

SỬ DỤNG RIETVELD TRONG PHÂN TÍCH CẤU TRÚC Fe_3O_4 ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đến Tòa soạn 22-5-2008

BÙI THỊ THÁI, NGUYỄN XUÂN HOÀN

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

ABSTRACT

Magnetite powders have been prepared by hydrothermal reaction of Fe^{2+}/Fe^{3+} in the alkaline solution at $150^{\circ}C$. X-ray powder diffraction pattern indicates that the product is single-phase magnetite in an inverse spinel structure. Its composition and crystal structure is determined by Rietveld refinement method combined with Differential Thermal Analysis and Thermal Gravimetry Analysis (DTA-TG). Crystal data: Fe_3O_4 , cubic, $Fd-3m$, $a = 8.379(7) \text{ \AA}$, $V = 588.43 \text{ \AA}^3$.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Cấu trúc của magnetit Fe_3O_4 có dạng AB_2X_4 là spinel nghịch: tại vị trí A (hốc tứ diện) bị chiếm bởi các cation Fe^{3+} , vị trí B (hốc bát diện) chiếm bởi các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} với lượng như nhau: $\{(Fe^{3+})[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4\}$; bao gồm 56 ion tương đương với 8 phân tử Fe_3O_4 . Hay có cấu trúc lập phương mặt tâm (*fcc* - *face centered cubic*) thuộc nhóm đối xứng $Fd-3m$, hằng số mạng $a = 8,397 \text{ \AA}$ [1]. Fe_3O_4 là vật liệu có độ từ bão hòa cao, từ lâu nó là đối tượng nghiên cứu chế tạo các vật liệu từ sử dụng trong các đầu ghi. Với sự phát triển của khoa học công nghệ, việc tạo ra các hạt ở kích cỡ nhỏ (từ micro tới nano) đã đưa ra một loạt các ứng dụng tiềm năng cho loại vật liệu này: trong việc chế tạo vật liệu hấp phụ asen cho quá trình xử lý nước, trong sinh-dược học: tách chiết làm giàu ADN, tác nhân tạo độ tương phản cho thiết bị cộng hưởng từ MRI (Magnetic Resonance Imaging), chế tạo cảm biến sinh học (bio-sensor), vật liệu dẫn truyền thuốc, [2 - 7]. Nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để chế tạo Fe_3O_4 : phương pháp sol-gel, phương pháp đồng kết tủa hỗn hợp muối Fe^{2+}/Fe^{3+} ,

phương pháp tổng hợp vi nhũ tương, phương pháp thủy nhiệt, thủy nhiệt vi sóng, [3, 8].

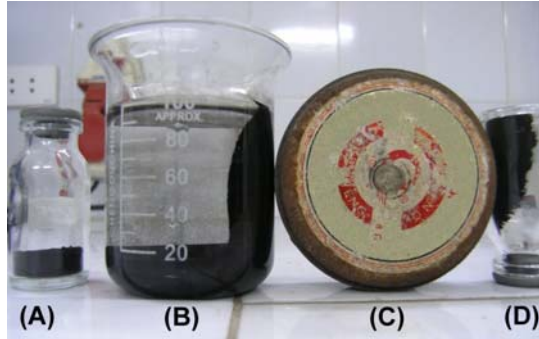
Trong phạm vi khuôn khổ bài báo này, vật liệu Fe_3O_4 đã được chúng tôi nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ các tiền chất muối Fe^{2+}/Fe^{3+} và sử dụng phương pháp phân tích Rietveld trên cơ sở phần mềm tính toán cấu trúc FullProf [9] để phân tích cấu trúc của vật liệu.

