

# TỔNG HỢP CHẤT MÀU XANH COBAN $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ DÙNG TRONG GỐM SỨ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PECHINI

Trần Ngọc Tuyền<sup>1\*</sup>, Hồ Văn Minh Hải<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Hoàng<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

<sup>2</sup> Trường Trung học phổ thông Sơn Hà, Sơn Hà, Quảng Ngãi, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Trần Ngọc Tuyền <tntuyen@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 23-4-2019; Ngày chấp nhận đăng: 20-5-2019)

**Tóm tắt.** Bài báo trình bày quá trình tổng hợp chất màu xanh coban  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,1\div 0,9$ ) theo phương pháp Pechini. Các đặc trưng của sản phẩm chất màu được xác định bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nhiệt (TG-DSC), hiển vi điện tử quét (SEM), cường độ màu đo trên hệ tọa độ CIE  $L^*a^*b^*$ . Phối liệu chất màu  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  được nung thiêu kết ở 1100 °C trong 60 phút. Sản phẩm thu được có pha đơn tinh thể  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  và độ kết tinh cao. Cường độ màu xanh tăng dần theo hàm lượng  $\text{Co}^{2+}$  thay thế  $\text{Mg}^{2+}$  trong mạng lưới spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Các mẫu men chảy đều, bóng láng, màu sắc tươi sáng; không xuất hiện bọt khí và các khuyết tật và đạt yêu cầu trong sản xuất gốm sứ.

**Từ khóa:** chất màu xanh, spinel, Pechini

## Synthesis of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ as cobalt blue ceramic pigments by Pechini process

Tran Ngoc Tuyen<sup>1\*</sup>, Ho Van Minh Hai<sup>1</sup>, Nguyen Duc Hoang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Science, Hue University, 77 Nguyen Hue, Hue, Vietnam

<sup>2</sup> Son Ha High Schools, Son Ha, Quang Ngai, Vietnam

\* Correspondence to Tran Ngoc Tuyen <tntuyen@hueuni.edu.vn>

(Received: 23 April 2019; Accepted: 20 May 2019)

**Abstract.** In the present paper, the cobalt blue ceramic pigments with formula  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,1\div 0,9$ ) with the spinel structure of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  were synthesized using the Pechini process. The resulting powders were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and CIE  $L^*a^*b^*$  color measurement. The results show that the pigments calcinated at 1100 °C for 60 minutes provide a single phase of spinel with a high degree of crystallinity. The blue color intensity increases gradually with the amount of substituted  $\text{Co}^{2+}$  ions. The resulting pigments meet industrial requirements in terms of physicochemical characteristics.

**Keywords:** cobalt blue, pigments, spinel, Pechini process

### 1 Mở đầu

Khoáng spinel tự nhiên và nhân tạo có công thức chung  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , trong đó các cation  $\text{A}^{2+}$  và  $\text{B}^{3+}$

lần lượt chiếm các hốc tứ diện và hốc bát diện của phân mạng lập phương tâm mặt của anion  $\text{O}^{2-}$ ; spinel thuộc nhóm không gian  $\text{Fd}3\text{m}$  [1]. Do có cấu trúc tinh thể bền vững, spinel có độ bền cơ, bền

nhệt và bền hóa cao nên chúng được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực nhiệt độ cao như chất màu cho gốm sứ, vật liệu từ tính, xúc tác cho các phản ứng dehydrat, hidro hóa, v.v. [2-4]. Đặc biệt, có thể thay thế đồng hình các ion  $A^{2+}$ ,  $B^{3+}$  bằng các ion có điện tích và kích thước tương đương, tạo thành dung dịch rắn thay thế. Vì thế, phạm vi ứng dụng của chúng càng phong phú [5]. Tinh thể spinel  $CoAl_2O_4$  có màu xanh coban (cobalt blue) đặc trưng, có độ bền nhiệt cao, bền trong môi trường axit và kiềm, bền đối với ánh sáng và được sử dụng phổ biến làm chất màu cho các ngành công nghiệp sản xuất nhựa, sơn, kính và men gốm sứ [6, 7].

