

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO TỪ TÍNH $\text{LaFeO}_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỬA

NGUYỄN ANH TIẾN\*, PHAN PHƯỚC HOÀI NHÂN\*\*

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này, đã tổng hợp vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation  $\text{La(III)}$  và  $\text{Fe(III)}$  trong nước sôi. Kết quả phân tích bằng các phương pháp DTA-TGA, MS, XRD, SEM, TEM, VSM cho thấy các tinh thể nano  $\text{LaFeO}_3$  hình thành sau khi nung kết tủa ở  $850^\circ\text{C}$  với kích thước 50-70 nm;  $H_c=42.53$  Oe,  $M_r=0.01$  emu/g;  $M_s=0.24$  emu/g.

**Từ khóa:** vật liệu nano,  $\text{LaFeO}_3$ , tính chất từ, phương pháp đồng kết tủa.

### ABSTRACT

#### *Synthesis of nanosized magnetic $\text{LaFeO}_3$ material by coprecipitation method*

Nanosized  $\text{LaFeO}_3$  material has been synthesized by the coprecipitation method via hydrolysis of  $\text{La(III)}$  and  $\text{Fe(III)}$  cations in boiling water. The DTA-TGA, MS, XRD, SEM, TEM, VSM results showed that  $\text{LaFeO}_3$  crystals formed after calcinating the powder of the coprecipitation at  $850^\circ\text{C}$  have particle sizes in range of 50-70 nm,  $H_c=42.53$  Oe,  $M_r=0.01$  emu/g,  $M_s=0.24$  emu/g.

**Keywords:** nanomaterial,  $\text{LaFeO}_3$ , magnetic properties, coprecipitation method.

### 1. Mở đầu

Hiện nay, vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  do chúng có tính chất ưu việt hơn so với vật liệu dạng khối nên đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: Điện tử [1], hấp phụ ion kim loại nặng trong chất lỏng [6], cảm biến nhạy hơi cồn [4]... và đang thu hút được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  cũng được nghiên cứu nhiều cho mục đích làm chất xúc tác cho các phản ứng oxi hóa từng phần hydrocarbon, CO,  $\text{NO}_x$ , m-xylene... [2-3].

Để tổng hợp vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  với các đặc trưng như kích thước nanomet, đơn pha, độ đồng nhất cao, không có sự kết tụ giữa các hạt, cần phân tích so sánh các phương pháp tổng hợp của các tác giả đi trước để tìm kiếm các điều kiện tối ưu để tổng hợp chúng.

Trên cơ sở các công trình đã công bố, phương pháp sol-gel (trong trường hợp riêng, đồng kết tủa các cation  $\text{La}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$  từ dung dịch) được lựa chọn, do sản phẩm

\* TS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM; Email: anhtien0601@rambler.ru

\*\* SV, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa có tính đồng nhất cao, độ tinh khiết hóa học và bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên, như chúng ta đã biết bột oxit điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa các cation kim loại thường có độ kết tụ lớn, gây ảnh hưởng không tốt đến vật liệu được sản xuất từ chúng. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự kết tụ giữa các hạt có thể kể đến như nồng độ các tiền chất, giá trị pH của môi trường, nhiệt độ, bản chất dung môi, sự có mặt chất trợ gel, thứ tự kết tủa, tốc độ thêm tác nhân kết tủa, tốc độ khuấy... [5, 9], cho nên rất khó để thiết lập được một nguyên nhân duy nhất gây nên sự kết tụ. Ngoài ra, các cation kim loại khác nhau bắt đầu kết tủa và kết tủa bắt đầu bị hòa tan ở những giá trị pH khác nhau [10]. Cho nên để kết tủa đồng thời từ hai cation kim loại trở lên phần lớn các tác giả nhỏ từ từ dung dịch chứa hỗn hợp các cation vào dung dịch tác nhân kết tủa với một giá trị pH định trước [5, 9]. Song nếu thủy phân từ từ các cation kim loại trong nước sôi trước, sau đó để nguội rồi mới thêm vào tác nhân kết tủa thích hợp để tổng hợp vật liệu nano oxit thì giá trị pH không ảnh hưởng đến kết quả thu được. Điều chế vật liệu *LaFeO<sub>3</sub> kích thước nanomet bằng phương pháp đơn giản này chưa được công bố.*

