

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU $YFeO_3$ KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

NGUYỄN ANH TIẾN^{*}, DƯƠNG THU ĐỒNG^{**},
PHẠM QUỲNH LAN PHƯƠNG^{**}, NGUYỄN THỊ MINH THÚY^{***}

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi đã tổng hợp được vật liệu nano $YFeO_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa trong nước sôi và trong nước lạnh. Vật liệu nano $YFeO_3$ tạo thành sau khi nung ở $750^\circ C$ trong 1h có kích thước hạt trung bình < 100 nm. Đã xác định đường cong từ trễ, từ độ bão hòa, độ từ dư và lực kháng từ của vật liệu tạo thành. Kết quả cho thấy phương pháp điều chế không chỉ ảnh hưởng lên kích thước, hình thái hạt mà còn ảnh hưởng lên các đặc trưng từ tính của vật liệu thu được.

Từ khóa: vật liệu nano, $YFeO_3$, phương pháp đồng kết tủa, từ tính.

ABSTRACT

Synthesizing $YFeO_3$ nano-materials by co-precipitation technique

The $YFeO_3$ nanomaterials were synthesized by co-precipitation method in boiling and cold water. The nanomaterials formed after calcination at $750^\circ C$ for 1h have the average particle size in the range of 20-70 nm. The magnetization hysteresis, remanent magnetization and coercivity of the prepared materials were identified. The results showed that the modulation method not affects only the size and particle morphology, but also the magnetic properties of the prepared material.

Keywords: nanomaterials, $YFeO_3$, co-precipitation, magnetization.

1. Mở đầu

Cuối thập niên 80, công nghệ nano bắt đầu phát triển và thu được nhiều thành quả to lớn không chỉ trong nghiên cứu mà còn mở rộng phạm vi ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Ở các vật liệu và linh kiện nano xuất hiện nhiều hiện tượng, tính chất vật lý và hóa học mới mẻ không có trong các vật liệu khối thông thường cùng thành phần hóa học. [5, 8]

Một trong những loại 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, v.v. Trong số các vật liệu từ, vật liệu ferrite có cấu trúc lệch perovskite dạng ABO_3 (A là các kim loại đất hiếm như La, Y, Pr, Nd, Sm,... và B là các kim loại chuyển tiếp như Mn, Fe, Co, Ni, Cr ...) được nghiên cứu nhiều do tính chất ưu việt của chúng. [1, 6]

Phương pháp thông thường và dễ nhất để điều chế perovskite là tổng hợp gồm. Nhược điểm chính của phương pháp này là yêu cầu nhiệt độ cao ($T \geq 1200^\circ C$) để thu được đơn pha tinh thể dẫn đến perovskite thu được có diện tích bề mặt thấp do sự kết tụ. Ngày nay, để

^{*} TS, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

^{**} SV, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

^{***} HVCH, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TP HCM

điều chế vật liệu perovskite dạng ABO_3 kích thước nanomet người ta thường sử dụng một số phương pháp như phương pháp sol-gel, phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng, phương pháp đồng tạo phức v.v. [2-4]. 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. Tuy nhiên, để tổng hợp được vật liệu ABO_3 kích thước nanomet 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 và thời gian nung, pH của môi trường, tỉ lệ mol chất tạo gel/kim loại, nhiệt độ tạo gel, v.v. để từ đó tìm ra quy trình tối ưu tổng hợp vật liệu. Các công việc này đòi hỏi tốn nhiều thời gian và công sức.[2-4]

Nếu đồng kết tủa các cation kim loại trong nước đun sôi rồi để nguội hay trong nước lạnh, sau đó mới cho dung dịch chứa tác nhân kết tủa vào thì giá trị pH không gây ảnh hưởng đặc biệt đến kết quả nhận được. Trong các công trình đã công bố trước đây [9-11], tác giả bước đầu đã chế tạo thành công một số hệ vật liệu kiểu perovskite như $LaFeO_3$, $YFeO_3$ bằng phương pháp trên và mới đây nhất [7] là tổng hợp thành công vật liệu perovskite lưỡng nguyên tố đất hiếm $La_{1-x}Y_xFeO_3$ với $x = 0.2$, nghiên cứu cấu trúc và các đặc trưng từ tính của các hệ vật liệu. Tuy nhiên trong các công trình này, chúng tôi chưa khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên các đặc trưng từ tính của vật liệu. Ngoài ra, với mong muốn

tiết kiệm thời gian thực nghiệm nhưng vẫn có thể chế tạo được vật liệu ABO_3 kích thước nanomet chúng tôi tiến hành đồng kết tủa các cation kim loại trong nước đun sôi và cho dung dịch chứa tác nhân kết tủa vào khi còn nóng.

