

KHÁM PHÁ MỚI VỀ BỘT MÀU XANH DƯƠNG

Trong một thí nghiệm nhằm lẫn tình cờ, nhóm nghiên cứu của Giáo sư M.A. Subramanian tại Đại học Oregon, Hoa Kỳ đã tổng hợp thành công một loại bột màu xanh dương mới dựa trên cơ sở $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Loại bột màu này có màu xanh dương với cường độ màu cao, không phai màu trong môi trường acid, sở hữu khả năng bền bỉ ở nhiệt độ cực cao và đặc biệt không độc hại đối với môi trường xung quanh. Những yếu tố trên đã khiến cho bột màu $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ gần như trở thành bột màu xanh dương tốt nhất trên thế giới.

Bột màu xanh dương và những hạn chế đối với môi trường

Xuyên suốt chiều dài lịch sử phát triển của nhân loại, loài người trên khắp thế giới vẫn luôn tìm kiếm những hợp chất vô cơ có thể tạo ra màu xanh dương nhằm mục đích sử dụng trong các lĩnh vực nghệ thuật như trang trí, hội họa, gốm sứ... Tuy nhiên, cho đến ngày nay, những bột màu xanh dương được tìm ra vẫn còn rất hạn chế. Bột màu vô cơ tổng hợp đầu tiên có màu xanh dương được ghi nhận là bột màu xanh dương Ai Cập, với công thức cấu tạo $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, vốn được các Pharaon Ai Cập thời cổ đại cho sử dụng để vẽ lên các họa tiết trang trí bên trong kim tự tháp của mình [1]. Đây cũng là thời điểm đánh dấu sự phát triển mạnh mẽ của kỹ thuật sử dụng bột màu trên thế giới. Trong những giai đoạn về sau, bột màu xanh dương còn tiếp tục được phát triển bởi nhiều nền văn minh lớn khác nhau, như triều đại nhà Hán ở Trung Quốc ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) hay nền văn minh Maya (bột màu xanh chàm Maya trong cấu trúc đất sét magnesium aluminosilicate). Đến năm 1800, người Pháp tìm ra CoAl_2O_4 , một hợp chất cũng cho ra màu xanh dương với chất lượng cao [2]. Kể từ đó, nhiều bột màu xanh dương khác đã được tổng hợp và sử dụng trong công nghiệp, có thể kể đến bột màu xanh dương ultramarine $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ [3], xanh dương Prussian $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (hình 1) [4] hay azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ [5]. Tất cả những bột màu này đều cho ra một màu xanh dương sáng, với độ bão hòa màu sắc cao.



Hình 1: bột màu xanh dương Prussian

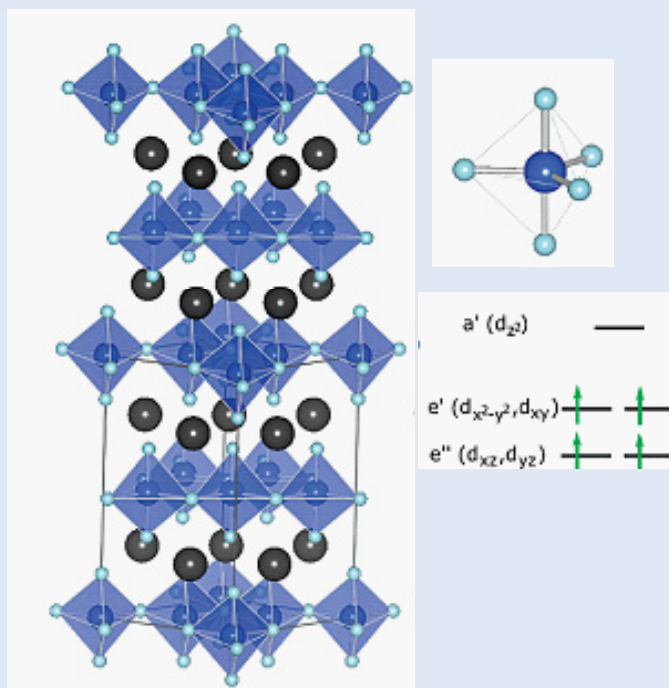
Tuy nhiên, trong quá trình sử dụng, người ta càng ngày càng nhận ra những hạn chế lớn của các bột màu trên, đặc biệt là những ảnh hưởng của chúng đến môi trường xung quanh. Bột màu CoAl_2O_4 , với thành phần chính có chứa cobalt, được ghi nhận là có độc tính rất cao đối với sinh vật. Ultramarine và azurite thì lại kém bền ở nhiệt độ cao và trong các điều kiện acid. Hơn nữa, quá trình tổng hợp bột màu ultramarine tạo ra một lượng lớn khí thải SO_2 . Còn bột màu Prussian có thể giải phóng HCN cực độc nếu tiếp xúc với môi trường acid nhẹ. Chính vì vậy, tìm kiếm một loại bột màu xanh dương mới bền vững, có chất lượng cao mà vẫn thân thiện với môi trường trở thành một nhu cầu quan trọng đối với nền công nghiệp hiện đại.

Phát hiện tình cờ về một loại bột màu mới

Bất chấp những nỗ lực tìm kiếm của cộng đồng khoa học, cho đến nay, rất ít những báo cáo thành

công về tổng hợp bột màu xanh dương mới tốt hơn cho môi trường được công bố. Tuy nhiên, trong một nghiên cứu gần đây, nhóm nghiên cứu của Giáo sư M.A. Subramanian thuộc Đại học Oregon, Hoa Kỳ đã tình cờ điều chế được một cấu trúc mới dựa trên mangan có thể cho ra một màu xanh rất đẹp [6]. Hơn nữa, hợp chất này bền hơn, vừa an toàn trong sản xuất, vừa thân thiện với môi trường hơn tất cả những bột màu xanh dương đã được sử dụng trong quá khứ. Chúng còn có khả năng chịu được nhiệt độ cực kỳ cao và không bị phai màu trong môi trường acid. Những tính chất trên khiến cho loại bột màu này gần như trở thành bột màu xanh dương tốt nhất trên thị trường vào thời điểm hiện tại.

Nhóm nghiên cứu của Giáo sư M.A. Subramanian là một trong những nhóm nghiên cứu mạnh trên thế giới về các vật liệu có cấu trúc perovskite và các tính chất điện tử liên quan đến chúng. Hai hợp chất điển hình cho cấu trúc perovskite là $YInO_3$ và $YMnO_3$ [7, 8]. Bên cạnh đó, $YInO_3$ và $YMnO_3$ còn có thể tồn tại trong cấu trúc lục phương không tâm, hình thành bởi các lớp ion Y^{3+} xen kẽ với các lớp chứa các kim tự tháp đôi tam phương MO_5 dùng chung góc ($M = In, Mn$) [9, 10] (hình 2). M.A. Subramanian đặc biệt



Hình 2: cấu trúc kim tự tháp đôi tam phương của $YInO_3$ (In: quả cầu xanh dương, O: quả cầu xanh dương nhạt, Y: quả cầu xám), trong đó thành phần chính là những lớp kim tự tháp đôi InO_5 sử dụng chung đỉnh

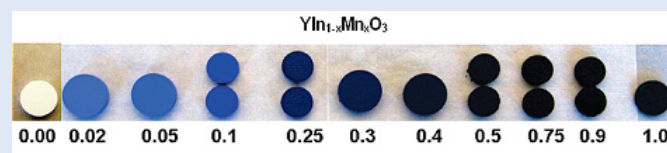
quan tâm đến cấu trúc này vì nó có thể đồng thời thể hiện hai tính chất rất ít khi đi chung với nhau: tính sắt từ và tính sắt điện (tính chất của một vật liệu có lưỡng cực điện nhất thời khi áp vào xung quanh vật liệu một điện trường ngoài). Như vậy có thể thấy, công việc của Giáo sư M.A. Subramanian và các cộng sự không hề liên quan đến bột màu.

Tuy nhiên vào một ngày bình thường khi tổng hợp $YInO_3$ và $YMnO_3$, một sinh viên tham gia nghiên cứu của Giáo sư đã lấy ra khỏi lò nung ở nhiệt độ cao một chất có màu xanh dương khác thường đúng lúc ông đi ngang qua. Ngay lập tức, ông nhận ra đã có điều gì đó kỳ diệu xảy ra với thí nghiệm của người sinh viên này [11]. Ông liền hỏi người sinh viên quy trình thí nghiệm và phát hiện ra sai sót trong quá trình chuẩn bị mẫu nung ở $1.200^\circ C$. Cụ thể, khi trộn mẫu trước khi nung để điều chế $YInO_3$, người sinh viên đã trộn nhầm các oxide tiền chất Y_2O_3 và In_2O_3 với một lượng nhỏ Mn_2O_3 (đúng ra không được có mặt trong hỗn hợp). Chính sự tình cờ này đã dẫn đến sự ra đời của bột màu xanh dương mới nhất, và có lẽ là tốt nhất trên thế giới.

Tổng hợp bột màu $YIn_{1-x}Mn_xO_3$

Bột màu xanh dương dựa trên nền tảng $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ được tổng hợp theo con đường phản ứng pha rắn truyền thống. Các tác chất Y_2O_3 , Mn_2O_3 và In_2O_3 được trộn lẫn vào nhau theo tỷ lệ mong muốn trong ethanol (giá trị x từ 0,02 cho đến 1,0). Sau đó mẫu sẽ được ép viên dưới áp suất khoảng 500 psi. Các viên này được nung ở $1.200^\circ C$ trong không khí, và nung hai lần ở $1.300^\circ C$ cũng trong không khí. Tốc độ gia nhiệt vào khoảng $300^\circ C/giờ$.

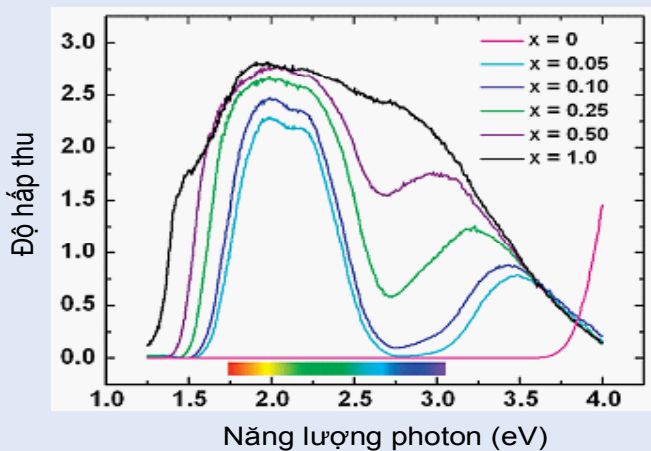
Những bột màu sau khi điều chế sẽ có màu sắc thay đổi theo nhiệt độ nung (hình 3). Ban đầu, bột $YInO_3$ được đặc trưng bởi màu trắng, nhưng khi pha tạp Mn, màu sắc chất rắn dần thay đổi. Với hàm lượng Mn thấp ($x = 0,02-0,1$), bột có màu xanh dương sáng rất đẹp. Đến khi hàm lượng Mn tăng cao hơn, màu tối dần và đến $x = 0,1$, bột có màu đen đặc trưng của $YMnO_3$.



Hình 3: màu sắc của các mẫu $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ sau khi được nén thành viên ($x = 0,00-1,0$)

Nguồn gốc màu sắc của $YIn_{1-x}Mn_xO_3$

Để hiểu rõ nguồn gốc màu sắc của các mẫu bột điều chế được, nhóm nghiên cứu đã sử dụng kỹ thuật phản xạ phân tán UV-Visible nhằm khảo sát phổ hấp thụ của chúng. Kết quả được trình bày trong hình 4, trong đó đối với các mẫu có hàm lượng Mn thấp, một vùng hấp thụ mạnh và rộng được quan sát thấy ở trong khoảng 2-2,5 eV, tương ứng với sự hấp thụ ánh sáng đỏ - xanh lá cây trong vùng khả kiến. Vùng hấp thụ này sau đó sẽ giảm nhanh trong vùng 2,5-3 eV và lại tăng lên ở mức 3 eV. Sự giảm nhanh này, hay nói cách khác, sự vắng mặt của vùng hấp thụ trong khoảng 2,5-3 eV (vùng hấp thụ ánh sáng xanh dương) đã làm cho bột màu có màu xanh dương rõ rệt. Ngược lại, đối với các mẫu có hàm lượng Mn cao, vùng hấp thụ ban đầu 2,0-2,5 eV lan rộng ra, cũng như vùng hấp thụ 2,5-3 eV bắt đầu tăng lên, dẫn đến sự tối đi của màu sắc mẫu. Như vậy, có thể kết luận, màu xanh dương của bột màu $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ đến từ sự hấp thụ ánh sáng trong vùng 2-2,5 eV và không hấp thụ ánh sáng trong vùng 2,5-3 eV. Điều này phù hợp với các tính toán lượng tử mà nhóm nghiên cứu của Giáo sư Subramanian thực hiện sau đó.