II - THỰC NGHIỆM

Hóa chất sử dụng để tổng hợp Fe_3O_4 bằng phương pháp thủy nhiệt là các hóa chất tinh khiết: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (>99%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (>99%), KOH (> 82%) và cồn tuyệt đối (99,5% min). Các hỗn hợp phản ứng được chuẩn bị theo tỷ lệ mol $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,5/1$ đến $2/1$ trong môi trường kiềm cao được cho vào thiết bị phản ứng thủy nhiệt ở nhiệt độ $150^{\circ}C$, 7 giờ. Sản phẩm sau phản ứng được trung hòa về pH = 7, lọc rửa sạch hết ion tạp và hoạt hóa trong cồn tuyệt đối để bảo vệ bề mặt của hạt khỏi sự oxi hóa của không khí trong quá trình sấy khô.

Hình 1 giới thiệu các mẫu oxit Fe_3O_4 điều chế tại phòng thí nghiệm và được thử nhanh tính

chất từ bởi một mẫu nam châm thường.



Hình 1: Oxit sắt từ Fe_3O_4 điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt (A, D); sản phẩm oxit Fe_3O_4 sau phản ứng thủy nhiệt được hoạt hóa trong cón (B) và nam châm (C)

Các phương pháp nghiên cứu

Xác định pha bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị nhiễu xạ Siemens D5005 ($CuK_\alpha = 1,5406, 2\theta$ steps = 0,03/step, $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$). Phân tích cấu trúc mạng thực nghiệm của sản phẩm từ giản đồ nhiễu xạ tia X bằng phần mềm FullProf 2004, phương pháp phân tích Rietveld. Phân tích nhiệt vi sai trên thiết bị SETARAM TG-DTA 92 (tốc độ gia nhiệt $5^\circ C/phút$, chén đựng mẫu Pt, khí quyển không khí). Hình thái học của hạt Fe_3O_4 được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao HITACHI S-4800.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu oxit Fe_3O_4 được tổng hợp thông qua

Bảng 1: Kết quả phân tích cấu trúc Fe_3O_4 từ các giản đồ nhiễu xạ tia X thực nghiệm xác định bằng phương pháp Rietveld

Nhóm đối xứng $Fd-3m$			$GofF = R_{wp}/R_{exp} = 1,50$				
$a = 8,379(7) \text{ \AA}$			$\chi^2 = 2,23$				
$V = 588,43 \text{ \AA}^3$			$R_{Bragg} = 5,11$				
$Z = 8$			Hàm lượng: 100%				
Nguyên tố	Số oxi hóa	Vị trí	x	y	z	B (\AA^2)	occ.
Fe (FeT)	+3	8a	1/8	1/8	1/8	1.000	0.375
Fe (FeO)	+2	16d	1/2	1/2	1/2	1.000	0.375
Fe (FeO)	+3	16d	1/2	1/2	1/2	1.000	0.375
O	-2	32e	0,2540(6)	02540(6)	0.2540(6)	5.456	1.500

FeT (Fe ở vị trí hốc tứ diện), FeO (Fe ở vị trí hốc bát diện), occ. hệ số chiếm giữ mạng lưới không gian.

