

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PIGMENT MgCr_2O_4 KÍCH CỠ NANOMET

ĐINH THỊ VÂN ⁽¹⁾, ĐOÀN THANH VÂN ⁽¹⁾, VŨ ĐỨC CHÍNH ⁽¹⁾,
LÊ ĐỨC MẠNH ⁽¹⁾, VŨ VĂN HUY ⁽¹⁾, NGUYỄN THỊ THU XUÂN ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Từ lâu pigment đã được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất sơn, các loại men màu, nhựa tổng hợp, màu trong lĩnh vực hội họa, mực in, xây dựng, chất thuộc da, cao su, mỹ phẩm. Với yêu cầu về tính thẩm mỹ và chất lượng ngày càng cao, ngày nay các pigment có kích thước hạt nano ngày càng được chú ý phát triển và ứng dụng rộng rãi nhờ các đặc tính ưu việt của nó như độ bền màu cao, khả năng chịu nhiệt, chịu axit, bazơ tốt, độ phân tán, độ bóng, độ phủ, cường độ màu, khả năng tán xạ cao.

Trên thế giới đã có những nghiên cứu và công bố khoa học về lĩnh vực sản xuất pigment ở nhiệt độ thấp. Quá trình tiền tổng hợp thường được xử lý trong dung dịch. Tổng hợp pigment ở nhiệt độ thấp bằng phương pháp sol-gel hay phương pháp tạo phức chất hữu cơ - kim loại chuyển tiếp cũng đang được tiến hành nghiên cứu [1, 2-5].

Tại Việt Nam, hiện nay các pigment vô cơ dùng trong ngành mực in, sơn, chất dẻo, và đặc biệt là gốm sứ chủ yếu vẫn được sản xuất bằng phương pháp đồng kết tủa và nung nóng chảy ở nhiệt độ cao (thường cao hơn 1000°C cho đến hơn 1500°C); chưa có nhiều nghiên cứu về tổng hợp pigment dựa trên cơ sở tạo phức chất hữu cơ kim loại trung gian trong dung dịch và nung ở nhiệt độ thấp.

Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp pigment MgCr_2O_4 kích cỡ nanomet bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ - kim loại chuyển tiếp trong dung dịch. 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 sẽ phân bố tốt hơn trong sản phẩm spinel cuối cùng. Các cation hóa trị ba được nối vòng càng với axit xitric, cation hóa trị hai với etylen glycol. Hai hỗn hợp này phản ứng với nhau hình thành polyeste [6]. Pigment MgCr_2O_4 tổng hợp theo phương pháp trên thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn phương pháp truyền thống, pigment đạt được kích thước hạt nanomet.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và thiết bị nghiên cứu

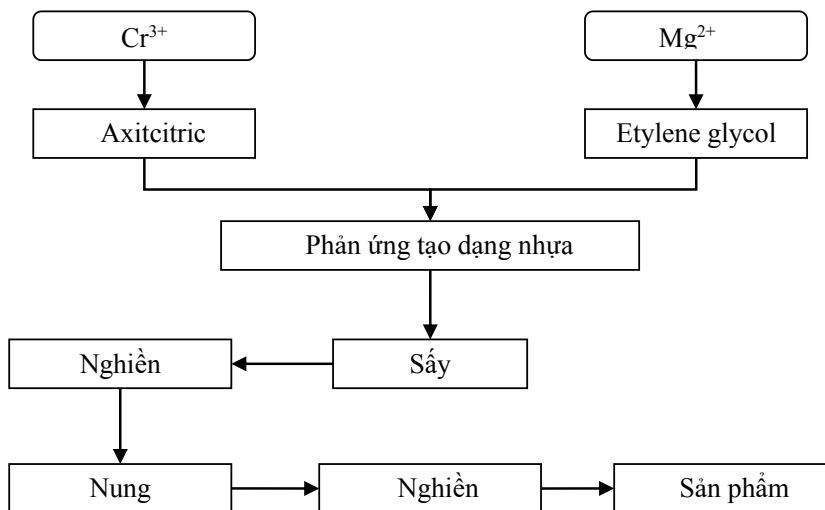
Magie (II) nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Trung Quốc, $\geq 98,5\%$), crom (III) nitrat $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Trung Quốc, $\geq 99,0\%$), axit xitric monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Trung Quốc, $\geq 99,5\%$), etylen glycol.

Thiết bị sử dụng: máy khuấy từ gia nhiệt (VELP Scientifica srl, Italy), lò nung Selecta Horn 1100 (Italia).

