

ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

LÊ THỊ HOÀ

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU SnO_2 CÓ
CẤU TRÚC NANO ĐA CẤP VÀ ỨNG DỤNG
TRONG CẢM BIẾN KHÍ, XÚC TÁC**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 62.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. GS.TS. TRẦN THÁI HÒA**
- 2. TS. ĐINH QUANG KHIẾU**

Huế, 2014

LỜI CAM ĐOAN

*Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi.
Các số liệu và kết quả nghiên cứu nêu trong luận án là trung thực,
được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố
trong bất kỳ một công trình nào khác.*

Tác giả

LÊ THỊ HÒA

Lời Cảm Ơn

Tôi xin dành những lời đầu tiên và sâu sắc nhất gửi đến GS.TS. Trần Thái Hòa và TS. Đinh Quang Khiếu - hai người Thầy đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện nhất cho tôi hoàn thành bản luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Chủ nhiệm Khoa Hóa, Ban Giám hiệu Trường Đại học Khoa học, Ban Giám đốc Đại học Huế tạo điều kiện thuận lợi cho tôi thực hiện luận án này.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn của mình đến ThS. Phạm Anh Sơn, TS. Lê Văn Khu, Th.S Phạm Văn Hải, ThS. Nguyễn Chí Kiên, ThS. Nguyễn Hùng Mạnh, ThS. Đỗ Thị Thoa, ThS. Trần Công Dũng, ThS. Nguyễn Cửu Tố Quang đã nhiệt tình cùng tôi thực hiện các phép đo đặc trưng và phân tích mẫu.

Tôi cũng xin cảm ơn Bộ môn Hóa lý – Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học và các đồng nghiệp lòng biết ơn sâu sắc vì sự quan tâm, động viên cũng như các ý kiến đóng góp và các thảo luận để thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin dành tình cảm đặc biệt đến gia đình, người thân và các người bạn của tôi. Những người đã luôn mong mỏi, động viên và tiếp sức cho tôi thêm nghị lực để hoàn thành bản luận án này.

Thừa Thiên Huế, tháng 03 năm 2014

Tác giả

MỞ ĐẦU

Oxit thiếc (SnO_2) với cấu trúc cassiterite là một loại chất bán dẫn loại n điển hình ($E_g = 3,6 \text{ eV}$) [6, 106] và là một trong những chất bán dẫn được sử dụng rộng rãi nhất do hoạt tính cảm biến khí, độ bền hoá và độ bền cơ cao. Nhiều nhà khoa học đã và đang quan tâm nghiên cứu oxit thiếc để ứng dụng làm vật liệu cảm biến [64], vật dẫn thấu quang [99] và làm chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ [6, 15, 162]. Vật liệu nano SnO_2 được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như thủy nhiệt [52, 76, 93], dung môi nhiệt [162], sol-gel [9, 118], bốc bay chân không [11], v.v. nhằm tạo ra vật liệu SnO_2 có đặc trưng bề mặt tốt hơn bao gồm diện tích bề mặt riêng lớn, độ tinh thể cao, hình thái xác định. Về phương diện này, vật liệu cấu trúc nano với diện tích bề mặt riêng lớn và lớp bề mặt kiệt điện tử cao (full electron depletion) có nhiều ưu thế [64]. Nhiều loại oxit thiếc có cấu trúc nano đã được nghiên cứu bao gồm: sợi nano (1 chiều hay 1D) [10, 56], nano ống (1D) [24], nano tấm (2D), v.v..

Kết quả nghiên cứu cho thấy độ nhạy khí tăng nhanh khi kích thước hạt nhỏ hơn độ dài Debye (thường vài nm) [150]. Các hạt có thể phân tán đồng nhất trong môi trường lỏng bằng sự ổn định tĩnh điện và không gian. Tuy nhiên, khi các hạt nano được tạo thành thì sự kết tụ (agglomerates) giữa các hạt nano trở nên rất mạnh [51, 118] do lực hút Van der Waals tỉ lệ nghịch với kích thước hạt. Khi đó, các hạt sẽ kết tụ và hình thành cấu trúc đặc khít. Hoạt tính của vật liệu hầu như chỉ do các hạt sơ cấp gần khu vực bề mặt đóng góp, còn phần bên trong các hạt thì gần như không hoạt động.

