

Chế tạo, nghiên cứu tính chất quang, từ của vật liệu nano CoAl_2O_4 cấu trúc spinel

Nguyễn Thị Hiền¹, Nguyễn Xuân Ca¹, Nguyễn Thị Luyên¹, Nguyễn Trung Kiên¹,
Nguyễn Thị Khánh Vân¹, Ngô Thị Lan¹, Phạm Minh Tân^{2*}

¹Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên;

²Khoa Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên.

*Email: tanpm@tnut.edu.vn

Nhận bài: 28/3/2023; Hoàn thiện: 24/5/2023; Chấp nhận đăng: 08/8/2023; Xuất bản: 25/8/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.89.2023.110-116>

TÓM TẮT

Các nano tinh thể (NC) CoAl_2O_4 cấu trúc spinel với kích thước hạt từ 54 - 60 nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với phản ứng pha rắn. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến các tính chất quang, từ, cấu trúc và kích thước hạt được nghiên cứu chi tiết. Cấu trúc spinel và kích thước của các NC CoAl_2O_4 được xác nhận và tính toán thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại và tán xạ Raman được sử dụng để khảo sát đặc trưng dao động và các nhóm liên kết của các NC CoAl_2O_4 . Các tính chất hấp thụ và phát quang của các NC CoAl_2O_4 đã được khảo sát thông qua các phép đo phổ hấp thụ và quang huỳnh quang. Phép đo đường cong từ trễ được sử dụng để xác định bản chất từ tính của vật liệu. Nghiên cứu này cung cấp thông tin mới về các tính chất quang, từ và triển vọng ứng dụng vật liệu nano CoAl_2O_4 trong lĩnh vực in màu kỹ thuật số.

Từ khoá: Spinel; Tính chất quang; Tính chất từ; CoAl_2O_4 ; In màu.

1. MỞ ĐẦU

Các oxit tự nhiên có cấu trúc kiểu spinel (AB_2O_4), trong đó, các cation A (hóa trị hai) và B (hóa trị ba) chiếm các vị trí tứ diện và bát diện tương ứng trong tinh thể đã được sử dụng rộng rãi như các chất màu vô cơ, vật liệu từ tính và các chất xúc tác [1-4]. Trong số đó, aluminat coban (CoAl_2O_4) là một chất vô cơ màu xanh điển hình với các ion Co^{2+} chiếm các vị trí tứ diện và Al^{3+} chiếm các vị trí bát diện trong tinh thể [3, 5]. Sắc tố CoAl_2O_4 màu xanh lam đã đóng một vai trò quan trọng trong việc tạo màu cho các đồ gia dụng, chẳng hạn như tạo màu cho nhựa, sơn, thủy tinh, men sứ và đặc biệt là trong lĩnh vực in màu kỹ thuật số [4, 6, 7]. Điều quan trọng là sắc tố màu xanh lam này có đặc tính quang học rất tốt và có khả năng chống oxy hoá cao với ánh sáng, thời tiết khắc nghiệt, môi trường axit và các tác nhân khí quyển khác.

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã tập trung chế tạo, nghiên cứu tính chất từ và các ứng dụng của vật liệu spinel CoAl_2O_4 . Nhiều phương pháp thực nghiệm như đốt cháy [1], Penchini [8], sol-gel [5, 7], đồng kết tủa [6], thủy nhiệt [9, 10], vi nhũ tương đảo [9] đã được sử dụng để điều chế vật liệu CoAl_2O_4 . Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng màu sắc của CoAl_2O_4 bị ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ chế tạo [10, 11]. Các mẫu thường có màu xanh da trời khi được tổng hợp ở nhiệt độ tương đối thấp và chuyển sang màu xanh lá cây khi được tổng hợp ở nhiệt độ tương đối cao. Tuy nhiên, một số nghiên cứu khác lại cho rằng màu sắc vật liệu CoAl_2O_4 lại phụ thuộc nhiều vào nồng độ pH, tỷ lệ các chất và phương pháp chế tạo [2, 5, 8]. Trong số các phương pháp chế tạo được kể ra ở trên, không có một phương pháp nào là tối ưu, điều quan trọng vẫn là tìm ra các phương pháp đơn giản và các lộ trình hiệu quả về chi phí để tổng hợp vật liệu CoAl_2O_4 bằng việc sử dụng các vật liệu tiền chất rẻ tiền, không độc hại và thân thiện với môi trường.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp sol-gel kết hợp với phản ứng pha rắn để chế tạo các NC CoAl_2O_4 cấu trúc spinel. Ưu điểm của phương pháp kết hợp này là thao tác thí nghiệm đơn giản, có thể chế tạo được các NC CoAl_2O_4 có chất lượng tinh thể tốt và độ tinh khiết cao với khối lượng lượng lớn. Vật liệu nano CoAl_2O_4 được chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau và

khảo sát đồng thời hai tính chất quang và từ với mục đích tìm ra các NC CoAl_2O_4 có các tính chất vật lý thích hợp ứng dụng trong lĩnh vực in màu kỹ thuật số.