Máy nghiền bi Model SH - BALL 700-2 với tốc độ nghiền 500 vòng/phút, bi nghiền zirconia kích thước 2,4 mm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Quy trình sản xuất pigment MgCr_2O_4 bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ-kim loại chuyển tiếp được trình bày trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình sản xuất pigment MgCr_2O_4

Quy trình tổng hợp pigment MgCr_2O_4 bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ- kim loại chuyển tiếp như sau:

+ Cân lượng xác định axit xitric và muối crom (III) nitrat (với tỷ lệ 3 mol axit xitric/1 mol Cr^{3+}) hoà tan với nước sau đó khuấy bằng khuấy từ, gia nhiệt 80°C trong 1 giờ, để tạo dung dịch đồng nhất (dung dịch 1). Muối magie (II) nitrat và dung dịch etylen glycol (tỷ lệ 3 mol Cr^{3+} / 1 mol Mg^{2+} ; tỷ lệ 3 mol axit/ 1 mol etylen glycol), khuấy trên máy khuấy từ gia nhiệt 80°C trong 60 phút (dung dịch 2). Sau 60 phút trộn hai dung dịch 1 và dung dịch 2 trên vào nhau, giữ cho tốc độ khuấy và nhiệt độ không thay đổi 120°C thu được phức chất dạng gel màu đen. Phức chất thu được ở dạng gel mang nung sơ bộ ở 350°C trong 90 phút với tốc độ tăng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Phức chất sau khi nung sơ bộ ở dạng xốp, được đem nghiền bi trong vòng 30 phút, sau đó đem nung ở các nhiệt độ cần khảo sát (với tốc độ tăng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$). Để nguội sản phẩm cùng với lò (lò ngắt nguồn). Sản phẩm thu được đem đi nghiền trong 72 giờ.

Sau khi nghiền bi, kích thước hạt pigment được xác định bằng ảnh SEM trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S-4800 (Viện Khoa học Vật liệu) với độ phóng đại 100000 lần, 300000 lần, đồng thời được xác định bằng ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) TEM 1010-Jeol (Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương) với độ phóng đại 100000 lần.

Pha tinh thể và kích thước hạt được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị XRD EQUINOX 5000 (Thermo Scientific, Pháp), với khoảng đo góc 2θ từ 10° đến 110° . Kích thước hạt trung bình được tính từ phương trình Scherrer trên một số đỉnh có cường độ nhiễu xạ mạnh nhất.

Khối lượng riêng: Xác định theo tiêu chuẩn TCVN 8554:2010 (ISO 18753:2004), sử dụng bình tỷ trọng kế, bình được cân trước và sau khi cho pigment vào, sử dụng cân phân tích Ohaus EX224 với độ chính xác tới 0,0001 g. **Độ phủ:** Xác định theo TCVN 2095 -1993, là lượng pigment (g) cần thiết pha trong dầu lạnh khi phủ đều trên nền màu đen trắng có diện tích 1 m² sẽ che phủ hết. **Độ hấp thu dầu:** Xác định theo ASTM D281,2012 (ISO 787-5:1980), được hiểu là số g dầu có thể được hấp thụ bởi 100 g pigment. **Độ pH của pigment trong dung dịch nước:** Xác định theo ISO 787-9:2019. **Độ bền nhiệt:** Xác định theo ISO 787-21:2017.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

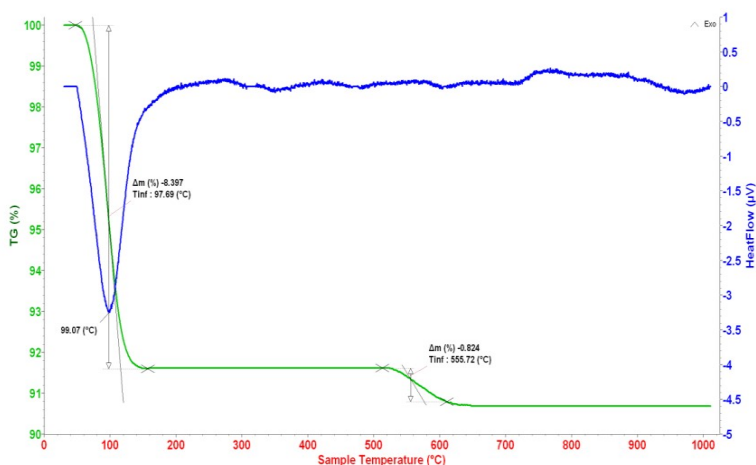
3.1. Kết quả phân tích nhiệt (Thermogravimetric analysis - TGA)