Gần đây, một xu hướng chế tạo định hướng vật liệu SnO_2 có kích thước nano mới ra đời đó là thiết kế dạng vật liệu cấu trúc nano đa cấp (hierarchical nanostructures) [52, 162] nhằm cải thiện vấn đề kết tụ của vật liệu nano (0D). Vật liệu cấu trúc nano đa cấp là vật liệu được xây dựng từ các khối nano cơ sở ít chiều hơn như hạt nano (0D), sợi nano (1D), tấm nano (2D) v.v.. Cấu trúc nano đa cấp có cấu trúc trật tự không bị giảm diện tích bề mặt, trong khi đó dạng cấu trúc của các hạt nano dễ dàng bị kết tụ. Người ta cho rằng vật liệu cấu trúc nano đa cấp (VLĐC) có thể đạt được các yêu cầu về làm vật liệu cảm biến vì độ chảy (flowable) và độ cảm biến cao; đạt được yêu cầu làm xúc tác vì hoạt tính cao [64]. Mặc khác, có thể

thiết kế chế tạo vật liệu đa cấp bằng cách phân tán các nano oxit hoạt tính lên các vật liệu mao quản trung bình như MCM-41 [15], SBA-15 [114] v.v..Vật liệu mao quản trung bình với đường kính mao quản từ 2 ÷ 50 nm, được sắp xếp trật tự là chất mang tốt cho các phản ứng xúc tác. Chất xúc tác SnO₂ trên nền vật liệu mao quản trung bình là có hoạt tính xúc tác cao đối với một số phản ứng oxy hoá trong tổng hợp hữu cơ như phản ứng tổng hợp nopol [2, 3] và phản ứng oxy hoá phenol [15, 113]. Hoạt tính và độ chọn lọc cao của chất xúc tác là do sự đóng góp của diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc trật tự của chất nền vật liệu mao quản.

Mặc dù, VLĐC SnO₂ đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học nước ngoài nhưng ở Việt Nam chỉ có công bố về tổng hợp vật liệu hạt nano SnO₂ [76], sợi nano SnO₂ [10] và chưa có một công trình công bố nào nghiên cứu một cách có hệ thống về VLĐC SnO₂. Với yêu cầu phát triển và công nghiệp hoá đất nước, xu hướng nghiên cứu vật liệu nano đa cấp SnO₂ ứng dụng vào lĩnh vực gồm điện tử, bán dẫn và xúc tác hữu cơ là cần thiết. Vì vậy, việc nghiên cứu tổng hợp nano SnO₂ đa cấp sẽ có ý nghĩa về mặt lý thuyết cũng như thực tiễn. Do đó, chúng tôi chọn đề tài luận án “**Nghiên cứu tổng hợp vật liệu SnO₂ có cấu trúc nano đa cấp và ứng dụng trong cảm biến khí, xúc tác**”.

Luận án được sắp xếp theo các chương như sau:

Mở đầu

Chương 1. Tổng quan các tài liệu tham khảo cập nhật trong và ngoài nước liên quan đến đề tài luận án, từ đó đặt ra những vấn đề cần giải quyết trong luận án .

Chương 2. Trình bày mục tiêu và nội dung nghiên cứu, các phương pháp phân tích hoá lý sử dụng và phương pháp thực nghiệm để thực hiện luận án.

Chương 3. Trình bày các kết quả tổng hợp VLĐC SnO₂ kiểu quả cầu xốp 0-3 (porous sphere 0-3), kiểu 1-3 lông nhím (hay 1-3 urchin) và kiểu SnO₂ 0-1 MCM-41. Hoạt tính cảm biến khí LPG, ethanol, hydro và hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hoá tổng hợp dihydroxyl benzene sẽ được nghiên cứu và thảo luận.