Trong công nghiệp, spinel  $CoAl_2O_4$  được tổng hợp chủ yếu theo phương pháp gốm truyền thống, đi từ các nguyên liệu oxit ở dạng rắn. Phối liệu được nghiền trộn cơ học nên kích thước hạt lớn, độ đồng nhất kém, nhiệt độ nung tạo pha spinel cao ( $\sim 1300$  °C), thời gian nung dài và sản phẩm không có cấu trúc đơn pha [8]. Để giảm nhiệt độ nung, hiện nay spinel được tổng hợp theo phương pháp hóa ướt, chủ yếu gồm: phương pháp vi nhũ tương đảo pha [2], Pechini [3, 7], thủy nhiệt [6], đốt cháy [9], sol gel [10]. Trong phương pháp Pechini, người ta sử dụng các tiền chất dạng polime (polymeric precursor) hoặc tiền chất cơ kim (organometallic precursor) cho phép các cation  $A^{2+}$  và  $B^{3+}$  phân bố đồng đều trong toàn bộ khối polymer nên làm giảm kích thước hạt, tăng độ đồng nhất của phối liệu và tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của các chất phản ứng nên phản ứng pha rắn xảy ra ở nhiệt độ thấp [3, 7, 11].

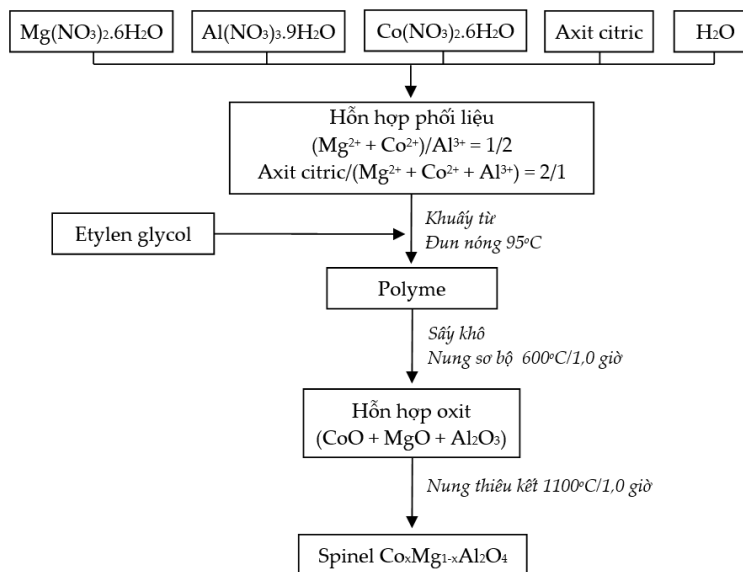
Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp chất màu xanh  $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$  ( $x = 0,1 \div 0,9$ ) dùng trong gốm sứ theo phương pháp Pechini, bằng cách thay thế một phần  $Mg^{2+}$  trong spinel  $MgAl_2O_4$  bằng  $Co^{2+}$  nhằm tạo ra các chất màu xanh có cường độ màu khác nhau, đồng thời làm giảm lượng coban sử dụng trong sản xuất chất màu.

