

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PIGMENT $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ KÍCH THƯỚC NANOMET

Phạm Thị Sen*, Huỳnh Kỳ Phương Hạ

Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP Hồ Chí Minh,

268 Lý Thường Kiệt, Quận 10, TP Hồ Chí Minh

*Email: Phamthisentb.81@gmail.com

Đến Tòa soạn: 4/7/2013; Chấp nhận đăng: 30/10/2013

TÓM TẮT

Pigment hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,7$ và 1) được tổng hợp bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ kim loại trung gian. Các kỹ thuật tiêu chuẩn như TG, XRD, SEM, được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và tính chất của các mẫu pigment tổng hợp được. Cấu trúc spinel và độ bền nhiệt của sản phẩm thu được từ kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X. Pigment hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ tổng hợp được có thể ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp.

Từ khóa: spinel, polymeric precursor, pigment $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

1. GIỚI THIỆU

Chất màu vô cơ kích thước nano với cấu trúc spinel là những chất không tan, có tính trơ với các điều kiện vật lý và hóa học. Do vậy được sử dụng làm chất nền hoặc chất kết dính, đặc biệt với kích thước hạt nhỏ hơn 100 nm [1].

Trong công nghiệp, chất màu vô cơ được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực như nhựa, polyme, sơn, mực, thủy tinh hay đồ gốm sứ [2]. Chất màu với kích thước nano đã và đang được các nhà khoa học quan tâm, có rất nhiều nghiên cứu với những hệ chất màu vô cơ khác nhau như hệ cordierite, mullite, spinel... Hệ màu trên tinh thể nền spinel được sử dụng rộng rãi do có khoảng màu rộng và độ bền nhiệt cao.

