

# TỔNG HỢP BỘT MÀU COBAN ALUMINAT ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) KÍCH THƯỚC HẠT SIÊU MỊN Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Đỗ Quang Minh

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 09 tháng 02 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 08 tháng 09 năm 2007)

**TÓM TẮT:** Nhiệt độ phản ứng pha rắn phụ thuộc rất nhiều vào tiền chất phản ứng. Khi dùng tiền chất từ các resinát kim loại coban và nhôm, có thể thu được bột màu  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ở nhiệt độ phản ứng rất thấp với kích thước hạt rất mịn, khoảng 30 - 40 nm. Điều này là kết quả phản ứng của các tác nhân hoạt tính rất cao, sinh ra khi phân hủy các resinát tương ứng.

## 1. GIỚI THIỆU CHUNG

Coban aluminat ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) là bột màu có cấu trúc spinel. Phương pháp tổng hợp truyền thống dùng các oxit hay muối cacbonat của các kim loại làm tác nhân ban đầu. Các tác nhân dạng rắn (từ bột oxit, bột muối cacbonat hoặc hydroxit của nhôm hoặc coban...) được phối liệu, nghiền mịn rồi nung ở nhiệt độ 1300 – 1350<sup>0</sup>C tạo bột màu. Để giảm nhiệt độ nung, phải dùng các chất khoáng hóa như  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Tùy mục đích sử dụng, có thể giảm nhiệt độ tổng hợp bột màu ở nhiệt độ thấp bằng các kỹ thuật như sol – gel, đồng kết tủa; thủy nhiệt, thủy phân alkoxit, tạo hợp chất cơ kim hoặc polyme hóa phức chất... Ưu điểm của kỹ thuật dung dịch là nhờ vào phản ứng các cation trong dung dịch ở dạng nguyên tử, phản ứng tổng hợp các tinh thể dạng bột có độ tinh khiết cao xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn và thu được hạt bột màu rất mịn, có những ứng dụng mới.

Resinát kim loại là sản phẩm phản ứng giữa hợp chất hữu cơ với muối kim loại. Sản phẩm của phản ứng là hợp chất cao phân tử (polyme) hữu cơ. Quá trình xảy ra trong môi trường không khí ở nhiệt độ từ 350<sup>0</sup>C trở lên. Khi nung nóng, các resinát kim loại có thể phân hủy thành kim loại hoặc oxit kim loại. Kỹ thuật tạo resinát kim loại có thể ứng dụng tạo màu màng mỏng, tạo bột màu tinh khiết với cỡ hạt siêu mịn.

## 2. PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

Trước tiên ta tổng hợp các resinát coban và resinát nhôm. Sau đó trộn đều hai resinát theo tỷ lệ xác định, nung ở các nhiệt độ khác nhau. Dưới tác dụng của nhiệt độ, các resinát phân hủy thành các kim loại hoặc các oxit với hoạt tính rất cao, dễ dàng phản ứng tạo hợp chất mới. Dùng các phương pháp kiểm tra quá trình như sau: 1-Xác định các resinát kim loại bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR). 2-Theo dõi quá trình biến đổi theo nhiệt độ bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA). 3-Kiểm tra các chất tạo thành bằng phương pháp phân tích cấu trúc Ronghen (X-ray) và 4-Kiểm tra kích thước hạt bằng ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM).

## 3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

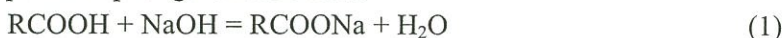
### 3.1. Tổng hợp resinát coban và resinát nhôm bằng phương pháp xà phòng hóa:

Cho nhựa thông hòa tan trong các dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao. Khi nâng nhiệt độ tới 250 - 300<sup>0</sup>C không có không khí, nhựa thông phân hủy tạo dầu lỏng colophan. Colophan thông có khoảng 90% là axit nhựa với công thức chung là  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , công thức cấu tạo gần giống nhau, đều có khung của phe-nan-tren. Phần 10% còn lại không bị xà phòng hóa là hợp chất

trung tính. Cấu tạo phân tử gốc axit trong colophan thông có nhóm –COOH với các nối đôi, nên các colophan thông có khả năng tham gia các phản ứng xà phòng hóa với xút NaOH. Đây là điều kiện cần để tạo resinát kim loại bằng phản ứng trao đổi ion.

