

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano từ tính NiFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa

• Nguyễn Anh Tiến

• Nguyễn Tiến Đạt

Trường Đại học Sư phạm TP. HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2015, nhận đăng ngày 21 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Vật liệu nano spinel NiFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation Fe(III) và Ni(II) trong nước sôi. Kết quả phân tích bằng các phương pháp DTA/TGA/DrTGA, XRD, SEM, TEM, VSM cho

thấy các tinh thể NiFe_2O_4 hình thành sau khi nung kết tủa ở 700°C trong 2 giờ có cấu trúc lập phương với kích thước 30–50 nm; $M_r=1,06\text{ emu/g}$; $M_s=14,94\text{ emu/g}$; $H_c=61,57\text{ Oe}$ và tăng dần theo nhiệt độ nung mẫu.

Từ khóa: vật liệu nano, NiFe_2O_4 , tính chất từ, phương pháp đồng kết tủa

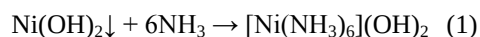
MỞ ĐẦU

Trong số vật liệu từ, vật liệu ferite có cấu trúc spinel dạng MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) đang được nghiên cứu nhiều do có độ từ thẩm cao, độ bão hòa từ và điện trở tương đối lớn, thích hợp cho các thiết bị hoạt động ở tần số cao vì giảm được sự mất mát năng lượng bởi dòng Fuco, tăng tuổi thọ thiết bị [1–5]. Các đặc trưng về tính chất từ và điện của spinel ferite phụ thuộc vào thành phần hóa học, sự phân bố các cation, kích thước hạt và cả phương pháp điều chế. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng khác nhau sẽ có những yêu cầu khác nhau về thuộc tính từ của ferite, mà điều này chỉ có thể thực hiện hoặc bằng cách điều chỉnh kích thước hạt hoặc biến đổi nồng độ của các pha từ cứng và từ mềm trong vật liệu thông qua dop thêm các nguyên tố khác [4–5] hoặc phủ trên nền SiO_2 [6].

Để chế tạo vật liệu từ có kích thước hạt nhỏ các tác giả thường sử dụng phương pháp hóa ướt như phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, sol-gel đồng tạo phức hay đốt cháy gel với ưu điểm là các tiền chất phân bố đồng đều, nhiệt độ nung thiêu kết thấp dẫn đến kích thước hạt giảm. Tuy nhiên, tổng hợp vật liệu nano spinel theo các phương pháp này đòi hỏi phải khảo sát nhiều yếu

tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành đơn pha tinh thể spinel như nhiệt độ, thời gian nung, tỉ lệ mol chất tạo gel/ion kim loại, nhiệt độ tạo gel, giá trị pH của môi trường, v.v. [1–6]. Các công việc này đòi hỏi tốn nhiều thời gian và công sức. Ngoài ra, sự thêm chất hữu cơ tạo gel để đốt cháy sản phẩm có thể sẽ không loại bỏ triệt để vụn carbon khi đốt cháy ở nhiệt độ thấp, gây ảnh hưởng không tốt đến các tính chất từ của vật liệu tổng hợp được.

Vật liệu nano NiFe_2O_4 cũng được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ dung dịch hỗn hợp muối NiCl_2 và FeCl_3 trong dung dịch ammoniac ở nhiệt độ phòng [7] và trong dung dịch ammoniac ở nhiệt độ phòng đến giá trị pH=11, sau đó hệ được nâng nhiệt nhanh lên 80°C [8]. Tuy nhiên, ở pH=11 kết tủa nicken (II) hydroxide sẽ tạo phức tan với ammoniac theo phương trình phản ứng:



Do đó không thể kết tủa hoàn toàn hydroxide Ni(II) bằng dung dịch ammoniac [9]. Để đảm bảo đúng tỉ lệ mol $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ trong thành phần kết tủa, cần khảo sát các tỉ lệ mol khác nhau giữa Ni^{2+} và Fe^{3+} theo hướng tăng nồng độ mol Ni^{2+} trong

tiền chất, nghĩa là tỉ lệ $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{3+} > 1:2$ và định lượng các ion Ni^{2+} và Fe^{3+} bằng các phương pháp phân tích phù hợp. Tuy nhiên, thực nghiệm vấn đề này không hề đơn giản.

