

## ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ, THỜI GIAN VÀ TỐC ĐỘ GIA NHIỆT ĐẾN HÌNH THÁI CỦA VẬT LIỆU SnO<sub>2</sub>

Đặng Thị Thanh Nhân\*, Hoàng Thị Trang, Ngô Duy Ý, Lê Quốc Thắng

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, Huế, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Đặng Thị Thanh Nhân <nhandang@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 02-04-2021; Ngày chấp nhận đăng: 05-05-2021)

**Tóm tắt.** SnO<sub>2</sub> có cấu trúc đa cấp hình bông hoa dạng que đã được tổng hợp bằng cách tiến hành nhiệt phân SnO<sub>2</sub>/chitosan trong môi trường khí nitơ. Các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái của sản phẩm đã được khảo sát bao gồm nhiệt độ nung, thời gian nung và tốc độ gia nhiệt. Kết quả cho thấy tiến hành nung SnO<sub>2</sub>/chitosan trong khí nitơ ở 500 °C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút thu được sản phẩm SnO<sub>2</sub>/cacbon có dạng màng bền và giữ nguyên hình dạng của màng SnO<sub>2</sub>/chitosan ban đầu, SnO<sub>2</sub> có tính tinh thể cao và có cấu trúc đa cấp hình bông hoa. Vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét và phân tích nhiệt trọng lượng. Quá trình hình thành cấu trúc đa cấp hình bông hoa dạng que của SnO<sub>2</sub> đã được đề nghị.

**Từ khóa:** tổng hợp, cấu trúc đa cấp, nhiệt phân, SnO<sub>2</sub>

## Effects of temperature, time, and rate of heating on SnO<sub>2</sub> morphologies

Dang Thi Thanh Nhan\*, Hoang Thi Trang, Ngo Duy Y, Le Quoc Thang

Department of Chemistry, University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

\* Correspondence to Dang Thi Thanh Nhan <nhandang@hueuni.edu.vn>

(Received: 02 April 2021; Accepted: 05 May 2021)

**Abstract.** In this work, rod-flower-like SnO<sub>2</sub> hierarchical micro-nanostructures are successfully synthesized via pyrolysis of SnO<sub>2</sub>/chitosan in a nitrogen atmosphere. The effects of the heating temperature, time and rate of the thermolysis on the morphologies of the as-prepared products were evaluated. The optimized parameters to synthesis flower-like ensembles composed of nanorods found are as follows: temperature 500 °C, time six hours, and heating rate 10 °C/min. The structural properties of the material are systematically investigated by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The mechanism of the material formation is proposed.

**Keywords:** nanostructures, SnO<sub>2</sub>, rod-flower-like, pyrolysis

## 1 Mở đầu

Vật liệu bán dẫn oxit kim loại có cấu trúc nano đang rất được chú ý nhờ có nhiều tính chất vật lý và hóa học đặc trưng cũng như khả năng ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực như điện hóa, xúc tác và cảm biến [1-3]. Trong số đó, SnO<sub>2</sub> được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm do tính chất điện và quang học độc đáo của nó [4-5], có thể ứng dụng vào các lĩnh vực khác nhau như cảm biến khí, cảm biến sinh học, xúc tác, chuyển hóa năng lượng [6-7]. Nhằm cải thiện khả năng ứng dụng của họ vật liệu này, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành để chế tạo các dạng vật liệu nano SnO<sub>2</sub> với cấu trúc mao quản trung bình và có trật tự. Dạng cấu trúc này thường có hệ thống mao quản đồng nhất về kích thước và kết nối với nhau, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán các phân tử phản ứng tới các tâm hoạt động [8]. Mặt khác, diện tích bề mặt lớn do có độ rỗng cao cũng sẽ tạo ra các điểm hoạt động phong phú và đa dạng. Nhiều phương pháp đã được sử dụng để điều chế vật liệu SnO<sub>2</sub> với cấu trúc nano, diện tích bề mặt lớn như phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel và chất định hướng cấu trúc [8-10]. Trong đó, phương pháp sử dụng chất định hướng cấu trúc đang được nghiên cứu rộng rãi do có thể điều chế được SnO<sub>2</sub> có cấu trúc trật tự và kiểm soát được kích thước lỗ rỗng [8, 11]. Các chất nền thường dùng là các copolymer khối như poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) (PEO-b-PEO), polystyrene-block-poly(ethylene oxide) (PS-b-PEO)... [12, 13]. Các polymer thiên nhiên như tinh bột, alginate, chitosan, cellulose... hiện cũng đang rất được quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực làm chất định hướng cấu trúc cho các loại vật liệu nano [14-21]. Ưu điểm của các biopolymer này là khả năng tạo phức tốt với các ion kim loại, có khả năng tự phân hủy và thân thiện với môi trường.

