

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT CeO_2 CÓ KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY SỬ DỤNG TÁC NHÂN OXALYL DIHYDRAZIN (ODH)

Đến tòa soạn 4 - 1 - 2016

Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Liên

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

STUDIES SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE CeO_2 BY COMBUSTION METHOD USING OXALYL DIHYDRAZED (ODH) AS A FUEL

Nanosized CeO_2 was prepared by the combustion method using ammonium cerium (IV) nitrate and ODH as a fuel at 500°C . The CeO_2 nanoparticles was studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA-DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The results shows that: CeO_2 has particle size 9,4 nm and surface area is 47,4 m^2/g .

Keywords: Nanocrystalline oxide, combustion synthesis, cerium dioxide, ammonium cerium (IV) nitrate, oxalyl dihydrazide (ODH).

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, với các đặc tính ưu việt oxit CeO_2 kích thước nanomet được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu tổng hợp [4, 6÷9]. Oxit nano CeO_2 đã được tổng hợp bằng nhiều kỹ thuật khác nhau, được chú ý hơn cả là phương pháp đốt cháy. Ưu điểm vượt trội của phương

pháp này là phản ứng xảy ra nhanh chóng, tỏa nhiệt mạnh và tự duy trì năng lượng mà không cần cung cấp thêm từ các nguồn bên ngoài [3]... Trong quá trình đốt cháy, việc sử dụng các tiền chất và tác nhân khác nhau sẽ cho các kết quả về thông số và hoạt tính của vật liệu khác nhau. Đã có một số công trình nghiên cứu tổng hợp oxit nano CeO_2 sử dụng tác nhân như

glyxin, glixerol, alanin, axit citric, polivinyl ancol, oxalyl dihydrazin (ODH) ... Trong đó, ODH được coi là loại nhiên liệu cung cấp năng lượng lớn, cho ngọn lửa với nhiệt độ rất cao [3, 5]. Tuy nhiên có rất ít công trình nghiên cứu sử dụng ODH. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp oxit CeO_2 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân ODH.

2. THỰC NGHIỆM

1.1. Tổng hợp oxit CeO_2

Cân chính xác khối lượng $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ và ODH theo tỉ lệ mol 1:3, hòa tan riêng rẽ trong nước cất 2 lần. Sau đó trộn lẫn hai dung dịch vào nhau và điều chỉnh đến pH = 3 bằng dung dịch NH_3 25%, HNO_3 30%. Quá trình tạo gel được thực hiện trên máy khuấy từ gia nhiệt tại 80°C và duy trì pH ban đầu cho tới khi thu được một chất lỏng nhớt (gel) màu vàng. Sấy khô gel ở 80°C để làm già gel. Nung gel ở 500°C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt của lò nung là $1^\circ\text{C}/\text{phút}$) thu được oxit CeO_2 ở dạng bột xốp, mịn, màu vàng nhạt [2].

1.2. Xác định đặc trưng oxit CeO_2

Giải đồ phân tích nhiệt của gel được ghi trên máy Mettler Toledo TGA/DSC (Thủy Sĩ) với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ 30°C đến 800°C .

Sự hình thành và biến đổi pha tinh thể oxit được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia Ronghen (XRD) trên thiết

bị SIMENS D500 (Đức) với bức xạ $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$.

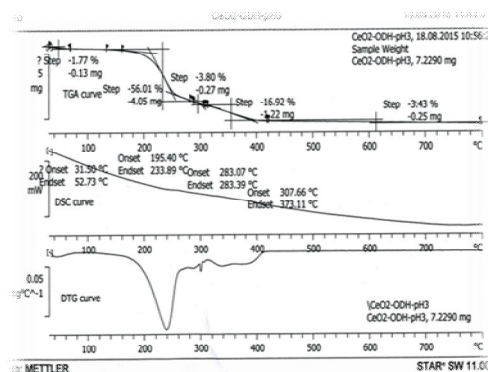
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của oxit được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JOEL-5300 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt riêng của CeO_2 được đo bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) hấp phụ nitơ lỏng ở 77K trên máy đo ASAD 2010 (Mỹ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1.3. Phân tích nhiệt