Trong công trình này, phương pháp đồng kết tủa đơn giản thông qua giai đoạn thủy phân từ các cation Ni(II) và Fe(III) trong nước sôi trước, sau đó để nguội rồi mới cho tác nhân kết tủa là dung dịch KOH 5 % để tổng hợp và nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc và tính chất từ của vật liệu nano NiFe_2O_4 . Lượng KOH thêm vào được tính trước để kết tủa hết các cation Ni(II) và Fe(III) (thử dung dịch nước lọc bằng phenolphthalein). Bằng phương pháp đơn giản này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công một số hệ vật liệu nano từ tính perovskite LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}$) [10–13]. Việc thủy phân từ các cation Ni(II) và Fe(III) trong nước sôi trước rồi để nguội sẽ tạo thành kết tủa bền và hạn chế sự lớn lên về kích thước hạt so với khi kết tủa ở nhiệt độ phòng [10–11].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất được sử dụng là $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH đều có độ tinh khiết phân tích, giấy lọc băng xanh, nước cất. Các muối $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được trộn theo tỉ lệ mol $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ và hòa tan vào nước trước khi tiến hành kết tủa.

Cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100 mL, 250 mL, 500 mL, pipet, buret, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung gia nhiệt, chén nung, tủ sấy.

Phương pháp thực nghiệm

Nhỏ từ từ dung dịch nước chứa hỗn hợp muối $\text{Ni(NO}_3)_2$ và $\text{Fe(NO}_3)_3$ với số mol thích hợp vào một cốc nước đang sôi trên máy khuấy từ. Sau khi cho hết hỗn hợp muối thì tiếp tục đun sôi thêm 5 phút. Lúc này hệ thu được có màu nâu đỏ và không đổi màu khi để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó cho từ từ dung dịch KOH 5 % vào hệ thu được ở

trên, khuấy đều kết tủa thu được trong khoảng 30 phút. Lọc kết tủa trên máy hút chân không, rửa bằng nước cất nhiều lần rồi đem phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Kết tủa phơi khô được nghiền mịn rồi đem nung trong môi trường áp suất không khí ở các nhiệt độ khác nhau để kiểm tra sự hoàn thiện việc kết tinh và tạo pha đồng nhất, tốc độ nung 10 °/phút.

Phương pháp nghiên cứu

Để xác định nhiệt độ nung thích hợp cho sự tạo đơn pha spinel NiFe_2O_4 , mẫu được tiến hành phân tích nhiệt trên máy DGT-60H (Hãng Shimadzu Nhật Bản) trong môi trường không khí khô với tốc độ nâng nhiệt 10 °/phút, nhiệt độ tối đa 1100 °C.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-ADVANCE (Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda=0,154056$ nm), $2\theta=20\text{--}70^\circ$, bước đo 0,03 °/s.

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy FESEM S4800 HITACHI (Nhật Bản) và kính hiển vi điện tử truyền (TEM) trên máy JEM-1400 (Nhật Bản).