Xà phòng hóa colophan thông bằng NaOH, sau đó cho phản ứng với dung dịch muối kim loại  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  để thu các resinát kim loại tương ứng.

*Phản ứng xà phòng hóa:* đun nóng chảy colophan thông bằng NaOH theo tỷ lệ (mol): ROOH : NaOH = 1 : 1,8. Rửa kết tủa bằng dung dịch muối NaCl bão hòa nóng, lọc tách thu sản phẩm xà phòng hóa RCOONa:



*Điều chế resinát coban và resinát nhôm:* hòa tan xà phòng Natri bằng nước cất, đun cách thủy tới  $90^\circ\text{C}$ . Cho các dung dịch muối vào, khuấy đều và lưu ở  $70 - 75^\circ\text{C}$  cho tới khi xà phòng Natri phản ứng hết tạo kết tủa. Resinát kim loại tạo thành theo phản ứng:

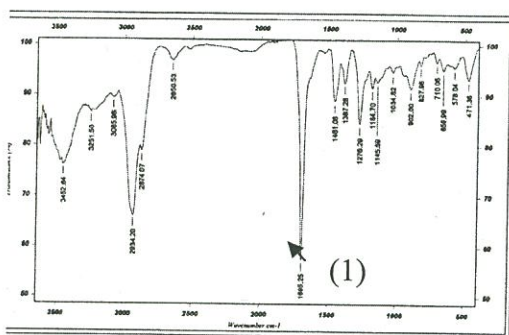


Lọc kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất nóng để loại NaCl dư. Sấy các sản phẩm ở nhiệt độ  $100 - 105^\circ\text{C}$ .

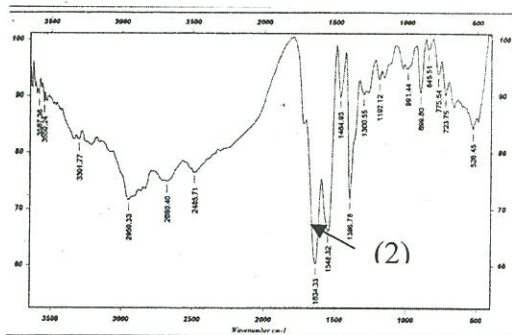
### 3.2. Xác định resinát bằng phân tích phổ hồng ngoại (IR):

Để kiểm tra sản phẩm tạo thành, tiến hành phân tích bằng phổ hồng ngoại truyền qua các sản phẩm thu được (hình 1).

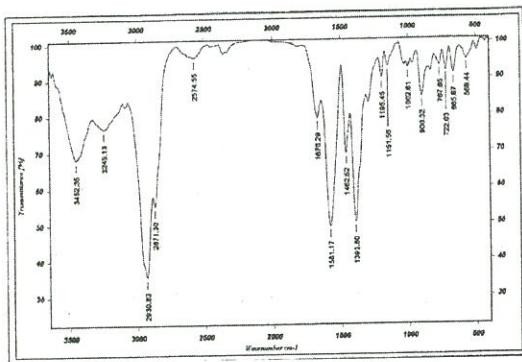
Đỉnh đặc trưng trên phổ IR chuẩn của axit abietic là  $1695,25 \text{ cm}^{-1}$ . Trên phổ IR xà phòng natri, resinát coban và resinát nhôm đều thấy các đỉnh ở tần số thấp hơn. Với xà phòng natri, đỉnh hấp thụ đặc trưng ở tần số  $1548,32 \text{ cm}^{-1}$ ; resinát coban có đỉnh hấp thụ đặc trưng ở tần số  $1581,17 \text{ cm}^{-1}$ , còn resinát nhôm có đỉnh hấp thụ đặc trưng ở tần số  $1595,7 \text{ cm}^{-1}$ . Như vậy, đã có sự biến đổi trong cấu trúc colophan thông, trong đó các ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  thế  $\text{H}^+$  của gốc –COOH để tạo các resinát tương ứng.



