

ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP Ni ĐẾN CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

NGUYỄN ANH TIẾN*, LÊ THỊ HẠNH**

TÓM TẮT

Vật liệu nano $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation La(III) , Fe(III) và Ni(II) trong nước nóng ($t^\circ > 90^\circ\text{C}$). Kết quả phân tích sản phẩm bằng các phương pháp XRD, TEM, VSM cho thấy, sự pha tạp Ni(II) trong mạng tinh thể LaFeO_3 không chỉ ảnh hưởng đến các đặc trưng cấu trúc, mà còn ảnh hưởng đến các giá trị đặc trưng từ tính của chúng.

Từ khóa: vật liệu nano, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, tính chất từ, phương pháp đồng kết tủa.

ABSTRACT

Effect ratio of Ni (II) doping on the properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nanomaterial synthesized by coprecipitation

Nanosized $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ material has been synthesized by the coprecipitation method via hydrolysis of La(III) , Fe(III) and Ni(II) cations in hot water ($t^\circ > 90^\circ\text{C}$). The XRD, TEM, VSM results showed that Ni doping remarkably affects not only structure of products but also their magnetic characteristics.

Keywords: nanomaterial, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, magnetic properties, coprecipitation method.

1. Mở đầu

Khi thay thế một phần ion A hoặc B, hoặc cả A và B trong vật liệu perovskite ABO_3 (trong trường hợp riêng, LaFeO_3) bởi các ion kim loại khác như Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Mn... sẽ tạo ra trạng thái hỗn hợp hóa trị và sai lệch về cấu trúc, làm cho hợp chất nền trở thành vật liệu có nhiều hiệu ứng lí thú như: hiệu ứng nhiệt điện, hiệu ứng từ nhiệt, từ trở khổng lồ [8-10]. Điều đó đã mở ra những ứng dụng mới của nhóm vật liệu này trong một số lĩnh vực công nghiệp hiện đại như điện tử viễn thông, thông tin, công nghệ xử lí hóa dầu, xử lí kim loại nặng trong chất lỏng hay xúc tác.

Để tổng hợp vật liệu nano oxit đơn giản LaFeO_3 hoặc pha tạp các kim loại khác nhau, các tác giả thường sử dụng phương pháp hóa ướt như thủy nhiệt, sol-gel, sol-gel đồng tạo phức hay đốt cháy gel [1,2, 4], 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 ABO_3 theo các phương pháp kể trên đòi hỏi phải khảo sát nhiều yếu tố ảnh hưởng

* TS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM; Email: anhtienhcmup@gmail.com

** SV, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

đến quá trình hình thành đơn pha tinh thể perovskite như nhiệt độ, thời gian nung, tỉ lệ mol chất tạo gel/ion kim loại, nhiệt độ tạo gel, chất tạo gel, giá trị pH của môi trường, ...[1,2, 4]. Công việc này tốn rất nhiều thời gian và không hề đơn giản. Ngoài ra, kĩ thuật sol-gel còn tiêu tốn một lượng dung môi đáng kể, làm tăng giá thành sản phẩm vật liệu được sản xuất ra từ chúng; sự thêm chất hữu cơ tạo gel dễ đốt cháy sản phẩm ở nhiệt độ thấp có thể sẽ không loại bỏ triệt để vụn cacbon, gây ảnh hưởng không tốt đến các tính chất của vật liệu, đặc biệt là các tính chất nhạy với nồng độ tạp chất như tính chất điện, tính chất từ của vật liệu perovskite.

Trong bài báo này, phương pháp đồng kết tủa đơn giản thông qua giai đoạn thủy phân từ các cation kim loại trong nước nóng trước ($t^{\circ} > 90^{\circ}\text{C}$), sau đó để nguội rồi mới thêm vào tác nhân kết tủa KOH 5% để tổng hợp và nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp Ni đến các đặc trưng cấu trúc và tính chất từ của vật liệu nano $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (với $x=0,1; 0,15; 0,2$ và $0,25$). Bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công hệ vật liệu perovskite nano oxit đơn giản LaFeO_3 [5] và một số hệ vật liệu pha tạp như $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [7] hay spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [6]. Việc thủy phân từ các cation kim loại trong nước nóng 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 [5-7].

