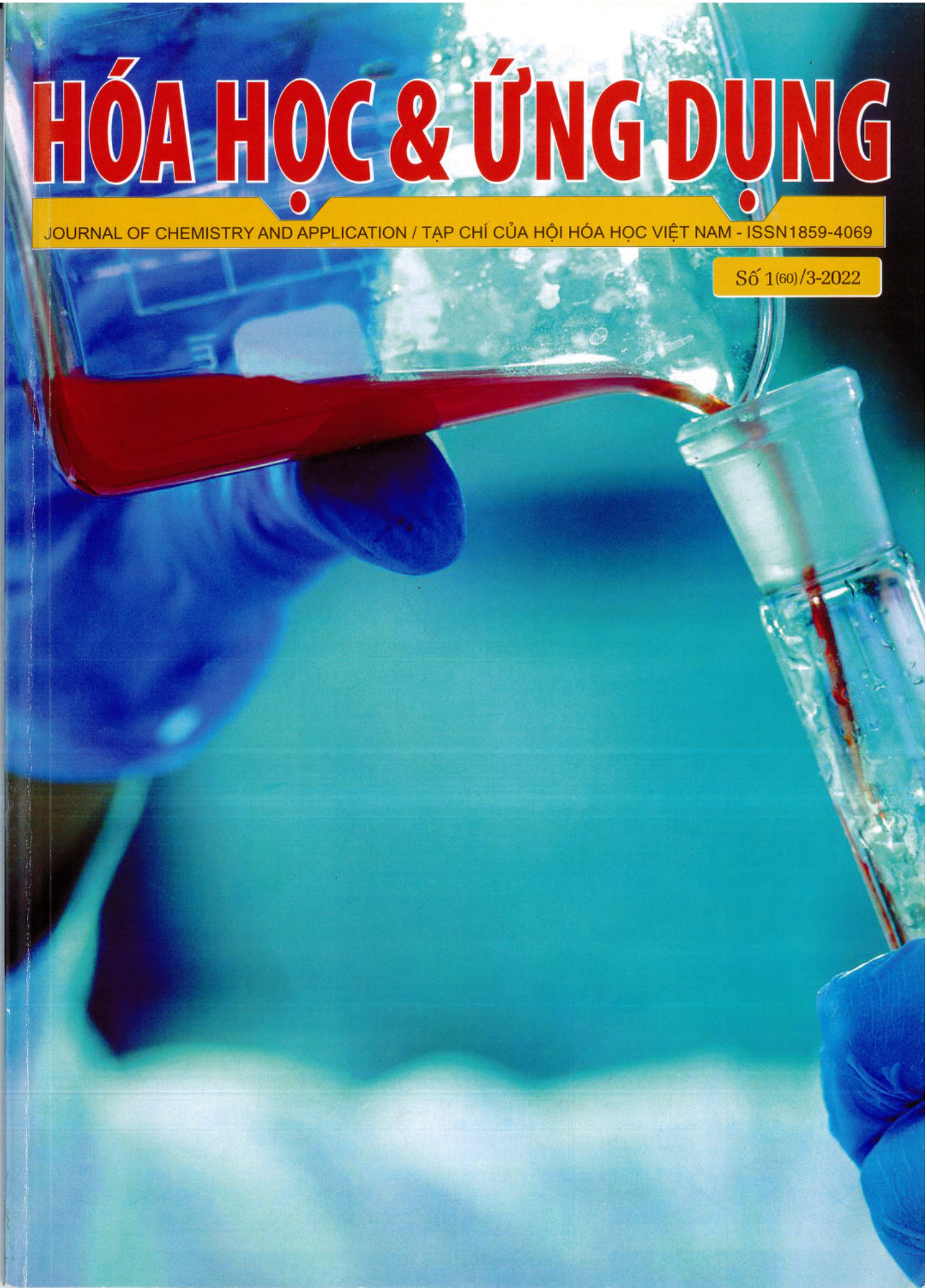


HÓA HỌC & ỨNG DỤNG

JOURNAL OF CHEMISTRY AND APPLICATION / TẠP CHÍ CỦA HỘI HÓA HỌC VIỆT NAM - ISSN1859-4069

Số 1(60)/3-2022



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

NGUYỄN CƯỜNG, NGUYỄN ĐỨC CHUY,
TRẦN THÀNH HUẾ, LÊ QUỐC KHÁNH,
CHÂU VĂN MINH, ĐẶNG VŨ MINH, TRẦN TRUNG NINH,
NGUYỄN ĐĂNG QUANG, HỒ VIẾT QUÝ,
CHU PHẠM NGỌC SƠN, TRẦN QUỐC SƠN, HỒ SĨ THOẢNG,
NGÔ THỊ THUẬN, QUÁCH ĐĂNG TRIỀU,
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG

Tổng Biên tập:

PGS, TS, NGUYỄN ĐĂNG QUANG

Phó Tổng Biên tập:

NGUYỄN HỮU ĐỨC

Thư ký tòa soạn:

LƯU THÚY HIỀN

Trình bày:

LÊ THANH HẢI

Tòa soạn:

164 đường Tựu Liệt
xã Tam Hiệp, huyện Thanh Trì, Hà Nội
ĐT: (024) 62885957 - 0983 602 553
Email: tapchihoahocvaungdung@gmail.com
Tài khoản: 002704060000831
Ngân hàng Quốc tế-VIB, số 5, Lê Thánh Tông, Hà Nội.

Giấy phép xuất bản:

Số 319/GP-BTTTT
Bộ Thông tin và Truyền thông
cấp ngày 14/6/2016

In tại Công ty TNHH in ấn Đa Sắc
13 Ngọc Mạch - Xuân Phương
quận Nam Từ Liêm - Hà Nội

* Tạp chí xuất bản hàng quý,
phát hành vào các tháng 3, 6, 9 và 12.

Giá: 50.000 đồng

Trong số này:

01(60)/3-2022

- ✧ Nguyễn Đình Việt, Bùi Công Trình, Trần Hoàng Mai, Ngô Quang Huy, Lưu Xuân Đĩnh 1
- ✧ Lê Ngọc Thuấn, Vũ Thị Mai 6
- ✧ Trần Ngọc Tuyên, Võ Châu Ngọc Anh, Nguyễn Quốc Việt 10
- ✧ Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Trường Giang, Trương Thị Hạnh 14
- ✧ Nguyễn Quang Hưng, Nghiêm Quang Tùng 17
- ✧ Trần Ngọc Tuyên, Nguyễn Đức Vũ Quyên, Võ Châu Ngọc Anh, Đặng Thị Tú 21
- ✧ Ngô Văn Dũng, Nguyễn Thị Nhật Phương, Nguyễn Văn Minh Nhật, Nguyễn Thị Diệu, Nguyễn Hồng Linh, Hoàng Thu Uyên, Hoàng Văn Đức 25
- ✧ Hoàng Xuân Thi, Hoàng Nhuận, Ngô Văn Tuyên, Nguyễn Thị Mến, Hoàng Thị Tuyên 29
- ✧ Nguyễn Tuấn Dương, Nguyễn Mậu Vương, Hoàng Anh, Nguyễn Xuân Thanh, Nguyễn Trọng Đại 36
- ✧ Trần Thị Kim Ngân 41
- ✧ Nguyễn Thị Như, Phạm Tiến Dũng 45
- ✧ Phạm Thị Mai Hương, Nguyễn Thị Hương, Nguyễn Ngọc Sơn 48
- ✧ Nguyễn Thị Thảo, Vũ Hồng Sơn, Nguyễn Tiến Huy, Nguyễn Thị Lan Anh, Nguyễn Thị Minh Tú 54
- ✧ Nguyễn Trọng Hiệp, Vũ Thị Minh Châu 57
- ✧ Quách Ngọc Tuyết Nga 62
- ✧ Nguyễn Thị Thanh Tú, Lữ Hoàng, Trương Ngọc Trúc Vy 68
- ✧ Dương Ngọc Cơ 72
- ✧ Ngô Trà Mai, Trịnh Thị Thắm, Nguyễn Thị Linh Giang 77

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT MÀU $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ DÙNG TRONG GỐM SỨ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL GEL

TRẦN NGỌC TUYỀN, NGUYỄN ĐỨC VŨ QUYÊN - Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế;
VŨ CHÂU NGỌC ANH - Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế;
ĐẶNG THỊ TÚ - Trung tâm GDTX tỉnh Quảng Ngãi

