BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP CƠ SỞ

Tên đề tài:

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ LOẠI CHẤT MÀU DÙNG TRONG GỐM SỨ TRÊN NỀN SPINEL $MgAl_2O_4$

Mã số: DHH2014-01-70

Chủ nhiệm đề tài: PGS.TS. TRẦN NGỌC TUYỀN

Huế, 12/2015

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐẠI HỌC HUẾ

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP CƠ SỞ

Tên đề tài:

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ LOẠI CHẤT MÀU DÙNG TRONG GỐM SỨ TRÊN NỀN SPINEL $MgAl_2O_4$

Xác nhận của cơ quan chủ trì đề tài | **Chủ nhiệm đề tài**

PGS.TS. Hoàng Văn Hiển | **PGS.TS. Trần Ngọc Tuyền**

Huế, 12/2015

DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

1. ThS. Nguyễn Đức Vũ Quyên
2. ThS. Trần Minh Ngọc
3. ThS. Đặng Xuân Tín
4. KS. Hồ Văn Minh Hải
5. CN. Bùi Thị Hoàng Diễm

Đơn vị công tác: Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

CÁC ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

STT	Tên đơn vị	Người đại diện
1	PTN Vật liệu Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.	PGS.TS. Ngô Sỹ Lương
2	Công ty Cổ phần Prime Phong Điền, Thừa Thiên Huế.	ThS. Dương Cường
3	Công ty Cổ phần gạch men và khoáng sản Thừa Thiên Huế.	KS. Nguyễn Chí Đức

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1
Chương 1. TỔNG QUAN 3
1.1. Tổng quan về gốm sứ 3
1.1.1. Gốm truyền thống 3
1.1.2. Gốm kỹ thuật 4
1.2. Tổng quan về chất màu cho gốm sứ 4
1.2.1. Bản chất của chất màu cho gốm sứ 4
1.2.2. Nguyên nhân gây màu của khoáng vật 5
1.2.3. Một số tiêu chuẩn để đánh giá chất màu 7
1.2.4. Một số yêu cầu của chất màu gốm sứ 7
1.2.5. Cơ sở hóa lý về tổng hợp chất màu cho gốm sứ 8
1.2.6. Các nguyên tố gây màu và một số oxit tạo màu phổ biến 8
1.2.7. Phân loại màu theo vị trí giữa men và màu 9
1.3. Phản ứng pha rắn 12
1.3.1. Cơ chế phản ứng pha rắn 12
1.3.3. Dung dịch rắn thay thế và dung dịch rắn xâm nhập 15
1.4. Chất màu trên cơ sở mạng lưới tinh thể spinel 15
1.4.1. Cấu trúc của mạng tinh thể spinel 15
1.4.2. Các phương pháp tổng hợp spinel 17
1.5. Tổng quan về tinh bột 21
1.6. Tình hình tổng hợp chất màu trên mạng lưới tinh thể spinel 24
1.6.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới 24
1.6.2. Tình hình nghiên cứu trong nước 25
Chương 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 26
2.1. Mục tiêu đề tài 26
2.2. Nội dung nghiên cứu 26
2.2.1. Nghiên cứu tổng hợp chất nền spinel $MgAl_2O_4$ 26
2.2.2. Nghiên cứu tổng hợp chất màu trên nền spinel 26
2.2.3. Đánh giá chất lượng sản phẩm bột màu 27