Phức chất hữu cơ - kim loại chuyển tiếp được tổng hợp theo quy trình trên, sau đó sấy ở 350°C, nghiền sơ bộ, tiến hành phân tích nhiệt (TGA). Kết quả phân tích được thể hiện trong hình 2. Quá trình phân tích nhiệt cho thấy có hai bước nhảy khi tăng nhiệt độ. Bước đầu tiên nhìn thấy rõ nhất tại 100°C với khối lượng giảm hơn 8,4% được cho là sự bay hơi của các phân tử nước. Sau bước thứ hai, khi khối lượng giảm khoảng 0,824%, thì thấy mẫu đã ổn định thể hiện trên đường phân tích nhiệt từ gần 700°C. Kết quả cho thấy, pigment hình thành ổn định trong khoảng từ 700°C trở lên.

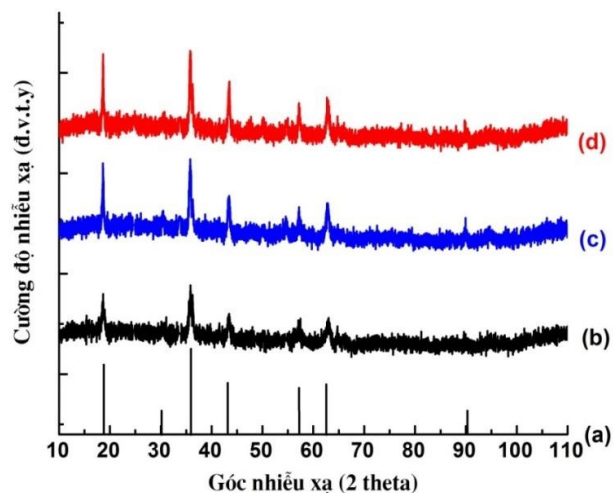
3.2. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Khảo sát theo nhiệt độ nung

Các mẫu $MgCr_2O_4$ được tổng hợp theo quy trình trên với nhiệt độ nung ở 700°C, 800°C và 900°C được phân tích bằng phương pháp XRD, kết quả trình bày trong hình 3. Kết quả cho thấy mẫu nung ở 700°C các peak đặc trưng của cấu trúc tinh thể spinel đã hình thành với cường độ tương đối rõ rệt (so sánh với phổ chuẩn ICDD 10-351). Các vị trí chủ yếu $2\theta = 18^\circ; 37^\circ; 43^\circ; 56^\circ; 63^\circ$. Các mẫu nung ở 800°C và 900°C có các đỉnh đặc trưng của cấu trúc tinh thể spinel thu được rõ nét. Như vậy nhiệt độ cao hơn thì độ tinh thể tốt hơn.



Hình 2. Giảm đồ phân tích nhiệt - TGA của mẫu pigment $MgCr_2O_4$



Hình 3. Giảm đồ XRD của hệ mẫu MgCr_2O_4 : (a) Phổ chuẩn; (b) Mẫu nung ở 700°C ; (c) Mẫu nung ở 800°C ; (d) Mẫu nung ở 900°C

Từ đỉnh nhiễu xạ (111); (311); (400); (511) và (440), kích thước hạt được tính toán sử dụng phương trình Sherrer:

$$D_c = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

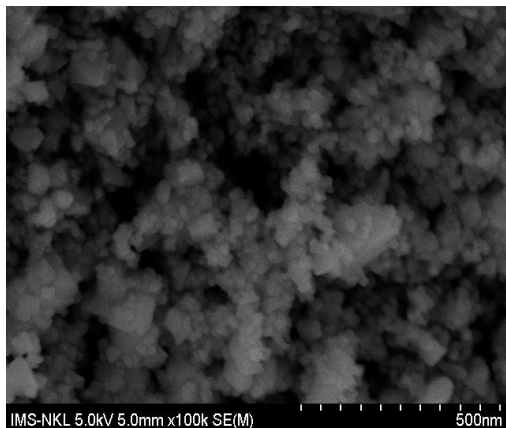
Trong đó: k là yếu tố hình dạng, có giá trị là 0,9; λ : là bước sóng của tia X; β là độ rộng của đỉnh nhiễu xạ quan sát được tại một nửa của cường độ cực đại.