Kết luận các kết quả đạt được

Danh sách các bài báo đã và đang công bố liên quan đến luận án

Tài liệu tham khảo

Phụ lục.

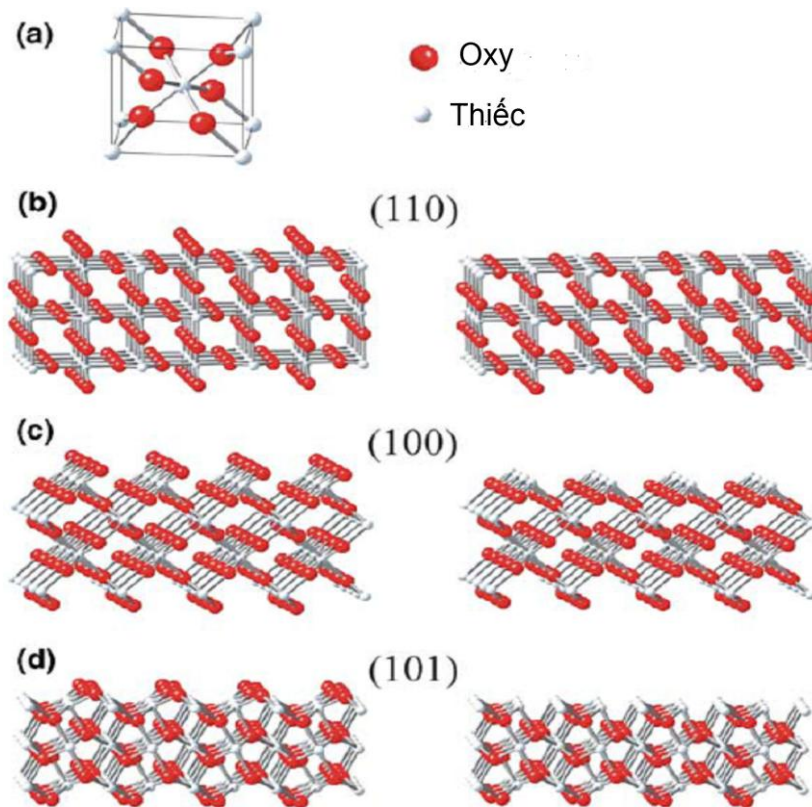
Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

Vật liệu nano SnO₂ (kể cả SnO₂ pha tạp các oxit khác) thường ứng dụng trong ba lĩnh vực chính, đó là: (i) oxit dẫn thấu quang (transparent conducting oxit)(TOC), (ii) cảm biến khí và (iii) xúc tác phản ứng oxy hoá. Ứng dụng thứ nhất không thuộc vào phạm vi của luận án nên chúng tôi không thảo luận ở đây. Trong chương này của luận án, tổng quan về vật liệu nano SnO₂ đa cấp, các ứng dụng về hoạt tính cảm biến khí và xúc tác của các vật liệu tổng hợp.

1.1. TỔNG HỢP SnO₂ CẤU TRÚC NANO ĐA CẤP

1.1.1. Cấu trúc tinh thể SnO₂

Oxit thiếc có hai dạng chủ yếu: stanic oxit (SnO₂) và oxit thiếc (SnO), trong đó SnO₂ tồn tại phổ biến hơn dạng SnO. Năng lượng vùng cấm của SnO₂ xấp xỉ 3,6 ÷ 3,8 eV [6, 36, 139].



