

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO SPINEL $MnFe_2O_4$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỬA

• Nguyễn Anh Tiến^(*), Đinh Thanh Quyên^(*),
Nguyễn Thị Hợi^(*)

Tóm tắt

Vật liệu nano spinel $MnFe_2O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation $Mn(II)$ và $Fe(III)$ trong nước sôi. Kết quả nghiên cứu bằng các phương pháp TG/DSC, XRD, TEM và VSM cho thấy vật liệu $MnFe_2O_4$ được hình thành sau khi nung kết tủa từ $600^\circ C$ với kích thước hạt < 50 nm, $H_c=59,62$ Oe, $M_r=0,98$ emu/g, $M_s=1,15$ emu/g.

Từ khóa: vật liệu nano, $MnFe_2O_4$, tính chất từ, phương pháp đồng kết tủa.

1. Mở đầu

Trong số vật liệu từ, vật liệu ferit có cấu trúc spinel dạng AB_2O_4 (trong trường hợp riêng, A là Mn, Fe, Co, Ni, Zn; B là Fe) 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 tính toán ở tần số cao, giảm được sự mất mát năng lượng bởi dòng Fuco, tăng tuổi thọ thiết bị [2], [3], [8].

Các đặc trưng về tính chất từ của spinel ferit 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 ferit, 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 hoặc phủ trên nền SiO_2 [1], [6].

Ngày nay, để tổng hợp vật liệu spinel AB_2O_4 kích thước nanomet, người ta thường sử dụng phương pháp sol-gel, đốt cháy gel hoặc sol-gel đồng tạo phức [2], [3], [7]. Tuy nhiên, tổng hợp vật liệu nano AB_2O_4 theo các phương pháp này đòi hỏi phải khảo sát nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành đơn pha tinh thể như nhiệt độ, thời gian nung, giá trị pH của môi trường, tỉ lệ mol chất tạo gel/ion kim loại, nhiệt độ tạo gel... Các công việc này rất phức tạp, đòi hỏi tốn nhiều thời gian và công sức. Vật liệu nano AB_2O_4 cũng được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng với một giá trị pH thích hợp [1], [10]. Tuy nhiên, điều chế vật liệu nano AB_2O_4 (trong trường

hợp riêng, $MnFe_2O_4$) bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân từ các cation kim loại trong nước sôi trước, sau đó để nguội rồi mới thêm vào tác nhân kết tủa thích hợp, theo tài liệu trích dẫn chưa được công bố. Bằng phương pháp đơn giản này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công một số hệ vật liệu nano perovskite $LnFeO_3$ ($Ln=La, Y$) [4], [5] và spinel $CoFe_2O_4$ [8].

Do đó trong công trình này giới thiệu kết quả nghiên cứu tổng hợp, khảo sát các đặc trưng cấu trúc và từ tính của vật liệu nano $MnFe_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân các cation Mn (II) và Fe (III) trong nước sôi.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất, dụng cụ

Các hóa chất được sử dụng là $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, dung dịch NH_3 25% ($d=0,91$ g/ml), 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 từ từ 50 ml dung dịch nước chứa hỗn hợp muối $MnSO_4$ và $Fe(NO_3)_3$ với tỉ lệ số mol $Mn^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 2$ vào cốc đựng 600 ml nước nóng (nhiệt độ của nước $\geq 90^\circ C$) và được khuấy đều trên máy khuấy từ. Lúc này hệ có màu nâu đỏ và không đổi màu khi để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó nhỏ từ từ 50 ml dung dịch amoniac 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 (khoảng 3 ngày). Kết tủa phơi khô được nghiền mịn rồi đem nung trong môi trường áp suất không khí từ nhiệt độ phòng đến các nhiệt

^(*) Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh.

độ khác nhau để kiểm tra sự hoàn thiện việc kết tinh và tạo pha đồng nhất, tốc độ nung 10°C/phút.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu được ghi trên máy TG-DSC 1600°C trong môi trường không khí khô với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, nhiệt độ tối đa 1000°C.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-ADVANCE (Đức) với bức xạ CuK_α (λ=1,5406Å), 2θ=10-80°.

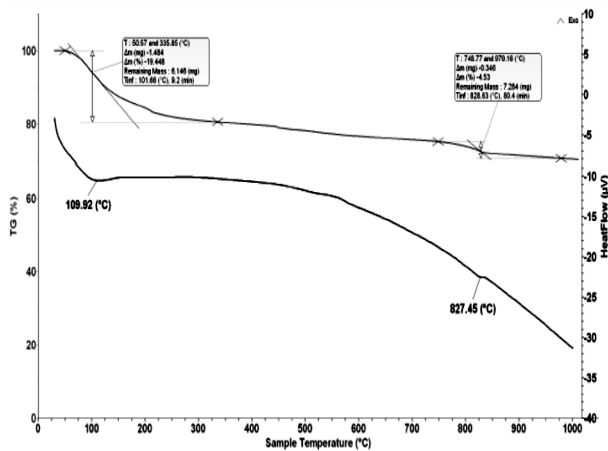
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản).

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 nhiệt độ phòng bằng từ kế mẫu rung (VSM) trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản).

3. Kết quả và thảo luận

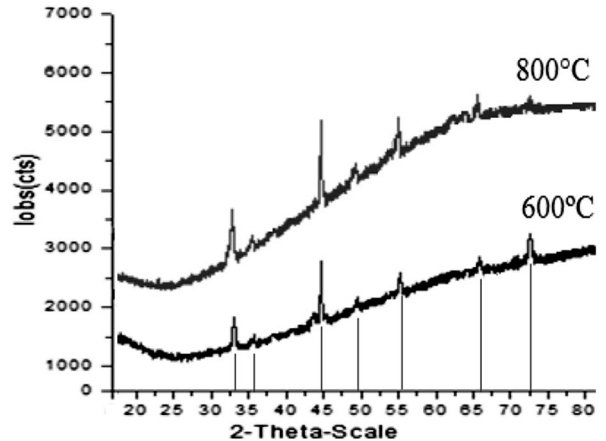
3.1. Kết quả phân tích nhiệt

Từ giản đồ phân tích nhiệt (Hình 1) cho thấy sự mất khối lượng trong toàn bộ quá trình nung mẫu từ nhiệt độ phòng đến 1000°C là 23,98%. Kết quả này phù hợp với tính toán lý thuyết từ phương trình tỉ lượng là 23,76%, sự sai lệch hầu như không đáng kể. Sự mất khối lượng xảy ra chủ yếu từ nhiệt độ phòng đến khoảng 300°C tương ứng với các pic thu nhiệt mạnh xảy ra ở 109,92°C được cho là xảy ra quá trình nhiệt phân các hydroxit Mn(OH)₂ và Fe(OH)₃. Từ 300°C đến khoảng 800°C khối lượng mẫu giảm rất chậm (~ 4,53%) và hầu như không đổi từ sau 800°C (đường TG nằm ngang).



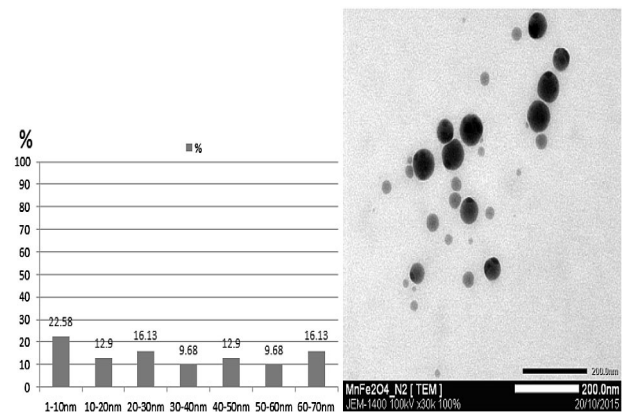
Hình 1. Giản đồ TG-DSC của mẫu kết tủa trước khi nung

Kết hợp kết quả phân tích nhiệt với kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano spinel CoFe₂O₄ [8], chọn nhiệt độ nung mẫu ở các nhiệt độ 600°C, 800°C và 1000°C để khảo sát quá trình hình thành pha tinh thể MnFe₂O₄ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được thể hiện qua Hình 2.



Hình 2. Giản đồ XRD các mẫu MnFe₂O₄ sau khi nung 600°C và 800°C

Từ giản đồ XRD (Hình 2) cho thấy, kết quả sau khi nung 600°C chỉ thu được đơn pha spinel MnFe₂O₄. Tiếp tục nâng nhiệt độ nung mẫu lên 800°C hay 1000°C không xuất hiện bất kỳ pha tinh thể nào khác. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung mẫu càng cao đỉnh pic nhiễu xạ càng cao, điều này chứng tỏ mức độ tinh thể hóa càng cao, kích thước tinh thể trung bình tính theo công thức Debye-Scherrer tăng dần theo nhiệt độ nung mẫu (Bảng 1).



Hình 3. Đồ thị chỉ sự phân bố kích thước hạt (bên trái) và ảnh TEM (bên phải) của mẫu MnFe₂O₄ được nung ở 800°C

Quan sát mẫu vật liệu sau khi nung ở 800°C bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Hình

3) cho thấy các hạt nano MnFe₂O₄ tạo thành có dạng hình cầu đồng nhất với kích thước hạt phân bố đồng đều từ 10 – 70 nm, điểm đặc biệt trong ảnh TEM là các hạt nano MnFe₂O₄ tạo thành phân bố khá rời rạc (không xảy ra sự kết tụ khi phân tán trong dung môi thích hợp).

Nghiên cứu các đặc trưng từ tính ở nhiệt độ phòng của mẫu vật liệu nano MnFe₂O₄ sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau (Hình 4 và Bảng 1) cho thấy, trong khi giá trị từ hóa bão hòa (M_s) tăng theo chiều tăng của nhiệt độ nung mẫu thì ngược lại giá trị lực kháng từ (H_c) và độ từ dư (M_r) giảm nhẹ từ 600°C đến 800°C, sau đó lại tăng đột ngột từ 800°C đến 1000°C.

Sự tăng giá trị từ độ bão hòa khi nhiệt độ nung mẫu tăng là do tăng kích thước hạt và được giải thích bằng công thức (1) [9]:

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

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.

Còn sự giảm giá trị H_c và M_r khi nhiệt độ nung mẫu tăng từ 600°C đến 800°C có thể giải thích là do khi tăng nhiệt độ nung, kích thước các hạt tinh thể MnFe₂O₄ tăng theo (Bảng 1), kết quả M_r và H_c của chúng có thể giảm, ví dụ, tương ứng với công thức sau đối với lực kháng từ [9]:

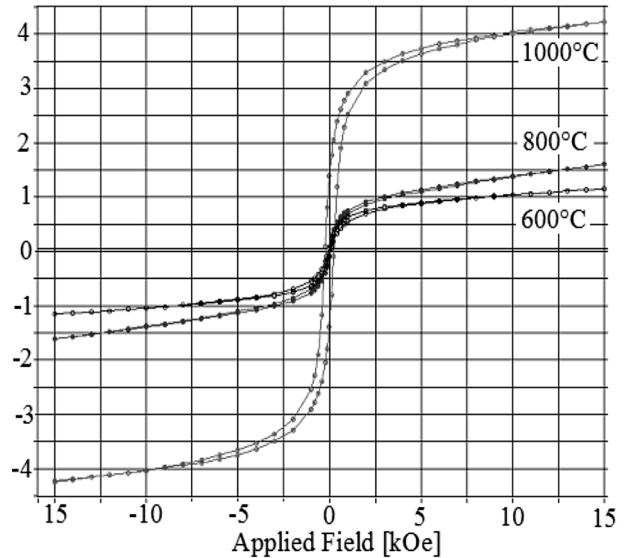
$$H_c(Oe) = A/d + D \quad (2)$$

trong đó: A, D là các hằng số phụ thuộc vào nồng độ tạp chất; d là đường kính hạt với điều kiện các hạt xem như hình cầu.

Bảng 1. Các đặc trưng của mẫu vật liệu nano MnFe₂O₄ sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung, °C	D, nm	Lực kháng từ (H _c), Oe	Độ từ hóa (M _s), emu/g	Độ từ dư (M _r), emu/g
600°C	31,0	59,62	1,15	0,98
800°C	33,4	38,27	1,61	0,86
1000°C	41,7	215,15	4,227	1,39

Sự tăng đột ngột giá trị lực kháng từ và độ từ dư đối với mẫu MnFe₂O₄ nung ở 1000°C là do tăng trường bất đẳng hướng khi kích thước tinh thể tăng nhanh, do đó làm tăng năng lượng của các bức trường đômen [7].



Hình 4. Đồ thị đường cong từ trễ của nano MnFe₂O₄ nung ở các nhiệt độ khác nhau

Từ Bảng 1 ta thấy vật liệu nano MnFe₂O₄ sau khi nung ở 600°C và 800°C có giá trị lực kháng từ và độ từ dư bé, chúng thuộc loại vật liệu từ mềm, có thể được sử dụng để làm giảm tổn hao dòng xoáy trong các thiết bị điện tử. Trong khi mẫu nano MnFe₂O₄ nung ở 1000°C có lực kháng từ lớn, chúng thuộc loại từ cứng, thích hợp cho việc sử dụng để chế tạo chất lỏng từ dùng trong y sinh học, môi trường và nhiều lĩnh vực khác [7].

4. Kết luận

Đã tổng hợp vật liệu nano spinel MnFe₂O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa thông qua giai đoạn thủy phân từ các cation Mn²⁺ và Fe³⁺ trong nước sôi với tác nhân kết tủa là dung dịch NH₃ 5%. Vật liệu nano MnFe₂O₄ hình thành sau khi nung kết tủa từ 600°C đến 1000°C với kích thước hạt trung bình < 50 nm. Vật liệu nano MnFe₂O₄ nung ở nhiệt độ ≤ 800°C có đường cong từ trễ hẹp, lực kháng từ và độ từ dư bé, có thể xếp chúng vào loại vật liệu từ mềm./.

Tài liệu tham khảo

[1]. M. N. Ashiq, S. Saleem, M. A. Malana, R. Anis Ur (2009), “Physical, electrical and magnetic properties of nanocrystalline Zn-Ni doped Mn-ferrite synthesized by the co-precipitation method”, *Journal of Alloys and Compounds*, (486), p. 640-644.

- [2]. Lưu Minh Đại, Nguyễn Thị Tố Loan (2010), “Nghiên cứu tổng hợp CoFe_2O_4 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel”, *Tạp chí Hóa học*, (Số 4), tr. 404-408.
- [3]. Vũ Đình Ngo, Ngô Sỹ Lương, Phan Văn Tường (2009), “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*, (Số 1), tr. 8-11.
- [4]. A. T. Nguyen, O. V. Almjashaeva, I. Ya. Mittova, O. V. Stognei, S. A. Soldatenko (2009), “Synthesis and magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals”, *Inorganic Materials*, (11), p. 1304-1308.
- [5]. A. T. Nguyen, M. V. Knurova, T. M. Nguyen, V. O. Mittova, I. Ya. Mittova (2014), “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), p. 692-702.
- [6]. S. Singhal, J. Singh, S. K. Barthwal, K. Chandra (2005), “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), p. 3183-3189.
- [7]. S. Singhal, K. Chandra (2007), “Cation distribution and magnetic properties in chromium-substituted nickel ferrites prepared using aerosol route”, *Journal of Solid State Chemistry*, (180), p. 296-300.
- [8]. Nguyễn Anh Tiến, Hoàng Thị Tuyết (2015), “Tổng hợp, cấu trúc và từ tính của vật liệu nano CoFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa”, *Tạp chí Hóa học*, (Số 4), tr. 441-444.
- [9]. H. Xu, H. Yang (2008), “Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (7), p. 589-593.
- [10]. 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*, (3), p. 147-150.

SYNTHESIS OF NANOSIZED SPINEL MnFe_2O_4 MATERIAL BY COPRECIPITATION METHOD

Summary

Nanosized MnFe_2O_4 material is synthesized by the coprecipitation method via hydrolysis of Mn (II) and Fe (III) cations in boiling water. The TG/DSC, XRD, TEM and VSM results show that MnFe_2O_4 material was formed after calcinating the coprecipitation at 600°C with particle sizes $< 50\text{nm}$, $H_c=59.62\text{ Oe}$, $M_r=0.98\text{ emu/g}$, and $M_s=1.15\text{ emu/g}$.

Keywords: nanomaterial, MnFe_2O_4 , magnetic properties, coprecipitation method.

Ngày nhận bài: 04/3/2016; Ngày nhận lại: 26/4/2016; Ngày nhận đăng: 29/4/2016.