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất, dụng cụ

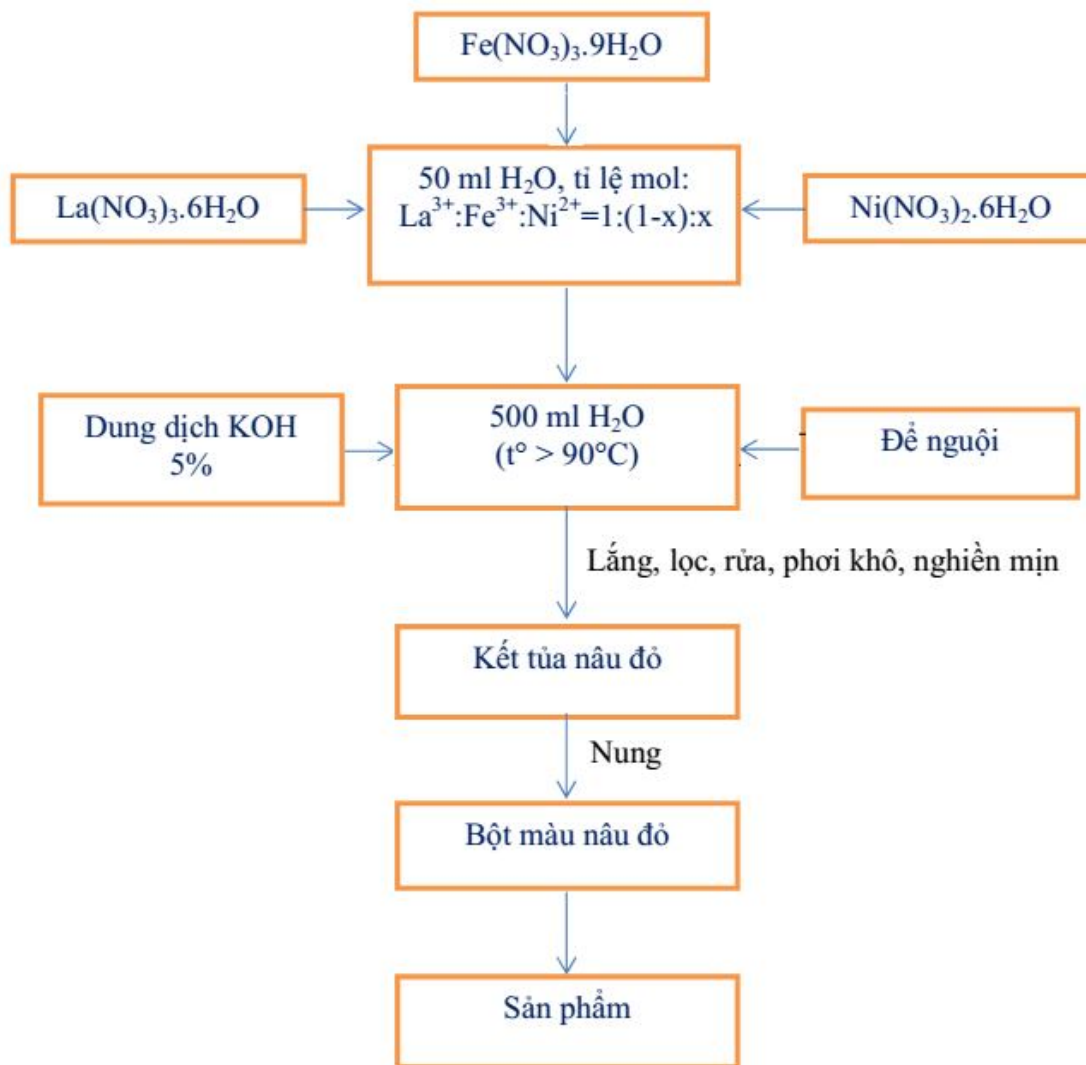
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH, phenolphthalein, nước cất hai lần, giấy lọc băng xanh.

Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 ml, 1000 ml, pipet, buret, nhiệt kế, máy khuấy từ gia nhiệt, con cá từ, bếp điện, lò nung, chén nung, tủ sấy.

2.2. Thực nghiệm

Nhỏ từ từ 50 ml dung dịch nước chứa hỗn hợp muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ với số mol thích hợp vào cốc chứa 500 nước nóng ($t^{\circ} \geq 90^{\circ}\text{C}$), khuấy đều trên máy khuấy từ. 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 KOH 5% vào, lượng KOH cho vào lấy dư để kết tủa hết các cation La^{3+} , Fe^{3+} và Ni^{2+} (thử nước lọc bằng vài giọt phenolphthalein). Kết tủa được khuấy đều trên máy khuấy từ khoảng 30 phút, sau đó lọc bằng máy hút chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất, phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng (khoảng 3-4 ngày).

