

## بررسی خواص رنگی نانورنگدانه آبی $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ساخته شده به روش هم‌رسوبی و چاپ آن بر روی سرامیک

نوع مقاله: علمی پژوهشی

اعظم امینی<sup>۱</sup>، محسن خواجه امینیان<sup>۱\*</sup>، رضا دهقان بنادکی<sup>۱</sup>، محمد خواجه مهریزی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

<sup>۲</sup> دانشکده نساجی، دانشگاه یزد، یزد

\* kh.aminian@yazd.ac.ir

### چکیده:

نانو رنگدانه‌های  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از کلرید کبالت و اکسید آلومینیوم به عنوان رنگدانه سرامیکی آبی به روش هم‌رسوبی ساخته شد. محصول به دست آمده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. سه نمونه تحت شرایط متفاوت ساخته شد و با استفاده از آسیاب سیاره‌ای درون حلال پخش و همگن گردید. سپس به روش سیلک اسکرین بر روی سرامیک چاپ زده شد. پودر به دست آمده برای شناسایی فازی، رنگ‌سنجی و ریزساختار تحت آزمون‌های  $\text{SEM}$ ،  $\text{XRD}$  و رنگ‌سنجی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش  $\text{XRD}$  نشان می‌دهد که نانو ذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  در هر سه نمونه مورد مطالعه تشکیل شده‌اند. نتایج توزیع اندازه ذرات و تصاویر  $\text{SEM}$  از پودرهای ساخته شده نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیاب میانگین اندازه ذرات از ۴۱۳ نانومتر به ۱۸۱ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین سرامیک چاپ شده تحت آزمون‌های  $\text{SEM}$  و رنگ‌سنجی قرار گرفت.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

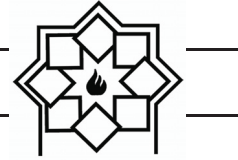
### کلید واژه:

نانورنگدانه، آلومینات کبالت، آبی، سرامیک، چاپ

### ۱- مقدمه

نانو رنگدانه‌های معدنی ذراتی با اندازه تقریبی ۱۰۰ نانومتر هستند که اخیراً برای دکوراسیون چاپ کاشی‌های سرامیکی با استفاده از سیستم چهار رنگی (رنگ‌های آبی، قرمز، زرد و سیاه) توسعه یافته‌اند. تزئین سرامیک‌ها به وسیله چاپگر دیجیتال یک زمینه جدید از کاربرد آن‌ها است [۱]. نانو رنگ‌دانه آبی آلومینت کبالت یکی از اجزاء سیستم چهار

رنگی CMYK است که به دلیل خواص نوری مؤثرش به طور وسیعی در صنایع سرامیک، شیشه، نقاشی و در لامپ‌های تلویزیون رنگی کاربرد دارد [۲]. منشأ اصلی رنگدانه‌های آبی سرامیکی در ترکیباتی مانند  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ،  $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$  و  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  کبالت است. کارایی رنگی رنگدانه‌های بر پایه کبالت وابستگی زیادی به پایداری حرارتی آن، قابلیت واکنش‌پذیری شیمیایی نسبت به



تحقیقات فلزات  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  جایگزین A در فرمول مذکور شده و به این وسیله پودرهایی با رنگ‌های متفاوت تولید شده است [۹-۶]. رنگدانه با ترکیب  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  به طور گسترده‌ای به عنوان رنگدانه آبی سرامیکی معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به آبی تنارد (آبی فیروزه‌ای) معروف است [۱۰]. استفاده از رنگدانه‌هایی با ساختار اسپینل باعث افزایش استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، دمای سینتر پایین و سهولت وارد کردن یون‌های رنگی مختلف در شبکه می‌شود که در نتیجه می‌توان رنگدانه‌هایی با رنگ‌های مختلف ایجاد کرد [۱۶-۱۱]. از جمله روش‌های ساخت رنگدانه آلومینات کبالت عبارتند از واکنش رسوب شیمیایی، سل ژل، میکرومولسیون، حالت جامد، هیدروترمال، ژل پلیمری، روش احتراقی و رسوب هیدروژن [۱۷، ۱۸]. روش هم‌رسوبی<sup>۳</sup> اصلی‌ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانو ذرات است. بسیاری از ترکیباتی که با این روش در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل دارند. بنابراین برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن یا باز پخت ضروری است. فرآیندهای حرارتی ثانویه می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول شوند. از همین رو تهیه ذرات با روش هم‌رسوبی به سختی مهیا می‌شود [۱۹]. هدف از پژوهش حاضر بررسی افزودن مواد شبکه ساز و گدازآور نظیر  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{KNO}_3$  و  $\text{NaOH}$  به ساختار آلومینات کبالت جهت ساخت نانو رنگدانه آبی  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  و کمک به بهینه‌سازی ساختار کریستالی و اندازه ذرات آنها

ترکیبات لعاب و همچنین به عدد همسایگی یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  دارد. برای رسیدن به رنگ آبی همسایگی چهار وجهی نسبت به هشت وجهی ترجیح داده می‌شود [۳، ۴]. از دهه ۱۹۸۰، روش‌های شیمیایی تر برای تولید اسپینل  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  خیلی ریز و در مقیاس نانو به کار گرفته شده است [۵]. روش‌های ساخت برای تعیین خواص نهایی رنگدانه‌های معدنی از جمله رنگ، اندازه ذره و پایداری حرارتی و شیمیایی اهمیت ویژه‌ای دارد [۳]. ساختارهای اسپینلی در سال‌های اخیر کاربردهای زیادی را در صنایع الکتریکی، کاتالیزور و رنگ یافته‌اند. فرمول کلی این ساختارها به صورت  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$  بوده و بلورهای مکعبی شکل هستند. نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه‌های تتراهدرال<sup>۱</sup> قرار می‌گیرند و B نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه اکتاهدرال<sup>۲</sup> قرار می‌گیرند. در هر واحد، چیدمان ۳۲ اتم اکسیژن به طوری است که ۶۴ جایگاه تتراهدرال و ۳۲ جایگاه اکتاهدرال تشکیل شده است. برای ساختار اسپینل  $\text{AB}_2\text{O}_4$  سه ساختار مستقیم، معکوس و مختلط وجود دارد. در حالت اسپینل مستقیم یون‌های  $\text{A}^{2+}$  مکان‌های چهارتایی و یون‌های  $\text{B}^{3+}$  مکان‌های هشت‌تایی در این شبکه را اشغال می‌کنند. در ساختار معکوس یون‌های  $\text{A}^{2+}$  در مکان‌های هشت‌تایی و  $\text{B}^{3+}$  در مکان‌های چهارتایی قرار گرفته‌اند. و در ساختار مختلط برخی از یون‌های  $\text{A}^{2+}$  جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های  $\text{B}^{3+}$  جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند [۲۹، ۳۰]. تحقیقات مختلفی جهت تولید نانو رنگدانه‌های اسپینلی  $\text{AAI}_2\text{O}_4$  انجام شده است. در این

