

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TỪ TÍNH CỦA VẬT LIỆU NANO CoFe_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

Nguyễn Anh Tiên*, Hoàng Thị Tuyết

Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 29-10-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

CoFe_2O_4 spinel nanomaterial has been synthesized by coprecipitation method through the hydrolysis of Co(II) and Fe(III) cations in boiling water. The results of DTA/TGA/DrTGA, XRD, TEM methods showed that CoFe_2O_4 crystals formed after a calcinations at 700 °C exhibited structure of cubic with the particles size of 30-50 nm, $H_c = 1526.89$ Oe, $M_s = 41.703$ emu/g, $M_r = 19.545$ emu/g.

Keywords. Nanomaterial, CoFe_2O_4 , structure, magnetic properties, coprecipitation method.

1. MỞ ĐẦU

Tổng hợp và nghiên cứu các tính chất của vật liệu nano ngày nay đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu trong và ngoài nước [1, 2]. Điều này xảy ra là do các hạt có kích thước nanomet hội tụ nhiều tính chất mới nổi trội hơn so với vật liệu khối thông thường cùng thành phần hóa học.

Một trong những vật liệu nano được sử dụng rộng rãi trong thực tế là vật liệu từ. Vật liệu từ được ứng dụng trong các thiết bị như máy biến thế, máy phát điện, động cơ điện, đầu dò kỹ thuật số v.v. Trong số vật liệu từ, vật liệu ferit có cấu trúc spinel được nghiên cứu nhiều do có độ từ thẩm cao, độ bão hòa từ và điện trở tương đối lớn thích hợp cho các thiết bị tính toán ở tần số cao, do giảm được sự mất mát năng lượng bởi dòng Fuco, tăng tuổi thọ thiết bị [3, 4].

Có rất nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu từ kích thước nanomet như phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, phương pháp đồng tạo phức... 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 tổng hợp gồm truyền thống, vật liệu thu được có độ đồng nhất và độ tinh khiết cao [5-7].

Trong công trình này, phương pháp đồng kết tủa được sử dụng thông qua giai đoạn thủy phân các cation Co(II) và Fe(III) trong nước đun sôi trước [7], sau đó mới cho tác nhân kết tủa là dung dịch KOH để tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc, các đặc trưng từ tính của vật liệu nano CoFe_2O_4 . Việc thủy phân từ từ các cation Co(II) và Fe(III) trong nước nóng trước

rồi để nguội sẽ tạo thành kết tủa bền và hạn chế sự lớn lên về kích thước hạt so với khi kết tủa ở nhiệt độ phòng [7-9].

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất được sử dụng là $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH đều có độ tinh khiết phân tích và giấy lọc băng xanh. Các muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được trộn theo tỉ lệ mol $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ và hòa tan vào nước trước khi tiến hành kết tủa.

Cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100 ml, 250 ml, 500 ml, pipet, buret, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung gia nhiệt, chén nung, tủ sấy.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Nhỏ từ từ dung dịch nước chứa hỗn hợp muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ với số mol thích hợp vào một cốc nước đang sôi và được khuấy đều trên máy khuấy từ. Sau khi cho hết hỗn hợp muối thì tiếp tục đun sôi thêm 5-7 phút. Lúc này hệ thu được có màu nâu đỏ và không đổi màu khi để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch KOH 5 % vào hệ thu được ở trên, khuấy đều kết tủa thu được trong khoảng 30 phút. Lọc kết tủa trên máy hút chân không, rửa bằng nước cất nhiều lần rồi đem phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Kết tủa phơi khô được nghiền mịn rồi đem nung trong môi trường áp suất không khí ở các nhiệt độ khác nhau để kiểm tra

sự hoàn thiện việc kết tinh và tạo pha đồng nhất, tốc độ nung 10°/phút.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Để xác định nhiệt độ nung thích hợp cho sự tạo đơn pha CoFe_2O_4 , mẫu được tiến hành phân tích nhiệt trên máy DGT-60H (Hãng Shimadzu Nhật Bản) trong môi trường không khí khô với tốc độ nung 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 CuK_α ($\lambda = 0,154056$ nm), $2\theta = 10-70^\circ$, bước đo 0,03°, thời gian dừng mỗi bước 1s. Kích thước hạt trung bình (nm) của pha tinh thể được tính theo công thức Scherrer:

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

nửa chiều cao của cực đại nhiễu xạ (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại đó (độ).

