

CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO EUFeO₃ BẰNG PHƯƠNG PHÁP GEL-CITRATE

*Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Văn Sơn**

TÓM TẮT

Các mẫu EuFeO₃: $\sum AC/\sum Mn^+ = 0.8; 0.9; 1.1; 1.3; 1.5$ ($\sum AC / \sum Mn^+$: nồng độ acid citric / nồng độ các ion) được chế tạo thành công bằng phương pháp citrate-gel, được nung ở nhiệt độ 3000C và 5000C. Khảo sát cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu hoàn toàn đơn pha và hạt có kích thước trung bình cỡ 16nm, thể tích ô cơ sở của các mẫu tăng khi nồng độ pha tạp axit citric (C₆H₈O₇) tăng. Sự tồn tại các liên kết và trạng thái hỗn hợp hóa trị Fe³⁺/Fe²⁺ trong vật liệu được thể hiện qua kết quả đo phổ FTIR.

Từ khóa: Vật liệu NANO EuFeO₃, Phương pháp GEL-CITRATE

1. Mở đầu

Việc nghiên cứu, tìm tòi, chế tạo những vật liệu mới hiện nay đóng một vai trò hết sức quan trọng trong đời sống. Ngành khoa học vật liệu nói chung và vật liệu nano nói riêng tiếp tục thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới và Việt Nam vì những tính chất, hiện tượng vật lý lí thú có ứng dụng quan trọng của hệ vật liệu này. Trong đó vật liệu perovskite chiếm vai trò quan trọng vì sự ứng dụng trong chế tạo các pin nhiên liệu, làm chất xúc tác trong các phản ứng điều chế khí H₂, chế tạo sensor nhạy khí và các ứng dụng khác trong bảo vệ môi trường.

Vật liệu perovskite octhoferrites có cấu trúc RBO₃ trong đó R là các nguyên tố đất hiếm (R = La, Eu, Pr, Y...), B là kim loại chuyển tiếp, khi pha tạp vào vị trí nguyên tố đất hiếm R hoặc vị trí ion kim loại chuyển tiếp B, thì vật liệu này thể hiện nhiều tính chất vật lý quan trọng như: hiệu ứng từ điện trở khổng lồ, từ nhiệt lớn, siêu dẫn... mang lại nhiều ứng dụng trong ngành điện tử, thông tin, vô tuyến viễn thông, làm lạnh từ. Tuy nhiên ở kích thước nano mét các tính chất vật lý biến đổi mạnh như trạng thái siêu thuận từ, thủy tinh spin, từ điện trở xuyên ngầm,... Ở kích thước nano mét, nhóm vật liệu này có tiềm năng ứng dụng đa dạng trong các lĩnh vực trong cuộc sống như: dẫn thuốc, xúc tác phản ứng, chế tạo cảm biến nhạy khí,...

Trong đề tài này, chúng tôi đã khảo sát sự thay đổi nồng độ acid citric, một loại acid hữu cơ có khả năng liên kết các ion kim loại bị phân tán đồng nhất từ đó nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ acid citric đến kích thước hạt của vật liệu EuFeO₃.

2. Thục nghiệm

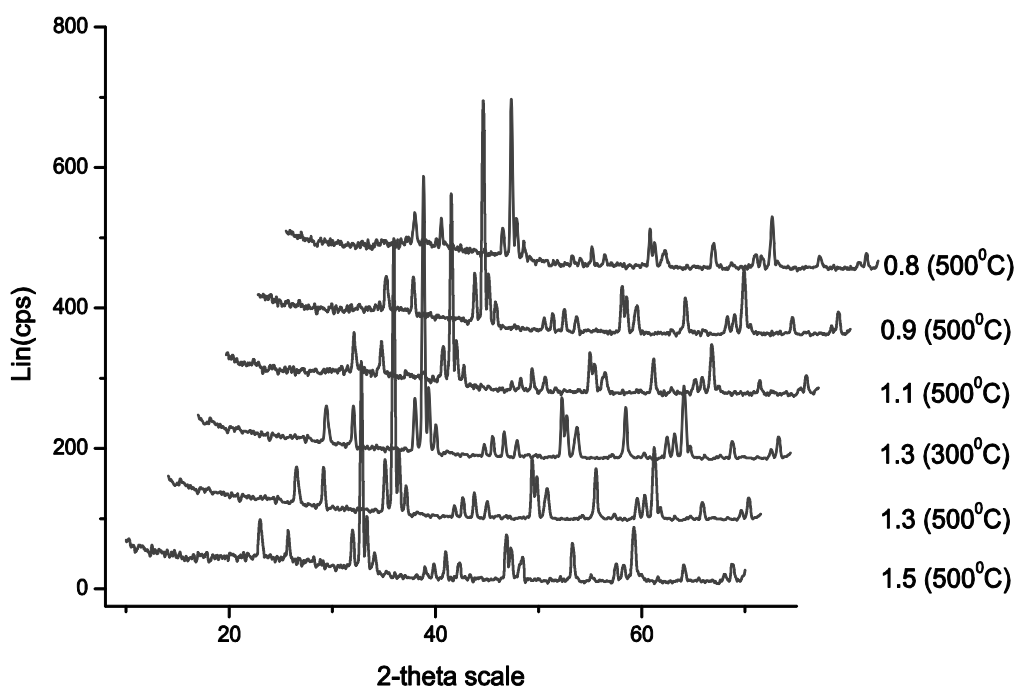
Hệ mẫu EuFeO₃ ($\sum AC / \sum M^{n+} = 0.8; 0.9; 1.1; 1.3; 1.5$) được chế tạo bằng phương pháp gel-citrate, các muối Eu(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃.9H₂O có nồng độ 0.1 M và acid citric có nồng độ 1 M được khuấy, gia nhiệt ở 70°C tạo thành gel, gel được sấy ở 120°C

trong 10 giờ để khử nước sau đó nung 200°C trong 5 giờ để loại bỏ các tiền chất hữu cơ, cuối cùng ủ gel ở 300°C và 500°C trong 10 giờ thu được hệ mẫu bột với kích thước nanomet.

Phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với thiết bị nhiễu xạ D5005-Bruker-Germany. Phổ FTIR được đo trên thiết bị Prestige-21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer.

3. Kết quả thảo luận

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu nano EuFeO_3 . Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và đồng dạng với nhau chứng tỏ các mẫu đơn pha với cấu trúc orthorhombic thuộc



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu EuFeO_3

nhóm Pnma [1].

Dựa vào kết quả nhiễu xạ tia X, hằng số mạng được tính toán và trình bày trong bảng 1. Từ bảng 1, ta thấy thể tích ô cơ sở của các mẫu tăng khi tăng nồng độ pha acid citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), điều này có thể được giải thích như sau: Trong phương pháp gel-citrate, nhóm cacboxylic COOH trong acid citric có tác dụng giữ các cation kim loại bị phân tán đồng nhất [2]. Do vậy, khi tăng tỉ lệ mol phân tử của acid citric trên tổng ion kim loại, sự phối hợp giữa acid citric và ion kim loại tạo ra sự phối kết càng nhiều làm cho thể tích ô cơ sở tăng [3]. So sánh hai mẫu ở tỉ lệ 1.3, mẫu được nung ở nhiệt độ 300°C có thể tích ô cơ sở lớn hơn so với mẫu 500°C do sự phối kết giữa acid citric và ion kim

loại càng nhiều.

Trong bảng này chúng tôi đã đưa vào một mẫu EuFeO_3 ở tỉ lệ 1.3 được nung ở nhiệt độ 300°C để đối sánh. Kết quả cho thấy thể tích ô cơ sở của mẫu này cao hơn so với thể tích ô cơ sở của mẫu cùng tỉ lệ nhưng nung ở nhiệt độ 500°C . Điều này cho thấy rằng nhiệt độ nung giảm thì thể tích ô cơ sở tăng. Nguyên nhân có thể là do sự phối kết giữa nhóm cacboxylic COOH trong axit citric và các ion kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng cao thì sự kết hợp càng ít làm cho thể tích ô cơ sở càng giảm dẫn đến việc tăng kích thước hạt.

Bảng 1. Các thông số cấu trúc của các mẫu EuFeO_3

Mẫu	Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$V\left(\text{Å}^3\right)$	Loại mạng
0.8	500	5.5932	7.7023	5.3153	228.98	Orthorhomic
0.9	500	5.6007	7.6672	5.3431	229.44	Orthorhomic
1.1	500	5.5964	7.6842	5.3634	230.65	Orthorhomic
1.3	300	5.5946	7.6976	5.3716	231.33	Orthorhomic
1.3	500	5.5960	7.6735	5.3786	230.96	Orthorhomic
1.5	500	5.5982	7.6677	5.3824	231.04	Orthorhomic

Bảng 2. Kích thước hạt tinh thể

Dựa vào công thức Debye-Scherrer:

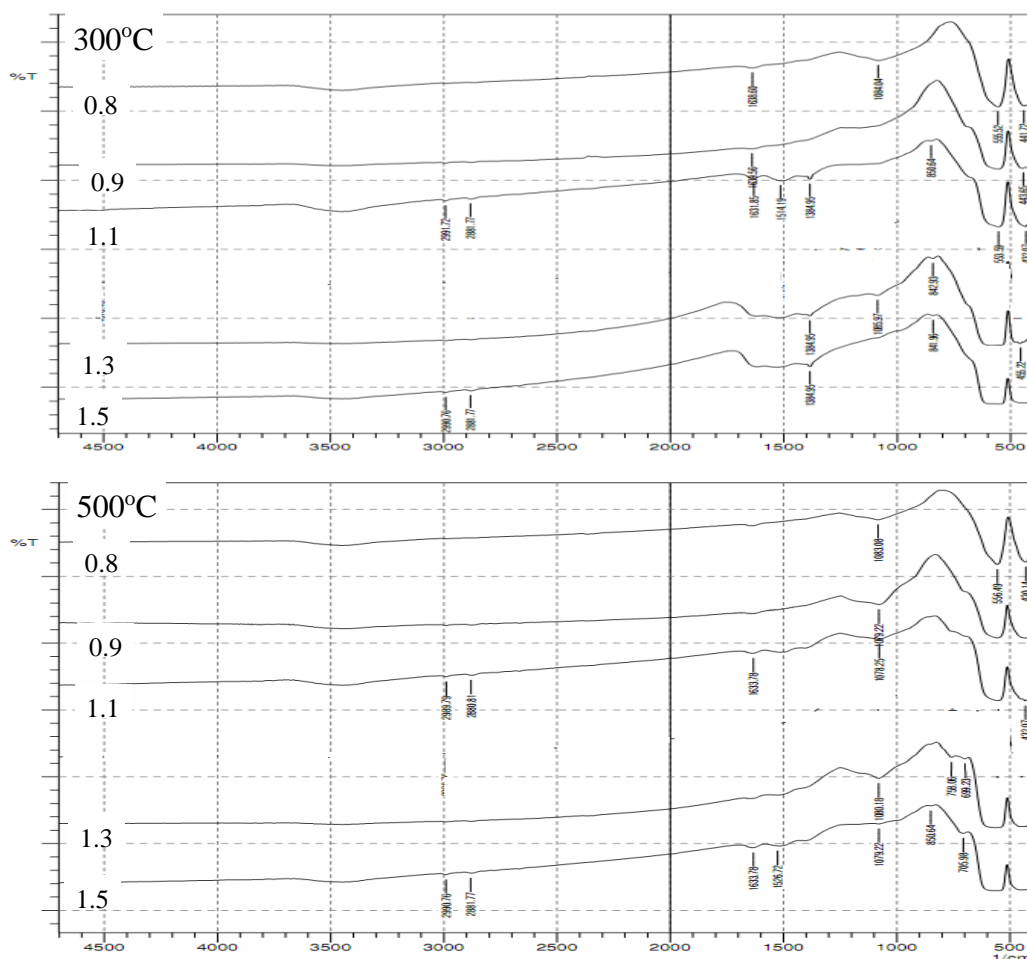
$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$
 , trong đó: $k = 0.94$; $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$

- bước sóng của tia X; B - độ rộng bán đỉnh; θ - góc nhiễu xạ; D - kích thước hạt [4], chúng tôi tính toán được kích thước hạt trung bình của các mẫu vào khoảng 16 nm được trình bày trong bảng 2. Kích thước hạt của mẫu 1.3 ở nhiệt độ nung 300°C bé hơn so với mẫu được nung ở 500°C tương ứng. Kích thước hạt đồng đều nhau và bé so

Mẫu	B(rad)	D (nm)
1.5 (500°C)	0.0094	16.0
1.3 (500°C)	0.0091	16.6
1.3 (300°C)	0.0097	15.6
1.1 (500°C)	0.0099	15.3
0.9 (500°C)	0.0100	15.1
0.8 (500°C)	0.0088	17.2

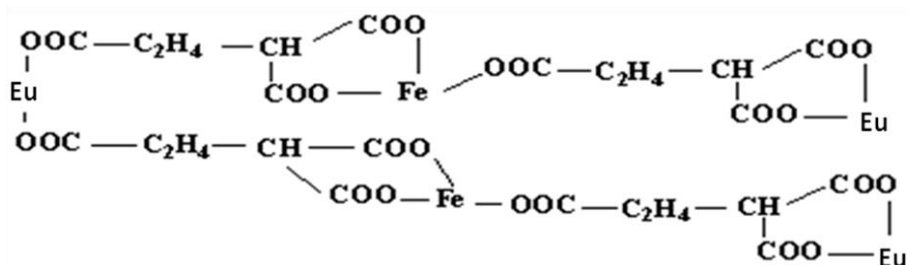
với các kết quả nghiên cứu khác trên nền vật liệu perovskite. Kích thước này bé hơn so với kích thước mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ (cỡ 20nm) [5]. Thông thường phương pháp gel-citrate cho các vật liệu ở dạng bột với kích thước hạt khoảng 40 nm.

Phổ FTIR của các mẫu EuFeO_3 ($\sum \text{AC}/\sum \text{M}^{n+} = 0.8; 0.9; 1.1; 1.3; 1.5$) được nén viên bằng tinh thể Kalium Bromid (KBr). Ta thấy phổ gồm 4 vùng hấp thụ chính: vùng thứ nhất là đỉnh hấp thụ ở 2881 và 2990 cm^{-1} là do sự hấp thụ của nhóm C=O trong nhóm COOH [6]. Vùng thứ hai ở khoảng 1631-1639 cm^{-1} do sự hấp thụ của tinh thể KBr tinh khiết, nguyên nhân là mẫu chế tạo được ở dạng rắn nên khi nghiên cứu phổ



FTIR chúng tôi đã sử dụng viên nén tinh thể KBr tinh khiết nên có sự hấp thụ của tinh thể này tuy nhiên vùng hấp thụ là rất nhỏ và coi như không đáng kể. Vùng thứ ba ở 1384 và 1514 cm^{-1} do sự dao động của liên kết Fe-O-C và Eu-O-C [7]. Vùng cuối cùng là một dải hấp thụ tương đối rộng trong vùng 430-1086 cm^{-1} tương ứng với các dao động của nhóm Fe-O và Eu-O. Cấu trúc phân tử và các liên kết trong mẫu EuFeO_3 được trình bày ở hình 3 [8].

Hình 2. Phổ FTIR của các mẫu EuFeO_3 nung ở 300°C và 500°C



Hình 3. Cấu trúc phân tử và các liên kết trong EuFeO_3

Bảng 3 và 4 trình bày cụ thể các đỉnh hấp thụ tương ứng với các mẫu được nung ở 300°C và 500°C. Dải hấp thụ ở tần số thấp tương ứng với bát diện ôxi và dao động O-Fe-O trong khi dải hấp thụ ở tần số cao hơn tương ứng với tứ diện ôxi và dao động Fe-O [9]. Những dải hấp thụ yếu gần dải hấp thụ tần số thấp là kết

quả của sự dao động giữa liên kết ôxi và ion kim loại hóa trị hai. Ở dải hấp thụ yếu ν_2 , đỉnh hấp thụ chỉ xuất hiện ở hai mẫu 0.8 và 1.1 có thể là do sự xuất hiện thêm của ion Fe^{2+} ở vị trí bát diện. Giả thiết cho sự xuất hiện này là do mẫu được nung ở nhiệt độ cao trong môi trường không khí trong một khoảng thời gian dài (10 giờ) và làm nguội theo lò sẽ dẫn tới sự thiếu hụt ôxi và tạo ra các lỗ trống ở vị trí các anion O^{2-} khiến cho trong $EuFeO_3$ tồn tại trạng thái hỗn hợp hóa trị Fe^{2+}/Fe^{3+} . Hiện tượng này tạo nên hiệu ứng méo mạng Jahn-Teller gây ra bởi ion Fe^{2+} .

Dải hấp thụ ν_1 và ν_2 biểu hiện dao động của các liên kết $Eu^{3+}-O^{2-}$ và $Fe^{2+}-O^{2-}$. Sự khác biệt trong vị trí của hai dải hấp thụ ν_3 và ν_4 được cho là do sự khác biệt trong khoảng cách $Fe^{3+}-O^{2-}$ ở phức bát diện và tứ diện. Như vậy, thông qua phổ FTIR chúng tôi xác định được các liên kết và nhóm phức trong vật liệu $EuFeO_3$.

Bảng 3. Vị trí các đỉnh hấp thụ hồng ngoại của hệ mẫu ở 300°C

$\frac{\sum AC}{\sum M^{n+}}$	ν_1 cm ⁻¹	I	ν_2 cm ⁻¹	I	ν_3 cm ⁻¹	I	ν_4 cm ⁻¹	I
0.8	441.72	5.176	555.52	4.584	-	-	1084	54.96
0.9	443.65	1.668	-	-	-	-	-	-
1.1	432.07	1.871	553.59	1.49	850.64	95.109	-	-
1.3	455.22	2.037	-	-	842.75	94.423	1086	54.94
1.5	-	-	-	-	841.96	96.138	-	-

Bảng 4. Vị trí các đỉnh hấp thụ hồng ngoại của hệ mẫu ở 500°C

$\frac{\sum AC}{\sum M^{n+}}$	ν_1 cm ⁻¹	I	ν_2 cm ⁻¹	I	ν_3 cm ⁻¹	I	ν_4 cm ⁻¹	I
0.8	430.14	16.098	556.49	13.27	-	-	1083.08	63.533
0.9	-	-	-	-	-	-	1079.22	38.873
1.1	432.07	1.297	550.7	1.584	-	-	1078.25	70.559
1.3	-	-	-	-	-	-	1080.18	55.633
1.5	-	-	-	-	850.64	95.448	1079.22	18.02

4. Kết luận

Các mẫu EuFeO_3 được chế tạo thành công bằng phương pháp gel-citrate. Khảo sát cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu hoàn toàn đơn pha và hạt có kích thước trung bình cỡ 16nm, nồng độ acid citric và nhiệt độ ủ mẫu ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và kích thước hạt tinh thể, tỷ lệ acid citric tăng thì thể tích ô cơ sở của các mẫu tăng và kích thước hạt nhỏ. Sự tồn tại các liên kết và trạng thái hỗn hợp hóa trị $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ trong vật liệu được khảo sát qua kết quả đo phổ FTIR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.Nakayama, "LaFeO₃ perovskite-type oxide prepared by oxide-mixing, co-precipitation and complex synthesis methods", *Journal of Materials Science*, 36, 5643-5648 (2001).
- [2] Jiu-Peng Zhao, Mao-Hua Quan, Lei Zhang, "Preparation of potassiumlithium niobate powders with low Li content via the Pechini method", *Ceramic International*, 32, 2006, 843-846
- [3] Wein-Duo Yanga, Yen-Hwei Chang, Shu-Hui Huang, "Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ materials via polymerizable complex process", *Journal of European*, 12, 2004, 145-150.
- [4] M. Khazaei, A. Malekzadeh, F. Amini, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, "Effect of citric acid concentration as emulsifier on perovskite phase formation of nano-sized SrMnO₃ and SrCoO₃ samples", *Crystal Research and Technology*, 45, 2010, 1064-1071.
- [5] Trần Ngọc Thanh Thủy, Đỗ Thị Nga, Lê Anh Quang, Nguyễn Trường Vũ, *Nghiên cứu cấu trúc và từ tính của vật liệu La_{1-x}Nd_xFeO₃ chế tạo bằng phương pháp sol-gel*, Báo cáo đề tài NCKH cấp trường Đại học sư phạm Huế, 2010.
- [6] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic coordination compounds*, part A, six editon, 2002.
- [7] J.Kim, I.Honma, "Synthesis and proton conducting properties of zirconia bridged hydrocarbon/phosphotungstic acid hybrid materials" *Electrochim Acta*, 49, 2004, 3179-3183.
- [8] Manish Srivastava, S. Chaubey, Animesh K. Ojha, "Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods" *Materials Chemistry and Physics* 118, 2009, 174-180.

FABRICATION OF NANO EUFeO₃ BY GEL-CITRATE METHOD

Nguyen Thi Thuy, Nguyen Van Son

Faculty of Physics, Hue University of Education

ABSTRACT

Samples of the compound EuFeO_3 : $\sum\text{AC}/\sum\text{M}^{n+} = 0.8; 0.9; 1.1; 1.3; 1.5$ with orthorhombic structure were fabricated by gel – citrate method. The Survey of X-ray diffraction has showed that all samples are the single-phase with standard orthorhombic structure of EuFeO_3 and belong to the Pnma space group. The average particle size of the EuFeO_3 powder

is about 16 nm; lattice parameters increase as the citric acid concentration increases. The expected molecular structure and the mixture of valence Fe³⁺/Fe²⁺ of EuFeO₃ are showed through the FTIR results.

Key words: NANO EuFeO₃, GEL-CITRATE method

*ThS.Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Văn Sơn, Email: nguyenthithuy0206@gmail.com,
Khoa vật lý - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Huế