

## بررسی اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانو رنگدانه

سرامیکی زرد بر پایه  $TiO_2$ حامد دماوند<sup>۱</sup>، محسن خواجه امینیان<sup>۱\*</sup>، فاطمه شهسواری<sup>۱</sup>، احمد مولایی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد<sup>۲</sup> آزمایشگاه رنگ سازی، شرکت ایفاسرام، اردکان، یزد

\* Kh.aminian@yazd.ac.ir

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ آبان ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۴ اردیبهشت ۱۳۹۷

## کلید واژه:

نانورنگدانه، زرد، دوپه، دی اکسید تیتانیوم، کروم، آنتیموان

## چکیده:

در این پژوهش، نانورنگدانه زرد با استفاده از دوپه دو عنصر مختلف آنتیموان و کروم به دی‌اکسیدتیتانیوم به روش ترسیب شیمیایی و حالت جامد تولید و پس از ساخت جوهر زرد، کیفیت چاپ آن روی کاشی سرامیک بررسی شده است. ورود عنصر آنتیموان با پیش ماده آنتیموان کلرید و عنصر کروم با پیش ماده های پتاسیم کرومیت و کروم‌نیترات به روش حالت جامد به ساختار روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم سفید رنگ صورت گرفت. نانورنگدانه‌های تولید شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شدند که تغییرات در شکل ذرات، ساختار و رنگ آنها را نشان می‌دهند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۱۷۰ نانومتر است که برای چاپ جوهر افشان مناسب می‌باشد. آنالیز XRD نشان می‌دهد که ترکیب با کروم‌نیترات تکفاز روتایل است، اما ترکیب با پتاسیم کرومیت دو فازی است. از رنگدانه تولید شده، با روش آسیابکاری در حلال استر، نانوجوهری برای چاپ روی کاشی سرامیکی بدست آمد. پس از چاپ جوهر روی کاشی سرامیکی، نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آنالیزهای طیف سنجی بازتاب نفوذی و آزمون رنگ‌سنجی ( $CIE L^*a^*b^*$ ) ارزیابی شدند. مقدار  $h^\circ$  برای نانورنگدانه A (دوپه آنتیموان و نیترات کروم)، ۷۶/۵۹ و برای نانورنگدانه B (دوپه آنتیموان و پتاسیم کرومیت)، ۷۹/۱۸ است لذا نانورنگدانه B زردتر از نانورنگدانه A می‌باشد. همچنین پس از چاپ مشاهده می‌شود که مقدار  $h^\circ$  برای کاشی چاپ شده با جوهر تهیه‌شده از نانورنگدانه A، ۶۹/۵۹ شده است و این مقدار برای کاشی چاپ شده با جوهر تهیه‌شده از نانورنگدانه B، ۸۱/۱۴ می‌باشد. لذا می‌توان گفت طیف رنگ نانورنگدانه A پس از چاپ به سمت زردطالایی متمایل شده در حالی که چاپ رنگدانه B بر روی کاشی باعث شده که طیف رنگ آن زرد خالص‌تر و بهتری باشد.

## ۱- مقدمه

میزبان واکنش نمی‌دهند. این رنگدانه‌ها در دمای بالا پخت می‌شوند و همچنین مقاومت خوبی در برابر اسیدها و بازها دارند [۱]. به دلایل هزینه بالای ساخت، سمی بودن عنصر

رنگدانه‌های سرامیکی مواد معدنی هستند که با ماتریس



دارد [۱۳]. با ورود کاتیون‌های کروم سه ظرفیتی و آنتیموان سه ظرفیتی به درون ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم در دمای بالا، بعلت یکسان نبودن شعاع کاتیون‌های آنتیموان و کروم و تیتانیوم، ساختار در برخی جهتها دچار کشیدگی یا فشردگی می‌شود. این تغییرات باعث تغییر رنگ دی‌اکسیدتیتانیوم می‌گردد [۱۳-۱۴].

در سال‌های اخیر از نانورنگدانه‌ها (با اندازه ذرات کمتر از یک میکرو متر) برای کاربردهای چاپ جوهر افشان بر روی سرامیک استفاده فراوانی شده است. استفاده از نانورنگدانه‌های سرامیکی در تکنولوژی جوهر افشان می‌تواند مشکلاتی مانند اشباع نازل، پراکندگی یا بی‌ثباتی ناشی از رنگدانه‌های میکرونی را حل کند. همچنین استفاده از ذرات کوچکتر رنگدانه، نه تنها ثبات رنگدانه در محیط پخش، بلکه قدرت رنگ، کنتراست و قابلیت عبور را نیز افزایش می‌دهد [۱۵].

تاکنون پژوهش‌های مختلفی براساس ورود عناصر کروم و آنتیموان درون ساختار روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم برای تولید نانورنگدانه زرد صورت گرفته است. از جمله روش‌های سنتز در این پژوهش‌ها سولوترمال، پچینی، سرامیک کلاسیک (حالت جامد)، هیدرولیز می‌باشد [۱۶-۱۸]. یکی دیگر از روش‌های ساخت نانورنگدانه روش ترسیب شیمیایی است که اساس کار این روش تشکیل محصولات کم محلول از فاز آبی می‌باشد [۱۹]. در این پژوهش دو نوع نانورنگدانه زرد بر پایه ورود دوپه عناصر کروم و آنتیموان با عدد اکسایش مختلف درون ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم با ترکیبی از دو روش ترسیب شیمیایی و حالت جامد ساخته شد. سپس با روش آسیاب کاری و بکار بردن حلال استر مناسب، از دو

مولد، تغییر رنگ بعلت بی‌ثباتی پخت در دمای بالا و ... رسیدن به رنگ مورد نظر در رنگدانه‌های سرامیکی دشوار است [۲]. استفاده از ترکیبات  $PbMoO_4$ ،  $PbCrO_4$ ،  $Pb_2Sb_2O_7$  و  $CdS$  که به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان رنگدانه‌های معدنی زرد معمولی مورد استفاده قرار می‌گرفتند محدود شده است، زیرا آنها حاوی عناصر سمی هستند [۳]. از دی‌اکسیدتیتانیوم بدلیل غیرسمی بودن و خاصیت بیولوژیکی و شیمیایی بی‌اثر و همچنین دارا بودن خواص رنگدانه‌ای خوب می‌توان بعنوان رنگدانه زیست محیطی مناسب نام برد. دی‌اکسیدتیتانیوم بطور رایج در صنعت بعنوان رنگدانه سفید استفاده می‌شود. این ترکیب کاربردهای گسترده‌ای در دی‌الکتریک‌ها، کرم‌های ضد آفتاب و خمیردندان دارد [۴-۸]. دی‌اکسیدتیتانیوم دارای سه فاز پایدار بروکایت، آاناتاز و روتایل است. ساختار بلوری روتایل و آاناتاز تتراگونال و ساختار بلوری بروکایت رومبیک است [۱۱-۱۷]. اگر دی‌اکسیدتیتانیوم در دمای بالا پخت شود رشد بلور منجر به تغییر وضعیت پایداری فاز و در نهایت تبدیل هر دو فاز آاناتاز و بروکایت به روتایل می‌شود [۶]. دمایی که در آن فاز آاناتاز به روتایل تبدیل می‌شود به دوپه‌ها، اندازه و مورفولوژی پودر و پارامترهای دیگر مشابه بستگی دارد [۱۲]. در حالت کلی در دمای بالای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز آاناتاز به طور یکنواخت و با سرعت به فاز روتایل انتقال فاز می‌دهد [۷]. کاتیون حل شده در دی‌اکسیدتیتانیوم تنها مختص کاتیون با عدد اکسایش ۴ نیست و این ماده به علت خواص دی‌الکتریک بالا قادر به انحلال کاتیون‌هایی با عدد اکسایش ۲ تا ۵ است. تفاوت عدد اکسیداسیون بین کاتیون میهمان و کاتیون میزبان، بر پایداری کاتیون میهمان تاثیر



آن اضافه شد. پس از انحلال کامل این دو ماده، پیش‌ماده دی‌اکسیدتیتانیوم به صورت پودر به محلول اضافه شد. سپس مقدار لازم از محلول آمونیا ۲۵ درصد جرمی قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد تا pH آن به ۸ رسید. همه مراحل بالا بر روی همزن صورت گرفتند. با ساکن شدن محلول و گذشت زمان مشاهده گردید که محلول دارای دو فاز جامد و مایع گردید. محلول دوفازی بدست آمده درون منتل در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا فاز مایع آن بخار شود و پس از مدتی پودر جامد کاملاً خشک حاصل شد. پودر خشک شده به مدت دو ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه پخت گردید.

برای ساخت نمونه B، ابتدا آنتیموان تری کلرید در شرایط بهم خوردن در آب مقطر حل شد و پتاسیم کرومیت به آن اضافه شد. پس از انحلال کامل این دو ماده، پیش‌ماده دی‌اکسیدتیتانیوم به صورت پودر با محلول مخلوط شد. سپس مقدار لازم از محلول آمونیا ۲۵ درصد جرمی قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد تا pH آن به ۸ رسید. جداسازی پتاسیم موجود در ترکیب با استفاده از سانتریفیوژ انجام گرفت. پس از جداسازی، ماده ته نشین شده درون منتل در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته و پس از مدتی پودر جامد کاملاً خشک حاصل شد. پودر خشک شده به مدت دوساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه پخت گردید.

برای ساخت و همگن سازی جوهر، نانورنگدانه‌های ساخته شده در مرحله قبل با یک حلال استر به نسبت جرمی ۱ به ۳ درون آسیاب ماهواره‌ای با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه به

نمونه نانورنگدانه جوهر مناسبی تهیه شده و بر روی کاشی چاپ شده‌اند [۲۱-۲۰-۱۷-۱۶].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

دی‌اکسیدتیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) صنعتی با خلوص ۹۸٪ از شرکت کیمیکس و آنتیموان تری کلرید ( $\text{SbCl}_3$ ) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک و نیترات کروم آب‌پوشیده ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون و پتاسیم کرومیت ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سیگما آلدریج برای انجام آزمایش تهیه شده‌اند.

### ۲-۲- فعالیت تجربی

در این پژوهش ساخت رنگدانه با استفاده از روش حالت جامد صورت گرفت. در جدول ۱ نسبت جرمی و نسبت مولی ترکیبات استفاده شده برای ساخت دو نمونه رنگدانه زرد متفاوت با کدهای A و B نشان داده می‌شود.

جدول ۱- نسبت جرم ترکیبات مورد نیاز برای ساخت نانورنگدانه‌های نمونه A و B.

	$\text{TiO}_2$	$\text{SbCl}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	
نمونه A (gr)	۸۹/۱۶	۳/۹۴	۶/۹	۰	
نمونه A (mol)	۹۷	۱/۵	۱/۵	۰	
نمونه B (gr)	۷۷/۳	۱۲/۲۶	۰	۱۰/۴۴	
نمونه B (mol)	۹۰	۵	۰	۵	

برای ساخت نمونه A، ابتدا آنتیموان تری کلرید در شرایط بهم خوردن در آب مقطر حل شد. در حالتی که محلول بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت نیترات کروم آب‌پوشیده به



EM3200 انجام شد. طیف بازتاب نفوذی و آزمون رنگ Xrite sp-64 Spectrophotometer با دستگاه سنجی انجام شد. برای محاسبه اندازه ذرات از روی تصاویر میکروسکوپی از نرم افزار Digimizer استفاده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر خام دی اکسید تیتانیوم و دو نمونه رنگدانه سنتز شده را نشان می دهد. شکل ۱-الف، ۱-ب و ۱-ج به ترتیب به نمونه های دی اکسید تیتانیوم خام، رنگدانه A و B مربوط است. از قسمت فعالیت تجربی دریافت می شود که تنها تغییر مربوط به سنتز رنگدانه های A و B این است که برای ورود عنصر کروم به عنوان دوپه درون ساختار دی اکسید تیتانیوم از ترکیبات متفاوت حاوی عنصر کروم استفاده شده است. از این شکل ها مشاهده می شود با انجام فرایند حرارت دهی و ساخت رنگدانه مقداری اندازه ریزساختار نمونه ها درشت تر شده باشد. با توجه به شکل می توان گفت در نمونه A شکل نانوذرات منظم تر است و با تقریب نسبتا خوبی ذرات کروی هستند، در حالی که در نمونه B مقداری کلوخگی ایجاد شده است. علت این امر می تواند این باشد که کاتیون کروم در ترکیب نیترات کروم سه ظرفیتی اما در ترکیب پتاسیم کرومیت شش ظرفیتی است و دی اکسید تیتانیوم تنها قادر به انحلال کاتیون های ۲ تا ۵ ظرفیتی است [۱۳]. همچنین کروم شش ظرفیتی اکسده است و در واکنش ها به کروم سه ظرفیتی احیاء می شود [۲۲] که این فرایند احیاء می تواند باعث کرنش در ساختار نانو رنگدانه و در نتیجه کلوخگی شود.

مدت دو ساعت آسیاب شدند و جوهرهای A و B بدست آمدند. دو جوهر A و B آماده شده به روش چاپ تخت بر روی کاشی دیوار چاپ شده و در کوره خط تولید کارخانه به مدت ۳۷ دقیقه پخت شدند.

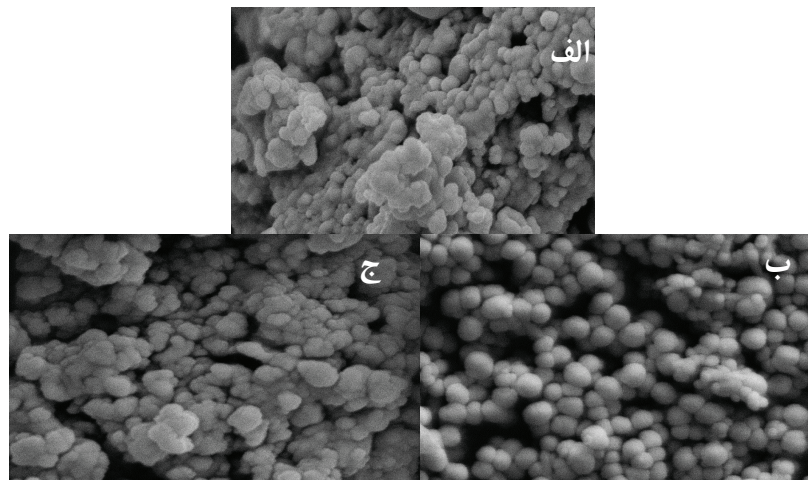
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل و اندازه ذرات مشاهده شد. ساختار نانورنگدانه ها با استفاده از آزمون پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت همچنین اندازه بلورکها با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه شد (رابطه ۱). در این رابطه  $\lambda$  طوج پرتو X تابیده شده از دستگاه، K ضریب شکست بلور که برای ذرات کروی این مقدار تقریباً ۰/۹۴ است،  $\theta$  زاویه پراش،  $\beta$  پهناى پیک در نصف ارتفاع بیشینه، و t اندازه بلورک را نشان می دهد.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

بررسی کمی رنگ نمونه ها نیز با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ سنجی با استاندارد CIE L\*a\*b\* بررسی شد. پس از چاپ جوهر بر روی کاشی و پخت آن شکل و اندازه ذرات بر روی کاشی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. بررسی کمی رنگ جوهرهای چاپ شده بر روی کاشی با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ سنجی با استاندارد CIE L\*a\*b\* انجام گرفت.

### ۳-۲- تجهیزات و دستگاهها

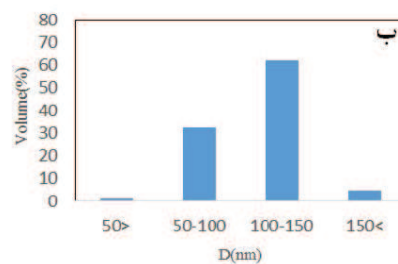
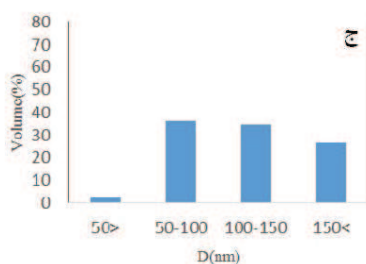
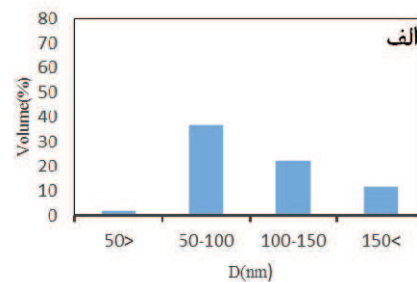
برای آزمایش طیف پراش پرتو X و بررسی ساختار بلوری از دستگاه X'PertPro (40 kV, 30 mA) با تابش CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) استفاده شد. برای تحلیل داده های طیف پراش پرتو X از نرم افزار X'Pert استفاده شد. بررسی ریزساختار نمونه ها با استفاده از دستگاه KYKY مدل



شکل ۱- تصویر SEM مربوط به الف: پودردی اکسیدتیتانیوم خام، ب: نانورنگدانه A، ج: نانورنگدانه B.

بیش از ۱۰۰ نانومتر نیز حجم قابل ملاحظه‌ای را اشغال کرده‌اند. حجم ذرات با قطر بیش از ۱۰۰ نانومتر در شکل ۲- ب و ۲-ج بطور تقریبی از ۲-الف بیشتر است. اما توزیع آنها یکسان نیست. در شکل ۲-ب بیشترین حجم به ذرات ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر تعلق دارد. در حالی که در شکل‌های ۳-الف و ۳-ج حجم ذرات در اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر بیشتر از ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و حجم ذرات در اندازه ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر بیشتر از ذرات بالای ۱۵۰ نانومتر است.

با توجه به تصاویر SEM در شکل ۱، نانوذرات در هر سه تصویر کروی در نظر گرفته شد. پس از بدست آوردن قطر نانوذرات با نرم‌افزار Digimizer حجم تقریبی آنها محاسبه شده است. شکل ۲ نمودار توزیع فراوانی درصد حجمی نانو ذرات پودر خام و دو نوع رنگدانه سنتز شده بر حسب قطر آنها را نشان می‌دهد. توزیع اندازه ذرات در شکل‌های مختلف متفاوت است. در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود که ذرات با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر از همه بیشتر است، در حالی که ذرات با اندازه



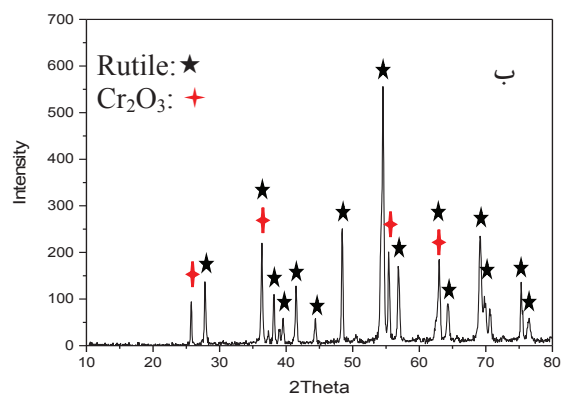
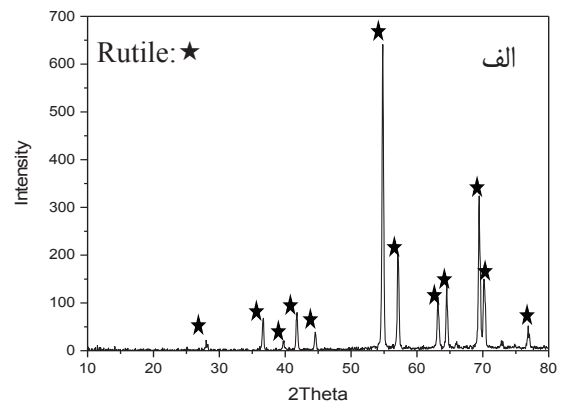
شکل ۲- نمودار در صد حجمی نانوذرات الف: پودر خام ب: نانورنگدانه A ج: نانورنگدانه B.



ترکیب  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  نیز به اندازه محدودی وجود دارد. ساختار بلوری فاز روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم تتراگونال با گروه فضایی P42/mnm و ساختار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  رومبوهدرال با گروه فضایی R-3C است. متوسط اندازه بلورکهای نانورنگدانه سنتز شده نمونه A و B به ترتیب برابر ۲۵ و ۲۹ نانومتر می‌باشد.

شکل ۴ مقایسه قله‌های مرجع و قله نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان جابجایی و تغییرات شدت پیک‌ها ناشی از ورود دوپه کروم و آنتیموان را تحلیل و بررسی کرد. با استفاده از رابطه براگ می‌توان نتیجه گرفت جابجایی قله‌های طیف پراش به تغییر فاصله صفحات بلور مربوط است. بنابراین جابجایی قله‌های طیف پراش به ورود دوپه به درون ساختار نسبت داده می‌شود. شکل ۴-الف نشان دهنده ساختار بلوری فاز روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم است. با تحلیل داده‌ها با نرم افزار X'Pert مشاهده می‌شود که فاز Rutile - synthetic با کد مرجع ۰۱-۰۸۸-۱۱۷۲ در راستای بلوری [۱۱۰] با زاویه  $2\theta$   $27/717^\circ$  دارای بیشینه شدت است. ورود دوپه باعث شده که از شدت قله در زاویه  $2\theta$   $27/717^\circ$  کاسته شده و فاصله صفحات در این جهت افزایش یابد، و در این جهت قله به اندازه  $0/346^\circ$  به سمت راست جابجا شود. همچنین با توجه به شکل مشاهده می‌شود در راستاهای بلوری [۱۰۱] و [۱۱۱] و [۲۱۰] که به ترتیب به زوایای  $36/242^\circ$  و  $41/444^\circ$  و  $44/325^\circ$  مربوط هستند، از شدت قله‌ها کاسته شده و مکان قله‌ها محدود  $0/3^\circ$  افزایش داشته است. در واقع صفحات بلوری در این جهت‌ها به یکدیگر نزدیک شده‌اند. همچنین با توجه به شکل مشاهده می‌شود در راستاهای بلوری [۲۱۱] و [۲۲۰] و [۰۰۲] و [۳۱۰] و [۳۰۱] و [۱۱۲] و [۲۰۲] که به ترتیب

شکل ۳ طیف پراش پرتو X نانورنگدانه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۳- طیف XRD

الف: نانورنگدانه A، ب: نانورنگدانه B.

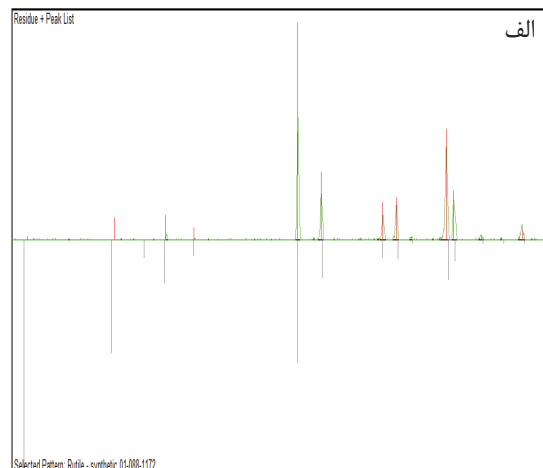
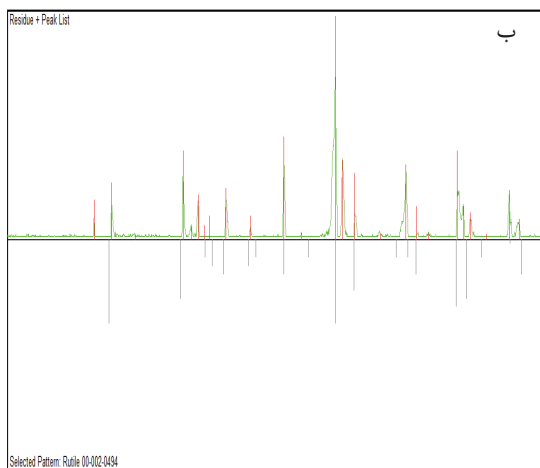
با توجه به شکل ۴-الف ساختار بلوری نمونه A تک فازی و تنها شامل فاز روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم است. قرار گرفتن دوپه در جایگاه تیتانیوم در ساختار روتایل باعث جابجایی پیک‌ها و تغییر شدت آنها می‌شود (شکل ۵ الف). اما با توجه به این اینکه در نانورنگدانه B مقدار بیشتری دوپه استفاده شده است، انتظار می‌رود ساختار این نانورنگدانه از ترکیب دو ساختار باشد. شکل ۴-ب نشان می‌دهد ساختار بلوری نمونه B دو فازی است و علاوه بر فاز روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم



است. با توجه به شکل دیده می‌شود که اندازه قله مربوط به راستای بلوری [۱۱۰]، که مرتبط به جهت  $27/507^\circ$  است، بشدت کاهش یافته و به اندازه  $0/2$  درجه به سمت راست جابجایی داشته است. به این معنی که در این جهت صفحات به یکدیگر نزدیک شده‌اند. در راستای بلوری [۲۱۱] که مرتبط به جهت  $54/582^\circ$  است، شدت قله افزایش یافته و جابجایی آن قابل چشم‌پوشی است. همچنین دیده می‌شود جابجایی و تغییرات شدت قله‌ها در جهت‌های مختلف مربوط به بقیه قله‌های پوشش داده شده با استفاده از فاز روتایل، نظم خاصی ندارد. برخی قله‌ها نیز با ترکیب  $Cr_2O_3$  پوشش داده می‌شوند.

به زوایای  $54/802^\circ$  و  $57/001^\circ$  و  $63/013^\circ$  و  $64/483^\circ$  و  $69/443^\circ$  و  $70/126^\circ$  و  $76/932^\circ$  مربوط هستند، شدت قله‌های نمونه نسبت به شدت قله‌های مرجع افزایش یافته است. در این جهت‌ها قله‌ها حدود  $0/1$  به سمت زاویه کمتر نسبت به مرجع جابجا شده‌اند و در واقع صفحات از یکدیگر دور شده‌اند.

شکل ۴-ب مقایسه طیف پراش نمونه B و فاز روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم را نشان می‌دهد. با استفاده از نرم افزار X'Pert مشاهده می‌شود فاز Rutile با کد ۰۰-۰۰۲-۰۴۹۴ دارای دو قله بیشینه در راستاهای بلوری [۱۱۰] و [۲۱۱] است که به ترتیب به زوایای  $27/507^\circ$  و  $54/582^\circ$  مربوط



شکل ۴- مقایسه بین قله‌های مرجع و قله‌های الف: نانورنگدانه A ب: نانورنگدانه B

که از رابطه (۳) محاسبه می‌شود. باتوجه به دایره فضای  $h^\circ c^* L$ ، هرچه مقدار  $h^\circ$  به ۹۰ نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده زردتر بودن طیف رنگی رنگدانه می‌باشد. با توجه به پارامتر  $L^* a^* b^*$ ، در جدول مشاهده می‌شود نانورنگدانه B از A کمی روشن‌تر است؛ درحالی که قرمز برای نانورنگدانه A از B بیشتر است. از آنجا که مقدار  $h^\circ$  برای

جدول ۲ پارامترهای آزمون رنگ‌سنجی نانورنگدانه‌های سنتز شده مطابق با استاندارد CIE  $L^* a^* b^*$  را نشان می‌دهد. پارامتر  $C^*$  نشان‌دهنده شدت رنگ است و از رابطه (۲) محاسبه می‌شود. طبق این رابطه پارامتر  $C^*$  مخصوص یک رنگ خاص نیست و بطور کلی شدت رنگ را نشان می‌دهد.  $h^\circ$  نشان‌دهنده فام رنگ است و خلوص آن را نشان می‌دهد



است؛ اما بیشینه قله بازتاب آن در طول موج‌های ۶۲۰ تا ۶۶۰ نانومتر قرار دارد و از ۶۶۰ تا ۷۰۰ نانومتر از شدت طیف بازتاب کاسته می‌شود. به عبارتی مقدار بیشتری رنگ قرمز در نانورنگدانه A وجود دارد و این رنگدانه به نارنجی متمایل است؛ در حالی که رنگ نانورنگدانه B نسبت به A زردتری است.

شکل ۶ تصاویر SEM سطح کاشی سرامیکی بدون رنگ و سطح کاشی سرامیکی رنگ شده با استفاده از جوهرهای A و B را نشان می‌دهد. بطور کلی انتظار می‌رود سطح کاشی سرامیکی صاف باشد ولی با توجه به شکل ۷-الف می‌توان دید که سطح کاشی در اندازه‌های نانومتری دارای پستی و بلندی‌هایی است. در شکل ۷-ب و ۷-ج به ترتیب سطح کاشی سرامیکی رنگ شده با استفاده از جوهرهای A و B قابل مشاهده است. در هر دو نمونه جوهر سطح کاشی را کاملا پوشش داده است. با توجه به شکل ۷-ب و ۷-ج مشاهده می‌شود که ذرات بر روی سطح کاشی سرامیکی در هر دو مورد دچار کلوخگی شده‌اند.

رنگ B، ۷۹/۱۸ و این مقدار برای رنگدانه A، ۷۶/۵۹ بوده است لذا می‌توان گفت رنگدانه B طیف رنگ زردتری دارد. همچنین رنگدانه A از B اندکی شدت رنگ بیشتری دارد.

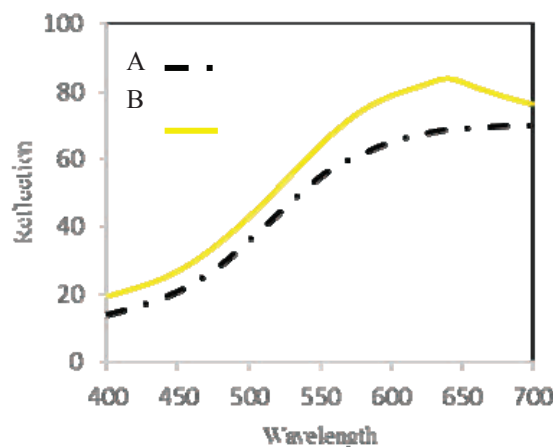
$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3)$$

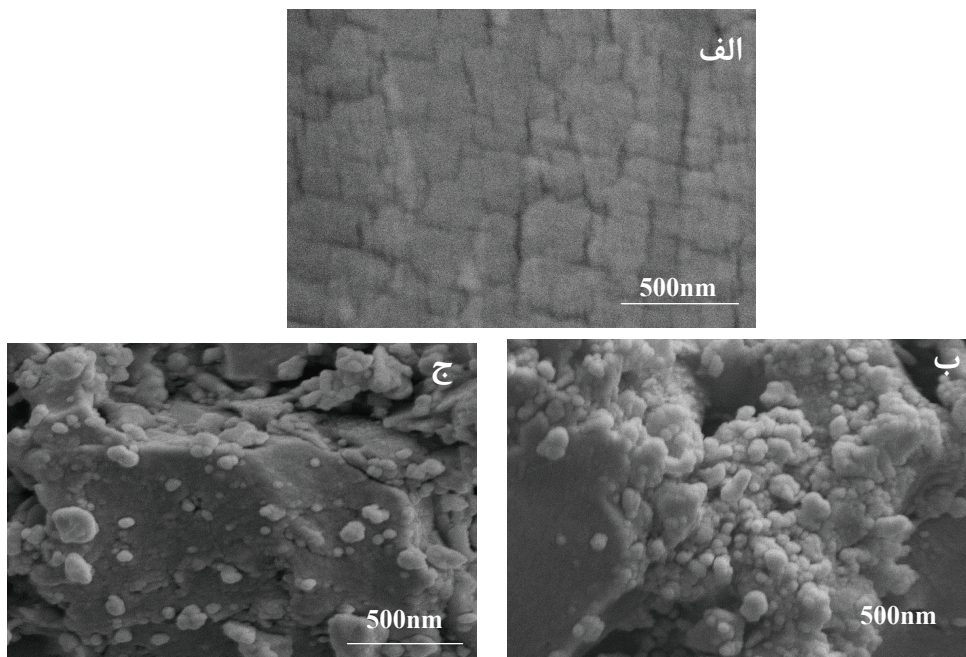
جدول ۲- پارمترهای رنگ‌سنجی مربوط به نانورنگدانه‌های

