

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO TỪ TÍNH $\text{LaFeO}_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL SỬ DỤNG LÒNG TRẮNG TRỨNG

Nguyễn Anh Tiến<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Minh Thúy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trường THPT Năng khiếu, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 29-10-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

### Abstract

$\text{LaFeO}_3$  perovskite nanomaterial has been synthesized by sol-gel method using egg whites through the hydrolysis of La(III) and Fe(III) cations in the boiling water. The results of DTA/TGA/DrTGA, XRD, SEM, TEM methods showed that uniform nanostructured  $\text{LaFeO}_3$  crystals with the particles size of 30 nm were obtained after calcination at 600 °C. The magnetic characteristics of  $\text{LaFeO}_3$  material such as  $M_r$ ,  $M_s$ ,  $H_c$  decreased with the increasing of crystals size.

**Keywords.**  $\text{LaFeO}_3$ , nanomaterial, magnetic properties, sol-gel method, egg white.

### 1. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu chế tạo vật liệu perovskit  $\text{ABO}_3$  có thành phần, cấu trúc và tính chất mong muốn là một thách thức đối với các nhà khoa học [1, 2]. Hiện nay, vật liệu nano  $\text{ABO}_3$  (trong trường hợp riêng, A = La, Y; B = Fe) đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như điện tử [3-6], công nghệ xử lý hóa dầu [7], xử lý môi trường, cảm biến nhạy hơi cồn [8], ... và đang thu hút được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, do chúng có những tính chất ưu việt hơn so với vật liệu khối truyền thống. Vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  cũng được nghiên cứu nhiều cho mục đích làm chất xúc tác cho các phản ứng oxi hóa từng phần hydrocacbon, CO,  $\text{NO}_x$ , *m*-xylen, ... [2, 9-11].

Để tổng hợp vật liệu perovskit  $\text{LaFeO}_3$  kích thước nanomet các tác giả thường sử dụng một số phương pháp cơ bản như đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng [12], phương pháp sol-gel hoặc đốt cháy gel [9, 10] (với chất trợ gel là axit xitric, polyvinyl ancol (PVA), etylen glycol), phương pháp đồng tạo phức [8], v. v. Các phương pháp này có ưu điểm là quá trình kết tinh vật liệu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với phương pháp gốm truyền thống, vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  thu được có độ đồng nhất và độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, tổng hợp vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  theo các phương pháp này đòi hỏi phải khảo sát nhiều yếu tố ảnh hưởng lên quá trình hình thành đơn pha tinh thể như nhiệt độ, thời gian nung, pH, tỉ lệ mol chất tạo gel/ion kim loại, nhiệt độ tạo gel,.... Các công việc này đòi hỏi tốn nhiều thời gian và công sức.

Trong công trình nghiên cứu trước đây [12], nhóm tác giả đã tổng hợp thành công vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  bằng phương pháp đồng kết tủa các cation La(III) và Fe(III) với tác nhân kết tủa là dung dịch nước amoniac thực hiện ở nhiệt độ phòng và thông qua giai đoạn thủy phân các cation La(III) và Fe(III) trong nước sôi. Các hạt  $\text{LaFeO}_3$  tạo thành sau khi nung kết tủa ở 950 °C (*t* = 1 giờ) có kích thước trong khoảng 100-200 nm, trong đó mẫu điều chế thông qua giai đoạn thủy phân các cation La(III), Fe(III) trong nước đun sôi trước, sau đó mới cho tác nhân kết tủa vào có cấu tạo gồm những hạt tương đối đồng nhất về hình thái và kích thước. Tuy nhiên, trong công trình [12] và cả các công trình trích dẫn chưa công bố các đặc trưng từ tính của vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$ .

Sự kết hợp chất trợ gel là lòng trắng trứng (LTT) với quá trình thủy phân các cation Fe(III) và La(III) trong nước sôi để giảm kích thước hạt  $\text{LaFeO}_3$  và nghiên cứu các đặc trưng từ tính của chúng là mục tiêu của công trình này. Việc chọn LTT làm chất trợ gel xuất phát từ công trình tổng hợp nano  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [13] và  $\text{CeO}_2$  [14], do LTT là một sản phẩm của thiên nhiên, rẻ tiền, thân thiện với môi trường và là một chất kết dính có khả năng bao bọc các cation kim loại rất tốt và không cần điều chỉnh pH bởi dung dịch amoniac như trong các công trình [8-10].

