

Ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến cấu trúc CeO_2 dạng bông hoa chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

Từ Hoàn Phúc, Lê Ngọc Diệp, Trần Minh Tuệ, Đào Trung Dũng,
Đoàn Đức Chánh Tín*, Đặng Mậu Chiến

Viện Công nghệ nano, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 15/5/2018, ngày chuyển phản biên 21/5/2018; ngày nhận phản biên 18/6/2018; ngày chấp nhận đăng 25/6/2018

Tóm tắt:

Bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ với cấu trúc ba chiều (3D) đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Bông hoa chế tạo có các cánh hoa kích thước nano, lỗ rỗng sâu và thể tích lỗ rỗng lớn nên có diện tích bề mặt cao. Sau khi nung $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ở 600°C trong không khí trong 6 giờ thu được CeO_2 (Ceria) có cấu trúc giống bông hoa. Bông hoa CeO_2 có cấu trúc dạng cầu đường kính 2-8 micromet, bên trong là các mao quản với bề dày các vách 20-30 nm. Hình dạng, kích thước và sự phân bố của các mao quản có thể được điều khiển bằng cách thay đổi thành phần nguyên liệu. Vật liệu mới này có thể được sử dụng làm chất xúc tác dựa trên nền Ceria cho phản ứng reforming khí metan tạo thành nhiên liệu khí hydro cho pin nhiên liệu. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của các thành phần nguyên liệu trong quá trình thủy nhiệt lên bông hoa tạo thành.

Từ khóa: bông hoa CeO_2 , ceria, thủy nhiệt, xúc tác.

Chí số phân loại: 1.4

Bật vấn đề

Hiện nay, những nghiên cứu về xúc tác đi theo 2 hướng: (1) nghiên cứu nhằm giảm kích thước hạt xúc tác và (2) nghiên cứu vật liệu và cấu trúc của chất mang xúc tác nhằm nâng cao tính hỗ trợ xúc tác, góp phần giữ cho kích thước hạt xúc tác không thay đổi trong quá trình sử dụng, đặc biệt đối với xúc tác được sử dụng ở nhiệt độ cao như xúc tác dùng để reforming khí metan thành hydro.

CeO_2 là một vật liệu rất linh hoạt với các tính chất cơ bản và kết cấu oxit bề mặt có thể được điều chỉnh bằng cách pha trộn với kim loại chuyển tiếp hoặc các kim loại đất hiếm để làm chất mang xúc tác [1]. Vật liệu CeO_2 được quan tâm nghiên cứu nhờ các đặc tính như: liên kết mạnh với xúc tác kim loại, khả năng lưu trữ và chứa oxy hoạt hoá [2]... Những đặc tính này của CeO_2 góp phần làm giảm kích thước hạt và tăng diện tích bề mặt của xúc tác kim loại nhờ lực liên kết mạnh giữa CeO_2 và xúc tác kim loại, chống quá trình carbon hoá bề mặt nhờ khả năng lưu trữ và chứa oxy hoạt hoá lớn, từ đó làm tăng đặc tính xúc tác [3].

CeO_2 có cấu trúc giống bông hoa được chế tạo từ tiền chất là vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc tương tự bông hoa. Những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với thành phần nguyên liệu là muối Ce^{3+} , acid acrylic, glucose và ammonia. Cơ chế hình thành bông

hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ trong điều kiện thủy nhiệt với thành phần nguyên liệu như trên đã được nghiên cứu [4]. Kết quả chỉ ra rằng, ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, đầu tiên acid acrylic sẽ phản ứng với glucose và polyme hóa để tạo ra những copolyme ghép [5, 6]. Sau đó những polyme này bị phân hủy trong môi trường kiềm [7, 8] để tạo thành những phân tử hữu cơ lớn. Những phân tử hữu cơ này sẽ phản ứng với ammonia để tạo thành những phân tử hữu cơ có chứa nitơ [9]. Đồng thời sự phân hủy của các chất hữu cơ cũng tạo ra những ion CO_3^{2-} [7]. Những ion này sẽ phản ứng với $\text{Ce}(\text{OH})_3$ được tạo ra từ Ce^{3+} và ammonia để hình thành những hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Những phân tử hữu cơ có chứa nitơ với kích thước phân tử lớn sẽ kết hợp với những hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ để tạo thành những hybrid. Những hybrid này sau đó tự sắp xếp trong điều kiện thủy nhiệt với nhiệt độ và áp suất cao để hình thành những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ [10, 11]. Những bông hoa này sau đó được nung trong không khí để nhiệt phân vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ và phân hủy các chất hữu cơ còn lại trong điều kiện thủy nhiệt với nhiệt độ và áp suất cao để hình thành những bông hoa, đồng thời oxy hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} với oxy không khí để thu được vật liệu CeO_2 có cấu trúc bông hoa. Như vậy, lượng, kích thước và cấu trúc của những phân tử hữu cơ có chứa nitơ sẽ là những yếu tố quyết định đối với cấu trúc bông hoa CeO_2 . Những yếu tố đó lại được quyết định từ thành phần nguyên liệu của quá trình tổng hợp thủy nhiệt.

*Tác giả liên hệ. Email: dactin@vnuhcm.edu.vn

Effect of the ingredient on the structure of flowerlike CeO_2 prepared via hydrothermal method

Hoan Phúc Tu, Ngọc Diệp Lê, Minh Tue Tran,
Trung Dung Dao, Đức Chanh Tin Doan*,
Mau Chien Dang

Institute for Nanotechnology (INT), Vietnam National
University - Ho Chi Minh City (VNUHCM)

Received 15 May 2018; accepted 25 June 2018

Abstract:

The $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ with three-dimensional (3D) flower structure has been prepared by the hydrothermal method. The collected flowers consisted of nano-sized petals and deep pores with the large pore volume, thus had high surface area. After calcining $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ at 600°C in air for 6 hours, CeO_2 (Ceria) were produced with a flowerlike structure. The CeO_2 flowers had a spherical structure with a diameter of 2-8 micrometers, and the mesoporous structure inside of the microspheres had the walls of 20-30 nanometers. The shape, size, and distribution of the mesoporous could be controlled by changing the ingredient quantities. This new material can be used as a ceria-based catalyst for methane reforming to produce hydrogen for solid oxide fuel cells. This paper reports the effect of the ingredient quantities in the hydrothermal process on the formed CeO_2 flowers.

Keywords: catalyst, CeO_2 flower, ceria, hydrothermal method.

Classification number: 1.4



Hình 1. Mô hình hình thành bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ [4].

Các bông hoa CeO_2 sẽ được gắn các hạt xúc tác kích thước nanomet. Những bông hoa có gắn xúc tác nano này sau đó được dính trên những sợi Alumina-Silica để tạo thành giấy xúc tác ứng dụng trong phản ứng reforming khí metan để sản xuất khí hydro. Nhờ đặc tính vượt trội và diện

tích bề mặt lớn (do hình dạng bông hoa) của CeO_2 mà hiệu suất chuyển đổi metan sẽ được nâng cao.

Thực nghiệm

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: muối Cerium(III) nitrate hexahydrate $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_w=434,22$ g/mol, Sigma Aldrich), D-(+)-Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($M_w=180,16$ g/mol, Sigma Aldrich), acid acrylic 99% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ($M_w=72,06$ g/mol, $d=1,051$ g/ml, Sigma Aldrich), dung dịch Ammonia 25% NH_4OH (Merck).

Thiết bị sử dụng để chế tạo gồm: bình autoclave Teflon 150 ml kèm theo nồi hấp bằng thép dày, lò thủy nhiệt, lò nung.