Kết tủa phơi khô được nghiền mịn rồi nung trong môi trường 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, tốc độ nâng nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Quy trình thực nghiệm được mô tả như Hình 1.



Hình 1. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu nano $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu kết tủa sau nung được ghi trên máy D8-ADVANCE (Đức) với bức xạ CuK_{α} ($\lambda=0,15406$ nm), góc quét $2\theta=20-80^\circ$, bước đo $0,02^\circ/s$. Kích thước hạt trung bình của pha tinh thể (nm) được tính theo công thức

$$\text{Debye-Scherrer: } d = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}.$$

Trong đó, β là độ 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 pic cực đại đó (độ).

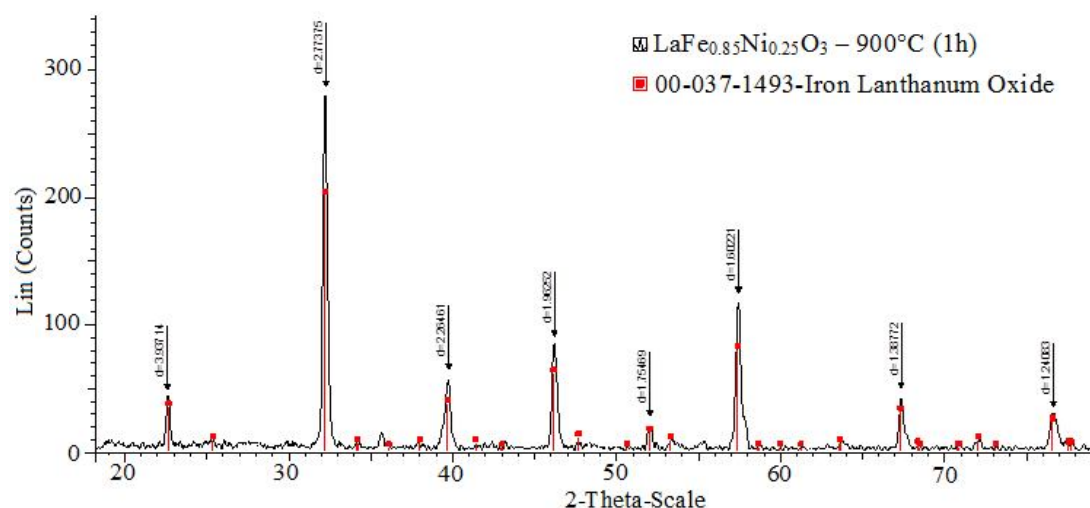
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản) với độ phóng đại khác nhau.

Các đặc trưng từ tính (đường cong từ trễ, lực kháng từ H_c , độ từ dư M_r và độ từ hóa M_s) của mẫu vật liệu được nghiên cứu ở 300K bằng từ kế mẫu rung (VSM) trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản), từ trường tối đa 16000 Oe.

3. Kết quả và thảo luận

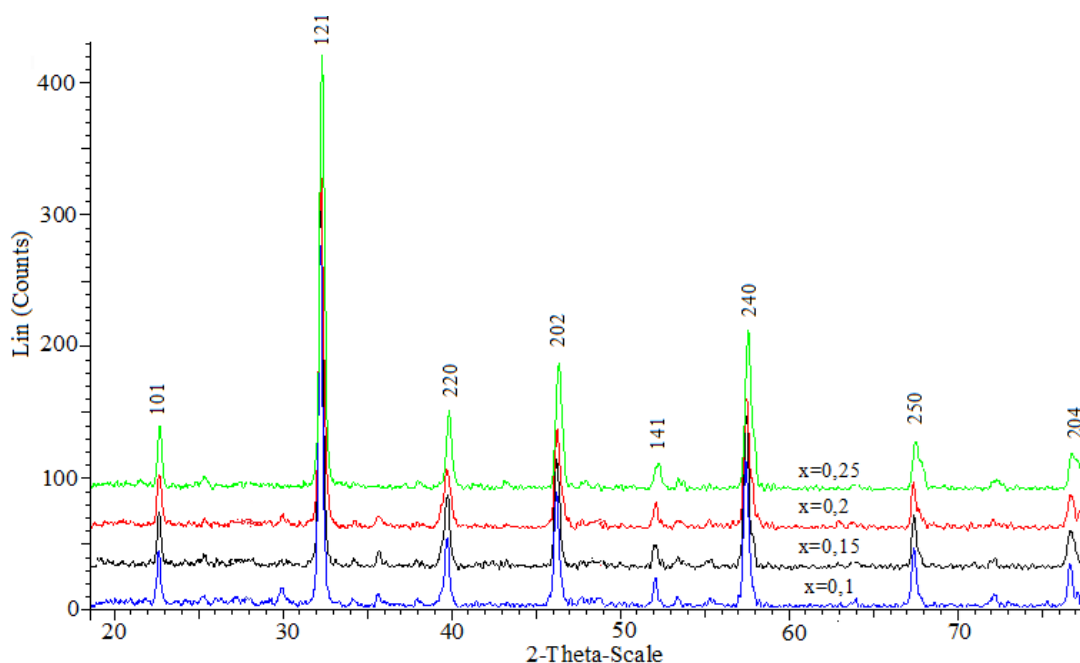
3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)

