

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANO CoP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA SIÊU ÂM

Đỗ Quang Ngọc¹, Hoàng Kim Kiệt¹, Hoàng Thị Nụ¹, Nguyễn Duy Thiện¹, Đỗ Thị Hương Giang²,
Nguyễn Minh Hoàng³, Lê Tuấn Tú^{1*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội.

²Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Đại học Công nghệ, ĐHQGHN, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội.

³Bộ môn Vật lý – Lý sinh, Học Viện Quân Y, 160 Phùng Hưng, Hà Đông, Hà Nội.

*Email: letuantu@hus.edu.vn

Tóm tắt

Phương pháp điện hóa siêu âm là phương pháp điện hóa kết hợp với sóng siêu âm để chế tạo các hạt nano. Các hạt nano CoP được chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm tại nhiệt độ phòng. Cơ chế lắng đọng và thế điện hóa được xác định bằng phương pháp Vol-Ampe vòng. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của mẫu được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM). Thành phần của mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Đường cong từ trễ được đo bằng thiết bị từ kế mẫu rung (VSM). Quan sát giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, cấu trúc tinh thể của hạt nano CoP là cấu trúc lục giác xếp chặt hcp (100) và hcp (002). Ảnh hiển vi điện tử quét chỉ ra rằng các hạt nano tạo thành có đường kính trong khoảng 100-300 nm. Kết quả đo tính chất từ cho thấy, lực kháng từ của mẫu CoP cỡ 756 Oe. Ảnh hưởng của thế lắng đọng và tần số xung siêu âm lên kích thước hạt cũng đã được nghiên cứu.

Từ khóa: Từ cứng, hạt nano, điện hóa siêu âm, CoP, lực kháng từ

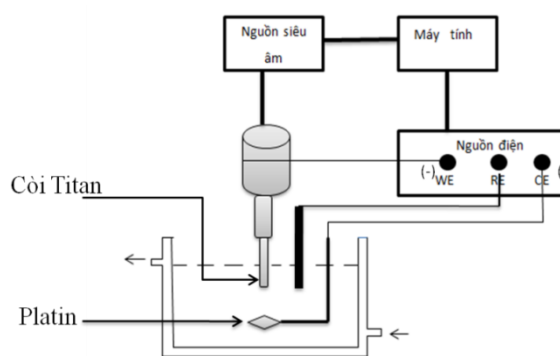
GIỚI THIỆU

Công nghệ nano là hướng nghiên cứu đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học và các công ty công nghệ nhằm khai thác các đặc tính mới của vật liệu khi ở kích thước nano. Vật liệu nano từ tính (nanomagnetic materials) là một trong những lĩnh vực nghiên cứu sôi động nhất, hứa hẹn những kết quả khả quan trong thời gian gần đây. Với những ứng dụng rộng trong các thiết bị ghi từ, các cảm biến, đặc biệt là trong y sinh. Vật liệu nano từ tính đang được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu dưới nhiều dạng như: màng mỏng, dây, hạt... mỗi loại có những tính chất, ưu điểm, nhược điểm riêng mà từ đó ứng dụng cho các mục đích khác nhau. Vật liệu từ tính dạng hạt đang được nhiều các nhà khoa học nghiên cứu, chúng cho thấy những tính chất và chức năng mới mà vật liệu thông thường không thể có được [1,2]. Đối với vật liệu từ cứng, khi kích thước hạt của vật liệu chế tạo đã đạt kích thước nano, để phục vụ cho các mục đích khác nhau thì vật liệu nano từ phải đảm bảo lực kháng từ và từ dư lớn. So với các loại vật liệu từ cứng đáp ứng được các nhu cầu trên, vật liệu chứa Co đang có một ưu điểm lớn. CoP là một trong số đó có nhiều đặc tính tốt như: từ độ bão hòa lớn, độ ổn định cơ học cao và có thể chế tạo được bằng nhiều phương pháp khác nhau ... [3-5]. Hướng tới mục tiêu chế tạo được các hạt

CoP với mức độ đồng đều, chất lượng tốt, giá thành rẻ, tốn ít năng lượng phương pháp điện hóa siêu âm đã được áp dụng [5-7].

Trong báo cáo này, chúng tôi tập trung tìm hiểu điều kiện chế tạo hạt CoP và bước đầu khảo sát các tính chất của chúng.

THỰC NGHIỆM



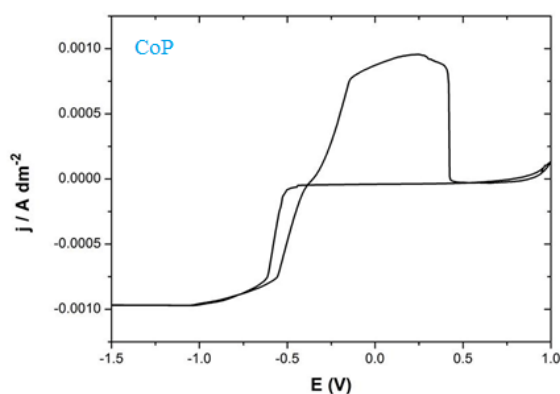
Hình 1: Sơ đồ thiết bị điện hóa siêu âm

Phương pháp điện hóa siêu âm là phương pháp kết hợp giữa phương pháp siêu âm và phương pháp điện phân, sự kết hợp này mang tính ưu việt của cả hai phương pháp. Thông thường ta sử dụng phương pháp điện phân để tạo ra màng. Tuy nhiên trước khi hình thành màng, các

nguyên tử kim loại sau khi được điện hóa sẽ tạo các hạt nano bám lên trên cực âm. Lúc này người ta tác dụng một xung siêu âm đồng bộ với xung điện phân thì hạt nano kim loại sẽ rời khỏi điện cực và đi vào dung dịch.

Quy trình chế tạo hạt nano CoP được thực hiện như sau. Các muối được hòa tan trong dung dịch nước cất, thành phần chứa 0,2 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,25 M NaH_2PO_2 ; 0,7 M H_3PO_3 . Các hóa chất đảm bảo độ tinh khiết và được trộn lẫn, hòa tan bằng nước cất ở nhiệt độ phòng. Một thông số quan trọng của phương pháp điện hóa siêu âm đó là xác định điện thế khử (hay thế lắng đọng, điện phân) của các chất hóa học. Các nghiên cứu Vol-Ampe vòng (CV) được thực hiện bởi hệ điện hóa Potentiostat/Galvanostat model Autolab 3020 N. Nghiên cứu điện hóa siêu âm được thực hiện trên thiết bị siêu âm Sonics VCX 760. Các hạt CoP được chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm trong thời gian là 1800 s với một điện cực dương được làm bằng platin, thí nghiệm thực hiện ở nhiệt độ phòng. Thí nghiệm sử dụng máy phát siêu âm với tần số 12 kHz. Điện thế lựa chọn lắng đọng 8V, 5V xung nhịp 1 s. Công suất đặt vào máy Sonic VCX 769 là 365 W, xung vuông, chế độ on/off là 0,5 s/0,5 s. Sau khi chế tạo, các hạt CoP được thu hồi bằng thiết bị quay li tâm và sấy khô trong chân không. Các mẫu được kiểm tra hình thái học bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Cấu trúc tinh thể của mẫu được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD). Thành phần của mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Đường cong từ trễ được đo bằng thiết bị từ kế mẫu rung (VSM) [8].

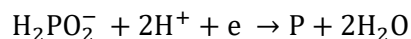
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



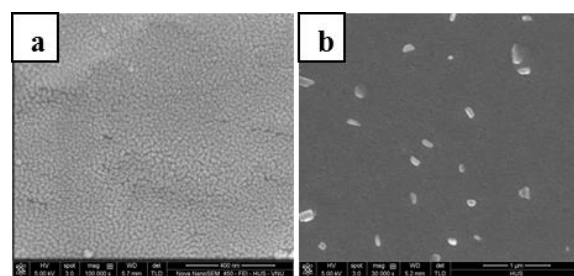
Hình 2: Đặc trưng CV của dung dịch $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0 NaH_2PO_2 và M H_3PO_3

Hình 2 là đường đặc trưng Vol-Ampe vòng (CV) của dung dịch chứa 0,2 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,25 M NaH_2PO_2 và 0,7 M H_3PO_3 . Quá trình khử xảy ra trong khoảng điện thế từ -0,3 V đến -0,7 V. Từ đó, ta có thể thu được quá trình khử xảy ra mạnh nhất ở điện thế là -0,65 V.

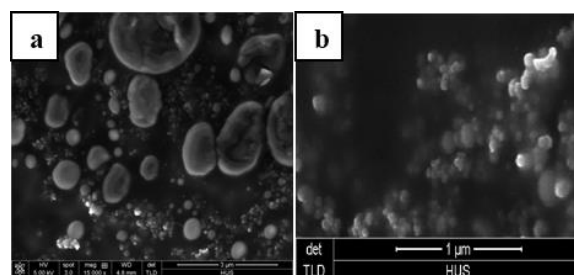
Khi có thành phần muối NaH_2PO_2 trong dung dịch làm cho các ion trong dung dịch được phân cực dễ dàng hơn. Sự khử của ion hypophosphite có thể được mô tả bởi phương trình:



Từ các kết quả trên, các mẫu CoP sẽ lắng đọng nhiều nhất khi điện thế đạt cỡ -0,65 V. Tuy nhiên, do quá trình điện phân chỉ là bước đầu của việc hình thành hạt nano CoP, nên điện thế đặt vào cần đảm bảo cường độ dòng mA/cm². Nên thế đặt vào khi điện hóa siêu âm sẽ lớn hơn.



Hình 3: Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CoP ở thế cung cấp 8 V, (a) không có siêu âm, (b) có siêu âm nhưng không có xung.



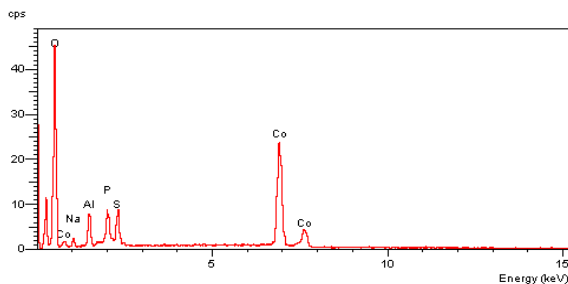
Hình 4: Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) của các hạt CoP có siêu âm và có xung, (a) điện thế 8 V, (b) điện thế 5 V.

Cấu trúc hình thái của các mẫu sau khi chế tạo được khảo sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được chỉ ra trên hình 3. Hình 3a cho thấy, mẫu thu được là màng tương đối mịn khi lắng đọng điện hóa tại điện thế cung cấp cho thiết bị là 8 V và không có siêu âm. Hình 3b là hình thái học của mẫu được chế tạo ở điều kiện thế cung cấp cho hệ là 8 V và có siêu âm. Kết quả chỉ ra rằng, mẫu là các mảnh vỡ của màng

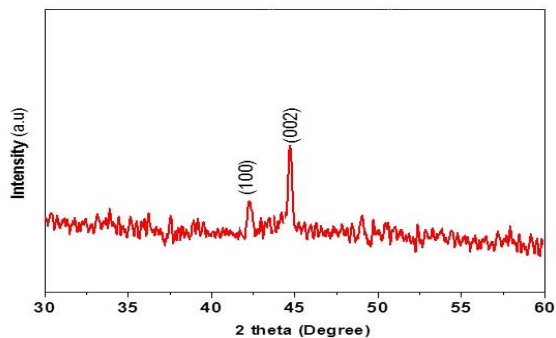
CoP tạo thành với kích thước cỡ 100 – 200 nm. Như vậy, bước đầu đã chế tạo được màng và các mảnh vỡ của màng CoP bằng phương pháp lắng đọng điện hóa.

Các thí nghiệm về điện hóa siêu âm tiếp tục được thực hiện như các điều kiện ở trên, tuy nhiên một xung vuông on/off được đặt vào trong quá trình lắng đọng. Kết quả được thể hiện trên hình 4.

Hình 4a là hình thái học của các hạt CoP đã được chế tạo có dạng hình cầu với kích thước lớn cỡ từ 50 nm – 2 μ m và không đồng đều. Như vậy, yếu tố để hình thành hạt không thể thiếu là xung siêu âm. Kích thước hạt không đồng đều có thể giải thích rằng, với thế đầu vào của máy là 8 V sẽ tạo ra mật độ dòng lớn, khiến cho tốc độ lắng đọng của vật liệu CoP trên điện cực âm nhanh. Để thu được các hạt có kích thước nhỏ và đồng đều nhau, tốc độ lắng đọng của vật liệu CoP phải giảm. Tức là, ta phải giảm thế cung cấp cho thiết bị, ở đây thế được chọn là 5 V. Hình 4b là ảnh hiển vi điện tử quét của các hạt CoP được chế tạo điều kiện điện thế đặt vào hệ là 5 V, có siêu âm và có xung. Các hạt CoP đã được chế tạo có hình dạng, kích thước khá đồng đều nhau với kích thước cỡ 100 nm – 300 nm. Các mẫu này được sử dụng để phân tích cấu trúc, thành phần và đo tính chất từ.



Hình 5: Phổ EDS của hạt CoP

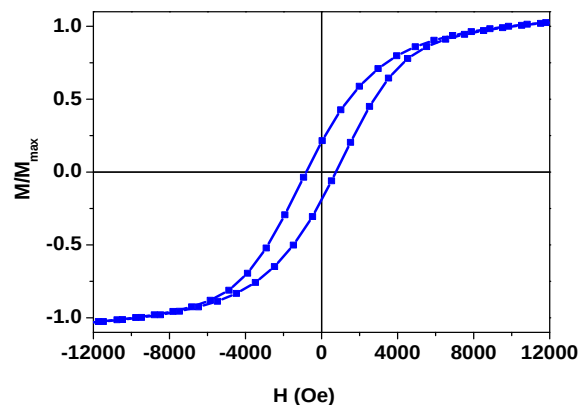


Hình 6: Kết quả đo nhiễu xạ tia X

Thành phần nguyên tố của các hạt nano CoP được đo bằng phổ tán xạ năng lượng (EDS) thể hiện trên hình 5. Kết quả cho thấy, các hạt nano CoP chứa Co và P. Sự xuất hiện đỉnh của S, Na, Al là do đế thủy tinh đựng mẫu trong quá trình đo. Ngoài ra, tỷ lệ thành phần phần trăm nguyên tử Co và P cũng đã được xác định, cụ thể trong mẫu là 88 % Co và 12 % P.

Hình 6 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CoP. Các đỉnh phổ cho thấy mẫu có cấu trúc tinh thể lục giác xếp chặt hcp (100) và hcp (002), trong đó cường độ phổ nhiễu xạ của đỉnh (002) là mạnh nhất [9].

Để xác định tính chất từ của các hạt CoP, mẫu sau khi chế tạo được tiến hành đo tính chất từ bằng từ kế mẫu rung. Từ kết quả đường cong từ trễ của các hạt CoP (hình 7) cho ta thấy, lực kháng từ của mẫu đã được xác định với giá trị $H_c = 756$ Oe. Như vậy, các hạt CoP thu được có tính chất từ cứng. Kết quả thu được tương đương với màng CoP do nhóm tác giả Nosang chế tạo [6].



Hình 7: Đường cong từ trễ của các hạt CoP

KẾT LUẬN

Các hạt nano từ cứng CoP có đường kính hạt từ 100 – 300 nm đã được chế tạo. Thành phần phần trăm nguyên tử của mẫu đã được xác định với kết quả Co là 88 % và P là 12 %. Kết quả cho thấy, điều kiện chế tạo có ảnh hưởng mạnh đến hình dạng, kích thước và sự đồng đều của các hạt. Lực kháng từ đạt 756 Oe cho thấy chất lượng của mẫu tốt.

Tài liệu tham khảo

1. L. Pelecky, D. L. Rieke, Magnetic Properties of Nanostructured Materials, Chemistry of Materials, 8, pp. 1770-1783 (1996).
2. V. Varadan, L.F. Chen, J. Xie, Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials Nanosensors and Nanosystems, WILEY, page 84-88 (2008).
3. C.D.M. Campos, A. Flacker, S.A. Moshkalev, Thin Solid Films 520,4871(2012).
4. E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, Surf. Coat. Technol. 197, 238 (2005).
5. Taeghwan Hyeon, Chemical Synthesis of magnetic nanoparticles, Chem. Commun 927-934 (2003).
6. Nosang V. Myung, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, Paulo T.A. Sumodjo, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 265, pp. 189-198 (2003).
7. Yundan Yua,b, Zhenlun Song,a,n, Hongliang Geb, Guoying Weib, Materials International 24 232–238 (2014).
8. Trần Quốc Tuấn, “Chế tạo và nghiên cứu hạt nano kim loại quý và thử nghiệm ứng dụng trong y học”, Luận án tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội (2015).
9. J.Cui, J. Choi, E. Polikarpov, M. Bowden, W. Xie, G. Li. Z. Nie, N. Zarkevich, M. J. Kramer and D. Johnson, Journal Matrics, 79, pp. 374 (2014).
10. Y. D. Yu, M. G. Li, G. Y. Wei¹ and H. L. Ge¹, Surface Engineering, 29, pp. 767-771 (2013).