<sup>1</sup> Tetrahedral

<sup>2</sup> Octahedral

<sup>3</sup> Co-precipitation



بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها، آنها تحت آزمون پراش پرتو X قرار گرفته و اندازه و شکل ذرات آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. رنگ نمونه‌ها با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ‌سنجی با  $L^*a^*b^*$  CIE بررسی شد. در ادامه از رنگدانه‌های ساخته شده جوهر ۲۵ درصد جرمی به دست آمد. برای تهیه جوهر از الکل به عنوان حلال استفاده می‌شود. حلال و رنگدانه‌های تولید شده با استفاده از آسیاب سیاره‌ای به مدت ۴-۲ ساعت با شدت ۴۵۰ دور بر دقیقه همگن شد و جوهرها به دست آمد. سپس با استفاده از دستگاه چاپ تخت جوهرها بر روی سرامیک چاپ زده شد. پس از چاپ رنگدانه بر روی سرامیک اندازه ذرات رنگدانه چاپ شده اندازه‌گیری شد و رنگ‌سنجی آنها تحت استاندارد  $L^*a^*b^*$  CIE انجام گرفت.

جدول ۱- مواد مصرفی جهت ساخت نمونه‌های رنگدانه

نمونه	A <sub>1</sub> (g)	A <sub>2</sub> (g)	A <sub>3</sub> (g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۲۸	۱/۲۸	۱/۲۸
CoCl <sub>2</sub>	۰/۷۰۸	۰/۷۰۸	۰/۷۰۸
CaCO <sub>3</sub>	—	۰/۰۵۹	—
KNO <sub>3</sub>	—	—	۰/۰۵۹
NaOH	۰/۰۵۹	۰/۰۵۹	۰/۰۵۹

## ۲-۲-۱- تجهیزات و دستگاه‌ها

برای بررسی ساختار بلوری از دستگاه X'PertPro (40 kV, 30 mA) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) استفاده شد. بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه VEGA3 TESCAN صورت گرفت. طیف بازتاب نوری و آزمون رنگ‌سنجی با دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer انجام شد.

است، تا بتوان تحت شرایط بهتری در ساخت جوهر چاپ با طیف رنگی مناسب از این رنگدانه‌ها استفاده کرد. سپس اندازه ذرات رنگدانه‌ها و مشخصه‌های رنگی آنها بررسی شده و از رنگدانه‌ها به عنوان جوهر برای چاپ بر روی سرامیک استفاده شده است.

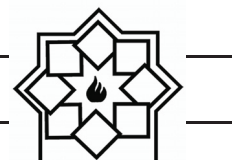
## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق از کلرید کبالت ۶ آبه، با خلوص ۹۹٪، اکسید آلومینیوم با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک، سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک، نیترات پتاسیم و کربنات کلسیم با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون برای ساخت آلومینات کبالت نانو ساختار استفاده شده است. الکل از مجتمع پتروشیمی سازند تهیه شده است.

### ۲-۲- روش کار

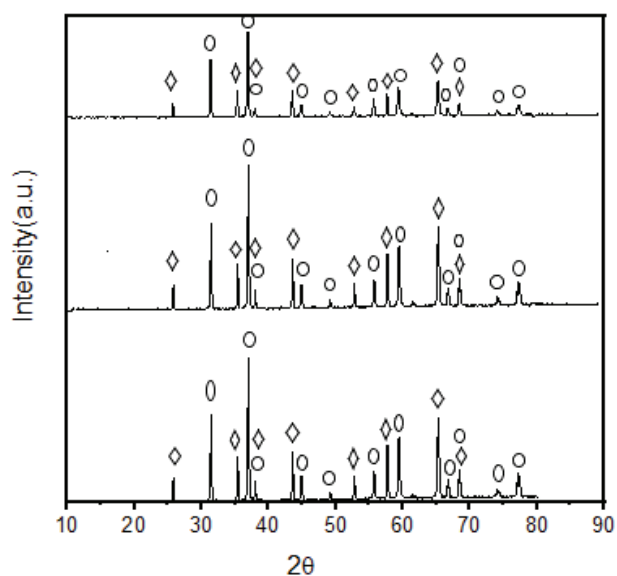
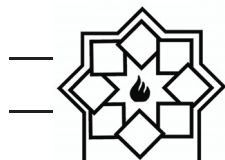
مراحل ساخت رنگدانه شامل توزین مواد اولیه، انحلال، مخلوط شدن، خشک شدن و پخت است. در ابتدا مواد اولیه براساس جدول ۱ آماده شد و نمونه‌ها به صورت A<sub>1</sub>، A<sub>2</sub> و A<sub>3</sub> نامگذاری شدند. مقداری کلرید کبالت، آلومینا و سدیم هیدروکسید به ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً در آب حل شوند. محلول به دست‌آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد درون منتل قرار گرفت تا به صورت ژله‌ای درآمد. در ادامه هم خوردن محلول متوقف می‌شود و فرصت می‌دهیم تا محلول کاملاً خشک شود و پودر جامد صورتی‌رنگ به دست آید. پودر خشک‌شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد و رنگدانه آبی به دست آمد. برای