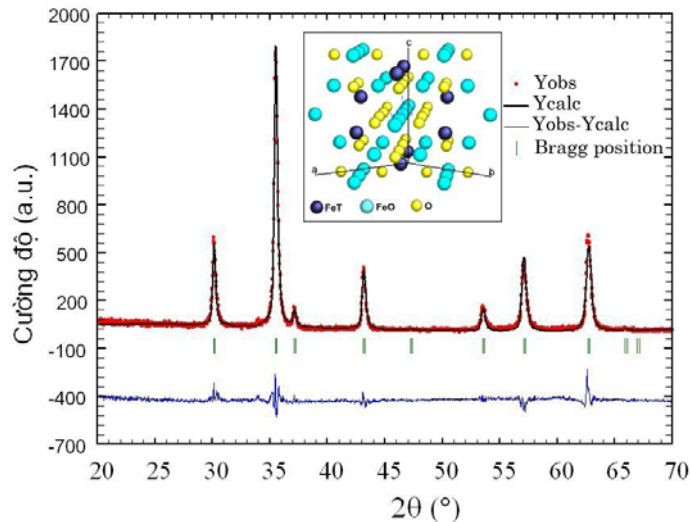
phương pháp thủy nhiệt thu được cấu trúc tinh thể thuộc cấu trúc pha lập phương, nhóm đối xứng $Fd-3m$ (hằng số mạng $a \sim 8.400 \text{ \AA}$). Trong cấu trúc của Fe_3O_4 dạng $\{(Fe^{3+})[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4\}$, nhiều nghiên cứu khác nhau đã công bố cho thấy các ion Fe^{3+} trong hốc tứ diện thuộc vị trí 8a (0, 0, 0), các O^{2-} thuộc vị trí 32e (x, x, x), các ion Fe^{3+} và Fe^{2+} trong hốc bát diện có thể chiếm tại vị trí 16d (5/8, 5/8, 5/8) hay 16c (1/8, 1/8, 1/8) với lượng như nhau (hay số oxi hóa trung bình +2.5) trong ô mạng cơ sở [10, 11]. Tuy nhiên, một số nghiên cứu khác chỉ ra rằng trong nhóm đối xứng $Fd-3m$ các nguyên tố bị lệch khỏi vị trí gốc theo hệ tọa độ (1/8, 1/8, 1/8) và ion sắt trong hốc bát diện có số oxi hóa trung bình dao động từ +2,5 đến +2,65 [1, 12, 13]. Trong nghiên cứu của H. Fjellvag và cộng sự thì cho rằng các nguyên tố Fe trong hốc tứ diện và bát diện có cùng số oxi hóa là +2.667 [14].

Các giản đồ thực nghiệm trên các mẫu bột được phân tích bằng phần mềm FullProf sử dụng phương pháp Rietveld với toán tử *pseudo-Voigt*. Kết quả thu được tóm tắt trong bảng 1 và hình 2, 3.

Như vậy, vị trí các nguyên tố trong ô mạng cơ sở của sản phẩm Fe_3O_4 thu được bằng phương pháp thủy nhiệt cũng giống như các kết quả nghiên cứu của S. Sasaki [1] và cho độ mịn của phép phân tích $GofF = 1,50$. Phân tích khoảng cách giữa các nguyên tố trong ô mạng cơ sở theo thứ tự lần lượt FeT-O = 1.883 \AA , FeO-O = 2,06 \AA , O-O = 2,85 \AA . Độ dài liên kết giữa ion Fe^{3+} trong hốc tứ diện với các ion O^{2-} (FeT-O) nhỏ hơn so với tổng bán kính của ion

Fe^{3+} (0,64 Å) và O^{2-} (1,32 Å) do đó lên kết Fe-T-O chịu một sức nén. Ngược lại, độ dài các liên kết FeO-O và O-O lớn hơn so với tổng bán kính $\text{FeO} = 0,69 \text{ \AA}$ (trung bình cộng bán kính của ion

Fe^{3+} (0,64 Å) và Fe^{2+} (0,74 Å) với O^{2-} (1,32 Å) hay giữa hai ion O^{2-} ; góp phần giải thích sự dao động của ion O^{2-} xung quanh vị trí cân bằng của nó lớn $B = 5.456 (\text{Å}^2)$.



Hình 2: Phân tích cấu trúc của Fe_3O_4 từ giản đồ nhiễu xạ tia X thực nghiệm; cấu trúc tinh thể Fe_3O_4 (110) được dựng lại bằng phần mềm CaRIne v.3.1 (hình nhỏ)