2.3. Phương pháp nghiên cứu 27
2.3.1. Tổng hợp spinel $MgAl_2O_4$ bằng phương pháp gốm truyền thống 27
2.3.2. Tổng hợp spinel $MgAl_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa 28
2.3.3. Tổng hợp spinel $MgAl_2O_4$ bằng phương pháp sol gel có sự hỗ trợ của tinh bột 29
2.3.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X 31
2.3.5. Phương pháp phân tích nhiệt 32
2.3.6. Phương pháp đo màu 33
2.3.7. Phương pháp xác định nồng độ Al^{3+} và Mg^{2+} 34
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 35
3.1. Nghiên cứu tổng hợp chất nền spinel $MgAl_2O_4$ 35
3.1.1. Phương pháp gốm truyền thống 35
3.1.2. Phương pháp đồng kết tủa 36
3.1.3. Phương pháp sol gel có sự hỗ trợ của tinh bột 44
3.2. Nghiên cứu tổng hợp chất màu trên nền spinel $MgAl_2O_4$ 53
3.2.1. Tổng hợp chất màu xanh lam $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 53
3.2.2. Tổng hợp bột màu xanh ngọc $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 55
3.2.3. Tổng hợp bột màu nâu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 57
3.2.4. Thành phần pha của các mẫu chất màu 58
3.3. Đánh giá chất lượng của sản phẩm bột màu 63
3.3.1. Thử màu trên men gốm 63
3.3.2. Khảo sát cường độ màu trong men 65
KẾT LUẬN 68
CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN ĐỀ TÀI 69
KẾT QUẢ ĐÀO TẠO CỦA ĐỀ TÀI 70
TÀI LIỆU THAM KHẢO 71
PHỤ LỤC 75

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Màu tia bị hấp thụ và màu tia ló trong vùng khả kiến.....5
Bảng 1.2. Một số mạng tinh thể thông dụng được dùng làm chất nền 8
Bảng 1.3. Màu sắc của một số ion nguyên tố họ f 9
Bảng 1.4. Một số chất màu tổng hợp bền nhiệt sử dụng cho gạch ốp lát.....11
Bảng 3.1. Ảnh hưởng tỷ lệ mol $(NH_4)_2CO_3/Mg^{2+}$ đến % số mol Mg^{2+} kết tủa.....38
Bảng 3.2. Ảnh hưởng tỷ lệ mol $(NH_4)_2CO_3/Al^{3+}$ đến % số mol Al^{3+} kết tủa 39
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Mg^{2+}/Al^{3+} trong dung dịch đầu đến tỷ lệ mol Mg^{2+}/Al^{3+} trong kết tủa 41
Bảng 3.4. Giá trị FWHM, I và D ứng với mặt (311) của các mẫu DKT900, DKT1000 và DKT1100.....43
Bảng 3.5. Thành phần phối liệu các mẫu có tỷ lệ mol H_2O/tinh bột khác nhau.....44
Bảng 3.6. Thành phần phối liệu các mẫu có tỷ lệ mol tinh bột/M^{n+} khác nhau 45
Bảng 3.7. Giá trị FWHM, I và D ứng với mặt (311) của các mẫu SGS900, SGS1000 và SGS1100 48
Bảng 3.8. Giá trị FWHM, I và D ứng với mặt (311) của các mẫu GTT1100, DKT1100 và SGS1100.....49
Bảng 3.9. Công thức hợp thức của các mẫu chất màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....53
Bảng 3.10. Thành phần phối liệu các mẫu chất màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....54
Bảng 3.11. Công thức hợp thức của các mẫu chất màu $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....55
Bảng 3.12. Thành phần phối liệu các mẫu chất màu $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....56
Bảng 3.13. Công thức hợp thức của các mẫu chất màu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 57
Bảng 3.14. Thành phần phối liệu các mẫu chất màu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....57
Bảng 3.15. Giá trị FWHM, I và D của các mẫu chất màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....59
Bảng 3.16. Thông số mạng lưới của $MgAl_2O_4$ và các chất màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....60
Bảng 3.17. Giá trị FWHM, I và D của các mẫu chất màu $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....61
Bảng 3.18. Thông số mạng lưới của $MgAl_2O_4$ và các chất màu $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....62
Bảng 3.19. Giá trị FWHM, I và D của các mẫu chất màu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....63
Bảng 3.20. Thông số mạng lưới của $MgAl_2O_4$ và các chất màu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 63
Bảng 3.19. Thành phần phối liệu của men 64