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất và dụng cụ

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  đều có độ sạch phân tích, nước cất, lòng trắng trứng gà, giấy

lọc băng xanh.

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, pipet, buret, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung, chén nung, tủ sấy.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cho từ từ 50 ml dung dịch hỗn hợp đương lượng muối  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  và  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  vào cốc đựng 100 ml nước đang sôi trên máy khuấy từ, sau khi cho hết muối, hệ được khuấy thêm 10 phút. Sau đó nhỏ từ từ hỗn hợp vừa thu được vào cốc đựng 300 ml hỗn hợp có chứa 100 ml lòng trắng trứng và nước cất. Hỗn hợp này được khuấy đều liên tục trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng khoảng 25-30 phút, sau đó tiến hành tạo gel ở 80 °C. Gel được sấy khô ở 150 °C, sau đó nghiền mịn thu được chất bột màu nâu đỏ.

Để xác định nhiệt độ nung thích hợp cho sự tạo đơn pha  $\text{LaFeO}_3$ , mẫu được tiến hành phân tích nhiệt trên máy DGT-60H (Hãng Shimadzu Nhật Bản) trong môi trường không khí khô với tốc độ nâng nhiệt 10 °/phút, nhiệt độ tối đa 1000 °C.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-ADVANCE (Đức) với bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 10\text{-}70^\circ$ , bước đo 0,03°, thời gian dừng mỗi bước 1s.

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy FESEM S4800 HITACHI (Nhật Bản) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản).

Các đặc trưng từ tính của mẫu nghiên cứu ở nhiệt độ phòng bằng từ kế mẫu rung (VSM-Vibrating Sample Magnetometer) trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ giản đồ phổ phân tích nhiệt khối lượng (TGA) (hình 1), cho thấy độ hụt khối trong toàn bộ quá trình nung mẫu từ nhiệt độ phòng đến 1000 °C là 90,699 %, lớn hơn rất nhiều so với phương pháp đồng kết tủa là 23 % [12]. Điều này có thể giải thích là do các cation  $\text{La}(\text{III})$  và  $\text{Fe}(\text{III})$  tác dụng với các chất hữu cơ khác nhau có trong thành phần của LTT tạo thành những hợp chất bề mặt với độ bền khác nhau, dẫn đến độ hụt khối lớn và kéo dài trong một khoảng nhiệt độ rộng [15].

Quan sát trên đường cong DrTGA ta thấy có rất nhiều phản ứng xảy ra từ khoảng 50 đến 600 °C. Tất cả các quá trình này có thể chia làm ba giai đoạn.

Giai đoạn 1 xảy ra từ 50 °C đến khoảng 200 °C với độ hụt khối 19,508 %, ở vùng nhiệt độ này

xảy ra một pic thu nhiệt ở 60,08 °C (theo đường DrTGA) được gán cho quá trình giải hấp phụ và mất nước bề mặt. Ở 161,93 °C xuất hiện một pic tỏa nhiệt nhỏ, đáng lẽ trong khoảng nhiệt độ này sẽ có pic thu nhiệt do quá trình nhiệt phân gốc nitrat của muối nhưng quá trình này sinh ra oxi làm các chất hữu cơ có trong thành phần của lòng trắng trứng bắt đầu phân hủy, mà phản ứng phân hủy các chất hữu cơ là phản ứng oxi hóa tạo ra pic tỏa nhiệt lớn bao phủ lên pic thu nhiệt do quá trình nhiệt phân gốc nitrat.

Giai đoạn giảm khối lượng thứ 2 xảy ra từ 200 °C đến 400 °C với độ tổn hao khối lớn (43,793 %) tương ứng với pic thu nhiệt ở 251,54 °C. Ở khoảng nhiệt độ này, gốc nitrat tiếp tục bị nhiệt phân tạo ra oxi làm tăng nhanh quá trình phân hủy (thậm chí là đốt cháy) các chất hữu cơ trong LTT thành  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{N}_2$ .

Giai đoạn thứ 3 xảy ra từ 400 °C đến 600 °C với độ giảm khối lượng 27,398 %, ở vùng nhiệt độ này có một pic tỏa nhiệt lớn ở 499,44 °C là do kết quả của sự cháy nhanh, mạnh các chất hữu cơ còn sót lại trong LTT khi nung ở nhiệt độ cao và rất có thể ở nhiệt độ này có sự chuyển pha tạo perovskit  $\text{LaFeO}_3$ .

