

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CoFe_2O_4 KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Tòa soạn 24-7-2009

LUU MINH ĐẠI¹, NGUYỄN THỊ TỐ LOAN²

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

ABSTRACT

CoFe₂O₄ powder has been synthesized at low temperature (500°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and solution Co(NO₃)₂ and Fe(NO₃)₃. Factors affecting on structure and particle size of nanometer CoFe₂O₄ including temperature of gel formation, molar ratio of ion metal and polyvinyl alcohol concentration, temperature of calcining were investigated. The crystalline process and the morphology of oxide particles were considered by X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Surface areas of oxides were determined by the BET (Brunaure-Emmet-Teller) method. This specific surface area is 42.78 m²/g for CoFe₂O₄. The results indicated that CoFe₂O₄ powders with crystallite size 20-25 nm, H_c = 820 Oe, M_s = 63.5 emu/g, M_r = 22 emu/g have been prepared.

I - MỞ ĐẦU

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, máy ghi âm, ghi hình. Trong số các vật liệu từ, vật liệu ferit có cấu trúc spinel được nghiên cứu nhiều do những tính chất ưu việt của chúng. Ferit là vật liệu có độ từ thẩm cao, độ bão hoà từ và điện trở tương đối lớn thích hợp cho các dụng cụ hoạt động ở tần số cao, do giảm được sự mất mát năng lượng bởi dòng Fucco, tăng tuổi thọ thiết bị, ngoài ra các ferit còn được sử dụng làm vật liệu xúc tác. Có nhiều phương pháp để chế tạo ra vật liệu từ kích thước nano như phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, phương pháp đồng tạo phức [3].... Trong công trình này chúng tôi sử dụng phương pháp đốt cháy gel PVA để nghiên cứu tổng hợp CoFe_2O_4 .

II - THỰC NGHIỆM

- Các hoá chất sử dụng có độ sạch tinh khiết phân tích $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, polivinyl ancol.

- CoFe_2O_4 kích thước nanomet được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel PVA, tương tự như trường hợp tổng hợp MnO_2 [4]. Trộn dung dịch $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (tỉ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ luôn bằng 1/2) với dung dịch PVA theo tỉ lệ mol tương ứng khuấy gia nhiệt rồi làm bay hơi ở nhiệt độ thích hợp cho đến khi tạo gel nhớt. Sấy khô và nung gel thu được bột xốp màu xanh đen.

- Giảm độ nhiễu xạ Ronghen được đo trên máy SIEMENS D5000 của Đức. Kích thước hạt trung bình (nm) của các oxit được tính theo phương trình Scherrer: $\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$. Trong đó:

\bar{r} là kích thước hạt trung bình (nm), λ là bước sóng K_{α} của anot Cu (0,154056 nm), β là độ rộng của pic ứng với nửa chiều cao của pic cực đại (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

- Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của oxit được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-5300 (Nhật Bản).