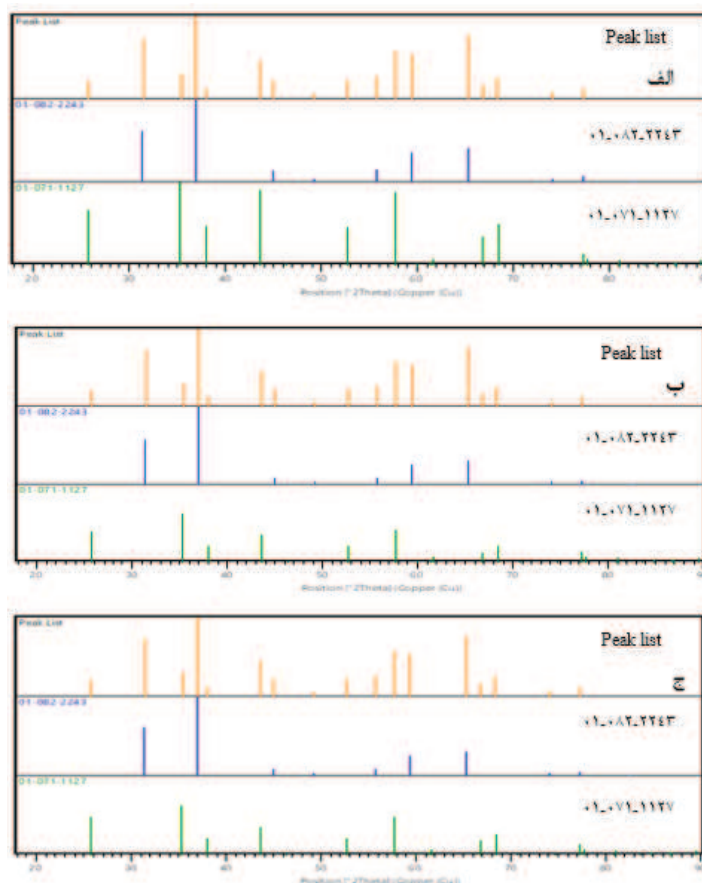
### ۳- نتایج و بحث

نانو رنگدانه‌های  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از روش هم‌رسوبی ساخته شدند. طیف پراش پرتو X نمونه‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که ذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل یافته‌اند [۲۰] و ورود  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{KNO}_3$  در ترکیب تفاوت چندانی را بر نمودار XRD محصولات ایجاد نکرده است. همچنین نمودار XRD برای پودرهای پخت شده در دمای  $1200^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت نشان می‌دهد، پودرها از دو ساختار بلوری  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تشکیل شده‌اند. به خوبی شناخته شده است که تشکیل بلور  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌تواند در درجه حرارت بالاتر از  $900^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد باشد و در  $1100^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به پایان می‌رسد [۲۱ و ۲۲]. در طیف همه نمونه‌ها، هر چند درصد زیادی از ماده ساختار  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  دارد، ولی همچنان حجم بالایی از ساختار  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در ترکیب دیده می‌شود که وارد ساختار آلومینات کبالت نشده است و ساختار جداگانه‌ای تشکیل داده است. ممکن است تشکیل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به علت بیشتر بودن نسبت مولی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (۱ مول) نسبت به  $\text{CoCl}_2$  در ترکیب به عنوان پیش‌ماده باشد. به دلیل سمی بودن یون‌های کبالت در این تحقیق نسبت مولی کبالت کلرید کاهش یافته است. بلندترین قله‌ها مربوط به ساختار  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  است و تمام قله‌های این ترکیب در نمودار XRD ظاهر شده‌اند. در طیف پراش پرتو X هر سه نمونه، اکسید آلومینیوم دارای ساختار هگزاگونال با ثابت‌های شبکه  $a=4/755 \text{ \AA}$ ،  $b=4/755 \text{ \AA}$  و  $c=12/991 \text{ \AA}$  و زوایای فضایی  $\text{Alpha}=90^\circ$ ،  $\text{Beta}=90^\circ$  و  $\text{Gamma}=120^\circ$  است. همچنین آلومینات کبالت این نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با ثابت‌های شبکه  $a=8/101 \text{ \AA}$ ،  $b=8/101 \text{ \AA}$  و  $c=8/101 \text{ \AA}$  و زوایای فضایی  $\text{Alpha}=90^\circ$ ،  $\text{Beta}=90^\circ$  و  $\text{Gamma}=90^\circ$  است. از آنجا که برای ساختار اسپینل  $\text{AB}_2\text{O}_4$  سه ساختار مستقیم، معکوس و ترکیبی از آنها وجود دارد، در حالت اسپینل مستقیم یون‌های  $\text{A}^{2+}$  مکان‌های چهارتایی و یون‌های  $\text{B}^{3+}$  مکان‌های هشت‌تایی در این شبکه را اشغال می‌کنند. در ساختار معکوس یون‌های  $\text{A}^{2+}$  در مکان‌های هشت‌تایی و  $\text{B}^{3+}$  در مکان‌های چهارتایی قرار می‌گیرند. در ساختار مخلوط برخی از یون‌های  $\text{A}^{2+}$  جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های  $\text{B}^{3+}$  جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند [۲۳ و ۲۴]. بنابراین با توجه به طیف‌های XRD هر سه نمونه، می‌توان مشاهده کرد ساختار اسپینل مستقیم آلومینات کبالت در هر سه نمونه تشکیل شده است و یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  در جایگاه‌های چهارتایی (تتراهدرال) و یون‌های  $\text{Al}^{3+}$  در جایگاه‌های هشت‌تایی (اکتاهدرال) مناسب خود قرار گرفته‌اند. شکل ۲ تصاویر به دست آمده از آنالیزهای XRD برای مقایسه قله‌های مرجع برای نمونه‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود قله‌های هر سه نمونه  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  به طور کامل طیف‌های اکسید آلومینیوم و آلومینات کبالت را پوشش می‌دهند.

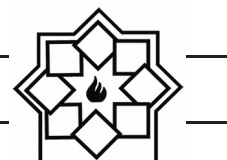
نانو رنگدانه‌های  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از روش هم‌رسوبی ساخته شدند. طیف پراش پرتو X نمونه‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که ذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل یافته‌اند [۲۰] و ورود  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{KNO}_3$  در ترکیب تفاوت چندانی را بر نمودار XRD محصولات ایجاد نکرده است. همچنین نمودار XRD برای پودرهای پخت شده در دمای  $1200^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت نشان می‌دهد، پودرها از دو ساختار بلوری  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تشکیل شده‌اند. به خوبی شناخته شده است که تشکیل بلور  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌تواند در درجه حرارت بالاتر از  $900^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد باشد و در  $1100^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به پایان می‌رسد [۲۱ و ۲۲]. در طیف همه نمونه‌ها، هر چند درصد زیادی از ماده ساختار  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  دارد، ولی همچنان حجم بالایی از ساختار  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در ترکیب دیده می‌شود که وارد ساختار آلومینات کبالت نشده است و ساختار جداگانه‌ای تشکیل داده است. ممکن است تشکیل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به علت بیشتر بودن نسبت مولی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (۱ مول) نسبت به  $\text{CoCl}_2$  در ترکیب به عنوان پیش‌ماده باشد. به دلیل سمی بودن یون‌های کبالت در این تحقیق نسبت مولی کبالت کلرید کاهش یافته است. بلندترین قله‌ها مربوط به ساختار  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  است و تمام قله‌های این ترکیب در نمودار XRD ظاهر شده‌اند. در طیف پراش پرتو X هر سه نمونه، اکسید آلومینیوم دارای ساختار هگزاگونال با ثابت‌های شبکه  $a=4/755 \text{ \AA}$ ،  $b=4/755 \text{ \AA}$  و  $c=12/991 \text{ \AA}$  و زوایای فضایی  $\text{Alpha}=90^\circ$ ،  $\text{Beta}=90^\circ$  و  $\text{Gamma}=120^\circ$  است. همچنین آلومینات کبالت این نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با ثابت‌های شبکه  $a=8/101 \text{ \AA}$ ،  $b=8/101 \text{ \AA}$  و  $c=8/101 \text{ \AA}$  و زوایای فضایی  $\text{Alpha}=90^\circ$ ،  $\text{Beta}=90^\circ$  و  $\text{Gamma}=90^\circ$  است. از آنجا که برای ساختار اسپینل  $\text{AB}_2\text{O}_4$  سه ساختار مستقیم، معکوس و ترکیبی از آنها وجود دارد، در حالت اسپینل مستقیم یون‌های  $\text{A}^{2+}$  مکان‌های چهارتایی و یون‌های  $\text{B}^{3+}$  مکان‌های هشت‌تایی در این شبکه را اشغال می‌کنند. در ساختار معکوس یون‌های  $\text{A}^{2+}$  در مکان‌های هشت‌تایی و  $\text{B}^{3+}$  در مکان‌های چهارتایی قرار می‌گیرند. در ساختار مخلوط برخی از یون‌های  $\text{A}^{2+}$  جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های  $\text{B}^{3+}$  جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند [۲۳ و ۲۴]. بنابراین با توجه به طیف‌های XRD هر سه نمونه، می‌توان مشاهده کرد ساختار اسپینل مستقیم آلومینات کبالت در هر سه نمونه تشکیل شده است و یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  در جایگاه‌های چهارتایی (تتراهدرال) و یون‌های  $\text{Al}^{3+}$  در جایگاه‌های هشت‌تایی (اکتاهدرال) مناسب خود قرار گرفته‌اند. شکل ۲ تصاویر به دست آمده از آنالیزهای XRD برای مقایسه قله‌های مرجع برای نمونه‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود قله‌های هر سه نمونه  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  به طور کامل طیف‌های اکسید آلومینیوم و آلومینات کبالت را پوشش می‌دهند.