## 2 Phương pháp

Chất nền spinel  $MgAl_2O_4$  được tổng hợp theo phương pháp Pechini với nguyên liệu đầu là  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , axit xitric và etylen glycol (PA, Trung Quốc).  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  và  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  được hòa tan trong dung dịch axit xitric sao cho tỷ lệ  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  bằng 1/2, tỷ lệ mol axit xitric/( $Mg^{2+} + Al^{3+}$ ) bằng 2/1. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 10 phút, sau đó vừa khuấy vừa đun nóng đến 70 °C, tiếp tục thêm etylen glycol vào với tỷ lệ mol etylen glycol/axit xitric là 1/1. Quá trình polymer hóa được tiến hành ở 95 °C trong 2–3 giờ cho đến khi thu được tiền chất polyester. Phối liệu được sấy khô, nung sơ bộ ở 600 °C trong 1 giờ để phân hủy tiền chất và đốt cháy hết chất hữu cơ. Sau đó, phối liệu được nghiền mịn và nung thiêu kết ở 800, 900, 1000 và 1100 °C (mẫu được ký hiệu tương ứng là PE800, PE900, PE1000 và PE1100); tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút; thời gian lưu 1 giờ; môi trường không khí và lò nung Lenton (Anh). Để so sánh ảnh hưởng của phương pháp chuẩn bị phối liệu đến nhiệt độ nung tạo pha, chúng tôi chuẩn bị mẫu phối liệu theo phương pháp gốm truyền thống từ  $MgO$  và  $Al_2O_3$  (PA, Trung Quốc); mẫu được nung ở 1100 °C (ký hiệu là GTT1100).

Chất màu màu xanh  $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$  được tổng hợp bằng cách thay thế một phần ion  $Mg^{2+}$  trong chất nền  $MgAl_2O_4$  bằng ion  $Co^{2+}$  (từ  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , PA, Trung Quốc). Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng ion  $Co^{2+}$  thay thế đến cường độ màu của sản phẩm, chúng tôi chuẩn bị 9 mẫu khảo sát có tỷ lệ mol  $Co^{2+}/Mg^{2+}$  tăng dần từ 1/9 đến 9/1 (ký hiệu từ SC0,1 đến SC0,9, tỷ lệ mol ( $Co^{2+} + Mg^{2+}$ )/ $Al^{3+}$  bằng 1/2, tỷ lệ mol axit xitric/( $Co^{2+} + Mg^{2+} + Al^{3+}$ ) bằng 2/1. Quy trình tổng hợp chất màu được thực hiện tương tự như tổng hợp chất nền spinel  $MgAl_2O_4$  (Hình 1).

Thành phần pha tinh thể của sản phẩm chất màu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 Advance (Đức), ống phát tia X với anốt bằng Cu có bước sóng



**Hình 1.** Sơ đồ tổng hợp chất màu  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  theo phương pháp Pechini

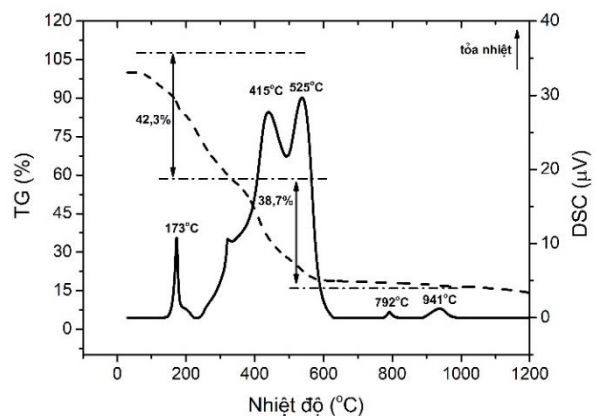
$\lambda_{(\text{Cu-K}\alpha)} = 1,5406 \text{ \AA}$ . Độ kết tinh của sản phẩm được đánh giá thông qua đại lượng FWHM (Full width at half maximum), được tính từ dữ liệu nhiễu xạ tia X. Để dự đoán các quá trình hóa lý xảy ra khi nung, tiền chất spinel được phân tích nhiệt (TG–DSC) trên thiết bị Labsys TG/DSC Setaram (Pháp). Hình thái và kích thước hạt của sản phẩm spinel được quan sát bằng trên máy hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Jeol JSM 5410LV (Nhật Bản); mẫu được xử lý bằng phương pháp phủ platin.