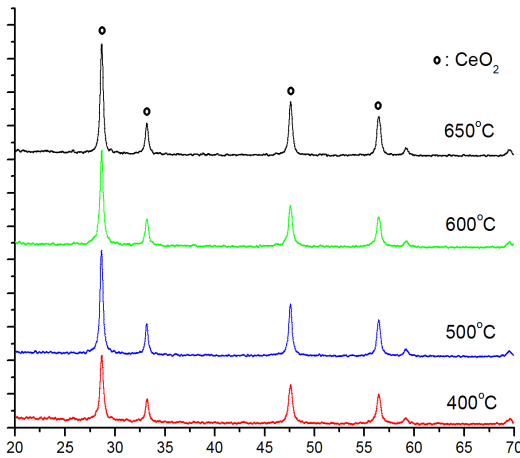
Gel sau khi sấy khô đem phân tích nhiệt, kết quả được chỉ ra ở hình 1. Trên đường DTG (hình 1) cho thấy hiệu ứng nhiệt ở khoảng $30\div 50^\circ\text{C}$ ứng với sự mất nước ẩm. Hiệu ứng nhiệt mạnh ở khoảng $200\div 240^\circ\text{C}$ và hiệu ứng tiếp theo ở khoảng $300\div 400^\circ\text{C}$, kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA ứng với quá trình phân hủy gel. Ở nhiệt độ cao hơn 400°C , đường TGA hầu như nằm ngang và không quan sát thấy hiệu ứng nào có thể cho rằng ở đây có sự hình thành tinh thể CeO_2 . Vì vậy trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi khảo sát các nhiệt độ nung trong khoảng trên 400°C .



Hình 1: giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel.

1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến sự tạo thành pha tinh thể, gel được điều chế với tỉ lệ mol $Ce^{4+}/ODH = 1/3$, pH=3, nhiệt độ tạo gel 80°C. Các mẫu được nung ở các nhiệt độ 400, 500, 600, 650°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích XRD của các mẫu trình bày ở hình 2. Kích thước trung bình của hạt tạo thành được tính theo công thức Scherrer thể hiện ở bảng 1:



Hình 2: Giảm đồ XRD của các khảo sát nhiệt độ nung.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

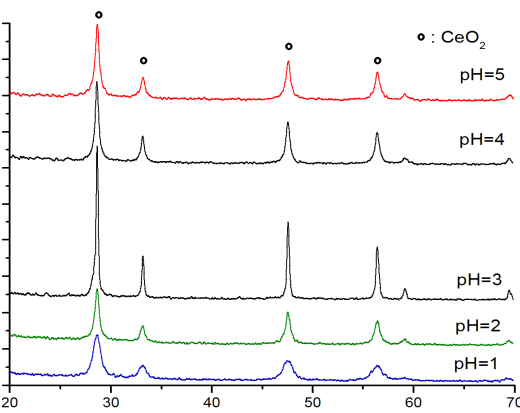
Stt	Nhiệt độ nung (°C)	Kích thước hạt TB (nm)
1	400	22,7
2	500	21,3
3	600	21,6
4	650	22,6

Qua giảm đồ XRD cho thấy sau khi nung đều thu được pha tinh thể CeO_2 . Ở các nhiệt độ 500, 600, 650°C, các pic CeO_2 có độ sắc nét tốt cho thấy độ kết tinh của các mẫu tốt. Qua bảng 1 cho

thấy, các nhiệt độ nung khảo sát gần như không ảnh hưởng đến kích thước hạt tạo thành. Tuy nhiên, mẫu ở 500°C và 600°C cho hạt có kích thước trung bình nhỏ hơn một ít so với các mẫu còn lại. để tiết kiệm năng lượng chúng tôi chọn nhiệt độ 500°C để nung mẫu cho các nghiên cứu tiếp theo.