شکل ۱- نمودار XRD پودرهای حاصل، الف)  $A_1$  ب)  $A_2$  ج)  $A_3$   
 $CoAl_2O_4$  ○  $Al_2O_3$  ◇



شکل ۲- تصاویر به دست آمده از آنالیزهای XRD برای مقایسه قله‌های مرجع و نمونه‌های الف)  $A_1$  ب)  $A_2$  ج)  $A_3$



درشت‌تر شده است. از آنجا که کلسیم به عنوان یک عنصر شبکه ساز می‌تواند به رشد و شکل‌گیری ساختار شبکه کمک کند، بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات با توجه به افزودن کلسیم ممکن است به همین علت باشد [۲۶]. در نمونه  $A_3$  نیترات پتاسیم به ترکیب اضافه شده است. نیترات پتاسیم می‌تواند به عنوان گدازآور مناسب برای شکل‌گیری ساختارهای اسپینل، دمای گداز را پایین آورده و از کلوخگی و بهم چسبیدگی بیش از حد ذرات (بلورک‌ها) به یکدیگر جلوگیری کرده و ذرات هم شکل‌تر و با میانگین اندازه کوچک‌تری را ارائه دهد [۲۶].

در شکل ۴ نمودار توزیع فراوانی تعداد ذرات برحسب ابعاد آنها برای نمونه‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  مشاهده می‌شود. آنالیز توزیع اندازه ذرات رنگدانه و جوهر با استفاده از برنامه‌ی Digimizer و از روی عمق نفوذ به صورت دستی انجام شده است. این نمودارها که برحسب تعداد ذرات با اندازه مشخص هستند، با تحلیل SEM و به صورت هیستوگرام رسم شده‌اند. در تصویر الف مشاهده می‌شود ذرات با قطر ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر حجم زیادی را اشغال کرده‌اند. متوسط اندازه ذرات این نمونه حدود ۲۳۷٫۷ نانومتر است. در تصویر ب ذرات بین ۶۰۰-۴۰۰ نانومتر و در تصویر ج ذرات با قطر ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر بیشترین حجم را اشغال کرده‌اند که با توجه به تصاویر SEM که در شکل ۲ آورده شده است. این مساله قابل پیش‌بینی بود. متوسط اندازه ذرات نمونه‌های  $A_2$  و  $A_3$  به ترتیب ۴۱۳ و ۱۸۱ نانومتر به دست آمد.

برای بررسی دقیق‌تر بلورک‌های به دست آمده، اندازه متوسط ذرات توسط رابطه (۱) (دبای شرر) محاسبه گردید. در آن  $D_C$  نشان دهنده متوسط اندازه بلور و منظور از  $\beta$  نیم پهنای قله ثبت شده در نمودار XRD است.  $K$  ضریب شکل<sup>۱</sup> نامیده می‌شود و مقدار آن معمولاً برابر ۰/۹ است و منظور از  $\lambda$ ، طول موج اشعه X است [۲۵].

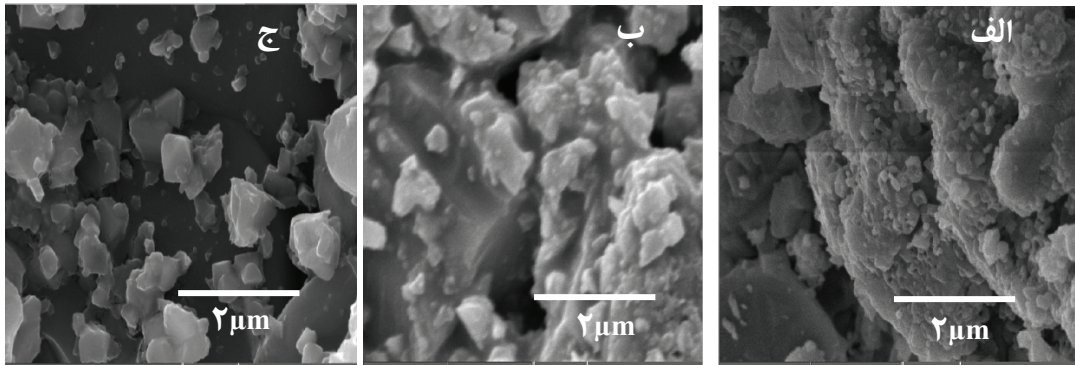
$$D_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

جدول ۲- اندازه متوسط بلورک‌های حاصل از روش هم‌رسوبی (محاسبه شده توسط رابطه شرر)