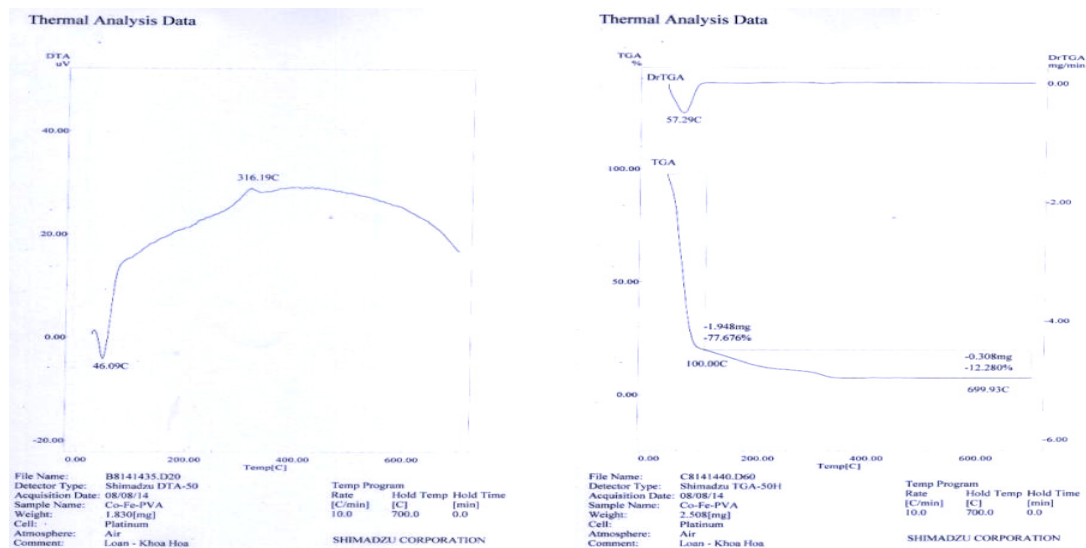
- Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được đo trên máy COULTER-SA 3100 của Mỹ bằng phương pháp hấp phụ N_2 lỏng ở 77 K.

- Từ tính của sản phẩm được đo trên hệ đo từ kế mẫu rung VSM tại phòng Đo từ và siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát lựa chọn nhiệt độ nung

Điều chế các gel của KL/PVA với tỉ lệ mol tương ứng là 1/3; nhiệt độ tạo gel là 80°C, pH tạo gel là 4. Để cho gel ổn định. Giản đồ phân tích nhiệt của gel được chỉ ra ở hình 1.



Hình 1: Giản đồ DTA (a), TGA (b) của gel

Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt chúng tôi tiến hành khảo sát nhiệt độ nung từ 400 - 700°C, trong 2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 2. Đối với mẫu khi nung ở nhiệt độ 400°C thì ngoài pha $CoFe_2O_4$ còn có chứa các pha khác như Co_3O_4 , Fe_2O_3 . Khi nung đến 500°C thì thu được đơn pha $CoFe_2O_4$ và bền ở nhiệt độ 600 - 700°C. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu là 500°C.

2. Khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình tạo pha tinh thể

a) Ảnh hưởng của pH đến sự tạo thành tinh thể

Các mẫu được điều chế từ gel có tỉ lệ mol KL/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, ở pH = 2 - 5 và nung mẫu ở 500°C trong 2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu này được chỉ ra ở hình 3. Kết quả trên giản đồ cho thấy đối với mẫu ở pH = 2 - 3, ngoài pha của spinel $CoFe_2O_4$ còn có chứa các pha của Co_3O_4 hoặc Fe_2O_3 . Ở pH = 4 - 5 mẫu thu được là đơn pha. Chúng tôi cho rằng ở các giá trị pH thấp sự tạo gel thường không được tốt (gel ít nhất) vì ở pH này cấu trúc polyme của PVA dễ bị phá hủy làm cho sự phân bố các cation kém đồng đều. Ở pH trung bình sự tách pha ít hơn nên thu được đơn pha spinel $CoFe_2O_4$. Chúng tôi chọn pH = 4 để tiến

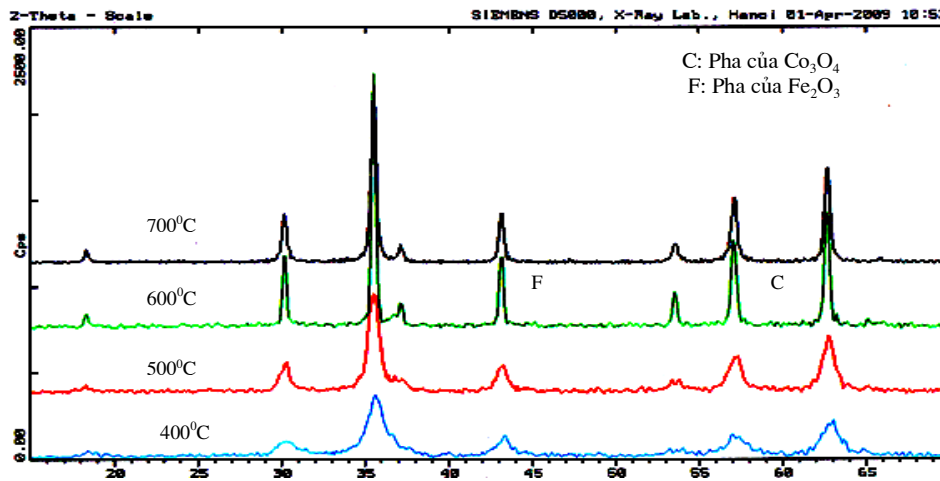
hành các khảo sát tiếp theo.