1.5. Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel

Điều chế các mẫu với tỉ lệ mol $Ce^{4+}/ODH = 1/3$; nhiệt độ tạo gel 80°C, nhiệt độ nung 500°C, các mẫu có pH tạo gel là 1, 2, 3, 4, 5. Kết quả phân tích XRD của các mẫu được trình bày ở hình 3. Kích thước trung bình của hạt tạo thành được tính theo công thức Scherrer thể hiện ở bảng 2.



Hình 3: Giảm đồ XRD của các mẫu khảo sát pH

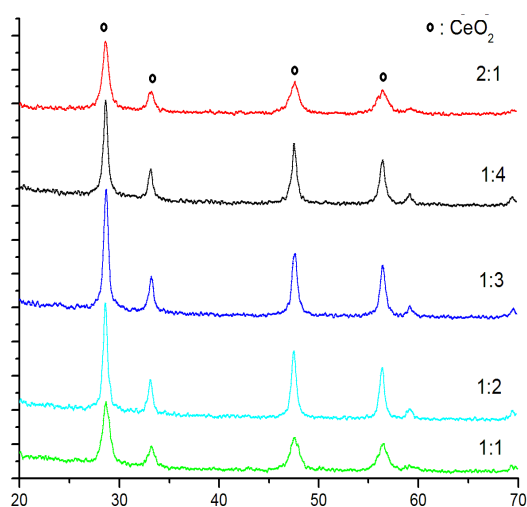
Bảng 2: Ảnh hưởng của pH

Stt	pH	Kích thước hạt TB (nm)
1	1	26,8
2	2	18,8
3	3	9,4
4	4	16,1
5	5	18,3

Qua giản đồ hình 3 cho thấy các mẫu đều thu được pha tinh thể CeO_2 . Ở các pH = 1, 2, 3 các pic CeO_2 sắc nét hơn, độ kết tinh của mẫu tốt hơn. Tuy nhiên kết quả tính kích thước trung bình của các hạt cho thấy pH có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành pha tinh thể CeO_2 . Mẫu ở pH = 3 cho hạt có kích thước trung bình nhỏ hơn nhiều so với các mẫu còn lại. Chúng tôi chọn pH = 3 là pH tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

1.6. Khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$

Điều chế các mẫu với tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$ = 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 2:1, pH = 3, nhiệt độ tạo gel 80°C. Các mẫu được nung ở 500°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích XRD được trình bày ở hình 4. Kích thước trung bình của hạt tạo thành được tính theo công thức Scherrer thể hiện ở bảng 3.



Hình 4: Giản đồ XRD của các mẫu khảo sát tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$

Bảng 3: Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$

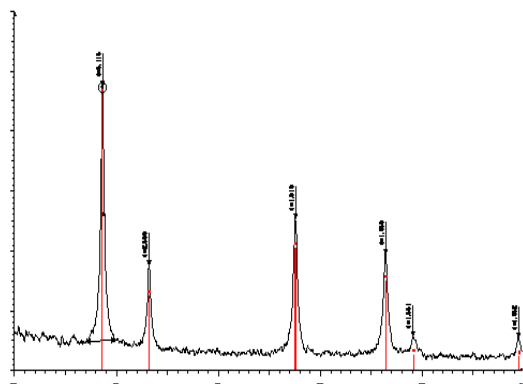
Stt	Tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$	Kích thước hạt TB (nm)
1	1:1	14,4
2	1:2	11,1
3	1:3	10,3
4	1:4	13,4
5	2:1	16,5