Dựa vào kết quả tổng hợp vật liệu nano LaFeO_3 [5], 900°C trong 1h được chọn để nung kết tủa tổng hợp vật liệu nano pha tạp $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0,1; 0,15; 0,2; 0,25$). Kết quả nhiễu xạ tia X được thể hiện trên Hình 1 và 2.



Hình 1. Giảm đồ XRD mẫu $\text{LaFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ nung 900°C trong 1h đã ghép với phổ chuẩn LaFeO_3 (PDF.00-037-1493)

Giảm đồ XRD ở Hình 1 cho thấy, mẫu kết tủa sau khi nung 900°C (1h) có vị trí đỉnh pic hơi dịch chuyển về phía góc lớn hơn so với các pic chuẩn của pha LaFeO_3 trong ngân hàng giảm đồ (PDF 00-037-1493-Iron Lanthnum Oxide - Orthorhombic: $a=5.566$; $b=7.855$; $c=5.553$), không xuất hiện pic của pha tạp chất nào khác. Khi nồng độ pha tạp Ni tăng từ 10% đến 25% nguyên tử thì góc 2-theta tính theo mặt mạng (121) tăng theo, còn kích thước pha tinh thể tăng đến giá trị $x=0,2$, sau đó lại giảm (Bảng 1), các mẫu với giá trị x khác nhau đều không xuất hiện pha tạp chất (Hình 2). Chứng tỏ sự pha tạp Ni trong mạng tinh thể LaFeO_3 đã hoàn thiện. Kích thước pha tinh thể $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ tính theo công thức Debye-Scherrer với các giá trị x khác nhau dao động 24 – 29 nm và các hằng số mạng (a, b, c) lệch nhau không đáng kể.



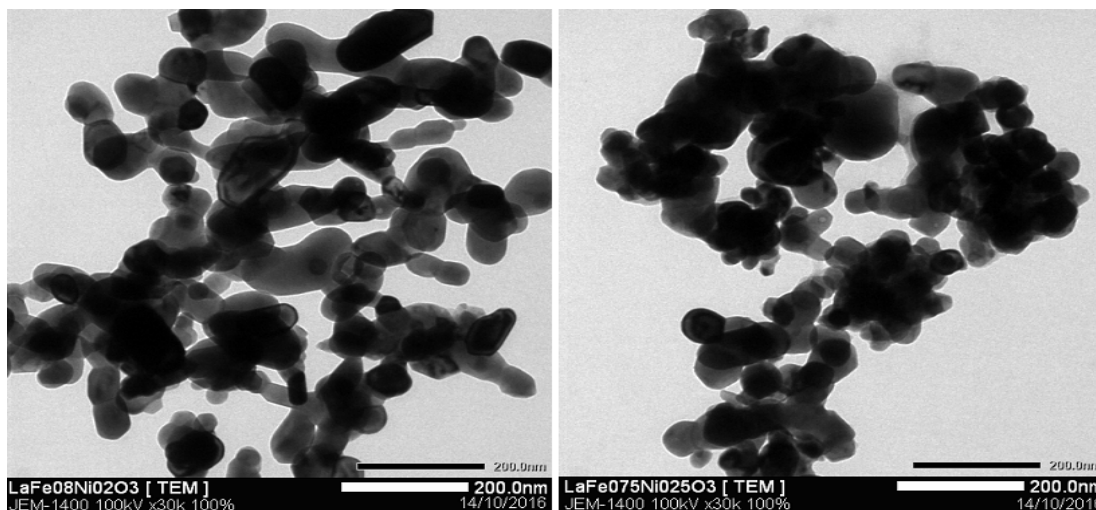
Hình 2. Giản đồ chồng phổ XRD của $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nung 900°C trong 1h

Bảng 1. Các thông số cấu trúc và kích thước pha tinh thể $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nung 900°C

Mẫu	$2\theta, ^\circ$	a, Å	b, Å	c, Å	d, nm
LaFeO_3	-	5,566	7,855	5,553	-
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	32,1886	5,544	7,866	5,560	26,02
$\text{LaFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$	32,1979	5,544	7,845	5,584	27,51
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	32,2107	5,531	7,879	5,564	28,99
$\text{LaFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$	32,3066	5,546	7,830	5,531	23,59

3.2. Kết quả hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Quan sát ảnh TEM của các mẫu vật liệu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ và $\text{LaFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$ (Hình 3) cho thấy, sự pha tạp Ni vào mạng tinh thể LaFeO_3 không ảnh hưởng đến hình thái học của các hạt nano tạo thành [5]: các hạt có dạng hình cầu với biên cạnh yếu và hình bầu dục, kích thước các hạt riêng rẽ dao động trong khoảng 50-70 nm. Đồng thời, cũng quan sát thấy các hạt kết tụ lại với nhau tạo thành các đám hạt nano phân bố sát nhau như đối với mẫu LaFeO_3 trong công trình [5].

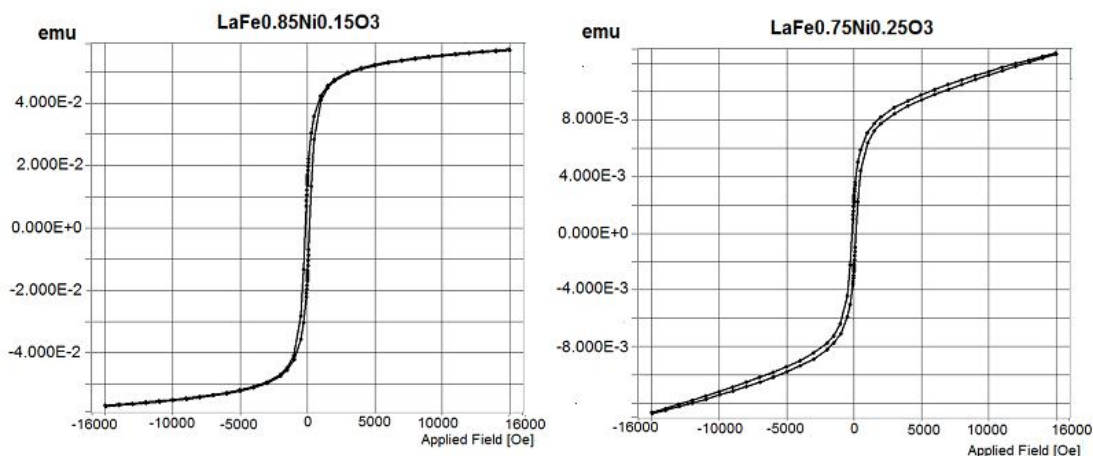


Hình 3. Ảnh TEM của vật liệu nano $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0,2$ và $0,25$) nung $900^\circ C$

3.3. Kết quả đo từ kế mẫu rung (VSM)

Nghiên cứu các đặc trưng từ tính ở 300K của các mẫu vật liệu nano $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ cho thấy sự pha tạp Ni(II) vào mạng tinh thể $LaFeO_3$ không chỉ làm tăng kích thước pha tinh thể tạo thành, mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến các đặc trưng từ tính của chúng (Hình 4 và Bảng 2). Ở từ trường 15 kOe, các đặc trưng từ tính của các mẫu vật liệu pha tạp Ni, như từ dư M_r và từ độ bão hòa M_s đều nhỏ hơn so với $LaFeO_3$ thuần, trong khi giá trị lực kháng từ H_c lại lớn hơn rất nhiều lần. Sự tăng giá trị lực kháng từ khi pha tạp Ni trong mạng tinh thể $LaFeO_3$ là do tăng tính dị hướng từ trong mạng tinh thể và tăng sự tương tác giữa các ion với sự chuyển đổi trạng thái hóa trị khác nhau của sắt với niken. Hiện tượng này cũng được công bố trong các công trình [7-8]. Khi tăng nồng độ pha tạp Ni từ 10 – 20%, giá trị lực kháng từ tăng từ 168,137 – 173,974 Oe, sau đó giảm nhẹ đến $x=0,25$; trong khi đó các giá trị M_r và M_s lại tăng từ $x=0,1$ đến 0,15, sau đó lại giảm.

Điểm đặc biệt ở đây là vật liệu nano perovskite đơn giản $LaFeO_3$ khi pha tạp Ni đã chuyển tính chất từ vật liệu từ mềm ($H_c < 100$ Oe) sang vật liệu từ cứng với $H_c >> 100$ Oe [10]. Như vậy, tùy vào mục đích sử dụng khác nhau mà ta có thể sử dụng $LaFeO_3$ làm vật liệu hoạt động trong trường ngoài, như lõi nam châm điện, lõi dẫn từ hay pha tạp để có sử dụng chế tạo nam châm vĩnh cửu cho các động cơ hay các băng từ.



Hình 4. Đường cong từ trễ của mẫu vật liệu $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0,15$ và $0,25$) ở $300K$

Bảng 1. Các đặc trưng từ tính của vật liệu nano $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ ở $300K$

TT	Mẫu vật liệu	H_c , Oe	M_s , emu/g	M_r , emu/g
1	* $LaFeO_3$	42,53	0,24	0,01
2	$LaFe_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	168,137	$15,7 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$
3	$LaFe_{0,85}Ni_{0,15}O_3$	168,874	$21,1 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$
4	$LaFe_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	173,984	$20,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$
5	$LaFe_{0,75}Ni_{0,25}O_3$	160,760	$0,74 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$

4. Kết luận

Đã tổng hợp vật liệu nano pha tạp $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0,1; 0,15; 0,2$ và $0,25$) bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation La^{3+} , Fe^{3+} và Ni^{2+} trong nước nóng, sau đó để nguội rồi thêm vào tác nhân kết tủa là dung dịch KOH 5%. Vật liệu nano $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ thu được sau khi nung kết tủa ở $900^\circ C$ (1h) có kích thước pha tinh thể 24 – 29 nm (theo XRD); kích thước hạt 50 – 70 nm (theo TEM). Sự pha tạp Ni(II) trong mạng tinh thể $LaFeO_3$ không chỉ ảnh hưởng đến các thông số cấu trúc, mà còn thay đổi tính chất của vật liệu nano $LaFeO_3$ từ từ mềm sang từ cứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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 oxi hóa CO”, *Tạp chí Hóa học*, Tập 50, Số 2, tr. 144 – 147.
2. Lê Hải Đăng (2011), *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.
3. Thân Đức Hiền, Lưu Tuấn Tài (2008), *Từ học và Vật liệu từ*, Nxb Bách khoa 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, Phan Phước Hoài Nhân (2016), “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano từ tính LaFeO_3 bằng phương pháp đồng kết tủa”, *Tạp chí Khoa học Trường ĐHSPTPHCM*, Tập 81, Số 3, tr. 5-11.
6. Nguyễn Anh Tiến, Nguyễn Tiến Đạt (2016), “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano từ tính $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa”, *Tạp chí Hóa học*, Tập 54, Số 5e1,2, tr. 226-230.
7. Nguyen, A. T., Mittova, I. Ya., Solodukhin, D. O., Al'myasheva, O. V., Mittova, V.O. & Demidova, S. Yu. (2014), “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, pp. 40-45.
8. Sania Maria de Lima, Jose Mansur Assaf (2002), “Synthesis and characterization of LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxide for Catalysis Application”, *Materials Research*, Vol. 5, № 3, p. 1-5.
9. Subramanian, M. A. & Subba, Rao G.V. (1980), “Synthesis and electrical properties of perovskite oxides $\text{LnB}_{0.75}\text{B}'_{0.25}\text{O}_3$ ”, *J. of Solid State Chemistry*, Vol. 31, № 3, p. 329-335.
10. Аксенова Т. В., Ананьев М. В., Гаврилов Л. Я., Черепанов В. А. (2007), “Фазовые равновесия и кристаллическая структура твердых растворов в системе $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ ”, *Неорганические материалы*, Т. 43, № 3, с.347 – 351.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 16-11-2016; ngày phản biện đánh giá: 03-12-2016;
ngày chấp nhận đăng: 16-12-2016)