سنجی شده					
L*	a*	b*	C*	h°	
۷۷/۳۷	۹/۴۷	۳۹/۷۲	۴۰/۸۳	۷۶/۵۹	نانورنگدانه A
۸۲/۷۵	۷/۳۵	۳۸/۴۶	۳۹/۱۶	۷۹/۱۸	نانورنگدانه B

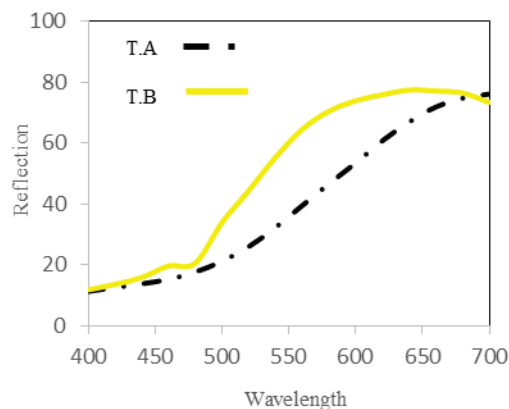
شکل ۵ طیف بازتاب نوری نانورنگدانه‌های A و B را نشان می‌دهد. قله طیف بازتاب نانورنگدانه A از طول موج ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است و در این بازه با افزایش طول موج شدت بازتاب افزایش می‌یابد، بطوری که بیشینه قله بازتاب در ۷۰۰ نانومتر است. قله طیف بازتاب نانورنگدانه B در همین بازه



شکل ۵- طیف بازتاب دو نمونه رنگدانه.



شکل ۶- تصویر SEM از سطح کاشی سرامیکی الف: کاشی بدون لایه ب: A ج: B



شکل ۷- طیف بازتاب دو نمونه کاشی‌های چاپ شده با جوهرهای A و B.

داده‌های جدول ۲ و جدول ۳ مشاهده می‌شود پارامتر  $a^*$  کاشی رنگ شده با جوهر A نسبت به نانورنگدانه A افزایش زیادی دارد، اما  $b^*$  آنها تقریباً برابر است. همچنین مقایسه پارامتر  $a^*$  کاشی رنگ شده با جوهر B نسبت به نانورنگدانه B نشان می‌دهد این پارامتر تغییر زیادی ندارد، اما پارامتر  $b^*$  در کاشی رنگ شده افزایش زیادی یافته است.

جدول ۳ پارامترهای رنگ‌سنجی مربوط به کاشی چاپ شده با استفاده از جوهر آماده شده از نانورنگدانه‌های A و B را نشان می‌دهد. هرچه درجه فام رنگ ( $h^\circ$ ) به صفر نزدیک باشد نشان دهنده قرمزی نمونه و هرچه درجه فام رنگ ( $h^\circ$ ) به  $90^\circ$  نزدیک باشد نشان دهنده زرد بودن نمونه می‌باشد. همچنین  $C^*$  بالاتر نشان دهنده شدت بیشتر رنگ است. از مقایسه



با استفاده از روش حالت جامد سنتز شده است. باتوجه به تصاویر SEM ذرات نانورنگدانه‌های A و B سنتز شده تقریباً کروی بوده و متوسط اندازه بلورک آنها به ترتیب ۲۵ و ۲۹ نانومتر است. آنالیز XRD نشان داد که ساختار بلوری هر دو نانورنگدانه روتایل است که در اثر ورود دوپه فاصله صفحات اندکی جابجا شده است. پارامترهای آزمون رنگ‌سنجی و طیف بازتاب نشان می‌دهد نانورنگدانه‌ای که از ترکیب نیترات کروم به عنوان پیش‌ماده حاوی دوپه کروم استفاده شده به رنگ زرد مایل به نارنجی است؛ درحالی که نانورنگدانه‌ای که از ترکیب پتاسیم کرومیت به عنوان پیش‌ماده حاوی دوپه کروم استفاده شده رنگ زرد خالص‌تری نشان می‌دهد. نانورنگدانه‌ها با روش آسیاب‌کاری به جوهر تبدیل شده و جوهر آن بر روی سرامیک چاپ شده است. پس از پخت سرامیک چاپ شده، نانورنگدانه‌ها بر روی سرامیک دچار کلوخگی می‌شوند. آزمون رنگ‌سنجی و طیف بازتاب نشان می‌دهد سرامیک چاپ شده با جوهر B رنگ زرد خالص‌تر و با شدت بیشتری نشان می‌دهد.

## ۵- تشکر و قدردانی

از شرکت ایفاسرام برای در اختیار گذاشتن برخی تجهیزات آزمایشگاهی و همچنین سازمان بسیج علمی- پژوهشی و فناوری استان یزد به دلیل حمایت تقدیر و تشکر می‌شود.