Các kết quả ở hình 4 cho thấy các mẫu đều thu được pha tinh thể CeO_2 . Ở các tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$ = 1:2, 1:3, 1:4, các pic CeO_2 sắc nét hơn, độ kết tinh của mẫu tốt hơn, tuy nhiên, ở tỉ lệ mol 1:4 không tốt bằng các tỉ lệ mol 1:2, 1:3. Ở các tỉ lệ 1:1, 2:1, bề rộng của pic lớn hơn cho thấy độ tinh thể kém hơn, có thể do lượng ODH không đủ để cung cấp nhiệt cho quá trình đốt cháy gel tạo pha tinh thể CeO_2 . Kết quả bảng 3 cho thấy, mẫu ở tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$ = 1:3 cho hạt có kích thước trung bình nhỏ nhất. Do đó, tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$ = 1:3 được chọn là điều kiện tối ưu cho tổng hợp oxit CeO_2 .

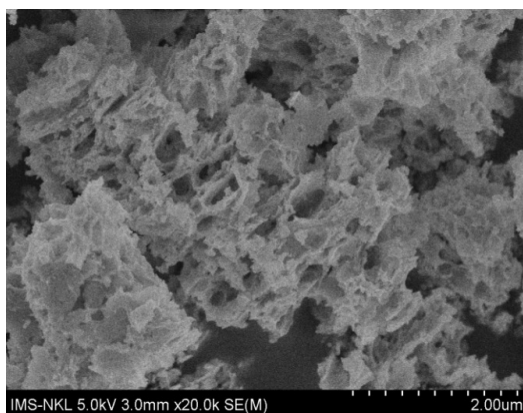
1.7. Hình thái học bề mặt của mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu.

Điều chế gel với tỉ lệ mol $\text{Ce}^{4+}/\text{ODH}$ = 1:3, pH = 3, nhiệt độ tạo gel 80°C. Sấy khô sau đó nung ở 500°C trong 2 giờ. Ghi giản đồ XRD, chụp ảnh SEM. Kết quả được chỉ ra ở hình 5 và hình 6. Theo phương pháp SEM và giản đồ XRD, kết quả cho thấy, các mẫu có cấu trúc nano với nhiều lỗ trống đồng nhất, kích thước hạt trung bình tính theo

Scherrer là 9,4 nm. Diện tích bề mặt riêng của mẫu được xác định theo phương pháp BET là 47,4m²/g.



Hình 5: Giảm đồ XRD của mẫu tối ưu



Hình 6: Ảnh SEM của CeO₂ ở các điều kiện tối ưu.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được oxit nano CeO₂ bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân ODH.
- Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành gel và pha tinh thể oxit. Điều kiện tối ưu để tổng hợp oxit nano CeO₂ là:
 - Tỷ lệ mol Ce⁴⁺/ODH = 1:3
 - pH tạo gel: 3
 - Nhiệt độ nung mẫu: 500°C.

- Đã xác định được các đặc trưng của mẫu điều chế. Ở điều kiện tối ưu: kích thước hạt trung bình tính theo Scherrer là 9,4 nm, diện tích bề mặt riêng là 47,4m²/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Xuân Dũng (2013), “Nghiên cứu tổng hợp oxit CeO₂ có kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân glyxin”, *Tạp chí hóa học T51*, tr. 510-515.
2. Lê Hữu Thiêng, Lâm Phương Thanh, (2013), “Nghiên cứu tổng hợp oxit CeO₂ có kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy sử dụng tác nhân alanin”, *Tạp chí hóa học T51*, tr. 495-499.
3. Antonio Vita, Cristina Italiano, Concetto Fabiano, Massimo Laganà, Lidia pino (2015), “Influence of Ce-precursor and fuel on structure and catalytic activity of combustion synthesized Ni/CeO₂ catalysts for biogas oxidative steam reforming”, *Material Chemistry and Physics*, vol 163(1), pp. 337-347.
4. Chying-Ching Hwang, Ting-Han Huang, Jih-Sheng Tsai (2006), “Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route”, *Materials Science and Engineering B*, vol 132, pp. 229-238.

(Xem tiếp trang 111)