

## ẢNH HƯỞNG CỦA DẠNG NGUYÊN LIỆU ĐẦU ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH PHA SPINEL

PHAN THỊ HOÀNG OANH\*, HOÀNG NHẬT HƯNG\*\*

### TÓM TẮT

Các nguyên liệu đầu  $Al(OH)_3$ , brucite,  $4MgCO_3.Mg(OH)_2.6H_2O$  được dùng để khảo sát phản ứng tạo spinel. Kết quả XRD của sản phẩm nung ở  $1200^\circ C$  cho thấy nếu dùng nguyên liệu chứa magie là  $4MgCO_3.Mg(OH)_2.6H_2O$  quá trình tạo spinel thuận lợi hơn so với dùng nguyên liệu brucite.

### ABSTRACT

#### *Impacts of chemical compound types on the spinel formation*

Spinel is synthesized by using  $Al(OH)_3$  and brucite or  $4MgCO_3.Mg(OH)_2.6H_2O$ . The XRD patterns of the samples annealed at  $1200^\circ C$  shows that the spinel formation is easier from  $Al(OH)_3$  and  $4MgCO_3.Mg(OH)_2.6H_2O$  than the one from  $Al(OH)_3$  and brucite.

### 1. Mở đầu

Chất màu cho gốm sứ yêu cầu pha tinh thể nền phải bền nhiệt, bền với các thành phần hoá học của men và xương gốm khi nung trong môi trường oxi hoá cũng như môi trường khử ở nhiệt độ cao ( $1000^\circ C \div 1250^\circ C$ ), nên các chất màu sử dụng cho sản xuất gốm sứ phải có cấu trúc mạng lưới của các tinh thể nền bền, chủ yếu là: spinel, zircon, zirconia, corundum, cordierite, augite...

Bằng việc thay thế một phần các ion  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  trong cấu trúc mạng lưới của các chất nền bằng các ion có khả năng phát màu như  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ... người ta đã tổng hợp được nhiều chất màu có độ bền nhiệt cao, phù hợp với nhiều mục đích sử dụng khác nhau.

Spinel  $MgAl_2O_4$  là tinh thể bền, có hệ số giãn nở nhiệt khá tương thích với hệ số giãn nở nhiệt của men gốm sứ, nên chất màu trên mạng lưới tinh thể nền spinel khi được sử dụng trong men với hàm lượng cao (có thể đến 10% khối lượng men) vẫn không gây nên các khuyết tật do sai lệch hệ số giãn nở nhiệt của men, bên cạnh đó hợp chất màu nền spinel có nhiều ưu điểm nổi bật như: màu sắc tươi sáng, độ phát màu mạnh, bền trong môi trường sử dụng nên được sử dụng rất phổ biến cho sản xuất gốm sứ [3, 6].

Spinel được hình thành qua phản ứng:



\* TS, Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm TP HCM

\*\* Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm Huế

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của dạng nguyên liệu đầu đến sự hình thành pha spinel  $MgAl_2O_4$  khi tổng hợp spinel bằng phương pháp gốm truyền thống.

## 2. Thực nghiệm

- Nguyên liệu đầu dùng cung cấp  $Al_2O_3$  là  $Al(OH)_3$ .
- Nguyên liệu đầu dùng cung cấp  $MgO$  là một trong hai loại hóa chất phổ biến trên thị trường:

(1)  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$  (ký hiệu là NL1)

(2) Brucite  $Mg(OH)_2$

Hàm lượng  $Al_2O_3$  và  $MgO$  trong các nguyên liệu đầu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon.

Để khảo sát quá trình chuyển hóa xảy ra khi nung, nhằm xác định nhiệt độ nung sơ bộ và nhiệt độ nung tạo pha spinel phù hợp, phối liệu được ghi giản đồ phân tích nhiệt DTG–DSC trên máy Labsys TG/DSC SETARAM (Pháp) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội, tốc độ nâng nhiệt  $5^\circ C/phút$  và  $10^\circ C/phút$ , nhiệt độ nung cực đại  $1200^\circ C$ .

Sản phẩm tạo thành sau nung được xác định thành phần pha bằng phương pháp XRD. Thiết bị sử dụng là D8–Advance–Bruker (Mỹ) tại Trung tâm Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Kiểm tra thành phần hóa của nguyên liệu

Các nguyên liệu đầu được phân tích để kiểm tra thành phần hóa học. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

**Bảng 1. Thành phần % của  $Al_2O_3$  và  $MgO$  trong nguyên liệu đầu**

Thành phần % oxit	Nguyên liệu đầu		
	$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (NL1)	Brucite	$Al(OH)_3$
MgO	40,0	61,0	–
$Al_2O_3$	–	–	65,4

- Số liệu thực nghiệm cho thấy % $Al_2O_3$  trong bột  $Al(OH)_3$  là 65,4%.

Theo tính toán lý thuyết:

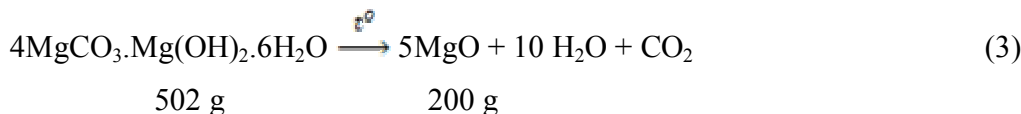


$\Rightarrow$  %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong Al(OH)<sub>3</sub> theo lý thuyết =  $\frac{51}{78} \cdot 100 = 65,38\%$ : phù hợp với thực nghiệm.

Vậy, bột Al(OH)<sub>3</sub> sử dụng là nguyên chất.

- Số liệu thực nghiệm cho thấy %MgO trong 4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (NL1) là 40%.

Theo tính toán lý thuyết:



$\Rightarrow$  %MgO trong NL1 theo lý thuyết =  $\frac{200}{502} \cdot 100 = 39,84\%$ : phù hợp với thực nghiệm.

Vậy, bột 4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (NL1) sử dụng là nguyên chất.

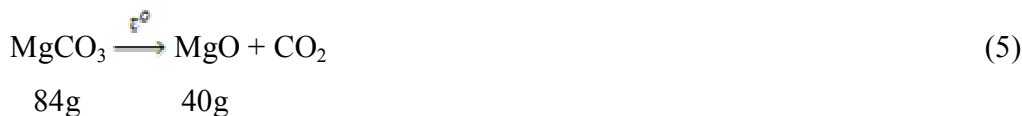
- Số liệu thực nghiệm cho thấy %MgO trong brucite là 61%.

Nếu brucite là nguyên chất:



% MgO trong brucite theo lý thuyết =  $\frac{40}{58} \cdot 100 = 68,97\%$  (> 61%). Vậy brucite không nguyên chất.

Theo dự đoán, khi bảo quản, một phần Mg(OH)<sub>2</sub> bị cacbonat hóa thành MgCO<sub>3</sub>.



%MgO trong MgCO<sub>3</sub> theo lý thuyết =  $\frac{40}{84} \cdot 100 = 47,62\%$  (< 61%)

Vậy brucite đã bị chuyển một phần thành MgCO<sub>3</sub>.

Đặt công thức brucite đang sử dụng là (1-x)Mg(OH)<sub>2</sub>.xMgCO<sub>3</sub>. Ta có phương trình sau:

$$\frac{40}{38(1-x) + 84x} = \frac{61}{100}$$

Giải ra được x = 0,3.

Vậy công thức bột brucite được sử dụng trong quá trình khảo sát thực ra là 0,7Mg(OH)<sub>2</sub>. 0,3MgCO<sub>3</sub>.

Từ kết quả ở bảng 1, chúng tôi tiến hành chuẩn bị phối liệu của spinel đi từ các nguyên liệu sao cho tỷ lệ mol MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong phối liệu bằng 1:1, đúng với tỷ lệ hợp

thức của spinel như trong phản ứng (1). Ký hiệu và thành phần phối liệu của các mẫu khảo sát được trình bày ở bảng 2.

**Bảng 2. Thành phần hai mẫu phối liệu M và N**

Mẫu	Nguyên liệu (gam)		
	4MgCO <sub>3</sub> .Mg(OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (NL1)	Brucite	Al(OH) <sub>3</sub>
<b>N</b>	15	–	23,4
<b>M</b>	–	10	23,4

Trong đó:

+ N là ký hiệu của mẫu được chuẩn bị từ 4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (NL1) và Al(OH)<sub>3</sub>.

+ M là ký hiệu của mẫu chuẩn bị từ brucite và Al(OH)<sub>3</sub>.

Sau khi phối trộn, các mẫu sẽ có công thức thành phần là:

**N:** 4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O + 10Al(OH)<sub>3</sub> với phân tử lượng = 1282 g

**M:** 0,7Mg(OH)<sub>2</sub>. 0,3MgCO<sub>3</sub> + 2Al(OH)<sub>3</sub> với phân tử lượng = 221,8 g

Để khảo sát quá trình chuyển hoá xảy ra khi nung phối liệu, để làm giảm cấp hạt của phối liệu, đồng thời đảm bảo độ đồng nhất, tăng diện tích tiếp xúc, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng pha rắn sau này, chúng tôi tiến hành nghiền bi ướt phối liệu trong máy nghiền hành tinh với dung môi là nước trong 2 giờ. Mẫu phối liệu sau khi nghiền được sấy khô ở 100°C đến khối lượng không đổi.

### 3.2. Khảo sát quá trình phân hủy nhiệt của phối liệu

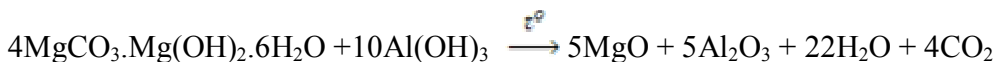
Để khảo sát quá trình chuyển hoá xảy ra khi nung phối liệu, nhằm tìm nhiệt độ nung sơ bộ và nhiệt độ nung tạo pha spinel phù hợp, chúng tôi tiến hành ghi giản đồ phân tích nhiệt DTG–DSC của các mẫu N và M. Kết quả phân tích nhiệt được trình bày ở hình 1 và hình 2.

Giản đồ DTG–DSC của mẫu N (hình 1), cho thấy:

Với mẫu N, các hiệu ứng mất khối lượng chấm dứt ở khoảng 600°C.

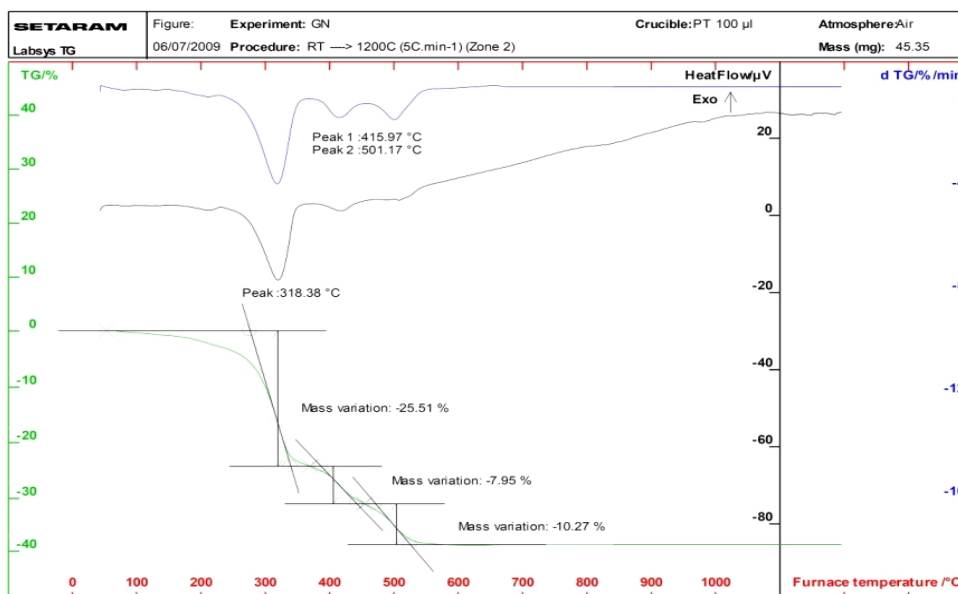
% mất khối lượng tổng cộng theo giản đồ = 25,51 + 7,95 + 10,27 = 43,73%

Số liệu này phù hợp với tính toán theo lý thuyết dựa vào thành phần của mẫu N:



% mất khối lượng =  $\frac{22.18 + 4.44}{1282} \cdot 100 = 44,62\%$

Quá trình phân hủy của mẫu N qua các bước có thể dự đoán như sau:



Hình 1. Giải đồ DTG–DSC của mẫu N

- Ở nhiệt độ 318°C xuất hiện pic thu nhiệt khá lớn (pic 1), lượng mất khi nung tương ứng là 25,51%. Theo chúng tôi, ở đây có hiệu ứng phân hủy của nhôm hydroxit  $Al(OH)_3$  tạo nhôm metahydroxit  $AlO(OH)$  [5]:

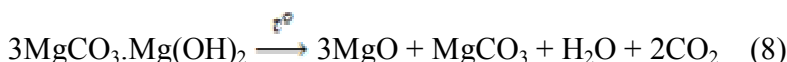


Đồng thời có hiệu ứng thu nhiệt của quá trình mất nước kết tinh của  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$  kèm theo sự giải phóng một lượng nhỏ khí  $CO_2$  [5]:



% loss của giai đoạn này =  $\frac{10.18 + 6.18 + 44}{1282} \cdot 100 = 25,9\%$ : phù hợp thực nghiệm (25,51%).

- Ở 416°C xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ hai (pic 2), với % mất khối lượng bằng 7,95%. Theo chúng tôi, giai đoạn này ứng với quá trình phân hủy của  $Mg(OH)_2$  và một phần  $MgCO_3$  [5]:



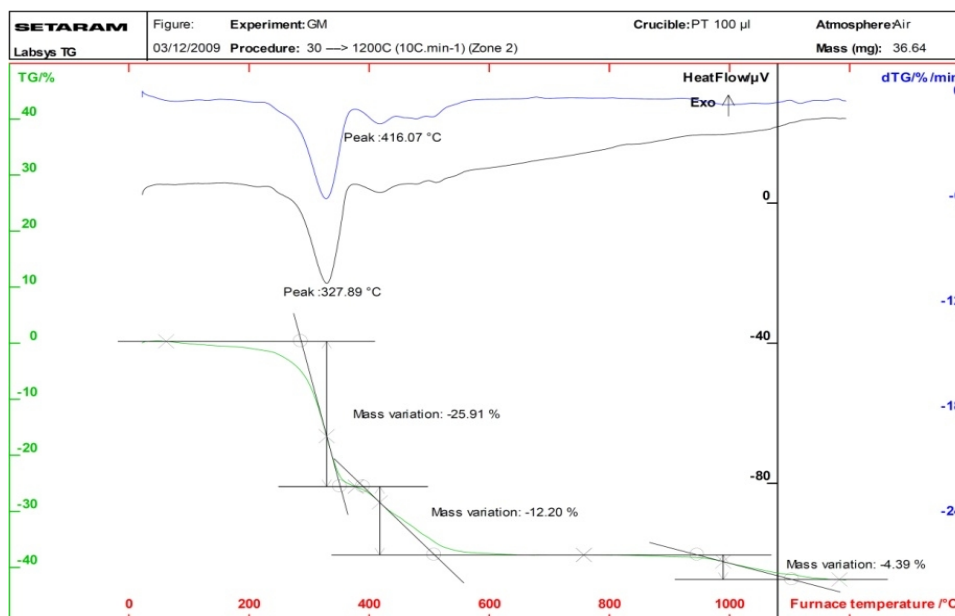
$$\%loss = \frac{18 + 2 \cdot 44}{1282} \cdot 100 = 8,26\% \approx 8\%: \text{phù hợp thực nghiệm } (7,95\% \approx 8\%).$$

Pic thu nhiệt này nhỏ do bị che phủ (overlap) bởi hiệu ứng tỏa nhiệt chuyển dạng thù hình của  $MgO$ , vì khi mới tạo thành,  $MgO$  ở dạng vô định hình.

- Ở 501°C xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt nhỏ thứ ba (pic 3), % mất khối lượng tương ứng là 10,27%. Theo chúng tôi, giai đoạn này ứng với quá trình phân hủy của  $AlO(OH)$  và phần  $MgCO_3$  còn lại:



$$\% \text{loss} = \frac{5.18 + 44}{1282} \cdot 100 = 10,45\%: \text{phù hợp thực nghiệm (10,27\%).}$$



Hình 2. Giải đồ DTG–DSC của mẫu M

Giải đồ DTG–DSC của mẫu M (hình 2) cho thấy:

$$\% \text{ mất khối lượng tổng cộng theo giải đồ} = 25,91 + 12,20 + 4,39 = 42,5\%$$

Trong khi tính theo lý thuyết:



$$\text{Với } \% \text{ mất khối lượng} = \frac{3.7.18 + 0.3.44}{221,8} \cdot 100 = 35,98\%: \text{rất khác với thực nghiệm.}$$

Có lẽ do trong quá trình nghiền ướt phối liệu và sấy, phối liệu M đã có bị biến đổi. Sự biến đổi này chúng tôi chưa nghiên cứu được.

Hình 2 cũng cho thấy: phần lớn giai đoạn mất khối lượng của mẫu M nằm ở vùng nhiệt độ < 600°C. Tuy nhiên, còn 4,39% khối lượng phải đến > 1000°C mới mất.

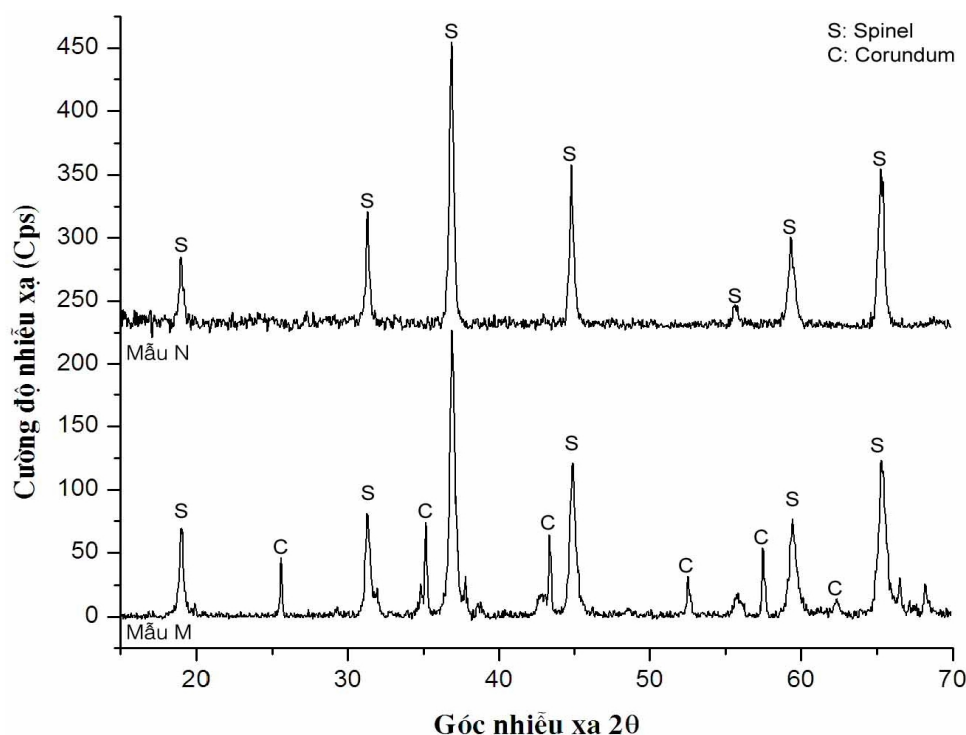
Kết quả phân tích nhiệt của cả hai mẫu N và M đều cho thấy: Hầu hết các hiệu ứng mất khối lượng đều xảy ra ở nhiệt độ < 600°C, nên chúng tôi chọn nhiệt độ nung sơ bộ là 600°C.

Ở nhiệt độ này, các hiệu ứng mất khối lượng chứng tỏ phối liệu đã phân hủy thành MgO và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mới sinh. Các sản phẩm mới sinh này dự kiến có hoạt tính hóa học cao. Do vậy, việc nung sơ bộ của phối liệu ở 600°C nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tạo pha spinel.

Mẫu M đến nhiệt độ hơn 1000°C vẫn còn xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt nhỏ nên chúng tôi chọn nhiệt độ nung thiêu kết tạo spinel  $\geq 1100^\circ\text{C}$ . Các kết quả đã khảo sát của chúng tôi cũng phù hợp với các kết quả đã công bố [1, 2, 4].

### 3.3. Ảnh hưởng của dạng nguyên liệu đầu đến sự hình thành spinel

Để khảo sát ảnh hưởng của dạng nguyên liệu đầu đến quá trình tạo pha spinel trong phương pháp gốm truyền thống, chúng tôi so sánh giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm thu được sau khi nung các mẫu phối liệu N và M đến nhiệt độ 1200°C trong thiết bị phân tích nhiệt DTG–DSC. Kết quả XRD được trình bày trong hình 3.



**Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu N và M sau khi nung đến 1200°C trong thiết bị phân tích nhiệt**

Kết quả XRD ở hình 3 cho thấy:

- Thành phần pha tinh thể mẫu N là đơn pha: mẫu N chỉ có pha spinel.
- Thành phần pha tinh thể của mẫu M là đa pha: mẫu M là hỗn hợp của spinel và corundum.

- Cường độ pic nhiều xạ đặc trưng của spinel trên giản đồ XRD của mẫu N cao hơn và độ rộng bán phổ của N ( $\beta = 0,162$ ) nhỏ hơn của mẫu M ( $\beta = 0,182$ ), chứng tỏ phản ứng pha rắn khi đi từ NL1 xảy ra thuận lợi hơn so với đi từ brucite.

Các kết quả trên cho thấy nguyên liệu chứa magie thích hợp để dùng tổng hợp spinel là  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ký hiệu NL1). Điều này phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ phân tích nhiệt: Với mẫu N, quá trình phân hủy đã hoàn tất ở  $600^\circ\text{C}$ , MgO và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mới tạo thành có hoạt tính cao, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tạo pha spinel. Trong khi với mẫu M, mãi đến hơn  $1150^\circ\text{C}$  phản ứng phân hủy vẫn chưa hoàn tất, nên pha spinel không có điều kiện thuận lợi để hình thành.

Từ kết quả nghiên cứu, chúng tôi chọn  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  làm nguyên liệu đầu để tổng hợp spinel bằng phương pháp gốm truyền thống trong các nghiên cứu tiếp theo.

#### 4. Kết luận

- Đã xác định được mức độ tinh khiết của các nguyên liệu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , brucite,  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  để chuẩn bị phối liệu có thành phần phù hợp với thành phần spinel: tỷ lệ mol  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/2$ .

- Đã khảo sát giản đồ phân tích nhiệt của các phối liệu, qua đó tìm hiểu quá trình phân hủy nhiệt của phối liệu và xác định nhiệt độ nung sơ bộ phối liệu ( $600^\circ\text{C}$ ), nhiệt độ nung thiêu kết ( $\cong 1100^\circ\text{C}$ ).

- Đã nung thiêu kết các phối liệu ở  $1200^\circ\text{C}$ , khảo sát giản đồ XRD của các sản phẩm nung, từ đó chọn được nguyên liệu chứa magie phù hợp để tổng hợp spinel là  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ali Shamsi, Saeedeh Hashemian (2010), *Effect of Copper Doping on  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Ceramic Nano Pigment*, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2010, vol II, WCECS 2010, October 20-22, San Francisco, USA.
2. Azadeh Tadjarodi, Azam Aliakbari (2010), "The effect of chelating agents on synthesised nano-sized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  by thermal decomposition", *International Journal of Nanomanufacturing*, vol 5, n<sup>o</sup>3-4, pp. 376 – 382.
3. G. Buxbaum and G. Pfaff (2005), *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
4. G. N. Maslennikova (2001), "Pigments of the spinel type", *Glass and Ceramics*, vol. 58, n<sup>o</sup>. 5-6.
5. N.D Todor (1984), *Thermal Analysis of Minerals*, Elsevier, London-New York-Tokyo.
6. Phan Văn Tường (1998), *Giáo trình Vật liệu Vô cơ*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.