

Ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp kẽm và nhiệt độ nung lên cấu trúc và các tính chất từ của vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa

Nguyễn Anh Tiến*, Nguyễn Thị Hợi

Tóm tắt—Vật liệu nano CoFe_2O_4 pha tạp kẽm được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với tác nhân là dung dịch $\text{KOH } 10^{-4} \text{ M}$. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp kẽm và nhiệt độ nung lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu nano $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Hằng số mạng lập phương ($a \sim 8,4 \text{ \AA}$) và kích thước pha tinh thể ($d = 20 - 30 \text{ nm}$) tăng theo chiều tăng nhiệt độ nung và tăng theo hàm lượng pha tạp kẽm. Các giá trị đặc trưng từ tính M_r , M_s , H_c và $(BH)_{\max}$ giảm theo chiều tăng hàm lượng pha tạp kẽm. Vật liệu nano spinel CoFe_2O_4 pha tạp kẽm có $H_c = 8,67 - 179,63 \text{ Oe}$ và $M_r = 1,33 - 16,90 \text{ emu/g}$, bé hơn rất nhiều so với spinel đơn giản CoFe_2O_4 ($H_c = 497,89 \text{ Oe}$, $M_r = 36,29 \text{ emu/g}$); $M_s = 56,00 - 99,97 \text{ emu/g}$ xấp xỉ với spinel CoFe_2O_4 ($M_s = 88,67 \text{ emu/g}$) nhưng lớn hơn nhiều so với ZnFe_2O_4 ($M_s \sim 1,2 \text{ emu/g}$).

Từ khóa—vật liệu nano, ferit, spinel, phương pháp đồng kết tủa, tính chất từ

1. MỞ ĐẦU

Các đặc trưng về tính chất từ và điện của spinel ferite phụ thuộc nhiều vào thành phần hóa học, sự phân bố các cation, kích thước hạt và cả phương pháp điều chế [1-3]. Một trong các ferit đặc trưng là CoFe_2O_4 , một loại vật liệu từ cứng có lực kháng từ lớn, độ bão hòa từ trung bình ($H_c > 1500 \text{ Oe}$; $M_s \sim 16,4 \text{ emu/g}$) [3]. ZnFe_2O_4 là một loại vật liệu từ mềm có lực kháng từ bé, từ dư và từ độ bão hòa đều nhỏ ($H_c < 70 \text{ Oe}$; $M_r < 2,5 \text{ emu/g}$; $M_s \sim 1,2 \text{ emu/g}$) [8, 17]. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng khác nhau, sẽ có những yêu cầu

khác nhau về thuộc tính từ của ferite, mà điều này chỉ có thể thực hiện hoặc bằng cách điều chỉnh kích thước hạt hoặc thay đổi nồng độ của các pha từ cứng và từ mềm trong vật liệu thông qua pha tạp thêm các nguyên tố khác [2, 4-6] hoặc phủ trên nền SiO_2 [3].

Vật liệu nano spinel ferite MeFe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Co}$, Ni , Zn , Fe , Mn) chủ yếu được điều chế bằng phương pháp sol-gel, đốt cháy gel hay sol-gel tạo phức 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, kỹ thuật sol-gel đòi hỏi phải khảo sát nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành đơn pha tinh thể spinel và thời gian lưu nhiệt kéo dài [1, 3, 4, 7, 8]. Ngoài ra, việc thêm chất hữu cơ tạo gel sau đó đốt cháy để thu sản phẩm ở nhiệt độ không cao có thể sẽ không loại bỏ hết vụn carbon, gây ảnh hưởng đến các tính chất điện và từ của vật liệu ferite tổng hợp được.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng kẽm và nhiệt độ nung lên cấu trúc cũng như tính chất từ của vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản thông qua giai đoạn thủy phân từ từ các cation kim loại trong nước nóng trước ($t^\circ > 90 \text{ }^\circ\text{C}$), sau đó để nguội rồi thêm tác nhân kết tủa là dung dịch $\text{KOH } 10^{-4} \text{ M}$ và điều chỉnh lượng KOH thêm vào sao cho dung dịch nước lọc sau khi thêm KOH đạt giá trị $\text{pH} = 7,5$ nhằm hạn chế sự hòa tan $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ [9]. Việc thủy phân từ từ các cation kim loại trong nước nóng trước rồi để nguội sẽ tạo thành các mầm kết tủa bền và hạn chế sự lớn lên về kích thước hạt so với khi kết tủa ở nhiệt độ phòng [10-13].

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và dụng cụ

Ngày nhận bản thảo: 08-11-2017, ngày chấp nhận đăng: 15-05-2018, ngày đăng: 12-09-2018

Tác giả: Nguyễn Anh Tiến*, Nguyễn Thị Hợi - Trường Đại học Sư Phạm Tp.HCM - anhtienhcmup@gmail.com

Các hóa chất được sử dụng là $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KOH (Merck), giấy lọc băng xanh, nước cất. Các muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được cân theo tỉ lệ mol $\text{Co}^{2+} \text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = (1-x) : x : 2$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) và hòa tan vào nước trước khi tiến hành thủy phân trong nước nóng.

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

Phương pháp thực nghiệm

Nhỏ từ từ dung dịch nước chứa hỗn hợp muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ với số mol thích hợp vào một cốc nước nóng trên máy khuấy từ ($t^\circ > 90^\circ\text{C}$). Sau khi cho hết hỗn hợp muối thì tiếp tục đun thêm 5 phút. Lúc này hệ thu được có màu nâu đỏ và không đổi màu khi để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó cho từ từ dung dịch KOH 10^{-4} M vào hệ thu được. Lượng KOH được điều chỉnh sao cho dung dịch nước lọc sau khi thêm KOH đạt giá trị pH = 7,5 nhằm hạn chế sự hòa tan $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ [9]. 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 để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Kết tủa khô được nghiền mịn rồi nung trong môi trường áp suất không khí ở các nhiệt độ khác nhau để kiểm tra sự hình thành đơn pha spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, tốc độ gia nhiệt $10^\circ/\text{phút}$.

Ngoài ra, chúng tôi cũng tiến hành thí nghiệm tương tự để tổng hợp các oxide riêng biệt của cobalt, sắt (III) và kẽm để so sánh kết quả XRD với các mẫu pha tạp $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ TG-DSC của mẫu kết tủa tổng hợp vật liệu nano pha tạp $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ được ghi trên máy Labsys Evo (TG-DSC 1600 °C, Pháp) trong môi trường không khí khô với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ/\text{phút}$, nhiệt độ tối đa 1000°C , chén đốt là oxide nhôm, kết tủa được sấy khô ở 105°C trước khi đo TG-DSC.

Các giản đồ XRD được ghi trên máy SIEMENS D-5000 (Brucker, Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$), $2\theta = 20-80^\circ$, bước đo $0,02^\circ/\text{s}$. Kết quả đo được xuất ra dưới dạng hình ảnh có ghép với phổ chuẩn trong ngân hàng giản đồ và file Raw. Từ kết quả file Raw, sử dụng phần mềm

X'pert High Score để xuất dữ liệu dưới dạng file Word rồi áp dụng công thức Debye-Scherrer để tính kích thước trung bình của pha tinh thể và hằng số mạng tinh thể lập phương a theo công thức sau:

$$d = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

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 (radian). Các giá trị (h, k, l) lấy tại đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao nhất.

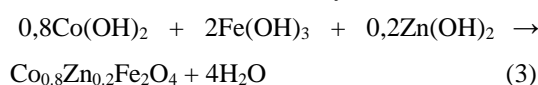
Ảnh vi cấu trúc và hình thái học được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEM-1400 (Nhật Bản).

Thành phần các nguyên tố trong mẫu được đo bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên hệ PE-SEM S-4800 ở 5 điểm khác nhau.

Tính chất từ của vật liệu như lực kháng từ (H_c), độ từ hóa bão hòa (M_s), độ từ dư (M_r), tích năng lượng từ cực đại ($(BH)_{\max}$) và đường cong từ trễ được đo bằng từ kế mẫu rung (VSM) ở nhiệt độ phòng trên máy MICROSENE EV11 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nhiệt (Hình 1) cho thấy độ hụt khối khi nung mẫu đến 1000°C là khoảng 22,3%, phù hợp với tính toán từ phương trình tỉ lệ lượng (3) là 23,36%, vì kết tủa đã được sấy khô ở 105°C .



$$\%m(\text{loss}) = \frac{4 \times 18}{0,8 \times 93 + 107 \times 2 + 99 \times 0,2} \times 100\% = 23,36\%$$

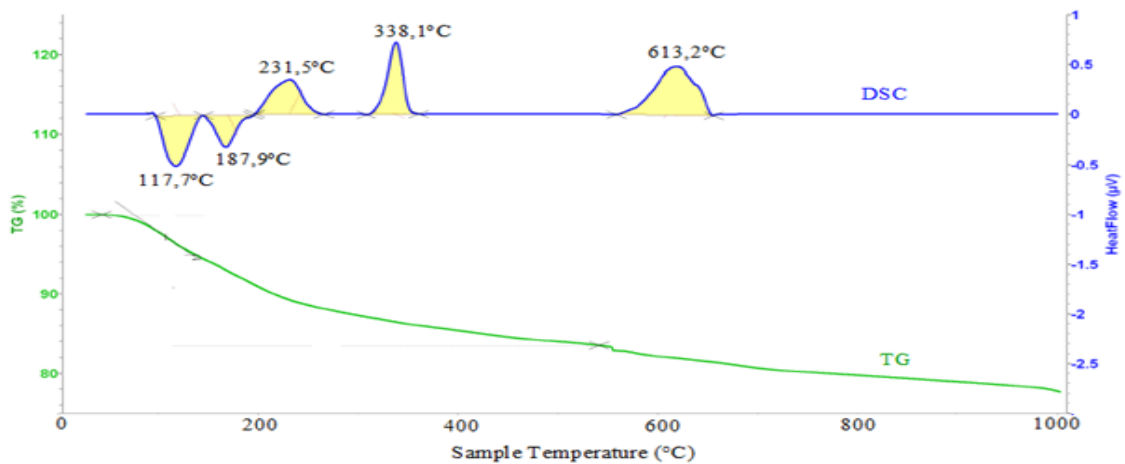
Sự mất khối lượng xảy ra nhanh chủ yếu trong khoảng từ 100°C đến $\sim 200^\circ\text{C}$ (thể hiện độ dốc rõ nét qua đường TG), đồng thời xuất hiện liên tiếp hai pic thu nhiệt ở $117,7^\circ\text{C}$ và $187,9^\circ\text{C}$ được cho là xảy ra quá trình nhiệt phân các hidroxide $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ và $\text{Fe}(\text{III})$ [14]. Từ khoảng 200°C trở lên khối lượng mẫu tiếp tục giảm, nhưng chậm dần và hầu như kết thúc ở khoảng 700°C (đường TG nằm ngang). Ở khoảng nhiệt độ này xuất hiện liên tiếp hai pic tỏa nhiệt ở $231,5^\circ\text{C}$ và $338,1^\circ\text{C}$ là do ZnO

tạo thành dung dịch rắn thay thế với CoO và một phần Co_2O_3 tạo dung dịch rắn thay thế với Fe_2O_3 . Hiệu ứng tạo dung dịch rắn thay thế cũng quan sát thấy trong các công trình [5, 6, 15]. Ở $613,2^\circ\text{C}$ xuất hiện một pic tỏa nhiệt mạnh, rất có thể đây là pic tỏa nhiệt chuyển thành pha spinel $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ từ các oxide tương ứng.

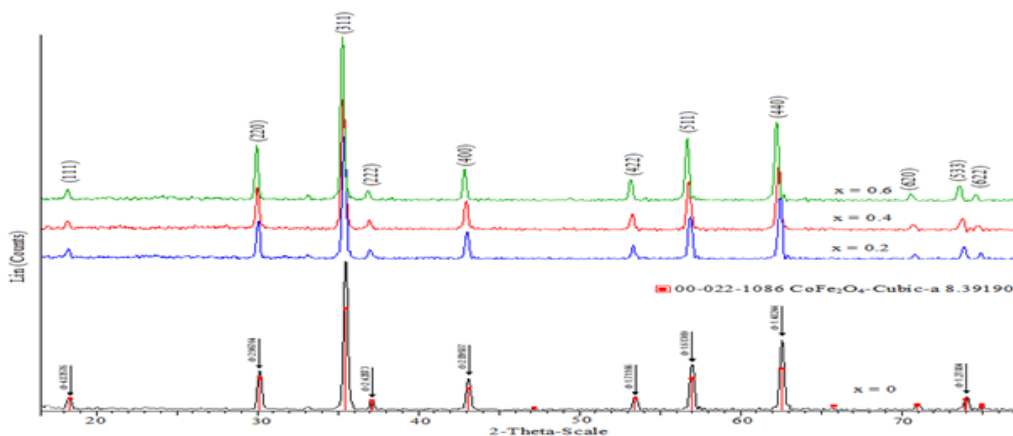
Kết hợp kết quả phân tích giản đồ TG-DSC với công trình [10], chọn 600°C để nung sơ bộ kết tủa, sau đó nâng lên $800, 900$ và 1000°C trong 2 h để nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X. Kết quả được thể hiện trên Hình 2, 3 và 4.

Hình 2, 3 và 4 cho thấy tất cả các mẫu đều đơn pha, thể hiện rõ ở các pic nhiễu xạ đặc trưng cho

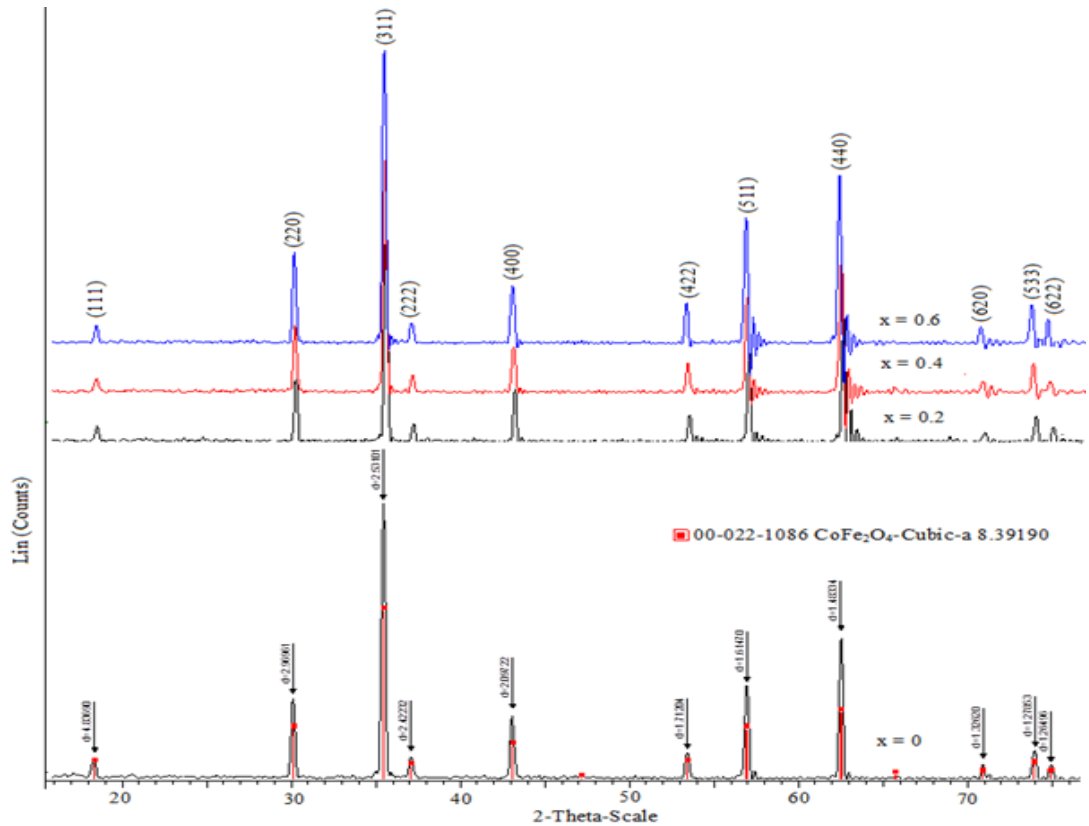
cấu trúc spinel tại các mặt phản xạ (h, k, l) như trên giản đồ. Đối với mẫu CoFe_2O_4 ($x = 0$), vị trí các pic hoàn toàn trùng với vị trí các pic của phổ chuẩn CoFe_2O_4 trong ngân hàng giản đồ (Số phổ 00-022-1086– cobalt iron oxide-cubic) (Hình 2, 3). Với các mẫu pha tạp kẽm, có sự dịch chuyển pic về phía góc 2θ nhỏ (dịch về phía trái) so với các pic đặc trưng của phổ chuẩn CoFe_2O_4 và dịch sang bên phải (dịch về góc 2θ lớn) so với các pic đặc trưng của phổ chuẩn ZnFe_2O_4 (Số phổ 00-022-1012 – zinc iron oxide-cubic) trong ngân hàng giản đồ (Hình 4).



Hình 1. Giản đồ TG-DSC của mẫu kết tủa tổng hợp vật liệu nano $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$



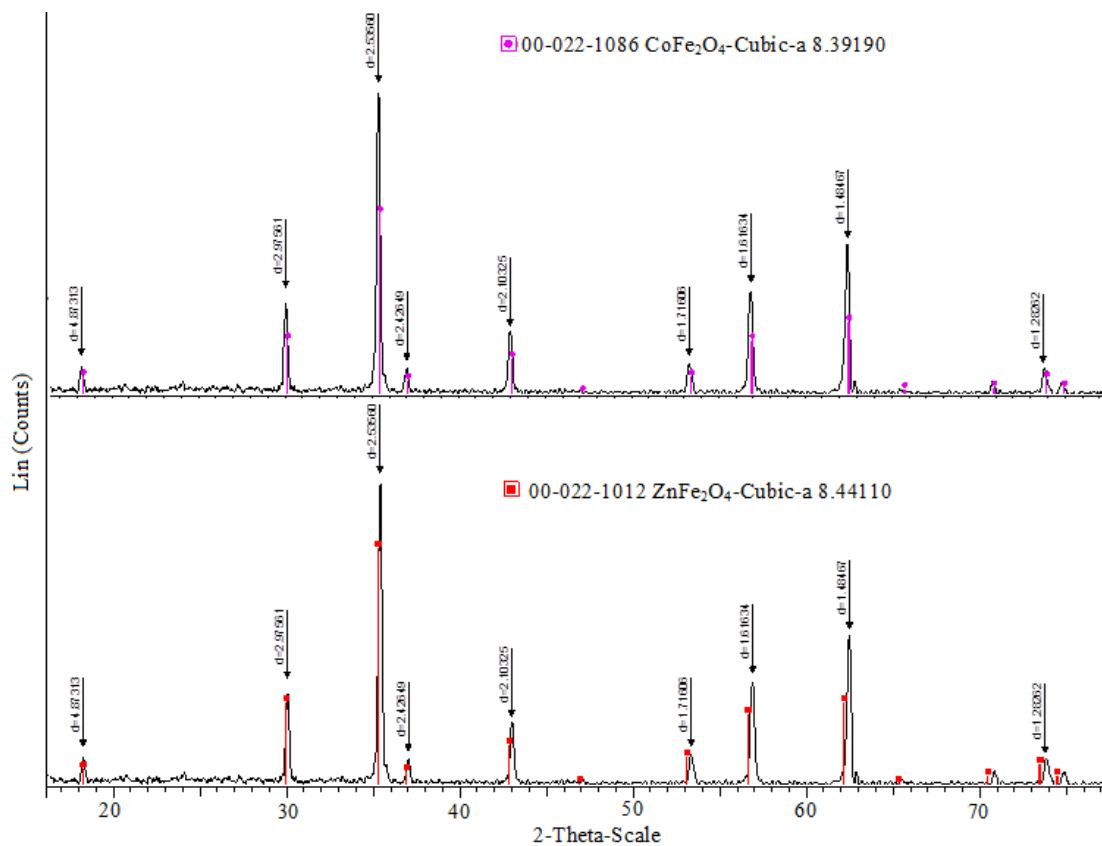
Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sau khi nung 800°C ($t = 2\text{h}$)



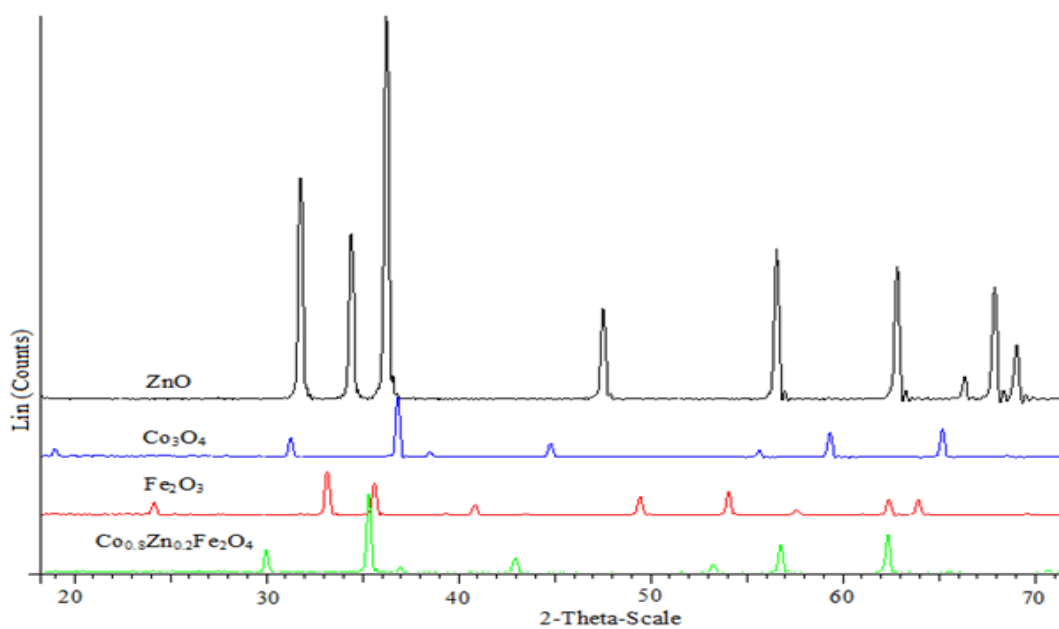
Hình 3. Giảm đồ XRD của các mẫu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sau khi được nung ở 1000°C ($t = 2\text{h}$)

Bảng 1. Các thông số cấu trúc của các mẫu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ khi được nung ở các nhiệt độ khác nhau ($t = 2\text{h}$)

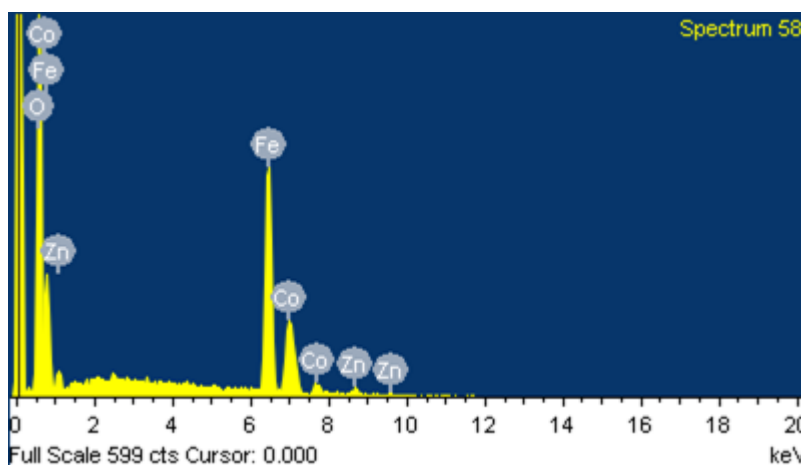
x	CoFe_2O_4	$\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Đặc trưng	800°C			
$2\theta_{\text{max}}, ^\circ$	35,4568	35,4011	35,2905	35,2873
FWHM, °	0,4320	0,3840	0,3120	0,3120
d, nm	19,0920	21,4750	26,4223	26,4224
a, Å	8,3899	8,4028	8,4283	8,4290
-	900°C			
$2\theta_{\text{max}}, ^\circ$	35,4663	35,3770	35,3512	35,3087
FWHM, °	0,4221	0,2880	0,3120	0,2880
d, nm	20,0723	28,6310	26,4271	28,6260
a, Å	8,3878	8,4083	8,4142	8,4241
-	1000°C			
$2\theta_{\text{max}}, ^\circ$	35,4499	35,3422	35,2830	35,2068
FWHM, °	0,3820	0,3840	0,3120	0,3120
d, nm	21,259	21,4715	26,4221	26,4165
a, Å	8,3916	8,4163	8,4299	8,4477



Hình 4. Giản đồ XRD của mẫu $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sau khi nung 900°C ($t = 2\text{h}$) ghép với phổ chuẩn CoFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 trong ngân hàng giản đồ



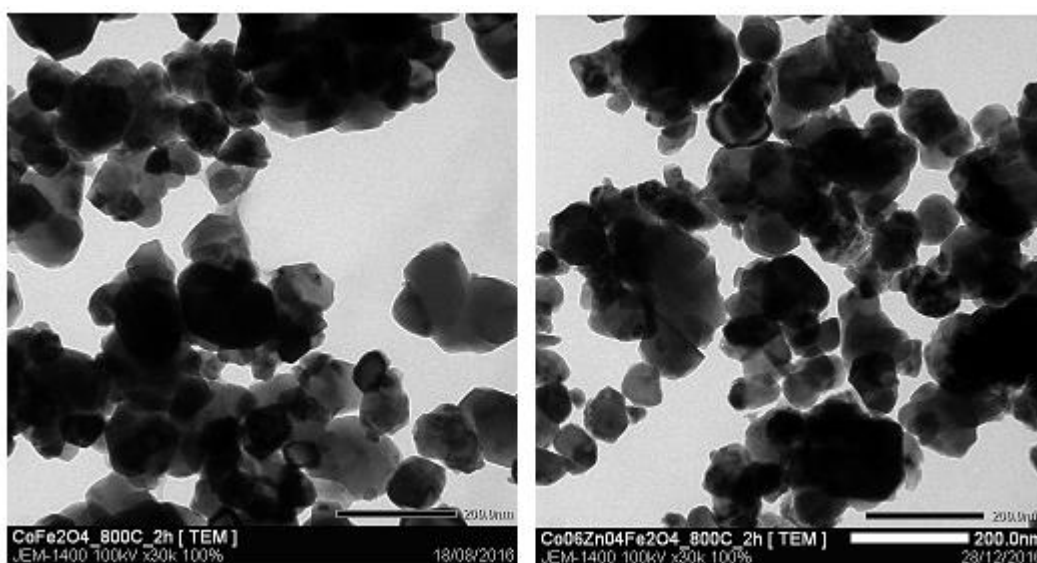
Hình 5. Giản đồ chồng phổ XRD của mẫu $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ với các oxit điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa



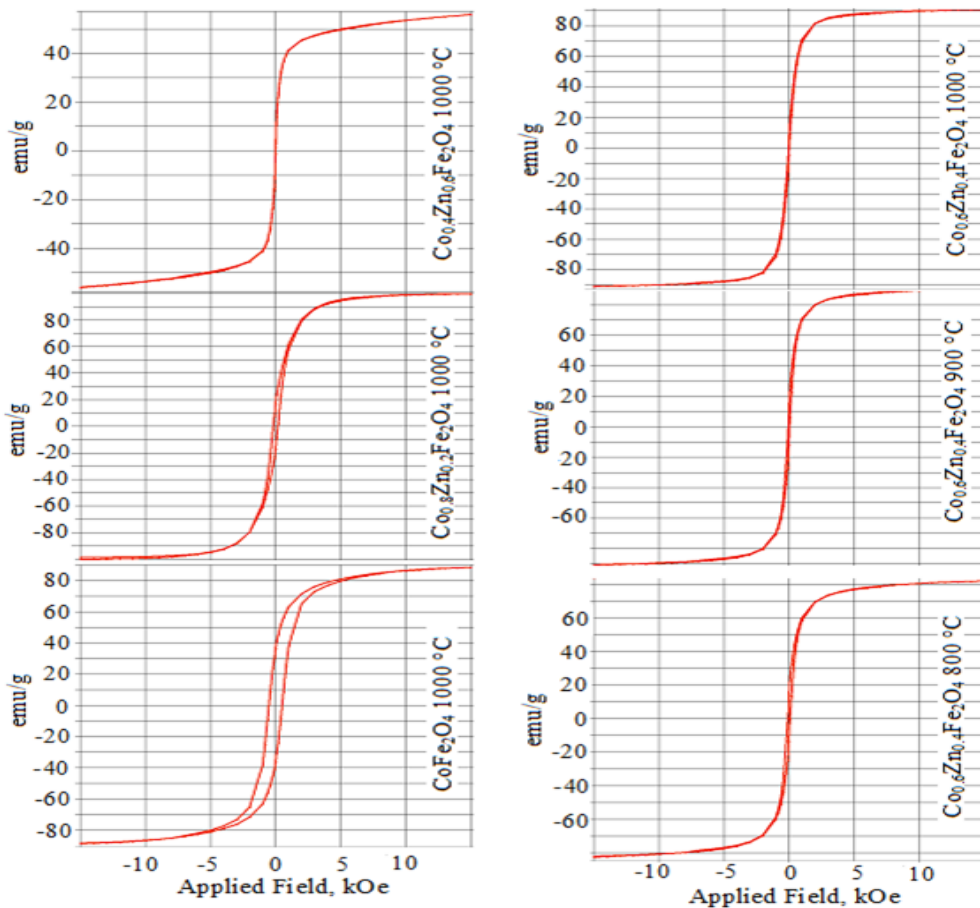
Hình 6. Phổ EDX của mẫu $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nung ở 1000°C ($t = 2$ h)

Bảng 2. Các đặc trưng từ tính của các mẫu vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nung ở các nhiệt độ khác nhau

Mẫu vật liệu	$t^\circ, ^\circ\text{C}$	$(\text{BH})_{\text{max}}, \text{emu/g}$	$H_c, (\text{Oe})$	$M_r, (\text{emu/g})$	$M_s, (\text{emu/g})$
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	800°C	82,19	101,11	13,58	82,19
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	900°C	90,63	66,46	12,14	90,63
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1000°C	90,76	36,00	5,15	90,76
$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1000°C	56,01	8,67	1,33	56,01
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$		90,76	36,00	5,15	90,76
$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$		99,97	179,63	16,90	99,97
CoFe_2O_4		88,56	497,89	36,26	88,67



Hình 7. Ảnh TEM của mẫu vật liệu sau khi nung ở 800°C (2 h)



Hình 8. Đường cong từ trễ của các mẫu vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Đồng thời không quan sát thấy các pic ứng với thành phần các pha tạp chất như CoO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 hay ZnO . Chứng tỏ các mẫu vật liệu thu được đều đơn pha tinh khiết. Kết luận này một lần nữa được khẳng định thông qua sự lệch vị trí pic của mẫu CoFe_2O_4 pha tạp kẽm so với các oxide thành phần (Hình 5).

Các thông số cấu trúc của các mẫu vật liệu $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ xử lý từ file Raw bằng phần mềm X³pert High Score (Bảng 1) cho thấy, có sự dịch chuyển pic về phía góc 2θ nhỏ khi tăng hàm lượng pha tạp kẽm, kết quả này phù hợp với giản đồ XRD trên Hình 4. Hằng số mạng lập phương a tính theo công thức (2) tăng đều khi tăng hàm lượng pha tạp kẽm, điều này có thể giải thích là do bán kính ion Zn^{2+} lớn hơn bán kính ion Co^{2+} và Fe^{3+} ($\text{Co}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$, $\text{Zn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$) [14]. Kết quả thu được là tương tự như các công bố [5, 6, 13].

Kích thước d tính theo công thức (1) đối với vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nhìn chung là tăng theo chiều tăng nhiệt độ nung mẫu (đặc biệt có tính quy luật đối với mẫu CoFe_2O_4) và tăng theo chiều tăng hàm lượng kẽm pha tạp (biến đổi đều đối với mẫu nung ở 800°C).

Nhằm xác định thành phần và độ tinh khiết của mẫu pha tạp, mẫu vật liệu $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nung ở 1000°C được chọn để đo phổ EDX. Kết quả đo phổ EDX ở 5 vị trí khác nhau cho thấy mẫu hoàn toàn tinh khiết (Hình 6), ngoài Co, Zn, Fe và O không có nguyên tố tạp chất khác trong mẫu. Thành phần các nguyên tố thu được gần như trùng với thành phần trong công thức dự kiến ban đầu (kết quả tính trung bình tại 5 điểm thu được công thức thực nghiệm là $\text{Co}_{0,579}\text{Zn}_{0,392}\text{Fe}_2\text{O}_{4,312}$).

Kết quả đo TEM (Hình 7) của mẫu CoFe_2O_4 và $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nung 800°C cho thấy sự pha tạp kẽm không ảnh hưởng đến hình thái học của các

hạt vật liệu, kích thước các hạt tạo thành sau khi nung 800°C dao động trong khoảng 50 nm.

Từ đồ thị đường cong từ trễ (Hình 8) và các đặc trưng từ tính của các mẫu vật liệu nano spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Bảng 2) cho thấy, nếu xét cùng một hàm lượng pha tạp kẽm ($x = 0,4$) khi nhiệt độ nung mẫu tăng thì H_c và M_r giảm, trong khi M_s và $(BH)_{\max}$ lại tăng. Điều này được giải thích là do nhiệt độ nung mẫu càng cao, tinh thể càng hoàn thiện dẫn đến tăng tính đối xứng tinh thể, giảm năng lượng tự do, giảm khuyết tật mạng lưới [16].

Khi tăng hàm lượng pha tạp kẽm thì ngược lại cả bốn giá trị đặc trưng từ tính H_c , M_r , $(BH)_{\max}$ và M_s đều giảm là do momen từ của Zn^{2+} ($\mu_B = 0$), trong khi momen từ của Co^{2+} lớn hơn ($\mu_B = 35,9 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$) [14].

Nếu so sánh với vật liệu nano spinel đơn giản CoFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 [17] tổng hợp cùng điều kiện tương tự (phương pháp đồng kết tủa) thì vật liệu nano spinel CoFe_2O_4 pha tạp kẽm có độ từ dư ($M_r = 1,33\text{--}16,90 \text{ emu/g}$) và lực kháng từ ($H_c = 8,67\text{--}179,63 \text{ Oe}$) đều nhỏ hơn rất nhiều so với spinel đơn giản CoFe_2O_4 ($M_r = 36,26 \text{ emu/g}$; $H_c = 497,89 \text{ Oe}$), còn độ từ hóa bão hòa ($M_s = 56,01\text{--}99,97 \text{ emu/g}$) xấp xỉ với CoFe_2O_4 , nhưng lớn hơn rất nhiều so với nano spinel ZnFe_2O_4 ($M_s = 1,20 \text{ emu/g}$) [17].

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản với tác nhân kết tủa là dung dịch $\text{KOH } 10^{-4} \text{ M}$ đã tổng hợp vật liệu nano spinel lập phương $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$). Vật liệu đơn pha spinel $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ thu được sau khi nung kết tủa ở 800, 900 và 1000°C trong 2 h có kích thước pha tinh thể 20–30 nm (theo XRD), kích thước hạt ~ 50 nm (theo TEM). Hằng số mạng lập phương ($a \sim 8,4 \text{ \AA}$) và kích thước pha tinh thể tăng theo chiều tăng hàm lượng pha tạp kẽm và tăng theo nhiệt độ nung. Các giá trị đặc trưng từ tính M_r , M_s , H_c và $(BH)_{\max}$ giảm theo chiều tăng hàm lượng pha tạp kẽm. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng thì H_c và M_r giảm, M_s và $(BH)_{\max}$ tăng. Vật liệu nano spinel CoFe_2O_4 pha tạp kẽm có H_c và M_r bé hơn rất nhiều so với spinel đơn giản CoFe_2O_4 , M_s xấp xỉ với spinel CoFe_2O_4 nhưng lớn hơn nhiều so với ZnFe_2O_4 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.M. Đại, N.T.T. Loan, Nghiên cứu tổng hợp CoFe_2O_4 kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel, *Tạp chí Hóa học*, 4, 404–408, 2010.
- [2]. M.N. Ashiq, S. Saleem, M.A. Malana, R. Anis Ur, Physical, electrical and magnetic properties of nanocrystalline Zr-Ni doped Mn-ferrite synthesized by the co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 640–644, 2009.
- [3]. V.Đ. Ngô, N.S. Lương, P.V. Tường, 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*, 1, 8–11, 2009.
- [4]. M.A. Gabal, S.S. Ata-Allah. Effect of diamagnetic substitution on the structural, electrical and magnetic properties of CoFe_2O_4 , *Materials Chemistry and Physics*, 85, 104–112, 2004.
- [5]. H.Y. He, Structural and magnetic property of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by hydrothermal method, *International J. of Applied Ceramic Technology*, 11, 626–636, 2014.
- [6]. K. Maaz, W. Khalid, et al., Magnetic characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by co-precipitation route, *Physical E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41, 593–599, 2009.
- [7]. P.P. Hankare, K.R. Sanadi, K.M. Garadkar, D.R. Patil, I. S. Mulla, Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method, *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 383–388, 2013.
- [8]. P. Sivagurunathan, K. Sathiyamurthy, Effect of temperature on structural, morphological and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles, *Canadian Chemical Transactions*, 4, 2, 244–254, 2016.
- [9]. C.A. Ladole, Preparation and characterization of spinel zinc ferrite ZnFe_2O_4 , *Int. J. Chem. Sci.*, 10, 3, 1230–1234, 2012.
- [10]. N.A. Tiến, N.T. Đạt, Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano từ tính NiFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa, *Tạp chí Phát Triển Khoa Học & Công Nghệ, Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TP. HCM*, 19, 6, 137–143, 2016.
- [11]. A.T. Nguyen, O.V. Almjashaeva, I.Ya. Mittova, O.V. Stognei, S. A. Soldatenko, Synthesis and magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals, *Inorganic Materials*, 11, 1304–1308 (2009).

- [12]. A.T. Nguyen, M.V. Knurova, T.M. Nguyen, V.O. Mittova, I. Ya. Mittova, 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, 692–702, 2014.
- [13]. N.A. Tien, N.T.T. Linh, Structure and magnetization of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite nanomaterials synthesized by co-precipitation method, *Journal of Science of HNUE, Natural Sci.*, 61, 9, 68–74, 2016.
- [14]. V.Đ. Độ, T.T. Nguyệt, Hóa học vô cơ, quyển 2. Các nguyên tố d và f., NXB Giáo dục Việt Nam (2010), .
- [15]. V.T. Ninh, L.M. Đại, Đ.N. Nhiệm, N.Đ.T. Hiếu, Chế tạo, đặc trưng và ứng dụng nano oxide hỗn hợp $\text{CeO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ để hấp thụ As(V) từ dung dịch, *Tạp chí Hóa học*, 53(3E12), 148-152, 2015.
- [16]. L.T. Tài, *Giáo trình vật liệu từ*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2008.
- [17]. A.T. Nguyen, P.H. Phan, I.Ya. Mittova, M.V. Knurova, V. O. Mittova, The characterization of nanosized ZnFe_2O_4 material prepared by coprecipitation, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 7, 3, 459–463, 2016.

Effects of zinc contents and calcination temperature on the structure and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanomaterials synthesized by co-precipitation

Nguyen Anh Tien, Nguyen Thi Hoi
Ho Chi Minh City University of Education
Corresponding author: anhtienhcmup@gmail.com

Received: 08-11-2017, accepted: 15-05-2018, published: 12-09-2018

Abstract—Nanomaterials of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) doped with zinc have been synthesized by co-precipitation using KOH solution of 10^{-4} M as a precipitant. The effect of zinc contents and calcination temperature on the structure and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ were studied. The parameters of the crystalline cubic lattice ($a \sim 8.4$ Å) and the crystalline size ($d = 20\text{--}30$ nm) increased with increasing the calcination temperature and zinc content in the samples. However, the remanent magnetization, saturation magnetization, coercive force and M at the maximum field decreased with increasing the zinc content. The

nanomaterials of cobalt ferrite doped with zinc have H_c values in the range of 8.67–179.63 Oe, M_r values in the range of 1.33–16.90 emu/g, which are quite smaller than those of original CoFe_2O_4 material ($H_c=497.89$ Oe, $M_r=36.29$ emu/g); moreover, the nanomaterials prepared have M_s values in the range of 56.00 – 99.97 emu/g, which are similar to those of original CoFe_2O_4 material ($M_s= 88.67$ emu/g) and are quite higher than those of original ZnFe_2O_4 material ($M_s \sim 1.2$ emu/g).

Index Terms—nanomaterial, ferrites, spinel, co-precipitation, magnetic properties