Trong nghiên cứu này, màng chitosan (CTS) đã được sử dụng làm chất định hướng cấu trúc để tổng hợp vật liệu composite SnO<sub>2</sub>/carbon có cấu

trúc đa cấp. Chúng tôi đã khảo sát nhiệt độ nung, thời gian nung và tốc độ gia nhiệt.

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Hóa chất và thiết bị

Chitosan (DDA 90–95%) được điều chế từ vỏ cua dựa theo quy trình [22]. Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu gồm SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (độ tinh khiết ≥99,0%, Sigma – Aldrich, Hoa Kỳ), NaOH (≥96,0%, Xilong Scientific, Trung Quốc) và ethanol (EtOH) 96% (Xilong Scientific, Trung Quốc).

### 2.2 Điều chế SnO<sub>2</sub>/chitosan

Vật liệu SnO<sub>2</sub>/chitosan (SnO<sub>2</sub>/CTS) được tổng hợp theo quy trình sau [23]: trước tiên, chuẩn bị dung dịch SnCl<sub>4</sub>/EtOH 0,75 M bằng cách hòa tan 13,168 g SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O vào 50 mL EtOH 96%. Ngâm 1,074 g CTS vào 50 mL dung dịch SnCl<sub>4</sub>/EtOH trên trong 30–60 phút. Sau đó lấy ra, để khô tự nhiên trong không khí 30 phút và tiếp theo sấy khô trong tủ sấy ở 50 °C trong 2–3 giờ. Lặp lại quá trình trên sáu lần thu được 1,402 g màng SnCl<sub>4</sub>/CTS màu trắng đục, óng ánh. Tiến hành quá trình dung nhiệt SnCl<sub>4</sub>/CTS trong 100 mL dung dịch EtOH chứa 0,403 g NaOH ở 80 °C trong 8 giờ. Sau đó rửa nhiều lần bằng EtOH và cuối cùng với hỗn hợp ethanol/nước (9:1, v/v). Tiến hành sấy khô trong tủ sấy ở 50 °C trong 24 giờ và thu được sản phẩm SnO<sub>2</sub>/CTS.

### 2.3 Tổng hợp SnO<sub>2</sub>/cacbon

Tiến hành nung vật liệu SnO<sub>2</sub>/CTS trong môi trường khí nito để thu được sản phẩm composite SnO<sub>2</sub>/cacbon (SnO<sub>2</sub>/C). Chương trình nung được thực hiện như sau [24]: đầu tiên, tiến hành nung SnO<sub>2</sub>/CTS ở 100 °C trong hai giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút. Sau đó tiếp tục nung ở các nhiệt độ 300–600 °C trong 3–6 giờ với tốc độ gia nhiệt 2–20 °C/phút, thu được sản phẩm SnO<sub>2</sub>/C. Các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình tổng hợp đã được khảo

sát bao gồm nhiệt độ nung (300, 400, 500 và 600 °C), thời gian nung (3, 4, 5 và 6 giờ) và tốc độ gia nhiệt (2, 5, 10 và 20 °C/phút).

## 2.4 Các phương pháp đặc trưng

Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ tia X Advance Bruker D8 X-ray diffractometer, sử dụng nguồn bức xạ  $\text{CuK}\alpha$  với bước sóng 1,5406 Å, góc quét  $2\theta$  thay đổi từ 20 đến 80°. Hình thái của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (Jeol JSM-6490LV). Phân tích nhiệt trọng lượng được thực hiện trên thiết bị Labsys TG/DSC-SETARAM thermogravimetric analyzer: gia nhiệt 5–10 mg mẫu vật liệu trong không khí từ nhiệt độ phòng đến 900 °C với tốc độ 20 °C/phút.