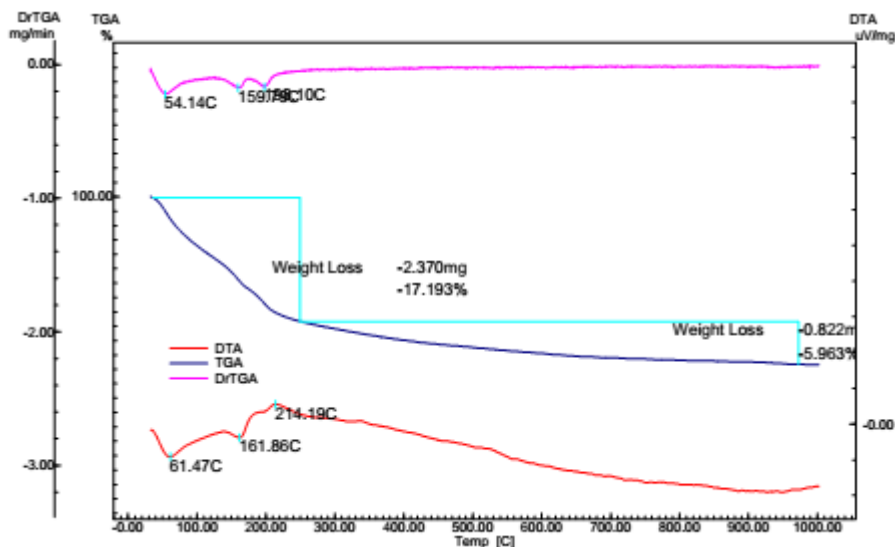
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy FESEM

S4800 HITACHI (Nhật Bản) và kính hiển vi điện tử truyền (TEM) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản).

Các đặc trưng từ tính của mẫu được 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 phân tích nhiệt (hình 1) cho thấy sự mất khối lượng trong toàn bộ quá trình nung mẫu từ nhiệt độ phòng đến 1000 °C là 24,156 %. Kết quả này khá phù hợp với tính toán lý thuyết từ phương trình tỉ lệ lượng là 23,45 %. Sự mất khối lượng chủ yếu xảy ra từ nhiệt độ phòng đến khoảng 300 °C tương ứng với các pic thu nhiệt xảy ra ở 61,47 °C và 161,86 °C (đường DTA), được gán cho các quá trình mất nước bề mặt và nhiệt phân các hidroxit $\text{Co}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}$. Từ 300 đến 650 °C khối lượng mẫu giảm rất chậm và hầu như không đổi từ sau 650 °C (đường TGA nằm ngang).



Hình 1: Giản đồ DTA-TGA-DrTGA của mẫu bột

Từ kết quả phân tích nhiệt, ta chọn nhiệt độ nung mẫu bắt đầu ở 700 °C để khảo sát quá trình hình thành pha tinh thể CoFe_2O_4 bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở hình 2.

Từ hình 2 ta thấy, kết tủa sau khi nung 700 °C trong 1h30 chỉ thu đơn pha spinel CoFe_2O_4 có cấu trúc lập phương. Tiếp tục nâng nhiệt độ nung mẫu lên 800 °C (hình 3) chỉ quan sát được một pha tinh thể spinel CoFe_2O_4 duy nhất, không xuất hiện bất kỳ pha tinh thể nào khác.

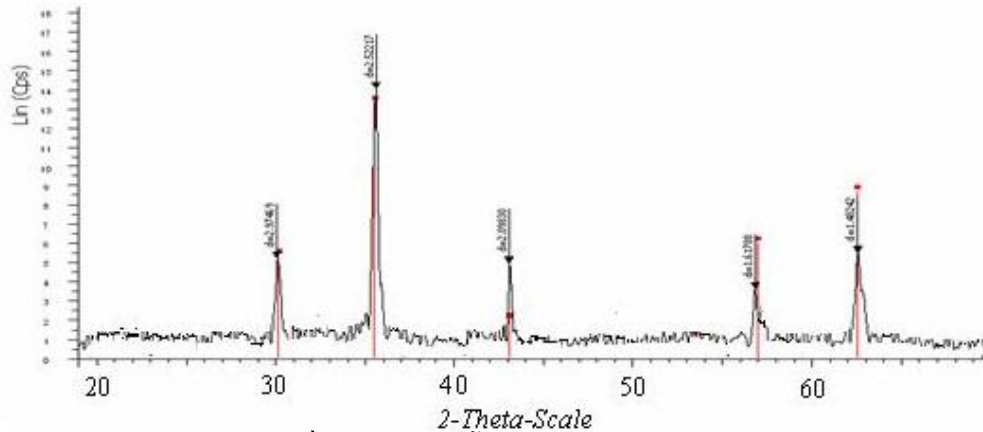
Tuy nhiên khi nung mẫu ở 800 °C cho đỉnh pic nhiễu xạ cao hơn, độ rộng pic hẹp hơn và kích thước hạt tinh thể tính theo công thức Scherrer cũng lớn

hơn ($d = 32,26$ nm), với mẫu nung 700 °C có $d = 27,05$ nm. Do đó ta chọn mẫu nung 700 °C để quan sát ảnh TEM và nghiên cứu các đặc trưng từ tính của chúng.

