



Original Article

Synthesis of HoFeO_3 Nanomaterials by Citric Acid Sol-gel Method

Nguyen Anh Tien¹, Bui Xuan Vuong², Nguyen Tuan Loi^{3,4,*}

¹*Ho Chi Minh City University of Education, 280 An Duong Vuong, Ho Chi Minh City, Vietnam*

²*Sai Gon University, 273 An Duong Vuong, Ho Chi Minh City, Vietnam*

³*Duy Tan University, 6 Tran Nhat Duat, Tan Dinh, Ho Chi Minh City, Vietnam*

⁴*Duy Tan University, 3 Quang Trung, Hai Chau, Da Nang, Vietnam*

Received 06 July 2020

Revised 10 August 2020; Accepted 18 September 2020

Abstract: In this study, HoFeO_3 nanomaterials with very small particle sizes (< 50 nm) were synthesized using citric acid sol-gel method through hydrolysis of Ho^{3+} and Fe^{3+} cations in hot water. Single-phase HoFeO_3 was generated after calcination of the as-prepared powder at 750 and 850°C during 1 hour. The UV-Vis spectra at room temperature presented strong areas absorption in the range of 300 ÷ 600 nm with small band gap energy ($E_g = 1.93 \div 2.25$ eV). The obtained HoFeO_3 nanomaterials exhibited a soft ferromagnetic behaviour with a magnetic coercivity of 33.2 OE.

Keywords: HoFeO_3 , nanomaterials, optical properties, magnetic properties, sol-gel method.

* Corresponding author.

Email address: nguyentuanloi@duytan.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5102>

Tổng hợp vật liệu nano HoFeO_3 bằng phương pháp sol-gel citric

Nguyễn Anh Tiến¹, Bùi Xuân Vương², Nguyễn Tuấn Lợi^{3,4,*}

¹Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, 280 An Dương Vương, Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trường Đại học Duy Tân, 06 Trần Nhật Duật, Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁴Trường Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Hải Châu, Đà Nẵng, Việt Nam

Nhận ngày 06 tháng 7 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 10 tháng 8 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 18 tháng 9 năm 2020

Tóm tắt: Vật liệu nano HoFeO_3 kích thước < 50 nm đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel citric thông qua giai đoạn thủy phân các cation Ho (III) và Fe (III) trong nước nóng. HoFeO_3 đơn pha hình thành sau khi nung sản phẩm bột ở 750 và 850°C trong 1h. Phổ UV-Vis ở nhiệt độ phòng của mẫu thể hiện độ hấp thụ mạnh trong khoảng 300÷600 nm với $E_g = 1,93\div 2,25$ eV. Vật liệu nano HoFeO_3 tổng hợp được thể hiện tính chất thuận từ với $H_c = 33,2$ Oe.

Từ khóa: HoFeO_3 , vật liệu nano, tính chất quang, tính chất từ, sol-gel.

1. Mở đầu

Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano perovskite orthoferrite RFeO_3 (R là các nguyên tố đất hiếm như La, Y, Pr, Nd, Ho, Gd,...) có thành phần, cấu trúc và tính chất mong muốn là một vấn đề thú vị đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới [1-5]. Một trong các orthoferrite đất hiếm đang được quan tâm nghiên cứu có thể kể đến là HoFeO_3 . Trong công trình [6], Kondrashkova và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu nano HoFeO_3 kích thước tinh thể 27-40 nm bằng phương pháp đốt cháy glycine-nitrate ứng dụng phân huỷ Methyl Orange trong vùng tử ngoại-khả kiến (UV-Vis), vật liệu bột HoFeO_3 tổng hợp được có năng lượng vùng cấm $E_g \sim 2,1$ eV. Tuy nhiên, khi kích thước hạt của vật liệu HoFeO_3 tăng (~ 150 nm, tổng hợp bằng phản ứng pha rắn), giá trị E_g tăng theo ($E_g = 3,39$ eV), độ hấp thụ cực đại có xu hướng chuyển về vùng tử ngoại [7,8]. Cũng trong công trình [7], tính chất từ của HoFeO_3

được nghiên cứu ở từ trường cực đại 60000 Oe với lực kháng từ $H_c = 2659$ Oe, độ từ dư $M_r = 4,08$ emu/g, độ từ hoá bão hoà $M_s = 25,50$ emu/g. Với giá trị lực kháng từ và độ từ dư lớn ($H_c \gg 100$ Oe), vật liệu orthoferrite tổng hợp được trong công trình này thuộc loại vật liệu từ cứng [9,10] do kích thước hạt lớn và không đồng nhất. Do đó, việc giảm kích thước vật liệu HoFeO_3 nhằm giảm các giá trị E_g , H_c và M_r là mục tiêu của nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu nano perovskite HoFeO_3 được tổng hợp theo phương pháp sol-gel sử dụng acid citric làm chất bao phủ bề mặt có thêm chất tạo phức là polyvinyl alcohol (PVA) [11]. Quy trình thực nghiệm được thực hiện như sau.

Hoà tan hỗn hợp hai muối $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ với tỉ lệ mol là 1/1 vào 50 mL

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyentuanloi@duytan.edu.vn

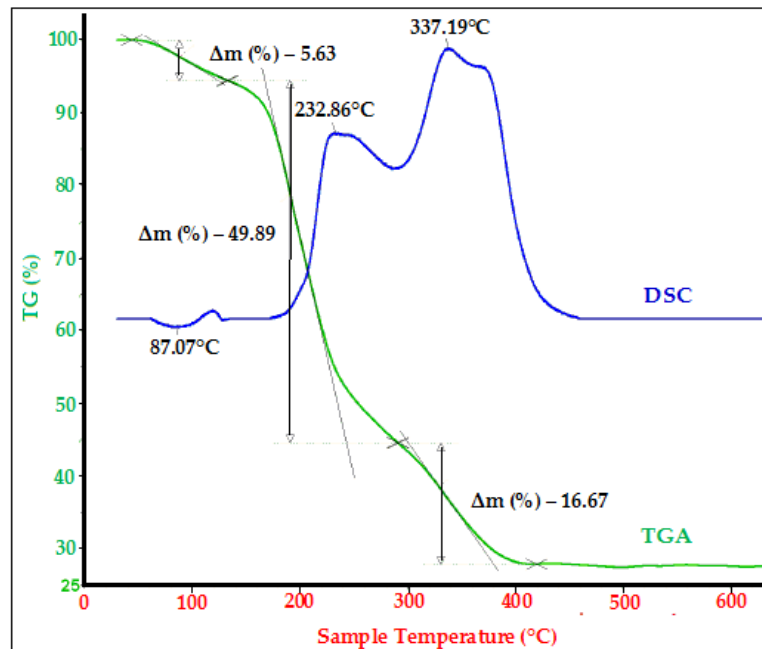
<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5102>

nước cất. Tiếp theo nhỏ từ từ dung dịch chứa hỗn hợp muối vào 100 mL nước cất đang sôi trên máy khuấy từ gia nhiệt ($t^\circ > 90^\circ\text{C}$), thu được hệ màu nâu đỏ. Việc nhỏ từ từ dung dịch chứa hỗn hợp muối Fe(III) và Ho(III) trong nước nóng làm tăng tính thủy phân các cation kim loại, hạn chế sự lớn lên về kích thước hạt perovskite HoFeO_3 tạo thành. Kết quả này được thể hiện trong các công trình tổng hợp các nano perovskite RFeO_3 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{La}, \text{Y}$) [12-14]. Nhỏ từ từ hệ thu được (150 mL) vào cốc đựng 200 mL dung dịch nóng chứa hỗn hợp acid citric và PVA. Tỷ lệ mol hai ion kim loại : citric acid : PVA = 1 : 1 : 1 [15], duy trì nhiệt độ $80\text{-}90^\circ\text{C}$ và khuấy từ liên tục cho đến khi thu được hệ gel đặc. Dùng đũa thủy tinh

tiếp tục khuấy trộn và gia nhiệt ở khoảng $170\text{--}200^\circ\text{C}$ cho đến khi thu được chất bột màu vàng nâu (tiền sản phẩm HoFeO_3). Tiền sản phẩm HoFeO_3 được nung ở các nhiệt độ $650, 750$ và 850°C trong 1h để nghiên cứu sự hình thành đơn pha orthorhombic HoFeO_3 .

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên thiết bị TGA-DSC (Labsys Evo, TG-DSC 1600°C, SETARAM Instrumentation, Caluire, France) trong môi trường không khí khô, tốc độ gia nhiệt $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, nhiệt độ nung tối đa 700°C .



Hình 1. Giản đồ TGA-DSC của mẫu bột trước khi nung.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu HoFeO_3 được nghiên cứu trên thiết bị X-ray powder diffraction (XRD, D8-ADVANCE, Bruker, Bremen, Germany) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 20\text{-}70^\circ$, bước đo $0,02^\circ/\text{s}$. Kích thước pha tinh thể (D_{XRD} , nm) của vật liệu orthoferrite HoFeO_3 được tính theo công thức Debye-Scherrer, các thông số mạng (a, b, c, V) được tính dựa theo công trình [16].

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của bột HoFeO_3 được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (FESEM, S-4800, Hitachi, Japan). Thành phần các nguyên tố (định tính và định lượng) được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị FESEM, S-4800.

Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến của vật liệu được đo trên thiết bị UV-Visible spectrophotometer (UV-Vis, JASCO V-550,

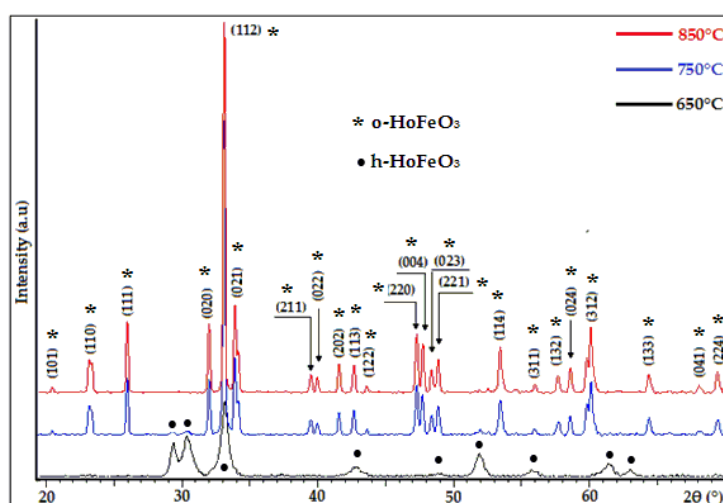
Japan). Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g , eV) được tính dựa vào công trình [17,18]. Đường cong từ trễ và các đặc trưng từ tính (H_c , M_s , M_r) ở nhiệt độ phòng được xác định trên hệ đo từ mẫu rung (VSM, MICROSENE EV 11, Japan).

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày giản đồ phân tích TGA-DSC của mẫu bột (tiền sản phẩm HoFeO_3) trước khi nung nhiệt, cho thấy tổng khối lượng mất trong toàn bộ quá trình nung mẫu từ nhiệt độ phòng đến 700°C là 72,19 %. Đồng thời trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt từ khoảng 200 đến 450°C . Điều này có thể giải thích là do sự nhiệt phân gốc nitrat (NO_3^-) cung cấp oxy cho phản ứng phân hủy liên kết giữa các cation Ho^{3+} , Fe^{3+} với các gốc hydroxyl (OH^-) trong acid citric và PVA, đồng thời đốt cháy các gốc hữu cơ để giải phóng CO_2 và H_2O . Pic thu nhiệt ở $87,07^\circ\text{C}$ là do sự mất nước ẩm của mẫu. Từ sau khoảng 450°C không xảy ra độ hụt khối lượng (đường TGA nằm ngang). Kết hợp kết quả

phân tích nhiệt với công trình tổng hợp perovskite đất hiếm NdFeO_3 từ việc nghiên cứu tính chất nhiệt các hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Nd}(\text{OH})_3$ [12], chọn nhiệt độ nung mẫu là 650 , 750 và 850°C trong 1h để nghiên cứu sự hình thành đơn pha orthoferrite HoFeO_3 bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được thể hiện trên Hình 2.

Giản đồ nhiễu xạ tia X trên Hình 2 cho thấy, mẫu nung ở 650°C thu được các pic tương ứng với thành phần pha HoFeO_3 có cấu trúc hexagonal (h- HoFeO_3 [6]). Với các mẫu nung ở 750 và 850°C , các đỉnh pic nhiễu xạ đặc trưng bởi các mặt phẳng (h k l) đã chỉ ra ở Hình 2 của giản đồ nhiễu xạ, tương ứng với pha tinh thể của orthoferrite HoFeO_3 (PDF number 046-0115, HoFeO_3 -Orthorhombic; $a = 5,2823 \text{ \AA}$; $b = 5,5917 \text{ \AA}$; $c = 7,6078 \text{ \AA}$; nhóm không gian Pbnm (62)). Khi nhiệt độ nung tăng, độ kết tinh của vật liệu (I, a.u.) cũng tăng, kích thước tinh thể tính theo công thức Debye-Scherrer và thể tích ô mạng tinh thể cũng tăng theo (Bảng 1).



Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu bột HoFeO_3 nung ở 650 , 750 và 850°C trong 1h.

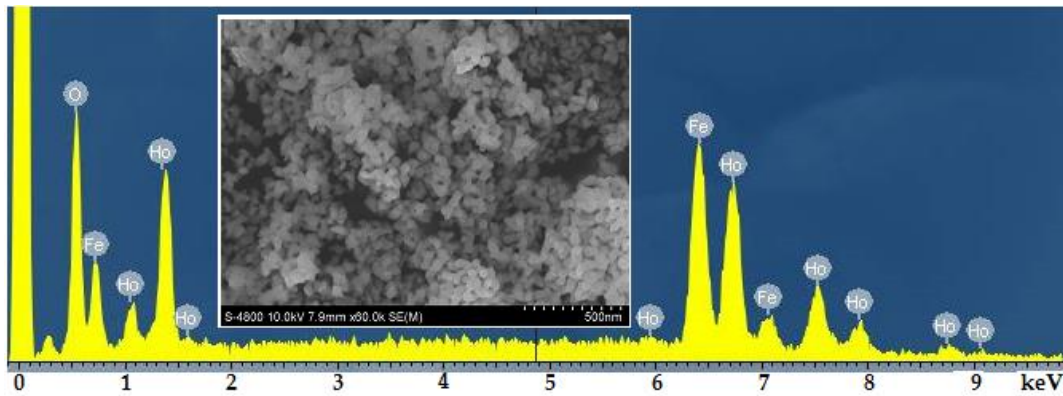
Bảng 1. Thông số cấu trúc của các mẫu HoFeO_3 nung ở 650 , 750 và 850°C trong 1h

HoFeO ₃	I, (a.u.)	d, (Å)	FWHM, (°)	D, (nm)	Thông số mạng, (Å)			V, (Å ³)
					a	b	c	
650°C	347,60	2,70126	0,2508	-	-	-	-	-
750°C	1476,39	2,70411	0,2736	25,37	5,2817	5,5842	7,6076	224,38
850°C	1628,59	2,70591	0,2736	26,13	5,2823	5,5791	7,6239	224,68

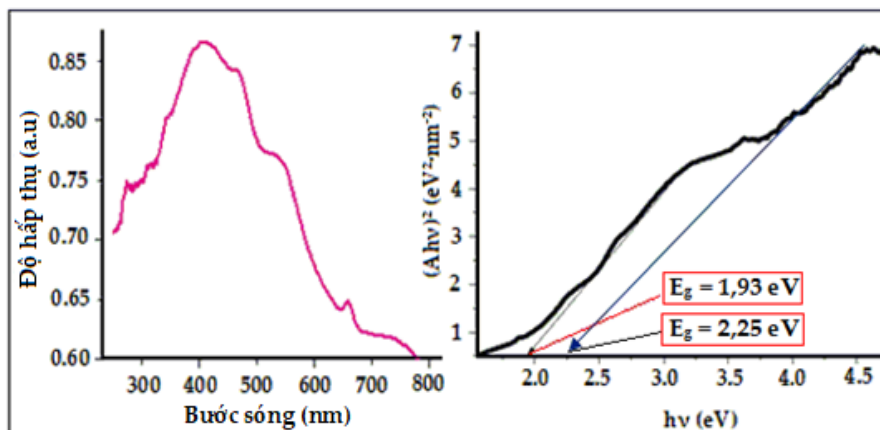
Phổ EDX của mẫu HoFeO_3 nung ở 750°C trên Hình 3 chỉ quan sát thấy các pic ứng với các nguyên tố Ho, Fe và O, không xuất hiện các nguyên tố tạp chất. Thành phần các nguyên tố (phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử) phù hợp với công thức HoFeO_3 dự kiến ban đầu, sự sai lệch $< 3\%$. Ảnh SEM của mẫu HoFeO_3 nung ở 750°C cho thấy các hạt vật liệu có hình thái học tương đối đồng nhất với kích thước hạt $< 50\text{ nm}$.

Phổ UV-Vis ở nhiệt độ phòng của mẫu HoFeO_3 nung ở 750°C cho thấy có sự hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại ($\sim 300\div 400\text{ nm}$) và vùng khả kiến ($\sim 400\div 600\text{ nm}$) (Hình 4), tương ứng với giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) xác định được trong khoảng $1,93\div 2,25\text{ eV}$. Giá trị E_g của mẫu vật liệu nano HoFeO_3 tổng hợp được

hơi cao hơn so với HoFeO_3 trong các công trình [6,18], nhưng bé hơn nhiều so với mẫu HoFeO_3 trong công bố của Habib Z. và cộng sự ($E_g = 3,39\text{ eV}$) [7]. Giá trị band gap của mẫu vật liệu nano HoFeO_3 tổng hợp được trong công trình hơi thấp hơn hoặc xấp xỉ so với một số hệ orthoferrite đất hiếm tương tự. Ví dụ, đối với hệ PrFeO_3 điều chế theo phương pháp sol-gel trong công trình của Peisong T. và cộng sự [19] có $E_g = 2,40\text{ eV}$, còn trong công trình Tijare S.N. và cộng sự thì $E_g = 2,08\text{ eV}$ [20]. Giá trị $E_g = 2,15\div 2,23\text{ eV}$ [4] và $2,05\text{ eV}$ [21] đối với orthoferrite LaFeO_3 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và sol-gel tạo phức tương ứng. Giá trị band gap thấp của mẫu vật liệu HoFeO_3 tổng hợp được trong công trình này thuận lợi cho việc ứng dụng chúng làm xúc tác quang, cảm biến khí hay vật liệu điện cực trong pin nhiên liệu rắn [1-2, 6-7].



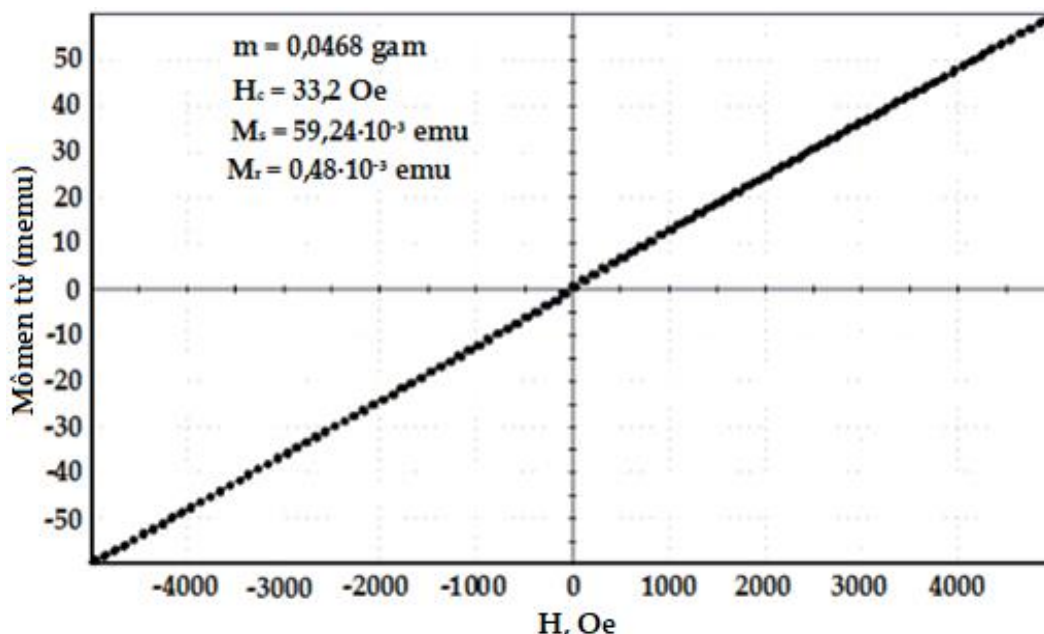
Hình 3. Phổ EDX và ảnh SEM của vật liệu nano HoFeO_3 nung ở 750°C trong 1h.



Hình 4. Phổ UV-Vis ở nhiệt độ phòng của vật liệu nano HoFeO_3 nung ở 750°C trong 1h.

Đo đường cong từ hoá ở nhiệt độ phòng cho thấy độ từ hoá (M_s) của mẫu tiếp tục tăng trong từ trường khảo sát, trong khi giá trị lực kháng từ xác định được là rất bé ($H_c = 33,2$ Oe),

còn độ từ dư (M_r) gần như bằng không như trong Hình 5. Mẫu vật liệu nano HoFeO_3 điều chế được trong nghiên cứu này thể hiện tính chất thuận từ ở nhiệt độ phòng.



Hình 5. Đường cong từ hoá của mẫu HoFeO_3 nung ở 750°C trong 1h.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã thành công trong việc tổng hợp được vật liệu nano orthoferrite HoFeO_3 bằng phương pháp sol-gel citric có thêm chất tạo phức là PVA thông qua giai đoạn thủy phân các cation holmium (III) và iron (III) trong nước nóng. Vật liệu nano HoFeO_3 đơn pha thu được sau khi nung sản phẩm bột ở 750 và 850°C trong 1h với kích thước tinh thể ~ 25 nm, kích thước hạt < 50 nm. Vật liệu nano HoFeO_3 tổng hợp được có năng lượng vùng cấm thấp, thể hiện tính chất của vật liệu thuận từ, do đó, vật liệu nano HoFeO_3 có tiềm năng được ứng dụng không chỉ trong xúc tác quang mà còn trong lĩnh vực vật liệu từ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ cấp trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, mã số: CS.2020.19.21.

Tài liệu tham khảo

- [1] V.I. Popkov, E.A. Tugova, A.K. Bachina, O.V. Almjasheva, The formation of nanocrystalline orthoferrites of rare-earth elements XFeO_3 ($X = \text{Y, La, Gd}$) via heat treatment of co-precipitated hydroxides, *Russ. J. Gen. Chem.* 87 (2017) 2516-2524. <https://doi.org/10.1134/S1070363217110020>.
- [2] Zh.-Qi. Wang, Ya.-Sh. Lan, Zh.-Yi. Zeng, X-R. Chen, Q.-F. Chen, Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO_3 ($R = \text{Ho, Er, Tm and Lu}$), *Solid State Commun.* 288 (2019) 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.11.004>.
- [3] O. Opuchovic, G. Kreiza, J. Senvaitiene, K. Kazlauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva, Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites, *Dyes Pigments* 118 (2015) 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.017>.
- [4] C. Sasikala, N. Durairaj, I. Baskaran, B. Sathyaseelan, M. Henini, Transition metal

- titanium (Ti) doped LaFeO₃ nanoparticles for enhanced optical structure and magnetic properties, *J. Alloy. Compd.* 712 (2017) 870-877. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.133>.
- [5] D.T.A. Thu, H.T. Giang, D.H. Manh, N.N. Toan, Study on the preparation of gas sensing material LaFeO₃ by sol-gel method using citrate ion as ligand and used in ethanol sensor, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* 26 (2010) 36-43.
- [6] I.S. Kondrashkova, K.D. Martinson, N.V. Zakharova, V.I. Popkov, Synthesis of nanocrystalline HoFeO₃ photocatalyst via heat treatment of products of glycine-nitrate combustion, *Russ. J. Gen. Chem.* 88 (2018) 2465-2471. <https://doi.org/10.1134/S1070363218120022>.
- [7] Z. Habib, K. Majid, M. Ikram, Kh. Sultan, Influence of Ni substitution at B-site for Fe³⁺ ions on morphological, optical, and magnetic properties of HoFeO₃ ceramics, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 550. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0082-z>.
- [8] A.J. Deotale, R.V. Nandedkar, Correlation between particle size, strain and band gap of iron oxide nanoparticles, *Mater. Today- Proc.* 3 (2016) 2069-2076. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.110>.
- [9] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second ed., A John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [10] T.D. Hien, L.T. Tai, *Magnetism and magnetic materials*, Bach Khoa Publishing House, Ha Noi, 2016. (in Vietnamese)
- [11] N.A. Tien, I.Ya. Mittova, M.V. Knurova, V.O. Mittova, N.T.M. Thu, H.T.N. Bich, Sol-gel preparation and magnetic properties of nanocrystalline lanthanum ferrite, *Russ. J. Gen. Chem.* 84 (2014), 1261-1264. <https://doi.org/10.1134/S1070363214070020>.
- [12] T.A. Nguyen, V. Pham, T.L. Pham, L.T.Tr. Nguyen, I.Ya. Mittova, V.O. Mittova, L.N. Vo, B.T.T. Nguyen, V.X. Bui, E.L. Viryutina, Simple synthesis of NdFeO₃ by the co-precipitation method based on a study of thermal behaviors of Fe (III) and Nd (III) hydroxides, *Crystals* 10 (2020) 219. <https://doi.org/10.3390/cryst10030219>.
- [13] T.A. Nguyen, V.N.T. Pham, H.T. Le, D.H. Chau, V.O. Mittova, L.T.Tr. Nguyen, D.A. Dinh, T.V.N. Hao, I.Ya. Mittova, Crystal structure and magnetic properties of LaFe_{1-x}Ni_xO₃ nanomaterials prepared via a simple co-precipitation method, *Ceram. Int.* 45 (2019) 21768-21772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.178>.
- [14] A.T. Nguyen, Vinh N.T. Pham, T.Tr.L. Nguyen, V.O. Mittova, Q.M. Vo, M.V. Berezhnaya, I.Ya. Mittova, Tr.H. Do, H.D. Chau, Crystal structure and magnetic properties of perovskite YFe_{1-x}Mn_xO₃ nanopowders synthesized by co-precipitation method, *Solid State Sci.* 96 (2019) 105922. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011>.
- [15] L.M. Dai, D.N. Nhiem, D.K. Trung, Synthesis of LaFeO₃ perovskite nanostructures by gel combustion method and application as catalytic for CO oxidation reaction, *Journal of Chemistry* 50 (2012) 140-143. (in Vietnamese).
- [16] Zh. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites, *J. Alloy. Compd.* 583 (2014) 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.129>.
- [17] N. Ghobadi, Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure, *International Nano Letters* 3 (2013) 2. <https://link.springer.com/article/10.1186/2228-5326-3-2>.
- [18] T.A. Nguyen, L.T.Tr. Nguyen, V.X. Bui, D.H.T. Nguyen, H.D. Lieu, L.M.T. Le, V. Pham, Optical and magnetic properties of HoFeO₃ nanocrystals prepared by a simple co-precipitation method using ethanol, *J. Alloy. Compd.* 834 (2020) 155098. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155098>.
- [19] T. Peisong, X. Xinyu, Ch. Haifeng, L. Chunyan, D. Yangbin, Synthesis of nanoparticulate PrFeO₃ by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity, *Ferroelectrics* 546 (2019) 181-187. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592470>.
- [20] S.N. Tijare, S. Bakardjieva, J. Subrt, M.V. Joshi, S.S. Rayalu, S. Hishita, N. Labhsetwar, Synthesis and visible light photocatalytic activity of nanocrystalline PrFeO₃ perovskite for hydrogen generation in ethanol-water system, *J. Chem. Sci.* 126 (2014) 517-525. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0596-x>.
- [21] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri, S. Rujirawat, Structure, optical and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles prepared by polymerized complex method, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 71 (2014) 333-341. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-014-3383-8>.