

PHƯƠNG PHÁP MỚI TỔNG HỢP BỘT NANO TỪ TÍNH NiFe_2O_4

NiFe_2O_4 là vật liệu sắt từ được sử dụng trong rất nhiều lĩnh vực của cuộc sống, thường được tổng hợp theo con đường phản ứng pha rắn, một phương pháp sử dụng nhiệt độ cao và tồn tại nhiều hạn chế. Không ít nghiên cứu trên thế giới đã tiến hành tổng hợp NiFe_2O_4 bằng các phương pháp trong dung dịch như sol - gel, thủy nhiệt. Tuy nhiên, dù khắc phục được các nhược điểm của phản ứng pha rắn, các phương pháp này thường tốn kém, phức tạp, sử dụng dung môi và thiết bị đắt tiền. Gần đây, các nhà nghiên cứu của thuộc Đại học K.K. Birla Goa (Ấn Độ) đã tổng hợp thành công bột nano NiFe_2O_4 từ dung dịch bằng cách sử dụng tiền chất EDTA, vừa kinh tế, vừa đơn giản, hứa hẹn mở ra một phương pháp tổng hợp mới đối với nhiều vật liệu từ tính khác nhau.

Ứng dụng của NiFe_2O_4

Kể từ khi công nghệ vật liệu nano phát triển, các vật liệu từ dựa trên hạt nano ferrite đã thu hút sự chú ý rất lớn của các nhà khoa học nhờ vào tính chất từ và điện đặc trưng [1, 2], cũng như những ứng dụng đa dạng của chúng trong các vật liệu khác nhau, chẳng hạn như trong các thiết bị ghi nhớ dữ liệu (hình 1), thiết bị vi sóng [3], các bộ nhớ máy tính [4] và trong các đầu dò khí [5]. Nickel ferrite (NiFe_2O_4) là một trong những vật liệu sắt từ điển hình với cấu trúc spinel nghịch, trong đó tính chất sắt từ của vật liệu này xuất phát từ các moment từ bất song song giữa các ion Fe^{3+} tại các lỗ trống tứ diện và các ion Ni^{2+} tại các lỗ trống bát diện trong cấu trúc spinel [6, 7]. NiFe_2O_4 thường được sử dụng trong các lĩnh vực ghi từ, thu từ mật độ cao, làm lạnh từ tính, chất lỏng từ tính và chất hấp thụ vi sóng. Gần đây, tính chất xúc tác của NiFe_2O_4 đối với phản ứng oxy hóa chọn lọc carbon monoxide [8] cũng như ứng dụng chế tạo xúc tác từ tính (Pd phủ trên NiFe_2O_4)

cho các phản ứng Suzuki và Heck [9] đã được báo cáo.



Hình 1: Ổ đĩa quang học, một trong những ứng dụng phổ biến của vật liệu từ

Các phương pháp tổng hợp NiFe_2O_4

Tổng hợp theo con đường pha rắn là phương pháp truyền thống để tổng hợp NiFe_2O_4 [10] mặc dù những hạn chế của phương pháp này đã được ghi nhận khá nhiều, chẳng hạn như việc cần nhiệt độ cao để có thể thúc đẩy phản ứng xảy ra (khoảng 1.200°C), tính không đồng nhất của sản phẩm cuối, tỷ lệ hợp thức kém và sự hình

thành các hạt tinh thể kích thước lớn. Để khắc phục những vấn đề này, nhiều phương pháp tổng hợp ướt (tổng hợp trong dung dịch) khác nhau, như đồng kết tủa [11], sol - gel [12], tiền chất citrate [13], hợp kim hóa cơ học [14], thủy nhiệt [15] và thủy nhiệt có sóng siêu âm hỗ trợ [16] đã liên tục được đề nghị. Cụ thể, phương pháp tổng hợp ướt sử dụng tiền chất citrate được sử dụng lần đầu tiên để điều chế nano NiFe_2O_4 bởi Gajbhiye và các cộng sự [13], sau đó tiếp tục được sử dụng bởi nhiều nhà nghiên cứu khác [17, 18]. Các hạt nano NiFe_2O_4 và các thanh nano NiFe_2O_4 cũng được tổng hợp thành công bằng cách xử lý thủy nhiệt hỗn hợp dung dịch $\text{Ni}(\text{DS})_2$ (nickel dodecyl sulphate), FeCl_3 và NaOH ở 120°C [19]. Trước đó, Rubinger và đồng nghiệp cũng đã điều chế thành công bột nano NiFe_2O_4 bằng phương pháp phối trộn micelle, sử dụng dầu dừa khô ở nhiệt độ từ 400 đến 1.200°C [20].