Bảng 1. Kích thước tinh thể hệ MgCr_2O_4 ở nhiệt độ nung 900°C trong 90 phút

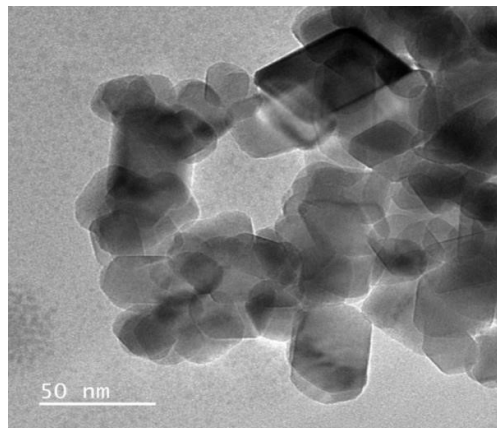
2θ	β	D_c
18,586	0,283	28,44
35,736	0,4	20,87
43,479	0,387	22,10
57,362	0,378	23,10
62,865	0,633	14,71

Kích thước tinh thể thay đổi trong khoảng 14,71 đến 28,44 nm (bảng 1). Kích thước trung bình của các hạt nano tính được là 21,84 nm. Kết quả tính toán này phù hợp với hình ảnh chụp SEM trên hình 4; TEM trên hình 5.

Mẫu MgCr_2O_4 sản phẩm ở 900°C sau khi nghiền bi (72 h, 500 vòng/phút) được đem chụp SEM độ phóng đại 100000. Ảnh SEM, TEM cho thấy tinh thể MgCr_2O_4 rất rõ rệt, hạt tạo thành có kích thước nhỏ hơn 30 nm, tuy nhiên, có thể còn thấy có một số vùng các hạt còn dính với nhau thành khối do quá trình nghiền chưa tốt. Kích thước các hạt tinh thể khá đồng đều. Điều này chứng tỏ pigment chế tạo được có thể ứng dụng để tạo sơn do kích thước hạt cực nhỏ.



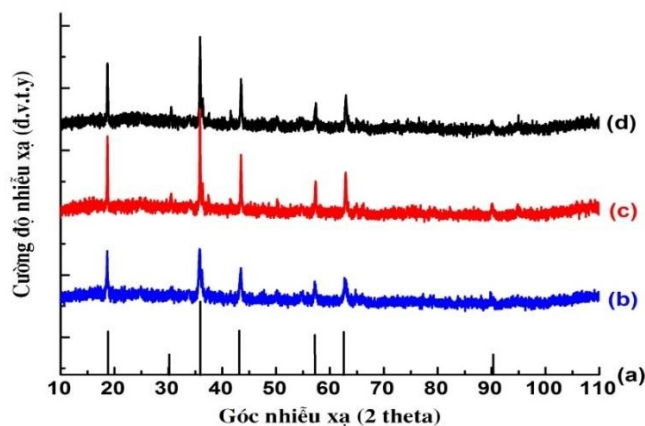
Hình 4. Kết quả chụp SEM của MgCr_2O_4



Hình 5. Kết quả chụp TEM của MgCr_2O_4

Khảo sát độ bền nhiệt

Các mẫu hệ MgCr_2O_4 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 ba mẫu trên được trình bày trong hình 6.



Hình 6. Giải đồ XRD của hệ mẫu MgCr_2O_4 ; (a) Phổ chuẩn, (b) Mẫu nung ở 900°C , (c) Mẫu nung ở 900°C sau nung lại ở 1200°C , (d) Mẫu nung ở 1200°C

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, 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 đỉnh 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 đỉnh sắc nét và có cường độ lớn hơn.

3.3. Các tính chất lý - hóa khác

Bảng 2. Tính chất lý hóa của pigment MgCr_2O_4

Khối lượng riêng (g/cm^3)	Bề mặt riêng (m^2/g)	Độ hấp thu dầu (%)	Độ phủ (%)	Độ pH
2,78	52,25	67,17	62,28	5,8

Kết quả thực nghiệm xác định độ hấp thu dầu ứng với các thông số đo là OA=67,17%. Điều này có thể giải thích, sản phẩm tạo thành có kích thước nano, bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với mẫu trên thị trường.

Như vậy pigment chế tạo được đáp ứng các yêu cầu đối với pigment trên thị trường: pH là 5,8 tại 27,7°C (thị trường 5 - 8); độ hấp thu dầu 67,17% (thị trường 15-25%); độ phủ 62,28 g/m² (thị trường 50-120 g/m²); bề mặt riêng 52,25 m²/g; khối lượng riêng 2,78 g/cm³ [7].