Mẫu chất màu được tráng men trên xương gạch ốp lát. Men có thành phần theo khối lượng: 89% frit (loại PT101); 8,8% cao lanh; 0,1% natri polyphosphat; 0,1% cacboxyl metyl xenlulo và 2% bột màu. Các mẫu gạch sau khi tráng men được nung ở  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$  trong 56 phút. Bột màu xanh coban (hãng Wanxing) hiện đang sử dụng tại các nhà máy sản xuất gạch ốp lát được dùng làm mẫu so sánh (ký hiệu GM120). Cường độ màu của các mẫu men trên hệ tọa độ màu CIE  $L^*a^*b^*$  được đo trên thiết bị Micromath Plus (hãng Instruction, Anh). Sự khác nhau giữa 2 màu được xác định bằng đại lượng  $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ .

### 3 Kết quả và thảo luận

#### 3.1 Tổng hợp chất nền spinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Giản đồ phân tích nhiệt TG-DSC của mẫu tiền chất spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Hình 2) cho thấy: Khi nung từ nhiệt độ phòng đến  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt rất mạnh tại  $173 \text{ }^\circ\text{C}$  và độ giảm khối lượng của mẫu tương ứng là 42,3%. Đây là quá trình cháy của etylen glycol. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , trên đường DSC xuất hiện các hiệu ứng tỏa nhiệt tại  $415 \text{ }^\circ\text{C}$  và  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ ; độ giảm khối lượng trên đường TG ứng với giai đoạn này là 38,7%. Đây chính là quá trình đốt cháy polyester của etylen glycol và axit xitric kèm theo đó là sự phân hủy muối nitrat.

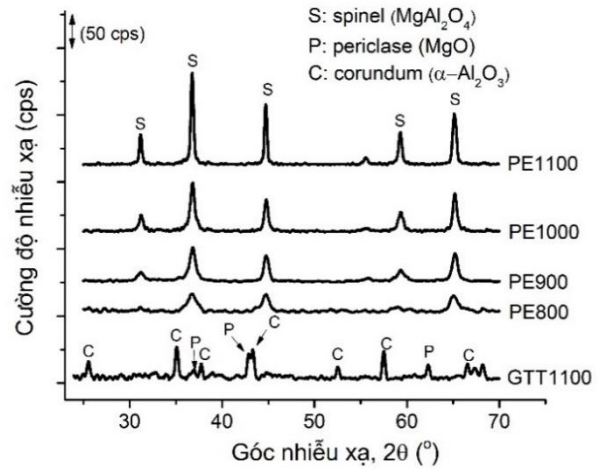


**Hình 2.** Giản đồ TG-DSC của mẫu tiền chất spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Khi nhiệt độ nung tăng từ 550 °C đến 750 °C, đường DSC và TG có xu hướng đi ngang, chứng tỏ không có quá trình hóa lý nào xảy ra trong khoảng nhiệt độ này. Khi nhiệt độ nung đạt 792 °C, trên đường DSC xuất hiện pic tỏa nhiệt. Kết hợp với giản đồ XRD của mẫu PE800, có thể thấy rằng đây là quá trình tạo mầm tinh thể spinel. Pic tỏa nhiệt ở 941 °C tương ứng với quá trình kết tinh của spinel. Từ kết quả phân tích nhiệt, nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tạo pha spinel sau này, các mẫu phối liệu được nung sơ bộ ở 600 °C và nhiệt độ nung bắt đầu tạo pha spinel  $MgAl_2O_4$  là khoảng 800 °C.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tổng hợp theo phương pháp Pechini và gốm truyền thống, nung ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở Hình 3. Đối với mẫu tổng hợp theo phương pháp Pechini, ngay ở nhiệt độ nung 800 °C (PE800), pha spinel đã hình thành, nhưng mức độ kết tinh còn thấp (cường độ pic nhiễu xạ thấp, độ rộng nửa chiều cao pic cực đại còn lớn). Đối với mẫu tổng hợp theo phương pháp gốm truyền thống, mặc dù nung ở 1100 °C (GTT1100) nhưng chỉ xuất hiện pic nhiễu xạ đặc trưng của MgO và  $Al_2O_3$  và pha spinel chưa hình thành. Như vậy, có thể thấy rằng phương pháp chuẩn bị phối liệu ảnh hưởng rất lớn đến nhiệt độ tạo pha spinel. Phối liệu được chuẩn bị theo phương pháp Pechini có sự phân bố đồng đều giữa các phân tử, kích thước hạt phối liệu nhỏ và diện tích bề mặt tiếp xúc lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng pha rắn [11].

