

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

NGUYỄN ANH TIẾN<sup>\*</sup>, DƯƠNG THU ĐỒNG<sup>\*\*</sup>,  
PHẠM QUỲNH LAN PHƯƠNG<sup>\*\*</sup>, NGUYỄN THỊ MINH THÚY<sup>\*\*\*</sup>

### 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  $750^\circ\text{C}$  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  $750^\circ\text{C}$  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 ( $T \geq 1200^\circ\text{C}$ ) 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

<sup>\*</sup> TS, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

<sup>\*\*</sup> SV, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

<sup>\*\*\*</sup> 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 ĐHSPTHCM 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

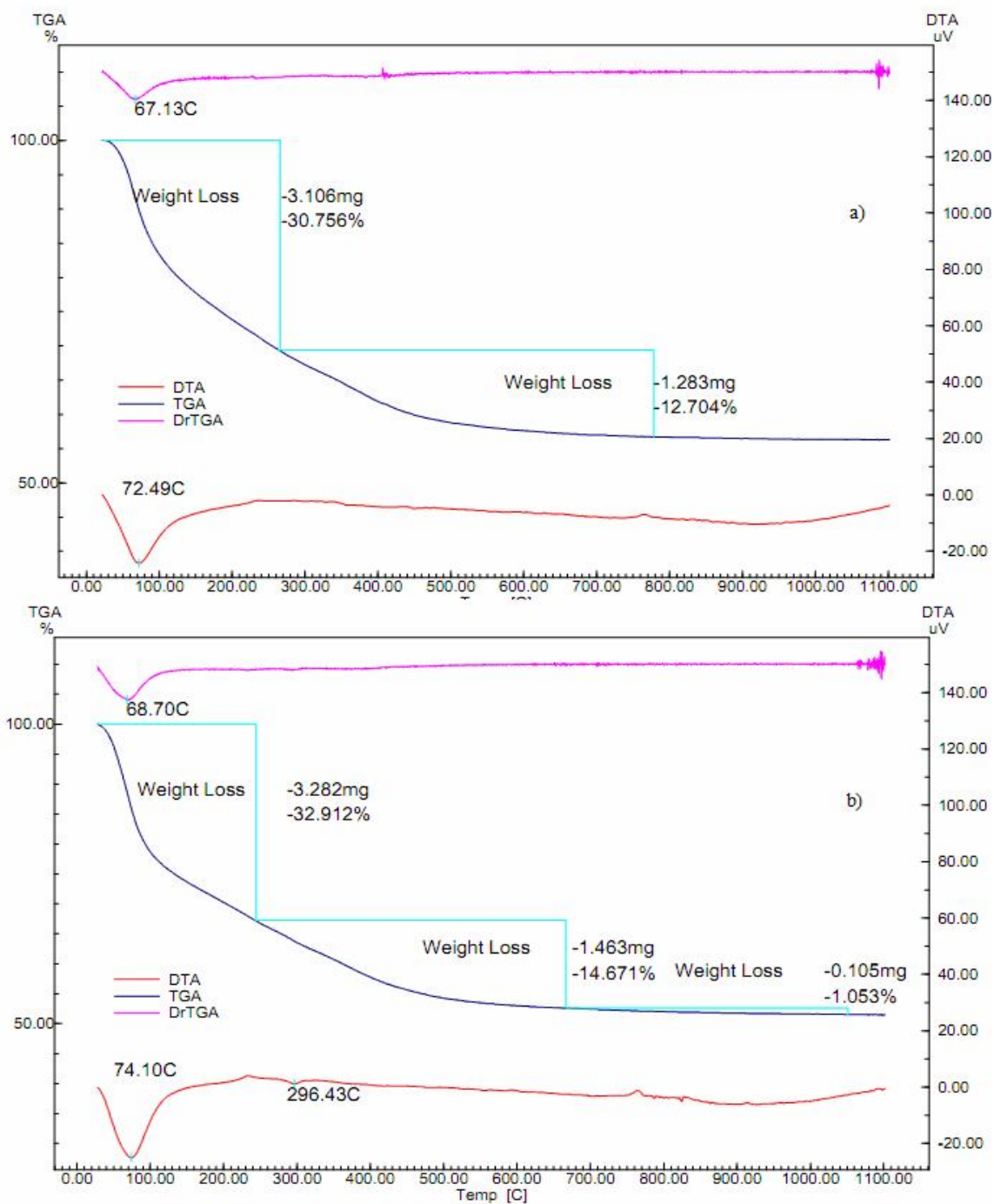
Trên hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt của mẫu vật liệu ((a)-điều chế theo phương pháp 1; (b)-điều chế theo phương pháp 2). Từ đường cong phân tích khối lượng (đường TGA) ta thấy sự mất khối lượng trong cả hai mẫu lệch nhau không lớn (43,460% và 48,636% tương ứng với số thứ tự mẫu). Sự mất khối lượng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