Thiết bị phân tích, đánh giá được sử dụng gồm: kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Field Emission Scanning Electron Microscope - FE-SEM) SU8010 Hitachi, Nhật Bản dùng để quan sát hình dạng, kích thước hạt tạo thành, đồng thời kết hợp với phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy) để xác định hàm lượng tương đối các nguyên tố trong sản phẩm. Thiết bị phân tích nhiệt trọng (Thermogravimetric analysis - TGA) Thermoplus EVO2, Rigaku Co. Ltd., Nhật Bản dùng để phân tích sự thay đổi khối lượng mẫu khi nung ở nhiệt độ cao theo thời gian.

Quy trình chế tạo: CeO_2 có cấu trúc bông hoa được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt [4]. Đầu tiên, glucose được hòa tan trong nước khử ion (DI) bằng khuấy từ, tiếp theo acid acrylic và muối $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được thêm vào tạo thành một dung dịch đồng nhất trong suốt. Cuối cùng, dung dịch ammonia (25%) được thêm từ từ vào dung dịch, thu được một hỗn hợp gel màu nâu. Sau đó, hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 5 giờ, hỗn hợp gel sau khi khuấy được chuyển vào một autoclave và được duy trì ở 180°C trong 72 giờ. Sau 72 giờ autoclave được lấy ra và để nguội, thu được chất rắn màu nâu. Chất rắn được lọc, rửa lần lượt với nước khử ion (DI) và ethanol, cuối cùng đem sấy ở 80°C qua đêm để thu được $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc bông hoa. Sau đó bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được nung trong không khí ở 600°C trong 6 giờ, thu được CeO_2 có cấu trúc bông hoa. Bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ và CeO_2 được đánh giá đặc tính bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phân tích nhiệt trọng (TGA).

Lượng của các nguyên liệu được thay đổi (trình bày trong bảng 1) để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng các nguyên liệu đến cấu trúc của bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu để tổng hợp $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc bông hoa.

STT	Mẫu	Thành phần nguyên liệu			
		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	Glucose (mol)	Acid acrylic (mol)	NH_4OH (ml)
1	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1	0,0075	0,0150	0,0225	4,4
2	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2	0,0075	0,0150	0,0225	5,5
3	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3	0,0075	0,0150	0,0225	6,6
4	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4	0,0075	0,0150	0,0225	7,7
5	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -5	0,0075	0,0075	0,0225	6,6
6	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -6	0,0075	0,0150	0,0150	6,6
7	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7	0,0075	0,0150	0,0300	6,6

Kết quả và thảo luận

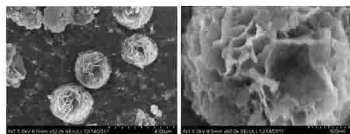
Ảnh hưởng của thành phần ammonia lên bông hoa CeO_2

Ammonia là một thành phần nguyên liệu quan trọng với hai chức năng chính: thứ nhất là tạo môi trường kiềm cho phản ứng phân hủy các copolyme ghép, tạo ra các phân tử hữu cơ kích thước lớn, và thứ hai là tiếp tục phản ứng với các phân tử hữu cơ trên, tạo ra các phân tử hữu cơ có chứa nitơ để kết hợp với các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ tạo thành những hybrid. Các hybrid này sau đó tự sắp xếp trong điều kiện thủy nhiệt với nhiệt độ và áp suất cao để hình thành những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.

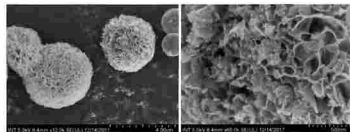
Hình 2, 3, 4, 5 là các ảnh FE-SEM của các vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4 với lượng ammonia được sử dụng tăng dần trong quá trình chế tạo (bảng 1). Hình ảnh cho thấy những bông hoa có dạng hình cầu được tạo thành từ những cánh hoa là $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ rất mỏng với độ dày khoảng 10-20 nm kết với nhau tạo thành một cấu trúc 3D với nhiều lỗ trống mở. Những bông hoa này có cấu trúc tương tự như bông hoa chế tạo bởi nhóm nghiên cứu của H. Li và cộng sự [4]. Sự thay đổi kích thước và cấu trúc của các bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ khi thay đổi lượng ammonia được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Bảng so sánh các mẫu bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.

