

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ, TỶ LỆ MOL Ce/Fe ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH PHA OXIT HỖN HỢP $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Đào Ngọc Nhiệm*, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Đức Văn, Phạm Ngọc Chức, Nguyễn Thị Hà Chi

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 9-6-2014; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

The preparation of $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed oxides by combustion method using cerium(IV) nitrate, iron(III) nitrate and polyvinyl alcohol (PVA) was described in this paper. Effects of preparative parameters namely, calcination temperature, Ce/Fe molar ratio on the phase formation of $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed oxides were investigated. The prepared $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed oxides powders were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and specific surface area analysis from N_2 adsorption data at 77 K by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Samples synthesized under optimal conditions has an average crystalline size < 50 nm with large specific area of 68.9 m^2/g .

Keywords. $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed oxide, cerium(IV) nitrate, iron(III) nitrate, polyvinyl alcohol, combustion method.

1. MỞ ĐẦU

Sắt oxit là một trong những oxit kim loại phổ biến và có nhiều ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Sắt oxit có nhiều đặc tính hữu dụng như khả năng hấp phụ, xúc tác xử lý khí thải, chế tạo các vật liệu từ tính [1, 2]... Các đặc tính đó đã được các nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu và đã thu được nhiều kết quả khả quan.

Mặt khác CeO_2 là oxit đất hiếm được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: ứng dụng để làm chất tăng trở oxi, pin năng lượng mặt trời, vật liệu huỳnh quang, xúc tác xử lý khí thải, hấp thụ tia UV [3-6].

Với nhiều đặc tính tốt của sắt oxit, xeri oxit việc nghiên cứu chế tạo hỗn hợp hai oxit kim loại đã được nghiên cứu để làm tăng khả năng xử lý khí thải [7] và tăng khả năng hấp phụ xử lý môi trường,... Trong bài báo này chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và tỷ lệ mol Ce/Fe tới quá trình hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp đốt cháy gel PVA.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất bao gồm dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, axit nitric HNO_3 , polyvinyl ancol (PVA), NH_4OH đều có độ sạch phân tích.

Thiết bị bao gồm máy khuấy từ gia nhiệt IRE (Ý), tủ sấy M400 (Đức), lò nung S 4800 (Mỹ) và một số dụng cụ thủy tinh.

2.2. Tổng hợp vật liệu

PVA được hòa tan vào nước khuấy liên tục trên máy khuấy từ IRE ở nhiệt độ 80 °C, sau đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ với tỷ lệ mol kim loại Ce/Fe thích hợp, pH = 2 (sở dĩ chọn pH này là vì trong quá trình thí nghiệm khi pH > 3 xảy ra hiện tượng đông kết tủa của sắt (III) và xeri (IV). Ngược lại ở pH < 1 xảy ra quá trình axit dư phản ứng với PVA làm cho tỷ lệ mol giữa kim loại/PVA không còn đúng hợp thức. Mặt khác ở pH < 1 tiến hành thí nghiệm gây ăn mòn không mong muốn cho các thiết bị). Sau 2 giờ hệ gel đồng nhất màu đỏ nâu được tạo thành. Gel đem sấy trong tủ M 400 ở 100 °C trong 4 giờ và nung trong lò S 4800 ở nhiệt độ thích hợp trong 2 giờ. Các mẫu được đưa đi phân tích thành phần pha, kích thước hạt.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

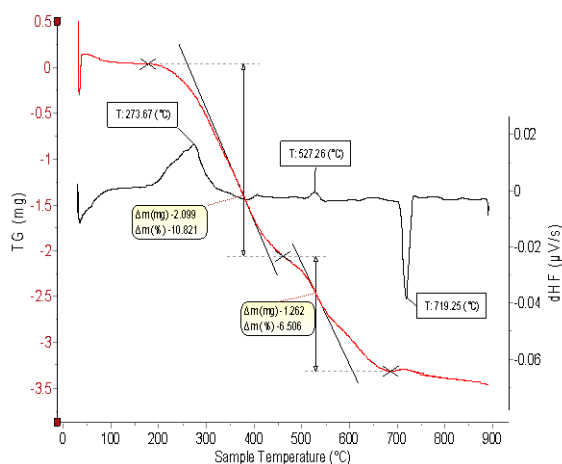
Giản đồ nhiễu xạ tia Ronghen của các mẫu chế tạo được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy SETARAM (Pháp). Kích thước hạt được xác định bằng cách ghi ảnh trên kính hiển vi điện tử quét phát