Tuy khắc phục được nhiều nhược điểm của phương pháp

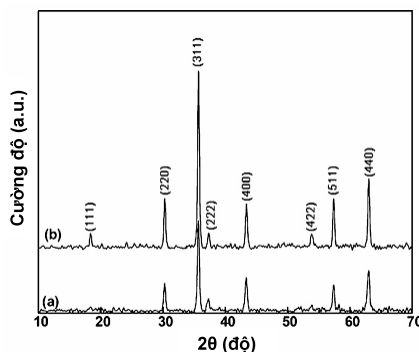
tổng hợp pha rắn truyền thống, các phương pháp mới này vẫn còn thể hiện nhiều hạn chế đặc trưng, như sử dụng các hóa chất mạnh (NaOH), sử dụng các dung môi hữu cơ tốn kém (thường trong các phương pháp sol - gel, đồng kết tủa, tổng hợp vi nhũ tương) và cũng thường sử dụng hệ thống autoclave phức tạp. Vì vậy, nhiều nỗ lực nghiên cứu của cộng đồng khoa học thế giới đã được triển khai trong thời gian gần đây nhằm tìm ra một phương pháp đơn giản hơn, ít tốn kém hơn để tổng hợp bột nano NiFe_2O_4 .

Tổng hợp NiFe_2O_4 từ dung dịch với tiền chất EDTA

Xuất phát từ nhu cầu đó, năm 2013, Narendra Nath Ghosh và nhóm nghiên cứu của ông [21] đến từ Khoa Hóa, Đại học K.K. Birla Goa (Ấn Độ) đã tổng hợp thành công bột nano đơn tinh thể NiFe_2O_4 trong dung môi nước bằng một phương pháp đơn giản sử dụng tiền chất ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA). Cụ thể, trong phương pháp này, một lượng tỷ lệ hợp thức $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%) và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9%) được trộn với nhau và hòa tan trong nước theo tỷ lệ mol 1:2. Song song với đó, một dung dịch EDTA được chuẩn bị bằng cách hòa tan EDTA trong nước nóng, đồng thời nhỏ vài giọt NH_4OH loãng vào dung dịch. Sau khi hòa tan hoàn toàn EDTA, dung dịch được đun sôi để loại bỏ lượng NH_3 dư (giá trị pH của dung dịch khoảng bằng 6). Dung dịch này sau đó được hòa trộn với dung dịch đựng hai muối nitrate ban đầu theo tỷ lệ 1:1 và được khuấy liên tục trong vòng 1 giờ ở nhiệt độ thường. Giá trị pH sau khi được hòa trộn phải xấp xỉ gần bằng 2. Giai đoạn tiếp theo, dung dịch hỗn hợp này được làm bay hơi từ từ trên một bếp điện ở

110°C để hình thành một kết tủa có màu đen. Kết tủa được lọc, để khô, sau đó nhỏ 3-4 giọt NH_4NO_3 lên bề mặt kết tủa nhằm mục đích thúc đẩy quá trình oxy hóa các thành phần carbonate có trên bề mặt. Cuối cùng, kết tủa màu đen được nung trong lò điện ở 550°C trong 4 giờ để thu được bột nano NiFe_2O_4 .

Tính chất của NiFe_2O_4 tổng hợp từ dung dịch với tiền chất EDTA

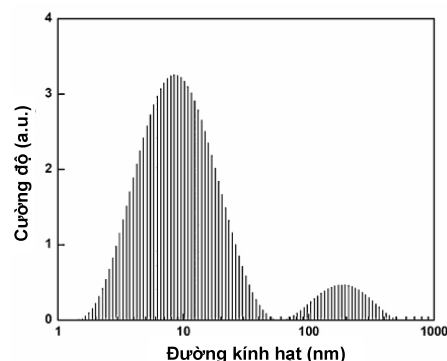


Hình 2: giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu kết tủa không nung (a) và mẫu sản phẩm nung ở 550°C trong 4 giờ (b)

