

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA DÂY XERI OXIT PHA TẠP CÁC BON

Bùi Thị Hoàn¹, Phạm Hùng Vượng²

¹Trường Đại học Thủy lợi, email: buithihoan@tlu.edu.vn

²Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ - Đại học Bách Khoa Hà Nội

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Xeri oxit (CeO_2) là vật liệu công nghệ quan trọng vì chúng được ứng dụng rộng rãi làm chế tạo gốm sứ nhiệt độ cao, xúc tác, pin nhiên liệu, cấu trúc silicon trên chất cách điện, lớp chặn, hoặc các thiết bị tụ điện. Gần đây CeO_2 được thử nghiệm như là chất chống gốc tự do để bảo vệ khỏi các tổn thương về mặt hóa học, sinh học gây ra bởi các gốc tự do [1]. Các ứng dụng này chủ yếu liên quan đến khả năng dự trữ và vận chuyển của oxy trong CeO_2 . Vật liệu cấu trúc nano một chiều có những ưu điểm về mặt động học, hoạt tính đồng thời là vật liệu hứa hẹn trong tương lai để chế tạo các thiết bị nano. Tuy nhiên các hạt CeO_2 phát quang yếu [2]. Ở đây chúng tôi xin giới thiệu phương pháp chế tạo dây nano CeO_2 có pha tạp các bon ($\text{CeO}_2 - \text{C}$) nhờ sử dụng glucose làm tiền chất tạo ra các bon. Vật liệu chế tạo được có khả năng phát quang mạnh gấp 66,67 lần so với hạt CeO_2 không pha tạp.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

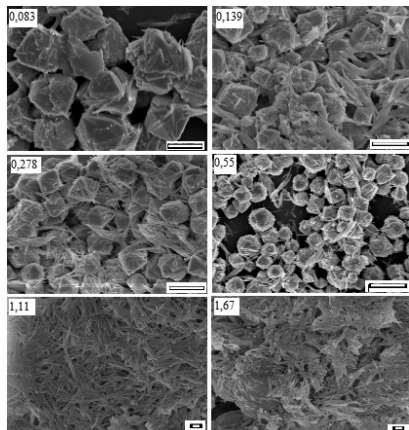
Nguyên liệu chế tạo gồm muối xeri nitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, glucose (tiền chất các bon) và dung dịch KHPO_4 . Đầu tiên xeri nitrat được hòa tan vào nước cất và khuấy đều trong khoảng 20 phút để thu được dung dịch trong suốt. Sau đó x mmol glucose được thêm vào dung dịch nói trên và khuấy đều đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Trong nghiên cứu này lượng glucose được sử dụng là $x = 0,083; 0,139; 0,278; 0,55; 1,11$ và $1,67$ mmol. PH của dung dịch được điều chỉnh đến 1 bằng cách nhỏ từ từ dung dịch KHPO_4 . Sau đó dung dịch trên được đổ vào bình và tiến hành thủy nhiệt ở

200°C trong 12h. Sau khi lấy ra khỏi lò bình thủy nhiệt được để nguội tự nhiên. Sản phẩm thu được được quay ly tâm để loại bỏ chất lỏng và rửa bằng nước cất 3 lần để loại bỏ các sản phẩm phụ hữu cơ. Sản phẩm cuối cùng được sấy khô ở 150°C trong 12h. Ngoài ra với mẫu có $x = 1,11$ mmol chúng tôi còn tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ khác nhau 240°C trong cùng khoảng thời gian là 12h và ở cùng nhiệt độ 200°C nhưng thay đổi thời gian 72h. Đặc tính của vật liệu CeO_2 pha tạp cacbon được phân tích bằng hiển vi điện tử quét JSM-6700F, Tokyo, Japan, hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEOL, JEM 1010, JEOL Techniques). Phổ nhiễu xạ tia X được chụp bằng máy nhiễu xạ tia X, Siemens D5000. Phổ hồng ngoại (FTIR) của mẫu đo bằng thiết bị Fourier FTIR 6700 - Thermo Nicolet. Phổ huỳnh quang được đo bằng thiết bị Nano Log Spectrofluorometer, Horiba, Edison, USA.