Hình 1.1. a. Mô hình tinh thể của SnO₂ với các bề mặt có chỉ số Miller thấp. Tế bào đơn vị rutile được trình bày ở hình b, c, d tương ứng với các mặt (110), (100), (101)[6]









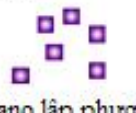

Stanic oxit (SnO_2) cũng tồn tại ở dạng khoáng được gọi là Cassiterite. Nó cũng có cấu trúc rutile như nhiều oxit khác như TiO_2 , RuO_2 , GeO_2 , MnO_2 , VO_2 , IrO_2 và CrO_2 . Cấu trúc rutile có đơn vị tinh thể kiểu tetragonal với nhóm đối xứng $P4_2/m$. Các hằng số mạng lưới là $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$ và $c = 3,1864 \text{ \AA}$ (theo JCPDS: 041-1445).

Hình 1.1 trình bày cấu trúc một đơn vị tinh thể của SnO_2 và các mặt có chỉ số Miller thấp. Năng lượng tương ứng của các mặt (110), mặt (100) hoặc mặt (010), mặt (101) hoặc mặt (011), mặt (001) là 1,20, 1,27, 1,43, 1,84 J/m^2 . Như vậy, mặt (110) có năng lượng bé nhất tiếp theo là mặt (100), (101) và (001).

1.1.2. Định nghĩa và cách gọi tên vật liệu SnO_2 cấu trúc nano đa cấp

Vật liệu nano có cấu trúc nano đa cấp là vật liệu có nhiều chiều hơn được xây dựng từ các khối nano cơ sở ít chiều (nano-building block) như nano hạt 0D, nano sợi 1D, nano tấm (2D), v.v.. Vật liệu nano đa cấp có cấu trúc xốp, sắp xếp trật tự, diện tích bề mặt riêng giảm ít hơn so với trường hợp vật liệu đó ở trạng thái kích thước nano. Người ta nhận thấy VLĐC có thể đáp ứng được các yêu cầu về cảm biến khí và xúc tác là do: (a) độ nhạy khí lớn và tốc độ cảm biến nhanh; (b) tính chất xúc tác được cải thiện về phương diện hoạt tính cũng như độ chọn lọc. Mặt khác, lực hút Van der Waals giữa các hạt cấu trúc đa cấp tương đối yếu vì kích thước các hạt cấu trúc đa cấp thường lớn hơn kích thước các hạt cấu trúc nano cơ sở tương ứng. Ngoài ra, các hạt cấu trúc đa cấp (kích thước micro) dễ chảy (flowable) hơn các dạng bất đẳng hướng có cấu trúc nano như dạng sợi hay dạng ống. Do đó, VLĐC thuận lợi hơn khi phân tán tạo thành huyền phù và màng mỏng. Do những ưu điểm như vậy nên VLĐC được quan tâm và nghiên cứu nhiều.

Hiện nay, vẫn chưa có cách phân loại thống nhất về nhóm vật liệu này. Cách gọi phổ biến nhất để gọi VLĐC thường dựa vào hình dạng tự nhiên của nó hay vật liệu đa cấp kèm theo hình dạng của nó. Ví dụ, vật liệu đa cấp kiểu lá lô hội (3D aloi like SnO_2) [88], hay vật liệu SnO_2 kiểu san hô (coral like SnO_2) [143]. Trong số các công bố thì Lee và cộng sự [64] đã đưa ra cách phân loại chi tiết hơn, dựa vào chiều đơn vị xây dựng nên nó và dạng cấu trúc đa cấp hình thành (hình 1.2). Ví dụ cấu trúc kiểu 1-3 cụm lông nhím (để đơn giản gọi là cấu trúc kiểu lông nhím hay 1-3 urchin) có nghĩa là các đơn vị 1D dạng sợi/dạng que kết hợp tạo thành dạng 3D như con nhím xù lông; cấu trúc dạng 2-3 hoa (2-3 like flower) cho thấy dạng hoa ba chiều 3D được tạo thành từ các tấm 2D.