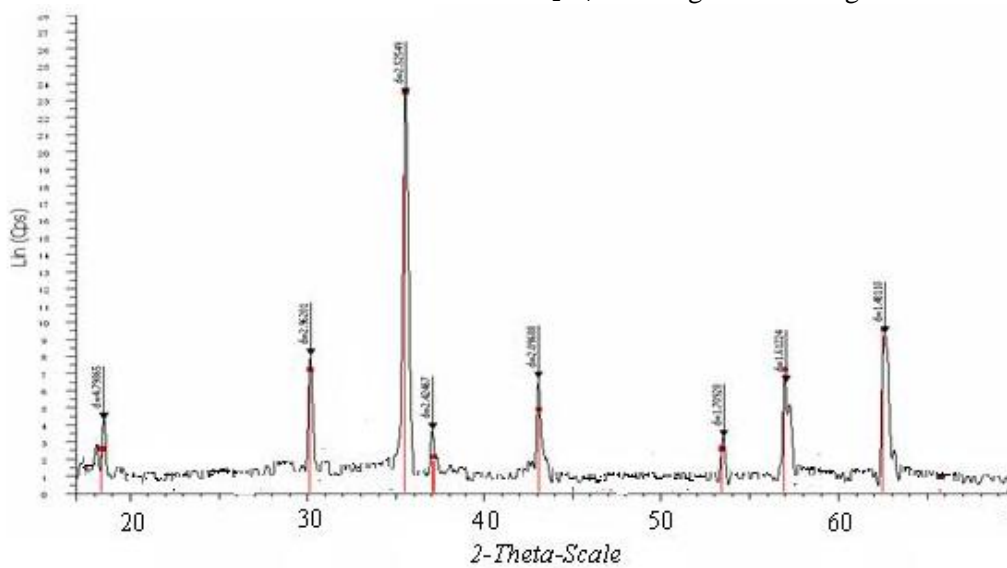
Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của mẫu (hình 4) cho thấy hạt thu được có kích thước dao động trong khoảng 30-50 nm, các hạt còn liên kết với nhau tạo thành các chùm tinh thể kéo dài. Đo từ tính của mẫu trên hệ đo từ kế mẫu rung VSM thực hiện ở nhiệt độ phòng (hình 5) cho thấy, độ từ dư $M_r = 19,545$ emu/g, lực kháng từ $H_c = 1526,89$ Oe (rất lớn), trong khi độ bão hòa từ $M_s = 41,703$ emu/g, nhỏ hơn nhiều so với các giá trị tương ứng trong công trình [10]

($H_c = 850$ Oe; $M_s = 55,8$ emu/g) điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng. Sự khác biệt này được giải thích là do kích thước hạt nano CoFe_2O_4 tạo thành thông qua giai đoạn thủy phân các ion kim loại đầu trong nước đun sôi ($d = 27,05$ nm) mặc dầu bé hơn so với khi kết tủa ở nhiệt độ phòng ($d = 49,5$ nm theo XRD) [10]; nhưng qua ảnh TEM (hình 4) cho thấy kích thước hạt tạo thành

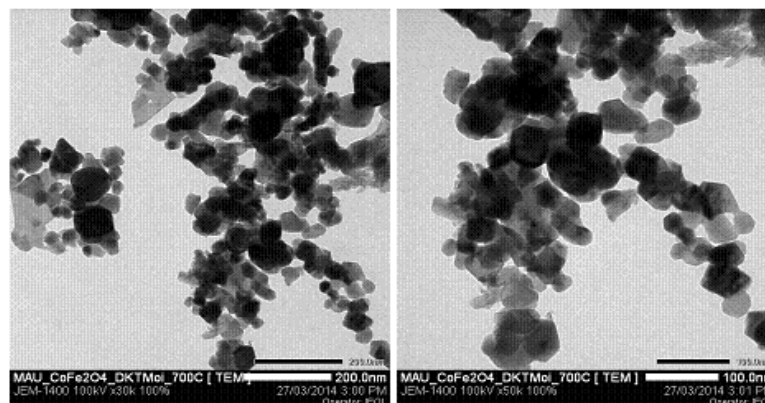
trong trường hợp này không đồng đều, ngoài ra các hạt còn liên kết với nhau tạo thành các chùm hạt kéo dài dẫn đến làm tăng tính dị hướng từ tinh thể và do đó H_c tăng, nhưng M_s giảm. Như vậy CoFe_2O_4 điều chế được trong trường hợp này thuộc loại từ cứng, thích hợp cho việc sử dụng để chế tạo chất lỏng từ dùng trong y sinh học, môi trường và nhiều lĩnh vực khác [11].