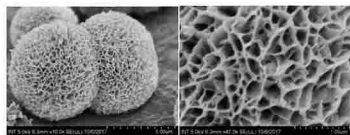
Mẫu	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4
Đường kính bông hoa (μm)	2-3	3-4	5-6	5-8
Cánh hoa	Mỏng, số lượng ít.	Mỏng, số lượng nhiều hơn mẫu 1	Mỏng, số lượng rất nhiều.	Dày, số lượng rất nhiều
Cấu trúc	Bông hoa chưa hoàn chỉnh, lỗ rỗng lớn (200-600 nm), số lượng ít.	Bông hoa hoàn chỉnh, lỗ rỗng nhỏ (100-200 nm), số lượng nhiều.	Bông hoa hoàn chỉnh, lỗ rỗng ~ 200 nm, số lượng lớn.	Bông hoa hoàn chỉnh, lỗ rỗng ~ 100 nm, số lượng lớn.



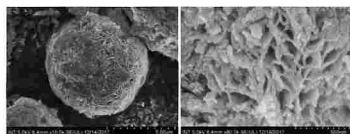
Hình 2. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1.



Hình 3. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2.



Hình 4. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3.

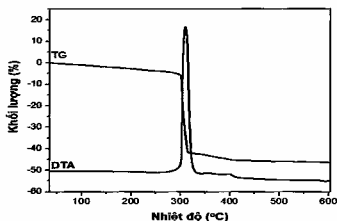


Hình 5. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4.

Từ bảng 2 có thể thấy khi tăng lượng ammonia sử dụng thì đường kính bông hoa tăng lên, độ hoàn chỉnh của bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ cũng như số lượng cánh hoa, độ đặc khít... của bông hoa tăng. Trên cùng một bề mặt bông hoa tạo thành, khi số lượng các cánh hoa (cùng với mao quản) tăng lên sẽ làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu, từ đó làm tăng hoạt tính của vật liệu khi ứng dụng vào xúc tác cho pin nhiên liệu. Tuy nhiên, khi tăng lượng ammonia lên quá nhiều (7,7 ml), những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc rất đặc khít và một số lỗ trống mở bị bịt kín. Kích thước của các bông hoa cũng tăng lên với đường kính bông hoa khoảng từ 5-8 μm . Điều này có thể được giải thích là do khi tăng nồng độ ammonia dẫn tới tăng nồng độ của những phân tử hữu cơ có chứa nitơ cũng như lượng hybrid tăng, giúp hình thành

những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc hoàn chỉnh hơn. Nhưng khi lượng ammonia được sử dụng quá nhiều, dẫn đến nồng độ của các hybrid tạo thành giữa những phân tử hữu cơ chứa nitơ và các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ quá cao nên khi tự sắp xếp sẽ hình thành những bông hoa có cấu trúc quá chặt khít và có kích thước lớn. Để ứng dụng làm chất mang xúc tác, một cấu trúc quá chặt khít như thế sẽ không tốt do diện tích bề mặt có thể giảm, nhiều lỗ trống hở bị bịt kín và kích thước của các lỗ trống hở cũng nhỏ nên khó phân tán xúc tác lên chất mang, đồng thời làm giảm lượng xúc tác có thể được phân tán.

Bông hoa CeO_2 được chế tạo bằng cách nung tiền chất là bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ở nhiệt độ thích hợp trong 6 giờ. Để tìm ra nhiệt độ nung tối ưu tạo thành CeO_2 , mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được phân tích TGA.

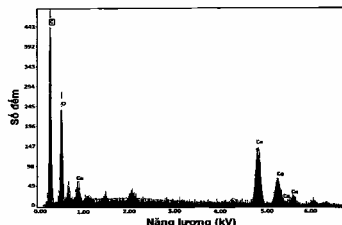


Hình 6. Kết quả TGA của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 nung trong không khí.