Hình 2 trình bày kết quả phổ nhiễu xạ tia X của mẫu kết tủa chưa nung và mẫu sản phẩm đã nung ở 550°C trong vòng 4 giờ. Một điều thú vị được ghi nhận là giản đồ nhiễu xạ tia X của cả hai mẫu vật liệu từ đều thể hiện các peak có vị trí đặc trưng cho một pha duy nhất là NiFe_2O_4 (ICDD 54-0964). Tuy nhiên, đối với mẫu kết tủa không nung, cường độ các peak tương đối thấp và tỷ lệ cường độ các peak không khớp với giá trị phổ tham chiếu, cho thấy các tinh thể NiFe_2O_4 chưa phát triển ổn định. Chỉ khi kết tủa được nung ở 550°C trong 4 giờ, cường độ peak nhiễu xạ tăng rõ rệt, đồng thời tỷ lệ cường độ các peak khá tương đồng với giá trị phổ tham chiếu. Ngoài ra, khi tính toán theo phương trình Scherrer

sử dụng bề rộng peak (311), nhóm tác giả nhận thấy kích thước tinh thể trung bình cho các mẫu kết tủa không nung và nung ở 550°C lần lượt là 26,4 nm và 38,4 nm, chứng tỏ phương pháp sử dụng tiền chất EDTA trong dung dịch đã cho phép tổng hợp thành công bột nano đơn pha NiFe_2O_4 ngay cả khi ở nhiệt độ thấp (550°C).

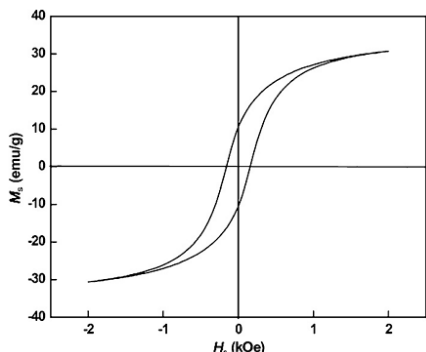
Sự phân bố kích thước hạt của mẫu kết tủa nung ở 550°C được khảo sát bằng kỹ thuật phân tán ánh sáng động (dynamic light scattering) với máy phân tích kích thước hạt (particle size analyser) Delsa Nano S. Kết quả trình bày trong hình 3 cho thấy có hai vùng phân bố kích thước hạt khác nhau, trong đó phần lớn hạt có kích thước dao động trong vùng $10,5 \pm 6,7$ nm, chỉ có một phần nhỏ dao động tại $189,8 \pm 48,5$ nm. Điều này một lần nữa chứng tỏ kích thước nano của các hạt NiFe_2O_4 điều chế được.



Hình 3: phân bố kích thước hạt của mẫu NiFe_2O_4 nung ở 550°C trong 4 giờ

Cuối cùng, các tính chất từ tính của vật liệu tổng hợp được xác định bằng từ kế mẫu rung (vibrating sample magnetometer), kết quả đường từ trễ được trình bày trong hình 4. Các hạt nano từ tính NiFe_2O_4 sau khi nung ở 550°C thể hiện đường cong từ trễ với giá trị từ độ bão hòa M_s và độ kháng từ H_c lần lượt là 30,7 emu/g và

158,3 Oe. Kết quả từ độ bão hòa này cao hơn hẳn so với NiFe_2O_4 được điều chế bằng phương pháp pha rắn truyền thống (24 emu/g [10]) và xấp xỉ với NiFe_2O_4 điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt (30,4 emu/g [19]).



Hình 4: đường cong từ trễ của mẫu bột NiFe_2O_4 nung ở 550°C trong 4 giờ

Như vậy, bằng phương pháp tổng hợp đơn giản trong dung dịch với tiền chất EDTA, Narendra Nath Ghosh và các cộng sự đã điều chế thành công bột nano đơn pha NiFe_2O_4 với tính chất sắt từ đặc trưng. Phương pháp này thể hiện ưu điểm vượt trội so với các phương pháp trước đó, khi chỉ cần sử dụng nhiệt độ thấp (550°C), không sử dụng dung môi hữu cơ và hóa chất ăn mòn mạnh (NaOH). Ngoài ra, tác chất ban đầu đều là các hóa chất rẻ tiền, quá trình tổng hợp đơn giản, tiến hành ở áp suất khí quyển trong dung môi nước, không sử dụng autoclave hay khí trơ. Những điều này ngay lập tức đã khiến cho phương pháp sử dụng tiền chất EDTA trở nên hấp dẫn đối với rất nhiều nhà nghiên cứu, hứa hẹn sẽ tiếp tục được phát triển để có thể tổng hợp các vật liệu nano ferrite khác với thành phần đa dạng như $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 và $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

[1] George M., Nair, S.S., John A.M., Joy P.A. & Anantharaman M.R. (2006). Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared $\text{LiO}_5\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ fine particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 900-910.