Bảng 3.20. Giá trị L*, a*, b* của các mẫu men màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....66
Bảng 3.21. Giá trị L*, a*, b* của các mẫu men màu $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$.....66
Bảng 3.22. Giá trị L*, a*, b* của các mẫu men màu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 66

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Sơ đồ phản ứng giữa MgO và Al_2O_3 13
Hình 1.2. Hốc tứ diện và bát diện trong mạng tinh thể spinel AB_2O_4 16
Hình 1.3. Sơ đồ tổng hợp theo phương pháp gốm truyền thống 17
Hình 1.4. Tinh bột 22
Hình 1.5. Sơ đồ cơ chế hoạt động của tinh bột 23
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp spinel theo phương pháp gốm truyền thống 28
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp spinel theo phương pháp đồng kết tủa 29
Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp spinel theo phương pháp sol gel có sự hỗ trợ của tinh bột. . 30
Hình 2.4. Sơ đồ tia X tới và tia phản xạ trên mạng tinh thể. 31
Hình 2.5. Độ tù của pic nhiễu xạ gây ra do kích thước hạt 32
Hình 2.6. Hệ tọa độ biểu diễn màu sắc CIE L*a*b* 33
Hình 3.1. Giản đồ XRD của các mẫu GTT900, GTT1000 và GTT1100 35
Hình 3.2. Mối quan hệ giữa tỷ lệ mol $(NH_4)_2CO_3/Mg^{2+}$ và % số mol Mg^{2+} kết tủa 38
Hình 3.3. Mối quan hệ giữa tỷ lệ mol $(NH_4)_2CO_3/Al^{3+}$ và % số mol Al^{3+} kết tủa 39
Hình 3.4. Mối quan hệ giữa tỷ lệ mol Mg^{2+}/Al^{3+} trong dung dịch đầu và tỷ lệ mol Mg^{2+}/Al^{3+} trong kết tủa 41
Hình 3.5. Giản đồ XRD của các mẫu DKT900, DKT1000 và DKT1100 43
Hình 3.6. Hình ảnh các mẫu từ E1 đến E5 sau khi nung ở 500°C. 46
Hình 3.7. Giản đồ TG-DSC của mẫu phối liệu SGS 47
Hình 3.8. Giản đồ XRD của các mẫu SGS900, SGS1000 và SGS1100 48
Hình 3.9. Giản đồ XRD của các mẫu GTT1100, DKT1100 và SGS1100 49
Hình 3.10. Giản đồ XRD mẫu spinel $MgAl_2O_4$ ở các nhiệt độ nung khác nhau theo L.B. Kong và cộng sự 50
Hình 3.11. Cấu trúc của tiền chất kim loại-tinh bột 51
Hình 3.12. Phổ FTIR của mẫu SGS1100 52
Hình 3.13. Ảnh SEM của mẫu SGS1100 53
Hình 3.14. Các mẫu sản phẩm bột màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ và mẫu GM120 55
Hình 3.15. Các mẫu sản phẩm bột màu xanh ngọc $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 56
Hình 3.16. Các mẫu sản phẩm bột màu nâu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 58

Hình 3.17. Giản đồ XRD của các mẫu chất màu $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 59
Hình 3.18. Giản đồ XRD của các mẫu chất màu $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 61
Hình 3.19. Giản đồ XRD của các mẫu chất màu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 62
Hình 3.20. Các mẫu gạch tráng men của các chất màu xanh lam $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ và mẫu so sánh GM 120 64
Hình 3.21. Các mẫu gạch tráng men của các chất màu xanh ngọc $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 65
Hình 3.22. Các mẫu gạch tráng men của các chất màu nâu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 65