Độ bền axit: Lấy 5 g mẫu sản phẩm thu được cho vào becher và ngâm trong axit H_2SO_4 5%. Sau 168 giờ, hỗn hợp gạn rửa, lọc, sấy. Đem cân sản phẩm thu được và quan sát thấy rằng các mẫu đều không thay đổi về màu sắc và khối lượng thay đổi không đáng kể.

Độ bền bazơ: Lấy 5 g mẫu sản phẩm thu được cho vào becher và ngâm trong bazơ NaOH 5%. Sau 168 giờ, hỗn hợp gạn rửa, lọc, sấy. Đem cân sản phẩm thu được và quan sát thấy rằng các mẫu đều không thay đổi về màu sắc và khối lượng thay đổi không đáng kể.

4. KẾT LUẬN

Kết quả tổng hợp pigment MgCr_2O_4 bằng phương pháp tạo phức chất hữu cơ kim loại trung gian cho thấy vật liệu có độ đồng nhất và kích thước hạt nhỏ hơn 30 nm theo phương pháp đánh giá hình ảnh SEM và khoảng 21,84 nm theo phương trình Sherrer, độ bền màu ở nhiệt độ cao, độ bền nhiệt, độ bền axit, độ bền bazơ là rất tốt. Ngoài ra, nghiên cứu này cũng khảo sát một số tính chất hóa - lý khác như: độ pH là 5,8 tại 27,7°C, độ hấp thu dầu là 67,17%, độ phủ là 62,28 g/m², bề mặt riêng 52,25 m²/g, cho thấy kết quả đáp ứng được các yêu cầu đối với pigment trên thị trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. L. M. de Oliveira, J. M. Ferreira, M. R. Silva, G. S. Braga, L. E. Soledade, M. M. M. Aldeiza, C. A. Paskocimas, S. J. Lima, E. Longo, A. G. de Souza and I. M. G. dos Santos, *Yellow $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method*, Dyes and Pigments, 2008, **77**(1):210-216.
2. N. S. Ardestani, G. Sodeifian, S. A. Sajadian, *Preparation of phthalocyanine green nano pigment using supercritical CO_2 gas antisolvent (GAS): experimental and modeling*, Heliyon, 2020, **6**(9):04947.

3. Suping Li, Xiaolin Jia, and Yafang Qi, *Synthesis of nano-crystalline magnesium chromate spinel by citrate sol-gel method*, Advanced Materials Research, 2011, **284-286**:730-733.
4. Ehsan Jafarnejad, Salah Khanahmadzadeh, Fatemeh Ghanbary and Morteza Enhessari, *Synthesis, characterization and optical band gap of Pirochromite (MgCr₂O₄) Nanoparticles by stearic acid sol-gel method*, Current Chemistry Letters, 2016, **5**:173-180.
5. Y. El Jabbar, H. Lakhlifi, R. El Ouati, L. Er-Rakho, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, *Structure, microstructure, optical and magnetic properties of cobalt aluminate nanopowders obtained by sol-gel process*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, **542**:120115.
6. Saberi A., Negahdari Z., Alinjad B., Golestani-Fard F.-*Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate-nitrata route*. Ceramic International, 2009, **35**:1705-1708.
7. Huỳnh Kỳ Phương Hạ, *Nghiên cứu sản xuất pigment MgFe₂O₄ ở nhiệt độ thấp bằng phương pháp sol-gel*, Đề tài cấp Sở Khoa học và Công nghệ Tp. HCM, 2010, tr. 58 - 60.

SUMMARY

STUDY ON NANOSCALE MgCr₂O₄ PIGMENT SYNTHESIS

This article presents procedure for the synthesis of nanoscale pigments MgCr₂O₄ by method of creating intermediate metal-organic complexes in solution. The particle size, thermogravimetric analysis (TGA) and some selected physico-chemical properties such as: specific gravity, pH, thermal stability, acid and baseresistance were investigated. Experimental results show that the pigment MgCr₂O₄ synthesized by this method has good properties, ensuring the requirements of pigments on the market.

Keywords: Anticorrosion paint, MgCr₂O₄ pigment, military green, nanoscale.

Nhận bài ngày 02 tháng 5 năm 2021

Phản biện xong ngày 28 tháng 6 năm 2021

Hoàn thiện ngày 30 tháng 6 năm 2021

⁽¹⁾ Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam