

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP $\text{BiFeO}_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đào Ngọc Nhiệm\*, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Thị Hà Chi, Nguyễn Đức Văn

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 4-4-2014; chấp nhận đăng 20-6-2015

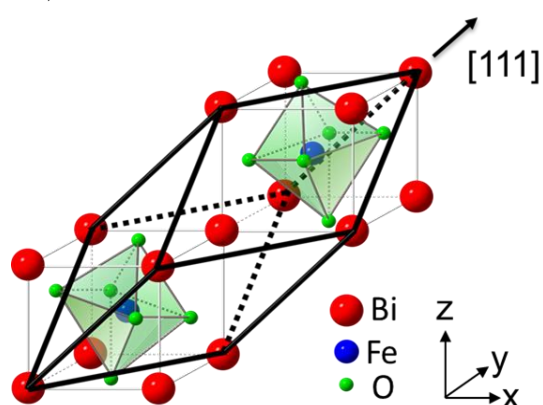
## Abstract

Bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) powders were synthesized by hydrothermal method using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , acetic acid and KOH as starting materials. The effects of reaction time, hydrothermal temperature and molar ratio of acetic acid/metal on the formation of  $\text{BiFeO}_3$  were investigated. X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FESEM) were used to characterize synthesized oxide powders. The results showed that single-phase  $\text{BiFeO}_3$  with the average grain size  $< 100$  nm was obtained at hydrothermal temperature as low as  $180^\circ\text{C}$  for 12 hours.

**Keywords.** Bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ), reaction time, hydrothermal temperature, hydrothermal method.

## 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu bitmut ferit,  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) có hoạt tính xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy với độ rộng vùng cấm cỡ 2,2 eV và độ bền hóa học cao [1-3]. Hơn nữa,  $\text{BiFeO}_3$  thể hiện tính sắt từ ở nhiệt độ phòng nên hoàn toàn có thể thu hồi tái sử dụng [4-5]. Chính vì lẽ đó, các nghiên cứu hiện nay về vật liệu nền  $\text{BiFeO}_3$  cho định hướng quang xúc tác nói riêng và các ứng dụng khác nói chung đều tập trung vào việc tìm các qui trình chế tạo cho sản phẩm đơn pha  $\text{BiFeO}_3$  ở nhiệt độ thấp [6-9]. BFO là hợp chất của bitmut, sắt và oxi có cấu trúc dạng perovskit (hình 1).



Hình 1: Cấu trúc tinh thể của perovskit  $\text{BiFeO}_3$  [11]

Đến nay, cho dù BFO đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp gốm truyền thống, phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt,... nhưng việc thu được  $\text{BiFeO}_3$  đơn pha với các qui trình đơn giản, rẻ tiền từ các chất

đầu vào dễ kiếm vẫn là một thách thức cần giải quyết của các nhà khoa học. Do vậy, ở bài báo này  $\text{BiFeO}_3$  được chúng tôi nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Phương pháp thủy nhiệt là phương pháp dùng nước dưới áp suất cao và nhiệt độ cao hơn điểm sôi bình thường. Lúc đó nước thực hiện hai chức năng: thứ nhất vì nó ở trạng thái lỏng hoặc hơi nên đóng chức năng môi trường truyền áp suất, thứ hai nó đóng vai trò như một dung môi có thể hòa tan một phần chất phản ứng dưới áp suất cao, do đó phản ứng được thực hiện trong pha lỏng hoặc có sự tham gia một phần của pha lỏng hoặc pha hơi.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, thiết bị

Dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  1 M,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 M, KOH 6 M,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99,5 % và nước cất đều có độ sạch phân tích hóa học

Máy khuấy từ gia nhiệt IRE (Ý), tủ sấy M400 (Đức), bình thủy nhiệt 50 ml và một số dụng cụ thủy tinh.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu

Hỗn hợp dung dịch giữa  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  1 M và  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 M (tỷ lệ mol Bi/Fe = 1/1),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99,5 % (với tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại thay đổi) được khuấy đều với 10 ml KOH 6 M theo tỉ lệ xác định. Hỗn hợp này với thể tích được giữ cố định là 20 ml, được chuyển vào ống Teflon dung tích 40 ml rồi đặt trong bình thủy nhiệt và gia nhiệt ở thời gian

lần lượt là 8, 10, 12 giờ tại các nhiệt độ khác nhau 160, 180 và 200 °C. Sản phẩm thu được sau phản ứng được lọc, rửa bằng nước cất hai lần và sấy khô ở 50 °C trong 24 giờ.

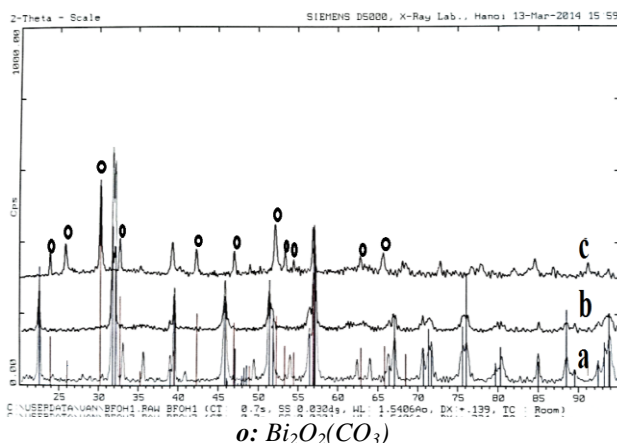
### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia Ronghen của các mẫu chế tạo được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$  với bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Hình thái học được xác định bằng cách ghi ảnh trên kính hiển vi điện tử quét phát trường (FE-SEM, Hitachi, S-4800).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại đến quá trình hình thành pha $\text{BiFeO}_3$

Hỗn hợp của  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  1 M,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1 M và  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99,5 % được khuấy đều liên tục như phân trên với tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại khác nhau lần lượt là 35/1, 52,5/1 và 70/1. Rồi thêm 10 ml KOH 6 M vào các mẫu. Hỗn hợp này được định mức ở 20 ml, được chuyển toàn bộ vào ống Teflon dung tích 40 ml rồi đặt trong bình thủy nhiệt và gia nhiệt trong 12 giờ tại các nhiệt độ 180 °C. Sản phẩm thu được sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần đến pH = 6 và sấy khô ở 50 °C trong 24 giờ. Các mẫu sau đó được đem phân tích thành phần pha trên máy Siemens D-5000. Kết quả phân tích được ghi lại ở hình 2.



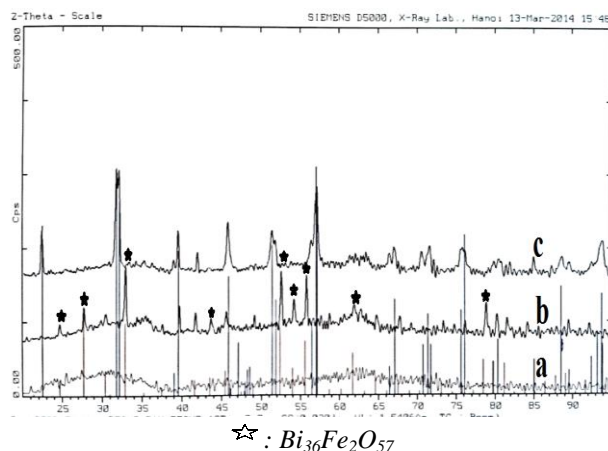
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại khác nhau: (a) 35/1; (b) 52,5/1; (c) 70/1

Kết quả nhiễu xạ tia X hình 2 cho thấy ở mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 52,5/1 thu được đơn pha  $\text{BiFeO}_3$ . Mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 35/1 ngoài pha chính  $\text{BiFeO}_3$  đã được hình thành còn có lẫn một phần nhỏ

các pha  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $2\text{BiFeO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Còn ở mẫu tổng hợp với tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 70/1 thu được pha chính là  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  và một lượng nhỏ pha  $\text{BiFeO}_3$ . Do vậy tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 52,5/1 đã được lựa chọn trong các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình hình thành pha $\text{BiFeO}_3$

Với qui trình tổng hợp vật liệu tương tự như trên chỉ thay đổi thời gian phản ứng là 8, 10 và 12 giờ. Các mẫu vật liệu sau khi được tổng hợp được đem phân tích nhiễu xạ tia X. Kết quả phân tích được biểu diễn ở hình 3.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp với thời gian phản ứng khác nhau: (a) 8 giờ; (b) 10 giờ; (c) 12 giờ

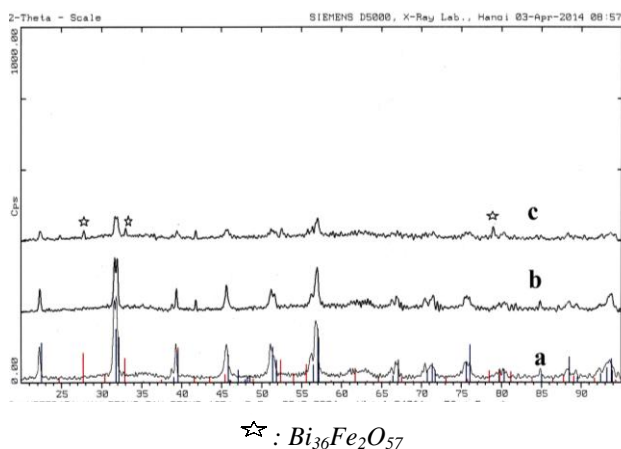
Từ kết quả hình 3 cho thấy, với thời gian phản ứng là 8 giờ mẫu vật liệu thu được tồn tại ở dạng vô định hình (chưa hình thành pha tinh thể). Còn mẫu tổng hợp ở thời gian phản ứng là 10 giờ hình thành pha tinh thể với hợp thức  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  ( $2\text{BiFeO}_3 \cdot 17\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Với thời gian 10 giờ chưa đủ thời gian phản ứng để các ion  $\text{Bi}^{3+}$  thay thế  $\text{Fe}^{3+}$  trong cấu trúc của perovskit  $\text{BiFeO}_3$ .

Khi mẫu tổng hợp ở thời gian phản ứng 12 h thu được đơn pha duy nhất  $\text{BiFeO}_3$ . Như vậy thấy rằng thời gian phản ứng thủy nhiệt là một yếu tố rất quan trọng tới sự hình thành pha của vật liệu  $\text{BiFeO}_3$ . Trong các thí nghiệm tiếp theo thời gian phản ứng để tổng hợp vật liệu  $\text{BiFeO}_3$  bằng phương pháp thủy nhiệt là 12 giờ.

### 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hình thành pha $\text{BiFeO}_3$

Để tiến hành khảo sát nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng tới hình thành pha  $\text{BiFeO}_3$  tiến hành tổng hợp mẫu tương tự như trên với nhiệt độ phản ứng thay

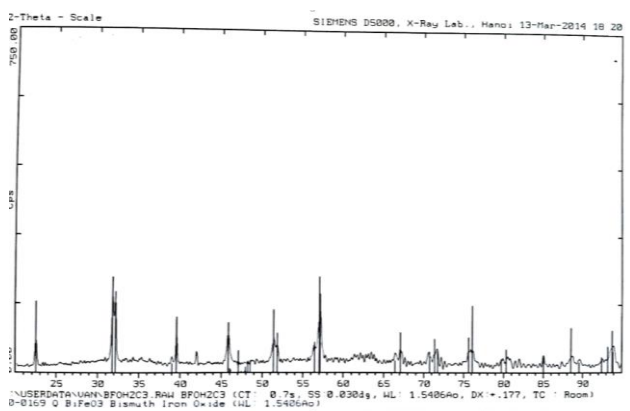
đổi lần lượt là 160, 180 và 200 °C. Sản phẩm thu được đem phân tích thành phần pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả ghi lại ở hình 4.



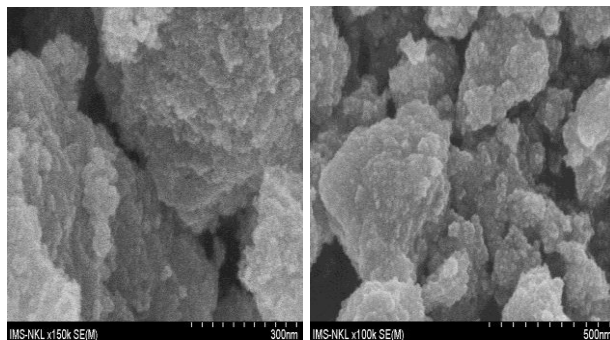
Hình 4: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp với nhiệt độ phản ứng khác nhau: (a) 200 °C; (b) 180 °C; (c) 160 °C

Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy mẫu vật liệu tổng hợp ở nhiệt độ 160 °C ngoài pha tinh thể  $\text{BiFeO}_3$  đã được hình thành còn có lẫn cả pha  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ . Khi mẫu được tổng hợp ở nhiệt độ 180 °C và 200 °C đều thu được pha duy nhất  $\text{BiFeO}_3$ . Như vậy nhiệt độ phản ứng thủy nhiệt cũng ảnh hưởng rất lớn tới việc hình thành pha  $\text{BiFeO}_3$ . Để thuận lợi cho các nghiên cứu tiếp theo nhiệt độ phản ứng thủy nhiệt 180 °C đã được lựa chọn.

Mẫu của vật liệu  $\text{BiFeO}_3$  được tổng hợp ở 180° trong 12 giờ được đem phân tích xác định thành phần cấu trúc pha trên máy Siemens D 5000 và vi hình thái học trên kính hiển vi điện tử quét phát trường Hitachi, S-4800. Kết quả phân tích được chỉ ra ở hình 5 và 6.



Hình 5: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu: nhiệt độ thủy nhiệt 180 °C trong 12 giờ, tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 52,5/1



Hình 6: Ảnh SEM của mẫu  $\text{BiFeO}_3$  tổng hợp ở điều kiện tối ưu: nhiệt độ thủy nhiệt 180 °C trong 12 giờ, tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 52,5/1

Theo kết quả giảm đồ nhiễu xạ tia X trên hình 5 thấy, mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu thu được đơn pha  $\text{BiFeO}_3$  cấu trúc perovskit có độ kết tinh tốt với kích thước hạt < 100 nm (hình 6).

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu một số yếu tố (tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng) ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp  $\text{BiFeO}_3$  bằng phương pháp thủy nhiệt. Để thu được đơn pha  $\text{BiFeO}_3$  cần tổng hợp ở điều kiện: Thời gian phản ứng 12 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt 180 °C, tỉ lệ mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /kim loại = 52,5/1.

**Lời cảm ơn.** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) đề tài, mã số 103.02-2013.12.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Hu, L. Fei, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Wang, H. Gu. *Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles via a wet chemical route at low temperature*, J. Nanomater., Vol. 2011, Article ID 797639, 6 pages (2011).
2. W. Luo, L. Zhu, N. Wang, H. Tang, M. Cao, Y. She. *Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst*, Environ. Sci. Technol., **44**, 1786-1791 (2010).
3. F. Gao, X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou, J-M. Liu. *Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles*, Adv. Mater., **19**, 2889-2892 (2007).
4. C. Hengky, S. Dunn, V. Singh, L. Loh. *Preparation and characterization of  $\text{BiFeO}_3$  nanosystems as visible light driven photo-degradation of organic compounds*, NSTI-Nanotech., **1**, 570-573 (2010).
5. G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, Z. G. Liu, J. M. Liu. *Preparation and multi-properties of insulated*

- single-phase BiFeO<sub>3</sub> ceramics*, Solid State Commun., **138**, 76-81 (2006).
6. U. A. Joshi, J. S. Jang, P. H. Borse, J. S. Lee. *Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications*, Appl. Phys. Lett., **92**, 242106 (2008).
  7. J. Wei, H. Li, S. Mao, C. Zhang, Z. Xu, B. Dkhil. *Effect of particle morphology on the photocatalytic activity of BiFeO<sub>3</sub> microcrystalline*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **23**, 1869-1874 (2012).
  8. J. Wei, D. Xue, Y. Xu. *Photoabsorption characterization and magnetic property of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanotubes synthesized by a facile sol-gel template process*, Scr. Mater., **58**, 45-48 (2008).
  9. C. Madhu, M. B. Bellakki, V. Manivannan. *Synthesis and characterization of cation-doped BiFeO<sub>3</sub> for photocatalytic applications*, Ind. J. Eng. Mater. Sci., **17**, 131-139 (2010).
  10. Đào Ngọc Nhiệm, Nguyễn Đức Văn, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Thị Hà Chi. *Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung, tỷ lệ mol kim loại Bi/Fe đến sự hình thành pha perovskit BiFeO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel polyvinyl ancol*, Tạp chí Hóa học, **51(3AB)**, 59-62 (2013).
  11. K. Saito, A. Ulyanenkoy, V. Grossmann, H. Hess, L. Bruegemann, H. Ohta, T. Kurosawa, S. Ueki & H. Funakubo. *Structural characterization of BiFeO<sub>3</sub> thin films by reciprocal space mapping*, J. Applied Physics, **45**, 7311-7314 (2006).

**Liên hệ: Đào Ngọc Nhiệm**

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.ac.vn.