[2] Pant P., Bhuvanewari S. & Ghosh N.N. (2008). Chemical methodologies for preparation of micron and nanometer scale ferrites. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2, 8-18.

[3] Shenoy S.D., Joy, P.A. & Anantharaman M.R. (2004). Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 269, 217-226.

[4] Berkowitz A.E., Kodama R.H., Makhlof S.A., Parker F.T., Spada F.E., McNiff E.J., Jr. et al. (1999). Anomalous properties of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197, 591-594.

[5] Rezlescu N., Iftimie N., Rezlescu E., Doroftei C. & Popa P.D. (2006). Semiconducting gas sensor for acetone based on the fine grained nickel ferrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114, 427-432.

[6] Kinemuchi Y., Ishizaka K., Suematsu H., Jiang W. & Yatsui K. (2002). Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by pulsed wire discharge. *Thin Solid Films*, 407, 109-113.

[7] Dixit G., Singh J.P., Srivastava R.C., Agrawal H.M., Choudhary R.J. & Gupta A. (2010). Structural and magnetic behaviour of NiFe_2O_4 thin film grown by pulsed laser deposition. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 48, 287-291.

[8] Santos P.T.A., Costa A.C.F.M., Kiminami R.H.G.A., Andrade H.M.C., Lira H.L. & Gama L. (2009). Synthesis of a NiFe_2O_4 catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide (PROX). *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 399-401.

[9] Baruwati B., Guin D. & Manorama S.V. (2007). Pd on surface-modified NiFe_2O_4 nanoparticles: A magnetically recoverable catalyst for Suzuki and Heck reactions. *Organic Letters*, 9, 5377-5380.

[10] Nabyouni G., Jafari Fesharaki M., Mozafari M. & Amighian J. (2010). Characterization and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles prepared by ball milling technique. *Chinese Physics Letters*, 27, 126401.

[11] Yang J.M., Tsuo W.J. & Yen F.S.

(1999). Preparation of ultrafine nickel ferrite powders using mixed Ni and Fe tartrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 145, 50-57.

[12] Chen D.H. & He X.R. (2001). Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 36, 1369-1377.

[13] Prasad S. & Gajbhiye N.S. (1998). Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 265, 87-92.

[14] Shi Y., Ding J., Liu X., & Wang J. (1999). NiFe_2O_4 ultrafine particles prepared by coprecipitation/ mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 205, 249-254.

[15] Zhou J., Ma J., Sun C., Xie L., Zhao Z. & Tian H. (2005). Low-temperature synthesis of NiFe_2O_4 by a hydrothermal method. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 3535-3537.

[16] Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R. & Tretyakov Y.D. (2006). Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , NiFe_2O_4 and $\text{NiO}_5\text{ZnO}_5\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 47-53.

[17] Azadmanjiri J. & Ebrahimi S.A.S. (2004). Influence of stoichiometry and calcination condition on the microstructure and phase constitution of NiFe_2O_4 powders prepared by sol-gel autocombustion method. *Physica Status Solidi C*, 1, 3414-3417.

[18] Gedam N.N., Kadu A.V., Padole P.R., Bodade A.B. & Chaudhari G.N. (2009). Structural properties of nanosized NiFe_2O_4 for LPG sensor. *Sensors and Transducers Journal*, 109, 86-95.

[19] Liu Q., Huang H., Lai L., Sun J., Shang T., Zhou Q., et al. (2009). Hydrothermal synthesis and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles and nanorods. *Journal of Materials Science*, 44, 1187-1191.

[20] Rubinger C.P.L., Gouveia D.X., Nunes J.F., Salgueiro C.C.M., Paiva J.A.C., Grac, M.P.F., et al. (2007). Microwave dielectric properties of NiFe_2O_4 nanoparticles ferrites. *Microwave and Optical Technology Letters*, 49, 1341-1343.

[21] Rajput A.B., Hazra S., Krishna N.B., Chavali P., Datla S., Ghosh N.N. (2012). Preparation of NiFe_2O_4 nanopowder via EDTA precursor and study of its properties. *Particuology*, 10, 29-34.