SUMMARY:

In this paper, the synthesis of brown pigments using in ceramic industry was presented. The spinel based pigments of $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ ($x = 0.1 \div 0.5$) have been prepared by the precursor metal-starch method using $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ and starch as main components. The obtained powders were characterized by Thermal Analysis (TGA-DSC), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and CIE $L^*a^*b^*$ colour measurement. The results showed that the pigments calcinated at $1100^\circ C$ for 60 minutes possessed single phase of spinel with excellent crystallinity. The brown colour intensity was as a function of the amount of chromium (III) ion. The obtained pigments met industrial requirements in terms of physical-chemistry properties.

I. MỞ ĐẦU

Tinh thể spinel AB_2O_4 có cấu trúc lập phương tâm mặt của anion O^{2-} , các cation A^{2+} và B^{3+} nằm tại tâm các hốc tứ diện và hốc bát diện[4]. Chất màu nâu $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ được tổng hợp bằng cách thay thế một phần ion Al^{3+} trong mạng tinh thể spinel $ZnAl_2O_4$ bằng ion Cr^{3+} . Do cấu trúc tinh thể bền vững, chất màu trên cơ sở nền spinel thường bền màu ở nhiệt cao, bền trong các môi trường axit và bazơ, bền màu dưới tác dụng của ánh sáng và các tác nhân khác nhau trong khí quyển... [10]. Hiện nay, spinel được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau: gồm

truyền thống[5], đông kết tủa[2], sol-gel[4], thủy nhiệt[3], tiền chất kim loại - tinh bột[10]. Trong phương pháp sol gel trên cơ sở tạo tiền chất kim loại - tinh bột, các ion A^{2+} và B^{3+} được phân tán đồng đều trong tiền chất ở dạng gel nhờ sự tạo phức giữa các cation này với các nhóm -OH của tinh bột, vì thế phản ứng pha rắn tạo pha spinel xảy ra ở nhiệt độ thấp. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp chất màu nâu $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ bằng phương pháp sol gel trên cơ sở tiền chất kim loại - tinh bột.

II. THỰC NGHIỆM

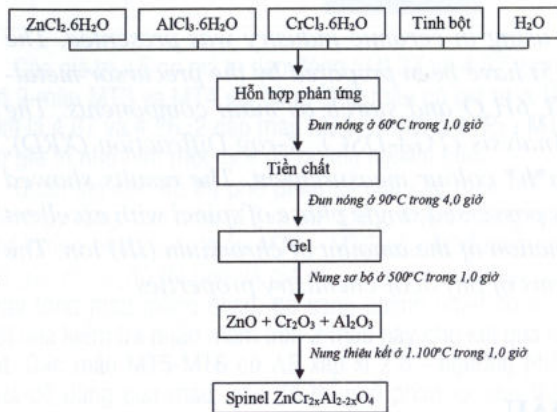
Để chuẩn bị phối liệu chất màu $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$, các nguyên liệu được sử dụng là $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ và tinh bột tan (PA, Trung Quốc). Các mẫu khảo sát có lượng Cr tăng dần ($x = 0,1 \div 0,5$), tỷ lệ mol

$Zn^{2+}/(Al^{3+} + Cr^{3+})$ bằng 0,5, tỷ lệ mol tinh bột/ $(Zn^{2+} + Cr^{3+} + Al^{3+})$ bằng 0,5, tỷ lệ mol H_2O /tinh bột bằng 70. Mẫu được ký hiệu tương ứng từ Cr0.1 đến Cr0.5; thành phần phối liệu các mẫu chất màu được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần phối liệu các mẫu chất màu $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$

Ký hiệu mẫu	x	Công thức hợp thức	Thành phần % (theo khối lượng)				
			$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Tinh bột	H_2O
Cr0.1	0,1	$ZnCr_{0,2}Al_{1,8}O_4$	9,6	17,1	2,1	9,6	61,6
Cr0.2	0,2	$ZnCr_{0,4}Al_{1,6}O_4$	9,6	15,2	4,2	9,5	61,5
Cr0.3	0,3	$ZnCr_{0,6}Al_{1,4}O_4$	9,6	13,3	6,3	9,5	61,4
Cr0.4	0,4	$ZnCr_{0,8}Al_{1,2}O_4$	9,5	11,3	8,3	9,5	61,3
Cr0.5	0,5	$ZnCr_{1,0}Al_{1,0}O_4$	9,5	9,4	10,4	9,5	61,1