Đơn vị cấu trúc cơ sở	Cấu trúc nano đa cấp
0-D  Hạt nano	 0-3 cầu rỗng
1-D  Hạt nano, que nano	 1-1 lược 1-1 lược 1-1 bàn chải
	 1-2 rễ cây
	 1-3 lông nhím 1-3 cuộn chỉ 1-3 cầu rỗng lông nhím
2-D  Nano tấm	 2-3 bông hoa 2-3 cầu rỗng bông hoa
3-D  Nano lập phương	 3-3 cầu rỗng

Hình 1.2. Mô hình và cách gọi tên vật liệu nano cấu trúc đa cấp [64]

Trong luận án này, chúng tôi sử dụng cách phân loại trên để gọi tên VLĐC SnO_2 tổng hợp. Theo cách định nghĩa này, có thể xem xét sự tự kết hợp các hạt nano 0D thành các hình cầu xốp 3D, được gọi tên là VLĐC cấu trúc nano kiểu 0-3 cầu xốp (porous sphere 0-3). Vật liệu oxit kim loại phân tán lên vật liệu mao quản cũng tạo thành vật liệu đa cấp, ví dụ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. Các hạt nano Fe_2O_3 (0D) phân tán lên bề mặt SBA-15 (2D) tạo thành vật liệu đa cấp Fe_2O_3 kiểu 0-2 SBA-15. Vật liệu nano SnO_2 (0D) phân tán lên MCM-41 (1D) tạo thành vật liệu đa cấp SnO_2 kiểu 0-1 MCM-41.

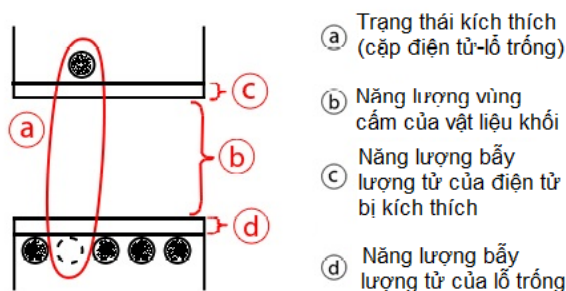
Một trong những hiệu ứng quan trọng đặc trưng của vật liệu nano là hiệu ứng “bẫy lượng tử” (quantum confinement). Trong vật liệu bán dẫn, khi kích thước của hạt nhỏ đến một mức nào đó thì năng lượng vùng cấm của nó phụ thuộc nhiều vào kích thước hạt. Khi kích thước hạt (chấm lượng tử) nhỏ hơn bán kính kích thích (Exciton Bohr radius), các điện tử bị nhốt nhét dẫn đến sự phân tách mức năng

lượng gốc của nó thành các mức năng lượng nhỏ hơn giữa hai mức liên tiếp. Bán kính kích thích Bohr lớn hơn bán kính Bohr do ảnh hưởng của cấu trúc mạng lưới. Khi hạt có bán kính lớn hơn bán kính kích thích Bohr, được gọi là ở trong chế độ bẫy lượng tử yếu (weak confinement regime) và khi nó có bán kính nhỏ hơn hay xấp xỉ bán kính kích thích Bohr được gọi là ở trong bẫy lượng tử mạnh (hình 1.3). Vì vậy, nếu kích thước của hạt đủ nhỏ (thường là nhỏ hơn 10 nm) thì hiệu ứng bẫy lượng tử sẽ chiếm ưu thế. Hiệu ứng này rất quan trọng đối với vật liệu và làm cho vật liệu bán dẫn kích thước nano có tính điện và quang khác biệt với vật liệu dạng khối [91]. Tuy nhiên, hiệu ứng “bẫy lượng tử” đối với vật liệu nano SnO₂ ít được công bố [94]. Bán kính kích thích Bohr của SnO₂ khoảng 2,7 nm [151], vật liệu với kích thước hạt nano xấp xỉ bán kính này thì có chế độ bẫy lượng tử mạnh. Xu và cộng sự [151] đã đưa ra công thức tính toán gần đúng năng lượng vùng cấm hiệu dụng (E_g^{eff}) như sau:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (1.1)$$