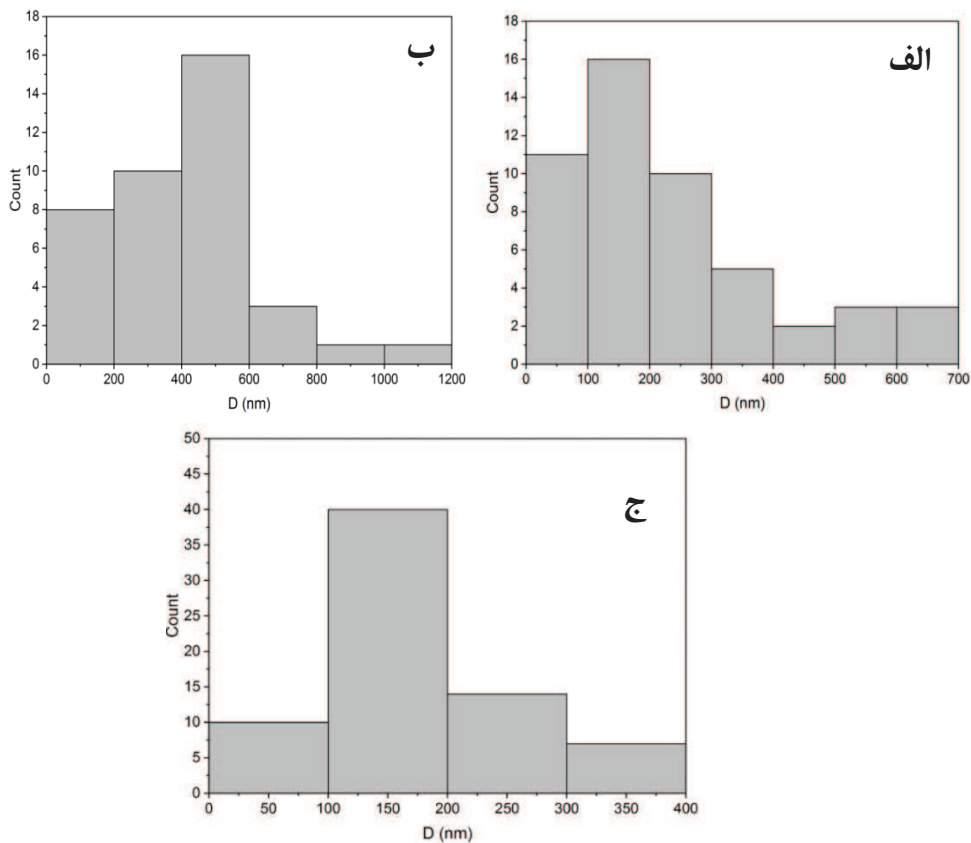
نمونه	اندازه متوسط بلورک‌ها (nm)
$A_1$	۳۸/۳۱
$A_2$	۳۵/۱۴
$A_3$	۲۶/۱۱

برای اطمینان از نانومتر بودن ذرات حاصل، آزمایش SEM بر روی پودرهای به دست آمده انجام گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. برای بررسی تصاویر بزرگ شد و با استفاده از نرم افزار Digimizer محدوده ذرات مشخص و اندازه‌گیری شدند. ذرات در محدوده‌های ۲۰۰ نانومتری تقسیم‌بندی شده‌اند. ذرات ۲۰۰ نانومتر با همین تصاویر قابل تشخیص هستند. شکل ۳-الف تصویر نمونه  $A_1$  را نشان می‌دهد. شکل ۳-ب، ج به ترتیب تصویر نمونه‌های  $A_2$  و  $A_3$  را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در نمونه  $A_2$  با افزودن کربنات کلسیم دانه‌بندی ذرات

<sup>1</sup> Shape factor



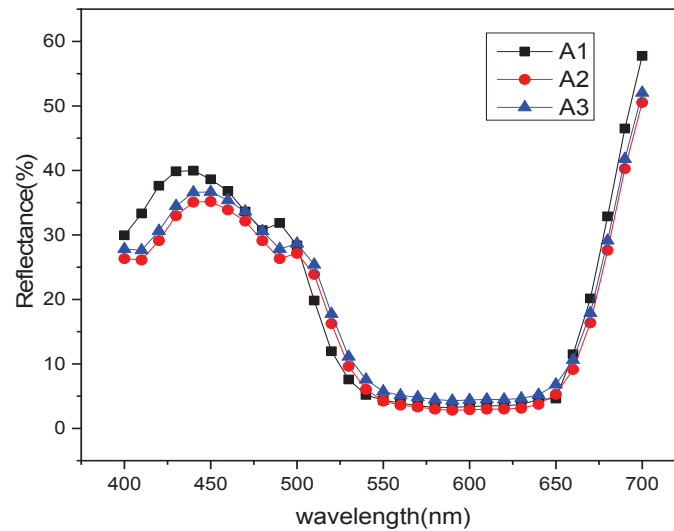
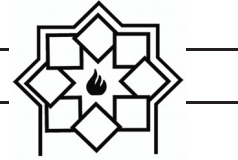
شکل ۳- تصاویر SEM پودرهای حاصل سنتز شده، الف)  $A_1$  (ب)  $A_2$  (ج)  $A_3$



شکل ۴- نمودار توزیع فراوانی تعداد ذرات بر حسب قطر آنها برای نمونه‌های الف)  $A_1$  (ب)  $A_2$  (ج)  $A_3$

رنگی نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. رفتار بازتاب نمونه‌ها با داده‌های ارائه شده در جدول ۳ مطابقت خوبی دارد، چرا که علاوه بر بازتاب محسوس در ناحیه آبی طیف مرئی، انعکاس در محدوده فام قرمز ناحیه مرئی هم افزایش را نشان می‌دهد.

شکل ۵ طیف بازتاب نوری از سطح رنگدانه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای همه نمونه‌ها طیف در ناحیه مرئی ۴۹۰-۴۰۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان دهنده‌ی آبی بودن نمونه‌های ساخته شده است. داده‌های پارامترهای



شکل ۵- طیف بازتاب مربوط به نانورنگدانه‌های ساخته شده

رنگ آبی خوبی برخوردار می‌باشند. همان‌طور که گفته شد در ساختار اسپینل مستقیم یون‌های دو ظرفیتی در جایگاه تتراهدرال و یون‌های سه ظرفیتی در جایگاه اکتاهدرال قرار می‌گیرند و رنگ، رنگدانه آبی می‌باشد. در حالت اسپینل معکوس یون‌های دو ظرفیتی مکان اکتاهدرال و یون‌های سه ظرفیتی مکان تتراهدرال در شبکه‌ی اسپینلی را اشغال می‌کنند و رنگدانه از رنگ سبز برخوردار می‌شود. همچنین در ساختار مخلوط برخی از یون‌های دو ظرفیتی جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های سه ظرفیتی جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند و رنگدانه دارای رنگ آبی با دانه‌های سبز خواهد بود [۲۳ و ۲۴]. هر سه نمونه دارای  $b^*$  منفی نسبتاً بزرگی است. بنابراین با استناد به طیف‌های XRD (پراش پرتو X) هر سه نمونه، می‌توان مشاهده کرد که ساختار اسپینل مستقیم آلومینات کبالت در هر سه نمونه تشکیل شده و یون‌های  $Co^{2+}$  در جایگاه تتراهدرال و یون‌های  $Al^{3+}$  در جایگاه اکتاهدرال خود قرار گرفته‌اند.