b) Ảnh hưởng của tỉ lệ mol KL/PVA đến sự tạo thành pha tinh thể

Các mẫu được điều chế ở pH = 4, nhiệt độ tạo gel là 80°C có tỉ lệ mol KL/PVA = 3/1, 2/1, 1/1, 1/2 và 1/3 và nung ở nhiệt độ 500°C trong 2h. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 4. CoFe_2O_4 khi điều chế ở các tỉ lệ mol KL/PVA = 3/1, 2/1, 1/1 ngoài pha của spinel còn có chứa các pic của pha khác như Co_3O_4 , Fe_2O_3 . ở tỉ lệ KL/PVA = 1/2, 1/3 chỉ thu được đơn pha spinel CoFe_2O_4 . Tuy nhiên ở tỉ lệ mol KL/PVA = 1/3 cho đỉnh pic nhiễu xạ cao hơn và rộng hơn. Chúng tôi chọn tỉ lệ này để khảo sát các yếu tố tiếp theo.

c) Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến sự hình thành pha tinh thể

Điều chế các mẫu ở nhiệt độ tạo gel khác nhau nhưng có cùng pH = 4, tỉ lệ mol KL/PVA = 1/3 và nung ở nhiệt độ 500°C trong 2 giờ. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 5. Đối với mẫu CoFe_2O_4 điều chế từ gel tổng hợp ở 60 và 100°C, ngoài pha của CoFe_2O_4 còn có pha của Co_3O_4 và Fe_2O_3 ; ở nhiệt độ tạo gel là 40 và 80°C thì thu được đơn pha của CoFe_2O_4 . Tuy nhiên, ở nhiệt độ 40°C thì thời gian tạo gel quá lâu (khoảng 8h) không thuận lợi cho quá trình thực nghiệm và đỉnh nhiễu xạ thấp hơn đỉnh nhiễu xạ ở 80°C. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel là 80°C để tiến hành khảo sát các điều kiện tiếp theo.

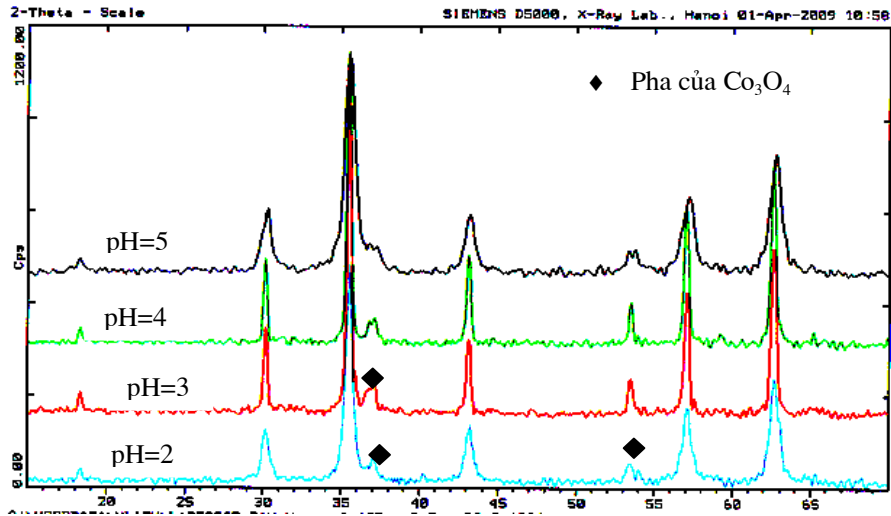


Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CoFe_2O_4 khi nung ở nhiệt độ 400 ÷ 700°C