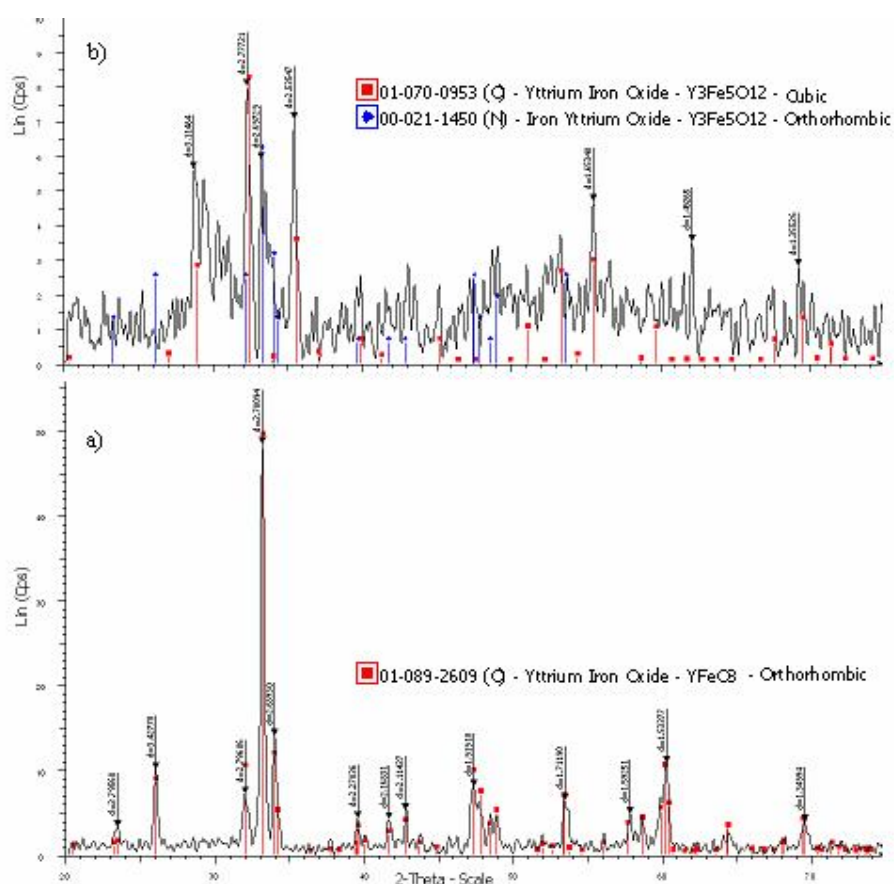
Giai đoạn 2 xảy ra từ 250°C đến khoảng 650°C khối lượng của mẫu giảm chậm dần (mẫu 1 mất 12,7%, trong khi đó mẫu 2 cũng chỉ mất 14,7%). Ở vùng nhiệt độ này chúng tôi cho rằng xảy ra sự nhiệt phân các hidroxít sắt (III) và ytri tương ứng. Thật vậy, từ giản đồ phân tích khối lượng ta thấy sự mất nước khi nhiệt phân các hidroxít 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 hidroxít. 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