trường (Fe-SEM, S-4800, Hitachi, Nhật Bản). Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Brunauer–Emmet–Teller) trên máy Quantachrome Instruments (Mỹ).

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Mẫu được tiến hành tổng hợp như phần 2.2 sau khi gel đã được sấy ở 100°C trong 4 giờ được đem phân tích nhiệt vi sai với tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ ở môi trường không khí trên máy Labsys Evo 1600 của hãng Setaram. Kết quả phân tích nhiệt được thể hiện ở hình 1.



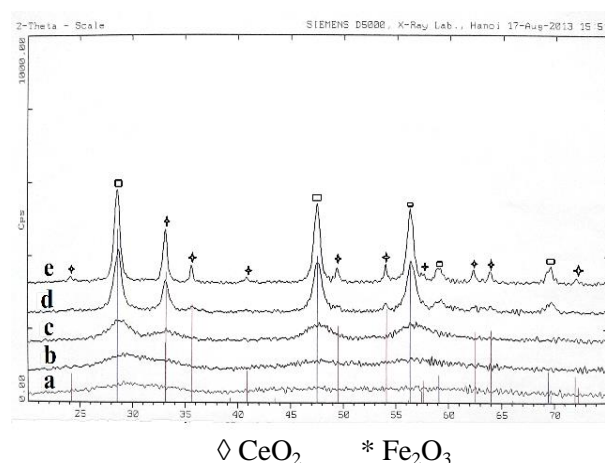
Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu gel Ce-Fe-PVA

Trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai (hình 1) cho thấy ở nhiệt độ 273°C có pic tỏa nhiệt tương ứng với sự hút khối 10,82%. Sự hút khối ở nhiệt độ này có thể hiểu là do PVA bắt đầu cháy cùng với gốc nitrat. Ở $527,26^\circ\text{C}$ có hiệu ứng nhiệt nhỏ có thể do tinh thể CeO_2 bắt đầu hình thành (để làm rõ hiệu ứng này sẽ được nghiên cứu chỉ ra ở phần sau), lúc này sự hút khối vẫn tiếp tục xảy ra do PVA chưa cháy hết tương ứng với sự hút khối 6,5%. Ở nhiệt độ $719,25^\circ\text{C}$ có hiệu ứng thu nhiệt mạnh nhưng không giảm khối lượng đây có thể là quá trình hình thành tinh thể Fe_2O_3 .

Dựa vào giản đồ phân tích nhiệt để nghiên cứu làm rõ hơn ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới sự hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Mẫu gel ở trên được nung ở các nhiệt độ 100, 450, 550, 650 và 750°C trong 2 giờ. Sau khi nung các mẫu được tiến hành phân tích xác định thành phần cấu trúc pha trên

máy Siemens D–5000. Kết quả được thể hiện ở hình 2.

Trên giản đồ nhiễu xạ Ronghen hình 2 cho thấy, nhiệt độ nung ảnh hưởng lớn đến quá trình hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ở nhiệt độ 100°C vật liệu tồn tại ở dạng vô định hình, tiếp tục nâng nhiệt độ lên 450°C mới bắt đầu hình thành pha đặc trưng của tinh thể CeO_2 . Đến nhiệt độ 550°C ngoài pha tinh thể đặc trưng của tinh thể CeO_2 còn thấy bắt đầu hình thành pha tinh thể của Fe_2O_3 . Cả hai pha tinh thể Fe_2O_3 và CeO_2 được hình thành rõ rệt khi nâng nhiệt độ nung $> 650^\circ\text{C}$. Khi nhiệt độ nung ở 750°C thu được hai pha đặc trưng Fe_2O_3 và CeO_2 tương tự như ở nhiệt độ nung 650°C nhưng có độ kết tinh tinh thể của Fe_2O_3 tăng lên rõ rệt.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được nung ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 100°C ; (b) 450°C ; (c) 550°C ; (d) 650°C và (e) 750°C