جهت تعیین کیفیت رنگ نانو رنگدانه‌های حاصل، مولفه‌های  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  با استفاده از آزمایش UV-Vis اندازه‌گیری شد. مولفه  $a^*$  نشان دهنده سبزی-قرمزی، مولفه  $L^*$  نشان دهنده سفید-سیاه بودن و مولفه  $b^*$  نشان دهنده آبی-زرد بودن محصول است. بدین معنی که هر چه میزان  $b^*$  منفی‌تر باشد، محصول دارای رنگ آبی بهتری است. با توجه به جدول ۳ می‌توان دریافت که نانو پودرهای حاصل دارای رنگ آبی مطلوبی هستند [۲۷، ۲۸]. همچنین بهترین راه بررسی کیفیت رنگ نانو رنگدانه، ارزیابی خلوص رنگی ( $c^*$ ) و فام ( $h$ ) است که مطابق رابطه ۲ و ۳ تعیین می‌شود [۲۹].

$$c^*_{ab} = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

$$h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (3)$$

طیف رنگی نمونه‌ها با استفاده از استاندارد CIE  $L^*a^*b^*$  اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از آزمون رنگ‌سنجی برای پودرهای حاصل در جدول ۳ آورده شده است و با توجه به جدول ۳ می‌توان دریافت که نانو رنگدانه‌های حاصل از



جدول ۳- پارامترهای رنگی مربوط به پودرهای ساخته شده

نمونه	L*	a*	b*	c*	H
A <sub>1</sub>	۳۸/۰۱	۴/۹۲	-۴۹/۵	۴۹/۷۴	۸۴/۳۲
A <sub>2</sub>	۳۴/۹۹	۶/۵۴	-۴۸/۴۷	۴۸/۹	۸۲/۳۱
A <sub>3</sub>	۳۰/۱	۲/۱۴	-۳۶	۳۶/۶	۸۶/۵۹

۷- الف، ۷- ب، ۷- ج و ۷- د به ترتیب تصویر سطح نمونه‌های رنگ شده با نانو رنگدانه‌های A<sub>1</sub>، A<sub>2</sub>، A<sub>3</sub> و نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. میانگین اندازه رنگدانه‌ها برای نمونه‌های A<sub>1</sub>، A<sub>2</sub>، A<sub>3</sub> به ترتیب ۵۰۰، ۱۱۵ و ۹۳ نانومتر می‌باشد. کاهش اندازه ذرات رنگدانه چاپ شده بر روی سطح سرامیک نسبت به رنگدانه‌های اولیه ساخته شده به دلیل فرآیند آسیاب کاری صورت گرفته است. زیرا در فرآیند آسیاب کاری ذرات رنگدانه به علت برخورد شدید با گلوله‌ها و با یکدیگر، شکسته و ریزتر می‌شوند و به مقیاس نانو جوهرهای سرامیکی می‌رسند.

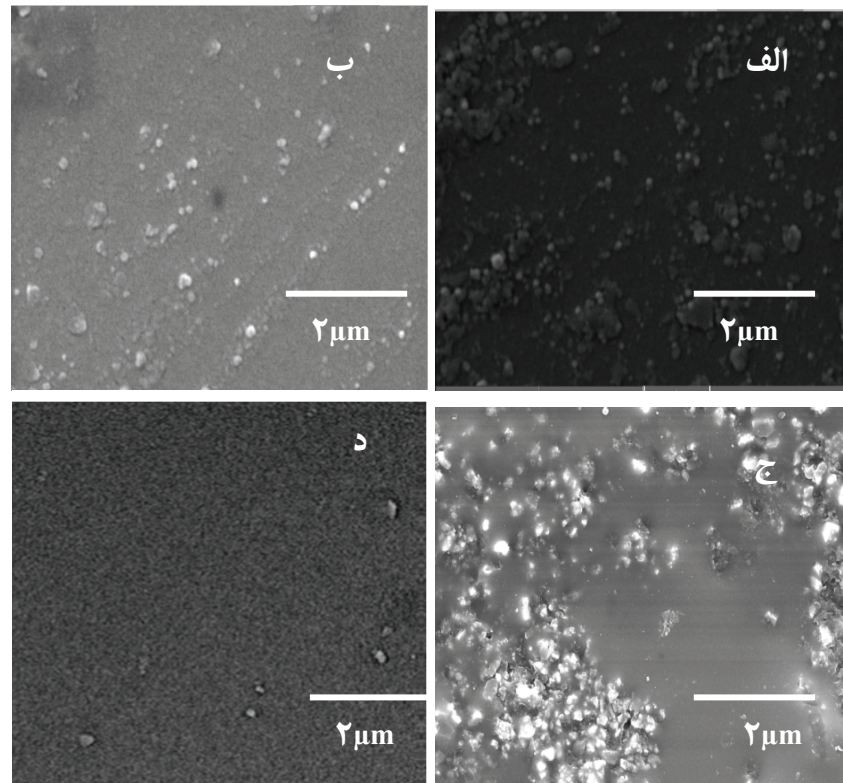
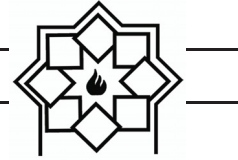
### ۳-۱- همگن سازی رنگدانه‌ها درون حلال و چاپ بر روی سرامیک

از رنگدانه‌های به دست آمده جوهرهای ۲۵ درصد جرمی ساخته شد و به روش سیلیک اسکرین بر روی سرامیک چاپ و تحت شرایط تولید در دمای ۱۱۳۰ درجه در کوره خط تولید به مدت ۴۵ دقیقه پخت شد. در شکل ۶ تصاویر نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک نشان داده شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک در شکل ۷ مشاهده می‌شود. شکل



شکل ۶- تصاویر نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک



شکل ۷- تصاویر SEM نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک، الف) (A<sub>1</sub> ب) (A<sub>2</sub> ج) (A<sub>3</sub> د) بدون پوشش

پودری کاهش داشته است اما این مسئله قابل قبول و در محدوده زاویه آبی می‌باشد. به نظر می‌رسد افزودن کربنات کلسیم و نیترات پتاسیم باعث افزایش مقاومت دمایی رنگدانه شده است. بنابراین هنگام برهمکنش ذرات رنگدانه با ساختار لعاب مقاومت بیشتری داشته و ماهیت رنگی خود را حفظ نموده‌اند. نیترات پتاسیم به عنوان یک گدازآور هنگامی که به ترکیب اضافه می‌شود، یک ساختار بلوری مستحکم و دارای مقاومت بیشتری را بوجود می‌آورد که به راحتی نمی‌توان اختلالی در ساختار آن بوجود آورد. این نتیجه در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. چرا که با وجود آنکه ذرات ریزتر شده و اندازه ذرات کاهش یافته، با پوشش‌دهی روی لعاب، لعاب نتوانسته است در دمای بالا وارد ساختار شود و ماهیت رنگی خود را حفظ کرده‌اند [۲۶]. شکل ۸

در جدول ۴ مشخصه‌های رنگی نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک نشان داده شده است. از جدول ۴ مشاهده می‌شود که مشخصه L\* برای همه نمونه‌ها نسبت به رنگدانه آن افزایش یافته است که ممکن است به دلیل وجود لایه انگوب و لعاب روی سطح باشد [۳۰]. مشخصه b\* برای همه نمونه‌ها نسبت به رنگدانه‌های آن کاهش یافته است. در برخی از پژوهش‌ها نشان داده شده است که کاهش اندازه ذرات در فرایند آسیاب کاری می‌تواند باعث تغییر ساختار بلوری ذرات و کاهش مشخصه رنگی c\* شود [۳۱]. همچنین کاهش اندازه ذرات باعث افزایش سطح مؤثر ذرات و واکنش با محیط لعاب در دمای بالا می‌شود. با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود خلوص رنگ آبی برای تمام نمونه‌ها در سرامیک چاپ شده نسبت به نمونه‌های

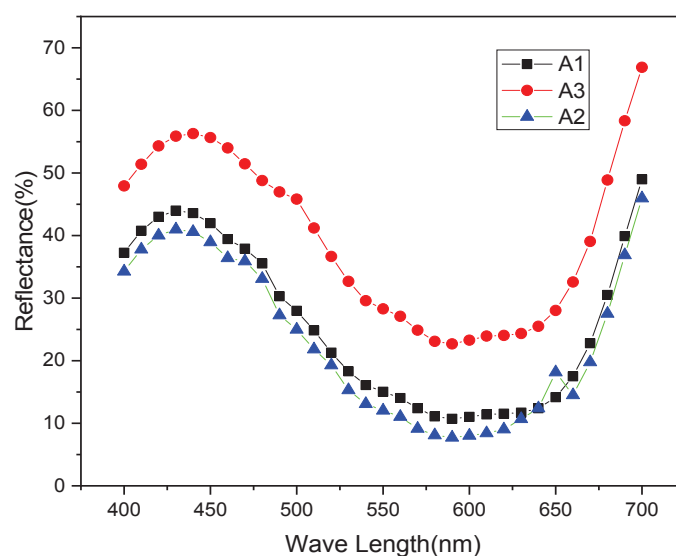


سرامیک نشان داده شده است. نتایج ارائه شده در شکل ۹ نشان می‌دهد نمونه  $A_1$  بیشترین میانگین توزیع اندازه ذرات آن در محدوده ۵۰۰-۱۵۰۰ نانومتر، نمونه  $A_2$  در محدوده ۵۰-۱۵۰ نانومتر و نمونه  $A_3$  در محدوده ۵۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد. علاوه بر این، نمونه سرامیک  $A_3$  هم دارای بیشترین مقدار نانوذرات رنگدانه در ساختار خود می‌باشد.

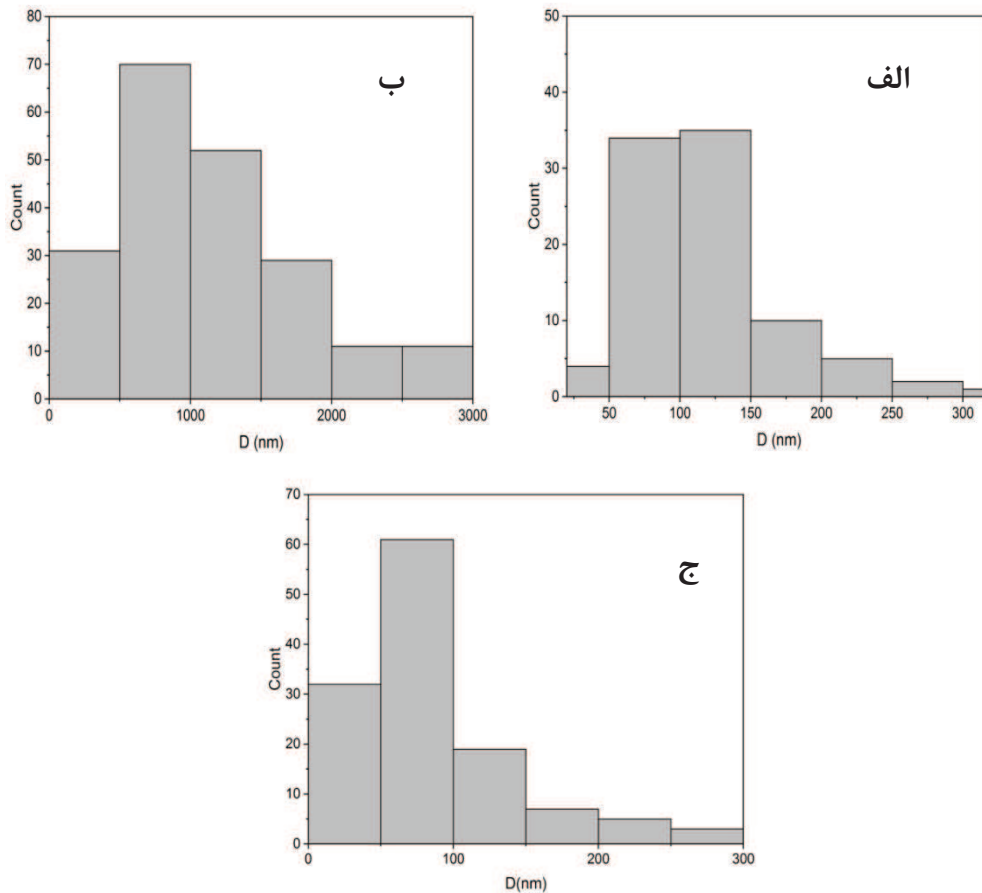
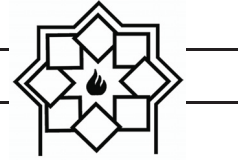
طیف بازتاب نوری از سطح رنگدانه‌های چاپ شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای همه نمونه‌ها طیف در ناحیه مرئی ۴۹۰-۴۰۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان دهنده‌ی آبی بودن نمونه‌های ساخته شده است. همچنین با نتایج رنگ‌سنجی که در جدول ۴ آمده است همخوانی دارند. در شکل ۹ نمودار توزیع فراوانی ذرات چاپ‌شده بر روی