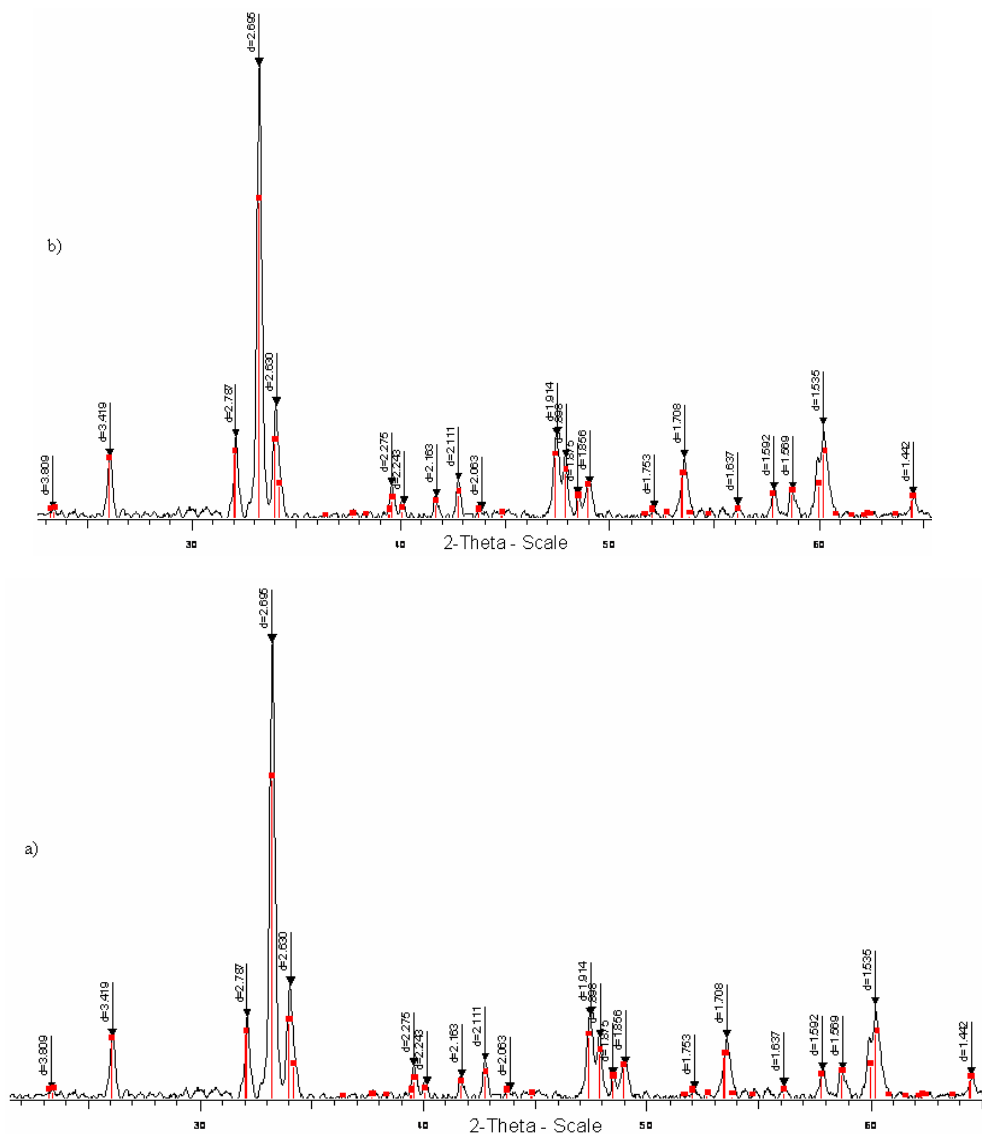


**Hình 2.** Phổ XRD của mẫu vật liệu sau khi nung 650°C ( $t=1h$ )  
 a) – điều chế theo phương pháp 1; b) – điều chế theo phương pháp 2

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.