Hình 6 là giản đồ TGA-DTA của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 nung trong không khí. Đường TG cho thấy một sự giảm khối lượng khoảng 40% tại nhiệt độ khoảng 300°C. Đường DTA xuất hiện một đỉnh tỏa nhiệt lớn tại khoảng 300°C, tương ứng với sự mất khối lượng mẫu nêu trên. Phản ứng nhiệt phân $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ là một phản ứng thu nhiệt. Còn phản ứng cháy của các hợp chất hữu cơ trong không khí và phản ứng oxy hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} là những phản ứng tỏa nhiệt. Như vậy kết quả chỉ ra rằng, khi nung mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ trong không khí, những phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ còn lại trong bông hoa và phản ứng oxy hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} xảy ra đồng thời với phản ứng nhiệt phân của $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$, và sự mất khối lượng lớn tới khoảng 40% là do sự phân hủy của các hợp chất hữu cơ còn lại trong những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Ngoài ra, sau 600°C, khối lượng giảm không đáng kể nên chọn 600°C làm nhiệt độ nung của $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ để đảm bảo các hợp chất hữu cơ đã phân hủy hết.

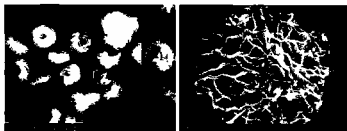
Hình 7 là kết quả EDX của mẫu CeO_2 -3. Phổ EDX chỉ xuất hiện các đỉnh của Ce và O. Ngoài ra còn có các đỉnh của cacbon từ băng keo cacbon dùng để gắn mẫu chụp FE-

SEM. Kết quả xác nhận CeO_2 chế tạo bằng phương pháp sử dụng không bị lẫn tạp chất.

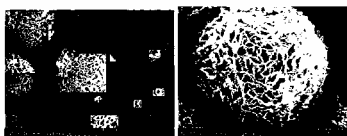


Hình 7. Kết quả EDX của mẫu CeO_2 -3.

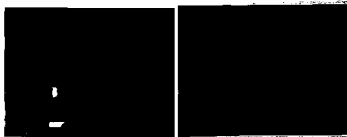
Các hình 8, 9, 10, 11 là ảnh FE-SEM của các mẫu CeO_2 -1, CeO_2 -2, CeO_2 -3, CeO_2 -4. Hình ảnh cho thấy các bông hoa CeO_2 có kích thước và cấu trúc 3D tương tự như những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ dùng để tạo ra chúng. Chứng tỏ việc nung mẫu trong không khí không làm thay đổi hoặc phá hủy cấu trúc bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.



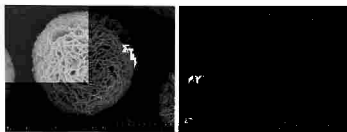
Hình 8. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -1.



Hình 9. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -2.



Hình 10. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -3.

Hình 11. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -4.

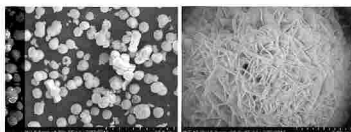
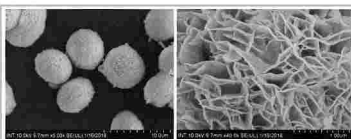
Kết quả thí nghiệm cho thấy, thành phần ammonia có ảnh hưởng lớn tới cấu trúc bông hoa của vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ cũng như CeO_2 thu được từ việc nung bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Từ các kết quả thu được ở trên có thể thấy, lượng ammonia sử dụng để thu được bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ hoàn chỉnh nhất là ở thể tích 6,6 ml ($\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3). Các bông hoa chế tạo có kích thước lớn hơn nhiều so với các báo cáo khác bằng phương pháp thủy nhiệt tạo ra cấu trúc lõi - vỏ, kích thước khoảng 500 nm [12] và cấu trúc hoa kích thước gần 200 nm được tạo từ những thanh nano (chiều dài gần 100 nm và đường kính 30 nm) được tạo thành từ những hạt nano CeO_2 (đường kính 10 nm) [13].