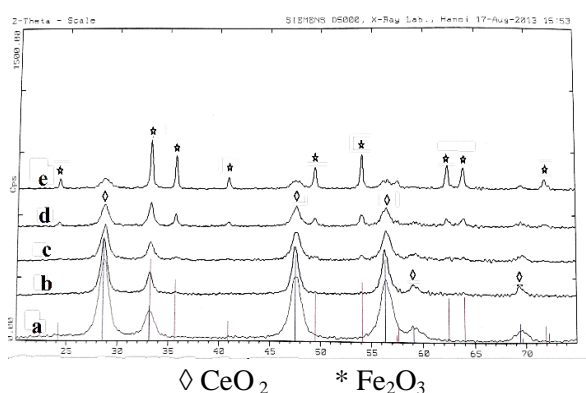
Như vậy, nhiệt độ nung ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pha tinh thể CeO_2 hình thành trước ở nhiệt độ thấp hơn pha tinh thể Fe_2O_3 điều này đúng như giản đồ phân tích nhiệt (hình 1). Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới sự hình thành pha tinh thể trong oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cao hơn nhiều ($> 150^\circ\text{C}$) so với sự hình thành pha riêng rẽ CeO_2 và Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA [8, 9]. Sự hình thành pha tinh thể CeO_2 và Fe_2O_3 trong oxit hỗn hợp chậm hơn so với oxit riêng rẽ là điều rất thú vị cần được nghiên cứu khảo sát kỹ ở các nghiên cứu sau. Để thu được pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cần nung mẫu ở nhiệt độ 650°C .

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ce/Fe đến sự hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ce/Fe đến sự hình thành pha oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được nghiên cứu. Các mẫu gel với các tỷ lệ mol kim loại Ce/Fe

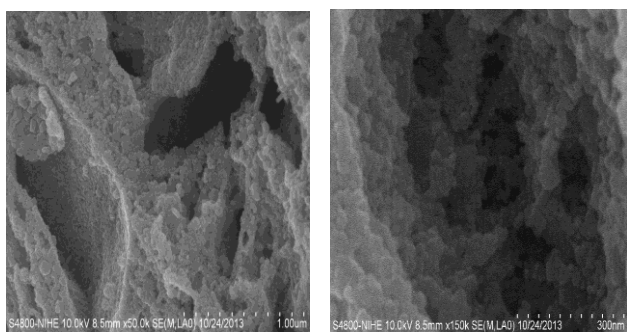
lần lượt là 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 và 1/9 được tổng hợp theo qui trình như trên, sau đó các mẫu gel được nung ở nhiệt độ 650 °C trong 2 giờ. Kết quả phân tích thành phần pha của các mẫu thể hiện ở hình 3.

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen ở hình 3 cho thấy, tỷ lệ mol Ce/Fe ảnh hưởng rất lớn đến sự hình thành pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Fe_2O_3$. Nhìn chung ở các tỷ lệ đều hình thành các pha đặc trưng của CeO_2 và Fe_2O_3 với cường độ, độ kết tinh tinh thể tỷ lệ thuận với tỷ lệ mol Ce/Fe. Ở các tỷ lệ mol Ce/Fe là 1/3; 1/9 thì sự hình thành pha tinh thể ưu tiên của pha Fe_2O_3 . Ngược lại, ở các tỷ lệ mol Ce/Fe là 9/1 và 3/1, người ta quan sát thấy sự hình thành pha tinh thể của pha CeO_2 chiếm ưu thế. Ở tỷ lệ mol Ce/Fe là 1/1 thì thu được cho cả hai pha CeO_2 và Fe_2O_3 .



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu với các tỷ lệ kim loại Ce/Fe khác nhau: (a) 9/1; (b) 3/1; (c) 1/1; (d) 1/3 và (e) 1/9

Mẫu được tổng hợp ở các điều kiện: nhiệt độ tạo gel 80 °C, pH = 2, tỷ lệ mol Ce/Fe = 1/1, tỷ lệ mol kim loại (Ce-Fe)/PVA = 1/3, nung ở 650 °C trong 2 giờ được đem chụp ảnh FE-SEM trên máy S-4800, Hitachi (hình 4).



Hình 4: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của oxit hỗn hợp $CeO_2-Fe_2O_3$

Trên hình 4 cho thấy, vật liệu oxit hỗn hợp $CeO_2-Fe_2O_3$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA có kích thước hạt đồng nhất < 50 nm

với cấu trúc khoang hốc và có diện tích bề mặt riêng xác định bằng phương pháp BET là 68,9 m²/g.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung, tỷ lệ mol Ce/Fe đến quá trình hình thành pha oxit hỗn hợp $CeO_2-Fe_2O_3$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA. Điều kiện để tổng hợp oxit hỗn hợp $CeO_2-Fe_2O_3$ có kích thước < 50 nm với diện tích bề mặt riêng 68,9 m²/g là nhiệt độ tạo gel 80 °C, pH = 2, tỷ lệ mol Ce/Fe là 1/1, tỷ lệ mol kim loại/PVA là 1/3, nung ở nhiệt độ 650 °C trong 2 giờ.

Lời cảm ơn. Công trình này nằm trong khuôn khổ của đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo năm 2014-2015, mã số B2014-04-12. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Layek, A. Pandey, A. Pandey and H. C. Verma. *Synthesis of $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparticles with crystallographic and magnetic texture*, International Journal of Engineering, Science and Technology, **2(8)**, 33-39 (2010).
2. M. Chirita, I. Grozescu. *Fe_2O_3 -Nanoparticles, Physical Properties an Their Photochemical and Photoelectrochemical Applications*, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), **54(68)**, 1 (2009).
3. Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani. *Active nonmetallic Au and Pt species on Ceria-Based Water – Gas shift catalysts*, Stephanopoulos. Science, 301, 935 (2003).
4. A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J. Y. Chane-Ching, *Hierchically mesostructured doped CeO_2 with potential for solar-cell use*, Nat. Mater., **3**, 394 (2004).
5. F. Tessier, F. Chevires, F. Muñoz, O. Merdrignac-Conanec, R. Marchand, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin. *Powder preparation and UV absorption properties of selected compositions in the $CeO_2-Y_2O_3$ system*, J. Solid State Chemistry, **181**, 1204-1212 (2008).
6. Ngọc Nhiem Dao, Minh Dai Luu, Quang Khuyen Nguyen, Byung Sun Kim. *UV absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., **2**, 045013 (2011).
7. H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, W. Huang. *Structure-activity Relation of $Fe_2O_3-CeO_2$ Composite Catalysts in CO Oxidation*, Catal. Lett., **125**, 160-167 (2008).
8. Lưu Minh Đại, Nguyễn Gia Hưng, Võ Quang Mai, Đào Ngọc Nhiem. *Tổng hợp CeO_2 cấu trúc nano bằng quá trình tự đốt cháy gel PVA-xeri(IV) nitrat ở*

nhiệt độ thấp, Tạp chí Hóa học, **42(4)**, 444-448 (2004).

9. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Thị Tố Loan. *Tổng hợp α -Fe₂O₃ kích thước nanomet bằng*

phương pháp đốt cháy gel và sử dụng để hấp phụ asen, Tuyển tập báo cáo khoa học Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ Toàn quốc lần thứ V, 341-346 (8/2009).

Liên hệ: Đào Ngọc Nhiệm

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.vn; Điện thoại: 0466747816.