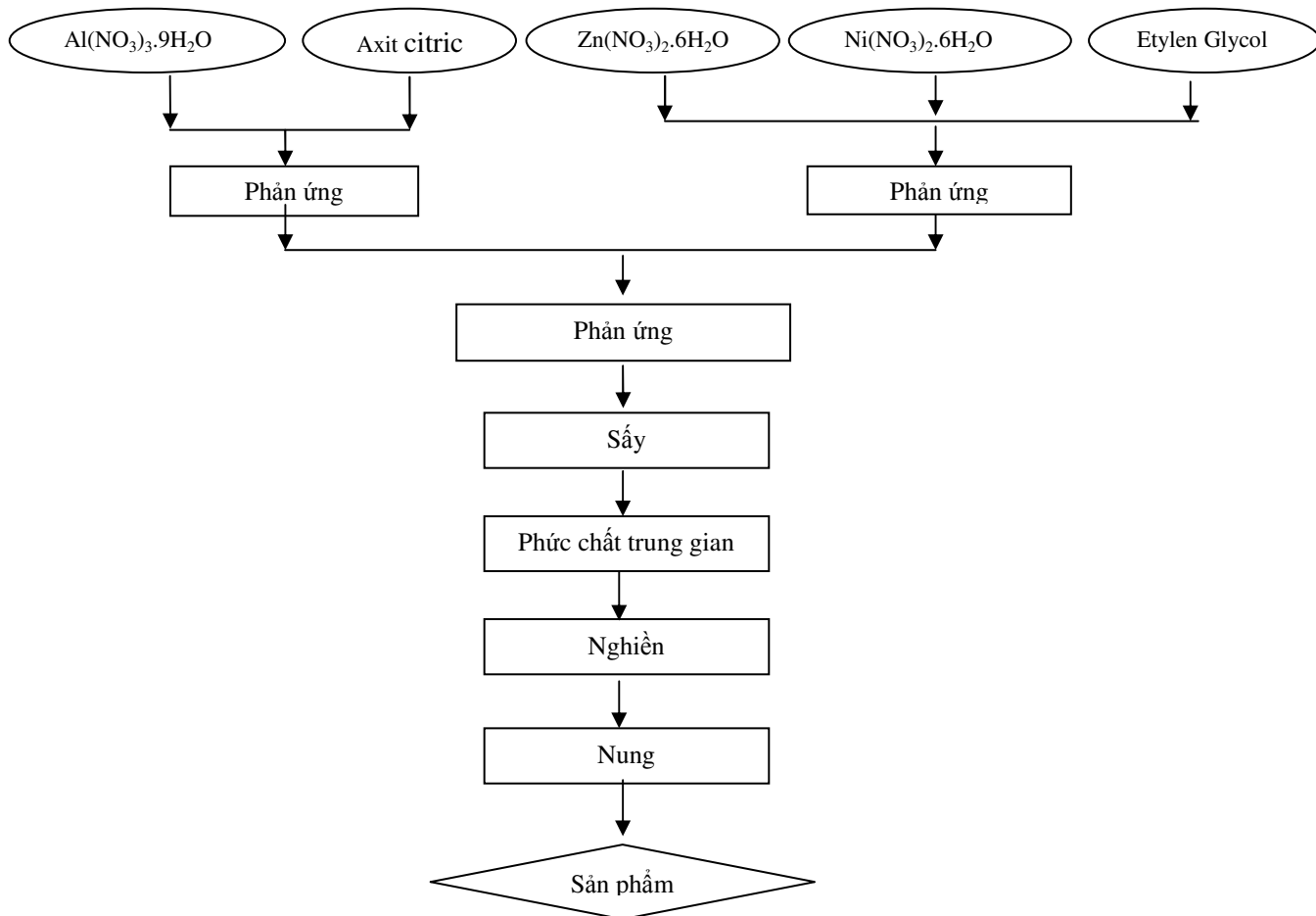
Tổng quan tài liệu cho thấy rằng, có rất nhiều phương pháp để tổng hợp spinel. Phương pháp tổng hợp spinel truyền thống là phản ứng ở pha rắn. Phương pháp này thực hiện đơn giản nhưng đòi hỏi nhiệt độ phản ứng cao khoảng trên 1200 °C sản phẩm thu được độ kết tinh không cao, kích thước hạt lớn và không đồng đều [3, 4]. Để tìm cách khắc phục những nhược điểm của phương pháp trên đã có nhiều phương pháp tổng hợp ra đời như phương pháp sol-gel [5], phương pháp thủy nhiệt [6], phương pháp cháy ở nhiệt độ thấp [7, 8, 9]... Phương pháp sol-gel và polyol dựa trên tiền chất hữu cơ kim loại được ứng dụng hiệu quả do phản ứng đồng thể, nhiệt độ phản ứng hình thành pha spinel thấp, kích thước hạt có thể đạt tới nanomet, sự phân bố kích thước hạt trong khoảng hẹp và sản phẩm spinel có độ tinh khiết cao [6, 10].

Mục đích của bài báo này là tổng hợp pigment hệ spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ kim loại trung gian. Phương pháp tổng hợp này có sự hình thành polyme mà ở đó các cation kim loại phân bố đồng đều trong chuỗi do đó các cation sẽ phân bố tốt hơn trong sản phẩm spinel cuối cùng. Các cation hóa trị ba được nối vòng càng với axit citric, cation hóa trị hai với etylen glycol. Hai hỗn hợp này phản ứng với nhau hình thành polyester [4,11, 13]. Pigment $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ tổng hợp theo phương pháp trên thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn phương pháp truyền thống, pigment đạt được là kích thước hạt nanomet.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Quy trình tổng hợp spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, tổng hợp theo phương pháp tạo phức chất hữu cơ kim loại trung gian, được mô tả như hình 1.



Hình 1. Quy trình tổng hợp spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Cân lượng xác định axit citric và nhôm nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hòa tan vào nước sau đó khuấy bằng máy khuấy từ gia nhiệt ở 80°C trong 1 giờ. Nickel nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và kẽm nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hòa vào etylen glycol với tỉ lệ số mol của 2 cation Ni và Zn lần lượt là

0 : 1; 0,3 : 0,7; 0,5 : 0,5; 0,7 : 0,3; 1 : 0. Khuấy trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 80 °C trong 1 giờ. Sau một giờ trộn hai dung dịch trên vào nhau và tiếp tục khuấy thêm 2 giờ đồng thời gia nhiệt từ từ lên 300 °C. Phức chất thu được ở dạng gel mang sấy ở 350 °C trong 2 giờ với tốc độ tăng nhiệt 10 độ/phút. Phức chất sau khi sấy khô ở dạng xốp, cho vào máy nghiền bi trong vòng 30 phút, sau đó đem nung ở các nhiệt độ cần khảo sát. Sản phẩm được khảo sát các tính chất và thông số mạng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) kết hợp với sự hỗ trợ tính toán của phần mềm Origin Pro 8.0.

2.2. Các thiết bị phân tích và nguyên liệu

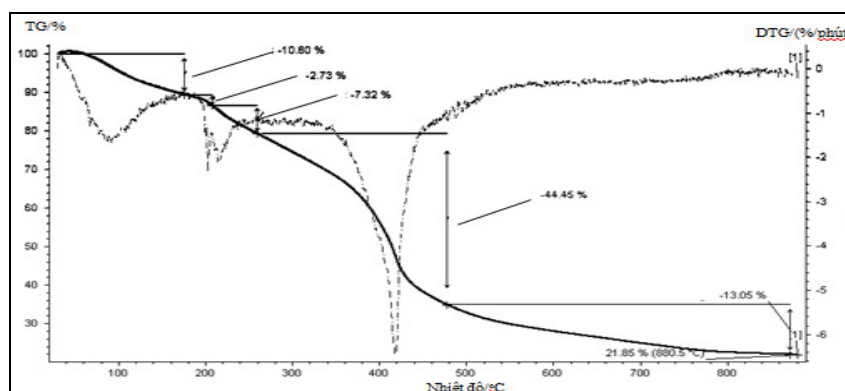
Các thiết bị chính sử dụng trong quy trình tổng hợp pigment và phân tích kết quả có thể đề cập là lò nung nhiệt độ tối đa 1300°C (Nabertherm GmbH, model L5/11/B170, Germany), máy khuấy từ gia nhiệt (ARE., VELP. Scientifica srl, Italy), máy phân tích nhiệt (NETZSCH STA 409 PC/PG. Máy nhiễu xạ tia X (Model. D8 ADVANCE, German, $\lambda = 1,540596\text{\AA}$) trang bị nguồn CuK_{α} , góc quét $2\theta = 20 \div 80^\circ$, bước quét $0,03^\circ/\text{step}$. Kích thước hạt của mẫu được xác định bằng phương pháp SEM trên kính hiển vi điện tử quét JEOL-JSM-74010F.

Hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này là $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99 %), axit citric (Trung Quốc, 99,5 %) và etylen glycol (Trung Quốc, 95 %).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích nhiệt

Phức chất trung gian tương ứng với mẫu $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ ($x = 0,5$) được tổng hợp theo quy trình trên sau đó đem nghiền bằng máy nghiền bi trong 30 phút rồi thực hiện phân tích nhiệt (TG).



Hình 2. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất trung gian tương ứng với hệ $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$

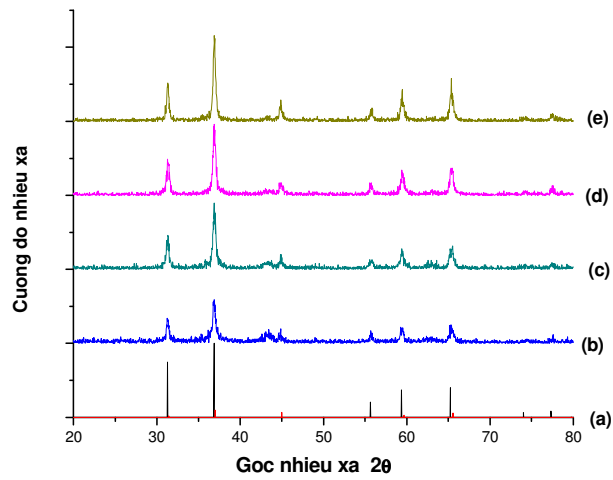
Trên hình 2 là kết quả phân tích nhiệt của phức chất ứng với hệ $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$. Ở nhiệt độ khoảng 400 °C ÷ 500 °C xuất hiện sự giảm khối lượng lớn, đây là khoảng nhiệt độ phân hủy phức trung gian tạo thành pha spinel. Tới khoảng 800 °C thì không còn hiệu ứng giảm khối lượng nữa. Như vậy pha spinel có thể bắt đầu hình thành ở nhiệt độ 600 °C và khi nhiệt độ lớn hơn 800 °C pha spinel hình thành hoàn chỉnh.

Từ đó chúng tôi tiến hành khảo sát nhiệt độ hình thành pha spinel hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5$) ở 600°C , 700°C , 800°C và 900°C .

3.2 Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X – XRD

3.2.1. Khảo sát theo nhiệt độ nung

Các mẫu hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ với $x = 0,5$ được tổng hợp theo quy trình trên với nhiệt độ nung ở 600°C , 700°C , 800°C và 900°C được phân tích bằng phương pháp XRD, kết quả trình bày trong hình 3.



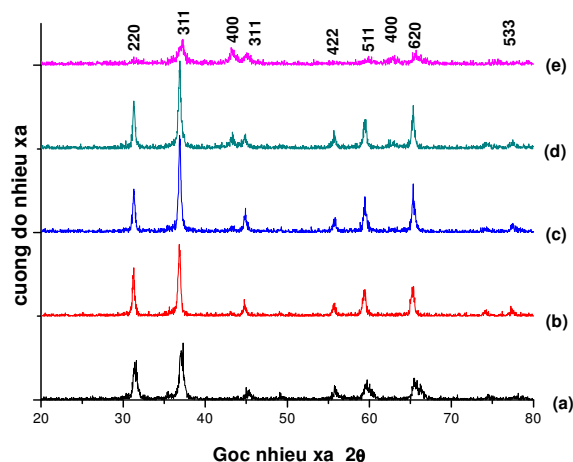
Hình 3. Giản đồ XRD của hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ với $x = 0,5$; (a) Phổ chuẩn, (b) Mẫu nung ở 600°C , (c) Mẫu nung ở 700°C ; (d) Mẫu nung ở 800°C , (e) Mẫu nung ở 900°C .

Kết quả cho thấy mẫu nung ở 600°C các pic đặc trưng của cấu trúc tinh thể spinel đã hình thành với cường độ tương đối rõ rệt (so sánh với phổ chuẩn ZnAl_2O_4 ICCD 741136 và NiAl_2O_4 ICCD 100339). Vị trí $2\theta = 31,263^\circ$; $36,837^\circ$; $44,798^\circ$; $55,640^\circ$; $59,340^\circ$; $65,216^\circ$; $77,318^\circ$; $78,144^\circ$.

Mẫu nung ở nhiệt độ 600°C và 700°C tuy cấu trúc tinh thể spinel đã hình thành nhưng vẫn còn xuất hiện những pic của NiO ở vị trí $2\theta = 37,250^\circ$; $43,298^\circ$; $62,896^\circ$; $75,437^\circ$; $79,432^\circ$. Mẫu nung tới 800°C thì những pic của NiO đã biến mất. Mẫu nung ở 800°C và 900°C những pic đặc trưng của cấu trúc tinh thể spinel thu được rõ nét. Như vậy nhiệt độ cao hơn thì độ tinh thể tốt hơn và tại nhiệt độ 600°C đã hình thành pha spinel.

3.2.2. Khảo sát kích thước tinh thể của hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ được tổng hợp với $x = 0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$; 1 và nhiệt độ nung 900°C được đo XRD để xác định kích thước tinh thể, kết quả trình bày trong hình 4.



Hình 4. Giản đồ XRD của hệ $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ ở nhiệt độ nung 900 °C/2 giờ.
(a) $ZnAl_2O_4$, (b) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Al_2O_4$, (c) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$, (d) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Al_2O_4$, (e) $NiAl_2O_4$.

Từ kết quả phân tích XRD xác định kích thước tinh thể dựa vào phương trình Scherer [13].

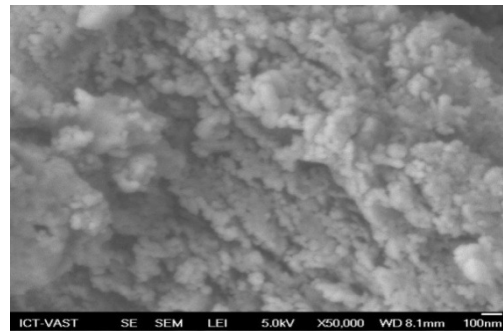
$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

trong đó: D là kích thước tinh thể, λ là chiều dài bước 2 sóng, B là chiều rộng tại vị trí ½ chiều cao của pic và θ là vị trí pic. Sử dụng phần mềm Origin và tính toán theo phương trình Scherer đối với mặt phẳng [311]. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kích thước tinh thể hệ $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ ở nhiệt độ nung 900 °C/2 giờ.

Hệ	2θ	B	D (nm)
$ZnAl_2O_4$	37,0770	0,01104	13,2
$Ni_{0,3}Zn_{0,7}Al_2O_4$	36,8586	0,00657	22,2
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$	36,9080	0,00632	23,1
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Al_2O_4$	36,9007	0,00674	24,5
$NiAl_2O_4$	43,3378	0,00593	25,2

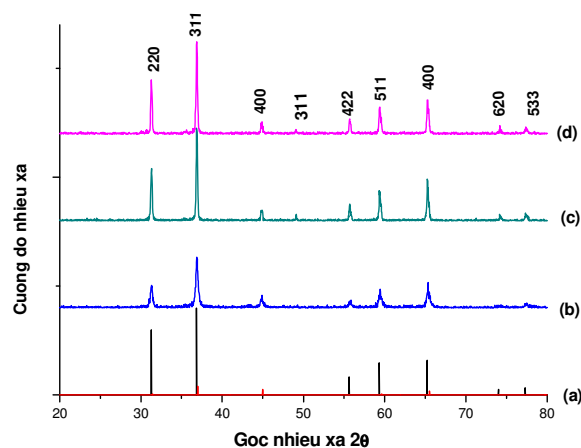
Dựa vào kết quả trên, nhận thấy rằng vậy kích thước tinh thể thay đổi trong khoảng 13,2 nm đến 25,2 nm. Kết quả tính toán này cũng tương đối phù hợp với kết quả chụp bằng kính hiển vi điện tử quét – SEM.



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ với $x = 0,5$ nung $900^\circ\text{C}/2$ giờ.

3.2.3. Khảo sát độ bền nhiệt

Các mẫu hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ với $x = 0,5$ được nung ở các chế độ khác nhau để kiểm tra độ bền nhiệt, sự biến đổi cấu trúc pha tinh thể. Mẫu nung ở 900°C , 1200°C và mẫu nung ở 900°C sau đó nung lại ở 1200°C . Kết quả phân tích XRD của 3 mẫu trên được trình bày trong hình 6.



Hình 6. Giản đồ XRD của hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ với $x = 0,5$ $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ (a) Phổ chuẩn, (b) Mẫu nung ở $900^\circ\text{C}/2$ giờ, (c) Mẫu nung ở $900^\circ\text{C}/2$ giờ sau nung lại ở $1200^\circ\text{C}/2$ giờ, (d) Mẫu nung ở $1200^\circ\text{C}/2$ giờ.

Dựa vào kết quả trên cho thấy khi nung mẫu lại ở nhiệt độ 1200°C và mẫu nung trực tiếp ở nhiệt độ này có cấu trúc tinh thể của spinel không thay đổi so với mẫu nung ở 900°C , khác biệt nhỏ là ở nhiệt độ cao hơn thì cường độ các pic của mẫu nung ở 900°C hơi thấp hơn. Điều này có thể giải thích là do ở nhiệt độ cao sự kết tinh tốt hơn, độ tinh thể cao hơn. Khi nhiệt độ tăng có sự thiêu kết nên kích thước hạt lớn hơn do đó các pic sắc nét và có cường độ lớn hơn.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp hệ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ kim loại trung gian. Kết quả phân tích XRD chỉ ra ở 600°C đã hình thành rõ pha tinh thể cấu trúc spinel.

Tinh thể spinel tạo thành có độ ổn định nhiệt cao.

Xác định được kích thước tinh thể từ 13,2 - 25,2 nm từ kết quả phân tích XRD gần với kích thước xác định được từ kết quả chụp SEM.

Pigment hệ spinel $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ có kích thước nano có thể ứng dụng được trong nhiều ngành công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Cain M., Morrell R. - Nanostructured ceramics-a review of their potential, *Applied Organometallic Chemistry* **15** (2001) 321–330.
- 2 Fernandez F., Colon C., Duran A., Barajas R., A. d'Ors, Becerril M., Llopis J., Paje S. E., Saez-Puche R., Julian I. - The Y_2BaCuO_5 oxide as green pigment in ceramics, *J. Alloys Compd.* **277** (1998) 750.
- 3 Kharashvili E. S. – Trends in developing ceramic pigment, *Glass Ceram. Glass Ceram.* **42** (1985) 459.
- 4 Kakihana M. - Sol–gel preparation of high temperature superconducting oxides, *Journal of Sol–Gel Science and Technology* **1** (1996) 6-7.
- 5 Segal D. - Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1297.
- 6 Riman R. E., Suchanek W. L., Lencka M. M. - Hydrothermal crystallization of ceramics, *J. Ann. Chim. -Sci. Mat.* **27** (2002) 15.
- 7 Hwang C. C., Wu Yung T., Wan J., Tsai J.S. - Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders, *J. Mater. Sci. Eng. B* **111** (2004) 49.
- 8 Du K., Zhang H. - Preparation and performance of spinel $LiMn_2O_4$ by a citrate route with combustion, *J. Alloys Compd.* **352** (2003) 250.
- 9 Ekambaram S. - Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments, *J. Alloys Compd.* **390** (2005) 14.
- 10 Tseng T. Y., Lin J. C. - Preparation of fine-grained Ni-Zn ferrites, *Journal of Material Science Letters* **8** (1989) 261.
- 11 Gouveia D. S., Soledade LEB, Paskocimas C. A., Longo E. - Color and structural analysis of $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$ pigments, *Materials Research Bulletin* **41** (2006) 2049-2056.
- 12 Lessing P. A. - Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin.* **68** (1989) 1002–1007.
- 13 Saberi A., Negahdari Z., Alinejad B., Golestani-Fard F. - Synthesis and characterization of Nanocrystalline forsterite through citrate-nitrate route, *Ceramic International* **35** (2009) 1705-1708.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NANOSIZED $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ PIGMENT

Pham Thi Sen^{*}, Huynh Ky Phuong Ha

*Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam
No.268, Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City*

^{*}Email: *Phamthisentb.81@gmail.com*

Nanosized $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1) pigments were prepared using the polymeric precursor method and characterized by TG, XRD and SEM techniques. The XRD patterns were obtained to analyze the spinel structure and also thermo-stability of product. These facts reveal that synthesized $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ is a promising system that can be employed into many fields of industry.

Keywords: spinel, pigment $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, polymeric precursor.