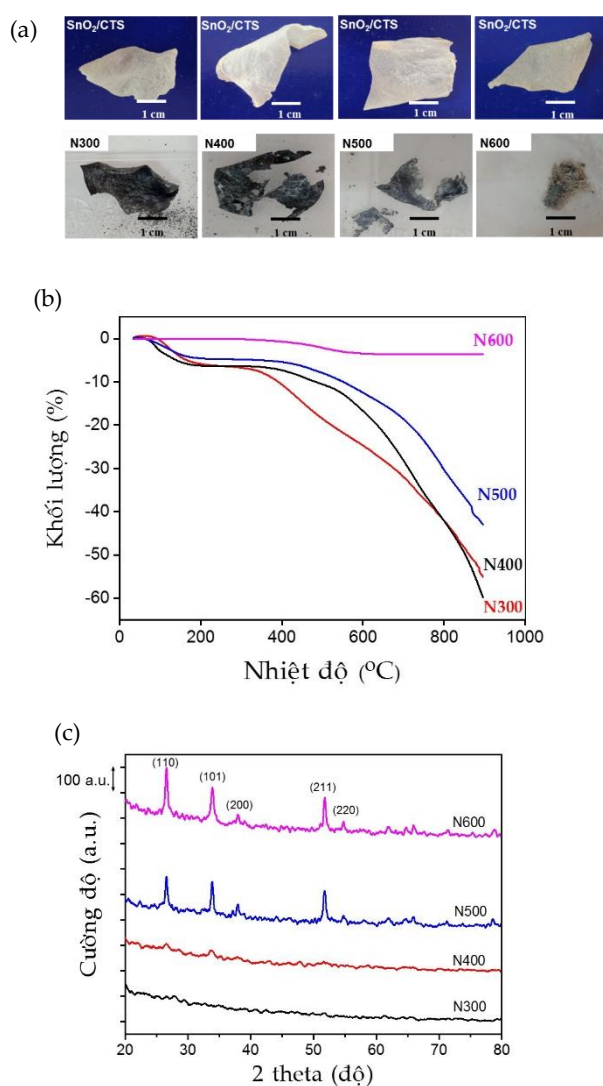
## 3 Kết quả và thảo luận

### 3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Các mẫu vật liệu  $\text{SnO}_2/\text{CTS}$  được nung trong môi trường khí nitơ ở 300, 400, 500 và 600 °C và thu được các sản phẩm  $\text{SnO}_2/\text{C}$  tương ứng, ký hiệu là N300, N400, N500 và N600. Các mẫu vật liệu N300, N400 và N500 thu được ở dạng màng màu đen, trên bề mặt có các hạt màu trắng (Hình 1a). Riêng mẫu N600 có màu trắng xám. Kết quả phân tích TGA trong không khí (Hình 1b) cho thấy các sản phẩm N300, N400, N500 và N600 đều chứa cacbon với hàm lượng tương ứng là 59,87, 55,03, 42,99 và 3,60%. Như vậy, khi tăng nhiệt độ nung, cacbon trong các vật liệu thu được cũng bị phân hủy và dẫn đến hàm lượng cacbon trong vật liệu giảm dần.

Hình 1c trình bày giản đồ XRD của các mẫu N300, N400, N500 và N600. Trên giản đồ của các mẫu đều xuất hiện peak nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ (110), (101), (211) đặc trưng cho cấu trúc tetragonal rutile của  $\text{SnO}_2$  với các hằng số mạng lưới phù hợp với số liệu Cassiterite JCPDS (041-1445) có  $a = b = 4,74$  Å và  $c = 3,19$  Å, nhóm

không gian P42/mnm (136) [6]. Trong đó, cường độ của các peak nhiễu xạ tăng dần khi tăng nhiệt độ nung. Trên giản đồ XRD của mẫu N500 và N600 còn xuất hiện thêm peak nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ (200) và (220). Kết quả này cho thấy độ kết tinh của  $\text{SnO}_2$  trong các mẫu vật liệu tăng dần và hoàn thiện hơn khi tăng nhiệt độ nung. Không tìm thấy peak tinh thể của cacbon trên giản đồ XRD của các mẫu vật liệu  $\text{SnO}_2/\text{C}$ , chứng tỏ cacbon trong các mẫu vật liệu tồn tại ở dạng vô định hình.

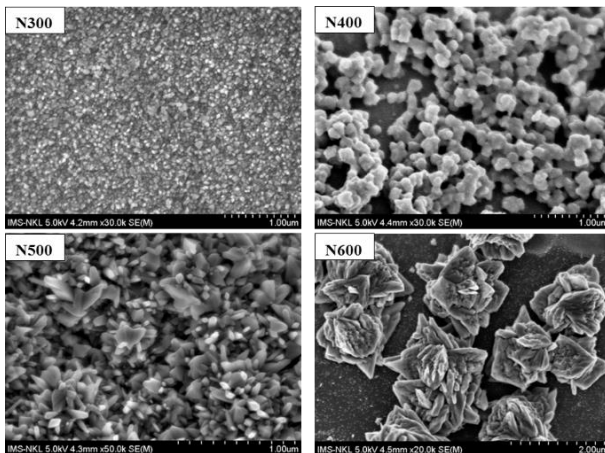


**Hình 1.** (a) Các mẫu vật liệu  $\text{SnO}_2/\text{C}$  thu được ở các nhiệt độ khảo sát, (b) Giản đồ TGA trong không khí và (c) Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu N300, N400, N500 và N600

Ảnh SEM các mẫu vật liệu (Hình 2) cho thấy khi nung ở 300 °C (mẫu N300) thì thu được các hạt SnO<sub>2</sub> riêng lẻ, phân bố trên bề mặt vật liệu. Khi tăng nhiệt độ nung lên 400 °C (mẫu N400), các hạt SnO<sub>2</sub> tạo thành kết tụ với nhau thành dạng que, sau đó các que kết nối với nhau thành một mạng lưới nhưng vẫn chưa có hình thái xác định. Khi tăng nhiệt độ nung lên 500 °C (mẫu N500), các hạt SnO<sub>2</sub> tạo thành kết tụ thành hình dạng que, sau đó các que tự sắp xếp thành hình các bông hoa (rod-flower-like). Các bông hoa xếp gần nhau tạo thành các cụm hoa và phân bố rộng khắp trên bề mặt vật liệu. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên 600 °C (mẫu N600), các hạt SnO<sub>2</sub> kết tụ thành dạng tấm, sau đó các tấm này sắp xếp thành hình những bông hoa và phân bố riêng lẻ trên bề mặt vật liệu.

Như vậy, quá trình tăng nhiệt độ nung đã kèm theo sự tự sắp xếp của các tinh thể SnO<sub>2</sub> từ các hạt tinh thể riêng lẻ (300 °C) kết tụ thành dạng que ở 400 °C, các que này đã tự sắp xếp thành hình bông hoa ở 500 °C. Sự hình thành tinh thể SnO<sub>2</sub> dạng que cũng đã được ghi nhận trong một số kết quả nghiên cứu trước đây [7, 24-27]. Tuy nhiên, sự hình thành cấu trúc đa cấp hình bông hoa dạng que chỉ ghi nhận được trong một số công trình [28, 29].

Từ kết quả phân tích TGA, XRD và SEM, chúng tôi chọn nung mẫu ở 500 °C trong khí N<sub>2</sub> cho các thí nghiệm tiếp theo.

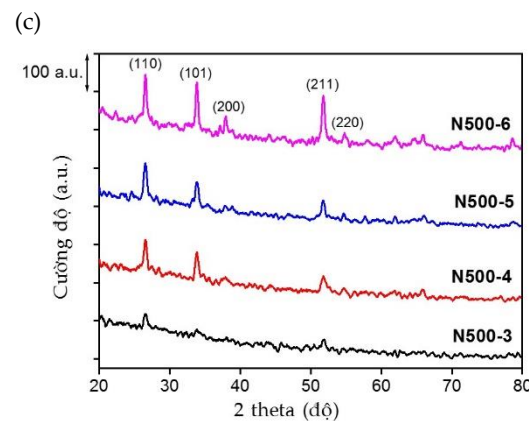
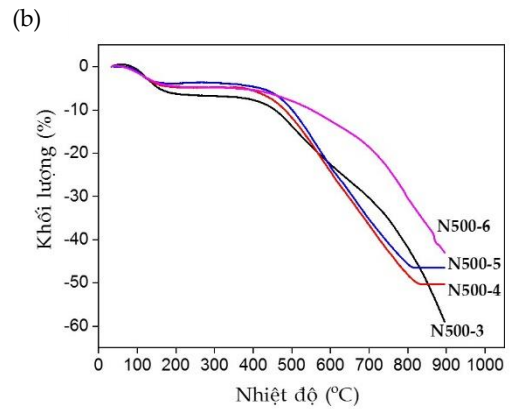
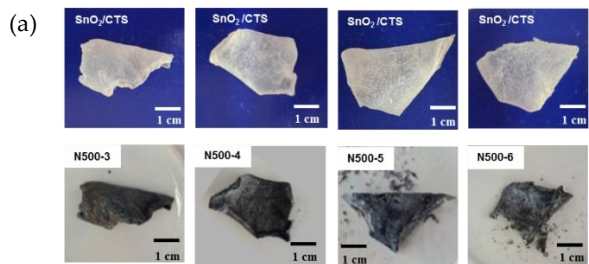


**Hình 2.** Ảnh SEM các mẫu vật liệu N300, N400, N500 và N600

### 3.2 Ảnh hưởng của thời gian nung

Tiến hành nung vật liệu SnO<sub>2</sub>/CTS ở 500 °C trong 3 giờ (mẫu N500-3), 4 giờ (mẫu N500-4), 5 giờ (mẫu N500-5) và 6 giờ (mẫu N500-6).

Các sản phẩm thu được trong các thời gian nung khác nhau đều có dạng màng màu đen; trên bề mặt màng có các hạt màu trắng (Hình 3a).



**Hình 3.** (a) Các mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub>/C thu được ở các thời gian khảo sát, (b) Giản đồ TGA trong không khí và (c) Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu N500-3, N500-4, N500-5 và N500-6

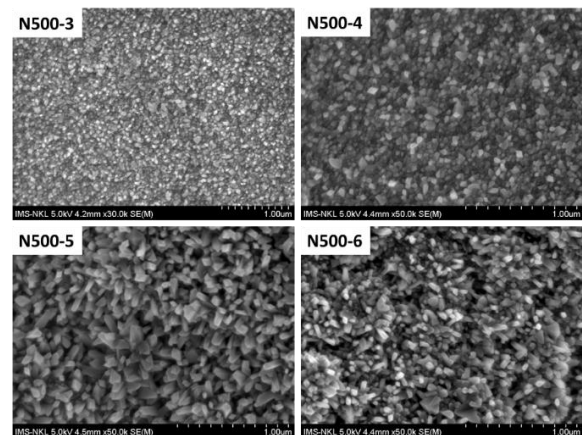
Kết quả phân tích TGA trong không khí các mẫu N500-3, N500-4, N500-5 và N500-6 (Hình 3b) cho thấy các mẫu sản phẩm đều chứa cacbon với hàm lượng tương ứng là 52,21, 45,50, 42,81 và 38,17%. Khi tăng thời gian nung, cacbon trong các mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub>/C bị phân hủy, dẫn đến hàm lượng cacbon trong vật liệu giảm dần.

Trên giản đồ XRD của tất cả các mẫu đều xuất hiện peak nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ (110), (101), (211), (200) và (220) đặc trưng cho cấu trúc tetragonal rutile của SnO<sub>2</sub> (Hình 3c). Cường độ các peak nhiễu xạ của các mẫu cũng tăng lên rõ rệt theo thời gian nung, chứng tỏ độ kết tinh của SnO<sub>2</sub> tăng lên. Khi nung trong 6 giờ, peak nhiễu xạ của mẫu N500-6 thu được có cường độ lớn và peak nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ (200), (220) xuất hiện rõ, chứng tỏ SnO<sub>2</sub> ở mẫu N500-6 có độ kết tinh cao nhất trong các mẫu khảo sát.

Ảnh SEM (Hình 4) cho thấy hình thái của sản phẩm có sự thay đổi phụ thuộc vào thời gian nung và được thể hiện như sau: Khi tiến hành nung trong 3 giờ, các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> có kích thước tương đối đồng đều, phân bố rộng khắp trên bề mặt vật liệu và chưa tạo thành hình thái xác định. Khi tăng thời gian nung lên 4 giờ, các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> kết tụ thành các hạt lớn hơn. Khi thời gian nung tăng lên 5 giờ, các hạt SnO<sub>2</sub> kết tụ thành dạng hình que và các que tự sắp xếp theo nhiều hướng khác nhau. Ảnh SEM của mẫu N500-6 cho thấy sự hình thành hình dạng giống như bông hoa tạo thành từ các que.

Như vậy, trong quá trình nung đã xảy ra sự tự sắp xếp của các tinh thể SnO<sub>2</sub> bằng cách kết tụ các hạt tinh thể lại thành dạng que và các que này tự sắp xếp tạo hình bông hoa. Quá trình hình thành cấu trúc đa cấp hình bông hoa dạng que của các tinh thể SnO<sub>2</sub> được minh họa trên Hình 5.

Từ các kết quả phân tích ảnh mẫu thực nghiệm, TGA, XRD và SEM, chúng tôi chọn thời gian nung 6 giờ trong khí N<sub>2</sub> ở 500 °C để khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt.



Hình 4. Ảnh SEM các mẫu N500-3, N500-4, N500-5 và N500-6



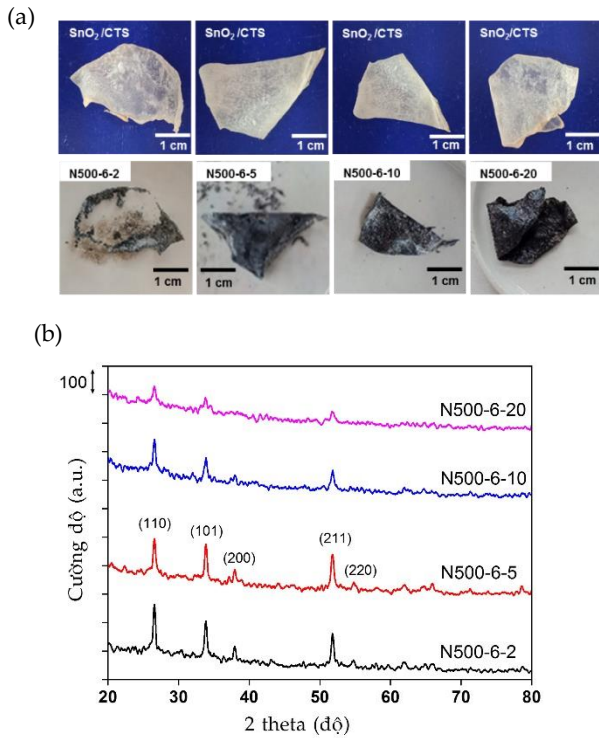
Hình 5. Minh họa sự hình thành cấu trúc hình bông hoa dạng que của các tinh thể SnO<sub>2</sub>

### 3.3 Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt

Tốc độ gia nhiệt được khảo sát trong nghiên cứu này là 2 °C/phút (mẫu N500-6-2), 5 °C/phút (mẫu N500-6-5), 10 °C/phút (mẫu N500-6-10) và 20 °C/phút (mẫu N500-6-20). Sản phẩm được trình bày ở Hình 6a.

Kết quả cho thấy tốc độ gia nhiệt có ảnh hưởng đến hình dạng của sản phẩm SnO<sub>2</sub>/C thu được sau khi nung SnO<sub>2</sub>/CTS trong khí N<sub>2</sub> và được thể hiện như sau: Khi tiến hành ở tốc độ gia nhiệt là 5, 10 và 20 °C/phút thì sản phẩm tạo thành ở dạng màng đen và trên bề mặt có nhiều hạt tinh thể trắng xám (mẫu N500-6-5, mẫu N500-6-10 và N500-6-20). Riêng mẫu N500-6-2 có dạng màng không bền và màng bị phân hủy một phần. Như vậy, khi tiến hành nhiệt phân ở tốc độ gia nhiệt lớn thì sản phẩm thu được có dạng màng bền và giữ nguyên hình dạng của màng SnO<sub>2</sub>/CTS ban đầu.

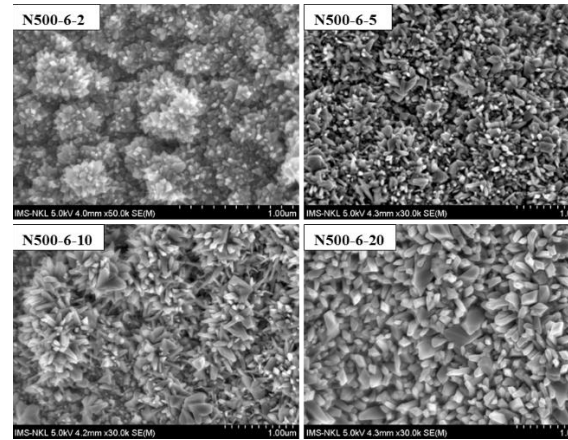




**Hình 6.** (a) Ảnh thực nghiệm và (b) Giản đồ XRD của các mẫu N500-6-2, N500-6-5, N500-6-10 và N500-6-20

Giản đồ XRD các mẫu N500-6-2, N500-6-5, N500-6-10 và N500-6-20 (Hình 6b) cho thấy các peak nhiễu xạ tương ứng với các mặt phản xạ (110), (101), (211), (200), (220) đặc trưng của cấu trúc tetragonal rutile của SnO<sub>2</sub>. Độ kết tinh của SnO<sub>2</sub> phụ thuộc vào tốc độ gia nhiệt. Khi tốc độ gia nhiệt tăng lên thì cường độ peak của các mặt (110), (101) và (211) có xu hướng giảm dần. Khi gia nhiệt nhanh với tốc độ 20 °C/phút, SnO<sub>2</sub> tạo thành có độ kết tinh thấp nhất trong các mẫu khảo sát.

Hình 7 trình bày ảnh SEM của các mẫu N500-6-2, N500-6-5, N500-6-10 và N500-6-20. Hình thái của vật liệu SnO<sub>2</sub>/C tổng hợp được có sự thay đổi theo tốc độ gia nhiệt. Khi tiến hành nung ở tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút, các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> kết tụ thành các que ngắn và nhỏ, kích thước các que không đồng đều. Sau đó, các que tự sắp xếp thành hình dạng các bông hoa và phân bố rộng khắp trên bề mặt vật liệu. Khi tăng tốc độ gia nhiệt lên 5 °C/phút, các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> kết tụ thành các que có bề rộng khoảng 25–30 nm. Các que này dài hơn