Khi tăng nhiệt độ nung từ 800 đến 1100 °C, cường độ pic nhiễu xạ đặc trưng của spinel của các mẫu các tăng nhanh từ 65 đến 275 cps, giá trị FWHM giảm nhanh từ 1,011 xuống còn 0,357° (Bảng 1). Kích thước hạt tinh thể (*D*) tăng nhanh từ 8 đến 23 nm, chứng tỏ quá trình kết tinh của spinel xảy ra mãnh liệt trong giai đoạn này. Mẫu PE1100 là spinel  $MgAl_2O_4$  hoàn toàn đơn pha với pic nhiễu xạ sắc nhọn tại các góc 2θ: 31,26°, 36,85°, 44,79°, 55,69° và 65,24° tương ứng với các mặt mạng (220), (311), (400), (422) và (440) của tinh thể spinel.



**Hình 3.** Giản đồ XRD của các mẫu PE800, PE900, PE1000, PE1100 và GTT1100

**Bảng 1.** Cường độ nhiễu xạ, giá trị FWHM của các mẫu sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Mẫu	FWHM (°)	I (cps)	D (nm)
PEC800	1,011	65	8
PEC900	0,770	105	11
PEC1000	0,547	148	15
PEC1100	0,357	275	23

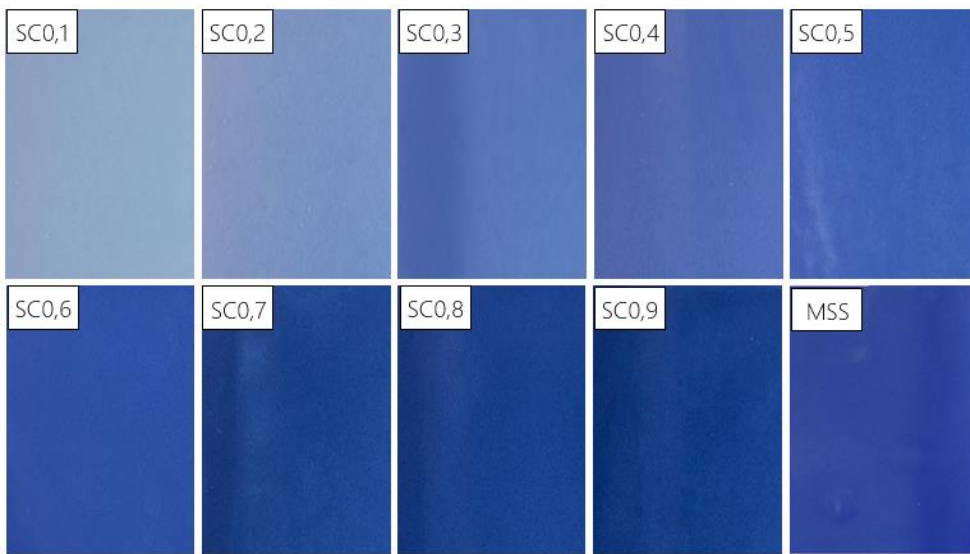
### 3.2 Tổng hợp chất màu

Thành phần, công thức hợp thức của các mẫu chất màu, hình ảnh và cường độ màu của các mẫu gạch sau khi tráng men sử dụng chất màu đã tổng hợp được trình bày ở Bảng 2 và Hình 4. Kết quả cho thấy tất cả mẫu men chảy đều, bóng láng; không xuất hiện bọt khí; không xuất hiện các khuyết tật như co men và rạn men. Điều này chứng tỏ chất màu tổng hợp bền nhiệt, có sự phù hợp tốt giữa xương và men. Khi đi từ mẫu SC0,1 đến SC0,9, giá trị  $L^*$  giảm dần từ 72,87 xuống 36,15; màu của men chuyển dần từ tông sáng sang sắc tối; giá trị  $b^*$  giảm dần từ -18,77 xuống -39,06; màu chuyển dần từ màu xanh sáng sang màu xanh mực. Điều này chứng tỏ hàm lượng coban ảnh hưởng đến cường độ màu xanh của sản phẩm. Mẫu SC0,6 có giá trị  $\Delta E$  bé nhất; màu sắc của nó gần tương đương với mẫu GM120 của hãng Wanxing đang được sử dụng hiện nay tại các máy sản xuất gạch ốp lát của Việt Nam.

**Bảng 2.** Ký hiệu mẫu, thành phần phối liệu và cường độ màu của các mẫu khảo sát

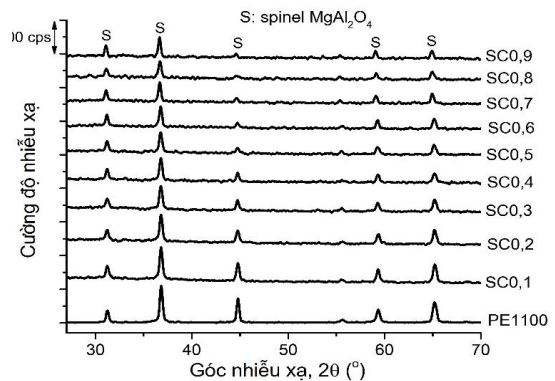
Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol $\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Công thức hợp thức	Cường độ màu			$\Delta E$
			$L^*$	$a^*$	$b^*$	
SC0,1	1/9	$\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	72,87	-7,28	-18,77	43,91
SC0,2	2/8	$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	64,69	-8,43	-23,21	36,37
SC0,3	3/7	$\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	59,89	-8,33	-26,88	31,62
SC0,4	4/6	$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	52,74	-9,96	-29,56	27,49
SC0,5	5/5	$\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	46,76	-6,36	-32,58	20,68
SC0,6	6/4	$\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	45,20	-1,21	-33,36	15,42
SC0,7	7/3	$\text{Mg}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	40,58	-6,19	-34,49	18,14
SC0,8	8/2	$\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	39,07	-4,37	-36,83	16,18
SC0,9	9/1	$\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	36,15	-3,52	-39,06	15,59
GM120			36,63	11,51	-34,94	

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



**Hình 4.** Mẫu gạch tráng men các chất màu xanh coban  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  và mẫu so sánh

Giản đồ XRD của các mẫu chất màu  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  được trình bày ở Hình 5. Kết quả cho thấy thành phần pha tinh thể của chất màu là đơn pha spinel; các pic nhiễu xạ đặc trưng của  $\text{CoO}$  không xuất hiện. Điều này cho thấy ion  $\text{Co}^{2+}$  thay thế đã đi vào mạng lưới tinh thể của spinel. Tuy nhiên, khi hàm lượng  $\text{Co}^{2+}$  tăng lên từ mẫu SC0,1 đến SC0,9, cường độ nhiễu xạ của các pic nhiễu xạ đặc trưng của spinel giảm xuống, chứng tỏ phản ứng giữa 3 oxit  $\text{CoO}$ ,  $\text{MgO}$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  xảy ra khó khăn hơn so với phản ứng giữa  $\text{MgO}$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