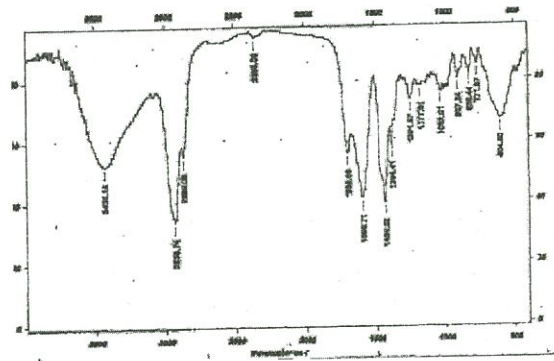
1-Phổ IR của colophan thông



2-Phổ IR của resinát natri



3-Phổ IR của resinát coban

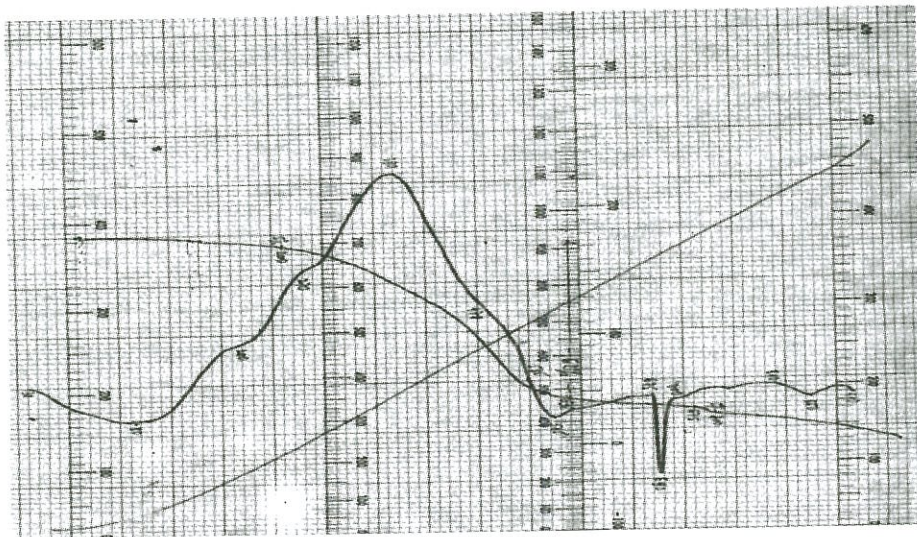


4-Phổ IR của resinát nhôm

Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) của các tiền chất

### 3.3. Xác định khoảng nhiệt độ tạo bột mẫu $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ từ các resinát:

Kết hợp phân tích nhiệt vi sai (DTA) với đường cong biến đổi khối lượng mẫu khi nung (TG) (hình 2) và phân tích cấu trúc Ronghen (X – ray) (hình 3) để xác định khoảng nhiệt độ tạo  $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  khi phân hủy các resinát coban và resinát nhôm.