Từ giản đồ phân tích nhiệt, có thể chọn nhiệt độ nung mẫu sơ bộ là 500 °C ( $t = 2 \text{ h}$ ), sau đó nâng lên 600 °C, 700 °C và 800 °C ( $t = 1 \text{ h}$ ) để khảo sát sự hình thành đơn pha  $\text{LaFeO}_3$  bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được chỉ ra ở hình 2.

Trên giản đồ chỉ cho thấy các pic đặc trưng đơn pha tinh thể của perovskit  $\text{LaFeO}_3$ . Kích thước tinh thể  $\text{LaFeO}_3$  tính theo công thức Debye-Scherrer tăng dần theo nhiệt độ nung mẫu, cụ thể  $D = 27,0 \text{ nm}$ ;  $30,3 \text{ nm}$  và  $32,2 \text{ nm}$  ứng với các mẫu nung ở 600, 700 và 800 °C (bảng 1).

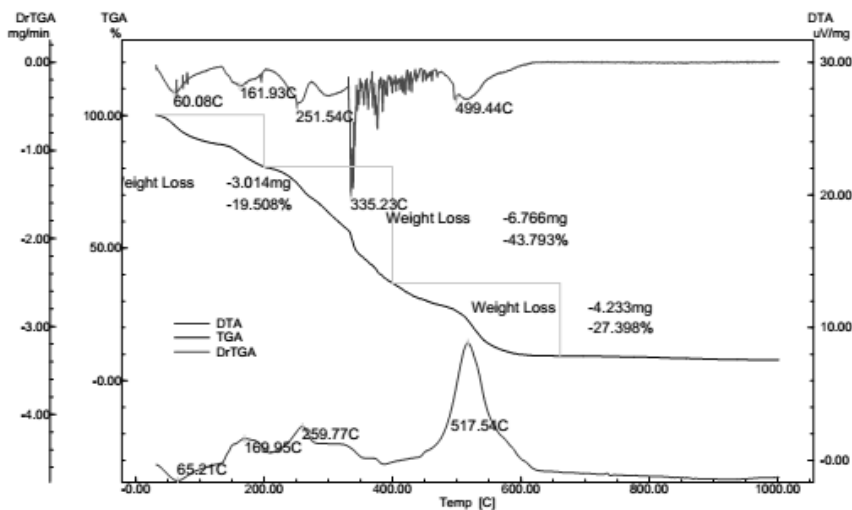
Trên hình 3 là ảnh TEM (a) và SEM (b) của mẫu vật liệu sau khi nung sơ bộ 500 °C ( $t = 2 \text{ h}$ ) và 600 °C ( $t = 1 \text{ h}$ ). Qua hình 3 ta thấy mẫu vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  có cấu trúc nano đồng nhất với kích thước hạt khoảng 30 nm, kết quả này phù hợp với kết quả XRD của mẫu vật liệu.

Nghiên cứu các đặc trưng từ tính ở nhiệt độ phòng của mẫu vật liệu sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau (hình 4 và bảng 1) cho thấy các giá trị như độ từ dư ( $M_r$ ), từ độ bão hòa ( $M_s$ ) và lực kháng từ ( $H_c$ ) giảm đều theo chiều tăng nhiệt độ nung mẫu. Ví dụ, ở từ trường 15 kOe độ từ dư của vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  giảm từ 0,171 emu/g sau khi nung ở 600 °C đến 0,070 emu/g ở 800 °C. Từ độ bão hòa thay đổi từ 0,737 đến 0,316 emu/g khi tăng nhiệt độ nung mẫu từ 600 đến 800 °C; giá trị lực kháng từ từ 150,37 đến 87,17 Oe sau khi nung ở các nhiệt độ tương ứng là 600 và 800 °C.