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Từ viết đầy đủ
CIE	Commission Internationale d I'Eclairage (Tổ chức quốc tế về chiếu sáng)
DSC	Phân tích nhiệt quét vi sai
D	Kích thước hạt tinh thể
FT-IR	Quang phổ hồng ngoại
FWHM	Độ rộng nữa chiều cao pic cực đại (Full Width at Half Maximum)
I	Cường độ pic nhiễu xạ
MKN	Lượng mất khi nung
SEM	Hiển vi điện tử quét
TG	Phân tích nhiệt trọng lượng
TB	Tinh bột
XRD	Nhiễu xạ tia X

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: **Nghiên cứu tổng hợp một số loại chất màu dùng trong gốm sứ trên nền spinel $MgAl_2O_4$**
- Mã số: DHH2014-01-70
- Chủ nhiệm đề tài: PGS.TS. Trần Ngọc Tuyền
- Tel.: 0976.557.727 E-mail: trntuyen@gmail.com
- Cơ quan chủ trì đề tài: Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế
- Cơ quan và cá nhân phối hợp thực hiện:
  - ThS. Nguyễn Đức Vũ Quyên, ThS. Trần Minh Ngọc, ThS. Đặng Xuân Tín, KS. Hồ Văn Minh Hải, CN. Bùi Thị Hoàng Diễm
    Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học Huế
  - PTN Vật liệu Vô cơ, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
  - Công ty Cổ phần gạch men và khoáng sản Thừa Thiên Huế.
  - Công ty Cổ phần Prime Phong Điền, Thừa Thiên Huế.
- Thời gian thực hiện: từ tháng 01 năm 2014 đến tháng 12 năm 2015

2. Mục tiêu:

Tìm được các điều kiện thích hợp để tổng hợp một số chất màu bền nhiệt sử dụng trong sản xuất gốm sứ nhằm thay thế chất màu nhập ngoại hiện nay. Chất màu thu được phải có nhiệt độ tạo pha spinel thấp, thành phần pha chủ yếu là spinel $MgAl_2O_4$, cường độ phát màu trong men mạnh.

3. Tính mới và sáng tạo:

Việc tổng hợp chất màu trên nền spinel $MgAl_2O_4$ bằng phương pháp sol gel có sự hỗ trợ của tinh bột có nhiều ưu điểm. Trong phương pháp này, tinh bột vừa đóng vai trò phối tử tạo phức (chelat), vừa đóng vai trò tác nhân gel hóa (gelatinization) góp phần phân tán đồng nhất các cation kim loại trong phối liệu. Do vậy, nhiệt độ nung tạo pha spinel giảm xuống đáng kể so với phương pháp gốm truyền thống. Mặt khác, tinh

bột là nguyên liệu phổ biến trong tự nhiên, rẻ tiền, không độc nên phương pháp này có ý nghĩa về mặt kinh tế và thân thiện với môi trường.

4. Kết quả nghiên cứu:

- Đã tìm được các điều kiện thích hợp để tổng hợp spinel $MgAl_2O_4$ đơn pha tinh thể theo phương pháp sol gel có sự hỗ trợ của tinh bột. Phương pháp này đã làm giảm đáng kể nhiệt độ phản ứng tạo pha spinel $MgAl_2O_4$ so với các phương pháp gốm truyền thống và phương pháp đồng kết tủa. Các thông số quá trình tổng hợp $MgAl_2O_4$ như sau:

+ Tỷ lệ mol Mg^{2+}/Al^{3+}: 0,5;

+ Tỷ lệ mol tinh bột/(Mg^{2+} + Al^{3+}): 0,4;

+ Tỷ lệ mol H_2O/tinh bột: 60;

+ Nhiệt độ nung: 1100^oC;

+ Tốc độ nâng nhiệt: 10^oC/phút;

+ Thời gian lưu: 60 phút.

- Đã tổng hợp được các chất màu xanh lam $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$, màu xanh ngọc $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ và màu nâu nhạt $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ bền nhiệt bằng cách thay thế đồng hình ion Mg^{2+} của nền spinel $MgAl_2O_4$ lần lượt bằng ion Co^{2+}, Cu^{2+} và Ni^{2+}. Sản phẩm thu được có màu sắc phong phú, cường độ màu phụ thuộc vào hàm lượng Co^{2+}, Cu^{2+} và Ni^{2+}.