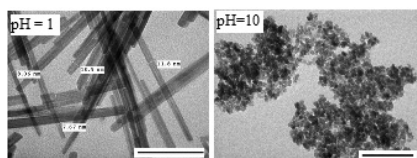
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu $\text{CeO}_2 - \text{C}$. Kết quả cho thấy khi nồng độ glucose nhỏ (0,083 mmol) thì thu được các hạt CeO_2 dạng fluorit khoáng. Khi tăng nồng độ glucose lên thì có xu hướng bắt đầu hình thành dây (0,139; 0,278; 0,55). Khi nồng độ glucose đủ lớn (1,11 mmol) thì tạo ra dây nano CeO_2 pha tạp các bon. Như vậy glucose đóng vai trò giống như chất ức chế sự hình thành hạt. Khi lượng glucose đủ lớn thì vật liệu có phát triển dọc theo một hướng kết quả là hình thành dây $\text{CeO}_2 - \text{C}$. Hình 2 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu 1,11 mmol khi sử dụng các dung dịch khác nhau để

tạo pH = 1 và pH = 10. Ứng với pH = 1 thì vật liệu thu được và các dây nano có đường kính chừng 7,67 – 11,8nm. Nhưng khi điều chỉnh pH của dung dịch muối xeri và glucose lên 10 thì sau khi thủy nhiệt ở 200°C và trong cùng khoảng thời gian 12 h vật liệu thu được lại là các hạt nano. Kết quả này cho thấy pH của dung môi cũng ảnh hưởng đến việc hình thành hạt hoặc dây.

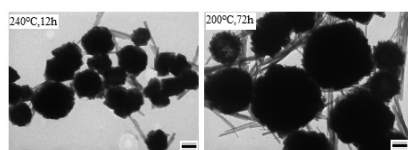


Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu $\text{CeO}_2 - \text{C}$



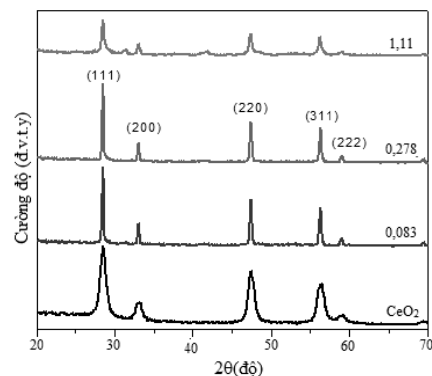
Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu $\text{CeO}_2 - \text{C}$ (1,11mmol) ở pH=1 và 10

Hình 3 là ảnh TEM của mẫu $\text{CeO}_2 - \text{C}$ với $x = 1,11$ mmol khi để ở 240°C, 12h và 200°C trong 72h. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ cao hoặc thời gian thủy nhiệt dài thì các dây có xu hướng kết đám.



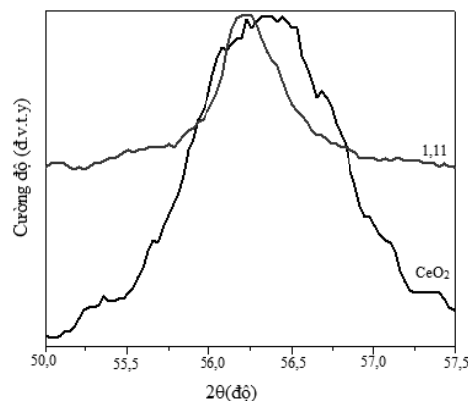
Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu $\text{CeO}_2 - \text{C}$ (1,11mmol) ở pH=1 khi thay đổi thời gian hoặc nhiệt độ thủy nhiệt

Để chứng minh vật liệu thu được là $\text{CeO}_2 - \text{C}$ chúng tôi đã tiến hành đo phổ nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại. Hình 4 là phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu. Tất cả các đỉnh phổ thu được đều là các đỉnh đặc trưng của CeO_2 (JCPDS34-0394): đỉnh nhiễu xạ 28,55° ứng với mặt phẳng (111), 33,12° ứng với mặt phẳng (200), 47,43° ứng với mặt phẳng (220), 55,81° ứng với mặt phẳng (311), 59,04° ứng với mặt phẳng (222).