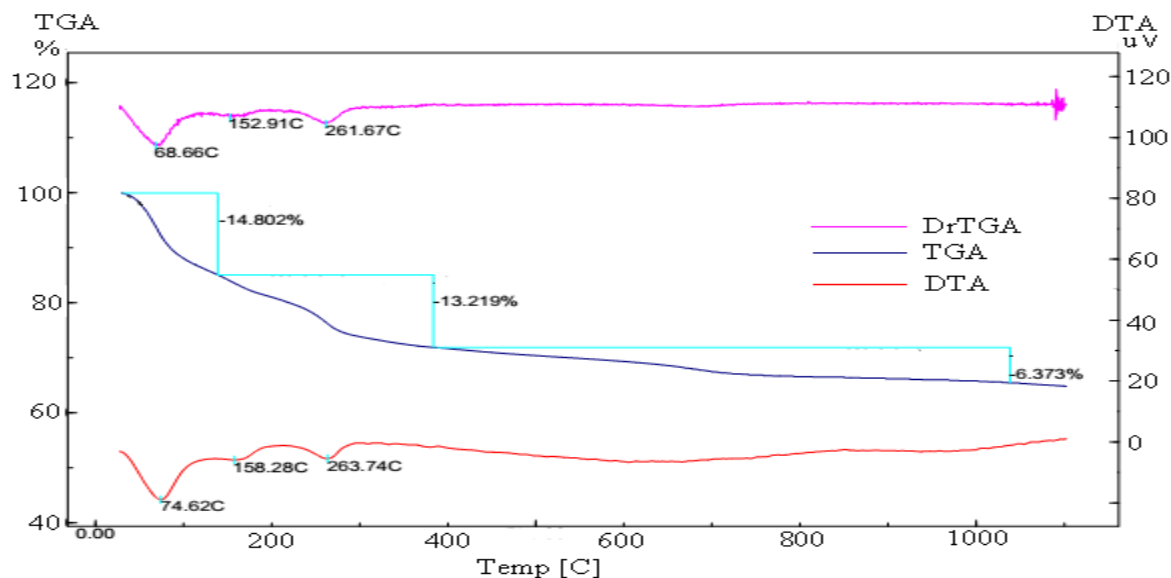
Các đặc trưng từ tính của mẫu được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng bằng từ kế mẫu rung (VSM-Vibrating Sample Magnetometer) trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản), thực hiện ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

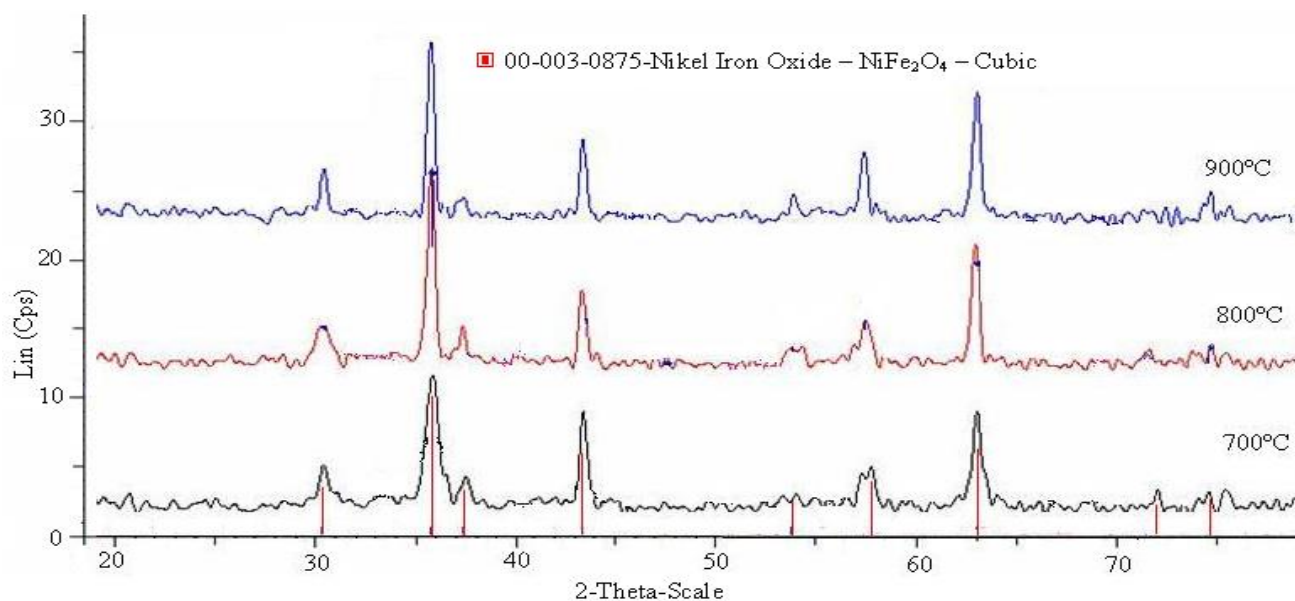
Kết quả phân tích nhiệt (Hình 1) cho thấy độ hụt khối khi nung mẫu từ nhiệt độ phòng đến 1100 °C là ~34,4 %, cao hơn 6,2 %. So với tính toán từ phương trình tỉ lệ là 28,2 %; sự sai lệch đó có thể là do mẫu kết tủa hút ẩm khi để ngoài không khí. Quá trình mất khối lượng xảy ra nhanh trong khoảng nhiệt độ từ 50 °C ~ 400 °C (thể hiện độ dốc rõ nét qua đường TGA), đồng thời xuất hiện liên tiếp ba pic thu nhiệt ở 74,62 °C; 158,12 °C; 263,74 °C được cho là do mẫu mất nước do hút ẩm, nhiệt phân các hidroxide Ni(II) và Fe(III) [9]. Từ khoảng 400 °C trở đi, sự mất khối lượng mẫu là không