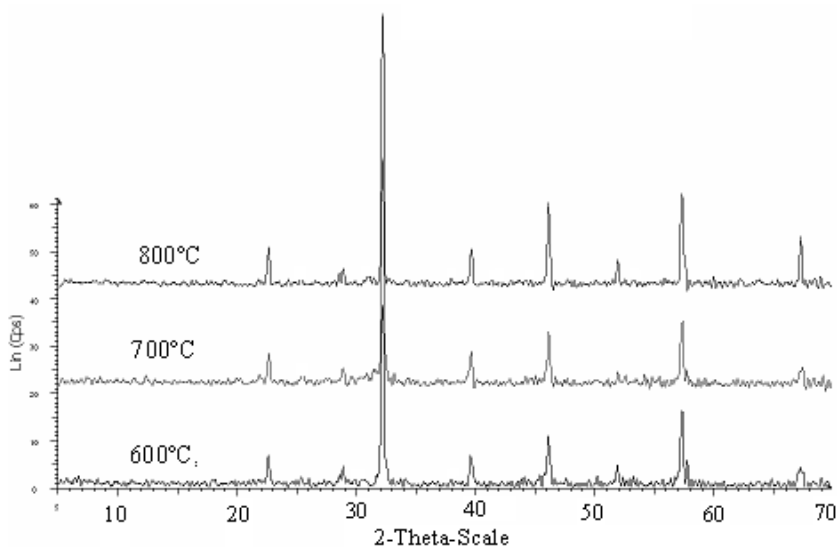
Quy luật thay đổi này có thể giải thích là do khi tăng nhiệt độ nung, kích thước các hạt tinh thể  $\text{LaFeO}_3$  tăng theo, kết quả là các đặc trưng từ tính của chúng có thể giảm, ví dụ tương ứng với công thức sau đối với lực kháng từ [16]:

$H_c (Oe) = A/d + D$  (1)  
 Trong đó: A, D là các hằng số phụ thuộc vào nồng

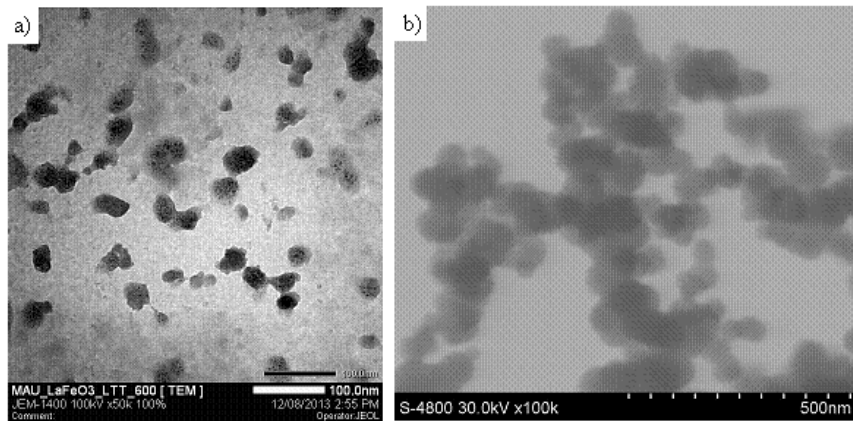
độ tạp chất; d là đường kính hạt với điều kiện các hạt xem như hình cầu.



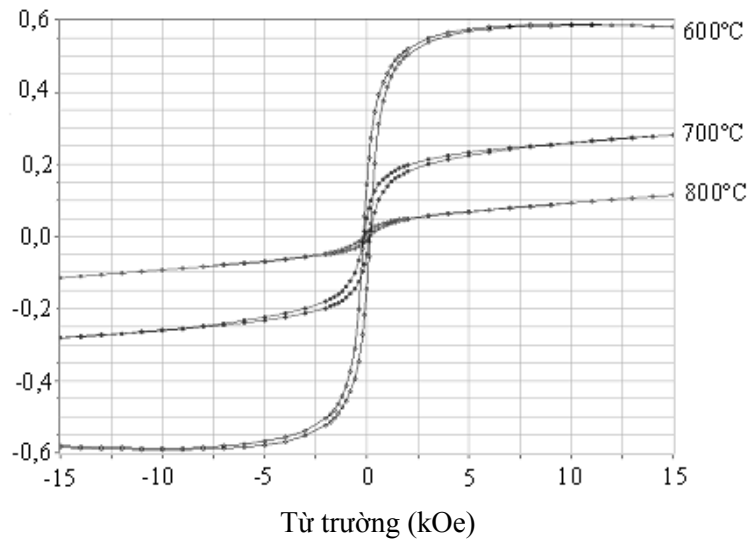
Hình 1: Giảm đồ phân tích nhiệt DTA-TGA-DrTGA của mẫu bột



Hình 2: Giảm đồ XRD của mẫu sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 3: Ảnh TEM (a) và SEM (b) của mẫu vật liệu LaFeO<sub>3</sub> sau khi nung 600 °C (t = 1 h)



