

Bài báo nghiên cứu

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN
CỦA VẬT LIỆU NANO PEROVSKITE HOLMIUM PHA TẠP COBALT**

**Nguyễn Anh Tiến^{1*}, Nguyễn Hoàng Huy¹, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Lê Thị Việt Hoa¹,
Phùng Viết Đức², Nguyễn Thúy An², Nguyễn Tuấn Lợi², Nguyễn Thị Kim Chung³**

¹Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

³Trường Đại học Thủ Dầu Một, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Anh Tiến – Email: tienna@hcmue.edu.vn

Ngày nhận bài: 15-3-2025; Ngày nhận bài sửa: 17-4-2025; Ngày nhận đăng: 18-4-2025

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, các hạt nano perovskite holmium pha tạp cobalt ($\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ với $x = 0; 0,1$ và $0,2$ tính theo lý thuyết) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản với tác nhân kết tủa là dung dịch NaOH 5%. Các tinh thể nano đơn pha perovskite $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ tạo thành sau khi nung kết tủa khô ở 850°C trong 1 giờ có kích thước khoảng 50-70 nm. Vật liệu nano trên cơ sở perovskite holmium pha tạp cobalt có độ hấp thụ ánh sáng mạnh ở vùng tử ngoại và vùng khả kiến. Giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu giảm dần theo chiều tăng nồng độ cobalt pha tạp ($E_g = 1,92\text{-}1,71\text{ eV}$). Các điện cực $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ cho thấy sự phù hợp khi sử dụng làm vật liệu điện cực dương của pin lithium ion. Cụ thể, điện cực anode chế tạo từ vật liệu perovskite $\text{HoFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ thể hiện giá trị dung lượng sạc đạt $288,97\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ sau 70 chu kỳ, tương ứng với tỉ lệ giữ lại dung lượng 126,42% so với chu kỳ đầu tiên.

Từ khóa: pha tạp cobalt; perovskite holmium; pin lithium-ion; tính chất điện; tính chất quang; vật liệu nano

1. Mở đầu

Trong vài thập kỉ qua, các hợp chất perovskite orthoferrite dạng RFeO_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Nd} \dots$) đã được quan tâm nghiên cứu cả về khía cạnh cơ bản như nghiên cứu đặc tính cấu trúc, tính chất quang, tính chất điện và tính chất từ (Li et al., 2021; Nakhaei et al., 2021; Nguyen et al., 2024; Warhi et al., 2018); lẫn nghiên cứu ứng dụng như tính xúc tác quang phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong xử lý môi trường (Kondrashokova et al., 2018; Martinson et al., 2020), làm cảm biến phát hiện các khí độc ở nồng độ thấp (Song et al., 2020), làm vật liệu mới ứng dụng trong các hệ thống lưu trữ/chuyển đổi năng lượng do chúng có khả năng thực hiện các chức năng phức tạp và độc đáo (Nguyen et al., 2023;

Cite this article as: Nguyen, A. T., Nguyen, H. H., Nguyen, T. T. T., Le, T. V. H., Phùng V. D., Nguyen, T. A., Nguyen, T. L., & Nguyen, T. K. C. (2025). Synthesis and investigation of the optical and electrical properties of cobalt-doped holmium orthoferrite nanoparticles. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 22(5), 790-800. [https://doi.org/10.54607/hcmue.js.22.5.4808\(2025\)](https://doi.org/10.54607/hcmue.js.22.5.4808(2025))

Pena et al., 2001; Tan et al., 2017).

Một trong các perovskite đang được quan tâm nghiên cứu là holmium orthoferrite ($o\text{-HoFeO}_3$) (Martinson et al., 2020; Song et al., 2020; Habib et al., 2017; Kondrashokova et al., 2018). Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các tính chất hóa lí của vật liệu perovskite $o\text{-HoFeO}_3$ được cải thiện đáng kể nếu mạng tinh thể của chúng được pha tạp thêm các nguyên tố chuyển tiếp phù hợp, đặc biệt khi vật liệu này được tổng hợp dưới dạng kích thước nanomet. Thật vậy, nghiên cứu của Angadi cùng cộng sự chỉ ra rằng pha tạp 20% nguyên tử scandium làm thay đổi bản chất từ phản sắt từ của perovskite HoFeO_3 sang sắt từ của vật liệu pha tạp ($\text{HoFe}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_3$) (Angadi et al., 2020). Trong một nghiên cứu khác, sự pha tạp nickel trong orthoferrite holmium với $x = 0,0; 0,1$ và $0,3$ làm giảm giá trị năng lượng vùng cấm từ $3,71$ eV xuống $3,29$ eV; trong khi đó, các đặc trưng từ tính lại có xu hướng tăng mạnh (Habib et al., 2017).

Trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, cobalt và iron là hai nguyên tố chuyển tiếp họ d liên tiếp nhau ($_{26}\text{Fe}$, $_{27}\text{Co}$), xếp cùng nhóm VIIIB, có tính chất lí hóa tương tự nhau, nên sự thay thế lẫn nhau trong các perovskite nhằm khám phá ra các tính chất mới được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm (Feng et al., 2011; Samvanshi et al., 2019; Nguyen et al., 2021; Wang et al., 2023; Nguyen et al., 2018). Vật liệu nano trên cơ sở perovskite holmium và pha tạp đã được nghiên cứu tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như phản ứng pha rắn, phương pháp sol-sol sử dụng các polymer hữu cơ khác nhau, thủy nhiệt, vi sóng... Nhìn chung, mỗi phương pháp tổng hợp đều có những ưu và nhược điểm riêng. Do đó, tùy thuộc vào điều kiện thiết bị của phòng thí nghiệm và mục tiêu nghiên cứu, mỗi nhóm nghiên cứu đều lựa chọn phương pháp phù hợp để tổng hợp đối tượng quan tâm nghiên cứu. Trong các nghiên cứu đã công bố, các perovskite RFeO_3 pha tạp các nguyên tố khác nhau đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản (Nguyen et al., 2018; Nguyen et al., 2021; Nguyen et al., 2023; Nguyen et al., 2024). Trong phương pháp này, các cation kim loại chuyển tiếp được thủy phân từ từ trong nước nóng trước ($t^\circ > 95^\circ\text{C}$) nhằm giảm kích thước hạt đến thang nanomet, sau đó để nguội rồi mới thêm vào tác nhân kết tủa thích hợp. Theo hiểu biết tốt nhất của chúng tôi, nghiên cứu tính chất quang và tính chất điện của vật liệu nano perovskite holmium pha tạp cobalt với các tỉ lệ khác nhau, tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa chưa được công bố.

Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là tổng hợp vật liệu nano perovskite holmium pha tạp cobalt dạng bột bằng phương pháp đồng kết tủa, phân tích các đặc tính cấu trúc tinh thể, tính chất quang và tính chất điện hóa của chúng.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất sử dụng cho thí nghiệm đều của hãng Sigma-Aldrich với độ tinh khiết 99,9%. Hệ nano-perovskite $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1$ và $0,2$ tính theo công thức lí thuyết) được tổng hợp theo qui trình thực nghiệm đơn giản gồm các bước sau đây (Nguyen et al., 2021; Tran et al., 2024).

Bước 1. Cân các muối tiền chất theo tỉ lệ mol thích hợp rồi cho vào 50 mL nước cất hai lần trong cốc dung tích 100 mL, khuấy từ khoảng 15 phút cho hỗn hợp muối tan hết.

Bước 2. Dùng buret nhỏ từng giọt dung dịch chứa hỗn hợp muối ở trên vào cốc đựng 450 mL nước nóng ($t^\circ > 95^\circ\text{C}$) và khuấy từ liên tục. Sau khi cho hết dung dịch muối, hệ tiếp tục được gia nhiệt và khuấy trong 15 phút trước khi để dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng ($\sim 30^\circ\text{C}$).

Bước 3. Chuẩn bị dung dịch NaOH 5% rồi nhỏ từng giọt từ buret vào hệ thu được ở trên và khuấy từ liên tục. Lượng dung dịch NaOH 5% được lấy dư để kết tủa hết các cation kim loại trong hệ (nhận biết bằng màu hồng của giấy phenolphthalein).

Bước 4. Hệ kết tủa được khuấy liên tục trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Sau đó để lắng trong khoảng 15 phút rồi lọc lấy kết tủa bằng máy hút chân không và rửa bằng nước cất đến pH ~ 7 . Các hạt nano perovskite $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1$ và $0,2$) thu được sau khi nung bột kết tủa ở 850°C trong 1 giờ. Việc lựa chọn nhiệt độ nung 850°C là dựa vào các nghiên cứu (Nguyen et al., 2024; Tran et al., 2024), trong đó các perovskite thu được là đơn pha, có độ kết tinh tốt và đạt kích thước nanomet.

Để thuận tiện cho việc phân tích và biện luận kết quả, các mẫu được kí hiệu lần lượt là HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 tương ứng với các công thức tính theo lý thuyết là HoFeO_3 , $\text{HoFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ và $\text{HoFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$.

Thành phần pha tinh thể của các mẫu vật liệu nano $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X bột (PXRD), sử dụng máy phân tích EMPYREAN của hãng PANalytical (Hà Lan). Chế độ đo, bao gồm: cathode bằng đồng với bước sóng $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, góc quét $2\theta = 10 - 80^\circ$, tốc độ quét $0,02^\circ/\text{s}$.

Thành phần các nguyên tố Ho, Fe, Co và O trong các mẫu được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), sử dụng kính hiển vi quét xạ trường S-4800 (hãng Hitachi, Nhật Bản) kết hợp với máy phân tích thành phần nguyên tố EDX H-7593 (hãng Horiba, Anh). Thực nghiệm được tiến hành tại ba điểm trên mỗi mẫu, sau đó tính giá trị trung bình và suy ra công thức thực nghiệm của các mẫu vật liệu.

Hình thái và kích thước hạt của các mẫu vật liệu được quan sát dưới kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) Joel JEM-1400 (hãng Hitachi, Nhật Bản).

Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu bột $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ được nghiên cứu trên máy quang phổ UV-2600 (hãng Shimadzu, Nhật Bản). Giá trị năng lượng vùng cấm bán dẫn (E_g , eV) của các mẫu bột được tính bằng cách sử dụng phương trình Tauc như trong nghiên cứu (Wang et al., 2019; Wang et al., 2023).

$$Ah\nu = \sqrt{\alpha(h\nu - E_g)} \quad (1)$$

trong đó, A là hệ số hấp thụ quang học, $h\nu$ là năng lượng photon, α là hằng số. Việc ngoại suy các phần tuyến tính của đường cong hướng tới sự hấp thụ bằng không ($y = 0$) và cắt trục hoành tại giá trị E_g gọi là năng lượng vùng cấm của mẫu.

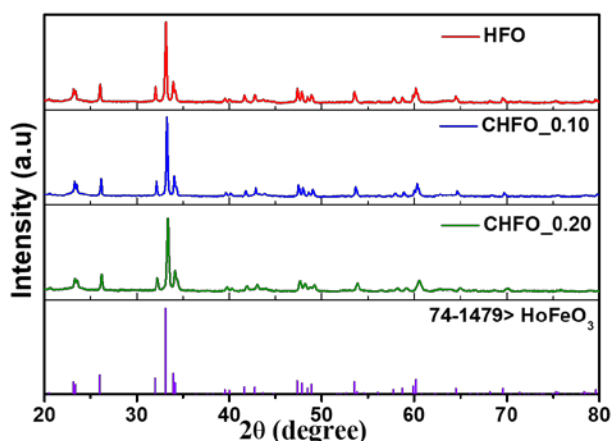
Mẫu bột nano $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ sau nung được sử dụng làm điện cực anode trong pin Li-ion bằng cách kết hợp với super P và chất kết dính poly(acrylic acid) trong dung môi ethanol với tỉ lệ khối lượng 70:15:15. Chúng được khuấy trộn trong 24 giờ để thu được hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo, hỗn hợp này được phủ lên tấm đồng bằng doctor blade, điện cực sau đó được sấy ở 80°C trong 12 giờ trước khi được đục thành miếng tròn với đường kính 15

mm. Các điện cực anode này được đóng thành pin cúc áo (CR2032) cùng với các thành phần khác như điện cực đếm và so sánh (tấm lithium), màng ngăn (Celgard 2400), dung dịch điện giải (dung dịch 1M LiPF_6 trong hỗn hợp ethylene carbonate và diethyl carbonate tỉ lệ 1:1) trong buồng thao tác chân không (MBRAUN).

Dung lượng phóng/sạc của điện cực HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 được kiểm tra trên máy phóng sạc Neware ở mật độ dòng điện $0,1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ trong vùng điện thế 0,01-3,00 V (so với Li/Li^+).

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là giản đồ PXRD của các mẫu bột khô sau khi nung ở 850°C trong 1 giờ. Kết quả cho thấy chỉ ghi nhận được các peak có cường độ cao trùng với vị trí các peak của chất chuẩn HoFeO_3 trong ngân hàng giản đồ (PDF number > 74-1479: HoFeO_3 , Holmium Iron Oxide). Trên giản đồ Hình 1 không quan sát thấy các peak ứng với các pha tạp chất khác như Fe_2O_3 , Ho_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ hay CoFe_2O_4 , chứng tỏ sự pha tạp ion cobalt vào mạng tinh thể perovskite HoFeO_3 thành công. Dẫn chứng này cũng được đề cập đến trong một số nghiên cứu về các perovskite RFeO_3 pha tạp các nguyên tố chuyển tiếp khác nhau như $\text{HoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (Habib et al., 2017), $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Nguyen et al., 2021; Samvanshi et al., 2019), $\text{NdFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (Nguyen et al., 2023), $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Nguyen et al., 2018), $\text{LuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Wang et al., 2023).



Hình 1. Giản đồ PXRD của vật liệu nano $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

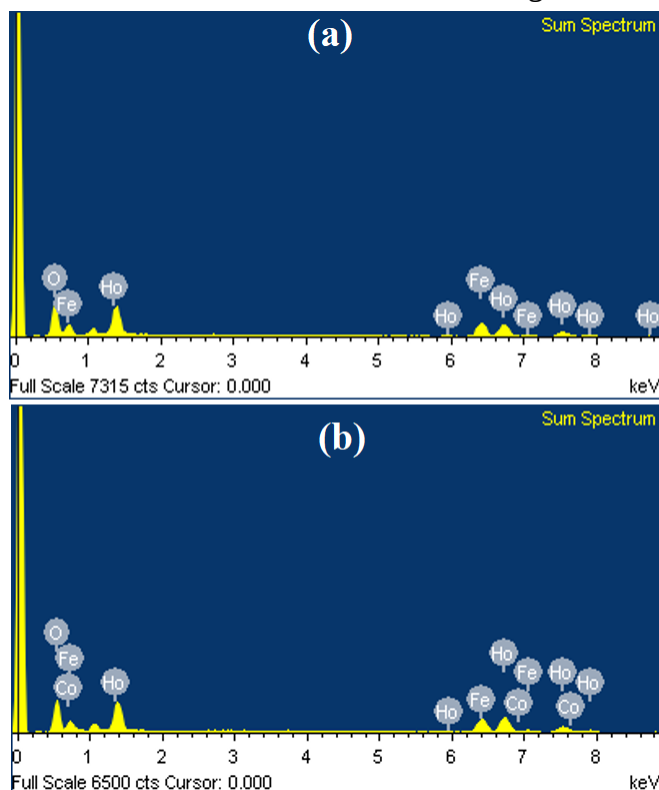
tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa sau khi nung ở 850°C trong 1 giờ