đáng kể (~6,4 %) là do các hidroxit Ni(II), Fe(III) tiếp tục bị nhiệt phân hoàn toàn tạo thành các oxide NiO và Fe₂O₃ tương ứng; sự mất khối lượng của mẫu kết tủa hầu như kết thúc ở khoảng ~700 °C, do

đó chọn nhiệt độ nung mẫu bắt đầu từ 700 °C để kiểm tra sự hình thành đơn pha spinel NiFe₂O₄ bằng phương pháp XRD. Kết quả thể hiện qua Hình 2.



Hình 1. Giảm đồ DTA-TGA-DrTGA của mẫu kết tủa

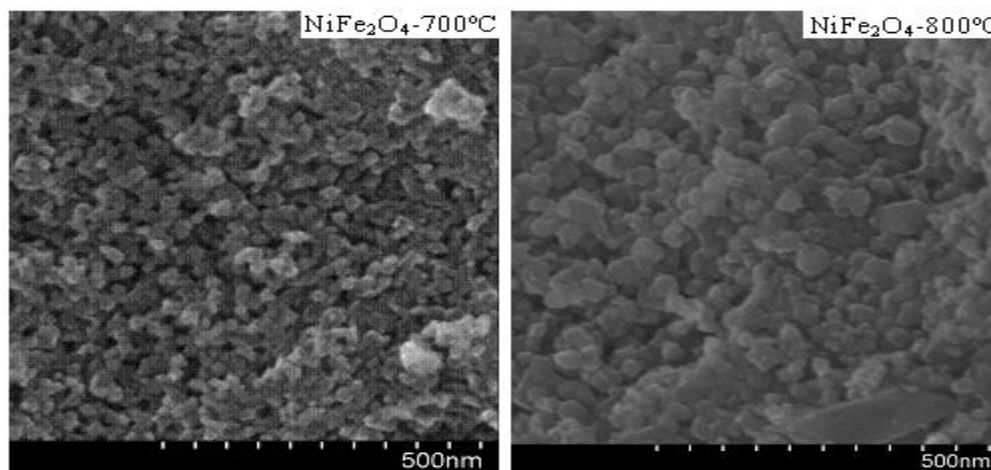


Hình 2. Giảm đồ XRD của các mẫu NiFe₂O₄ sau khi nung 700 °C, 800 °C, 900 °C (t=2 h)