## مراجع

- [1] S. F. Santos, et al, "Thermal study of  $TiO_2-CeO_2$  yellow ceramic pigment obtained by the Pechini method", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,

همچنین از مقایسه داده‌های جدول ۲ و جدول ۳ مشاهده می‌شود فام یا خلوص رنگ ( $h^\circ$ ) نانورنگدانه A پس از چاپ بر روی سرامیک کاهش می‌یابد؛ در حالی که فام رنگ ( $h^\circ$ ) نانورنگدانه B پس از چاپ بر روی سرامیک افزایش می‌یابد. شدت رنگ کاشی سرامیکی چاپ شده با جوهر B نیز نسبت به همه موارد دیگر افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد. این نتایج نشان می‌دهد جوهر B بر روی سرامیک رنگ زرد خالص‌تری بدست می‌دهد.

جدول ۳- پارامترهای رنگ سنجی مربوط به کاشی‌های رنگ شده با جوهر.

L*	a*	b*	C*	$h^\circ$
۷۱/۶۸	۱۴/۸۷	۳۹/۹۶	۴۲/۶۴	۶۹/۵۹
کاشی رنگ شده از جوهر نانورنگدانه A				
۸۰/۱	۷/۷۲	۴۹/۵۱	۵۰/۱۱	۸۱/۱۴
کاشی رنگ شده از جوهر نانورنگدانه B				

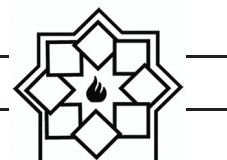
شکل ۷ طیف بازتاب کاشی‌های رنگ شده از نمونه‌های جوهر تهیه شده را نشان می‌دهد. تحلیل این طیف تقریباً مشابه تحلیل شکل ۵ است. کاشی رنگ شده از جوهر حاصل از نانورنگدانه A به رنگ زرد متمایل به نارنجی است؛ درحالی که کاشی رنگ شده از جوهر حاصل از نانورنگدانه B قله‌ای در ۶۴۰ نانومتر نشان داده و رنگ زرد خالص‌تری نشان می‌دهد.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو نوع نانورنگدانه زرد A و B با پیش‌ماده دی اکسید تیتانیوم و دوپه کروم و آنتیموان با منابع متفاوت



- Surface Science, Vol 601, pp. 4390-4394, 2007.
- [7] G Buxbaum, ed. "Industrial inorganic pigments", John Wiley & Sons, 2008.
- [8] M. Jovani, et al. "Pigments based on Cr and Sb doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion-mediated solvothermal synthesis for inkjet printing on ceramics", Dyes and Pigments, Vol 116, 2015.
- [9] K Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, and A. Ramachandra Reddy. "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles", Materials Chemistry and Physics, Vol 78, pp. 239-245, 2003.
- [۱۰] بررسی بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی نیتروژن و اکسیژن بر خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم، م. جامعی، آ. حقیقت‌زاده، ب. مزینانی، ۱۳۹۵، فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک.
- [۱۱] تاثیر شرایط هیدروترمال بر سنتز و تحولات فازي نانو تیتانیا، س. بایرامزاده، ح. سرپولکی، ۱۳۹۲، فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک.
- [12] F.T Gomes Vieira, et al. "The influence of temperature on the color of TiO<sub>2</sub>:Cr pigments", Materials Research Bulletin, Vol 44.5, pp. 1086–1092, (2009).
- Vol 87, pp 743–746, 2007.
- [2] Lavat, A. Elisabet, Gayo, G. Xoana, "New Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type (FeIIIIMV)-TiO<sub>2</sub>", Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol 8, pp. 1026-1035, 2014.
- [3] V.S.Vishnu., et al. "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped Ce<sub>0.8</sub> Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> yellow pigments: applications in coloring of plastics", Dyes and Pigments, Vol 82, pp. 53-57, (2009).
- [4] Mo, Shang-Di, and W. Y. Ching. "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", Physical Review, B51.19, 1995.
- [5] RM Silva, et al. "Development of a Yellow Pigment Based on Bismuth and Molybdenum - Doped TiO<sub>2</sub> for Coloring Polymers", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol 12.S2, 2015.
- [6] A .Orendorz, et al. "Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy",



- 119, 2014.
- [19] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles", *Chemical reviews*, Vol 104, pp. 3893–3946, 2004.
- [20] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in materials science*, Vol 46, pp. 1-184, 2001.
- [21] F. Li, et al. "Syntheses of MO<sub>2</sub> (M= Si, Ce, Sn) nanoparticles by solid-state reactions at ambient temperature", *Solid State Sciences*, Vol 2, pp. 767-772, 2000.
- [22] A. K. Shanker, B. Venkateswarlu, "Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action," *Computers and Electronics in Agriculture*, 2011.
- [13] S.Ishida, et al. "Spectroscopic study of the chemical state and coloration of chromium in rutile", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 73, pp. 3351-3355, 1990.
- [14] J. Zou. "Low temperature preparation of Cr-doped rutile pigments with good colour properties", *Dyes and Pigments*, Vol 97, pp. 71-76, 2013.
- [15] P.M.T.Cavalcante., et al. "Colour performance of ceramic nano-pigments." *Dyes and pigments*, Vol 80, pp. 226-232, 2009.
- [16] M. Jovaní, et al. "Pigments based on Cr and Sb doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion-mediated solvothermal synthesis for inkjet printing on ceramics", *Dyes and Pigments*, Vol 116, pp. 106-113, 2015.
- [17] C.Gargori, et al. "In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods", *Ceramics International*, Vol 36, pp. 23-31, 2010.
- [18] J.Zou, et al. "Highly dispersed (Cr, Sb)-co-doped rutile pigments of cool color with high near-infrared reflectance", *Dyes and Pigments*, Vol 109, pp. 113-