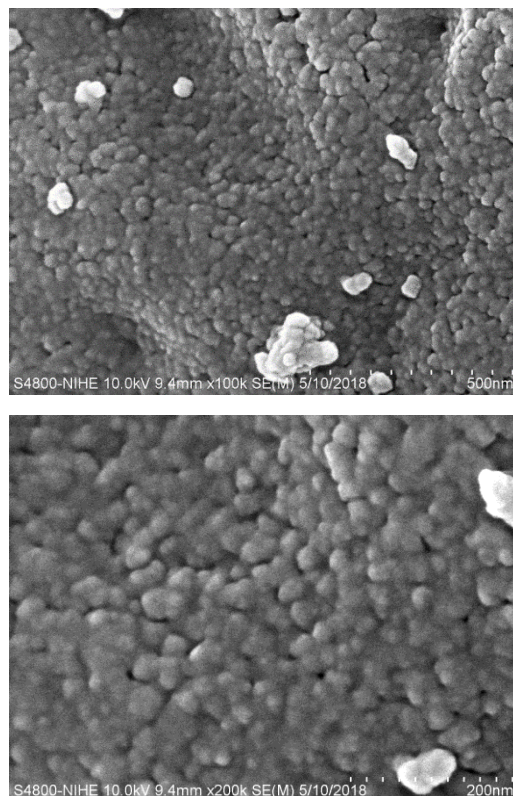
**Hình 5.** Giản đồ XRD của các mẫu chất màu  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

**Bảng 3.** Thông số mạng lưới của các mẫu chất màu

STT	Mẫu	$d_{311}$ (Å)	$a$ (Å)
1	PE1100	2,439	8,089
2	SC0,1	2,440	8,093
3	SC0,2	2,441	8,096
4	SC0,3	2,442	8,099
5	SC0,4	2,443	8,103
6	SC0,5	2,444	8,106
7	SC0,6	2,445	8,109
8	SC0,7	2,446	8,112
9	SC0,8	2,448	8,119
10	SC0,9	2,450	8,126

Để khảo sát sự hình thành dung dịch rắn trong các mẫu chất màu  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , chúng tôi xác định thông số mạng lưới của tinh thể spinel dựa vào dữ liệu XRD của pic nhiễu xạ đặc trưng có cường độ lớn nhất ứng với mặt tinh thể (311). Kết quả ở Bảng 3 cho thấy khi tăng tỷ lệ mol  $\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ , góc nhiễu xạ có xu hướng dịch chuyển về phía góc nhỏ, khoảng cách giữa các mặt (311) tăng lên, thông số mạng lưới tinh thể  $a$  của spinel tăng. Theo quy tắc Goldschmidt, để hình thành dung dịch rắn thay thế, bán kính các ion thay thế không chênh nhau quá 15% [12]. Bán kính ion  $\text{Co}^{2+}$  (0,082 nm) lớn hơn so với bán kính ion  $\text{Mg}^{2+}$  (0,078 nm) [1]. Việc thay thế các ion  $\text{Mg}^{2+}$  trong hốc tứ diện và bát diện của mạng tinh thể spinel bằng ion  $\text{Co}^{2+}$  tạo thành dung dịch rắn thay thế đã làm tăng thông số tế bào mạng lưới  $a$  của tinh thể.

Hình thái và kích thước hạt của mẫu spinel sau khi nung thiêu kết ở 1100 °C trong 60 phút (Hình 6) cho thấy sản phẩm có cấp hạt đồng đều, kích thước hạt nhỏ, dao động từ 30 đến 40 nm. Kết quả này tương đồng với công bố của Rufner và cộng sự [13]. Tuy nhiên, các hạt có xu hướng kết tụ lại với nhau với biên giới hạt không rõ ràng. Như vậy, phương pháp Pechini có thể tạo ra chất màu kích thước nano. Nhiệt độ nung ở 1100 °C đã làm cho quá trình thiêu kết xảy ra mãnh liệt; phần biên giới tiếp xúc giữa các hạt có thể bị nóng chảy nên dính liền vào nhau.

