

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU NANO $ZnFe_2O_4$

Nguyễn Lê Mỹ Linh^{1*}, Đỗ Mai Nguyễn¹, Đỗ Thị Ngọc Cẩm¹, Trần Thị Minh Hà²

¹ Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

² Phòng Khoa học và Quan hệ Quốc tế, Trường Đại học Tây Nguyên, 567 Lê Duẩn, Tp. Ban Mê Thuột, Dak Lak, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Lê Mỹ Linh <nlmylinh@hueuni.edu.vn>
(Ngày nhận bài: 11-11-2021; Ngày chấp nhận đăng: 20-06-2022)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano $ZnFe_2O_4$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu như thời gian thủy nhiệt, nhiệt độ thủy nhiệt và nhiệt độ nung đã được khảo sát. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FT-IR) và hấp phụ/khử hấp phụ ni to (BET). Kết quả cho thấy tinh thể spinel $ZnFe_2O_4$ có trật tự cao được tổng hợp ở nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thời gian thủy nhiệt 24 h và nhiệt độ nung 500 °C.

Từ khóa: $ZnFe_2O_4$, phương pháp thủy nhiệt, vật liệu nano

Synthesis and characterization of $ZnFe_2O_4$ nanostructure

Nguyen Le My Linh^{1*}, Do Mai Nguyen¹, Do Thi Ngoc Cam¹, Tran Thi Minh Ha²

¹ University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

² Department of Science and International Relations, Tay Nguyen University, 567 Le Duan St., Ban Me Thuot City, Dak Lak, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Le My Linh <nlmlinh@hueuni.edu.vn>
(Received: 11 November 2021; Accepted: 20 June 2022)

Abstract. In this work, the spinel-type $ZnFe_2O_4$ material was successfully synthesized via the hydrothermal method combined with calcination. Several factors influencing the synthesis, such as hydrothermal time, hydrothermal temperature, and calcination temperature, were studied. The material was characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and nitrogen adsorption/desorption isotherms (BET). The results indicate that the highly ordered crystalline form of spinel $ZnFe_2O_4$ was synthesized under the following conditions: hydrothermal temperature of 120 °C, hydrothermal time of 24 h, and calcination temperature of 500 °C.

Keywords: $ZnFe_2O_4$, hydrothermal method, nanomaterial

1 Mở đầu

Trong những năm gần đây, khoa học nano và công nghệ nano là một trong những lĩnh vực nghiên cứu đỉnh cao và sôi động nhất. Công nghệ nano đã góp phần mở ra những cơ hội mới, thúc đẩy sự phát triển của nhiều lĩnh vực khác nhau từ y học, hóa học, bảo vệ môi trường, kỹ thuật, an ninh quốc gia, v.v. và xa hơn là nâng cao chất lượng cuộc sống con người. Mặt khác, nền tảng của khoa học nano và công nghệ nano chính là vật liệu nano. Nghiên cứu về vật liệu nano đã trở nên ngày càng phổ biến vì tính chất vật lý, hóa học, quang học và xúc tác độc đáo của chúng so với các vật liệu khối lượng lớn tương ứng. Trong đó, các vật liệu nano ferit với cấu trúc spinel đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Các vật liệu này đã được sử dụng trong các sensor khí [1], thiết bị từ [2], xúc tác [3, 4], v.v. Công thức tổng quát của các ferit spinel là MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, v.v.$). Có nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu nano spinel với tính chất từ như đồng kết tủa, sol gel, nghiền năng lượng cao, thủy nhiệt và đốt cháy [2, 5]. Trong các phương pháp trên thì thủy nhiệt được sử dụng rộng rãi với nhiều ưu điểm thuận lợi cho sự hình thành tinh thể nano. Trong nghiên cứu này, vật liệu spinel $ZnFe_2O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung. Các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần pha, hình thái của vật liệu nano spinel $ZnFe_2O_4$ cũng đã được khảo sát.

2 Phương pháp

2.1 Hoá chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Xilong, TQ), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Xilong, TQ), NaOH (Xilong, TQ) và CTAB (Merck, Đức).

2.2 Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp nano spinel $ZnFe_2O_4$ được tiến hành như sau:

Hòa tan 1 g CTAB trong 40 mL nước cất bằng cách khuấy đều bằng máy khuấy từ với tốc độ 750 vòng/min trong 15 min. Tiếp theo, cho hỗn hợp rắn $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ vào, vừa khuấy vừa nhỏ từ từ từng giọt đến hết 40 mL dung dịch NaOH 2 M. Khuấy đều hỗn hợp trong 1 h, sau đó cho toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon. Đặt bình Teflon vào autoclave, vặn thật chặt và cho vào tủ sấy ở những nhiệt độ và thời gian xác định. Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa đen thu được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sản phẩm được sấy khô ở 80 °C, sau đó nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 4 h.

Trong nghiên cứu này, ba yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu đã được khảo sát:

– Nhiệt độ thủy nhiệt: cố định tỉ lệ mol Zn/Fe là 1:2; thời gian thủy nhiệt 24 h; nhiệt độ nung 500 °C; thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt 80, 100, 120 và 130 °C.

– Thời gian thủy nhiệt: cố định tỉ lệ mol Zn/Fe là 1:2; nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C; nhiệt độ nung 500 °C; thay đổi thời gian thủy nhiệt 6, 12, 24 và 36 h.

– Nhiệt độ nung: cố định tỉ lệ mol Zn/Fe là 1:2; thời gian thủy nhiệt 24 h; nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C; thay đổi nhiệt độ nung 450, 500, 550 và 600 °C.

2.3 Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advanced Bucker, Đức) với tia phát xạ $CuK\alpha$. Các dao động của liên kết được đo trên máy FT-IR 8010M (Shimadzu). Hình thái bề mặt vật liệu được đo trên máy SEM JMS-5300LV. Đặc trưng xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni to ở 77 K trên thiết bị TriStar 3000 (Mỹ). Trước khi đo, các mẫu được xử lý chân không ở 110 °C trong 6 h.

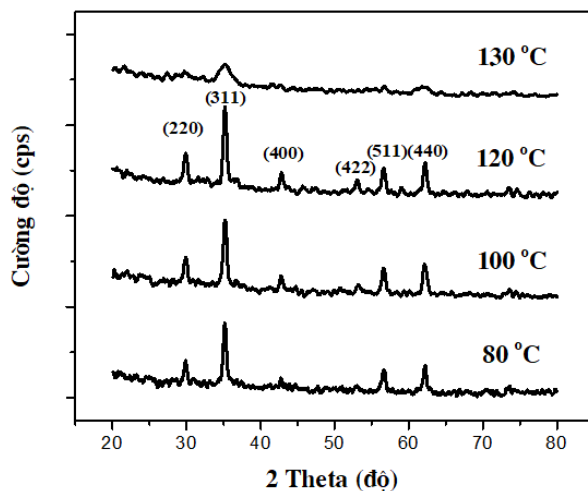
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

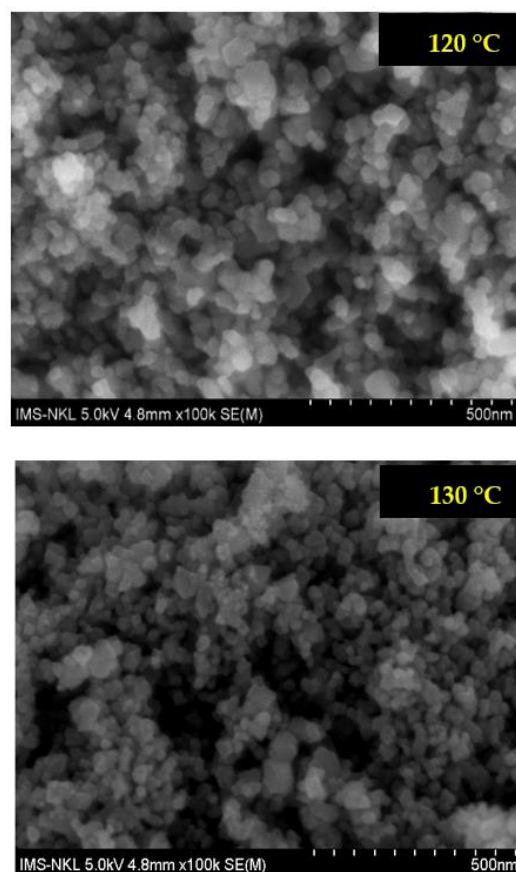
Vật liệu $ZnFe_2O_4$ được tổng hợp ở 80, 100, 120 và 130 °C. Trên giản đồ XRD của các mẫu đều xuất hiện các peak ở 2θ khoảng 29,93, 35,21, 42,8, 53,03, 56,6 và 62,18° tương ứng với các mặt phản xạ (220), (311), (400), (422), (511) và (440), ứng với phổ chuẩn của tinh thể $ZnFe_2O_4$ (lập phương, nhóm không gian: $Fd3m$, $Z = 8$; ICDD PDF: 22-1012). Ngoài ra, không thấy xuất hiện các peak nhiễu xạ của các oxit kim loại như ZnO và Fe_2O_3 trên giản đồ XRD nên vật liệu thu được có độ tinh khiết cao. Pha tinh thể $ZnFe_2O_4$ đã hình thành ở nhiệt độ thủy nhiệt 80 °C (Hình 1). Tuy nhiên, cấu trúc tinh thể vẫn chưa hoàn thiện, thể hiện ở cường độ các peak đặc trưng yếu hơn so với các mẫu tổng hợp ở 100 và 120 °C. Trong bốn mẫu khảo sát, mẫu tổng hợp ở 120 °C có các peak đặc trưng sắc nhọn, cường độ mạnh nhất nên mẫu này có cấu trúc trật tự nhất và các tinh thể tạo thành đã hoàn chỉnh. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 130 °C thì cường độ peak đặc trưng rất yếu và không rõ ràng, chứng tỏ cấu trúc trật tự của vật liệu đã bị phá vỡ. Từ kết quả XRD, chúng tôi nhận thấy nhiệt độ thủy nhiệt thích hợp là 120 °C.

Ảnh SEM của hai mẫu tổng hợp ở 120 và 130 °C được trình bày ở Hình 2. Có thể nhận thấy nhận thấy mẫu $ZnFe_2O_4$ tổng hợp ở 120 °C gồm các hạt có kích thước tương đối đồng đều, khoảng từ 25 đến 50 nm. Chúng kết tụ lại với nhau ở mức độ nào đó, một phần do sự tương tác giữa các hạt nano từ tính. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 130 °C thì hình thái sản phẩm có thay đổi; các hạt dường như nhỏ hơn. Các hạt có kích thước không đồng đều có xu hướng kết tụ lại nhiều hơn, hình thành các khe trống cũng lớn hơn. Như vậy, có thể thấy sự thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt đã ảnh hưởng đến hình thái của vật liệu tổng hợp.

Từ kết quả phân tích ảnh SEM và giản đồ XRD, chúng tôi chọn nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C cho những nghiên cứu tiếp theo.



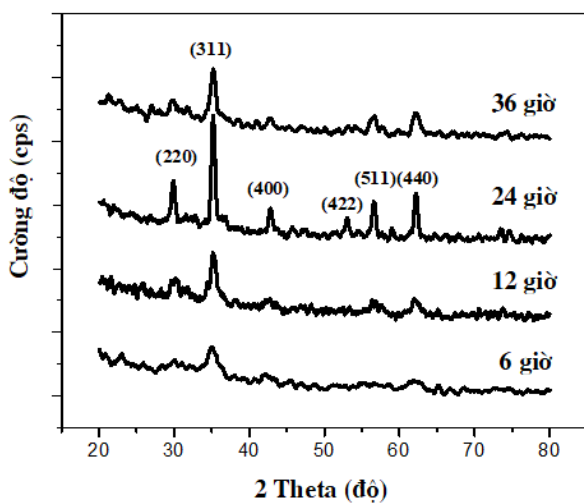
Hình 1. Giản đồ XRD các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau



Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

3.2 Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Hình 3 là giản đồ XRD của các mẫu thủy nhiệt ở những thời gian khác nhau. Trên giản đồ XRD của các mẫu đều xuất hiện các peak ở 2θ khoảng $29,93^\circ$, $35,21^\circ$, $42,8^\circ$, $53,03^\circ$, $56,6^\circ$ và $62,18^\circ$, tương ứng với các mặt phản xạ (220), (311), (400), (422), (511) và (440), ứng với phổ chuẩn của tinh thể $ZnFe_2O_4$. Như vậy, thời gian thủy nhiệt không ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu. Ở thời gian thủy nhiệt 6 h, đã có sự hình thành tinh thể, nhưng các peak chưa rõ nét. Khi thời gian thủy nhiệt tăng lên 24 h, peak nhiễu xạ có cường độ càng cao và sắc nét, đồng thời độ rộng của peak thu hẹp lại. Điều này chứng tỏ khi thời gian thủy nhiệt tăng, các tinh thể hình thành tốt hơn, đồng thời kích thước tinh thể cũng tăng. Tuy vậy, khi tăng thời gian thủy nhiệt lên đến 36 h thì cường độ peak đặc trưng lại yếu hơn so với mẫu tổng hợp ở thời gian thủy nhiệt 24 h do cấu trúc trật tự của spinel đã sụp đổ một phần. Trong các mẫu khảo sát, mẫu tổng hợp ở thời gian thủy nhiệt 24 h có các peak đặc trưng sắc nhọn nhất, cường độ peak mạnh nhất, chứng tỏ mẫu này có độ trật tự cao và sự hình thành spinel $ZnFe_2O_4$ hoàn chỉnh. Kết quả XRD cho thấy thời gian thủy nhiệt phù hợp để tổng hợp mẫu là 24 h.

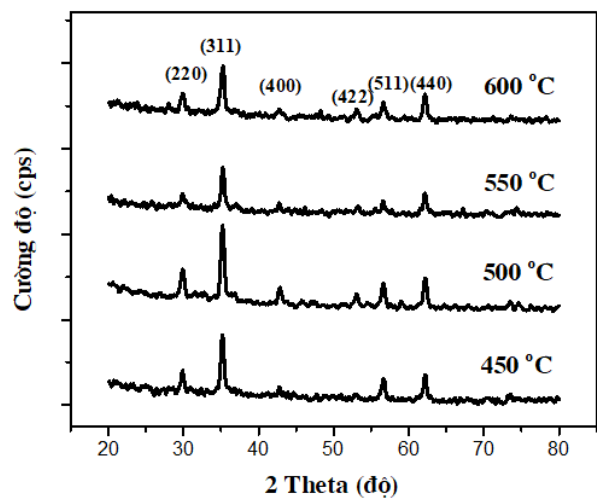


Hình 3. Giản đồ XRD các mẫu tổng hợp ở những thời gian thủy nhiệt khác nhau

3.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Để tìm điều kiện tổng hợp các hạt nano bằng phương pháp thủy nhiệt, chúng tôi khảo sát thêm ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc của vật liệu. Các mẫu tổng hợp với điều kiện: nhiệt độ thủy nhiệt 120°C , thời gian thủy nhiệt 24 h và nhiệt độ nung thay đổi: 450°C , 500°C , 550°C và 600°C .

Hình 4 là giản đồ XRD của các mẫu ở những nhiệt độ nung khác nhau. Từ giản đồ XRD có thể nhận thấy nhiệt độ nung không ảnh hưởng đến thành phần pha của vật liệu. Ngoài các peak đặc trưng cho pha tinh thể $ZnFe_2O_4$, không quan sát thấy các peak của hợp chất khác, chứng tỏ mẫu thu được có độ tinh khiết cao. Khi tăng nhiệt độ nung từ 450°C đến 500°C , các peak đặc trưng cho pha tinh thể $ZnFe_2O_4$ có cường độ tăng dần. Trong bốn mẫu khảo sát, mẫu nung ở 500°C có các peak với cường độ cao nhất, sắc nhọn nhất, chứng tỏ ở nhiệt độ này tinh thể hình thành tốt nhất. Ở nhiệt độ nung 550°C và 600°C , các peak có xu hướng giảm cường độ, do đó độ trật tự cũng kém dần. Qua khảo sát XRD, chúng tôi nhận thấy nhiệt độ nung phù hợp là 500°C .

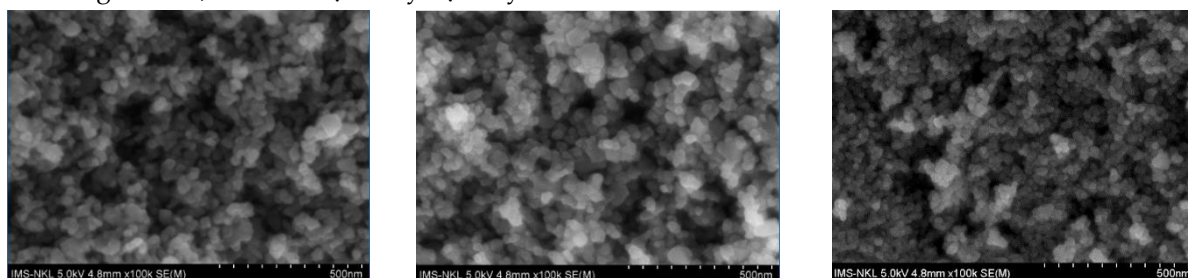


Hình 4. Giản đồ XRD các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ nung khác nhau

Hình 5 là ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ nung khác nhau. Ảnh SEM của các mẫu $ZnFe_2O_4$ tổng hợp ở các nhiệt độ nung 450, 500 và 600 °C cho thấy các hạt có kích thước tương đối đồng đều; sự khác biệt giữa các mẫu không lớn. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ nung từ 450 lên 500 và 600 °C, các hạt nano có xu hướng kết tụ lại thành cụm nhiều hơn, khe trống cũng được thu hẹp lại. Các hạt nano kết tụ có thể là do tương tác từ tính giữa chúng. Từ đó, có thể nhận thấy sự thay đổi

nhật độ nung ảnh hưởng đến hình thái của vật liệu.

Tóm lại, chúng tôi đã tổng hợp thành công các hạt nanocomposit $ZnFe_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung. Điều kiện thích tối ưu để tổng hợp vật liệu là: nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C, thời gian thủy nhiệt 24 h và nhiệt độ nung vật liệu 500 °C.



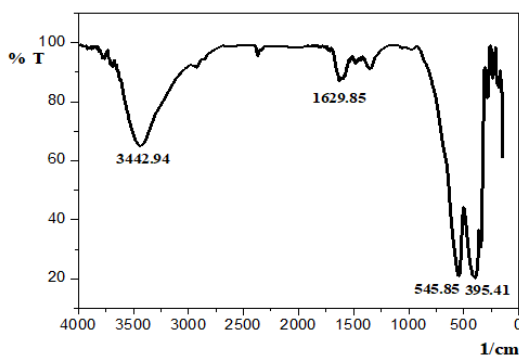
Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở những nhiệt độ nung khác nhau

3.4 Đặc trưng vật liệu tổng hợp ở điều kiện tối ưu

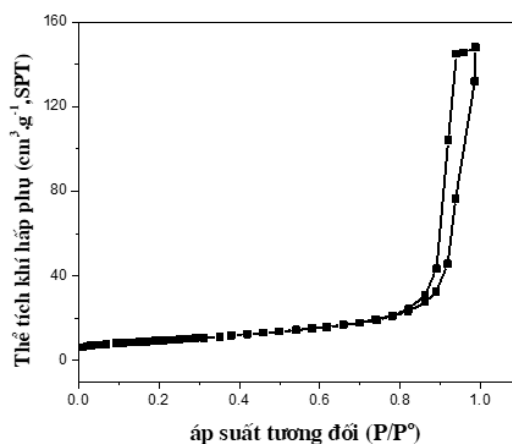
Mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu được nghiên cứu sâu hơn bằng phổ hồng ngoại (IR) và phương pháp hấp phụ – khử hấp phụ ni tơ.

Hình 6 trình bày phổ IR của mẫu khảo sát. Trên phổ hồng ngoại của mẫu tổng hợp xuất hiện các peak ở 3442,94, 1629,85, 545,85 và 395,41 cm^{-1} . Peak ở 3442,94 và 1629,85 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nước hấp phụ vật lý và dao động biến dạng $\delta H-O-H$ [4], peak có số sóng 545,85 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng $Fe-O$ của cấu trúc $ZnFe_2O_4$ [4], peak có số sóng 395,41 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng $Zn-O$ của cấu trúc $ZnFe_2O_4$ [4]. Kết quả này phù hợp với sự phân tích XRD ở trên.

Tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu $ZnFe_2O_4$ cũng được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ – khử hấp phụ ni tơ. Hình 7 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni tơ của mẫu tổng hợp.



Hình 6. Phổ IR của vật liệu $ZnFe_2O_4$



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni tơ của mẫu $ZnFe_2O_4$

Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni to của mẫu $ZnFe_2O_4$ thuộc loại III theo phân loại IUPAC. Sự xuất hiện vòng trễ ở vùng áp suất tương đối P/P0 0,8–1 có thể liên quan đến khoảng trống hình thành giữa các hạt nano kề nhau. Theo phương trình BET (Brunauer – Emmett – Teller), diện tích bề mặt tính được là $33,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Diện tích bề mặt khá lớn là do kích thước các hạt nhỏ như quan sát ở ảnh SEM. So với kết quả nghiên cứu của Jeseentharani và cs. [6] ($40,41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) và Matli và cs. ($44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [7] thì diện tích bề mặt của vật liệu $ZnFe_2O_4$ nhỏ hơn. Sự khác biệt về diện tích bề mặt là do sự khác biệt về hình thái cấu trúc nano $ZnFe_2O_4$.

Các giá trị về bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính mao quản của mẫu $ZnFe_2O_4$ được tổng kết ở Bảng 1.

Bảng 1. Các thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu $ZnFe_2O_4$

Mẫu	SBET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D (nm)
$ZnFe_2O_4$	33,06	0,22	21,46

Ghi chú: SBET là diện tích bề mặt theo BET; V_p là thể tích mao quản tính từ nhánh giải hấp phụ bằng phương pháp BJH; D là đường kính mao quản.

4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu spinel $ZnFe_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung. Thành phần pha và hình thái của sản phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt và nhiệt độ nung và điều kiện tối ưu tương ứng là $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h và $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu $ZnFe_2O_4$ là $33,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Thông tin tài trợ

Công trình này được Đại học Huế cấp kinh phí trong đề tài mã số DHH2021-03-161.

Tài liệu tham khảo

- Zhang J, Song J-M, Niu H-L, Mao C-J, Zhang S-Y, Shen Y-H. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;221:55-62.
- Yao C, Zeng Q, Goya GF, Torres T, Liu J, Wu H, et al. $ZnFe_2O_4$ Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(33):12274-8.
- Matloubi Moghaddam F, Doulabi M, Saeidian H. Controlled microwave-assisted synthesis of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles and their catalytic activity for O-acylation of alcohol and phenol in acetic anhydride. *Scientia Iranica*. 2012;19(6):1597-600.
- Khazaei A, Ranjbaran A, Abbasi F, Khazaei M, Moosavi-Zare AR. Synthesis, characterization and application of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles as a heterogeneous ditopic catalyst for the synthesis of pyrano[2,3-d] pyrimidines. *RSC Advances*. 2015;5(18):13643-7.
- Liao L, Fang T, Yin G, Zhang D, Li B, Annealing temperature dependent on morphology and electrochemical properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Int J Electrochem. Sci*. 2017;12:10211-10220.
- Jeseentharani V, George M, Jeyaraj B, Dayalan A, Nagaraja KS. Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , M = Co, Cu, Mg, Ni, Zn) nanoparticles as humidity sensor materials. *J Exp Nanosci*. 2013;8(3):358-370.
- Matli PR, Zhou X, Shiyu D, Huang Q. Fabrication, characterization, and magnetic behavior of porous $ZnFe_2O_4$ hollow microspheres. *International Nano Letters*. 2015;5(1):53-9.