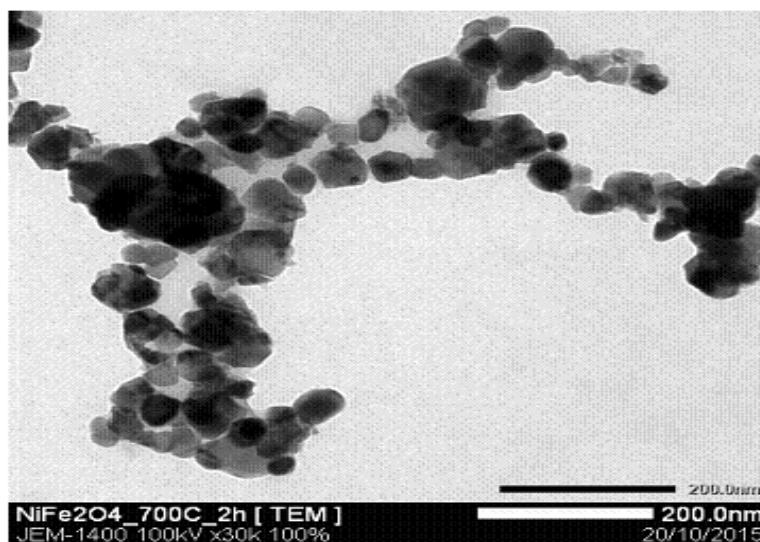
Hình 2 cho thấy mẫu kết tủa sau khi nung ở các nhiệt độ 700 °C, 800 °C và 900 °C trong 2 giờ chỉ thu được đơn pha spinel NiFe_2O_4 có cấu trúc lập phương, các pic thu được ở cùng một vị trí góc 2 θ như nhau đối với cả ba mẫu đều trùng nhau và trùng với các pic chuẩn NiFe_2O_4 trong ngân hàng phổ (số phổ 00-003-0875-Nickel Iron Oxide- NiFe_2O_4 -Cubic). Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung mẫu tăng thì đỉnh pic nhiều xạ cao hơn, độ rộng chân pic hẹp hơn và kích thước tinh thể tính theo công

thức Scherrer cũng lớn hơn: $d_{700}=27,39$ nm; $d_{800}=33,45$ nm; $d_{900}=37,67$ nm.

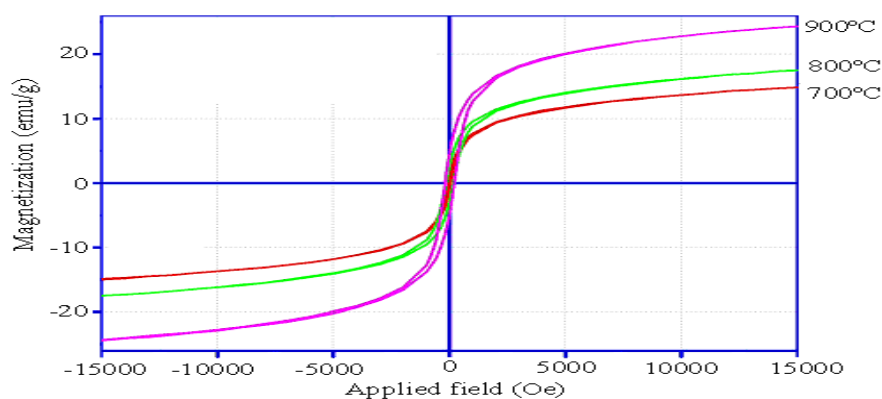
Quan sát mẫu kết tủa sau khi nung bằng phương pháp SEM và TEM cho thấy các hạt nano NiFe_2O_4 thu được có kích thước và hình dạng tương đối đồng đều (kích thước dao động trong khoảng 30-50 nm). Tuy nhiên các hạt liên kết với nhau tạo thành các chùm hạt hoặc thể liên tinh kéo dài. Điều này rất có thể ảnh hưởng đến tính chất từ của vật liệu.



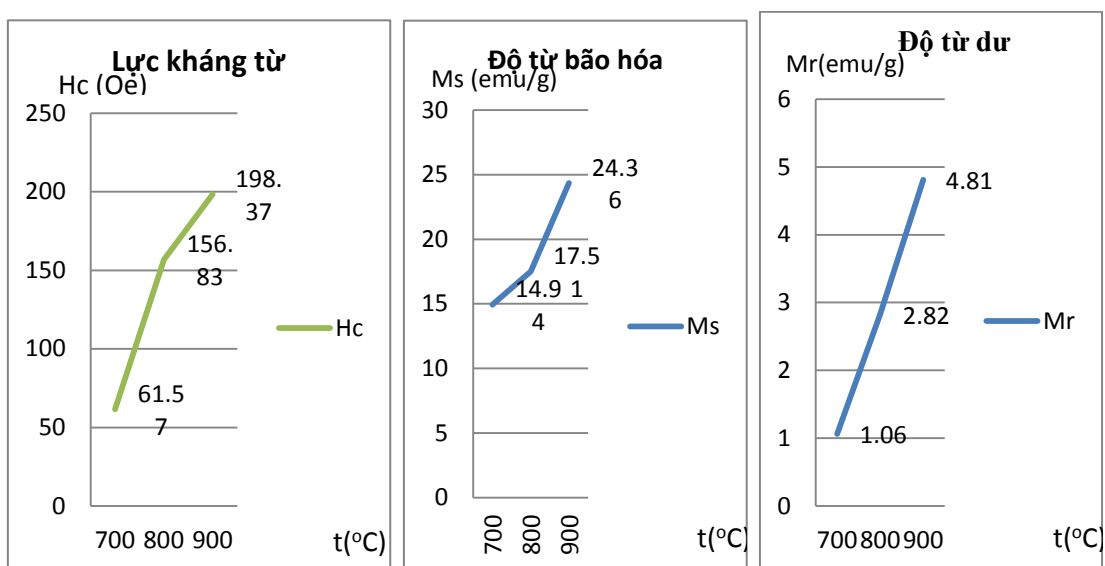
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu vật liệu sau khi nung ở 700 °C và 800 °C (2 h)



Hình 4. Ảnh TEM của mẫu vật liệu sau khi nung 700 °C (2 h)



Hình 5. Đường cong từ trễ của mẫu vật liệu NiFe_2O_4 sau nung ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 6. Đồ thị biến thiên các đặc trưng từ tính của vật liệu nano NiFe_2O_4 theo nhiệt độ nung

Các đặc trưng từ tính của mẫu vật liệu nano NiFe_2O_4 như từ độ bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r) và lực kháng từ (H_c) ở nhiệt độ phòng đều tăng dần theo chiều tăng nhiệt độ nung mẫu (Hình 5, 6).

Giá trị từ độ bão hòa đều ở trong khoảng 14,94–24,36 emu/g; độ từ dư 1,06–4,81 emu/g; trong khi lực kháng từ 61,57 – 198,3 Oe. Sự tăng lực kháng từ và độ từ dư là do tăng trường bất đẳng hướng khi kích thước tinh thể tăng, do đó làm tăng năng lượng của các bức tường đômen [14]. Còn sự tăng giá trị từ độ bão hòa khi kích thước tinh thể tăng có thể giải thích dựa vào công thức [15]:

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

Trong đó: $M_s(D)$ – từ độ bão hòa của mẫu với kích thước trung bình là D ; $M_r(V)$ – từ độ bão hòa trong vật liệu khối; β – hằng số đặc trưng cho sự thay đổi từ độ trên một đơn vị chiều dài và cho biết nếu kích thước hạt tăng thì từ độ bão hòa tương ứng tăng theo. Mặc dầu độ từ dư tăng khi nhiệt độ nung mẫu tăng nhưng các giá trị thu được đều nhỏ hơn rất nhiều so với các công bố [1, 3, 14], trong khi các đặc trưng M_s và H_c lệch nhau không đáng kể. Do đó vật liệu nano NiFe_2O_4 chế tạo được trong trường hợp này thuộc loại vật liệu từ mềm, có thể được sử dụng để làm giảm tổn hao dòng xoáy trong các thiết bị điện tử.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation Fe(III) và Ni (II) trong nước sôi với tác nhân kết tủa là dung dịch KOH 5 % đã tổng hợp vật liệu nano NiFe_2O_4 kích thước

30–50 nm. Các giá trị đặc trưng từ tính Mr, Ms, Hc của mẫu vật liệu nano NiFe_2O_4 tăng dần theo nhiệt độ nung mẫu.

Synthesis of nanosized magnetic NiFe_2O_4 material by a coprecipitation method

• Nguyen Anh Tien

• Nguyen Tien Dat

HCM City Pedagogical University

ABSTRACT

Nanosized NiFe_2O_4 spinel material has been synthesized by the coprecipitation method by hydrolysis of Ni(II) and Fe (III) cations in boiling water. The DTA/TGA, XRD, SEM, TEM, VSM results showed that NiFe_2O_4 crystals formed after

calcinating at 700 °C for 2 h exhibited the cubic structure, with the size of 30-50 nM. Mr, Ms and Hc values were 1.06 emu/g, 14.94 emu/g and 61.57 Oe, respectively. The crystal size significantly increased with increasing calcination temperature.

Keywords: nanomaterial, NiFe_2O_4 , magnetic properties, coprecipitation method

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V.Đ. Ngô, Tổng hợp ferit MFe_2O_4 (M= Ni, Co) bằng phương pháp hóa ướt, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và từ tính, Đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ cấp Bộ, MS, 101–09–RD (2009).
- [2]. L.M. Đại, N.T.T. Loan, Nghiên cứu tổng hợp CoFe_2O_4 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel, *Tạp chí Hóa học*, 4, 404–408 (2010).
- [3]. Y. M. Angari, Magnetic properties of La-substituted NiFe_2O_4 via egg-white precursor route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 1835-1839 (2011).
- [4]. M.N. Ashiq, S. Saleem, M.A. Malana, R. Anis Ur, Physical, electrical and magnetic properties of nanocrystalline Zn-Ni doped Mn-ferrite synthesized by the co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 640–644 (2009).
- [5]. S. Singhal, K. Chandra, Cation distribution and magnetic properties in chromium-substituted nickel ferrites prepared using aerosol route, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 296–300 (2007).
- [6]. V.Đ. Ngô, N.S. Lương, P.V. Tường, Tổng hợp CoFe_2O_4 cấp hạt nano trong nền SiO_2 bằng phương pháp sol-gel, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của chúng, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý Sinh*, 1, 8–11 (2009).
- [7]. S.S. Yattinahalli, S.B. Kapatkar, N.H. Ayachit, S.N. Mathad, Synthesis and Structural Characterization of Nanosized Nickel Ferrite, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 3, 147–150 (2013).
- [8]. C.A. Rodríguez-González, N. Domínguez-Ruiz, P.E. García-Casilla, J.F. Hernández-Paz, M. Ramos-Murillo, H. Camacho-Montes, R.C.

- Ambrosio-Lazaro, Synthesis and Characterization of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles with silver addition for H_2S gas detectors, *Sensor & Transducers Journal*, 15, 35–41, (2012).
- [9]. V.Đ. Độ, T.T. Nguyệt, Hóa học vô cơ, quyển 2. Các nguyên tố d và f., NXB Giáo dục Việt Nam (2010).
- [10]. A.T. Nguyen, I.Ya. Mittova, O.V. Almjasheva, S.A. Kirillova, V.V. Gusarov, Influence of the preparation condition on the size and morphology of nanocrystalline lanthanum orthoferrite, *Glass Physics and Chemistry*, 6, 756–761 (2008).
- [11]. A.T. Nguyen, I. Ya. Mittova, O.V. Almjasheva, Influence of the synthesis conditions on the particle size and morphology of yttrium orthoferrite obtained from aqueous solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 11, 1915–1918 (2009).
- [12]. A.T. Nguyen, O.V. Almjasheva, I.Ya. Mittova, O.V. Stognei, S.A. Soldatenko, Synthesis and magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals, *Inorganic Materials*, 11, 1304–1308 (2009).
- [13]. A.T. Nguyen, M.V. Knurova, T.M. Nguyen, V.O. Mittova, I. Ya. Mittova, Synthesis and the study of magnetic characteristics of nano $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ by co-precipitation method, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 5, 692–702 (2014).
- [14]. S. Singhal, J. Singh, S.K. Barthwal, K. Chandra, Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrite $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3183–3189 (2005).
- [15]. H. Xu, H. Yang, Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 7, 589–593 (2008).