Hình 4: phổ phản xạ phân tán UV-Visible của dung dịch rắn $YIn_{1-x}Mn_xO_3$

Sử dụng thuật toán DFT để tính toán mật độ trạng thái và tính chất quang học của $YIn_{1-x}Mn_xO_3$, nhóm nghiên cứu phát hiện ra vùng hấp thụ trong khoảng 2 eV tương ứng với sự chuyển dịch electron giữa trạng thái năng lượng cao nhất của vùng hóa trị, bao gồm các orbital Mn $3d_{x^2-y^2, xy}$ (mức e' trong hình 2), Mn $3d_{xz, yz}$ (mức e'' trong hình 2) lai hóa

mạnh với orbital O $2p_{x, y}$ và mức năng lượng thấp nhất còn trống có chứa các orbital Mn $3d_{z^2}$ (mức a' trong hình 2) nằm trong band gap của $YInO_3$. Khi Mn nằm trong hệ đối xứng D_{3h} của cấu trúc kim tứ tháp đôi tam phương, sự dịch chuyển d-d giữa mức $e' \rightarrow a'$ được cho phép, trong khi sự dịch chuyển d-d của $e'' \rightarrow a'$ lại bị cấm. Chính điều này đã khiến cho $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ với hàm lượng Mn thấp chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng 2-2,5 eV, không hấp thụ ánh sáng từ 2,5-3 eV, kết quả tạo ra màu xanh dương với cường độ màu rất cao.

Như vậy, từ một phát hiện tình cờ, Giáo sư Subramanian và các cộng sự đã tổng hợp thành công bột màu xanh dương sáng dựa trên dung dịch rắn $YIn_{1-x}Mn_xO_3$. Với những tính chất đặc biệt đến từ cấu trúc kim tứ tháp đôi tam phương, bột màu này gần như là bột màu xanh dương tốt nhất trên thế giới cho đến thời điểm hiện tại. “Rất nhiều khám phá thú vị được tìm ra mà không có kế hoạch trước, và dường như chúng tôi đang đi theo tiến trình lịch sử như vậy” - Giáo sư M. Subramanian cho biết - “Luôn có may mắn xuất hiện. Tuy nhiên, tôi vẫn dạy sinh viên phải luôn chú ý để có thể nhận ra chuyện gì đã xảy ra, mặc dù điều xảy ra đó có thể không phải là thứ mà chúng ta kiếm tìm” [11] ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] Jaksch H.; Seipel W; Weiner K.L.; ElGoresy A. Naturwissenschaften 1983, 70, 525.
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_blue
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ultramarine>
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Azurite>
- [6] Smith A.E; Mizoguchi H.; Delaney K.; Spaldin N.A.; Sleight A.W. and Subramanian M.A.; J. Am. Chem. Soc 2009, 131, 17084.
- [7] Shannon R.D. Inorg. Chem. 1967, 6, 1474.
- [8] Waintal A.; Chenavas J.C.R. Acad. Sci. Paris 1967, 264.
- [9] Pistorius C.W. F. T.; Kruger J.G.J. Inorg. Nucl. Chem. 1976, 38, 1471.
- [10] Van Aken B.B.; Meetsma A.; Palstra T.M. Acta Crystallogr. 2001, C57, 230.
- [11] <http://www.sciencedaily.com/releases/2009/11/091116143621.htm>