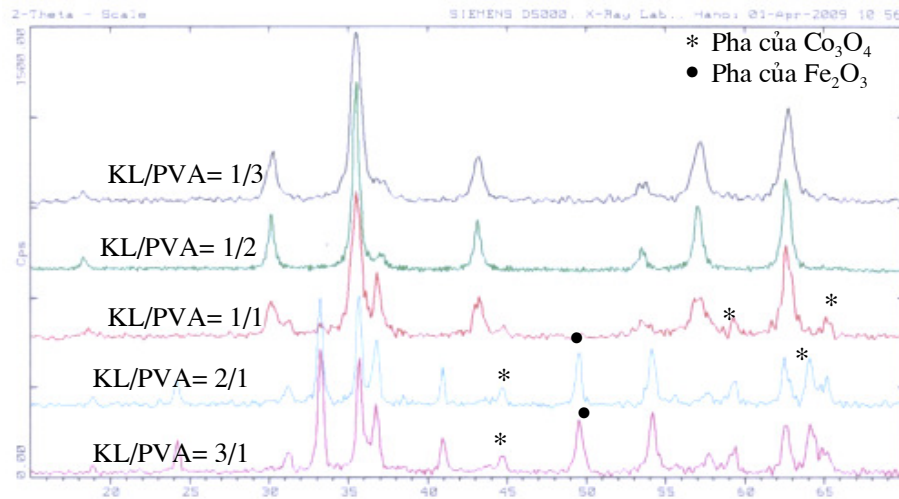
3. Một số đặc trưng của mẫu tối ưu

Qua kết quả khảo sát trên chúng tôi điều chế mẫu ở điều kiện tối ưu: pH = 4, tỉ lệ mol KL/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C và nhiệt độ nung mẫu là 500°C. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu (hình 6) cho thấy hạt thu được có kích thước rất đồng đều, đường kính trung bình 20 - 30 nm. Kích thước hạt tinh thể CoFe_2O_4 tính

theo công thức Scherrer là 12,84 nm. Diện tích bề mặt riêng của mẫu tối ưu theo phương pháp BET là 42,78 m^2/g . Mẫu CoFe_2O_4 điều chế được có cấu trúc lập phương (Cubic). Đo từ tính của mẫu tối ưu trên hệ đo từ kế mẫu rung VSM (hình 7) cho thấy, lực kháng từ $H_c = 820$ Oe, độ bão hòa từ $M_s = 63,5$ emu/g, độ từ dư $M_r = 22$ emu/g. Như vậy CoFe_2O_4 thuộc loại từ cứng.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CoFe_2O_4 điều chế từ gel ở pH = 2 ÷ 5