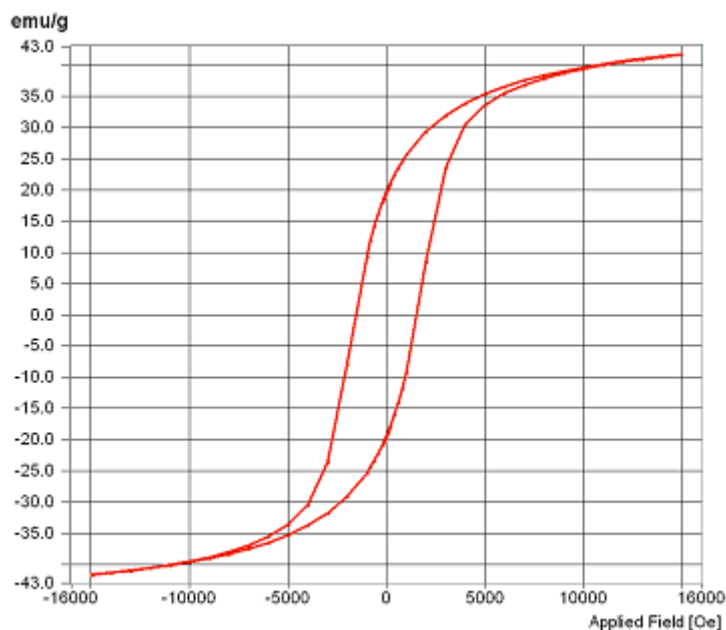
Hình 2: Giảm đồ XRD của mẫu CoFe_2O_4 khi nung 700°C trong 1h30



Hình 3: Giảm đồ XRD của mẫu CoFe_2O_4 khi nung 800°C trong 1h30



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu CoFe_2O_4 nung ở 700°C ($t = 1\text{h}30$) với độ phóng đại khác nhau



Hình 5: Đường cong từ trễ của mẫu CoFe_2O_4

4. KẾT LUẬN

Đã xác định điều kiện hình thành đơn pha tinh thể nano CoFe_2O_4 điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa là nung kết tủa trong môi trường áp suất không khí ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 1\text{h}30$), các hạt CoFe_2O_4 có cấu trúc lập phương, kích thước 30-50 nm, $H_c = 1526,89\text{ Oe}$, $M_s = 41,703\text{ emu/g}$, $M_r = 19,545\text{ emu/g}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Nghĩa. *Hóa học nano. Công nghệ nền và vật liệu nguồn*, Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội-2007, 467tr.
2. A. И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Физмалит, 2005.-416 с.
3. Lưu Tuấn Tài, *Giáo trình vật liệu từ*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2008).
4. Ю. А. Брусенцов, А. М. Минаев. *Основы физики и технологии оксидных полупроводников*, Издательство ТГТУ, 2001.-40с.
5. 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).
6. Lưu Minh Đại, Nguyễn Thị Tố Loan. *Nghiên cứu tổng hợp CoFe_2O_4 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel*, Tạp chí Hóa học, 48(4), 404-408 (2010).
7. Nguyen Anh Tien, I. Ya. Mittova, O. V. Almjasheva, S. A. Kirillova, V. V. Gusarov. *Influence of the preparation condition on the size and morphology of nanocrystalline lanthanum orthoferrite*, Glass Physics and Chemistry, 34(6), 756-761 (2008).
8. Nguyen Anh Tien, I. Ya. Mittova, O. V. Almjasheva. *Influence of the synthesis conditions on the particle size and morphology of yttrium orthoferrite obtained from aqueous solutions*, Russian Journal of Applied Chemistry, 82(11), 1915-1918 (2009).
9. В. А. Назаренко. *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах* / В. А. Назаренко, В. Н. Антонович, Е. М. Невская. М.: Атомизд., 1979-192 с.
10. Mahboubeh Houshiar, Fatemeh Zebhi, Zahra Jafari, Ali Alidoust, Zohreh Askari. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371, 43-48 (2014).
11. Nguyễn Hữu Đức, Trần Mậu Danh, Trần Thị Dung. *Chế tạo và nghiên cứu tính chất từ của các hạt nano Fe_3O_4 ứng dụng trong y sinh học*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, (23), 231-237 (2007).

Liên hệ: **Nguyễn Anh Tiến**

Trường Đại học Sư phạm Tp. Hồ Chí Minh
Số 280, An Dương Vương, Phường 4, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh
E-mail: anhtienhcmup@gmail.com.