

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP OXIT NANO CuFe_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến tòa soạn ngày 23-1-2017

Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Thị Quyên

Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

STUDING SYNTHESIS CuFe_2O_4 NANOPARTICLES BY THE GEL COMBUSTION METHOD

Copper ferrite (CuFe_2O_4) nanoparticles were prepared by gel combustion method using polyvinyl alcohol (PVA) as fuel.

Factors affecting the structure and particle size of nanoparticles CuFe_2O_4 include: heating temperature, heating time, gelling temperature, molar ratio of metal ions and PVA concentration, pH.

The products were characterized by TGA/DSC techniques, X-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy. Further thermal treatment at 800°C in 3h yields the single phase CuFe_2O_4 . CuFe_2O_4 powders with crystallite size 30 nm have been prepared.

Keyword: Spinel, CuFe_2O_4 , nanomaterials, combustions, PVA

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, các vật liệu từ có kích thước nano được sử dụng rộng rãi trong nhiều thiết bị như máy biến thế, máy phát điện, động cơ điện, đầu dò kỹ thuật số ... Trong các loại 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 tính toán ở tần số cao, do giảm được sự mất mát năng lượng bởi dòng Fuco, tăng tuổi thọ thiết bị [0]. Đồng ferit (CuFe_2O_4) là một trong các vật liệu ferit

thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do tính chất lí thú và ứng dụng phong phú của nó. CuFe_2O_4 đã được tổng hợp bằng một số phương pháp như sol-gel [0,0,0], đồng kết tủa [0, 0], thủy nhiệt [0,0],.... Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp CuFe_2O_4 bằng phương pháp đốt cháy gel, có sử dụng chất nền là polyvinyl ancol (PVA).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu nano CuFe_2O_4

- CuFe_2O_4 được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel polivinyl ancol

(PVA). Dung dịch muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ được khuấy trộn với dung dịch PVA theo tỉ lệ mol tương ứng. Điều chỉnh pH của dung dịch rồi khuấy liên tục trên máy khuấy từ ở nhiệt độ thích hợp cho đến khi hình thành gel trong suốt. Sấy khô gel và nung ở các nhiệt độ khác nhau [0].

2.2. Xác định các đặc trưng của vật liệu

- Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen được đo trên máy D8 ADVANCE Brucker của Đức với $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 20 \div 70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$, điện áp 30KV, cường độ ống phát 0,03A. Kích thước tinh thể trung bình (nm) của oxit được tính theo phương trình

Scherrer: $\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$, trong đó: $\bar{r}$ là

kích thước tinh thể trung bình (nm), λ là bước sóng K_α của anot Cu ($0,154056 \text{ nm}$), 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).

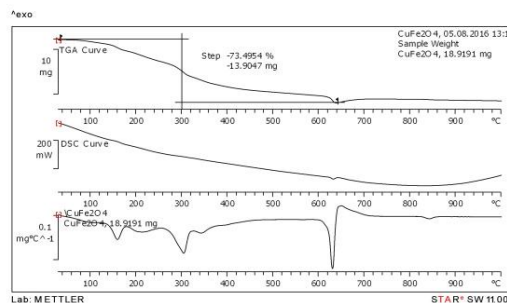
- Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu được ghi trên máy METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ) với tốc độ nâng nhiệt là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ $30 \div 800^\circ\text{C}$.

- Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của mẫu được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

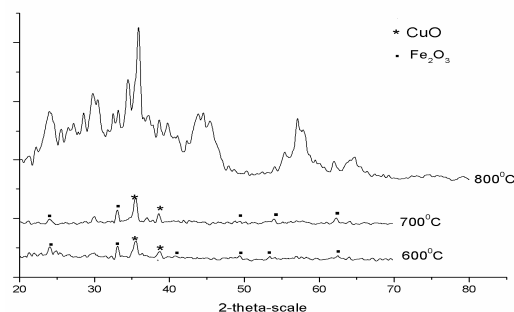
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Để xác định khoảng nhiệt độ nung thích hợp chúng tôi dựa vào kết quả ghi giảm đồ phân tích nhiệt của gel. Điều chế gel của $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (tỉ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$) và PVA với tỷ lệ mol $\text{KL}/\text{PVA}=1/3$, nhiệt độ tạo gel 70°C . Để cho gel ổn định sau đó ghi giảm đồ phân tích nhiệt (hình 1).