Trong đó E_g là năng lượng vùng cấm của dạng khối bằng 3,6 eV, R là bán kính trung bình của hạt nano, $\hbar = h/2\pi$, μ là khối lượng hiệu dụng rút gọn, hằng số điện môi $\epsilon = 14$ và khối lượng rút gọn $\mu \approx m_s^* = 0,275m_e$ (vì $m_s^* \ll m_h^*$, ở đây m_s^* và m_h^* lần lượt là khối lượng hiệu dụng của điện tử và lỗ trống). Khi kích thước lớn hơn đường kính kích thích Bohr nhiều, thì số hạng thứ ba phía bên phải của phương trình (1.1) trở nên rất nhỏ (≈ 0) nên bỏ qua. Trong trường hợp này (chế độ bẫy lượng tử yếu), E_g^{eff} được đơn giản chỉ còn năng lượng bẫy (confinement energies) của điện tử và lỗ trống:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (1.2)$$



Hình 1.3. Năng lượng vùng cấm tăng lên do hiệu ứng “bẫy lượng tử”

1.1.3. Tổng hợp vật liệu đa cấp SnO₂ cấu trúc từ các đơn vị cơ sở cầu (0D)

Tổng hợp nano SnO₂ bằng phương pháp thủy phân SnCl₄ trong điều kiện thủy nhiệt đã được công bố trước đây, nhưng ảnh hưởng của môi trường tổng hợp đến hình thái ít được nghiên cứu. Một trong những công trình đầu tiên theo hướng này được nhóm của Cheng và cộng sự thực hiện [17] đã nghiên cứu ảnh hưởng các ion kim loại và amonium trong môi trường ethanol đến sự phát triển hình thái của SnO₂. Kết quả cho thấy, NaOH làm cho hạt phát triển bất đẳng hướng theo hướng [001] và đóng ở hướng [110] tạo thành các dạng que (rodes), trong khi đó các kim loại kiềm ở chu kỳ lớn như Rb(OH), Cs(OH) hay các amonium như NH₄OH, N(CH₃)₄⁺OH⁻ có khả năng ức chế sự phát triển của hướng [001] tạo ra sự phát triển đẳng hướng, hình thành các hạt nano kích thước khoảng 10 ÷ 16 nm tính theo phương trình Sherrer. Firooz và cộng sự [31] đã sử dụng cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) làm chất ức chế sự phát triển của hạt, tạo ra các hạt nano cầu với nguồn thiếc ban đầu là SnCl₂.2H₂O. Kết quả tạo thành các hạt hình cầu nano kích thước khoảng 50 nm, nhưng mức độ kết tụ vẫn còn cao và các hạt hình cầu này có hình thái không rõ ràng.

Vật liệu nano SnO₂ thường có diện tích bề mặt riêng lớn hơn vật liệu kích thước micro. Diện tích bề mặt riêng của nano SnO₂ biến thiên từ 20 ÷ 200 m²/g, tùy theo phương pháp và kỹ thuật điều chế. Song và Kang đã công bố tổng hợp SnO₂ bằng phương pháp đồng kết tủa, với diện tích bề mặt riêng trong khoảng 24 ÷ 44m²/g [119]. Chen và Gao đã điều chế nano SnO₂ bằng phương pháp nhũ tương đảo kết hợp thủy nhiệt với diện tích bề mặt riêng trong khoảng 107 ÷ 169 m²/g [16]. Fujihara và cộng sự đã tổng hợp nano SnO₂, có diện tích bề mặt riêng trên 110 m²/g bằng phương pháp thủy nhiệt [33]. Xi và cộng sự đã điều chế nano SnO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt, dùng dung môi ethanol đã thu được vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao đến 200 m²/g [149].

Để tạo thành vật liệu cấu trúc đa cấp dạng cầu SnO₂ từ các đơn vị cơ sở nano thường có hai nhóm phương pháp: sử dụng chất tạo khung và phương pháp không sử dụng chất tạo khung. Các chất tạo khung thường được sử dụng là polyethylen glycol [160], glycine [140], v.v..