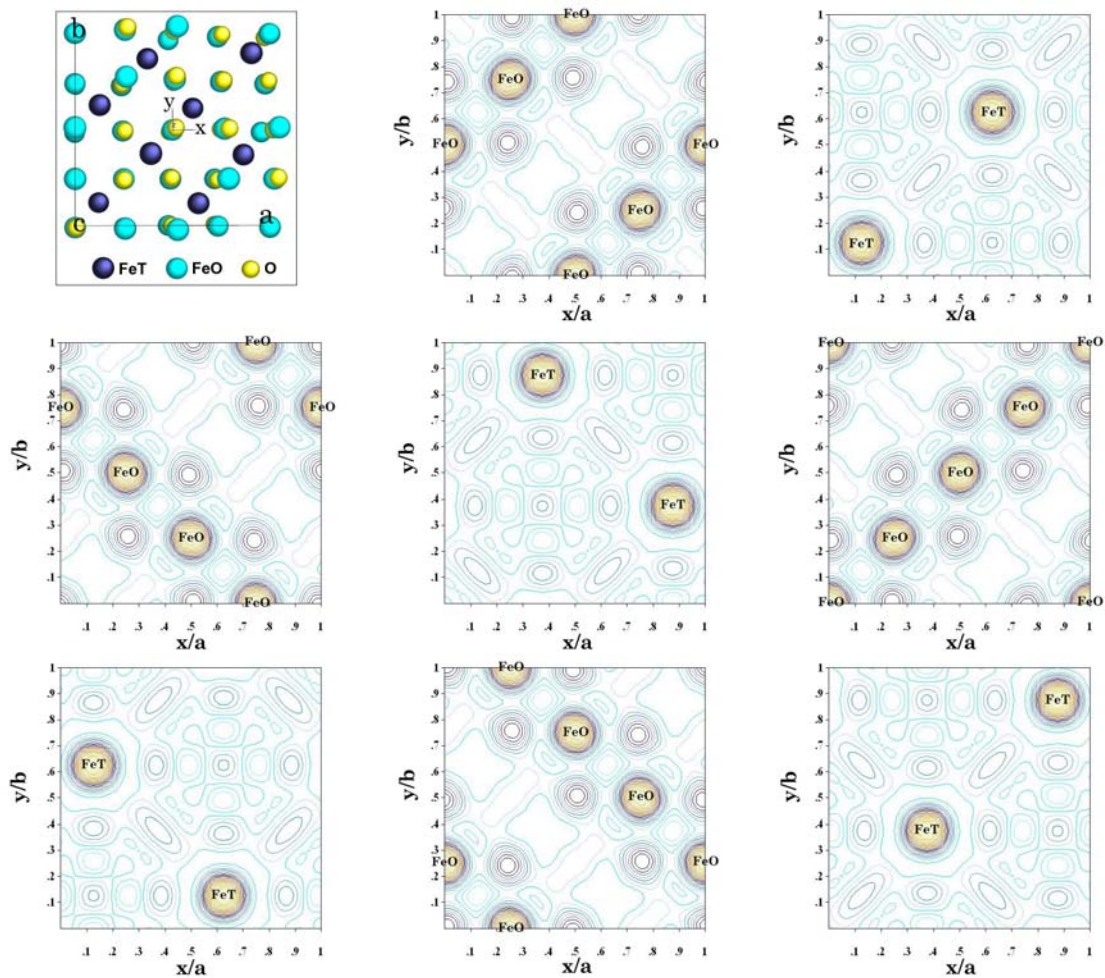
Ký hiệu: (□) giản đồ thực nghiệm (Yobs), đường liền vạch là giản đồ lý thuyết (Ycalc), đường chênh lệch giữa lý thuyết và thực nghiệm nằm sát trục hoành (Yobs-Ycalc) và nét gạch thẳng (Bragg position) chỉ vị trí pic tương ứng của pha Fe_3O_4

Hình 3 giới thiệu cấu trúc ô mạng cơ sở của Fe_3O_4 nhìn theo mặt phẳng (100) và các giản đồ Fourier biểu diễn mật độ điện tử xung quanh các nguyên tử Fe^{3+} thuộc hốc tứ diện (FeT) và các nguyên tử Fe^{2+} , Fe^{3+} thuộc hốc bát diện (FeO) được dựng lại bằng chương trình GFourier trong FullProf suite 2004 [9]. Chênh lệch giữa chiều cao nhỏ nhất và lớn nhất trên giản đồ Fourier tương ứng là $-1,5$ và $6,5e/\text{Å}$, khoảng cách giữa các đường đồng mức là $0,4e/\text{Å}$. Sự biến dạng dương về mật độ điện tử của FeT và FeO cho biết mối tương tác qua lại trong liên kết FeT-O và FeO-O.

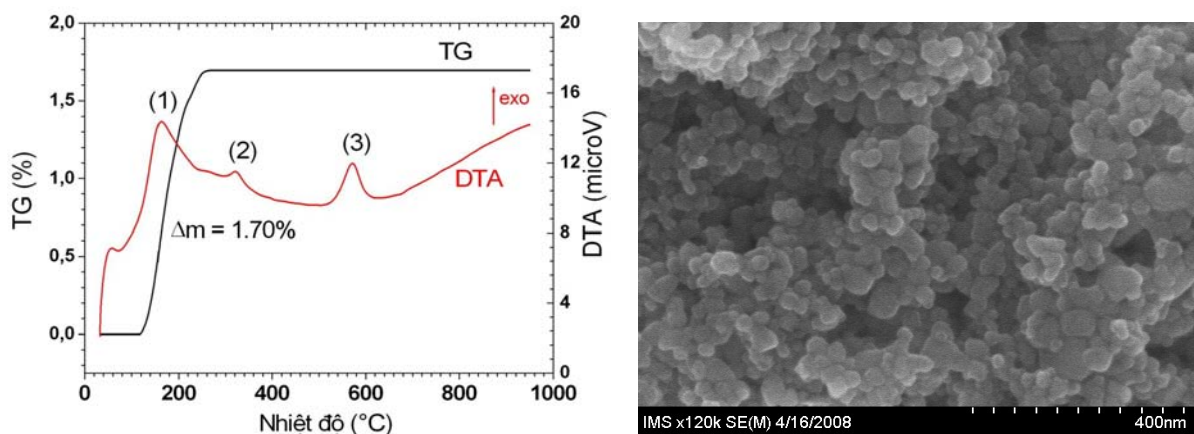
Trong quá trình phân tích cấu trúc từ giản đồ nhiễu xạ tia X, các hệ số chiếm giữ không gian (occ.) của các nguyên tố Fe^{3+} , $[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]$ và O^{2-} ; được cố định là 0,375, [0,375, 0,375] và 1,5, theo thứ tự để đảm bảo tính ổn định về cấu trúc tỷ lượng của oxit. Mặt khác, khi thêm một biến số thay đổi vào hệ số chiếm đóng không gian (occ.) của oxi trong quá trình phân tích thấy giá trị của nó giảm xuống từ 1,5 còn 0,98 kéo theo

công thức tỷ lượng của oxit sẽ là $\text{Fe}_3\text{O}_{4-d}$. Bên cạnh đó, sự dao động của ion O^{2-} xung quanh vị trí của nó lớn, $B = 5.456 (\text{Å}^2)$ cho thấy việc xác định chính xác công thức hợp phần của oxit Fe_3O_4 theo định lượng oxi từ các giản đồ nhiễu xạ tia X thực nghiệm là không chính xác. Để tính một cách gần đúng hàm lượng oxi trong công thức thành phần oxit, chúng tôi đã tiến hành phép phân tích nhiệt vì sai đo trên mẫu trong khí quyển không khí. Kết quả thu được trên hình 4, đường TG cho thấy có sự tăng khối lượng tương ứng của mẫu là $Dm = 1,70\%$. Giá trị này hoàn toàn phù hợp với giá trị được tính toán lý thuyết khi giả thiết có sự oxi hóa hoàn toàn Fe_3O_4 thành Fe_2O_3 theo phản ứng: $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($Dm = 1,72\%$).