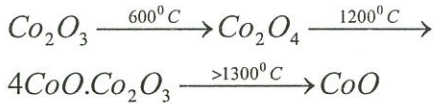


Hình 2: Đường cong phân tích nhiệt vi sai (DTA) và tổn thất khối lượng (TG) trong phản ứng tổng hợp  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  từ các resinát coban và resinát nhôm

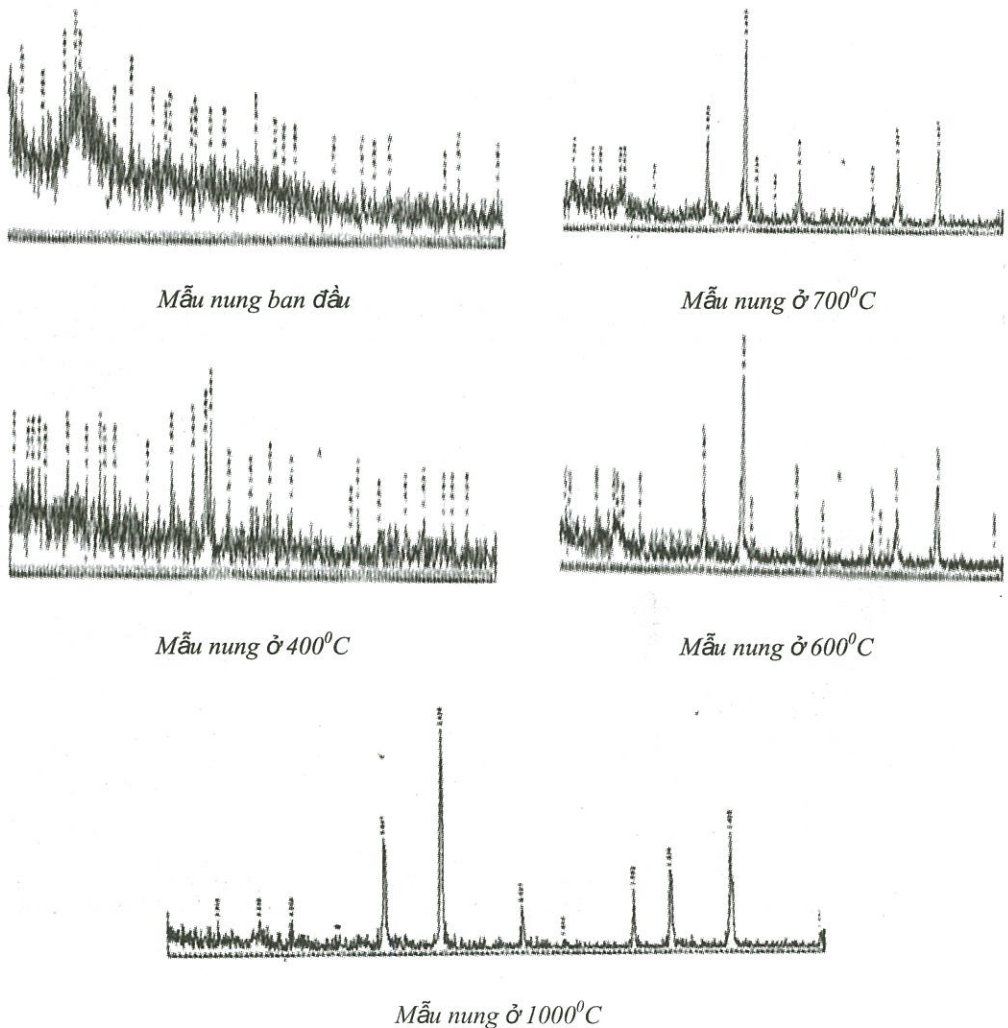
Kết quả phân tích nhiệt vi sai (DTA) cho thấy quá trình phân hủy vì nhiệt của hỗn hợp resinát coban và resinát nhôm rất phức tạp. Ta có thể chia quá trình thành ba giai đoạn chính như sau:

a- Trong khoảng 30 – 200°C: hiệu ứng thu nhiệt, đồng thời khối lượng mẫu giảm. Đây chỉ là quá trình mất nước lý học. Kết quả phân tích X – ray cho thấy hỗn hợp có cấu trúc vô định hình.