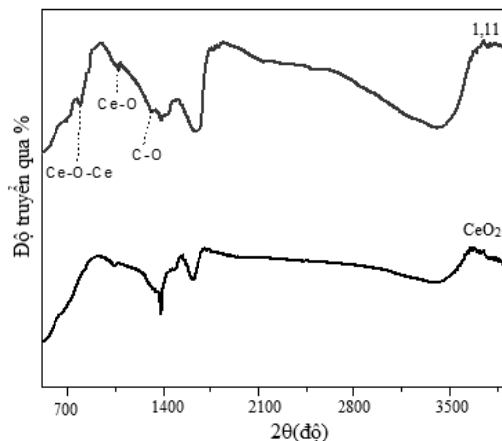
Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của CeO_2 các mẫu $\text{CeO}_2 - \text{C}$

Hình 5 là ảnh phóng to phổ nhiễu xạ tia X của hệ $\text{CeO}_2 - \text{C}$ (1,11mmol). Kết quả cho thấy khi có các bon thì đỉnh nhiễu xạ bị dịch về vùng có góc nhiễu xạ nhỏ. Điều này được cho là do bán kính ion C^{4-} (0,26nm) lớn hơn nhiều ion O^{2-} (0,14nm) nên khi C thay thế vào vị trí của O kéo theo sự giãn mạng.



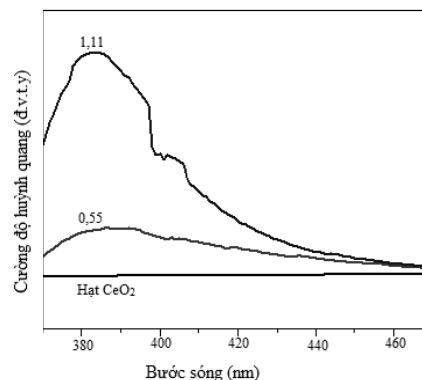
Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của CeO_2 và dây $\text{CeO}_2 - \text{C}$ (1,11mmol)

Hình 6 là phổ hồng ngoại của dây $\text{CeO}_2\text{-C}$. So sánh phổ hồng ngoại của mẫu CeO_2 và $\text{CeO}_2 - \text{C}$ cho thấy khi pha tạp cacbon xuất hiện các đỉnh ứng với liên kết $\text{C} - \text{O} \sim 1302 \text{ cm}^{-1}$ và $\text{C}=\text{O}$ trong khoảng $(1780-1826) \text{ cm}^{-1}$.



Hình 6. Phổ hồng ngoại của dây $\text{CeO}_2\text{-C}$

Hình 7 là phổ huỳnh quang của hạt CeO_2 và $\text{CeO}_2\text{-C}$ khi sử dụng bước sóng kích thích 300nm. Dây nano $\text{CeO}_2 - \text{C}$ phát xạ ở bước sóng 383 nm tương ứng 3,225 eV. Điều này được cho là kết quả của sự chuyển từ dải 4f xuống vùng hóa trị của CeO_2 vì độ rộng vùng cấm giữa hai dải này nằm trong khoảng từ 3,0 đến 3,38 eV [2]. So sánh cường độ huỳnh quang của các mẫu khi đo ở cùng điều kiện với lượng mẫu sử dụng tương đương cho thấy dây CeO_2 pha tạp cacbon ($x = 1,11$) phát quang mạnh hơn chừng 66,67 lần so với hạt CeO_2 và chừng 5 lần so với hỗn hợp gồm hạt và dây nano ($x = 0,55$).



Hình 7. Phổ huỳnh quang của dây $\text{CeO}_2\text{-C}$

4. KẾT LUẬN

Trong bài viết này chúng tôi đã đưa ra được phương pháp chế tạo dây nano CeO_2 pha tạp cacbon. Để tạo ra dây thì nồng độ tiền chất phải là 1,11mmol glucose, thời gian và nhiệt độ tương ứng 12 h, 200°C . Ưu điểm của dây $\text{CeO}_2\text{-C}$ là có thể phát quang với cường độ mạnh gấp 66,67 lần so với hạt CeO_2 và gấp chừng 5 lần so với hỗn hợp hạt và dây $\text{CeO}_2\text{-C}$.

5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K.Eguchi, "Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cell", 1997, Journal of Alloys and Compounds, 250, 486-491.
2. H.N.Ravishanka, Synthesis and Characteruzation of CeO_2 Nanoparticles via Solution combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Acticity Studies 2015, Chemistry Open 4, 146-154.