Trong bài báo này công bố các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano từ tính LaFeO<sub>3</sub> bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation La<sup>3+</sup> và Fe<sup>3+</sup> trong nước sôi với tác nhân kết tủa là dung dịch NH<sub>3</sub> 5%.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất, dụng cụ

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, dung dịch NH<sub>3</sub> 25% (d=0,91g/ml), PVA, nước cất hai lần, giấy lọc băng xanh.

Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, pipet, buret, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung, chén nung, tủ sấy.

### 2.2. Thực nghiệm

Nhỏ vào một cốc nước nóng ( $\geq 90^{\circ}\text{C}$ ) trên máy khuấy từ dung dịch chứa hỗn hợp đồng mol La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> và Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Sau khi cho hết muối, hệ keo được đun thêm 5 – 7 phút, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng rồi cho từ từ dung dịch amoniac 5% vào cốc thu được ở trên, lượng amoniac cho vào lấy dư để kết tủa hết các cation La<sup>3+</sup> và Fe<sup>3+</sup> (thử nước lọc bằng vài giọt phenolphthalein). Kết tủa được khuấy đều trên máy khuấy từ khoảng 20 phút, sau đó lọc, rửa kết tủa vài lần bằng nước cất rồi phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng (khoảng 3 ngày).

Kết tủa sau khi khô được nghiền mịn rồi nung trong môi trường áp suất không khí từ nhiệt độ phòng đến các nhiệt độ khác nhau để kiểm tra sự hoàn thiện việc kết tinh và tạo pha đồng nhất LaFeO<sub>3</sub>, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu được ghi trên máy DTG-60H (Hãng Shimadzu Nhật Bản) trong môi trường không khí khô với tốc độ nâng nhiệt 10°/phút, nhiệt độ tối đa 1100°C. Phổ khối lượng (MS) xác định sự mất khối lượng CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O theo nhiệt độ nung được xác định trên máy QMS 403C.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-ADVANCE (Đức) với bức xạ CuK<sub>α</sub> (λ=1,5406Å), 2θ=10-80°, bước đo 0,03°, thời gian dừng mỗi bước 1s.

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 qua (TEM) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản).

Các đặc trưng từ tính (đường cong từ trễ, lực kháng từ H<sub>c</sub>, độ từ dư M<sub>r</sub> và độ từ hóa M<sub>s</sub>) của mẫu vật liệu được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng bằng từ kế mẫu rung (VSM) trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Kết quả phân tích nhiệt

Từ giản đồ phân tích nhiệt khối lượng (đường TGA, Hình 1) cho thấy độ hụt khối lượng trong toàn bộ quá trình nung mẫu là 42,22%, lớn hơn rất nhiều so với tính toán theo phương trình tỉ lệ (1) là 18,20%.



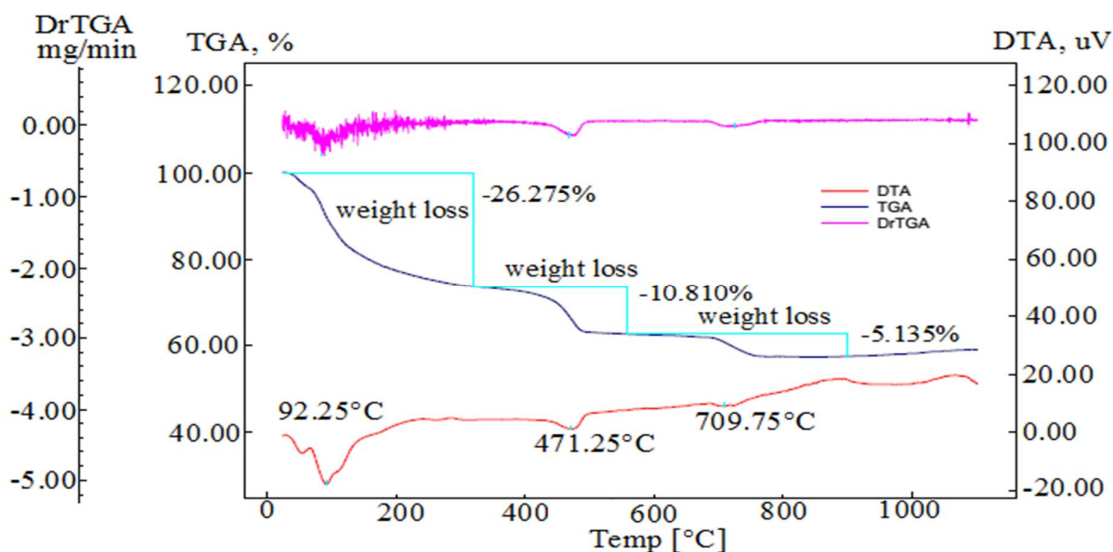
Điều này có thể giải thích là do thành phần kết tủa sau khi phơi khô ở nhiệt độ phòng không chỉ có La(OH)<sub>3</sub> và Fe(OH)<sub>3</sub>, mà còn chứa một lượng đáng kể muối bazơ-cacbonat với thành phần thay đổi là La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>2x</sub>. Hiện tượng tạo muối bazơ đặc trưng đối với tất cả các ion nguyên tố đất hiếm, trong đó dễ tạo thành nhất đối ion La<sup>3+</sup> - ion kim loại có bán kính lớn nhất trong dãy đất hiếm [7]. Sự có mặt CO<sub>2</sub> trong mẫu nghiên cứu (mặc dầu không sử dụng tác nhân kết tủa là CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) là do sự hòa tan CO<sub>2</sub> có mặt trong không khí bởi dung dịch NH<sub>3</sub> và sự hấp thụ CO<sub>2</sub> của kết tủa. Hiện tượng tương tự được chứng minh trong công trình [7], đặc trưng cho hệ Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> (Ln - các nguyên tố đất hiếm) xảy ra thậm chí khi áp suất riêng phần của CO<sub>2</sub> trong không khí là rất thấp. Do đó khi nung kết tủa ở nhiệt độ cao xảy ra sự mất khối lượng là H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub> (Hình 2). Đường TGA trên Hình 1 cho thấy tất cả các quá trình mất khối lượng đều xảy ra với hiệu ứng thu nhiệt đặc trưng cho quá trình giải hấp phụ bề mặt, bay hơi nước, phản ứng nhiệt phân muối bazơ-cacbonat.

Từ giản đồ phổ MS Hình 2 cho thấy, nếu như sự mất nước hoàn toàn xảy ra đến nhiệt độ khoảng 550°C, thì quá trình mất CO<sub>2</sub> kết thúc ở nhiệt độ cao hơn (~750°C), phù hợp với kết quả về nhiệt độ trên đường TGA ở Hình 2.

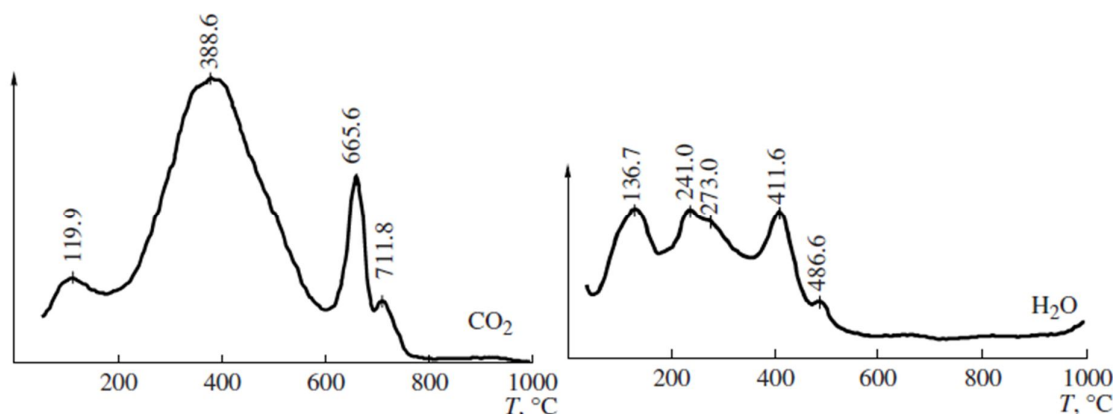
Từ kết quả phân tích nhiệt, chọn nhiệt độ nung mẫu ở 750°C, 850°C và 950°C để nghiên cứu sự hình thành đơn pha LaFeO<sub>3</sub>, kết quả phổ XRD được chỉ ra ở Hình 3. Từ

giản đồ cho thấy các pic đặc trưng đơn pha tinh thể  $\text{LaFeO}_3$  hầu như hoàn thiện ở  $750^\circ\text{C}$ , chỉ có 3 pic với cường độ yếu đối với mẫu kết tủa nung ở  $750^\circ\text{C}$  ứng với thành phần pha hóa học  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ở  $850^\circ\text{C}$  và  $950^\circ\text{C}$  ta không quan sát thấy các pic tạp chất.

Quan sát mẫu vật liệu sau khi nung ở  $850^\circ\text{C}$  bằng kính hiển vi điện tử quét SEM và hiển vi điện tử truyền qua TEM (Hình 4) cho thấy các hạt có dạng hình cầu hoặc hình cầu biên cạnh yếu với kích thước các hạt riêng rẽ  $\sim 50 - 70 \text{ nm}$ .



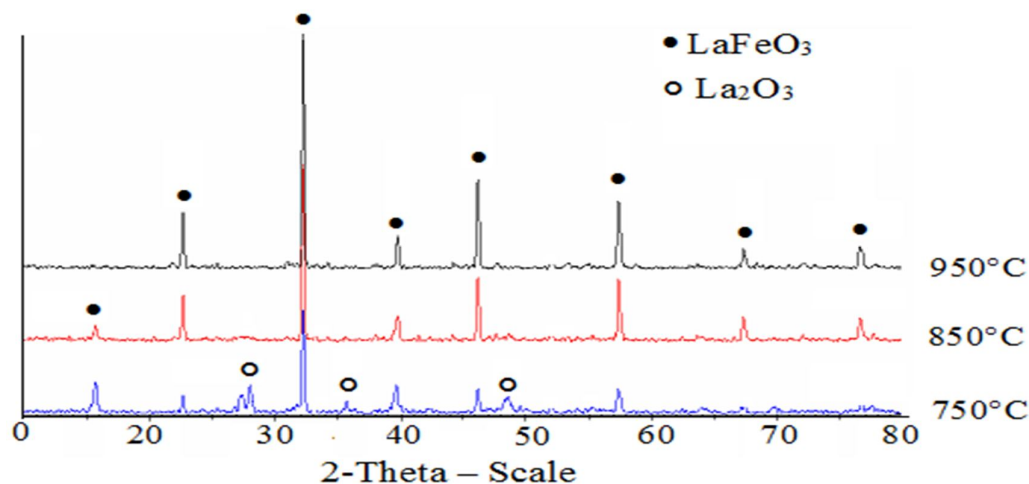
Hình 1. Giản đồ DTA-TGA của mẫu M1



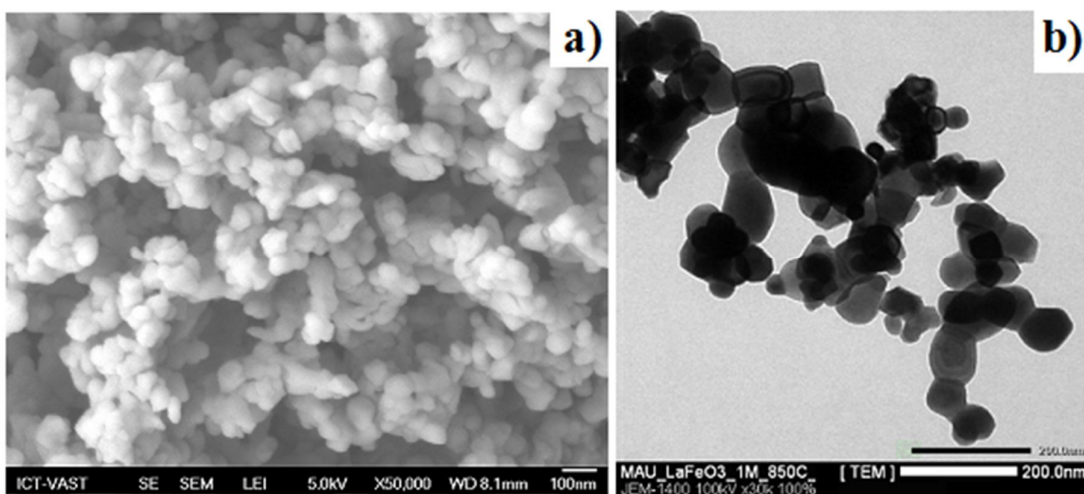
Hình 2. Giản đồ MS tách  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  của mẫu kết tủa

Nghiên cứu các đặc trưng từ tính ở nhiệt độ phòng của mẫu vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  sau khi nung ở  $850^\circ\text{C}$  cho thấy, các giá trị như lực kháng từ  $H_c=42.53 \text{ Oe}$  và độ từ dư  $M_r=0.01 \text{ emu/g}$  – rất bé, trong khi độ từ hóa  $M_s$  ở từ trường  $15 \text{ kOe}$  lại rất lớn ( $0,24 \text{ emu/g}$ ) (Hình 5 và Bảng 1). Điểm đặc biệt đối với mẫu vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  là tại từ

trường 15 kOe đường cong từ hóa tiếp tục đi lên, có nghĩa là thể hiện tính chất của vật liệu siêu thuận từ, thích hợp khi làm việc ở từ trường cao. [1]



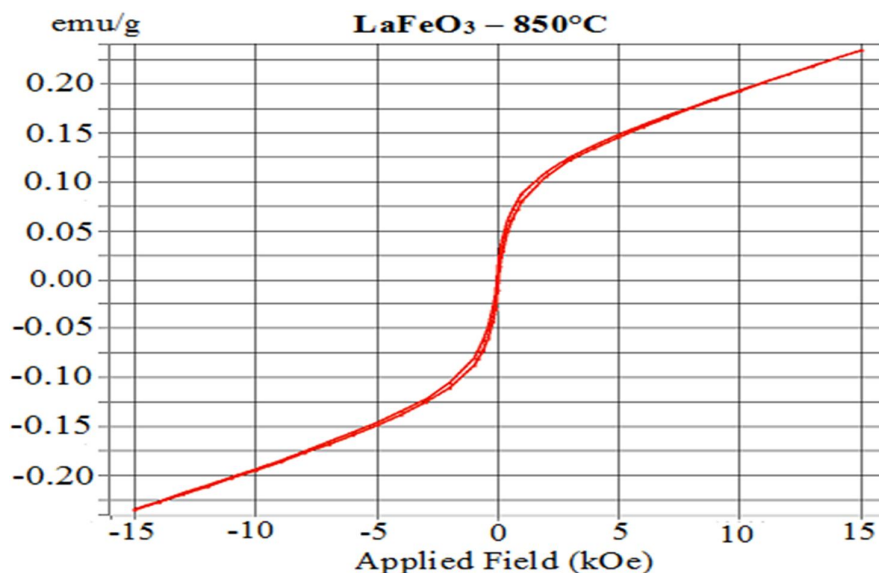
Hình 3. Giảm đồ XRD các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 4. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của mẫu  $\text{LaFeO}_3$  sau nung  $850^\circ\text{C}$