- Đã khảo sát cường độ màu, khả năng phát màu trong men của các chất màu tổng hợp. Sản phẩm chất màu sau khi tráng men trên xương gạch ốp lát có màu sắc tươi sáng, có chất lượng tương đương với chất màu nhập ngoại và có thể đưa vào ứng dụng trong công nghiệp sản xuất chất màu cho gốm sứ.

5. Sản phẩm:

- Quy trình tổng hợp các loại chất màu xanh lam $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$, xanh ngọc $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$, màu nâu $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ dùng trong sản xuất gốm sứ quy mô phòng thí nghiệm;

- Các mẫu sản phẩm bột màu xanh dương, xanh ngọc và màu nâu;

- Kết quả của đề tài đã được công bố trên 02 bài báo (bằng tiếng Anh) của Tạp chí Khoa học Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam;

- Đề tài góp phần đào tạo 02 Luận văn Thạc sỹ và 01 Khóa luận Tốt nghiệp đại học.

6. Hiệu quả, phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu và khả năng áp dụng:

Quy trình tổng hợp các chất màu màu xanh lam, xanh ngọc, màu nâu trên nền spinel $MgAl_2O_4$ có thể ứng dụng, chuyển giao trực tiếp để sản xuất chất màu tại các nhà máy sản xuất gạch ốp lát, gốm sứ dân dụng, sứ vệ sinh, mỹ nghệ... góp phần thay thế chất màu nhập khẩu hiện nay.

Thừa Thiên Huế, ngày 25 tháng 12 năm 2015

Cơ quan chủ trì	**Chủ nhiệm đề tài**
PGS.TS. Hoàng Văn Hiển	**PGS.TS. Trần Ngọc Tuyền**

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

- Project title: Synthesis of ceramic pigments based on spinel $MgAl_2O_4$
- Code number: DHH2014-01-70
- Coordinator: Assoc. Prof. PhD. TRAN NGOC TUYEN
- Implementing institution: College of Sciences - Hue University
- Cooperating institution(s):
  - MSc. Nguyen Duc Vu Quyen, MSc. Tran Minh Ngoc, MSc. Dang Xuan Tin, Eng. Ho Van Minh Hai, BSc. Bui Thi Hoang Diem.
    Department of Chemistry, College of Sciences, Hue University
  - Inorganic Materials Laboratory - Department of Chemistry – Hanoi National University, College of Natural Sciences.
  - Thua Thien Hue Ceramic Tiles and Minerals Joint Stock Company
  - Prime Phong Dien Joint Stock Company
- Duration: from January 2014 to December 2015

2. Objective(s):

This project aims to find out the appropriate conditions for synthesizing some of the heat-resistant pigments used in ceramics to replace the imported pigments. The obtained pigments with single phase spinel of $MgAl_2O_4$ and strong intensity of color in the enamel were sintered at lower temperature in comparision to other processes.

3. Creativeness and innovativeness:

The starch assisted sol-gel process has many advantages for the synthesis of ceramic pigments based on spinel $MgAl_2O_4$. Starch acted as not only the ligand using for complexing, but also gelating agent with the role of identical dispersion of metal ions. Therefore, the temperature of spinel formation in present process decreased more remarkably than that in traditional pottery method. On the other hand, this method met the requirements of industrial ceramics because of low cost and environmental friendliness.

4. Research results:

- The suitable condition of the synthesis of the single phase of spinel $MgAl_2O_4$ by starch assisted sol-gel process was investigated. The reaction temperature for forming spinel phase of this process was reduced remarkably in comparision with those of traditional pottery and co-precipitation ones. The synthesis conditions were as follows:

+ The molar ratio of Mg^{2+}/Al^{3+}: 0.5;

+ The molar ratio of starch/(Mg^{2+} + Al^{3+}): 0.4;

+ The molar ratio of H_2O/starch: 60;

+ Sinterning temperature: 1100°C;

+ Temperature ramp rare: 10°C/min;

+ Sinterning time: 60 minutes.