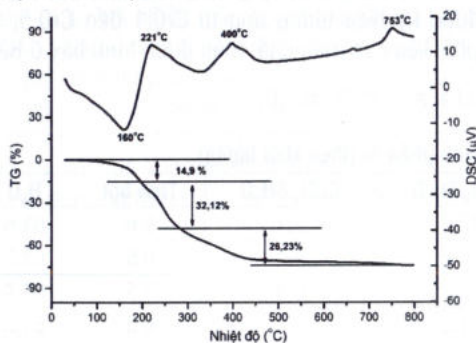
Hỗn hợp phản ứng được đun nóng ở 60°C trên bếp cách thủy trong thời gian 1,0 giờ để thủy phân tinh bột. Sau đó hỗn hợp được gia nhiệt lên khoảng 90°C trong thời gian 4 giờ để gel hóa. Gel được sấy khô ở 100°C đến khối lượng không đổi. Sau đó tiến hành nung sơ bộ ở 500°C trong 1 giờ để phân hủy tiền chất và đốt cháy tinh bột dư. Sau khi nung sơ bộ, phối liệu được nghiền mịn và ép viên với lực nén 300 kG/cm², sau đó được nung thiêu kết trong lò điện (Lennton, Anh) ở 1.100°C, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, thời gian lưu 60 phút. Sản phẩm sau khi nung được nghiền mịn qua rây 4.900 lỗ/cm². Sơ đồ tổng hợp được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp chất màu ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O₄,

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nhiệt TGA-DSC của mẫu phối liệu chất màu Cr0.5 được trình bày ở Hình 2. Kết quả thu được cho thấy: khi nung mẫu từ nhiệt độ phòng đến 160°C, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt, độ giảm khối lượng của mẫu trên đường TGA tương ứng là 14,9%. Đây là quá trình tách nước trong gel phối liệu[10]. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung, trên đường DSC xuất hiện các hiệu ứng tỏa nhiệt tại 221°C và 400°C, độ giảm khối lượng trên đường TGA ứng với các hiệu ứng này khá lớn, lần lượt là 32,12% và 26,23%. Đây có thể là các quá trình đốt cháy tinh bột còn dư trong phối liệu và tiền chất giữa các ion kim loại và tinh bột.



Hình 2. Biểu đồ TG-DSC của mẫu phối liệu Co0.5

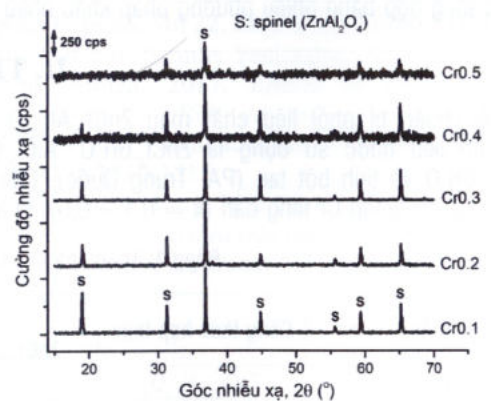
Các quá trình chuyển hoá xảy ra khi nung tiền chất được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt (TGA-DSC) trên thiết bị Labsys TG/DSC Setaram, nhiệt độ nung cực đại: 800°C, tốc độ nâng nhiệt: 10°C/phút, môi trường: không khí. Thành phần pha tinh thể của chất màu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D5005 với bức xạ Cu-K_α (λ = 1,5406Å). Mức độ tinh thể hóa của sản phẩm được đánh giá thông qua giá trị độ rộng nửa chiều cao của pic nhiễu xạ cực đại (FWHM), kích thước hạt tinh thể (D) và cường độ pic nhiễu xạ (I) của chúng. Giá trị của FWHM, D và I được tính từ dữ liệu XRD ứng với pic nhiễu xạ cực đại của spinel tại góc nhiễu xạ 2θ = 36,85°, tương ứng với mặt tinh thể (311), bằng cách sử dụng phần mềm Origin 9.0. Kích thước hạt tinh thể spinel được tính theo phương trình P. Scherrer[1]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \times \cos\theta}$$

Trong đó, λ là bước sóng tia X (Å), θ là góc nhiễu xạ (rad).

Hình thái và kích thước hạt của chất màu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JMS-5300LV. Các nhóm chức đặc trưng của chất màu được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), mẫu được đo trên thiết bị IR Prestige-21. Chất màu được dùng để tráng men lên xương gạch ốp lát, cường độ màu của các mẫu men được đo trong hệ tọa độ màu CIE L*a*b* trên thiết bị Micromath Plus.

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt tại 753°C, đường TGA trong giai đoạn này có xu hướng nằm ngang, mẫu hầu như không mất khối lượng, đây có thể là quá trình tạo mầm tinh thể spinel[10]. Như vậy, nhiệt độ nung sơ bộ phối liệu thích hợp khoảng 500°C, nhiệt độ nung tạo pha spinel lớn hơn 800°C.



Hình 3. Biểu đồ XRD của các mẫu chất màu ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O₄

Hình 3 trình bày giản đồ XRD của các mẫu chất màu từ Cr0.1 đến Cr0.5, kết quả cho thấy: thành phần pha tinh

thể của các mẫu chất màu chủ yếu là pha spinel $ZnAl_2O_4$ với pic nhiễu xạ đặc trưng có cường độ khá mạnh ở $2\theta = 36,85^\circ$. Các pic nhiễu xạ đặc trưng của các oxit ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 không xuất hiện, điều này có thể do các ion Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} nằm trong mạng tinh thể của spinel.

Giá trị của FWHM, D và I của pha spinel trong các mẫu chất màu được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Giá trị FWHM, I và D của các mẫu chất màu $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$

Ký hiệu mẫu	FWHM ($^\circ$)	I (cps)	D (nm)
Cr0.1	0,176	588	47
Cr0.2	0,179	578	44
Cr0.3	0,184	552	42
Cr0.4	0,226	540	37
Cr0.5	0,230	353	36

Kết quả thu được cho thấy: khi tăng dần hàm lượng Cr từ mẫu Cr0.1 đến Cr0.5, cường độ pic nhiễu xạ giảm nhanh từ 588cps xuống còn 353cps, độ rộng nửa chiều

cao pic nhiễu xạ cực đại tăng từ 0,176 lên 0,230, kích thước hạt tinh thể giảm từ 47nm xuống còn 36nm, pha vô định hình cũng như vi tinh thể tăng. Kết quả này chứng tỏ mức độ tinh thể hóa giảm nhanh từ mẫu Cr0.1 đến Cr0.5. Như vậy, khi tăng dần hàm lượng Cr, phản ứng pha rắn giữa ZnO , Al_2O_3 và Cr_2O_3 xảy ra khó khăn hơn. Điều này có thể do kích thước của ion Cr^{3+} (0,064Å) lớn hơn so với Al^{3+} (0,057Å) [6], nên quá trình khuếch tán của ion Cr^{3+} trong phản ứng pha rắn vào vị trí các hốc bát diện xảy ra khó khăn hơn.

Spinel $ZnAl_2O_4$ có cấu trúc mạng lưới lập phương, quan hệ giữa thông số mạng (a) và khoảng cách giữa các mặt mạng (d_{hkl}) được tính theo công thức [4]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

Từ giá trị d_{hkl} ứng với các pic nhiễu xạ đặc trưng của spinel trên giản đồ XRD, thông số mạng lưới của tinh thể các chất màu được trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3: Thông số mạng lưới của các chất màu $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$

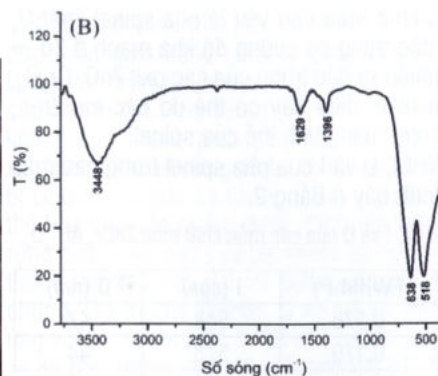
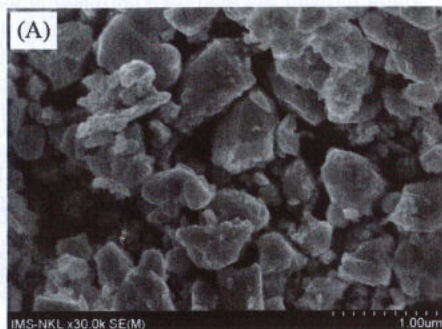
STT	Ký hiệu mẫu	Mặt tinh thể			d_{hkl} (Å)	a (Å)	\bar{a} (Å)
		h	k	l			
1	Cr0.1	1	1	1	4,667	8,084	8,086 ± 0,005
		2	2	0	2,861	8,092	
		3	1	1	2,437	8,083	
2	Cr0.2	1	1	1	4,674	8,096	8,095 ± 0,005
		2	2	0	2,864	8,099	
		3	1	1	2,439	8,090	
3	Cr0.3	1	1	1	4,682	8,109	8,104 ± 0,007
		2	2	0	2,866	8,107	
		3	1	1	2,441	8,096	
4	Cr0.4	1	1	1	4,689	8,122	8,113 ± 0,010
		2	2	0	2,869	8,114	
		3	1	1	2,443	8,102	
5	Cr0.5	1	1	1	4,697	8,135	8,124 ± 0,014
		2	2	0	2,874	8,130	
		3	1	1	2,445	8,109	

Kết quả cho thấy: khi tăng dần hàm lượng Cr trong các mẫu chất màu từ Cr0.1 đến Cr0.5, thông số mạng tinh thể spinel có xu hướng tăng dần từ 8,086Å đến 8,124Å. Theo nguyên tắc thay thế đồng hình của Goldschmidt, trong cấu trúc tinh thể của spinel $ZnAl_2O_4$, có thể thay thế Al^{3+} bằng các cation có bán kính ion chênh lệch không quá 15% và điện tích chênh lệch không quá 1 đơn vị [7]. Bán kính ion Al^{3+} và Cr^{3+} lần lượt là 0,057Å và 0,064Å, thỏa mãn quy tắc Goldschmidt. Đồng thời, do bán kính ion Cr^{3+} lớn hơn Al^{3+} làm cho thông số mạng lưới của tinh thể spinel tăng lên khi tăng dần hàm lượng Cr.

Ảnh SEM của mẫu Cr0.5 được trình bày ở Hình 4A. Kết quả cho thấy: bột màu thu được có cấp hạt tương đối đồng

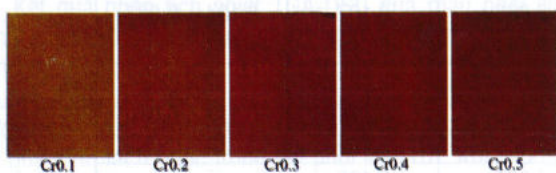
đều, kích thước hạt dao động trong khoảng từ 150nm đến 400nm, không có hiện tượng các hạt kết tụ thành đám có kích thước lớn. Màu sắc sáng tối của các hạt vật liệu đồng đều cho thấy thành phần vật liệu đồng nhất.

Giản đồ phổ FT-IR của mẫu Cr0.5 (Hình 4B) cho thấy: Dải phổ dao động ở các số sóng $3.448cm^{-1}$, $1.629cm^{-1}$ và $1.396cm^{-1}$ tương ứng với dao động co giãn (stretching vibration) và uốn cong (bending vibration) của những phân tử nước được hấp phụ trên bề mặt sản phẩm. Dải hấp thụ rõ ràng tại $638cm^{-1}$ ứng với dao động kéo dài của liên kết Al-O, Cr-O trong tứ diện $[BO_4]$; dải hấp thụ ở $518cm^{-1}$ ứng với dao động của liên kết Zn-O trong bát diện $[AO_6]$ của tinh thể spinel [9].



Hình 4. Ảnh SEM (A) và giản đồ FT-IR (B) của mẫu chất màu $ZnCr_{1-x}Al_xO_4$

Để đánh giá khả năng sử dụng của chất màu, chúng tôi tiến hành tráng men trên xương gạch ốp lát. Thành phần phối liệu men được chuẩn bị theo tỉ lệ khối lượng: frit HT264 (85,8%), cao lanh (10,0%), carboxymethyl cellulose (0,1%), sodium tripoly phosphate (0,1%) và chất màu (4,0%). Phối liệu men được nghiền bi ướt trên máy nghiền hành tinh (Planetary Mills), sau đó tráng men lên xương gạch ốp lát. Mẫu được sấy khô và nung trong lò điện ở 1.170°C trong thời gian 56 phút. Kết quả thu được (Hình 5) cho thấy: tất cả các mẫu men chảy khá đều, bóng láng, không xuất hiện bọt khí, không xuất hiện các khuyết tật như sủi men, co men, rạn men. Điều này chứng tỏ có sự phù hợp tốt giữa xương và men. Các mẫu men có màu nâu đồng, cường độ màu thay đổi từ nâu nhạt sang nâu sẫm khi tăng hàm lượng Cr trong các mẫu chất màu từ Cr0.1 đến Cr0.5.



Hình 5. Mẫu gạch tráng men các chất màu $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$

Bảng 4: Cường độ màu của các mẫu men

Ký hiệu mẫu	L*	a*	b*
Cr0.1	58,59	3,13	13,74
Cr0.2	55,85	4,27	13,85
Cr0.3	55,28	5,70	14,07
Cr0.4	52,80	7,56	14,18
Cr0.5	52,03	8,23	14,88

(L*: 0 ÷ 100: đen ÷ trắng, a*: + ÷ - : đỏ ÷ xanh lục, b*: + ÷ - : vàng ÷ xanh mực)

Kết quả đo cường độ màu của các mẫu men (Bảng 4) cho thấy: khi đi từ Cr0.1 đến Cr0.5, giá trị của L* giảm nhẹ từ 58,59 xuống 52,03, điều này chứng tỏ khi hàm lượng Cr tăng lên, tông màu chuyển dần từ sáng sang sắc tối hơn; giá trị a* tăng dần từ 3,13 đến 8,23, màu của men chuyển

dần từ xanh lục sang sắc đỏ; giá trị b* tăng nhẹ từ 13,74 đến 14,88, màu chuyển dần từ xanh mực sang vàng. Kết quả này cho thấy cường độ màu phụ thuộc vào hàm lượng Cr. Khi tăng hàm lượng Cr, màu men thay đổi từ màu nâu nhạt đến màu nâu đậm, tạo ra một loạt chất màu bền nhiệt hết sức phong phú.

IV. KẾT LUẬN

Các mẫu chất màu nâu $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ ($x = 0.1 \div 0.5$) dùng trong gốm sứ được tổng hợp thành công theo phương pháp sol gel trên cơ sở tạo tiền chất giữa ion kim loại và tinh bột. Hỗn hợp phối liệu có các tỷ lệ mol: $Zn^{2+}/(Al^{3+} + Cr^{3+})$ bằng 0,5; tinh bột/ $(Zn^{2+} + Cr^{3+} + Al^{3+})$ bằng 0,5; H_2O /tinh bột bằng 70. Tiền chất được nung sơ bộ ở 500°C trong 1,0 giờ và nung thiêu kết ở 1.100°C trong 1,0 giờ. Sản phẩm chất màu thu được có màu nâu, cường độ màu phụ thuộc vào hàm lượng Cr, thành phần pha tinh thể chủ yếu là $ZnAl_2O_4$, có sự thay thế đồng hình Al^{3+} trong mạng tinh thể chất nền bằng Cr^{3+} tạo thành dung dịch rắn thay thế. Chất màu được sử dụng để tráng men trên xương gạch ốp-lát, kết quả cho lớp men chảy đều, bóng láng, không bị khuyết tật, không có hiện tượng trôi men, bong men, đáp ứng yêu cầu trong sản xuất gốm sứ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), p. 154-160.
2. Nieves L.J.J., Baena O.J.R., Tobon J.I. (2014). Synthesis of ceramic pigments ACr_2O_4 using the non-conventional method of co-precipitation assisted by ultrasound and high energy milling. *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, 4, p. 54-63.
3. Peng C., Gao L. (2008), Optical and photocatalytic properties of spinel $ZnCr_2O_4$ nanoparticles synthesized by a hydrothermal route, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (7), p. 2388-2390.

(Xem tiếp trang 35)