Bảng 1. Các đặc trưng từ tính của mẫu vật liệu nano  $\text{LaFeO}_3$  nung  $850^\circ\text{C}$

TT	Kí hiệu mẫu	Lực kháng từ ( $H_c$ ), Oe	Độ từ hóa ( $M_s$ ), emu/g	Độ từ dư ( $M_r$ ), emu/g
1	$\text{LaFeO}_3$	42,53	0,24	0,01



Hình 5. Đồ thị đường cong từ trễ của mẫu vật liệu  $LaFeO_3$  nung ở  $850^\circ C$

#### 4. Kết luận

Đã tổng hợp vật liệu nano  $LaFeO_3$  bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân từ các cation  $La^{3+}$  và  $Fe^{3+}$  trong nước sôi với tác nhân kết tủa là dung dịch  $NH_3$  5%. Vật liệu nano  $LaFeO_3$  tạo thành sau khi nung kết tủa ở  $850^\circ C$  có kích thước hạt  $\sim 50 - 70$  nm, các đặc trưng từ tính đo ở nhiệt độ phòng là  $H_c=42.53$  Oe,  $M_r=0.01$  emu/g,  $M_s=0.24$  emu/g và thể hiện tính chất của vật liệu siêu thuận từ.

#### 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, Đỗ Trung Kiên (2012), “Tổng hợp perovskite  $LaFeO_3$  cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel và ứng dụng xúc tác cho phản ứng oxy hóa CO”, *Tạp chí Hóa học*, 50(2), tr.144 - 147.
3. Lê Hải Đăng (2011), *Tổng hợp vật liệu kiểu perovskite kích thước nanomet và nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxy hóa của chúng*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
4. Đỗ Thị Anh Thư, Hồ Trường Giang, Nguyễn Hùng Mạnh, Nguyễn Ngọc Toàn (2010), “Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu nhạy khí  $LaFeO_3$  bằng phương pháp sol-gel tạo phức ứng dụng trong cảm biến nhạy hơi cồn”, *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội*, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Số 26, tr. 36 - 43.
5. Nguyễn Anh Tiến, Hoàng Thị Tuyết (2015), “Tổng hợp, cấu trúc và từ tính của vật liệu nano  $NiFe_2O_4$  bằng phương pháp đồng kết tủa”, *Tạp chí Hóa học*, 53(4), tr.441 - 444.

6. Đỗ Kiên Trung (2011), *Nghiên cứu tổng hợp perovskit LaFeO<sub>3</sub> bằng phương pháp đốt cháy gel và đánh giá khả năng xúc tác oxi hóa CO, hấp phụ asen, sắt, mangan*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên.
7. Kozo N., Wakita H., Mochizuki A., “The synthesis of crystalline rare earth carbonates”, *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol. 46, pp.152 - 156.
8. Tatsio Fujii, Ikkoh Matsusue, Makoto Nakanishi, Jun Takada (2011), “Formation and superparamagnetic behaviors of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles”, *Springer Science-Business Media*, Vol. 205, pp.97 - 100.
9. S. S. Yattinahalli, S. B. Kapatkar, N. H. Ayachit, S. N. Mathad (2013), “Synthesis and Structural Characterization of Nanosized Nickel Ferrite”, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol. 3, pp.147-150.
10. Назаренко В.А., Антонович В.Н., Невская Е.М. (1979), *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*, 192tr.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 19-02-2016; ngày phản biện đánh giá: 28-02-2016;  
ngày chấp nhận đăng: 17-3-2016)