Bảng 1. Kết quả phân tích EDX của các mẫu HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 nung ở 850°C trong 1 giờ

Công thức tính theo lý thuyết	Thành phần nguyên tử, %				Công thức thực nghiệm
	Ho	Co	Fe	O	
HFO	18,23	-	18,05	63,72	$\text{Ho}_{1.01}\text{FeO}_{3.53}$
CHFO_0.10	19,01	1,90	17,30	61,79	$\text{HoFe}_{0.91}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3.27}$
CHFO_0.20	18,93	3,46	14,81	62,80	$\text{HoFe}_{0.78}\text{Co}_{0.18}\text{O}_{3.31}$

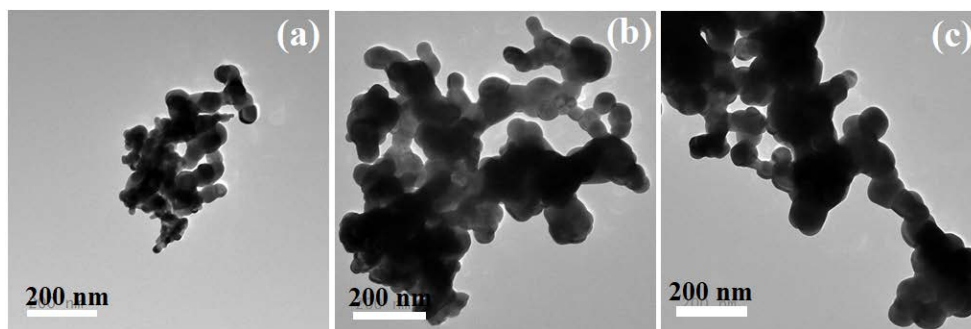
Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố (định tính và định lượng) của các mẫu HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 được trình bày trên Hình 2 và Bảng 1. Mẫu HFO chỉ ghi nhận

được các peak ứng với các nguyên tố có trong thành phần dự kiến là Ho, Fe và O (Hình 2a), riêng mẫu CHFO_0.10 có thêm peak ứng với Co (Hình 2b). Bảng 1 cũng cho thấy phần trăm nguyên tử của các nguyên tố Ho, Fe, Co và O trong các mẫu $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ gần với công thức dự kiến ban đầu theo lí thuyết. Điều này được cho là do bán kính và nguyên tử khối của cặp ion Fe^{3+} ($r = 0,65\text{\AA}$, $\text{Fe} = 55,93$) và Co^{3+} ($r = 0,61\text{\AA}$, $\text{Co} = 55,85$) là xấp xỉ nhau, nên sự thay thế vị trí giữa chúng trong các nút mạng tinh thể perovskite HoFeO_3 xảy ra thuận lợi (Habib et al., 2017; Nguyen et al., 2021, Samvanshi et al., 2019; Wang et al., 2023).



Hình 2. Phổ EDX của các mẫu HFO và CHFO_0.10 nung ở 850 °C trong 1 giờ

Hình 3 trình bày ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 nung ở 850 °C trong 1 giờ. Có thể thấy các hạt nano $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ tổng hợp được có dạng gần như hình cầu hoặc hình cầu với biên cạnh yếu (xét các hạt nano riêng lẻ), kích thước các hạt nano riêng lẻ quan sát được vào khoảng 50-70 nm. Từ Hình 3 cũng dễ dàng nhận thấy các hạt nano có xu hướng kết tụ lại với nhau, hình thành các đám hạt nano hoặc chuỗi hạt nano định hướng ngẫu nhiên trong không gian. Sự kết tụ xảy ra có thể là do sự hình thành các hạt nano với kích thước nhỏ, năng lượng bề mặt lớn (hiệu ứng kích thước nano), nên chúng có xu hướng kết tụ để giảm năng lượng bề mặt. Sự kết tụ giữa các hạt nano cũng được công bố đối với một số hệ perovskite RFeO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb} \dots$) khác nhau tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt như trong các nghiên cứu (Kondrashkova et al., 2018; Martinson et al., 2020; Nakhaei et al., 2021; Nguyen et al., 2024; Wang et al., 2019). Ngoài ra, ảnh TEM trên Hình 3 cũng cho thấy sự pha tạp nguyên tố cobalt vào mạng tinh thể perovskite holmium ảnh hưởng không rõ ràng đến kích thước và hình thái hạt tạo thành.



Hình 3. Ảnh TEM của các hạt nano $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nung ở 850°C trong 1 giờ: (a) – HFO, (b) – CHFO_0.10 và (c) – CHFO_0.20

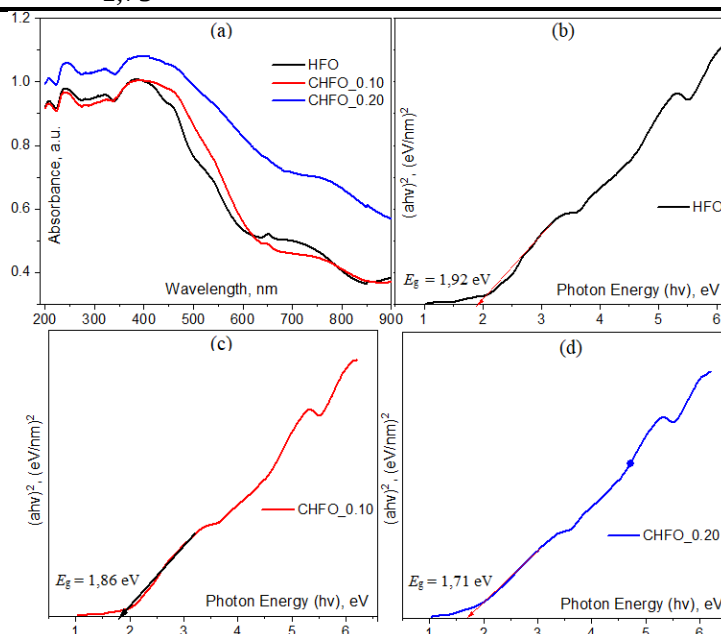
Nghiên cứu các mẫu bột tổng hợp bằng phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy sự pha tạp ion cobalt vào cấu trúc perovskite HFO ảnh hưởng trực tiếp đến độ hấp thụ và giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu nền (Hình 4). Hình 4a cho thấy các hạt nano HFO và HFO pha tạp cobalt đều thể hiện độ hấp thụ mạnh ánh sáng ở vùng tử ngoại ($\lambda = 200\text{-}400\text{ nm}$) và giảm dần sang vùng khả kiến ($\lambda = 400\text{-}600\text{ nm}$). Đặc biệt độ hấp thụ tăng nhanh khi tỉ lệ pha tạp cobalt tăng từ 10 đến 20% nguyên tử. Điều này cũng ngụ ý rằng có sự giảm giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu CHFO_0.20 so với các mẫu HFO và CHFO_0.10 (Hình 4c-d và Bảng 2). Sự tăng độ hấp thụ và giảm giá trị năng lượng vùng cấm cũng được công bố đối với một số hệ perovskite RFeO_3 pha tạp các nguyên tố khác nhau như $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Samvanshi et al., 2019; Nguyen et al., 2021), $\text{HoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (Habib et al., 2017), $\text{LuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Wang et al., 2023) và Gd, Co đồng pha tạp YFeO_3 ($\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, Wang et al., 2019) (Bảng 2). Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 tổng hợp được gần với các hệ perovskite tương tự tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa như Co-doped NdFeO_3 (Nguyen et al., 2021) hay Co pha tạp LuFeO_3 tổng hợp bằng phương pháp phản ứng trạng thái rắn với sự hoạt hóa cơ hóa (Wang et al., 2023), nhưng bé hơn rất nhiều so với các hệ perovskite tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và phản ứng pha rắn (Bảng 2).

Các kết quả thu được chứng minh rằng sự pha tạp cobalt vào mạng tinh thể perovskite HFO có thể điều chỉnh giá trị năng lượng vùng cấm của các orthoferrite đất hiếm RFeO_3 . Theo các nghiên cứu (Wang et al., 2023; Housecroft et al., 2005), việc thay thế một phần ion iron có độ âm điện bé hơn ($\text{Fe} = 1,83$) bằng ion cobalt có độ âm điện lớn hơn ($\text{Co} = 1,88$) là nguyên nhân làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu nền. Ngoài ra, đối với các hệ perovskite HFO pha tạp cobalt, sẽ xảy ra sự dịch chuyển electron từ orbital hóa trị 2p của oxygen không chỉ sang vùng dẫn 3d của iron, mà còn sang cả vùng dẫn 3d của cobalt (Wang et al., 2023; Polat et al., 2019).

Sự cải thiện các đặc tính quang của hệ perovskite CHFO_0.10 và CHFO_0.20 so với mẫu HFO thuần được kì vọng trong việc ứng dụng chúng làm vật liệu xúc tác quang phân hủy các chất màu hữu cơ độc hại trong môi trường nước dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời (Subramanian et al., 2019; Tang et al., 2014; Baeissa, 2016).

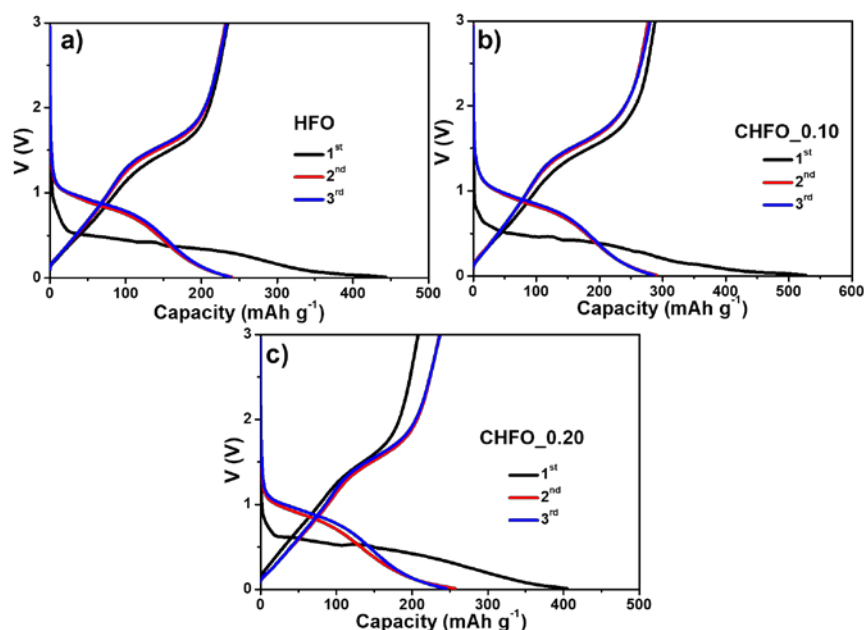
Bảng 2. Năng lượng vùng cấm của các hạt nano $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ở nhiệt độ phòng trong nghiên cứu này và so sánh với các tài liệu đã công bố

Mẫu vật liệu	E_g (eV)	Phương pháp tổng hợp	Nguồn
HFO	1,92	Đồng kết tủa	Nghiên cứu này
CHFO_0.10	1,86		
CHFO_0.20	1,71		
NdFeO ₃	3,35	Đốt cháy sol-gel	Samvanshi et al., 2019
NdFe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	3,26		
NdFeO ₃	2,06	Đồng kết tủa	Nguyen et al., 2021
NdFe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	1,74		
HoFeO ₃	3,62	Phản ứng pha rắn	Habib et al., 2017
HoFe _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	3,27		
YFeO ₃	2,42	Phản ứng pha rắn	Wang et al., 2019
Y _{0.8} Gd _{0.2} Fe _{0.95} Co _{0.05} O ₃	2,24		
LuFeO ₃	2,06	Phản ứng pha rắn kết hợp hoạt hóa cơ hóa	Wang et al., 2023
LuFe _{0.85} Co _{0.15} O ₃	1,75		

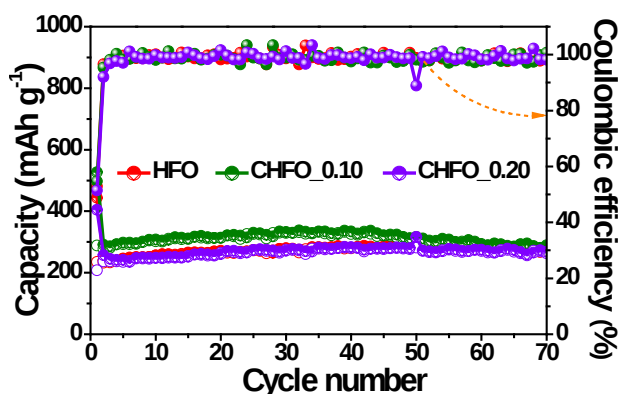


Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis ở nhiệt độ phòng (a) và các giản đồ Tauc tương ứng của các mẫu HFO (b), CHFO_0.10 (c) và CHFO_0.20 (d) nung ở 850 °C trong 1 giờ

Hình 5 trình bày đường cong phóng xạ trong ba chu kỳ đầu của các điện cực $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Nhìn chung, có thể quan sát thấy sự giảm dung lượng riêng của các điện cực $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ sau chu kỳ phóng đầu tiên. Tỷ lệ giữa dung lượng sạc và phóng của các điện cực HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 được tính toán lần lượt là 52,92%, 54,70% và 51,38% ở chu kỳ thứ nhất. Giá trị này lập tức tăng lên trên mức 91% ở hai chu kỳ tiếp theo của cả ba điện cực. Các hiện tượng này có thể là do quá trình phát triển lớp liên diện điện giải (SEI) không thuận nghịch trong chu kỳ phóng đầu tiên. Việc xây dựng lớp SEI này tiêu tốn một lượng ion Li^+ nhất định và gây cản trở quá trình khuếch tán của ion Li^+ đến bề mặt điện cực, dẫn đến làm giảm dung lượng của pin ở các chu kỳ tiếp theo (An et al., 2016; Wu et al., 2022).



Hình 5. Đường cong phóng sạc trong ba chu kỳ đầu của các điện cực HFO (a), CHFO_0.10 (b) và CHFO_0.20 (c) nung ở 850 °C trong 1 giờ



Hình 6. Giảm đồ dung lượng riêng và hiệu suất phóng sạc theo chu kỳ của các điện cực HFO (a), CHFO_0.10 (b) và CHFO_0.20 (c) nung ở 850 °C trong 1 giờ

Dung lượng riêng và hiệu suất phóng sạc ở mật độ dòng điện $0,1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ qua 70 chu kỳ của các điện cực HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20 được thể hiện trong Hình 6. Dung lượng sạc/phóng ở chu kỳ đầu tiên ghi nhận được là 234,69/443,51, 288,20/526,83 và 207,92/404,70 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ tương ứng cho các điện cực HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20. Các điện cực cho thấy khả năng thuận nghịch tốt khi hiệu suất phóng sạc đạt gần 100% bắt đầu từ chu kỳ thứ 2. Trải qua 70 chu kỳ phóng sạc, dung lượng sạc của các điện cực có xu hướng tăng nhẹ đạt giá trị 265,33, 288,97 và 262,86 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, tương ứng cho các điện cực HFO, CHFO_0.10 và CHFO_0.20. Kết quả này cho thấy khả năng duy trì dung lượng tốt qua nhiều chu kỳ phóng/sạc của các điện cực $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Ngoài ra, điện cực CHFO_0.10 có dung lượng cao hơn so với các điện cực còn lại, điều này chứng minh sự pha tạp nguyên tử cobalt ở mức 10% giúp cải thiện hiệu suất điện hóa của điện cực.

4. Kết luận

Tóm lại, vật liệu HoFeO_3 pha tạp cobalt với các tỉ lệ 10% và 20% đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với việc nung ở nhiệt độ cao sau đó, kí hiệu lần lượt là HFO, CHFO_0.10, và CHFO_0.20. Các phương pháp XRD và EDX đã chứng minh sự tương thích giữa kết quả thực nghiệm và tính toán lí thuyết trong việc tổng hợp vật liệu $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ với $x = 0; 0,1$ và $0,2$. Ảnh TEM cho thấy các hạt vật liệu $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ có kích thước nano (50–70 nm). Sự pha tạp cobalt vào trong vật liệu HFO cho thấy một số tác động đáng kể đến các tính chất quang và tính chất điện của vật liệu. Cụ thể, việc tăng tỉ lệ nguyên tố cobalt làm giảm giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu từ 1,92 đến 1,71 eV. Ngoài ra, việc pha tạp hàm lượng cobalt ở mức 10% cũng giúp nâng cao hiệu suất điện hóa khi ứng dụng làm vật liệu điện cực anode cho pin lithium-ion.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi ngân sách khoa học và công nghệ của Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2024-SPS-03. Tên đề tài: “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano M-doped HoFeO_3 perovskites ($M = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) bằng phương pháp đồng kết tủa và ứng dụng làm vật liệu điện cực anode trong pin sạc Li-ion hiệu năng cao”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., & Wood III, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105, 52-76. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>
- Angadi, V. J., Manjunatha, K., Akyol, M., Ekicibil, A., Matteppanavar, S., Pavlenko, A. V., & Kubrin, S. P. (2020). Temperature-dependent dielectric and magnetic properties of scandium-substituted HoFeO_3 nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(8), 2425-2434. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05597-w>
- Baeissa, E. S. (2016). Environmental remediation of aqueous methyl orange dye solution via photocatalytic oxidation using Ag– GdFeO_3 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 267-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.007>
- Feng, C., Ruan, S., Li, J., Zou, B., Luo, J., Chen, W., Dong, W., & Wu, F. (2011). Ethanol sensing properties of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ nanoparticles: effects of calcination temperature, Co-doping, and carbon nanotube-treatment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(1), 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.11.053>
- Habib, Z., Ikram, M., Sultan, K., Abida, Mir, S. A., Majid, K., & Asokan, K. (2017). Electronic excitation-induced structural, optical, and magnetic properties of Ni-doped HoFeO_3 thin films. *Applied Physics A*, 123, Article 442. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1041-z>
- Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2005). *Inorganic chemistry* (2nd ed.). Pearson Prentice Hall.
- Kondrashkova, I. S., Martinson, K. D., Zakharova, N. V., & Popkov, V. I. (2018). Synthesis of nanocrystalline HoFeO_3 photocatalyst via heat treatment of products of glycine-nitrate combustion. *Russian Journal of General Chemistry*, 88, 2465-2471. <https://doi.org/10.1134/S107036321812002>

- Li, C. L., Zheng, S. S., Barasa, G. O., Zhao, Y. F., Wang, L., Wang, C. L., Lu, Y., Qiu, Y., Cheng, J. B., & Luo, Y. S. (2021). A comparative study on magnetic behaviors and magnetocaloric effect in heavy rare-earth antiferromagnetic orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er). *Ceramics International*, 47(24), 35160-35169. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.059>
- Martinson, K. D., Kondrashkova, I. S., Omarov, S. O., Sladkovskiy, D. A., Kiselev, A. S., Kiseleva, T. Yu., & Popkov, V. I. (2020). Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline HoFeO_3 for processes of n-hexane conversion. *Advanced Powder Technology*, 31(1), 402-408. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.10.033>
- Nakhaei, M., & Khoshnoud, D. S. (2021). Structural, magnetic, and electrical properties of $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ & Lu) compounds. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 14286-14300. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05992-6>
- Nguyen, A.T., Chau, H. D., Nguyen, T. T. L., Mittova, V. O., Do, T. H., & Mittova, I. Ya. (2018). Structural and magnetic properties of $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) perovskite nanomaterials synthesized by co-precipitation method. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 9(3), 424-429. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-424-429>
- Nguyen, A. T., Pham, L. T., Mittova, I. Ya., Mittova, V. O., Nguyen, T. T. L., Nguyen, H. V., & Bui, X. V. (2021). Co-doped NdFeO_3 nanoparticles: synthesis, optical and magnetic properties study. *Nanomaterials*, 11(4), 937. <https://doi.org/10.3390/nano11040937>
- Nguyen, A. T., Nguyen, T. N., Mittova, V. O., Thieu, Q., Q. V., Mittova, I. Ya., Tran, V. M., Nguyen, T. M., Nguyen, D. Q., Kim, Il T., & Nguyen, T. L. (2023). Tailored synthesis of $\text{NdMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite nanoparticles with oxygen-vacancy defects for lithium-ion battery anodes, *Heliyon*, 9(11), e21782. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21782>
- Nguyen, A. T., Nguyen, T. S., Tomina, E. V., Le, T. T. T., Vu, T. N. A., Tran, D. T., & Cam, T. S. (2024). Structural, magnetic, and optical properties of perovskite-like SmFeO_3 nanoparticles obtained from the co-precipitation method. 1-9. *Materials Science and Technology*. <https://doi.org/10.1177/02670836241299702>
- Pena, P., & Fierro, J. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxide. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981-2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
- Polat, O., Caglar, M., Coskun, F. M., Koskun, M., Caglar, Y., & Turut, A. (2019). An experimental investigation: the impact of cobalt doping on optical properties of $\text{YbFeO}_{3-\delta}$ thin film. *Materials Research Bulletin*, 119, Article 110567. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110567>
- Samvanshi, A., Husain, S., & Khan, W. (2019). Investigation of structure and physical properties of cobalt doped nanocrystalline neodymium orthoferrite. *Journal of Alloys Compounds*, 778, 439-451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.095>
- Song, Y., Zhang, Y., Ma, M., Ren, J., Liu, C., Tan, J. (2020). Visible light-assisted formaldehyde sensor based on HoFeO_3 nanoparticles with sub-ppm detection limit. *Ceramics International*, 46(10), 16337-16344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.191>
- Subramanian, Y., Ramasamy, V., Karthikeyan, R. J., Srinivasan, G. R., Arulmozhi, D., Gubendiran, R. K., & Sriramalu, M. (2019). Investigation on the enhanced dye degradation activity of heterogeneous $\text{BiFeO}_3\text{-GdFeO}_3$ nanocomposite photocatalyst. *Heliyon*, 5(6), Article e01831. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01831>
- Tan, P., Liu, M., Shao, Z., & Ni, M. (2017). Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for nonaqueous lithium-oxygen batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(13), Article 1602674. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602674>

- Tang, P., Hu, Y., Lin, T., Jiang, Z., & Tang, C. (2014) Preparation of nanocrystalline GdFeO_3 by microwave method and its visible–light photocatalytic activity. *Integrated Ferroelectrics*, 153(1), 73-78. <https://doi.org/10.1080/10584587.2014.902720>
- Tran, D. T., Nguyen, H. C. H., Le, T. T. T., & Nguyen, A. T. (2024). Effect of annealing temperature and precipitation agent on the structure, optical and magnetic characteristics of dysprosium orthoferrite nanoparticles. *Materials Today Communications*, 40, Article 109733. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109733>
- Wang, M., & Wang, T. (2019). Structural, magnetic and optical properties of Gd and Co co-doped YFeO_3 nanopowders. *Materials*, 12(15), Article 2423. <https://doi.org/10.3390/ma12152423>
- Wang, Z., Shi, C., Li, P., Wang, W., Xiao, W., Sun, T., & Zhang, J. (2023). Optical and photocatalytic properties of cobalt-doped LuFeO_3 powders prepared by oxalic acid assistance. *Molecules*, 28(15), Article 5730. <https://doi.org/10.3390/molecules28155730>
- Warshi, M. K., Mishra, V., Sagdeo, A., Mishra, V., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2018). Structural, optical and electronic properties of RFeO_3 . *Ceramics International*, 44(7), 8344-8349. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.023>
- Wu, B., Chen, C., Danilov, D. L., Jiang, M., Rajmakers, L. H., Eichel, R. d.-A., & Notten, P. H. L. (2022). Influence of the SEI formation on the stability and lithium diffusion in Si electrodes. *ACS Omega*, 7(36), 32740-32748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04415>

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

OF COBALT-DOPED HOLMIUM ORTHOFERRITE NANOPARTICLES

Nguyễn Anh Tiến^{1*}, Nguyễn Hoàng Huy¹, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Lê Thị Việt Hoa¹,
Phung Viet Duc², Nguyễn Thuy An², Nguyễn Tuan Loi², Nguyễn Thị Kim Chung³,

¹Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

²Duy Tan University, Da Nang City, Vietnam

³Thu Dau Mot University, Vietnam

*Corresponding author: Nguyễn Anh Tiến – Email: tienna@hcmue.edu.vn

Received: March 15, 2025; Revised: April 17, 2025; Accepted: April 18, 2025

ABSTRACT

In this study, cobalt-doped holmium orthoferrite nanoparticles ($\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with $x = 0; 0.1$ and 0.2) were successfully synthesized via a simple co-precipitation method. After annealing at 850°C for one hour, single-phase $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nanocrystals with particle sizes ranging from 50 to 70 nm were obtained. The cobalt-doped holmium orthoferrite nanoparticles exhibit a large light absorption in both the ultraviolet and visible regions. A gradual reduction in band gap energy was observed with increasing cobalt content, from 1.92 to 1.71 eV. Electrochemical testing revealed that $\text{HoFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ electrodes are promising candidates for use as anode materials in lithium-ion batteries. Specifically, the CHFO_0.10 ($x = 0.1$) electrode exhibited a charge capacity of $288.97 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 70 cycles, corresponding to a capacity retention of 126.42% relative to the first cycle.

Keywords: Co-doping; electrical properties; lithium-ion batteries; nanomaterials; optical properties; perovskite holmium