thấy bắt đầu có sự suy giảm độ hoàn thiện của tinh thể, cho thấy mẫu nung ở 850°C có hình thái kết tinh kém nhất. Sự tăng dần của kích thước hạt với sự gia tăng của nhiệt độ nung có thể được giải thích là do (i) tốc độ khuếch tán và vận chuyển của các hỗn hợp oxit được tăng cường; (ii) động lực của sự phát triển hạt được gia tăng ở trạng thái lỏng của muối [27]. Kết quả phân tích cấu trúc vi mô của bột hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích cấu trúc pha bằng nhiễu xạ tia X như đã thảo luận ở trên. Do đó, nhiệt độ tối ưu để chế tạo bột ($K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04}$)NbO₃ có thể chọn ở nhiệt độ 750°C.

4. KẾT LUẬN

Bột gốm ($K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04}$)NbO₃ đã được tổng hợp bằng phương pháp muối nóng chảy, muối được sử dụng là NaCl-KCl, tỷ lệ các chất phản ứng và muối là 1:1, nung ở các nhiệt độ khác nhau 700°C, 750°C, 800°C và 850°C. Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy nhiệt độ nung ảnh hưởng mạnh đến cấu tạo pha của bột. Các mẫu nung ở 750°C và 800°C đều có cấu trúc thuần perovskit với đối xứng trục thoi, các đỉnh nhiễu xạ sắc nét thể hiện độ kết tinh tốt. Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy nhiệt độ nung cũng ảnh hưởng mạnh đến vi cấu trúc của bột vật liệu. Với nhiệt độ nung tăng từ 750°C đến 800°C, kích thước hạt của bột gia tăng, các hạt có dạng khối rõ ràng với các cạnh sắc nét, chứng tỏ bột có độ kết tinh cao, đặc biệt mẫu 750°C. Từ các kết quả thực nghiệm ở trên cho phép kết luận rằng có thể tổng hợp được bột gốm KNLN bằng phương pháp tổng hợp muối nóng chảy với nhiệt độ tổng hợp khá thấp so với cách tổng hợp truyền thống, trên cơ sở đó có thể hạn chế sự bay hơi của các nguyên tố kiềm dẫn đến cải thiện được các tính chất điện của gốm trên cơ sở KNN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Narumon Lartcumfu, Chatchai Kruea-In, Nattaya Tawichai & Gobwute Rujijanagul (2013), Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis, *Ferroelectrics*, 456:14–20
- [2] Geeta Ray, Nidhi Sinha, Binay Kumar (2013), Environment friendly novel piezoelectric $0.94[\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{NbO}_3]-0.06\text{LiNbO}_3$ ternary ceramic for high temperature dielectric and ferroelectric applications, *Materials Chemistry and Physics* **142**, 619-625
- [3] Jiagang Wu, HongTao, YuanYuan, Xiang Lv, Xiangjian Wang and Xiaojie Lou (2015), Role of antimony in the phase structure and electrical properties of potassium–sodium niobate lead-free ceramics, *RSC Advances*, **5**, 14575,
- [4] Phan Dinh Gio and Nguyen T. Kieu Lien (2015), Effect of LiNbO_3 on the structure, microstructure and dielectric, ferroelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead free ceramics, *Indian Journal of Scientific research and technology*, Vol. **3** (5), 48-53
- [5] Y Saito, and H. Takao (2007), Synthesis of polycrystalline platelike KNbO_3 particles by the topochemical micro-crystal conversion method and fabrication of grain-oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* **27**, 4085–4092.
- [6] C.-H. Lu, S.-Y. Lo, and H.-C Lin (1998), Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. *Mater. Lett.* **34**, 172–176.
- [7] C.-H. Lu, S.-Y. Lo, and Y. L. Wang (2020). Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical condition. *Mater. Lett.* **55**, 121–125
- [8] M. Villegas, A.C. Caballero, C. Moure (1999), Low-temperature sintering and electrical properties of chemically w-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1183-1186
- [9] P. Ravindranathan, S. Komarneni, A.S. Bhalla, R. Roy (1991), Synthesis and Dielectric Properties of Solution Sol-Gel-Derived $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ Ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2996-99.
- [10] Zuniga, J.P., Abdou, M., Gupta, S.K., Mao, Y. (2018), Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles. *Journal of Visualized Experiments*, e58482, 1-7.
- [11] Li-Qian CHENG, Mei FENG, Yiwen SUN, Zhen ZHOU, Ze XU (2020), Synthesis and characterization of two-dimensional lead-free $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ micro/nano piezoelectric structures, *Journal of Advanced Ceramics*, **9**(1): 27–34.
- [12] Qing Ji, Piaojie Xue, Heng Wu, Zhipeng Pei and Xinhua Zhu (2019), Structural Characterizations and Dielectric Properties of Sphere- and Rod-Like PbTiO_3 Powders Synthesized via Molten Salt Synthesis, *Nanoscale Research Letters*, 14:62.
- [13] Cheng Liu, Xueyin Liu, Zhaoping Hou, Quanli Jia, Benjun Cheng and Shaowei Zhang (2020), Low-Temperature Molten Salt Synthesis and the Characterisation of Submicron-Sized $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ Powder, *Materials*, **13**, 70
- [14] Apurv Dash, Robert Vaßen, Olivier Guillon and Jesus Gonzalez-Julian (2019), Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air, *Nature Materials*, vol. **18**, 465–470

- [15] Chen, X., Peng, Z., Chao, X., & Yang, Z. (2017). Structure, electrical properties and reaction mechanism of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics synthesized by the molten salt method. *Ceramics International*, 43(15), 11920–11928
- [16] S. Ahda, S. Misfadhila, P. Parikin, T. Putra (2017), Molten Salt Synthesis and Structural Characterization of BaTiO_3 Nanocrystal Ceramics, *M. Science and Engineering*, **176** 012048.
- [17] Da Liu, Qiangang Fu, Yanhui Chu (2020), Molten salt synthesis, formation mechanism and oxidation behavior of nanocrystalline HfB_2 powders, *J. of Advanced Ceramics*, **9**(1): 35–44.
- [18] Toshio Kimura (2011). Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, in *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* ISBN: 978-953-307-505-1, InTech., 75-95
- [19] J. T. Zeng, K.W. Kwok, H.L.W. Chan (2007), $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ powder synthesized by molten-salt process, *Materials Letters* 61, 409–411
- [20] Jitka Hresčák, Barbara Malic, Jena Cilensěk, Andreja Benc'an (2016), Solid-state synthesis of undoped and Sr-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Study by thermal analysis and in situ high-temperature X-ray diffraction, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(1), 129–136.
- [21] Rojac, T.; Kosec, M.; Šegedin, P.; Malič, B.; Holc, J (2006). The formation of a carbonato complex during the mechanochemical treatment of a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ mixture. *Solid State Ion.*, 177, 2987–2995
- [22] Heda, P.K.; Dollimore, D.; Alexander, K.S.; Chen, D.; Law, E.; Bicknell, P. (1995). A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochim. Acta*, 255, 255–272
- [23] Liptay G. (1974), *Atlas of thermoanalytical curves*. Budapest: Akademiai Kiado
- [24] B. Malic, A. Kupec, M. Kosec (2013), Thermal analysis, in: T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (Eds.), *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer, Vienna, pp. 163–179
- [25] Li Jianhua (2011), Characterization of ternary $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by molten salt synthesis method, *J. Mater. Sci.*, 46:6364–6370
- [26] Fang-Zhou Yao, Eric A. Patterson, Ke Wang, Wook Jo, Jurgen Rodel, and Jing-Feng Li (2014), Enhanced bipolar fatigue resistance in CaZrO_3 -modified $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 104, 242912
- [27] Yueming Li, Jinsong Wang, Runhua Liao, Dan Huang, Xiangping Jiang (2010), Synthesis and piezoelectric properties of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ceramic by molten salt method, *Journal of Alloys and Compounds* 496, 282–286
- [28] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, and R. Maeda (2004). Electrical properties of piezoelectric sodiumpotassium niobate. *J. Euro. Ceram. Soc.* 24, 1693–1697

SOME RESEARCH RESULTS ON THE SYNTHESIS OF KNLN CERAMIC POWDER BY THE MOLTEN SALT METHOD

Le Tran Uyen Tu¹, Hoang Dai Bang¹, Nguyen Thi Vui¹,
Truong Thi Doan Trang², Phan Dinh Gio^{1*}

¹ University of Sciences, Hue University

² Quoc Hoc high school, Hue city

*Email: pdinhgio@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

The $(K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04})NbO_3$ (KNLN) ceramic powder was prepared by molten salt method using NaCl-KCl salt mixture as solvent. A pure perovskite phase structure with orthorhombic symmetry of KNLN powder was achieved at calcium temperature of 750°C lower than that of traditional oxide mixing method (850-900°C). The SEM images also showed that at 750°C, cubic crystal grains with sharp edges reflecting crystal symmetry and high crystallinity were obtained, the average grain size was about 200-250 nm.

Keywords: KNLN powder, molten salt.



Phan Đình Gió sinh ngày 2/4/1955 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý năm 1977 và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại trường Đại học Tổng hợp Huế năm 1995. Ông nhận học vị tiến sĩ năm 2007 tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế và được phong học hàm phó giáo sư năm 2012.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu gốm điện tử.



Lê Trần Uyên Tú sinh ngày 04/11/1981 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý học năm 2003 và thạc sĩ ngành Vật lý học năm 2007 tại Trường Đại học Khoa học, ĐHH Huế; nhận học vị tiến sĩ năm 2013 tại viện Khoa học và Công nghệ tiên tiến. Bà công tác tại khoa Điện, Điện tử và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Huế từ năm 2003.

Lĩnh vực nghiên cứu: Gốm áp điện, Vật lý chất rắn.



Trương Thị Đoan Trang là giáo viên chuyên Vật lý tại trường THPT Chuyên Quốc Học - Huế. Năm 2005 bà tốt nghiệp Thạc sĩ Khoa học (Vật lý) tại trường Đại học khoa học, Đại học Huế.