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu $YFeO_3$ kích thước nanomet bằng phương pháp đồng kết tủa các cation Y^{3+} và Fe^{3+} trong nước sôi với tác nhân kết tủa là dung dịch nước amoniac cho vào khi còn nóng và trong nước lạnh, đồng thời khảo sát sự thay đổi từ tính của vật liệu thu được theo nhiệt độ nung.

2. Phương pháp thực nghiệm

Vật liệu $YFeO_3$ kích thước nanomet được tổng hợp theo 2 phương pháp:

Phương pháp 1 được trình bày ở các công trình [7, 9-11]. Nhỏ từ từ dung dịch nước chứa hỗn hợp đương lượng muối $Y(NO_3)_3$ và $Fe(NO_3)_3$ vào một cốc nước đang sôi và được khuấy đều. Sau khi cho hết hỗn hợp muối thì đun sôi thêm 3 – 5 phút nữa. Nếu như trong các công trình [7, 9-11] sau khi để nguội hỗn hợp về nhiệt độ phòng rồi mới cho tác nhân kết tủa amoniac thì trong thí nghiệm này chúng tôi cho ngay dung dịch nước amoniac 5% vào.

Phương pháp 2 được tiến hành giống như phương pháp 1, nhưng thay cốc nước sôi bằng cốc nước lạnh (nhiệt độ của nước $\leq 4^\circ C$). Sau khi cho hết dung dịch muối vào thì ta cho ngay dung dịch nước amoniac 5%.

Trong cả hai phương pháp, sau khi cho hết dung dịch amoniac, sẽ khuấy thêm 15-20 phút nữa. Lọc lấy kết tủa trên

máy hút chân không, rửa bằng nước cất nhiều lần rồi đem phơi khô ở nhiệt độ phòng đến khối lượng không đổi. Hỗn hợp bột thu được đem nung trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến các nhiệt độ khác nhau: 650, 750 và 850°C để kiểm tra sự hoàn thiện việc kết tinh và tạo pha đồng nhất.

Các quá trình hóa lí xảy ra khi nung mẫu được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt DTA/TGA tại Phòng Thí nghiệm Hóa lí, Khoa Hóa, Trường ĐHSPT Hà Nội.

Thành phần pha của bột tạo thành được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy D8-ADVANCE (Bruker, Đức) tại Viện Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh.

Kích thước hạt và hình dạng của chúng được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) tại Viện Khoa học Vật liệu TP Hồ Chí Minh và kính hiển vi điện tử truyền tại Khu Công nghệ cao TP Hồ Chí Minh.

Các đặc trưng từ tính được đo ở Phòng thí nghiệm vật liệu từ và siêu dẫn thuộc Phân viện Vật lí TP Hồ Chí Minh, loại máy Microsene EV11.