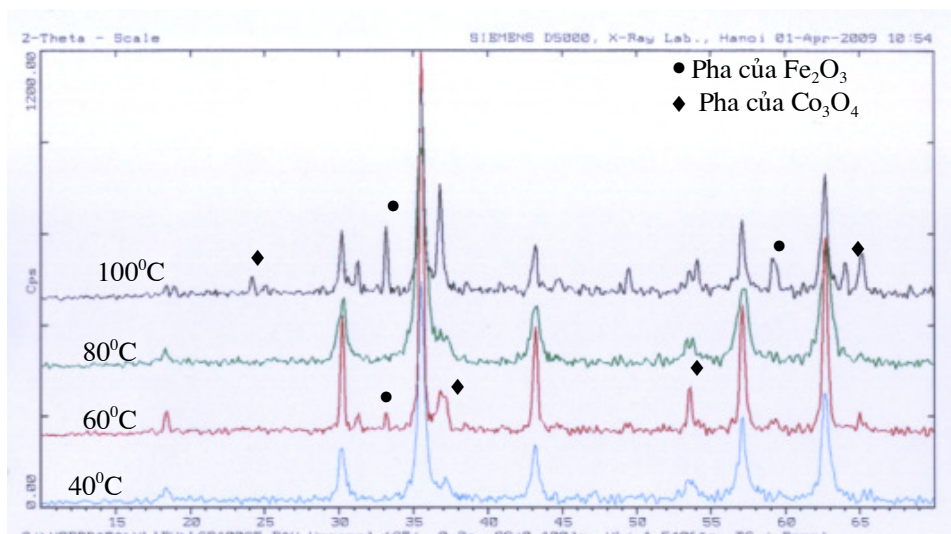


Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CoFe_2O_4 có tỉ lệ mol KL/ PVA= 3/1;2/1;1/1;1/2;1/3

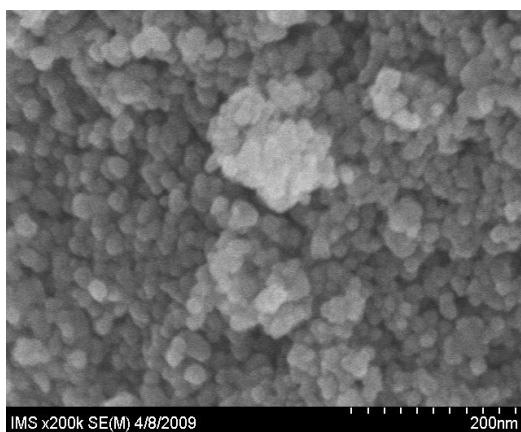
IV - KẾT LUẬN

- Đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung, pH, tỉ lệ mol KL/PVA và nhiệt độ tạo gel đến sự hình thành pha spinel CoFe_2O_4 .
- Điều kiện tối ưu để tổng hợp CoFe_2O_4 là

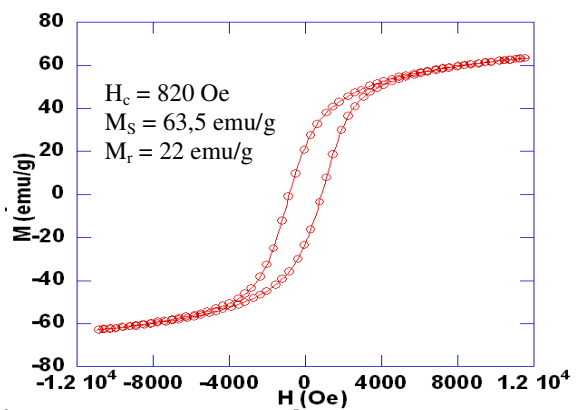
pH= 4 - 5, tỉ lệ mol KL/PVA = 1/2, 1/3; nhiệt độ tạo gel 40°C, 80°C và nhiệt độ nung thấp (500°C). CoFe_2O_4 điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở điều kiện tối ưu có kích thước nanomet (12,84 nm), diện tích bề mặt lớn (42,78 m²/g) và có cấu trúc lập phương.



Hình 5: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CoFe_2O_4 điều chế từ gel ở nhiệt độ 40, 60, 80 và 100°C



Hình 6: Ảnh SEM của mẫu CoFe_2O_4 ở điều kiện tối ưu



Hình 7: Đường cong từ trễ của mẫu CoFe_2O_4

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nano Materials. Edited by D. Chakavorty Indian National Science Academy 47, Bahadur Shah Zafar Marg, New Delhi - 47 - 68 (2001).
2. Bhushan Editor. Handbook of nano Technology (2007).
3. Vũ Đình Ngọc, Ngô Sĩ Lương. Tạp chí Hóa học, T. 46(2A), 212 - 218 (2008).
4. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan. Tạp chí Hoá học, T.46(2A), 43 - 48 (2008).