- Heat-resistant cobalt blue $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$, aqua blue $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ and light brown $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ pigments were synthesized by isomorphous replacement of some Mg^{2+} ions from spinel $MgAl_2O_4$ by Co^{2+}, Cu^{2+} and Ni^{2+}, in turn. The colour intensity depends on the content of Co^{2+}, Cu^{2+} and Ni^{2+}.

- The colour intensity in enamel of obtained pigments was investigated. Pigments after enameling on ceramic tiles exhibit bright colours with the quality similar to imported pigments. The obtained pigments meet the requirment for ceramic industry.

5. Products:

- Laboratorial scale process of the synthesis of cobalt blue $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$, aqua blue $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ and light brown $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ pigments;

- Cobalt blue, aqua blue and light brown pigments;

- The results of project were published on 02 papers (in English) of Journal of Science and Technology (Vietnam);

- The project contributed to supervising for 02 Master students and 01 undergraduate student.

6. Effects, transfer alternatives of research results and applicability:

The process of the synthesis of cobalt blue, aqua blue and light brown pigments based on spinel $MgAl_2O_4$ can be used in producing pigments replaced imported pigments for ceramic tiles, sanitary ware, fine arts factories…

Thua Thien Hue, December 25th, 2015

Implementing institution	**Coordinator**
Assoc. Prof. PhD. Hoang Van Hien	**Assoc. Prof. PhD. Tran Ngoc Tuyen**

MỞ ĐẦU

Đồ gốm là sản phẩm không thể thiếu trong đời sống của con người. Đồ gốm không chỉ có giá trị sử dụng mà còn là các hiện vật ghi lại đời sống tâm linh, năng khiếu thẩm mỹ cũng như sự phát triển kỹ thuật sản xuất và sự phát triển của xã hội. Nhiều công trình khảo cổ đã chứng minh từ xưa, tổ tiên chúng ta đã có những sản phẩm gốm sứ với nhiều màu sắc độc đáo. Ngày nay, cùng với sự phát triển của nền kinh tế - xã hội, nhu cầu của con người ngày càng cao, đòi hỏi các sản phẩm ngoài công dụng, tính năng cần thiết còn phải đáp ứng yêu cầu thẩm mỹ.

Hiện nay, ngành công nghiệp gốm sứ của nước ta phát triển rất mạnh, đặc biệt là lĩnh vực sản xuất gạch ốp lát. Năm 2012, nước ta có trên 50 nhà máy sản xuất gạch ốp lát với tổng công suất trên 300 triệu m^2/năm, đứng đầu trong các nước Đông Nam Á và đứng hàng thứ 6 trên thế giới. Trong sản xuất gốm sứ, đặc biệt là gạch ốp lát, chất màu đóng vai trò rất quan trọng, quyết định màu sắc, tính thẩm mỹ, tính đa dạng của sản phẩm. Chi phí cho chất màu trong sản xuất gạch ốp lát là khá lớn, chiếm hơn 20% chi phí nguyên liệu đầu vào. Trong khi đó, hiện nay hầu hết lượng chất màu sử dụng để sản xuất gạch ốp lát ở nước ta đều phải nhập ngoại từ Trung Quốc, Ý, Tây Ban Nha, Đức... Điều này đã hạn chế sự chủ động về nguồn nguyên liệu trong sản xuất, giá thành sản phẩm cao, giảm khả năng cạnh tranh của các sản phẩm gốm sứ Việt Nam trên thị trường trong nước cũng như trên thế giới. Để giảm giá thành sản xuất, đặt mục tiêu đẩy mạnh xuất khẩu gạch ốp lát hướng đến các thị trường nước ngoài, hiện nay ngành công nghiệp gốm sứ Việt Nam định hướng ưu tiên nghiên cứu và sản xuất chất màu cho gốm sứ từ các nguồn nguyên liệu trong nước, đáp ứng nhu cầu cho các nhà máy sản xuất gạch ốp lát ở nước ta.