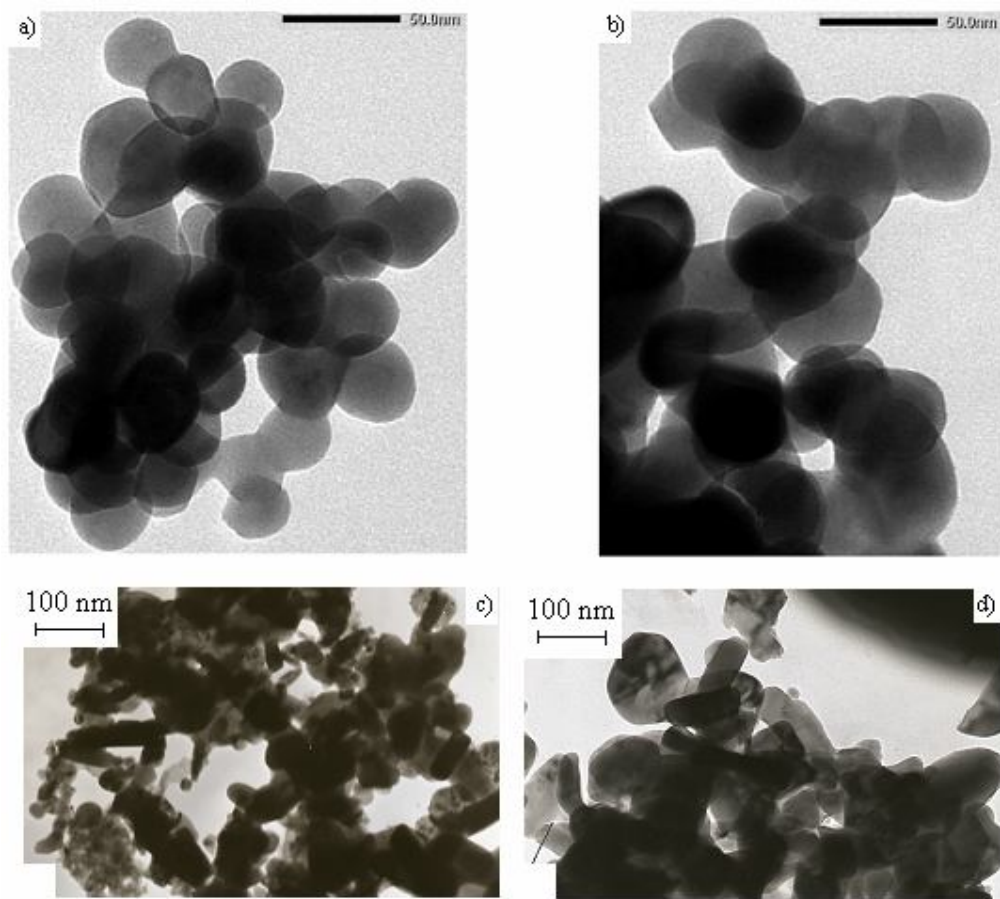
Trên hình 4 và 5 là kết quả thu được khi nghiên cứu mẫu vật liệu điều chế bằng 2 phương pháp kể trên bằng phương pháp SEM và TEM. Từ hình ảnh chụp, ta thấy các tinh thể  $YFeO_3$  điều chế

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.

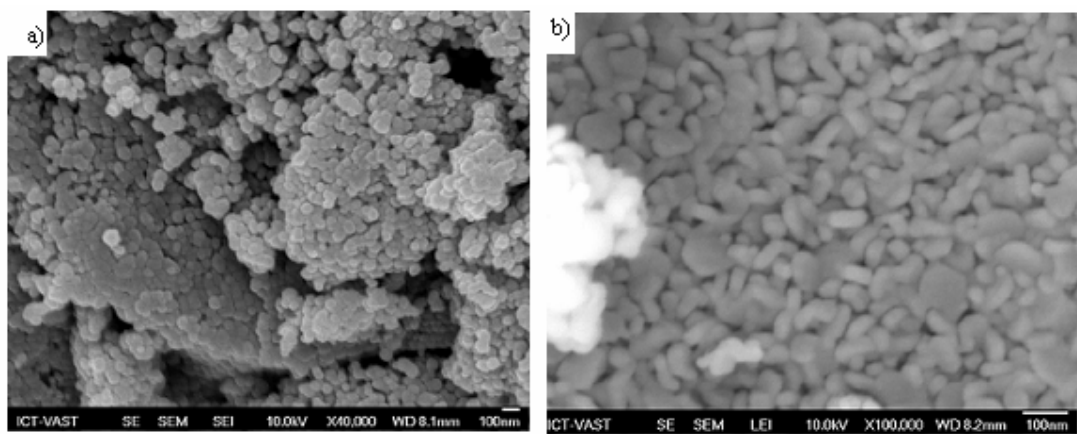


**Hình 3.** Phổ XRD của mẫu vật liệu sau khi nung 750°C ( $t=1h$ )  
 a) – điều chế theo phương pháp 1; b) – điều chế theo phương pháp 2

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  $850^\circ C$

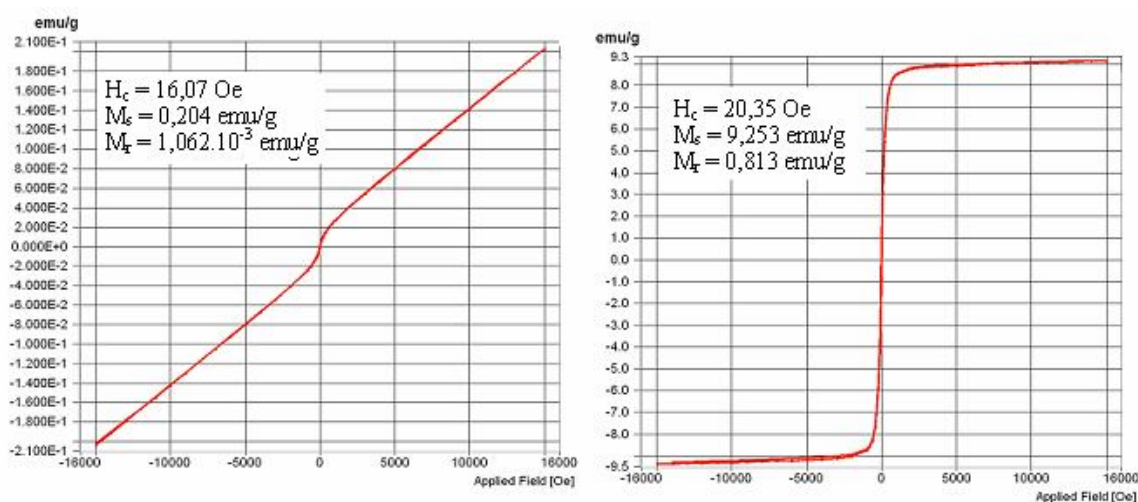


**Hình 5.** Ảnh SEM của mẫu vật liệu  $YFeO_3$  nung ở  $750^\circ C$   
 a) – điều chế theo phương pháp 1; b) – điều chế theo phương pháp 2

Từ hình 5 ta thấy bột ferrite yttrium – YFeO<sub>3</sub> điều chế theo phương pháp 2 sau khi nung ở 750°C tạo thành các hạt nano riêng biệt và các khối hạt liên kết với nhau với kích thước hạt phân biệt nhau rất lớn: hạt nhỏ kích thước khoảng 20–50 nm, hạt lớn kích thước 60–80 nm và lớn hơn. Không phân biệt các hạt lớn nhỏ, các hạt còn có nhiều hình dạng khác

nhau như hình cầu phân cạnh, hình bầu dục và hình trụ kéo dài, ngoài ra cũng giống như bột YFeO<sub>3</sub> điều chế theo phương pháp 1, một số hạt còn tạo thể liên tinh.

Nghiên cứu từ tính của mẫu vật liệu YFeO<sub>3</sub> trên hệ đo từ mẫu rung VSM cho thấy, từ tính của chúng phụ thuộc vào phương pháp điều chế (hình 6).



**Hình 6.** Đồ thị đường cong từ hóa của mẫu vật liệu YFeO<sub>3</sub> sau khi nung ở 750°C trong 1h:

Hình trái: điều chế theo phương pháp 1; Hình phải: điều chế theo phương pháp 2

Thật vậy, nếu như lực kháng từ của YFeO<sub>3</sub> điều chế theo hai phương pháp trên khác biệt nhau không đáng kể thì độ từ bão hòa và độ từ dư của vật liệu điều chế theo phương pháp 2 lớn hơn rất nhiều so với phương pháp 1. Khi tăng nhiệt độ nung lên 850°C các đặc trưng từ tính của chúng tăng theo 9 (bảng 1).

**Bảng 1.** Một số đặc trưng từ tính của mẫu vật liệu YFeO<sub>3</sub> điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa ở các nhiệt độ khác nhau

| PP.1/PP.2 | H <sub>c</sub> ; Oe | M <sub>s</sub> ; emu/g | M <sub>r</sub> ; emu/g                        |
|-----------|---------------------|------------------------|---|
| 750°C     | 16,07/20,35         | 0,204/9,253            | 1,062.10 <sup>-3</sup> /813.10 <sup>-3</sup>  |
| 850°C     | 28,78/29,32         | 0,281/13,257           | 7,638.10 <sup>-3</sup> /1072.10 <sup>-3</sup> |



Sự tăng các đặc trưng từ tính của vật liệu điều chế theo phương pháp 2 và khi nhiệt độ tăng có thể giải thích theo quan điểm khác nhau về hình dạng và tăng kích thước của các hạt ferrite tạo thành theo công thức (1) [12].

$$M_s(D) = M_s(V)[1 - \beta/D]$$

trong đó:  $M_s(D)$  – từ độ bão hòa của mẫu với kích thước trung bình là  $D$ ;  $M_s(V)$  – từ độ bão hòa trong toàn bộ thể tích mẫu;  $\beta$  – hằng số đặc trưng cho sự thay đổi từ độ trên một đơn vị chiều dài và cho biết nếu kích thước hạt giảm thì từ độ bão hòa tương ứng sẽ giảm theo. Thật vậy, từ kết quả SEM và TEM (xem hình 4 và 5) ta thấy mẫu  $YFeO_3$  điều chế theo phương pháp 1 có cấu tạo gồm những hạt đồng nhất về hình thái và kích thước hạt, trong khi đó mẫu vật liệu điều chế theo phương pháp 2 có kích thước hạt lớn hơn và đa

dạng hơn về hình thái và cấu trúc.

Từ bảng số liệu các đặc trưng từ tính ta thấy  $YFeO_3$  thuộc loại vật liệu từ mềm.

#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp đồng kết tủa các cation  $Y^{3+}$  và  $Fe^{3+}$  trong nước đun sôi và trong nước lạnh bởi dung dịch nước amoniac đã tổng hợp vật liệu  $YFeO_3$  kích thước nanomet. Thực nghiệm đã chứng minh rằng phương pháp điều chế không chỉ ảnh hưởng lên kích thước và hình thái hạt mà còn ảnh hưởng lên từ tính của vật liệu thu được. Đồng kết tủa trong nước sôi thu được vật liệu có kích thước và hình thái hạt đồng nhất hơn so với phương pháp điều chế trong nước lạnh. Vật liệu  $YFeO_3$  điều chế được thuộc loại vật liệu từ mềm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Du (2009), *Nghiên cứu một số tính chất điện, từ của perovskite  $La_{1-x}A_xFeO_3$* , Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội.
2. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chúc (2011), *Tổng hợp perovskit  $LaNiO_3$  kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel*, Tạp chí Hóa học, T. 49(6), pp. 785-789.
3. Lưu Minh Đại và cộng sự (2012), “Tổng hợp perovskit  $LaFeO_3$  bằng phương pháp đốt cháy gel”, *Tạp chí Hóa học*, T. 50 (2).
4. Lê Hải Đăng (2011), *Tổng hợp vật liệu kiểu perovskit kích thước nanomet và nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxi hóa của chúng*, Luận án tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
5. Nguyễn Hữu Đức và cộng sự (2007), “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, pp. 231-237.
6. Huỳnh Đăng Chính (2003), *Tổng hợp một số Perovskite bằng phương pháp Sol-Gel Citrate, nghiên cứu cấu trúc và tính chất điện-từ của chúng*, Nxb Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
7. Nguyễn Anh Tiến (2012), *Tổng hợp, cấu trúc và tính chất của các tinh thể nano  $La_{1-x}Y_xFeO_3$* , Đề tài khoa học và công nghệ cấp trường - Chương trình cộng tác viên NCKH Trường ĐH Nguyễn Tất Thành.

8. J. S. Murday (2002), *The Coming Revolution: Science and technology of Nanoscale structure*, The AMPTIAC Newsletter, Spring, 66, pp. 5-12.
9. Nguyen Anh Tien, Mittova I. Ya., Romyantseva N. A (2008), *Application sol – gel technology for production of nanosize powders La(Y)FeO<sub>3</sub>*. Proceedings of Voronezh State University, Series: Chemistry, biology, pharmacy, 2, pp. 48 – 53.
10. Nguyen Anh Tien, I. Ya. Mittova, O. V. Almjasheva, S. A. Kirillova, V. V. Gusarov (2008), *Influence of the Preparation Conditions on the Size and Morphology of Nanocrystalline Lanthanum Orthoferrite*, Glass Physics and Chemistry, Vol. 34, No 6, pp. 756 – 761.
11. Nguyen Anh Tien, O.V. Almjasheva, I. Ya. Mittova, O.V. Stogney, S.A. Soldatenko (2009), *Synthesis and Magnetic Properties of YFeO<sub>3</sub> Nanocrystals*, Inorganic Materials Vol. 45, (11), pp. 1304 – 1308.
12. Haitao Xu, Hua Yang (2008), *Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, V. 19, No 7 pp. 589-593.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 09-5-2013; ngày phản biện đánh giá: 30-5-2013;  
ngày chấp nhận đăng: 21-6-2013)