b- Trong khoảng 200 – 570<sup>0</sup>C: hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh đồng thời với sự giảm mạnh khối lượng mẫu. Quá trình tương ứng với sự cháy và phân hủy các chất hữu cơ. Phân tích X – ray mẫu nung ở 600<sup>0</sup>C (rồi làm nguội nhanh) cho thấy sự tồn tại pha tinh thể d-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Mẫu có màu xanh dương (màu đặc trưng của Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) lẫn màu nâu sẫm (màu đặc trưng của Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ở nhiệt độ cao, dãy biến đổi các oxit coban có thể theo dãy sau:



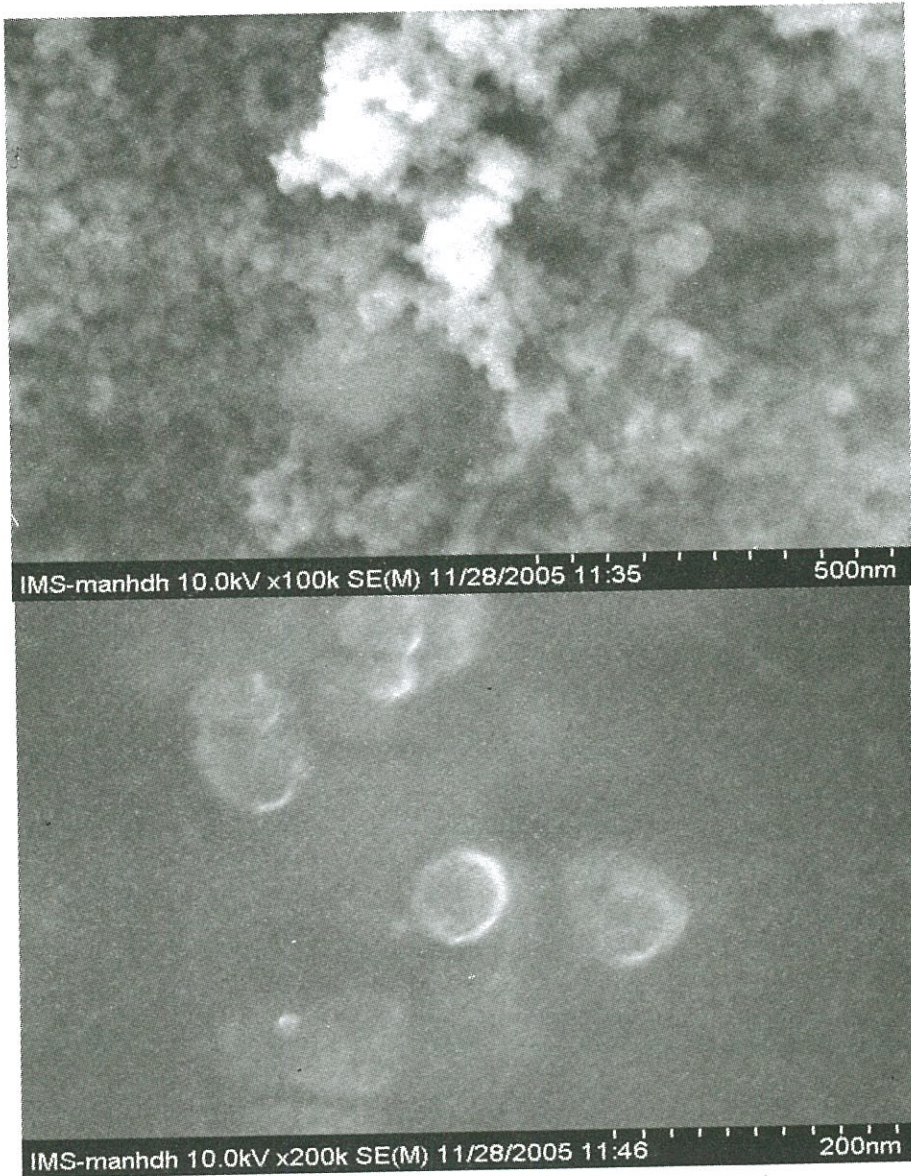
c- Trong khoảng 570 – 700<sup>0</sup>C: hiệu ứng thu nhiệt mạnh nhất ở 600<sup>0</sup>C, khối lượng mẫu không có sự biến đổi rõ ràng. Phân tích X – ray các mẫu ở 700 và 1000<sup>0</sup>C cho thấy các đỉnh đặc trưng cấu trúc spinel của Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> xuất hiện rõ hơn rất nhiều. Ở 1000<sup>0</sup>C chỉ còn những đỉnh đặc trưng pha tinh thể Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và chỉ có màu xanh coban đặc trưng.



**Hình 3:** Phổ Ron ghen của các mẫu phân hủy ở những nhiệt độ khác (I ký hiệu đỉnh đặc trưng của CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

### 3.3.Xác định kích thước hạt bột màu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM):

Kiểm tra cỡ hạt bột màu thu được, sau khi nung ở 1000°C bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Trên hình 4 là ảnh của chùm hạt bột màu với kích thước hạt riêng ở mức siêu mịn, cỡ hạt 30 – 40 nm.



**Hình 4:** Chùm hạt bột màu CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với kích thước hạt riêng (30 - 40nm)

#### 4. KẾT LUẬN

Các đỉnh đặc trưng trên phổ X – ray của các mẫu bột màu từ khoảng 600<sup>0</sup>C rất rõ. Ta có thể kết luận khi dùng tác nhân phản ứng ban đầu là các rezinat coban và nhôm, bột màu coban aluminat (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) xanh dương, với cấu trúc spinel bắt đầu hình thành ở nhiệt độ tương đối thấp, thấp hơn nhiều so với việc tổng hợp bột màu truyền thống.

Bột màu thu được có kích thước rất nhỏ, trong khoảng 30 – 40nm. Sự phân hủy rezinat và các sản phẩm oxit trung gian trong khoảng nhiệt độ khảo sát đã tạo những hạt rất mịn, hoạt tính rất cao. Nhờ vậy, nhiệt độ tổng hợp Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tương đối thấp.

### SYNTHESIS PIGMENT CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> WITH PARTICLE SIZE VERY FINE AT LOW HEATING TEMPERATURE

Do Quang Minh

University of Technology, VNU-HCM

**ABSTRACT:** *The reaction temperature in solid state depends on the chemical precursors. When used with the rezinates of metals cobalt and aluminum we can obtain the pigment of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at very low heating temperature with particle size about 30 – 40 nm. This is the result of strong reaction between actively oxides CoO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as corresponding rezinates decompose.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Keneth J. Klabuncle, *Nanoscale materials in chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, (2001).
- [2]. Lê Xuân Hải, Đỗ Quang Minh, Hoàng Thị Thanh, Lê Thị Thu Trang, Võ Thị Thu Như, *Tổng hợp Rezinat kim loại làm màu trang trí thủy tinh*, Kỷ yếu hội nghị Khoa học công nghệ ĐHBK Tp HCM lần thứ 8 (4/2002), 197 -203.
- [3]. Lương Văn Tiến, Phạm Đình Thanh, *Khai thác và chế biến nhựa thông*, ĐH Nông nghiệp, (1983).
- [4]. S.Djambazov, Y.Ivanova, A.Yoleva and N. Nedelchev, *Ceramic pigments on the base of the CoO-ZnO-SiO<sub>2</sub> system obtained by a sol-gel method*, *Ceramics International* 24(1998), 281-284.
- [5]. Woo Seole Cho, Masato Kakihana, *Crystallization of ceramic pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals from Co - Al metal organic precursor*, *Journal of Alloys and Compounds* 287 (1999), 87-90.
- [6]. Zong Lin Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH, (2000)