Trên đường DTA, xuất hiện 3 pic tỏa nhiệt tương ứng với 3 giai đoạn tại các giá trị nhiệt độ 159°C (pic 1 - giai đoạn 1), 324°C (pic 2 - giai đoạn 2) và 571°C (pic 3 - giai đoạn 3). Giai đoạn 1 ứng với quá trình nhận thêm oxi vào cấu trúc Fe_3O_4 kèm theo sự tăng khối lượng. Trong



Hình 3: Cấu trúc mạng tinh thể Fe_3O_4 trong mặt phẳng (100) và các giản đồ Fourier biểu thị mật độ điện tử của oxit Fe_3O_4 trong mặt phẳng (100)



Hình 4: Giản đồ phân tích nhiệt vi sai mẫu oxit Fe_3O_4 (trái), ảnh mẫu bột Fe_3O_4 quan sát trên kính hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao (phải)

giai đoạn 2 và 3 có xuất hiện 2 pic tỏa nhiệt, nhưng không thấy có sự thay đổi về khối lượng mẫu trên đường TG, do đó kết thúc giai đoạn 1, Fe₃O₄ đã bị oxi hóa hoàn toàn thành Fe₂O₃ và 2 giai đoạn tiếp tương ứng với sự chuyển dạng thù hình của Fe₂O₃ [15]. Quan sát hình dạng hạt trên kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao cho thấy sản phẩm thu được có hình dạng tương đối đồng nhất với kích thước trung bình khoảng 50 nm (hình 4).

IV - KẾT LUẬN

Oxit sắt từ Fe₃O₄ đã được tổng hợp thông qua phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 150°C/7 giờ từ hỗn hợp Fe²⁺/Fe³⁺ trong môi trường kiềm. Kích thước và hình dạng hạt tương đối đồng đều với cỡ hạt trung bình 50 nm. Cấu trúc vật liệu được phân tích bằng phương pháp phân tích Rietveld cho thấy Fe₃O₄ thuộc dạng cấu trúc lập phương, nhóm đối xứng *Fd-3m*, các nguyên tố trong ô mạng cơ sở lệch khỏi vị trí gốc theo hệ trục tọa độ (1/8, 1/8, 1/8), hằng số mạng $a = 8.379(7)$ Å.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu khoa học cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QT-08-19 □Nghiên cứu chế tạo một số dạng vật liệu composit từ tính□.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Sasaki. Acta Crystallographica B53, 762 - 766 (1997).
2. J. T. Mayo et al. Science and Technology of Advanced Materials, 8, 71 - 75 (2007).
3. Nhiều tác giả, Tuyển tập các báo cáo tóm tắt Hội nghị Vật lý chất rắn Toàn quốc lần thứ 5 (2007).
4. Q A Pankhurst et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R167 - R181 (2003).
5. Fong-Yu Cheng et al., Biomaterials 26, 729 - 738 (2005).
6. Benjamin R Jarrett et al. Nanotechnology 18, 035603 (7pp) (2007).
7. D. Nyamjav, A. Ivanisevic. Biomaterials 26, 2749 - 2757 (2005).
8. Jing Xu et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309, 307 - 311 (2007).
9. J. Rodriguez-Carvajal. FullProf Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay, France (2004).
10. V-L. Mazzocchi et al. Journal of Applied Crystallography 31, 718 - 725 (1998).
11. F. De Boer et al. Journal of Chemical Physics 18, 1032 - 1034 (1950).
12. M. E. Fleet. Acta Crystallographica B 38, 1718 - 1723 (1982).
13. H. Okudera et al. Acta Cryst. B 52, 450 - 457 (1996).
14. H. Fjellvag et al. Journal of Solid State Chemistry 124, 52 - 57 (1996).
15. M. Mutlu Can et al. Physica Status Solidi (C), Applied Research, Vol.3, I.5, 1271 - 1278 (2006).

Tác giả liên hệ: **Nguyễn Xuân Hoàn**

Khoa Hóa học,

Trường ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội.