



ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN KẾT TỦA VÀ HÀM LƯỢNG COBALT PHA TẠP ĐẾN CÁC ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU NANO FERRITE PEROVSKITE YTTRIUM

Nguyễn Anh Tiến*, Châu Hồng Diễm

Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài: 16-5-2018; ngày nhận bài sửa: 08-6-2018; ngày duyệt đăng: 19-6-2018

TÓM TẮT

Bài báo này, nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện kết tủa đến sự hình thành pha nano perovskite ferrite $YFeO_3$. Vật liệu nano $YFeO_3$ thu được bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation $Y(III)$ và $Fe(III)$ trong nước nóng với tác nhân kết tủa là dung dịch KOH 5%. Sự tăng hàm lượng cobalt pha tạp từ 0 đến 50% trong mạng tinh thể $YFeO_3$ làm giảm các hằng số mạng tinh thể: $a=5,5908 - 5,5217$ Å; $b=5,2823 - 5,2177$ Å; $c=7,6116 - 7,5009$ Å; $V=224,79 - 216,11$ Å³.

Từ khóa: vật liệu nano, $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), điều kiện kết tủa, cấu trúc tinh thể.

ABSTRACT

Effect of precipitation conditions and cobalt content on the structure of yttrium ferrite perovskite nanomaterials

Effect of precipitation conditions on the formation of ferrite perovskite $YFeO_3$ phase has been studied. $YFeO_3$ nanomaterial was synthesized by coprecipitation method via hydrolysis of $Y(III)$ and $Fe(III)$ cations in hot water using KOH 5% solution as precipitant. The lattice constant of $YFeO_3$ ferrites was found to decrease in range of $a=5.5908 - 5.5217$ Å; $b=5.2823 - 5.2177$ Å; $c=7.6116 - 7.5009$ Å; $V=224.79 - 216.11$ Å³ with increasing of cobalt content from 0 to 50%.

Keywords: nanomaterial, $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), precipitation conditions, crystal structure.

1. Mở đầu

Trong thời gian gần đây, việc điều chế và nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu nano ferrite perovskite đất hiếm $LnFeO_3$ ($Ln = La, Y, Nd, Ho...$) được nhiều nhà khoa học quan tâm [1], do các hạt nano perovskite đất hiếm có nhiều tính chất mới khác biệt so với vật liệu khối truyền thống cùng thành phần hóa học [1-2]. Đặc biệt, khi pha tạp các nguyên tố khác nhau trong ferrite perovskite $LnFeO_3$ thuần, sự pha tạp sẽ tạo ra trạng thái hỗn hợp hóa trị, khác nhau về bán kính ion nền và ion pha tạp dẫn đến sự sai lệch về cấu trúc, làm cho vật liệu nền trở thành nhóm vật liệu có nhiều hiệu ứng lý thú, như hiệu ứng nhiệt điện, hiệu ứng từ nhiệt, từ trở siêu khổng lồ [2-4].

* Email: anhtienhcmup@gmail.com

Trong các công trình [5-9], nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công một số hệ vật liệu nano perovskite thuần LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), pha tạp $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ hay spinel CoFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân từ dung dịch chứa hỗn hợp muối của các cation tiền chất trong nước nóng trước ($t^\circ > 90^\circ\text{C}$), sau đó để nguội rồi thêm tác nhân kết tủa thích hợp. Phương pháp này có nhiều ưu điểm như: đơn giản, rẻ tiền, thân thiện với môi trường, không đòi hỏi các thiết bị dụng cụ đắt tiền.

Công trình này, giới thiệu kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện kết tủa và hàm lượng cobalt pha tạp đến các đặc trưng cấu trúc (thành phần pha, kích thước tinh thể, các thông số cấu trúc a, b, c, V) của vật liệu nano YFeO_3 .

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất, dụng cụ

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, >99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, $\geq 99\%$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, $\geq 99\%$), KOH (Merck, 99%), nước cất hai lần, giấy lọc băng xanh.

Cốc thủy tinh chịu nhiệt các loại, pipet, buret, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung, chén nung, tủ sấy.

2.2. Thực nghiệm

Vật liệu nano pha tạp $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,5; 1$) được tổng hợp theo quy trình thực nghiệm Hình 1. Dung dịch nước chứa hỗn hợp muối $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ với tỉ lệ mol thích hợp được nhỏ từ từ vào một cốc nước nóng trên máy khuấy từ gia nhiệt ($t^\circ > 90^\circ\text{C}$). Sau đó, để nguội hệ thu được đến nhiệt độ phòng ($\sim 30^\circ\text{C}$) rồi thêm từ từ dung dịch KOH 5%, lượng KOH được lấy dư để kết tủa hết các cation Y(III), Fe(III), Co(II) (thử nước lọc bằng vài giọt dung dịch phenolphthalein). Kết tủa được khuấy đều trong 45 phút, sau đó để lắng khoảng 30 phút rồi lọc bằng máy hút chân không và rửa bằng nước cất nhiều lần. Kết tủa sau khi để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng được nghiền mịn rồi nung trong môi trường áp suất không khí từ nhiệt độ phòng đến 800°C ($t = 1\text{h}$) (tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$), sản phẩm nung được nghiên cứu thành phần pha và các đặc trưng cấu trúc của vật liệu. Chế độ nung 800°C ($t = 1\text{h}$) được chọn trên cơ sở các kết quả nghiên cứu thu được trong các công trình [8].

Nhóm tác giả cũng tiến hành thực nghiệm tổng hợp các oxit thành phần (Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) theo quy trình thực nghiệm Hình 1 để so sánh kết quả nhiễu xạ tia X với vật liệu nano pha tạp $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Riêng mẫu vật liệu với giá trị $x = 0$ còn được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa riêng từng hidroxit theo quy trình thực nghiệm như Hình 1, sau đó trộn hỗn hợp kết tủa rồi khuấy đều, lọc, rửa, làm khô, nghiền mịn và nung để nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện kết tủa đến thành phần pha của vật liệu tạo thành.

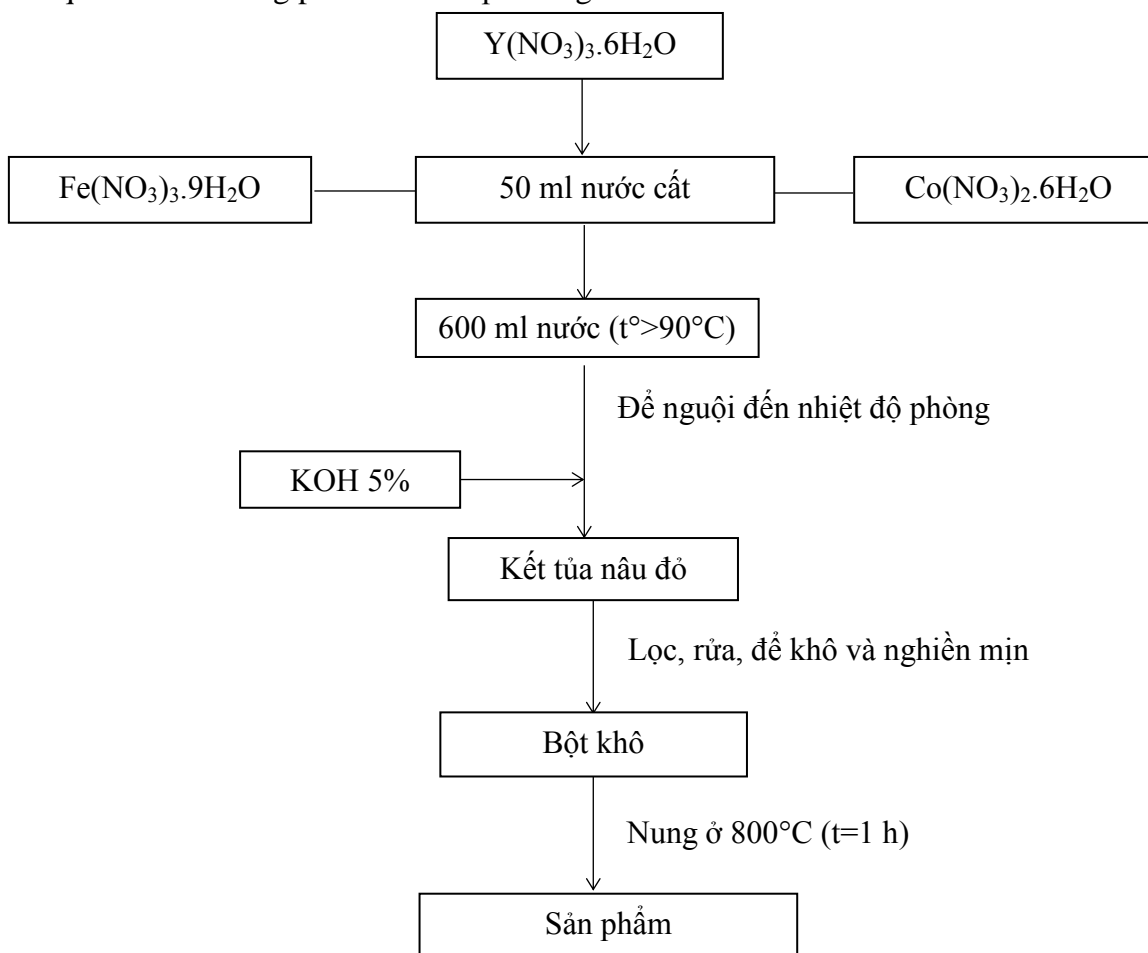
2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-ADVANCE (Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda=0,15406$ nm), $2\theta=20-80^\circ$, bước đo $0,02^\circ/\text{s}$. Kích thước trung bình của pha tinh thể được tính theo công thức Debye-Scherrer:

$$D_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó, k là hệ số ($k = 0.89$ đối với cấu trúc trực thoi), β là độ bán rộng của pic ứng với nửa chiều cao của cực đại nhiễu xạ (FWHM) tính theo radian, θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với đỉnh cực đại đó (radian).

Các thông số mạng a , b , c và thể tích ô mạng V của pha tinh thể được tính toán từ kết quả file raw bằng phần mềm X'pert HighScore Plus 2.2b.

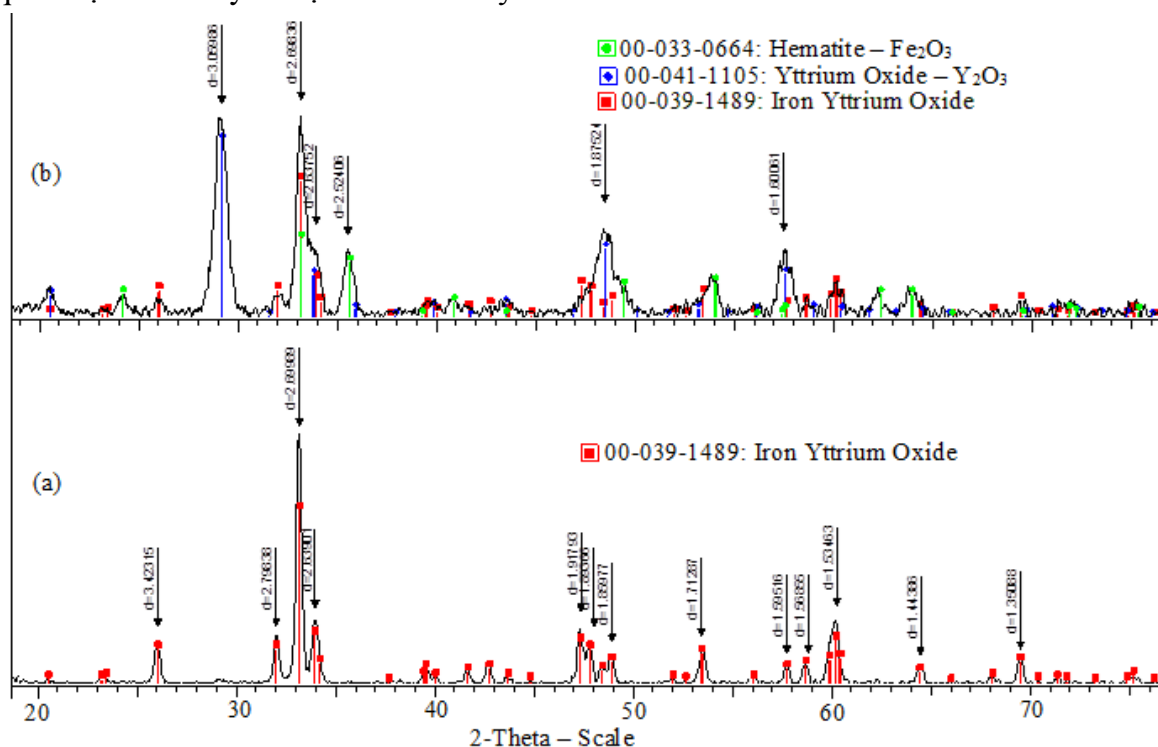


Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) bằng phương pháp đồng kết tủa

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của điều kiện kết tủa đến sự hình thành đơn pha $YFeO_3$

Kết quả phổ XRD (Hình 2) cho thấy mẫu vật liệu điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa theo quy trình Hình 1 sau khi nung 800°C ($t = 1\text{h}$) thu được là đơn pha perovskite $YFeO_3$, các pic trùng với các pic chuẩn của pha orthorhombic $YFeO_3$ trong ngân hàng giản đồ (Số phổ 00-039-1489). Trong khi đó, phổ XRD của mẫu vật liệu điều chế bằng phương pháp kết tủa riêng từng hydroxit quan sát được 3 pha tinh thể là Fe_2O_3 , Y_2O_3 và $YFeO_3$, các pic ứng với pha perovskite $YFeO_3$ có cường độ yếu. Như vậy, có thể thấy kết tủa riêng từng hydroxit rồi trộn lẫn làm giảm mức độ tiếp xúc giữa các hydroxit, cản trở phản ứng tạo perovskite từ các oxit tương ứng. Do đó, quy trình thực nghiệm Hình 1 được chọn để tổng hợp vật liệu nano $YFeO_3$ pha tạp cobalt. Kết quả được trình bày ở mục 3.2 dưới đây.



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu kết tủa sau khi nung 800°C ($t = 1\text{h}$):

(a) – điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa theo quy trình Hình 1;

(b) – điều chế bằng phương pháp kết tủa riêng từng hydroxit

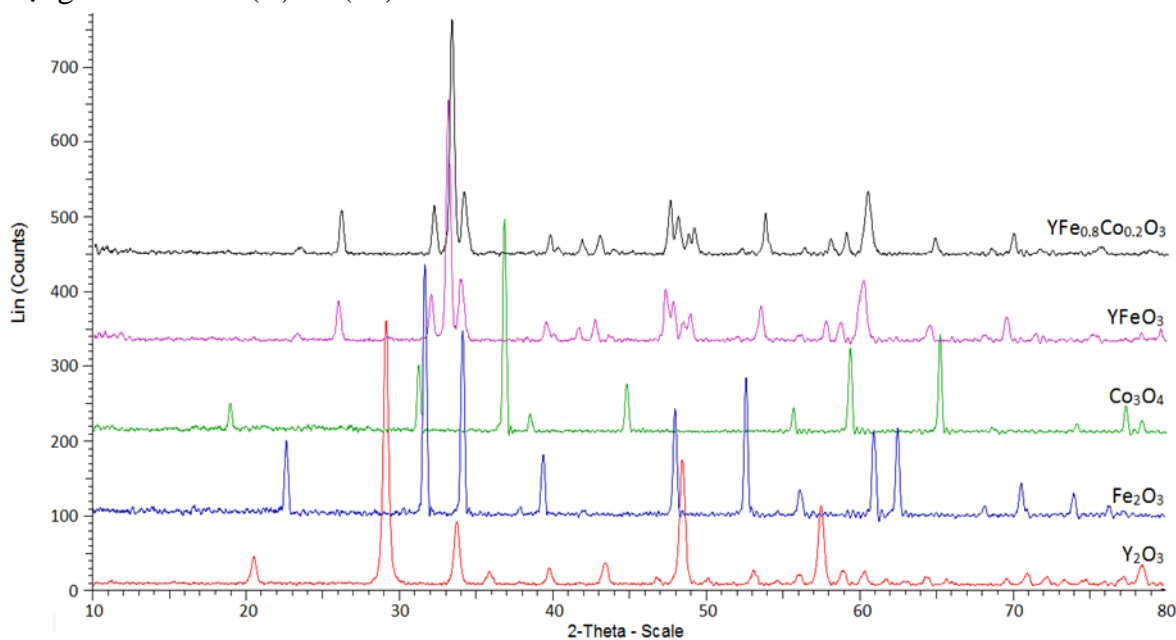
3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng cobalt pha tạp đến các đặc trưng cấu trúc của vật liệu nano perovskite $YFeO_3$

Kết quả chồng phổ XRD của mẫu kết tủa ứng với $x = 0,2$ và các oxit thành phần tổng hợp theo quy trình Hình 1 sau khi nung 800°C trong 1h (Hình 3) thu được là đơn pha perovskite, các pic của mẫu $YFe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ trùng với các pic của pha $YFeO_3$ và

trùng với các pic chuẩn của pha $YFeO_3$ trong ngân hàng giản đồ, không quan sát thấy các pic của pha oxit thành phần. Đặc biệt trên Hình 3 không quan sát được pha CoO , mà là Co_3O_4 là do khi nung $Co(OH)_2 \downarrow$ trong môi trường không khí ở nhiệt độ cao sẽ bị oxi hóa và phân hủy tạo thành Co_3O_4 bền hơn theo phương trình (2).



Kết quả này gián tiếp cho thấy, Co trong mạng tinh thể $YFeO_3$ có thể tồn tại ở cả hai trạng thái oxi hóa (II) và (III).

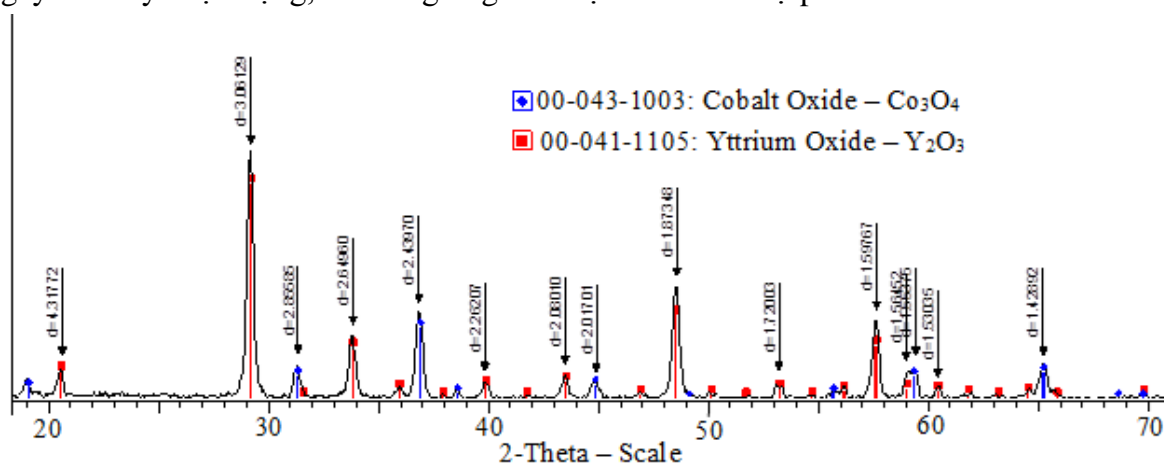


Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu vật liệu $YFe_{0,8}Co_{0,2}O_3$, $YFeO_3$ và các oxit Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 nung ở $800^\circ C$ trong 1h

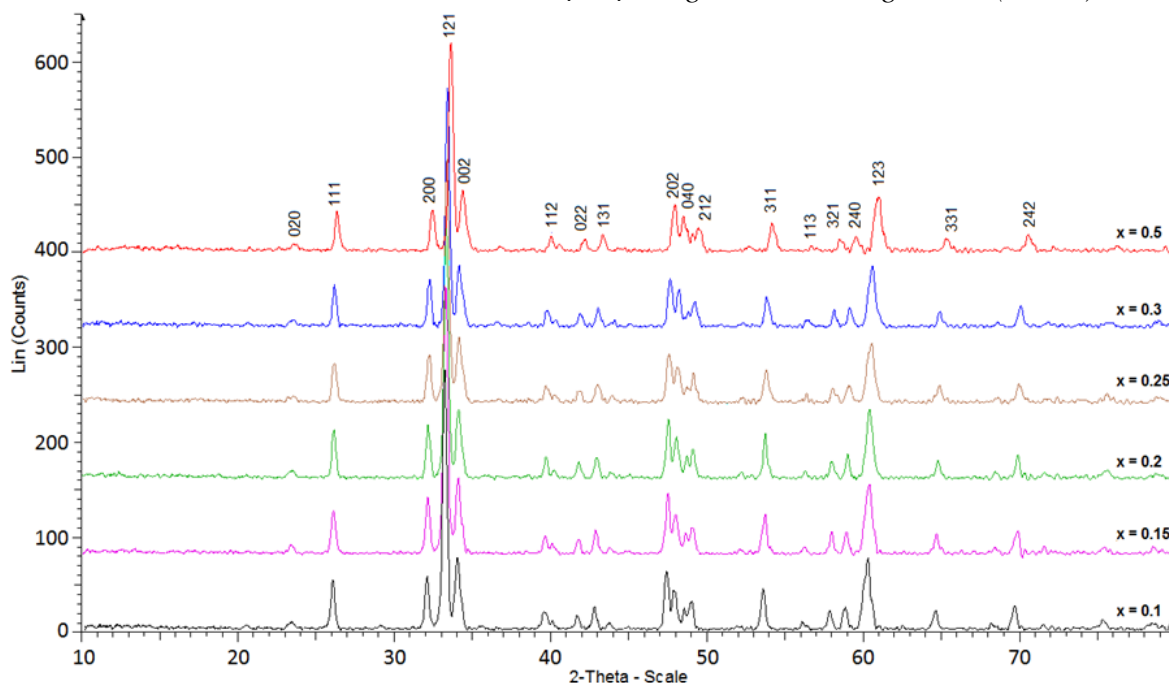
Đối với mẫu kết tủa có giá trị $x = 1$, sau khi nung ở $800^\circ C$ ($t = 1h$) trên phổ XRD thu được hai pha oxit riêng biệt là Y_2O_3 và Co_3O_4 , mà không thu được pha cobaltite yttrium – $YCoO_3$ như mong đợi (Hình 4). Chứng tỏ điều kiện kết tủa đề xuất trong công trình này không hiệu quả khi áp dụng điều chế vật liệu $YCoO_3$ thuần.

Kết quả chồng phổ XRD của các mẫu vật liệu pha tạp $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ và $0,5$) (Hình 5) cho thấy tất cả các mẫu thu được đều đơn pha perovskite. Điều này chứng tỏ vị trí của Fe(III) đã được thay thế một phần bởi Co(II)/Co(III). Khi tăng hàm lượng cobalt, các pic nhiễu xạ chuyển dịch về giá trị góc 2θ cao hơn (dịch về phía phải), có sự mở rộng dần chân pic và cường độ pic giảm, nghĩa là có sự giảm kích thước ô cơ sở và giảm kích thước pha tinh thể khi tăng tỉ lệ pha tạp Co (Hình 6 và Bảng 1). Các kết quả tương tự được công bố trong các công trình [3, 4, 8, 10].

Các thông số cấu trúc của các mẫu vật liệu nano $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ở Bảng 1 cho thấy, kích thước ô mạng a, b, c, và thể tích V giảm khi tăng tỉ lệ Co. Việc thay thế vị trí các ion Fe^{3+} ($r_{Fe^{3+}} = 0,65 \text{ \AA}$ [11]) bởi các ion Co^{3+} có bán kính nhỏ hơn ($r_{Co^{3+}} = 0,55 \text{ \AA}$ [11]) dẫn đến giảm các hằng số mạng phù hợp với định luật Vegard. Kết quả tương tự cũng đã được công bố trong các công trình [9, 10]. Kích thước tinh thể (D_{XRD}) tính theo công thức (1) nằm trong khoảng 22 – 26 nm. Việc giảm kích thước tinh thể khi hàm lượng Co tăng được giải thích là do việc thay thế Fe^{3+} bằng Co^{3+} có bán kính ion khác biệt đã gây ra khuyết tật mạng, làm tăng ứng suất nội và cản trở sự phát triển tinh thể.



Hình 4. Giảm độ XRD của các mẫu vật liệu ứng với $x = 1$ nung 800°C ($t = 1h$)



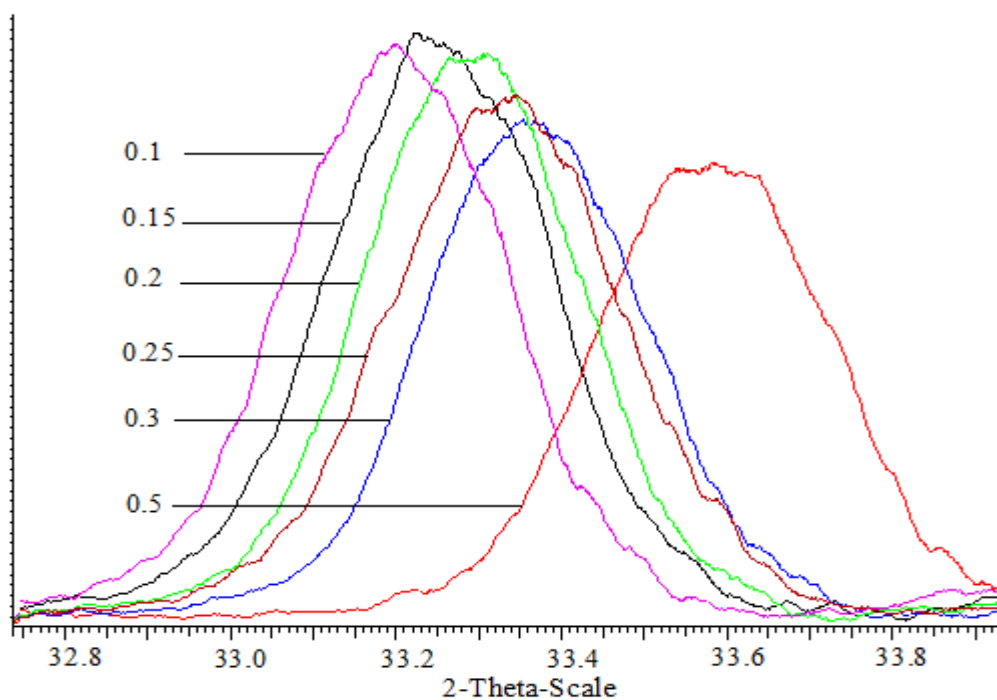
Hình 5. Giảm độ XRD của các mẫu vật liệu $YFeO_3$ pha tạp cobalt nung 800°C ($t = 1h$)

4. Kết luận

Điều kiện kết tủa và hàm lượng cobalt pha tạp ảnh hưởng đến thành phần pha và các đặc trưng cấu trúc của vật liệu nano $YFeO_3$. Vật liệu nano đơn pha perovskite $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ và $0,5$) được hình thành sau khi nung kết tủa ở 800°C trong 1h. Các thông số cấu trúc tinh thể của vật liệu nano ferrite perovskite yttrium pha tạp cobalt như các hằng số mạng ($a = 5,5908 \div 5,5217$ (Å); $b = 5,2823 \div 5,2177$ (Å); $c = 7,6116 \div 7,5009$ (Å)) và thể tích ô mạng ($V = 224,79 \div 216,11$ (Å³)) giảm dần theo chiều tăng hàm lượng pha tạp cobalt. Kích thước tinh thể tính theo công thức (1) dao động trong khoảng $22 \div 26$ nm.

Bảng 1. Các thông số mạng và kích thước tinh thể của các mẫu vật liệu nano $YFe_{1-x}Co_xO_3$

$YFe_{1-x}Co_xO_3$	$2\theta_{(121)}, ^\circ$	D_{XRD}, nm	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
x = 0	33,1142	22,13	5,5908	5,2823	7,6116	224,79
x = 0,1	33,1913	25,68	5,5781	5,2732	7,5902	223,26
x = 0,15	33,2616	25,67	5,5694	5,2625	7,5758	222,04
x = 0,2	33,2792	24,44	5,5648	5,2619	7,5708	221,68
x = 0,25	33,3330	24,18	5,5575	5,2580	7,5551	220,77
x = 0,3	33,3668	23,96	5,5524	5,2505	7,5482	220,05
x = 0,5	33,5797	22,89	5,5217	5,2177	7,5009	216,11



Hình 6. Giản đồ XRD quét chậm pic (121) của vật liệu nano $YFe_{1-x}Co_xO_3$ nung 800°C

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Hải Đăng, *Tổng hợp vật liệu kiểu perovskite 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, 2011.
2. Ramaprasad Maiti, Soumen Basu, Dipankar Chakravorty, "Synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and its magnetic properties," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 321, N°19, pp.3274 – 3277, 2009.
3. Shin Nishiyama, Isao Asako, Yasuhiro Iwadate, Takeo Hattori, "Preparation of $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ and Electrical Properties of the Sintered Bodies," *Open Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 5, N°1, pp. 7 – 11, 2015.
4. U. Oemar, P. S. Ang, K. Hidajat, S. Kawi, "Promotional effect of Fe on perovskite $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluence," *International journal of hydrogen energy*, vol. 38, N°4, pp.5525 – 5534, 2013.
5. Nguyen Anh Tien, O.V. Almjasheva, I.Ya. Mittova, O.V., Stognei, S.A. Soldatenko, "Synthesis and magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals," *Inorganic Materials*, vol. 45, N°11, pp.1304-1308, 2009.
6. Nguyen Anh Tien, 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*, vol. 34, n°6, pp.756-761, 2008.
7. Phạm Lê Thanh, Nguyễn Anh Tiến (2017), "Tổng hợp, cấu trúc và từ tính của vật liệu nano NdFeO_3 bằng phương pháp đồng kết tủa," *Tạp chí Hóa học*, vol. 55, n°5e12, pp. 99-104, 2008.
8. Nguyen Anh Tien, I.Ya. Mittova, D.O. Solodukhin, O.V. Al'myasheva, O.V. Mittova, S.Yu. Demidova, "Sol – gel formation and properties of nanocrystals of solid solution $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 59, n°2, pp. 40-45, 2014.
9. Nguyễn Anh Tiến, Hoàng Thị Tuyết, "Tổng hợp, cấu trúc và từ tính của vật liệu nano CoFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa," *Tạp chí Hóa học*, vol. 53, N°4, pp.441-444, 2015.
10. Wankassama Haron et al, "Structure characteristics and dielectric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_3$ and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ synthesized via metal organic complexes," *Energy Procedia*, vol. 34, pp.791-800, 2013.
11. C.E. Housecroft and A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry 2nd ed.* (Pearson, Prentice Hall), 2005.