Hình 4: Đồ thị đường cong từ trễ của mẫu vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 1: Các đặc trưng của mẫu vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung, °C	Kích thước tinh thể tính theo công thức Debye-Scherrer, nm	Độ từ dư ( $M_r$ ), emu/g	Từ độ bão hòa ( $M_s$ ), emu/g	Lực kháng từ ( $H_c$ ), Oe
600	27,0	0,171	0,737	150,37
700	30,3	0,125	0,535	125,34
800	32,2	0,070	0,316	87,17

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  bằng phương pháp sol-gel sử dụng lòng trắng trứng. Kích thước các hạt tinh thể  $\text{LaFeO}_3$  tạo thành sau khi nung gel sấy khô ở 600 °C khoảng 30 nm. Các đặc trưng từ tính ( $M_r$ ,  $M_s$ ,  $H_c$ ) giảm theo chiều tăng kích thước hạt tinh thể.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Du. *Nghiên cứu một số tính chất điện, từ của perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$* , Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội (2009).
2. Sania Maria de Lima, Jose Mansur Assaf. *Synthesis and characterization of  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  and  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  Perovskite Oxide for Catalysis Application*, Materials Research, 1-5 (2002).
3. S. M. Khetre, H. V. Jadhav, P. N. Jagadale, S. R. Kulal and S. R. Bamane. *Studies on electrical and dielectric properties of  $\text{LaFeO}_3$* , Advances in applied Science Research, 2(4), 503-511 (2011).
4. Tatsio Fujii, Ikkoh Matsusue, Makoto Nakanishi, Jun Takada. *Formation and superparamagnetic*

*behaviors of  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles*, Springer Science-Business Media, 205(1-3), 97-100 (2011).

5. Jinxian Wang, Xiangting Dong, Zhen Qu, Guixia Liu and Wensheng Yu. *Electrospinning Preparation of  $\text{LaFeO}_3$  Nanofibers*, Modern Applied Science, 3(9), 65-83 (2009).
6. Nguyen Anh Tien, O. V. Almjasheva, I. Ya. Mittova, O. V. Stognei, S. A. Soldatenko. *Synthesis and magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals*, Inorganic Materials, 45(11), 1304-1308 (2009).
7. Phạm Đức Roãn, Nguyễn Thế Ngôn. *Hóa học các nguyên tố hiếm và phóng xạ*, Nxb. Đại học Sư phạm ĐH-2009. 303tr.
8. Đỗ Thị Anh Thư và cộng sự, *Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu nhạy khí  $\text{LaFeO}_3$  bằng phương pháp sol-gel tạo phức ứng dụng trong cảm biến nhạy hơi cồn*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, KHTN&CN, (26), 36-43 (2011).
9. Lê Hải Đăng. *Tổng hợp vật liệu kiểu perovskit kích thước nanomet và nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxi hoá của chúng*, Luận án Tiến sĩ Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (2011).
10. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Đỗ Trung Kiên. *Tổng hợp perovskite  $\text{LaFeO}_3$  cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa CO*, Tạp chí Hóa học, 50(2), 144-147 (2012).

11. Q. H. Yang. *Photocatalytic oxidation and reduction activity of nano-perovskite  $ABO_3$  oxides*, PhD Dissertation, Tianjin University, Tianjin (2002).
12. Nguyen Anh Tien, I. Ya. Mittova, O. V. Almjasheva, S. A. Kirillova, V. V. Gusarov, *Influence of the preparation conditions on the size and morphology of nanocrystalline lanthanum orthoferrite*, Glass Physics and Chemistry, **34(6)**, 756-761 (2008).
13. Y. M. Al Angari. *Magnetic properties of La-substituted  $NiFe_2O_4$  via egg-white precursor route*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **323**, 1835-1839 (2011).
14. Santi Maensiri, Chivalrat Masingboon, Paveena Laokul, Wirat Jareonboon, Vinich Promarak, Philip L. Anderson and Supapan Seraphin. *Egg White synthesis and photoluminescence of platlike clusters of  $CeO_2$  nanoparticles*, Crystal Growth & Desing, **7(5)**, 950-955 (2007).
15. Hồ Ngọc Trà My và cộng sự. *Thành phần hóa học, thành phần và hàm lượng axit amin của lòng trắng trứng gà*, Tạp chí Khoa học và Phát triển, **4**, 693-697, Đại học Nông nghiệp Hà Nội (2010).
16. Lưu Tuấn Tài. *Giáo trình vật liệu từ*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2008).

**Liên hệ: Nguyễn Anh Tiến**

Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh  
Số 280, An Dương Vương, phường 4, quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh  
E-mail: anhtienhcmup@gmail.com; Điện thoại: 0983064774.