**Hình 7.** Ảnh SEM các mẫu N500-6-2, N500-6-5, N500-6-10 và N500-6-20

nhưng có bề rộng nhỏ hơn so với ở mẫu N500-6-2 và kích thước của các que lúc này cũng không đồng đều. Sau đó, các que tự sắp xếp thành các hình bông hoa và phân bố trải rộng trên bề mặt vật liệu tương tự mẫu N500-6-2. Tiếp tục tăng tốc độ gia nhiệt lên 10 °C/phút; lúc này các hạt tinh thể SnO<sub>2</sub> tạo thành cũng kết tụ thành các que nhọn, kích thước đồng đều với bề rộng khoảng 30 nm. Tiếp theo, các que sắp xếp thành hình các bông hoa và phân bố đồng đều trên bề mặt vật liệu. Khi tăng tốc độ gia nhiệt lên 20 °C/phút, các que tạo thành lúc này lớn hơn với bề rộng khoảng 65–70 nm; các que phân bố không trật tự và không quan sát được rõ hình dạng bông hoa như các mẫu N500-6-2, N500-6-5 và N500-6-10.

Như vậy, từ các kết quả phân tích ở trên, điều kiện nung trong khí N<sub>2</sub> ở 500 °C trong thời gian 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút được lựa chọn để tổng hợp nanocomposite SnO<sub>2</sub>/C từ SnO<sub>2</sub>/CTS. Vật liệu SnO<sub>2</sub>/C tổng hợp giữ được hình dạng của màng SnO<sub>2</sub>/CTS ban đầu, SnO<sub>2</sub> thu được có độ kết tinh cao và có cấu trúc nano đa cấp hình bông hoa dạng que.

#### 4 Kết luận

Các điều kiện tổng hợp vật liệu SnO<sub>2</sub>/C từ SnO<sub>2</sub>/CTS đã được khảo sát bao gồm nhiệt độ

nung, thời gian nung và tốc độ gia nhiệt. Kết quả cho thấy tiến hành nung SnO<sub>2</sub>/CTS trong khí nitơ ở 500 °C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút thì thu được sản phẩm SnO<sub>2</sub>/C ở dạng màng bền và giữ nguyên hình dạng của màng SnO<sub>2</sub>/CTS ban đầu. SnO<sub>2</sub> tổng hợp được có cấu trúc tetragonal rutile với độ kết tinh cao và tồn tại ở dạng cấu trúc đa cấp hình bông hoa. Trong quá trình nung đã có sự tự sắp xếp của các tinh thể nano SnO<sub>2</sub> thành dạng que và sau đó các que sắp xếp lại thành hình bông hoa.

### Thông tin tài trợ

Công trình này do Đại học Huế tài trợ trong Đề tài mã số DHH2019-03-127.

### Tài liệu tham khảo

1. De A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*. 2018; 229:206-217.
2. Yang Y, Niu S, Han D, Liu T, Wang G, Li Y. Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(19):1700555.
3. George JM, Antony A, Mathew B. Metal Oxide Nanoparticles in Electrochemical Sensing and Biosensing: A Review. *Microchimica Acta*. 2018;185(7):358.
4. Nguyen DC, Duong TQ. Progress through synergistic effects of heterojunction in nanocatalysts – Review. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2020;58(4): 434-463.
5. Le TH, Nguyen DC, Tran TH, Dinh QK, Hoang TL, Duong TQ, et al. Synthesis, characterization, and comparative gas sensing properties of tin dioxide nanoflowers and porous nanospheres, *Ceramics International*. 2015; 41(10):14819-14825.
6. Li X, Peng K, Dou Y, Chen J, Zhang Y, An G. Facile synthesis of wormhole-like mesoporous tin oxide via evaporation-induced self-assembly and the enhanced gas-sensing properties. *Nanoscale Research Letters*. 2018;13(1):14.
7. Liu J, Li Y, Huang X, Zhu Z. Tin Oxide Nanorod Array-Based Electrochemical Hydrogen Peroxide Biosensor. *Nanoscale Research Letters*. 2010;5(7):1177-1181.
8. Chi WS, Lee CS, Long H, Oh MH, Zettl A, Carraro C, et al. Direct organization of morphology-controllable mesoporous SnO<sub>2</sub> using amphiphilic graft copolymer for gas-sensing applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(42):37246-37253.
9. Yu H, Yang T, Wang Z, Li Z, Xiao B, Zhao Q, et al. Facile synthesis cedar-like SnO<sub>2</sub> hierarchical micro-nanostructures with improved formaldehyde gas sensing characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;724:121-129.
10. Aziz M, Abbas SS, Baharom WRW. Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by Sol-gel method. *Materials Letters*. 2013;91:31-34.
11. Ćosović V, Ćosović A, Talijan N, Živković D, Manasijević D, Minić D. Improving dispersion of SnO<sub>2</sub> nanoparticles in Ag-SnO<sub>2</sub> electrical contact materials using template method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013; 567:33-39.
12. Li T, Schultea L, Hansena O, Ndoni S. Nanoporous Gyroid TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> by melt infiltration of block copolymer templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015;210:161-168.
13. Yin S, Tian T, Wienhold KS, Weindl CL, Guo R, et al. Key factor study for amphiphilic block copolymer-templated mesoporous SnO<sub>2</sub> thin film synthesis: Influence of solvent and catalyst. *Advanced Materials Interfaces*. 2020;7(18):2001002.
14. Ahmed MA, AbdelMessih MF, El-Sherbeny EF, El-Hafez SF, Khalifa AMM. Synthesis of metallic silver nanoparticles decorated mesoporous SnO<sub>2</sub> for removal of methylene blue dye by coupling adsorption and photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017;346:77-88.
15. Jin PP, Zou X, Zhou LJ, Zhao J, Chen H, Tian Y, et al. Biopolymer-assisted construction of porous SnO<sub>2</sub> microspheres with enhanced sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;204:142-148.
16. Chowdhury R, Barah N, Rashid H. Facile biopolymer assisted synthesis of hollow SnO<sub>2</sub> nanostructures and their application in dye removal. *ChemistrySelect*. 2016;1(15):4682-4689.
17. Yu C, Li X, Liu Z, Yang X, Huang Y, Lin J, et al. Synthesis of hierarchically porous TiO<sub>2</sub> nanomaterials using alginate as soft templates. *Materials Research Bulletin*. 2016;83:609-614.

18. Ganesan R, Gedanken A. Synthesis of  $\text{WO}_3$  nanoparticles using a biopolymer as a template for electrocatalytic hydrogen evolution. *Nanotechnology*. 2007;19(2):025702.
19. Dutta S, Patra AK, De S, Bhaumik A, Saha B. Self-assembled  $\text{TiO}_2$  Nanospheres by Using a Biopolymer as a Template and Its Optoelectronic Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(3):1560-1564.
20. Xie Y, Kocafe D, Chen C, Kocafe Y. Review of research on template methods in preparation of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*. 2016;2016:1-10.
21. Dang TTN, Chau TLT, Duong VH, Le TH, Tran TVT, Le QT, et al. Water-soluble chitosan-derived sustainable materials: Towards filaments, aerogels, microspheres, and plastics. *Soft Matter*. 2017;13(40):7292-7299.
22. Nhân ĐTT, Anh NTL, Thăng LQ, Nghiên cứu tổng hợp Chitosan -  $\text{SnO}_2$  có cấu trúc đa cấp: Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến hình thái của  $\text{SnO}_2$ , *Tạp chí Hóa học*, 2019;57(4E1,2):120-124.
23. Dang TTN, Nguyen TD, Lizundia E, Le QT, MacLachlan MJ. Biomimetic mesoporous cobalt ferrite/carbon nanoflake helices for freestanding lithium-ion battery anodes. *ChemistrySelect*. 2020;5(27):8207-8217.
24. Khuc QT, Vu XH, Dang DV, Nguyen DC. The influence of hydrothermal temperature on  $\text{SnO}_2$  nanorod formation. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;1(2):025010.
25. Xi G, Ye J. Ultrathin  $\text{SnO}_2$  nanorods: Template and surfactant-free solution phase synthesis, growth mechanism, optical, gas-sensing, and surface adsorption properties. *Inorganic Chemistry*. 2010;49(5):2302-2309.
26. Inderan V, Lim SY, Ong TS, Bastien S, Braidy N, Lee HL. Synthesis and Characterisations of  $\text{SnO}_2$  Nanorods via Low Temperature Hydrothermal Method. *Superlattices and Microstructures*. 2015;88:396-402.
27. Liang Y, Fang B. Hydrothermal synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanorods: Morphology dependence, growth mechanism and surface properties. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(10):4118-4124.
28. Liu Y, Guo Y, Liu Y, Xu X, Peng H, Fang X, et al.  $\text{SnO}_2$  nano-rods promoted by In, Cr and Al cations for toluene total oxidation: The impact of oxygen property and surface acidity on the catalytic activity. *Applied Surface Science*. 2017;420:186-195.
29. Tan L, Wang L, Wang Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanostructures with different morphologies and their optical properties. *Journal of Nanomaterials*. 2011;2011:1-10.