Hình 1: Giảm đồ phân tích nhiệt của gel $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-PVA}$

Hình 1 cho thấy sự giảm khối lượng của gel chủ yếu xảy ra trong khoảng $100\text{-}600^\circ\text{C}$. Trong khoảng nhiệt độ này xảy ra sự mất nước kết tinh, phân hủy ion NO_3^- và phân hủy PVA. Ở nhiệt độ lớn hơn 600°C hầu như không có sự biến đổi nào về khối lượng, như vậy có thể gán cho sự hình thành CuFe_2O_4 tinh khiết. Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi cho rằng để thu được CuFe_2O_4 tinh khiết phải nung ở nhiệt độ trên 600°C . Do đó chúng tôi tiến hành nung mẫu ở các nhiệt độ từ $600 \div 800^\circ\text{C}$. Kết quả ghi giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được đưa ra ở hình 2.



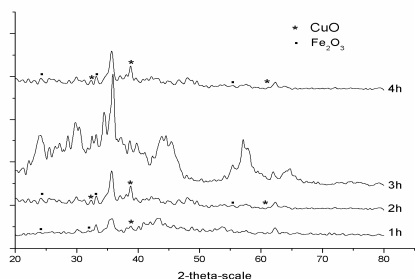
Hình 2: Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CuFe_2O_4 nung ở các nhiệt độ khác nhau

Từ hình 2 cho thấy ở nhiệt độ từ $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ngoài pha của CuFe_2O_4 còn thu được pha của CuO và Fe_2O_3 . Ở 800°C mẫu thu được đơn pha của CuFe_2O_4 có kích thước tinh thể là 24 nm . Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu tối

ưu là 800°C.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung

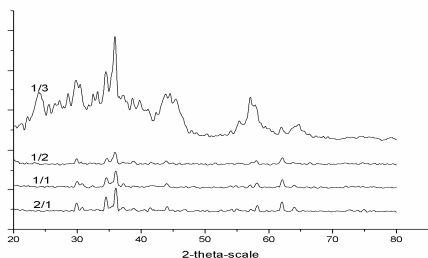
Điều chế gel ở nhiệt độ là 70°C, tỉ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ và $(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+})/\text{PVA} = 1/3$. Sấy khô rồi đem nung ở nhiệt độ 800°C trong thời gian từ 1÷4 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu được chỉ ra ở hình 3.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu CuFe_2O_4 khi nung ở thời gian khác nhau

Từ hình 3 cho thấy, các mẫu khi nung từ 1÷4 giờ đều xuất hiện pha CuFe_2O_4 . Đối với mẫu nung trong 1, 2 và 4 giờ, ngoài pha của CuFe_2O_4 còn có pha của CuO và Fe_2O_3 . Mẫu nung ở 3 giờ là thu được đơn pha của CuFe_2O_4 với độ kết tinh cao (100%). Chúng tôi chọn thời gian nung là 3 giờ để tiến hành khảo sát các yếu tố tiếp theo.

Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol KL/PVA



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CuFe_2O_4 có tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau

Điều chế các gel của $(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+})/\text{PVA}$ ở nhiệt độ tạo gel là 70°C với các tỉ lệ mol khác nhau là 2/1; 1/1; 1/2 và 1/3. Sấy khô các gel rồi đem nung ở nhiệt độ 800°C trong 3 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu (hình 4) cho thấy, với các tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau đều thu được đơn pha của CuFe_2O_4 nhưng có kích thước tinh thể và độ kết tinh khác nhau (bảng 1). Khi tỉ lệ mol KL/PVA giảm, lượng PVA trong mẫu tăng, kích thước tinh thể giảm từ 37 nm xuống còn 24 nm. Ở đây có thể cho rằng với lượng PVA càng lớn thì sự phân bố của ion kim loại càng đồng đều, gel tổng hợp được càng xốp và cháy tốt làm cho hạt tạo thành có kích thước càng nhỏ. Do đó chúng tôi chọn tỉ lệ KL/PVA tối ưu là 1/3 để tiến hành khảo sát các điều kiện tiếp theo

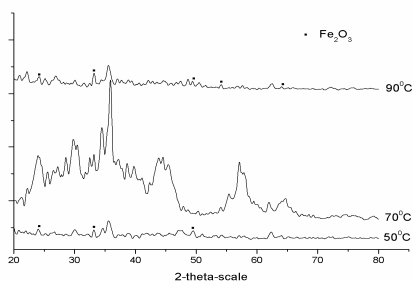
Bảng 1: Kích thước hạt tinh thể CuFe_2O_4 ở các tỉ lệ mol KL/PVA khác nhau.

KL/PVA	2 θ	β (độ)	r (nm)
2/1	36,053	0,223	37
1/1	36,055	0,255	32
1/2	35,966	0,290	28
1/3	35,919	0,344	24

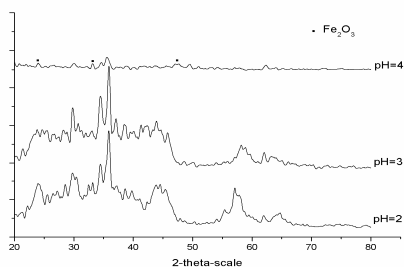
3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel

Điều chế các mẫu với tỉ lệ mol KL/PVA = 1/3, ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau từ 50÷90°C. Sấy khô và nung gel ở 800°C trong 3 giờ. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên được chỉ ra ở hình 5.

Từ hình 5 cho thấy, ở các nhiệt độ tạo gel 50 và 90°C ngoài pha của CuFe_2O_4 còn xuất hiện pha của Fe_2O_3 . Mẫu tạo gel ở 70°C thu được đơn pha của CuFe_2O_4 . Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ tạo gel tối ưu là 70°C.



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CuFe_2O_4 khi tạo gel ở nhiệt độ khác nhau



Hình 6: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CuFe_2O_4 ở các pH tạo gel khác nhau

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel

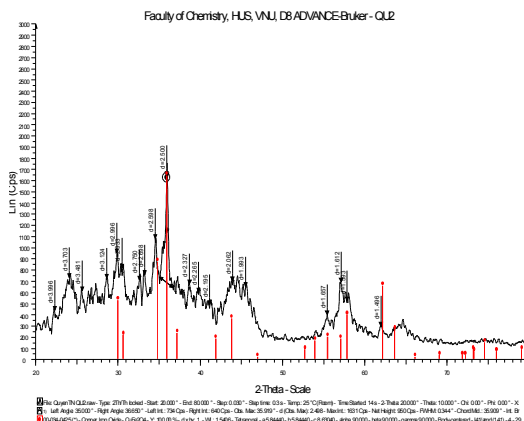
Điều chế các mẫu với tỷ lệ mol $\text{KL/PVA}=1/3$, ở các pH tạo gel khác nhau từ 2 ÷ 4. Sấy khô gel, sau đó nung ở 800°C trong 3 giờ. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu (hình 6) cho thấy, ở các pH tạo gel bằng 2 và 3 đều thu được đơn pha của CuFe_2O_4 . Tuy nhiên, ở $\text{pH} = 4$ thì ngoài pha của CuFe_2O_4 còn có pha của Fe_2O_3 . Với mẫu tạo gel ở $\text{pH}=2$ cho kích thước hạt nhỏ hơn (24 nm) và độ kết tinh cao hơn so với mẫu tạo gel ở $\text{pH}=3$ (27nm) nên chúng tôi chọn pH tạo gel tối ưu là 2.

3.5. Xác định các đặc trưng của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu

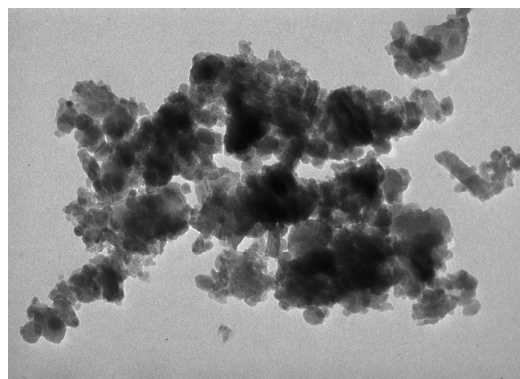
Qua khảo sát trên chúng tôi thu được điều kiện tối ưu để tổng hợp CuFe_2O_4 là tỉ lệ mol $\text{KL/PVA} = 1/3$, nhiệt độ tạo gel tối ưu là 70°C ở $\text{pH}= 2$, nhiệt độ

nung mẫu là 800°C trong thời gian 3 giờ.

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu điều chế ở điều kiện tối ưu (hình 7) cho thấy, mẫu thu được là đơn pha CuFe_2O_4 với cấu trúc tứ phương (JCPDS No 034-0425). Oxit CuFe_2O_4 thu được có dạng hình cầu, kích thước hạt nhỏ hơn 30 nm (hình 8).



Hình 7: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu CuFe_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu



CuFe2O4...009
Print Mag: 80400x @ 51 mm
2:45:02 p 12/19/16
TEM Mode: Imaging
100 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 40000x
EMLab-NIHE

Hình 8: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu CuFe_2O_4 điều chế ở điều kiện tối ưu

4. KẾT LUẬN

- Đã xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp oxit nano CuFe_2O_4 bằng

phương pháp đốt cháy gel là: tỉ lệ mol (Cu^{2+} , Fe^{3+})/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 70°C ở pH=2, nung ở 800°C trong 3 giờ.

- CuFe_2O_4 thu được có dạng hình cầu, với kính thước hạt < 30 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Tuấn Tài (2008), *Giáo trình Vật liệu từ*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. Yong Feng, Changzhong Liao, Kaimin Shih (2016), *Copper-promoted circumneutral activation of H_2O_2 by magnetic CuFe_2O_4 spinel nanoparticles: Mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide*, *Chemosphere*, 154, 573-582.
3. G. Raja, S. Gopinath, R. Azhagu Raj, Arun K. Shukla, Mansour S. Alhoshan, K. Sivakumar (2016), *Comparative investigation of CuFe_2O_4 nano and microstructures for structural, morphological, optical and magnetic properties*, *Physica E*, 83, 69-73.
4. Ehsan Amini, Mehran Rezaei, Mohammad Sadeghinia (2013), *Low temperature CO oxidation over mesoporous CuFe_2O_4 nanopowders synthesized by a novel sol-gel method*, *ScienceDirect*, 34, 1762-1767.
5. Jaspreet Kaur Rajput, Priya Arora, Gagandeep Kaur, Manpreet Kaur (2015), *CuFe_2O_4 magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 229-240.
6. Zhengru Zhu, Xinyong Li, Qidong Zhao, Yonghua, Caizhi Sun, Yongqiang Cao (2013), *Photocatalytic performances and activities of Ag-doped CuFe_2O_4 nanoparticles*, *Materials Research Bulletin*, 48, 2927-2932.
7. Anukorn Phuruangrat, Budsabong Kuntalue, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem (2016), *"Synthesis of cubic CuFe_2O_4 nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties"*, *Materials Letters*, 167, 65-68.
8. P. Paramasivan, P. Venkatesh (2016), *Controllable synthesis of CuFe_2O_4 nanostructures through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid*, *Physica E*, 84, 258-262.
9. Lưu Minh Đại, Nguyễn Thị Tô Loan (2010), *Nghiên cứu tổng hợp CoFe_2O_4 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel*, *Tạp chí Hóa học*, T.48(4), 404-408.