**Hình 6.** Ảnh SEM của mẫu chất màu SC0,6

#### 4 Kết luận

Spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  được tổng hợp thành công theo phương pháp Pechini ở nhiệt độ nung thấp. Hỗn hợp phối liệu có tỷ lệ mol  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  bằng 1/2, tỉ lệ mol axit xitric/ $(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$  bằng 2/1, tỷ lệ mol etylen glycol/axit xitric bằng 1/1. Nhiệt độ nung sơ bộ ở 600 °C, nhiệt độ nung tạo pha spinel ở 1100 °C trong 60 phút với tốc độ nâng nhiệt 10 °/phút. Sản phẩm spinel thu được có cấu trúc hoàn toàn đơn pha tinh thể  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  với mức độ kết tinh cao. Chất màu màu xanh coban  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  đã được tổng hợp bằng cách thay thế một phần ion  $\text{Mg}^{2+}$  bằng  $\text{Co}^{2+}$ . Sản phẩm có thành phần pha tinh thể đơn pha spinel, cường độ màu xanh tăng dần theo hàm lượng  $\text{Co}^{2+}$ . Lớp men của các mẫu gạch ốp lát với chất màu  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  chảy đều, bóng láng, màu sắc tươi sáng, không xuất hiện bột khí, không xuất hiện các khuyết tật như co men, rạn men, có sự phù hợp tốt giữa xương và men, đạt yêu cầu trong sản xuất gốm sứ.

## Tài liệu tham khảo

1. Shackelford JF, Alexander W. *Materials Science and Engineering Handbook*. CRC Press; 2001.
2. Chandradass J, Balasubramanian M, Kim KH. Size effect on the magnetic property of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanopowders prepared by reverse micelle processing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;506(1):395-399.
3. Gama L, Ribeiro M, Barros B, Kiminami R, Weber I, Costa A. Synthesis and characterization of the  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels by the polymeric precursors method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;483(1-2):453-455.
4. Gaudon M, Robertson L, Lataste E, Duttine M, Ménétrier M, Demourgues A. Cobalt and nickel aluminate spinels: Blue and cyan pigments. *Ceramics International*. 2014;40(4):5201-5207.
5. Peng X, Cheng J, Yuan J, Jin N, Kang J, Hou Y, Zhang Q. Environmental blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment co-doped by  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ : synthesis, structure and optical properties. *Advances in Applied Ceramics*. 2017;117(5):303-311.
6. Kim J, Son B, Yoon D, Hwang K, Noh H, Cho W, Kim U. Characterization of blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanopigment synthesized by ultrasonic hydrothermal method. *Ceramics International*. 2012;38(7):5707-5712.
7. Lu J, Minami K, Takami S, Adschiri T. Rapid and continuous synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under subcritical hydrothermal conditions with in-situ surface modification. *Chemical Engineering Science*. 2013;85:50-54.
8. Peymannia M, Soleimani-Gorgani A, Ghahari M, Jalili M. The effect of different dispersants on the physical properties of nano  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ceramic ink-jet ink. *Ceramics International*. 2015;41(7):9115-9121.
9. Salem S, Jazayeri SH, Bondioli F, Allahverdi A, Shirvani M, Ferrari AM.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Nano Pigment Obtained by Combustion Synthesis. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2012;9(5):968-978.
10. Zayat M, Levy D. Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods. *Chemistry of Materials*. 2000;12(9):2763-2769.
11. Dimesso L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In: Klein L, Aparicio M, Jitianu A, editors. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing; 2016. p. 1-22.
12. Jacobsson TJ, Pazoki M, Hagfeldt A, Edvinsson T. Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$ . *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(46):25673-25683.
13. Rufner J, Anderson D, van Benthem K, Castro RHR. Synthesis and Sintering Behavior of Ultrafine (<10 nm) Magnesium Aluminate Spinel Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013;96(7):2077-2085.