2. THỰC NGHIỆM

Đầu tiên hòa tan 16,5g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vào nước cất để tạo dung dịch axit citric. Tiếp theo hòa tan 29,1 g muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol) vào nước cất và thêm 15,6 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0,2 mol) vào khuấy lần được hỗn hợp A. Đổ dung dịch axit citric vào hỗn hợp A và khuấy đều được hỗn hợp B. Thêm từ từ (để điều chỉnh giá trị pH) dung dịch amoniac vào hỗn hợp B và khuấy đều được hỗn hợp C. Dùng giấy chỉ thị màu để đo độ pH của hỗn hợp C đến khi đạt giá trị pH = 9. Đun nóng hỗn hợp C và khuấy liên tục trên máy khuấy từ gia nhiệt để tạo thành chất lỏng dạng xirô sau đó là gel trong suốt màu tím nhạt. Nung gel trong lò nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 500-1000 °C trong thời gian 2 giờ. Các NC CoAl_2O_4 được khảo sát cấu trúc, thành phần thông qua phép đo XRD và EDX. Tính chất dao động và các nhóm liên kết của vật liệu được xác định thông qua các phép đo RS và FT-IR. Các tính chất quang và từ của vật liệu được nghiên cứu thông qua các phép đo phổ hấp thụ, quang huỳnh quang và đường cong từ trễ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc, kích thước và thành phần

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CoAl_2O_4 được tổng hợp ở các nhiệt độ 500, 600, 800 và 1000 °C. Như kết quả quan sát trên hình 1, khi nhiệt độ nung là 500 °C ta không quan sát thấy bất kỳ đỉnh nhiễu xạ nào, chứng tỏ mẫu đang ở trạng thái vô định hình. Với các nhiệt độ nung cao hơn (từ 600 °C), kết quả quan sát cho thấy các mẫu đều có 6 đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng mạng (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440). Vị trí của các đỉnh này phù hợp với các đỉnh nhiễu xạ của CoAl_2O_4 mẫu khối với cấu trúc spinel (thẻ JCPD số 10-458) [12-14], chứng tỏ sự hình thành của pha tinh thể aluminat coban. Sự hiện diện pha spinel đặc trưng được xác nhận bởi sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ (440) ở khoảng góc $2\theta \sim 66^\circ$ [1, 5, 6]. Các đỉnh nhiễu xạ thu được đều có cường độ lớn, ngoài 6 đỉnh trên không quan sát thấy các đỉnh thứ cấp khác. Kết quả này chứng tỏ các mẫu CoAl_2O_4 thu được đều đơn pha và có cấu trúc spinel, các mẫu đều tinh khiết và có sự kết tinh tốt. Có thể nhận thấy, cường độ của các cực đại nhiễu xạ tăng khi nhiệt độ ủ tăng, điều này có thể liên quan đến sự gia tăng độ kết tinh. Kích thước hạt được xác định từ đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất (311) thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X, sử dụng công thức Scherrer [13, 15]:

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

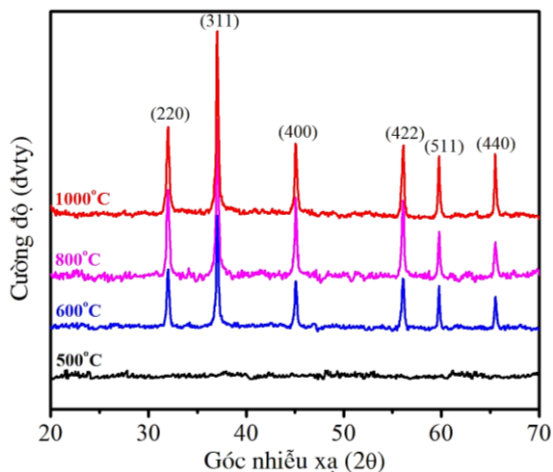
Trong đó: d là kích thước tinh thể trung bình (nm); λ là bước sóng của tia X; $\lambda = 0,154$ nm; β là độ rộng của đỉnh nhiễu xạ tại nửa chiều cao cực đại của đỉnh tính theo radian; θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với đỉnh nhiễu xạ (311). Kích thước tinh thể trung bình của các hạt được tính toán và trình bày trong bảng 1. Có thể nhận thấy kích thước hạt thay đổi không đáng kể khi nhiệt độ nung tăng từ 600 - 1000 °C.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước của các hạt CoAl_2O_4 .

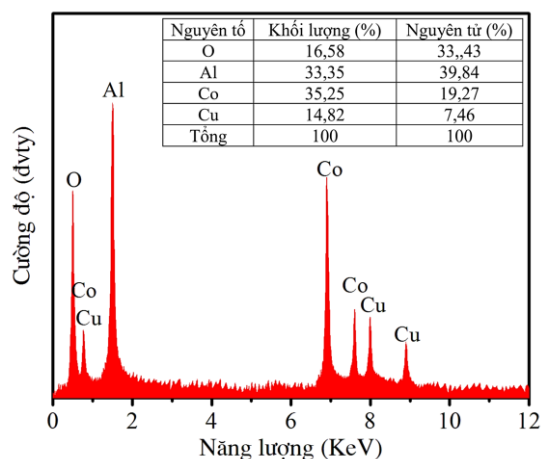
Nhiệt độ nung (°C)	θ (rad)	β (rad)	D (nm)
600	36,96	0,0079	54
800	37,05	0,0079	60
1000	37,14	0,0071	59

Như chúng ta đã biết, phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) cho phép xác định sự có mặt và thành phần của các nguyên tố có trong mẫu. Kết quả ghi phổ EDX của các NC CoAl_2O_4 chế tạo tại nhiệt độ 800 °C được chỉ ra trên hình 2. Từ hình 2 cho thấy có 1 đỉnh phổ đặc trưng của

nguyên tố Al ở vị trí có năng lượng 1,5 KeV; 3 đỉnh phổ đặc trưng của nguyên tố Co trong đó đỉnh phổ ở vị trí năng lượng cao nhất là 7,6 KeV; 1 đỉnh phổ đặc trưng của nguyên tố O ở vị trí có năng lượng 0,5 KeV. Ngoài các nguyên tố của NC CoAl_2O_4 còn quan sát 3 đỉnh phổ của nguyên tố Cu, đây chính là các đỉnh của đế đồng chứa vật liệu. Thành phần % về khối lượng và nguyên tố được quan sát ngay trong hình 2. Từ kết quả quan sát trên hình 2 có thể kết luận mẫu vật liệu CoAl_2O_4 mà chúng tôi tổng hợp được là tinh khiết và không bị lẫn tạp chất.



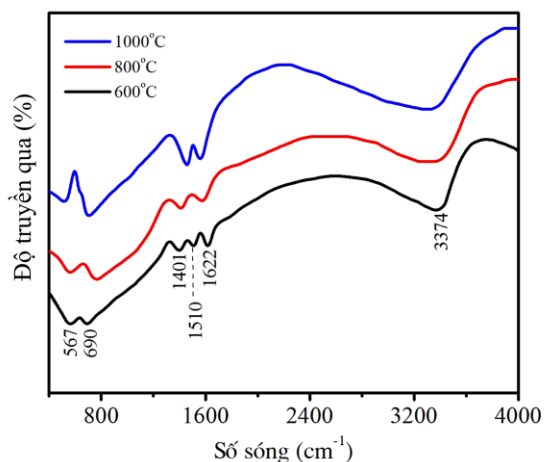
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CoAl_2O_4 nung ở các nhiệt độ khác nhau.



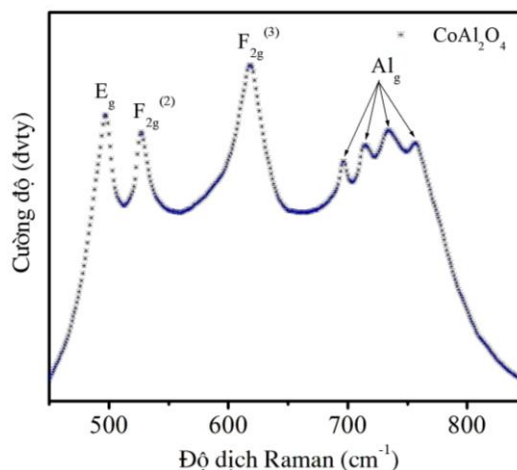
Hình 2. Phổ EDX của các NC CoAl_2O_4 ủ tại nhiệt độ 800 °C.

3.2. Đặc trưng dao động và các nhóm liên kết của vật liệu

Phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) là phổ của các phân tử và nhóm phân tử xuất hiện dưới tác dụng của chùm sáng kích thích có năng lượng phù hợp nằm trong vùng hồng ngoại (IR) làm cho các phân tử, các nhóm phân tử quay và dao động. Các quá trình đó sinh ra phổ hấp thụ hồng ngoại của chất dưới tác dụng của chùm sáng kích thích. Như vậy, thành phần tạo ra phổ FT-IR bao gồm sự quay của phân tử chất và các dao động của các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử. Để xác định các nhóm liên kết và các đặc trưng dao động của các nhóm liên kết trong các mẫu CoAl_2O_4 chúng tôi đo phổ FT-IR của chúng. Hình 3 là phổ FT-IR của các NC CoAl_2O_4 ủ tại các nhiệt độ 600 °C, 800 °C và 1000 °C.



Hình 3. Phổ hấp thụ hồng ngoại của các NC CoAl_2O_4 nung tại các nhiệt độ 600 °C, 800 °C và 1000 °C.



Hình 4. Phổ tán xạ Raman các NC CoAl_2O_4 nung tại nhiệt độ 800 °C.

Quan sát hình 3 ta thấy một số đỉnh ở khoảng 690 và 567 cm^{-1} chứng tỏ sự hình thành của pha spinel CoAl_2O_4 [5, 6]. Đỉnh hấp thụ rộng ở 3374 cm^{-1} được gán cho các dao động đặc trưng của các nhóm hydroxyl liên kết với các ion kim loại [12]. Đỉnh ở 1622 cm^{-1} đại diện cho dao động kéo dãn của các nhóm cacboxyl (COO^-) của các ion citrate tạo phức với các ion kim loại trong các chất trung gian polymetric. Hai đỉnh hấp thụ ở 1401 và 1510 cm^{-1} liên quan đến ion NO_3^- [13]. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng lên, các đỉnh liên quan đến CoAl_2O_4 trở nên rõ nét hơn, cho thấy sự phát triển lớn lên của các tinh thể nano.

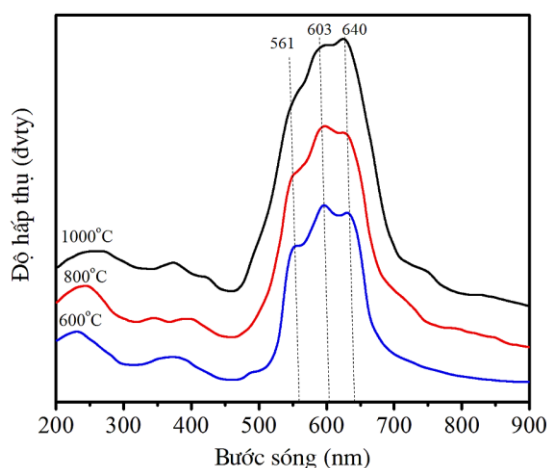
Một phép đo khác hỗ trợ rất tốt cho phép đo FT-IR để nghiên cứu về các mode dao động trong vật liệu là phép đo phổ tán xạ Raman. Hình 4 là phổ tán xạ Raman của các NC CoAl_2O_4 được chế tạo tại nhiệt độ 800 $^\circ\text{C}$ và đo tại nhiệt độ phòng trong phạm vi từ 450 cm^{-1} đến 850 cm^{-1} . Phổ tán xạ Raman của các NC CoAl_2O_4 có bảy đỉnh, các đỉnh này là các đỉnh dao động đặc trưng để nhận biết cấu trúc spinel. Đỉnh có cường độ cao quan sát được ở 496 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết đối xứng Al – O và Co – O, được sinh ra do hiệu ứng mạng cục bộ tại vị trí bát diện (O_h) có đối xứng. Các đỉnh có cường độ trung bình tại 525 và 620 cm^{-1} được tạo ra bởi dao động kéo giãn của liên kết Al – O không đối xứng và đối xứng. Các đỉnh này xác nhận liên kết thứ hai và thứ ba tương ứng của đối xứng F_{2g} [14]. Phổ tán xạ Raman tại vùng từ 700 - 770 nm có 4 đỉnh, các đỉnh này đều liên quan đến mode A_{1g} . Mode A_{1g} , có 4 đỉnh với các vị trí tương ứng là 696 cm^{-1} , 717 cm^{-1} , 733 cm^{-1} , 759 cm^{-1} . Điều này có thể được cho là do sự co lại và kéo dài của các liên kết Al-O và xác nhận rằng dao động A_{1g} có tính chất đối xứng [16].

3.3. Tính chất hấp thụ và phát xạ

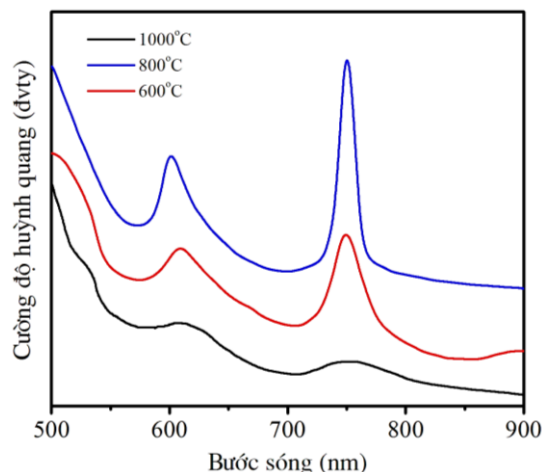
Phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để nghiên cứu mối tương quan giữa sự phân bố cation và các đặc tính quang học tổng hợp của các NC CoAl_2O_4 . Hình 5 cho thấy phổ hấp thụ của các NC CoAl_2O_4 thu được ở các nhiệt độ nung khác nhau trong khoảng bước sóng từ 200 - 900 nm. Trong vùng ánh sáng nhìn thấy ta quan sát thấy vùng hấp thụ rộng có ba đỉnh hấp thụ nằm ở 640 nm (vùng đỏ), 603 (vùng vàng cam) và 561 (vùng xanh lục). Các đỉnh hấp thụ này được quy cho các dịch chuyển cho phép của chuyển tiếp $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ của các ion Co^{2+} (cấu hình $3d^7$) trong trường ligand tứ diện và bát diện có cấu trúc kiểu spinel và tạo màu xanh lam cho các mẫu [17, 18]. Sự xuất hiện của 3 đỉnh hấp thụ này có thể là do biến dạng Jahn-Teller của cấu trúc tứ diện [19]. Trong khi đó các đỉnh hấp thụ trong phạm vi 300 - 450 nm xuất hiện trong phổ có thể là do sự hiện diện của ion Al^{3+} trong các vị trí bát diện [20, 21]. N. Srisawad cũng đã chứng minh rằng tỷ phần của các ion Co^{2+} trong một trường ligand tứ diện quyết định về màu xanh lam của vật liệu CoAl_2O_4 [16]. Các kết quả nghiên cứu của N. Srisawad đã chỉ ra rằng màu sắc của vật liệu CoAl_2O_4 phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ nung mẫu và vào tỷ số giữa Co và Al trong mẫu $\text{Co}_{3-s}\text{Al}_s\text{O}_4$ với màu xanh lam sáng nhất thu được khi $s = 2,25$ [16]. Các nghiên cứu [23, 24] đã chỉ ra rằng cường độ của ba đỉnh hấp thụ trong vùng 300 - 450 nm giảm khi giá trị s tăng lên có thể là do sự hình thành của hợp chất Al_2O_3 màu trắng từ Al dư trong các mẫu, dẫn đến làm giảm cường độ màu xanh lam của mẫu và việc giảm kích thước hạt có thể ảnh hưởng đến sự thay đổi vùng cấm quang của vật liệu. Tuy nhiên, trong một nghiên cứu khác, M. S. Niasari lại cho rằng sự chuyển màu xanh lam rõ hơn là do kích thước hạt giảm [14].

Hình 6 biểu diễn phổ huỳnh quang của các NC CoAl_2O_4 ở các nhiệt độ khác nhau. Khi được kích thích bởi bước sóng 400 nm, phổ huỳnh quang của các NC CoAl_2O_4 quan sát thấy hai đỉnh phát xạ, một đỉnh ở khoảng 600 nm và đỉnh kia ở 750 nm. Các nghiên cứu trước đây đã cho rằng hai đỉnh phát xạ này tương ứng với các chuyển mức $^2\text{E}(\text{G}) \rightarrow ^4\text{A}_2(\text{F})$ (600 nm) và $^4\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow ^4\text{A}_2(\text{F})$ (750 nm) của các ion Co^{2+} [20-22]. Có thể nhận thấy cường độ phát xạ của mẫu được nung ở 800 $^\circ\text{C}$ được tăng cường đáng kể so với mẫu được nung ở 600 $^\circ\text{C}$. Kết quả này có thể là do khi nung ở nhiệt độ 800 $^\circ\text{C}$ chất lượng kết tinh của mẫu là tốt nhất, vì vậy xuất hiện ít sai hỏng mạng. Đối với các vật liệu phát quang khi sai hỏng mạng nhiều sẽ xuất hiện các tâm bắt hạt tải, tái hợp không bức xạ sẽ làm giảm cường độ huỳnh quang của mẫu. Tuy nhiên, khi nhiệt độ

nung quá cao (1000 °C) cường độ huỳnh quang của mẫu lại giảm mạnh như quan sát trong hình 6, cường độ huỳnh quang giảm khi nhiệt độ nung quá cao có thể là do sự xuất hiện nhiều sai hỏng mạng tại nhiệt độ này. Phổ huỳnh quang của CoAl_2O_4 với các đỉnh phát quang đặc trưng quan sát được trong hình 6 cũng là một bằng chứng xác nhận sự tồn tại của các ion Co^{2+} tứ diện trong Spinel [22, 23].



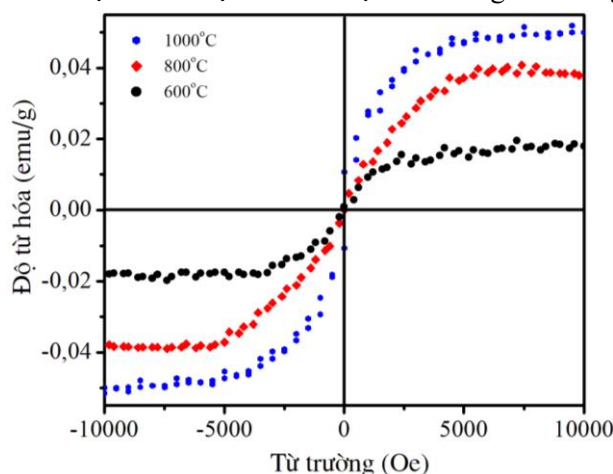
Hình 5. Phổ hấp thụ của các NC CoAl_2O_4 ủ tại các nhiệt độ 600 °C, 800 °C và 1000 °C.



Hình 6. Phổ huỳnh quang của các NC CoAl_2O_4 ủ tại các nhiệt độ 600 °C, 800 °C và 1000 °C.

3.4. Tính chất từ

Hình 7 là đường cong từ trễ của các NC CoAl_2O_4 được nung ở các nhiệt độ khác nhau và được đo ở nhiệt độ phòng 300K. Chúng ta không quan sát thấy vòng lặp trễ, từ dư và lực kháng từ ở 300K đối với tất cả các mẫu chứng tỏ tính chất siêu thuận từ và đơn đô-men tinh thể của vật liệu [24]. Tính chất siêu thuận từ tại nhiệt độ phòng có nghĩa là nhiệt năng có thể vượt qua thế năng dị hướng của một hạt đơn lẻ và độ từ hóa thực của các hạt khi không có trường bên ngoài [25].



Hình 7. Đường cong H-M của các NC CoAl_2O_4 ủ tại các nhiệt độ 600 °C, 800 °C và 1000 °C.

Giá trị từ độ bão hòa M_s tăng từ 0,02 emu/g đến 0,053 emu/g khi nhiệt độ nung mẫu tăng từ 600 - 1000 °C. Giá trị từ độ bão hòa cao của các NC CoAl_2O_4 nung tại nhiệt độ 1000 °C có thể là do trên thực tế khi các mẫu được nung ở nhiệt độ cao thì các tính năng dị hướng của các tinh thể nano này đã tăng cường tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, ưu tiên định hướng [26]. Như đã phân tích ở trên, khi nhiệt độ tăng thì kích thước của các hạt tăng, vì vậy, có thể nói rằng từ độ bão hòa

M_s của các hạt tăng khi kích thước của các hạt tăng lên. Như chúng ta đã biết, hiệu ứng bề mặt phụ thuộc rất mạnh vào kích thước hạt nên hiệu ứng bề mặt có thể dẫn đến giảm độ từ hóa trong các hạt ferit nhỏ. Mức giảm này có liên quan đến các cơ chế khác nhau, chẳng hạn như sự tồn tại của một lớp từ tính chết trên bề mặt hạt, sự tồn tại của spin Canted hoặc sự tồn tại của spin bề mặt [27]. Ngoài các cơ chế trên, một hiệu ứng bề mặt khác cũng liên quan đến sự phụ thuộc của độ từ hóa vào kích thước hạt là hiệu ứng tăng cường dị hướng từ (K_{eff}) khi kích thước hạt giảm dần [27]. Ngoài hiệu ứng bề mặt, đặc tính rối loạn trật tự của các mẫu cũng có ảnh hưởng mạnh mẽ đến việc giảm của từ hóa bão hòa [26]. Từ kết quả quan sát trên các hình 6 và hình 7 nhận thấy để thu được các NC $CoAl_2O_4$ vừa có tính chất quang và từ tốt thì nhiệt độ nung là 800 °C.

4. KẾT LUẬN

Các NC $CoAl_2O_4$ cấu trúc spinel, chất lượng tinh thể tốt với kích thước hạt từ 54 - 60 nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với phản ứng pha rắn. Phổ hấp thụ của các NC $CoAl_2O_4$ có ba đỉnh hấp thụ ở 630 nm (đỏ), 598 nm (vàng cam) và 552 nm (xanh lục). Các đỉnh hấp thụ này được quy cho các chuyển tiếp cho phép ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ của các ion Co^{2+} (cấu hình $3d^7$) trong trường ligand tứ diện và bát diện có cấu trúc kiểu spinel và tạo màu xanh lam cho các mẫu. Sự xuất hiện của 3 đỉnh hấp thụ này là do biến dạng Jahn-Teller của cấu trúc tứ diện. Các đỉnh hấp thụ trong phạm vi 300 - 450 nm xuất hiện trong phổ là do sự hiện diện của ion Al^{3+} trong các vị trí bát diện. Phổ quang huỳnh quang của các NC $CoAl_2O_4$ quan sát thấy hai đỉnh phát xạ ở 600 nm và 750 nm. Hai đỉnh phát xạ này tương ứng với các chuyển mức ${}^2E(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$ (600 nm) và ${}^4T_1(P) \rightarrow {}^4A_2(F)$ (750 nm) của các ion Co^{2+} . Đường cong từ trễ của tất cả các mẫu chứng tỏ tính chất siêu thuận từ và đơn đô-men tinh thể của các NC $CoAl_2O_4$. Kết quả nghiên cứu cho thấy để thu được các NC $CoAl_2O_4$ vừa có tính chất quang và từ tốt thì nhiệt độ nung là 800 °C.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2023-TNA-08.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. Wu, S. Sun, J. Song, et al, "Iron-facilitated dynamic active-site generation on spinel $CoAl_2O_4$ with self-termination of surface reconstruction for water oxidation", *Nat. Catal*, **Vol. 2**, pp. 763–772, (2019).
- [2]. S. Khademolhoseini, R. Talebi, "Green synthesis and characterization of cobalt aluminate nanoparticles and its photocatalyst application", *J. Mater. Sci. Mater. El*, **Vol. 27**, pp. 2938–2943, (2016).
- [3]. T. Gholami, M. Salavati-Niasari, S. Varshoy, "Investigation of the electrochemical hydrogen storage and photocatalytic properties of $CoAl_2O_4$ pigment: Green synthesis and characterization", *Int. J. Hydrogen Energy*, **Vol. 41**, pp. 9418–9426, (2016).
- [4]. J. Li, M.J. Xu, G. Yao, B. Lai, "Enhancement of the degradation of atrazine through $CoFe_2O_4$ activated peroxymonosulfate (PMS) process: kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation", *Chem. Eng. J*, **Vol. 348**, pp. 1012–1024, (2018).
- [5]. X. Duan, M. Pan, F. Yu, D. Yuan, "Synthesis, structure and optical properties of $CoAl_2O_4$ spinel nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds*, **Vol. 509**, pp. 1079–1083, (2011).
- [6]. D. L. Wei, Z. L. Jia, K. G. Jing, "Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_4$ spinel powder by low temperature combustion", *J. Eur. Ceram. Soc*, **Vol. 23**, pp. 2289, (2003).
- [7]. Y. Zhao, H. Z. An, J. Feng, Y. M. Ren, J. Ma, "Impact of Crystal Types of $AgFeO_2$ Nanoparticles on the Peroxymonosulfate Activation in the Water", *Environ. Sci. Technol*, **Vol. 53**, pp. 4500–4510, (2019).
- [8]. T. Yu, Z X Shen, Y. Shi, J Ding, "Cation migration and magnetic ordering in spinel $CoFe_2O_4$ powder: micro-Raman scattering study", *J. Phys. Condense Matter*, **Vol. 14**, pp. 613, (2002).
- [9]. L. Torkian, M. Daghighi, "Effects of β -alanine on morphology and optical properties of $CoAl_2O_4$ nanoparticles as a blue pigment", *Adv. Powder technol*, **Vol. 25**, pp. 739-744, (2014).
- [10]. A. Irshad, M. Shahid, S. M. El-Bahy, I. H. El-Azab, G. A.M. Mersal, M. M. Ibrahim, P. O. Agboola, I. Shakir, "Nickel doped $CoAl_2O_4@CNT$ nanocomposite: Synthesis, characterization, and evaluation of sunlight driven catalytic studies", *Phys. B: Condensed Matter*, **Vol. 636**, pp. 413873, (2022).
- [11]. I. T. Ho, K. C. Chang, D. Tiparti, A. C. Yeh, S. Tin, "Toward the Understanding of $CoAl_2O_4$ Additions on the Formation of Microstructure in Alloy 718 Processed by Laser Powder Bed Fusion", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **Vol. 54**, pp. 23–38, (2023).

- [12].S. Cava, S. M. Tebcherani, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. A. Varela, "Structural and spectroscopic analysis of γ - Al_2O_3 to α - Al_2O_3 - CoAl_2O_4 phase transition", Mater. Chem. Phys, **Vol. 97**, pp. 102-108, (2006).
- [13].D. Rangappa, S. Ohara, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Adschiri, "Synthesis and organic modification of CoAl_2O_4 nanocrystals under supercritical water conditions", Journal of Materials Chemistry, **Vol. 17**, pp. 4426-4429, (2007).
- [14].M. S. Niasari, M. F. Khouzani, F. Davar, "Bright blue pigment CoAl_2O_4 nanocrystals prepared by modified sol-gel method", J. sol-gel Sci. technol, **Vol. 52**, pp. 321-327, (2009).
- [15].L. Fei, W. Zhang, L. He, X. Bai, Y. Song, Y. Zhao. "3D porous flower-like CoAl_2O_4 to boost the photocatalytic CO_2 reduction reaction", J. Mater. Chem. A, **Vol. 11**, pp. 2826-2835, (2023).
- [16].N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, J. Panpranot, "Formation of CoAl_2O_4 nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor", Journal of Nanomaterials, **Vol. 2012**, 108369, 8 pages, (2012).
- [17].M. Zayat, D. Levy, "Blue CoAl_2O_4 Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods", Chemistry of Materials, **Vol. 12**, pp. 2763-2769, (2000).
- [18].R. Chueachot, R. Nakhong, "Synthesis and optical properties of blue pigment CoAl_2O_4 nanofibers by electrospinning", Materials Letters, **Vol. 259**, pp. 126904, (2020).
- [19].S. Guo, H. Tang, L. You, H. Zhang, J. Li, K. Zhou, "Combustion synthesis of mesoporous CoAl_2O_4 for peroxydisulfate activation to degrade organic pollutants", Chinese Chemical Letters, **Vol. 32**, pp. 2828-2832, (2021).
- [20].K. S. Ahn, Y. Yan, M. S. Kang, J. Y. Kim, S. Shet, " CoAl_2O_4 - Fe_2O_3 / CoAl_2O_4 - Fe_2O_3 p-n-nanocomposite electrodes for photoelectrochemical cells", Appl. Phys. Lett, **Vol. 95**, pp. 022116, (2009).
- [21].L. Weizhong, Q. Qiu, F. Wang, S. Wei, B. Liu, Z. Luo, "Sonochemical synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under various preparation parameters", Ultrasonics Sonochemistry, **Vol. 17**, pp. 793-801, (2010).
- [22].G. Y. Lee, K. H. Ryu, H. G. Kim, Y. Y. Kim, "The Preparation of Blue CoAl_2O_4 Powders by the Malonate Method: The Effect of the Amount of Malonic Acid Used, the Formation Pathway of CoAl_2O_4 Crystallites", Bull. Korean Chem. Soc, **Vol. 30**, pp. 373, (2009).
- [23].K. Agilandewari, A. R. Kumar, "Synthesis, Characterisation, Synthesis, characterisation, optical and luminescence properties of CoAl_2O_4 ", Solid State Physics AIP Conf. Proc 1665, **120022**, (2015).
- [24].J. Chandradassa, M. Balasubramanianb, K. H. Kim, "Size effect on the magnetic property of CoAl_2O_4 nanopowders prepared by reverse micelle processing", Journal of Alloys and Compounds, **Vol. 506**, pp. 395-399, (2010).
- [25].S. Sun, H. Zheng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, "Monodisperse $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles", J. Am. Chem. Soc, **Vol. 126**, pp. 273-279, (2004).
- [26].D. Yu, X. Sun, J. Zou, Z. Wang, F. Wang, K. Tang, "Oriented Assembly of Fe_3O_4 Nanoparticles into Monodisperse Hollow Single-Crystal Microspheres", J. Phys. Chem. B, Vol. 110, pp. 21667-21671, (2006).
- [27].R. H. Kodama, "Magnetic nanoparticles", J. Magn. Magn. Mater, **Vol. 200**, pp. 359-372, (1999).

ABSTRACT

Synthesis, optical and magnetic properties of spinel-structured CoAl_2O_4 nanomaterials

Spinel-structured CoAl_2O_4 nanocrystals (NCs) with sizes from 54-60 nm have been successfully fabricated by the sol-gel method combined with a solid-phase reaction. The effect of sample annealing temperature on optical and magnetic properties, structure, and size was investigated. The spinel structure and size of the CoAl_2O_4 NCs were confirmed and calculated through X-ray diffraction (XRD). The vibrational characteristics and binding groups of the CoAl_2O_4 NCs were investigated by infrared absorption spectroscopy and Raman scattering. The absorption and luminescence properties of the CoAl_2O_4 NCs were investigated through absorption spectroscopy and fluorescence measurements. Hysteresis curve measurement was used to determine the magnetic nature of the material. This study provides new information on optical and magnetic properties and application prospects of CoAl_2O_4 nanomaterials in the field of digital color printing.

Keywords: Spinel; Optical properties; Magnetic properties; CoAl_2O_4 ; Color printing.