3. Kết quả và thảo luận

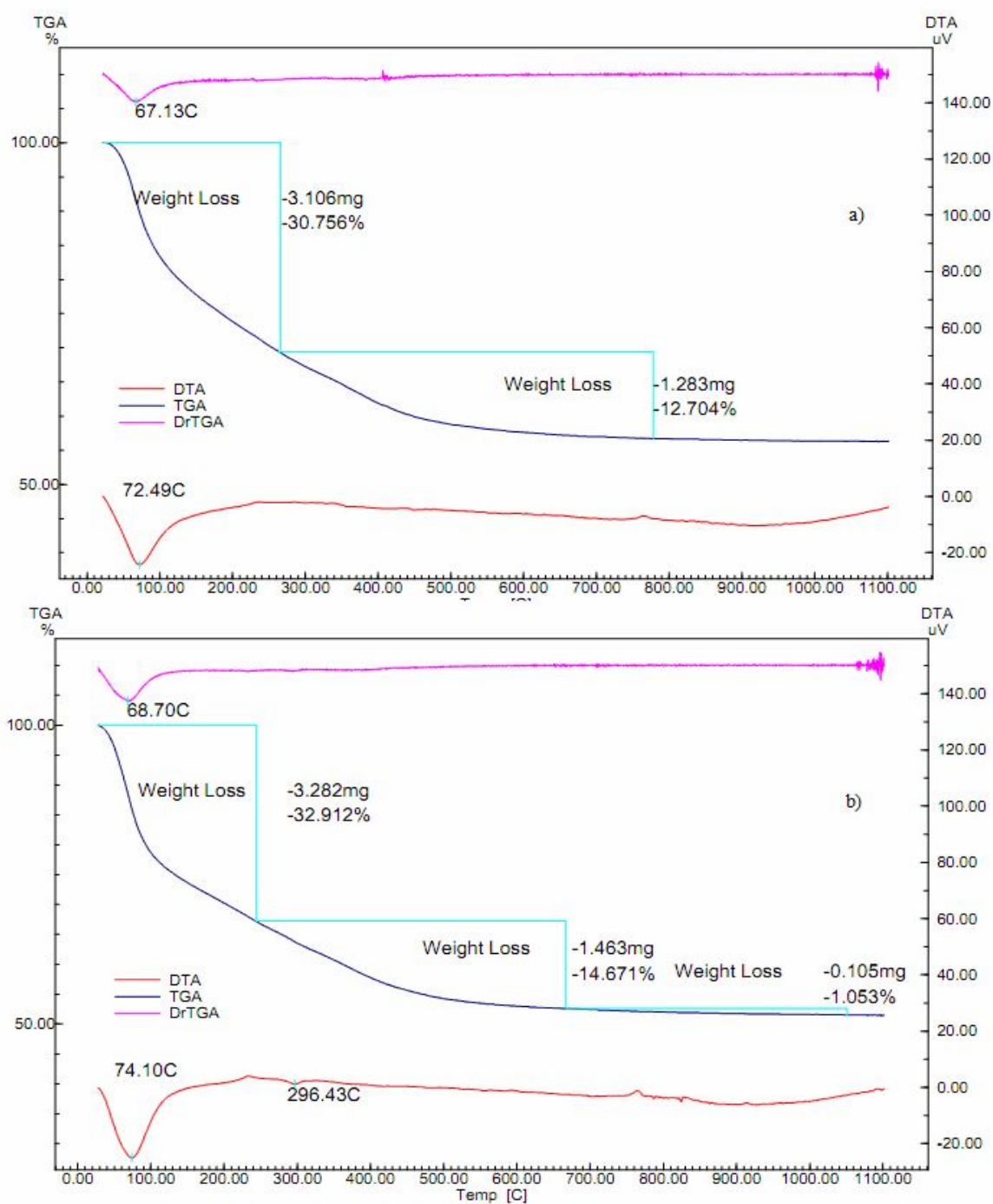
Trên hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt của mẫu vật liệu ((a)-điều chế theo phương pháp 1; (b)-điều chế theo phương pháp 2). Từ đường cong phân tích khối lượng (đường TGA) ta thấy sự mất khối lượng trong cả hai mẫu lệch nhau không lớn (43,460% và 48,636% tương ứng với số thứ tự mẫu). Sự mất khối lượng xảy ra

chủ yếu ở 2 vùng nhiệt độ: vùng 1 xảy ra từ nhiệt độ phòng đến khoảng 250°C (độ hụt khối lượng tương ứng là 30 – 33%), theo chúng tôi là sự giải hấp phụ và mất nước bề mặt.

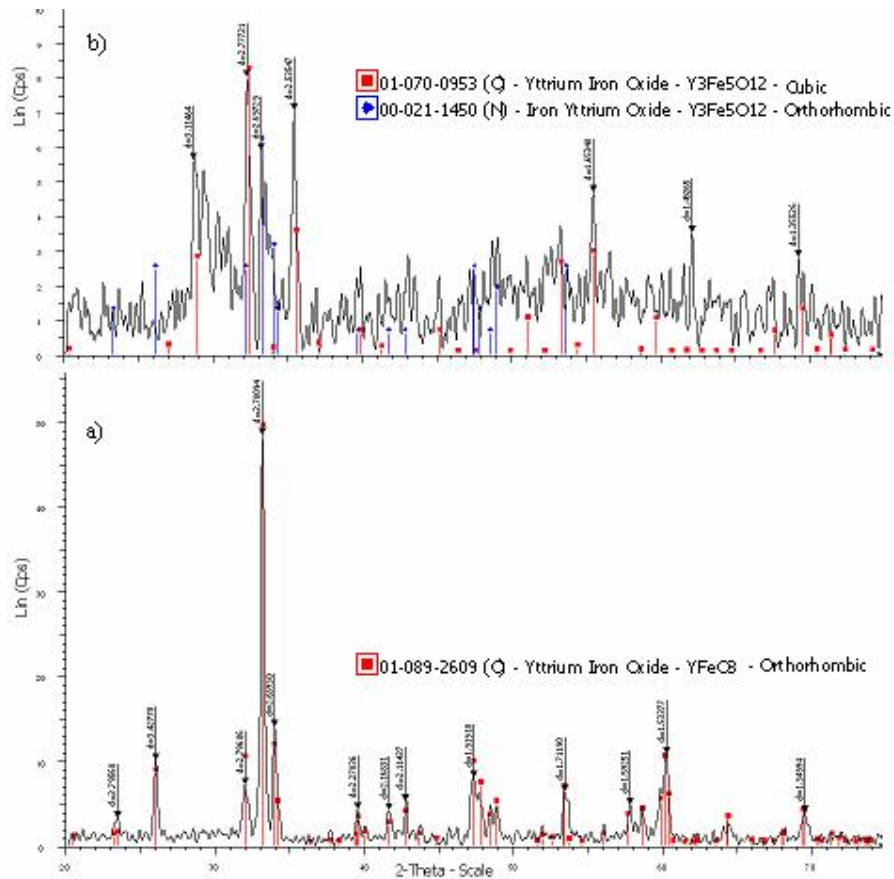
Giai đoạn 2 xảy ra từ 250°C đến khoảng 650°C khối lượng của mẫu giảm chậm dần (mẫu 1 mất 12,7%, trong khi đó mẫu 2 cũng chỉ mất 14,7%). Ở vùng nhiệt độ này chúng tôi cho rằng xảy ra sự nhiệt phân các hidroxit sắt (III) và ytri tương ứng. Thật vậy, từ giản đồ phân tích khối lượng ta thấy sự mất nước khi nhiệt phân các hidroxit chiếm 18,35%, trong khi tính toán theo phương trình tỉ lệ là 21,86%. Tất cả các quá trình trên đều xảy ra với hiệu ứng thu nhiệt đặc trưng cho quá trình giải hấp phụ, bay hơi nước, phản ứng nhiệt phân hidroxit. Từ 650°C trở đi ta thấy đường phân tích khối lượng nhiệt đối với cả hai mẫu hầu như nằm ngang (không thay đổi theo nhiệt độ). Như vậy sự tạo pha perovskite xảy ra ở khoảng nhiệt độ từ 650°C.

Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu để khảo sát các phương pháp XRD, SEM và TEM là 650°C, 750°C và 850°C trong 1h.

Giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ ra mẫu nung điều chế theo phương pháp 2 ở 650°C cho sự hình thành pha hóa học $Y_3Fe_5O_{12}$ với 2 dạng cấu trúc: Cubic và Orthorhombic (hình 2, b), trong khi mẫu nung ở 650°C điều chế theo phương pháp 1 chỉ quan sát được một pha duy nhất là $YFeO_3$ có cấu trúc Orthorhombic (hình 2, a).



Hình 1. Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu bột

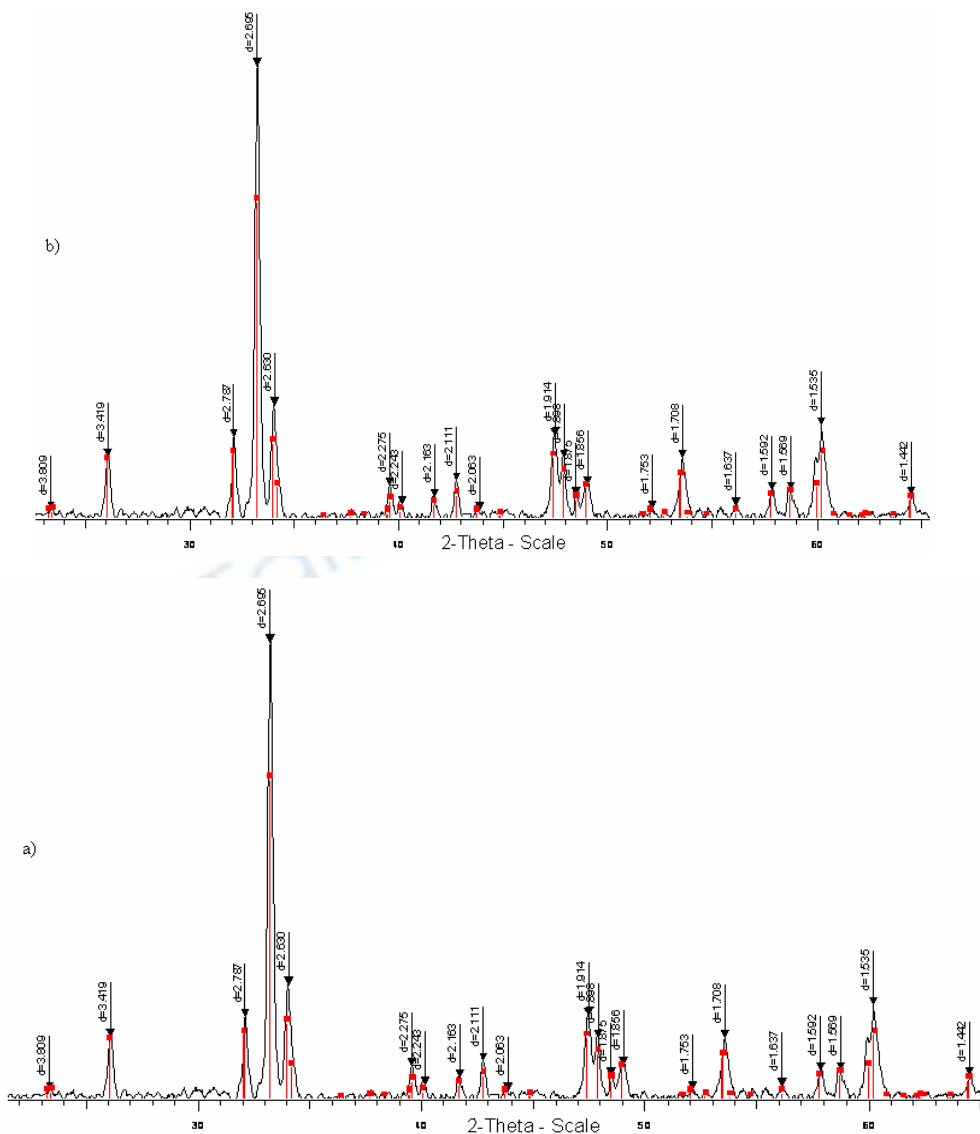


Hình 2. Phổ XRD của mẫu vật liệu sau khi nung 650°C (t=1h)
 a) – điều chế theo phương pháp 1; b) – điều chế theo phương pháp 2

Khi nâng nhiệt độ nung mẫu lên 750°C chỉ còn lại pha perovskite $YFeO_3$ (hình 3). Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên đến 850°C thành phần hóa học của pha vẫn không thay đổi và không xuất hiện bất kỳ pha nào khác.

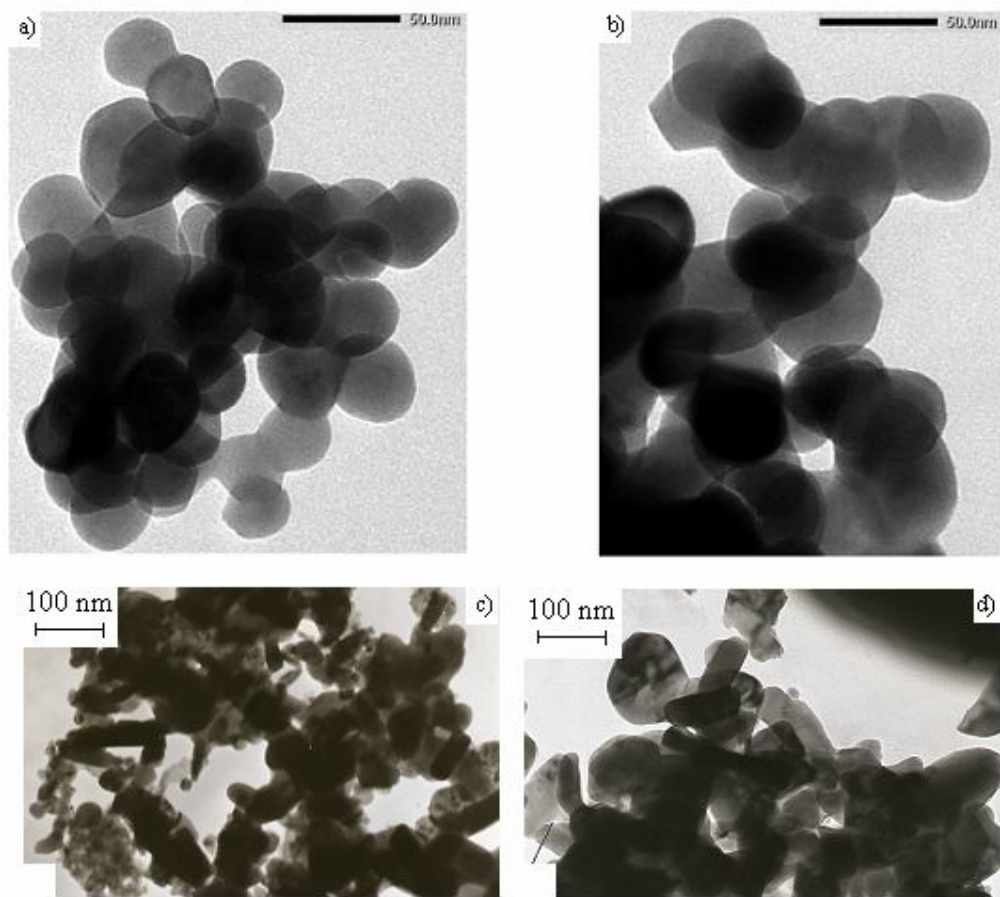
Trên hình 4 và 5 là kết quả thu được khi nghiên cứu mẫu vật liệu điều chế bằng 2 phương pháp kể trên bằng phương pháp SEM và TEM. Từ hình ảnh chụp, ta thấy các tinh thể $YFeO_3$ điều chế

theo phương pháp 1 sau khi nung ở nhiệt độ 750°C (hình 4a và 5a) và 850°C (hình 4b), thời gian nung 1h có kích thước dao động từ 25 nm đến dưới 50 nm, hình dạng hạt tương đối đồng nhất; các hạt $YFeO_3$ tạo thành có dạng hình cầu (đối với các hạt mà kích thước của chúng nhỏ), các hạt có kích thước lớn hơn có dạng hình cầu phân cạnh yếu, ngoài ra một số hạt còn tạo thành thể liên tinh.

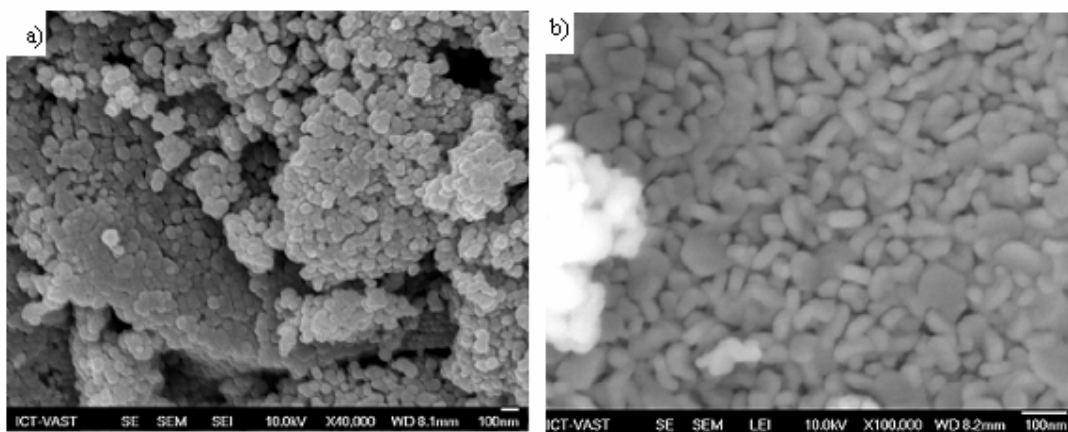


Hình 3. Phổ XRD của mẫu vật liệu sau khi nung 750°C ($t=1h$)
 a) – điều chế theo phương pháp 1; b) – điều chế theo phương pháp 2

Nếu như các hạt cấu trúc của $YFeO_3$ điều chế theo phương pháp 1 sau khi nung ở 750°C có kích thước và hình dạng tương đối đồng nhất thì ngược lại mẫu vật liệu điều chế trong nước lạnh sau khi nung ở cùng một nhiệt độ và trong cùng khoảng thời gian như nhau có cấu tạo từ những hạt đa dạng về hình thái và kích thước (hình 4c, 4d và 5b).



Hình 4. Ảnh TEM của mẫu vật liệu $YFeO_3$
 a) và b) – điều chế theo phương pháp 1 nung ở $750^\circ C$ và $850^\circ C$
 c) và d) – điều chế theo phương pháp 2 nung ở $750^\circ C$ và $850^\circ C$



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu vật liệu $YFeO_3$ nung ở $750^\circ C$
 a) – điều chế theo phương pháp 1; b) – điều chế theo phương pháp 2