Việc nghiên cứu tổng hợp chất màu cho gốm sứ đã được các nhà khoa học quan tâm từ lâu, đặc biệt ở Trung Quốc, một trong những nước có ngành công nghiệp gốm sứ phát triển sớm nhất thế giới. Hiện nay, ngành công nghiệp sản xuất chất màu cho gốm sứ phát triển mạnh mẽ ở các nước châu Âu như Đức, Ý, Tây Ban Nha,… với các hãng sản xuất nổi tiếng như Ferro, Colorobbia, Johnson, Cedeck,… đã cung cấp chất màu cho hầu hết các nhà máy sản xuất gốm sứ trên thế giới. Trong tự nhiên, tồn tại nhiều khoáng vật có màu, tuy nhiên các khoáng này không đáp ứng được yêu cầu của

chất màu dùng cho gốm sứ vì chúng thường lẫn nhiều tạp chất, cường độ màu không ổn định, độ bền nhiệt không cao. Do đó, xu hướng chung hiện nay là tổng hợp chất màu dựa trên các hệ chất nền có cấu trúc bền vững như: spinel, zircon, cordierite, corundum, mullite, olivine, garnet, periclase… Bằng cách đưa các ion tạo màu (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, RE^{3+},…) vào mạng lưới tinh thể các chất nền sẽ tạo ra được các chất màu bền nhiệt khác nhau, với màu sắc hết sức phong phú. Trong đó, chất màu trên nền spinel thuộc hệ màu hiện đại, có nhiều ưu điểm nổi bật như: bền nhiệt, màu sắc tươi sáng, cường độ phát màu mạnh, bền trong môi trường sử dụng nên được ứng dụng rất phổ biến trong sản xuất gốm sứ.

Hiện nay, chất màu được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp gốm truyền thống, phương pháp khuếch tán rắn lỏng, phương pháp sol-gel, phương pháp đồng kết tủa… Với phương pháp gốm truyền thống do mức độ khuếch tán của các cấu tử trong pha rắn rất kém nên phản ứng tạo pha tinh thể xảy ra ở nhiệt độ cao, cấu trúc chất màu kém bền, kích thước hạt màu lớn. Gần đây, một số phương pháp mới được nghiên cứu phát triển như: phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, phương pháp Pechini, phương pháp sol gel có sự hỗ trợ của tinh bột … Trong phương pháp tổng hợp chất màu bằng cách tạo tiền chất kim loại – tinh bột, các ion kim loại được hòa tan vào dung dịch có chứa tinh bột $(C_6H_{10}O_5)_n$. Khi thủy phân tinh bột, các ion kim loại được gắn lên mạch polime của tinh bột bằng cách tạo phức với các nhóm -OH. Trong phương pháp này, tinh bột vừa đóng vai trò phối tử tạo phức (chelat), vừa đóng vai trò tác nhân gel hóa (gelatinization) tạo điều kiện cho sự phân tán đồng nhất của các cation kim loại trong phối liệu. Mặt khác, khi nung thiêu kết chất màu, tinh bột sẽ bị đốt cháy tạo thành CO_2 và H_2O. Do tinh bột là nguyên liệu phổ biến trong tự nhiên, rẻ tiền, không độc nên phương pháp này có ý nghĩa về mặt kinh tế và thân thiện với môi trường.

Xuất phát từ ý nghĩa về mặt khoa học cũng như thực tiễn, chúng tôi thực hiện đề tài: **"Nghiên cứu tổng hợp một số loại chất màu dùng trong gốm sứ trên nền spinel $MgAl_2O_4$"** theo định hướng phát triển của ngành công nghiệp gốm sứ Việt Nam giai đoạn hiện nay nhằm đáp ứng nhu cầu sản xuất trong nước.