Ảnh hưởng của thành phần glucose đến cấu trúc bông hoa CeO_2

Glucose cũng là một thành phần nguyên liệu đóng vai trò quan trọng. Nó ảnh hưởng tới số lượng copolyme ghép tạo thành: ở điều kiện thủy nhiệt gồm nhiệt độ và áp suất cao, acid acrylic sẽ phản ứng polyme hóa với glucose để tạo thành các copolyme ghép. Như vậy, lượng nguyên liệu glucose sẽ quyết định lượng và cấu trúc của các copolyme ghép tạo ra, từ đó ảnh hưởng đến lượng, cấu trúc và kích cỡ của các phân tử hữu cơ chứa nitơ, dẫn đến ảnh hưởng tới cấu trúc của bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ tạo thành.

Hình 12 là ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -5 với lượng glucose giảm so với mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3, có lượng của các nguyên liệu khác không thay đổi (bảng 1). Những bông hoa có cấu trúc kém hoàn hảo hơn so với mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 khi tồn tại những cấu trúc không phải dạng bông hoa và có các bông hoa bị kết tụ với nhau tạo thành các khối lớn. Hình 13 là ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -5 với những bông hoa CeO_2 có kích thước và cấu trúc tương tự như những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được dùng để tạo ra chúng.

Kết quả cho thấy thành phần glucose có ảnh hưởng lớn tới cấu trúc bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ cũng như CeO_2 , vì khi giảm lượng glucose sẽ dẫn đến giảm số lượng của các phân tử hữu cơ chứa nitơ cũng như thay đổi cấu trúc và kích thước của chúng, ảnh hưởng tới việc tạo hybrid với các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ cũng như việc tự sắp xếp của các hybrid này để hình thành bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Như vậy, lượng glucose sử dụng để thu được bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ tốt hơn tương ứng với lượng sử dụng cho mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3.

Hình 12. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -5.Hình 13. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -5.

Ảnh hưởng của thành phần acid acrylic đến cấu trúc bông hoa CeO_2

Giống như glucose, acid acrylic cũng có vai trò quan trọng, ảnh hưởng tới lượng và cấu trúc của các copolyme ghép tạo thành và từ đó ảnh hưởng tới lượng, cấu trúc và kích thước của các phân tử hữu cơ chứa nitơ nên quyết định đến cấu trúc của bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ tạo thành.

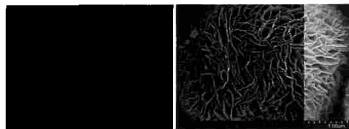
Hình 14, 15 là ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -6 và $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7 với lượng sử dụng acid acrylic lần lượt giảm và tăng so với $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 và lượng của các nguyên liệu khác không thay đổi (bảng 1).

Quan sát hình ảnh có thể thấy những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -6 và 7 có kích thước tương tự mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 nhưng mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -6 có cấu trúc chặt khít hơn và có

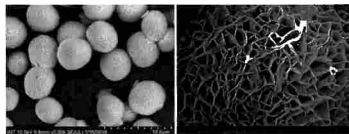
Hình 14. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -6.Hình 15. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7.

sự xuất hiện của $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ dạng hạt trên bề mặt các cánh hoa. Điều này là do khi giảm lượng acid acrylic, số lượng các phân tử hữu cơ chứa nitơ giảm, dẫn đến giảm nồng độ của các hybrid giữa các phân tử hữu cơ chứa nitơ và các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$, khiến cho các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ sắp xếp chặt khít với nhau. Còn vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7 cũng có kích thước bông hoa tương tự như ở mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3, nhưng có cấu trúc tốt hơn và hoàn hảo hơn, với các bông hoa dạng cầu có kích thước đồng đều, lỗ rỗng nhiều, cánh hoa mở sâu,...

Hình 16, 17 là ảnh FE-SEM của các vật liệu CeO_2 -6, 7 thu được khi nung tiền chất là các bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Những bông hoa CeO_2 này có kích thước và cấu trúc tương tự như những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được dùng để tạo ra chúng. So sánh những bông hoa này với CeO_2 -3 có thể thấy cũng giống như so sánh các bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ với nhau: bông hoa CeO_2 -6 không hoàn hảo bằng, còn bông hoa CeO_2 -7 hoàn hảo hơn hẳn bông hoa CeO_2 -3.



Hình 16. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -6.



Hình 17. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -7.

Lượng acid acrylic sử dụng để thu được mẫu bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7 cho bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc hoàn hảo nhất.

KẾT LUẬN

CeO_2 có cấu trúc bông hoa đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Bông hoa CeO_2 có cấu trúc 3D có đường kính 2-8 μm với các cánh hoa dày 50-100 nm. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các thành phần nguyên liệu dùng trong quá trình tổng hợp đến kích thước và cấu trúc của bông hoa CeO_2 chỉ ra rằng, kích cỡ, độ chặt khít và độ hoàn hảo cấu trúc của những bông hoa có thể thay đổi bằng cách thay đổi lượng các nguyên liệu như ammonia, acid acrylic và glucose dùng trong quá trình tổng hợp. Thay đổi các thành phần nguyên liệu làm ảnh hưởng đến cấu trúc, kích thước của những phân tử hữu cơ chứa nitơ, là những thành phần

quan trọng có thể tạo được hybrid với những hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có trong hỗn hợp phản ứng và tự sắp xếp để hình thành nên bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ là tiền chất để chế tạo vật liệu CeO_2 có cấu trúc bông hoa.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh để thực hiện nghiên cứu này thông qua đề tài trọng điểm mã số B2017-32-01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Montini, Tiziano & Melchionna, Michele & Monai, Matteo & Fornasiero, Paolo (2016), "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO_2 -Based Materials", *Chemical Reviews*, **116**(10), pp 5987-6041.
- [2] J.A. Farmer and T. Campell (2010), "Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding", *Science*, **329**, pp.933-936.
- [3] Alessandro Trovarelli (1996), "Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials", *Catalysis Reviews*, **Vol.38**, pp 439-520.
- [4] H. Li, G. Lu, Q. Dai, Y. Quang, Y. Guo (2010), "Hierarchical organization and catalytic activity of high-surface-area mesoporous ceria microspheres prepared via hydrothermal routes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **Vol.2**, pp.838-846
- [5] O.K. Kim, J.R. Griffith (1975), "Highly branched acrylamide graft copolymer", *Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry*, **13**, pp.151-160.
- [6] S. Mishra, A. Panda, B.C. Singh (1999), "Characterization of Poly(Vinyl Alcohol) Grafted with Acrylic Acid and Methylmethacrylate Using a Ce(IV) Glucose Redox System", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, pp.677-683
- [7] A.V. Ellis, M.A. Wilson (2002), "Carbon Exchange in Hot Alkaline Degradation of Glucose", *J. Org. Chem.*, **67**, pp 8469-8474.
- [8] B.Y. Yang, R. Montgomery (1996), "Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants", *Carbohydr. Res.*, **280**, pp.27-45
- [9] L.M. Robeson, J.A. Kuphal, M.S. Vratsanos (1996), "Novel ionomers based on blends of ethylene-acrylic acid copolymers with poly(vinyl amine)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, pp.1561-1569.
- [10] H. Colfen, S. Mann (2003), "Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, pp.2350-2365.
- [11] X.J. Zhang, T.Y. Ma, Z.Y. Yuan (2008), "Nanostructured Titania-Diphosphonate Hybrid Materials with a Porous Hierarchy", *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp.2721-2726.
- [12] Xie, Anran & Guo, Jinxin & Liu, Wei & Yang, Yanzhao (2014), "Template-Free Synthesis of Core-Shell CeO_2 Nanospheres", *RSC Advances*, **4**, pp.11357-11359.
- [13] Wei, Jingjing & Yang, Zhijie & Yang, Hongxiao & Sun, Tao & Yang, Yanzhao (2011), "A mild solution strategy for the synthesis of mesoporous CeO_2 nanoflowers derived from $\text{Ce}(\text{HCOO})_3$ ", *CrystEngComm*, **13**, pp.4950-4955.