جدول ۴- پارامترهای رنگی مربوط به نانو رنگدانه‌های چاپ شده بر روی سرامیک

نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$	$h$
$A_1$	۳۹/۹	-۳	-۱۴/۵	۱۴/۸	۷۸/۳
$A_2$	۳۵/۸۲	-۴/۳۲	-۲۰/۰۳	۲۰/۴۹	۷۷/۸۲
$A_3$	۶۲/۹۶	-۱/۷۱	-۲۶/۱۱	۲۶/۱۶	۸۶/۲۵



شکل ۸- طیف بازتاب مربوط به نانورنگدانه‌های چاپ شده



شکل ۹- نمودار توزیع فراوانی نمونه‌های چاپ‌شده بر روی سرامیک الف)  $A_1$  ب)  $A_2$  ج)  $A_3$

#### ۴- نتیجه‌گیری

آزمون‌ها مشخص شد، عناصر قلیایی و قلیایی خاکی به ساختار شبکه کریستالی کبات آلومینا در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار کمک کرده و می‌توانند به شکل‌دهی و کنترل‌پذیری رشد ذرات نیز کمک کنند. در نمونه  $A_1$  و  $A_3$  کنترل بر رشد اندازه ذرات بهتر صورت گرفته است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه  $A_1$  مقدار ۲۳۷/۷ نانومتر و برای نمونه  $A_3$  مقدار ۱۸۱ نانومتر است. اما در نمونه  $A_2$  افزودن کرنات کلسیم باعث رشد ذرات به مقدار ۴۱۳ نانومتر شده است. این پدیده می‌تواند به این دلیل باشد که کرنات کلسیم دمای گذار شبکه‌ی کریستالی را کاهش می‌دهد. در

در این پژوهش سه نانورنگدانه  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  آلومینات کبات ساخته شده است. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD برای سه نمونه ساخته شده نشان می‌دهد که ذرات آلومینات کبات در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل شده‌اند و پودرها از دو ساختار بلوری آلومینات کبات و اکسید آلومینوم تشکیل شده است. بیشترین و بلندترین قله‌ها مربوط به ساختار آلومینات کبات است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه‌های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  به ترتیب برابر ۲۳۷/۷، ۴۱۳ و ۱۸۱ نانومتر را نشان می‌دهد. پس از ساخت نمونه‌ها و انجام



- [4] I. S. Ahmed, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A*. 71(2008), 616-620.
- [5] W. Li, J. Li, J. Guo, Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel powder by low temperature combustion. *J. Euro. Ceram. Soc.* 23 (2003), 2289-2295.
- [6] K. E. Sickafus, J. M. Wills, Structure of spinel. *Am. Ceram. Soc.* 82(1999), 3279-92.
- [7] J. K. Burdett, G. L. Price, S. L. Price, Role of the crystalfield theory in determining the structures of spinels. *Am. Chem. Soc.* 104 (1982), 104: 92-95.
- [8] S. Chokkaram, R. Srinivasan, D. R. Milbrun, B. H. Davis, Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobaltalumina, and alumina catalysts. *Mol. Catal. A Chem.* 121(1997), 157-169.
- [9] B. Bashirzade, S. H. Jazayeri, M. A. Faghihi Sani, Z. Nemati, The synthesis of brown pigment based on Fe, Zn and Cr spinel. *Prog. Color Colorants Coat.* 2(1387), 49-56.
- [10] R. K. Mason, "Use of cobalt colors in glazes", *Am. Ceram. Soc Bull.*, 40, 5-6, 1961.
- [11] K. E. Sickafus and J. M. Wills, "Structure of spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[12]3279-92, 1999.
- [12] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, G. S. Armatas, P. J. Pomonis, "Surface properties, textural features and catalytic performance for NO+CO abatement of spinels  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M= Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method", *Appl. Surf. Sci.*, 253, 6969- 79, 2007.
- [13] V. Sepelak and, K. D. Becker, "Comparison of the cation inversion parameter of the nanoscale milled spinel ferrites with that of the quenched bulk materials", *Mat. Sci. Eng. A*, 375-377, 861-4, 2004
- [14] G. Lorenzi, G. Baldi, D. F. Benedetto, V.

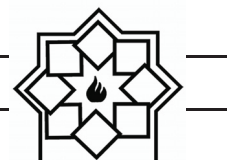
نمونه  $\text{A}_3$  با افزودن نیترات پتاسیم دمای گداز پایین آمده و از کلوخگی و بهم چسبیدگی ذرات جلوگیری شده است. با توجه به تصاویر SEM ذرات رنگدانه و حالت چاپ شده می‌توان دریافت که ذرات رنگدانه در حالت چاپ شده کوچک‌تر شده است که این امر ممکن است به علت فرآیند آسیاب کاری باشد. چرا که آسیاب باعث کاهش اندازه ذرات و تغییر شکل ذرات می‌شود. بنابر نتایج به دست آمده کنترل در تشکیل ساختار اسپینل مستقیم برای تمامی نمونه‌ها صورت گرفته و طیف رنگی آبی حاصل شده است. همچنین پارامترهای رنگ‌سنجی برای سه نمونه نشان می‌دهد رنگدانه‌های به دست آمده از رنگ آبی برخوردار هستند.

## ۵- تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود و مهندس عباس اسماعیلی به دلیل همکاری در بخش صنعت و آقای حجت امراللهی برای گرفتن تصاویر SEM تشکر و قدردانی می‌نماییم. همچنین از بسیج علمی، پژوهشی و فناوری یزد برای تأمین برخی هزینه‌های آزمایشگاهی سپاسگزاری می‌کنیم.

## مراجع

- [1] P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyes pigm.* 80 (2009), 226-232.
- [2] Zh. Chen, E. Shi, Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment. *Mater. Lett.* 55(2001), 281-284.
- [3] I. S. Ahmed, S. A. Shama, M. M. Moustafa, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and spectral characterization of  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  as new nano-coloring agent of ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A*. 74(2009), 665-672.



- U. Halenius, 'Blue Spinel Crystals in the  $MgAl_2O_4$ - $CoAl_2O_4$  Series: Part I. Flux Growth and Chemical Characterization', *Am. Mineral.*, 97(2012), 1828-1833.
- [25] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Chem. Educ.* 32(1955), 228-235.
- [26] S. Ahmed, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 71(2008), 616-620.
- [27] N. Ouahdi, S. Guillemet, J. J. Demai, B. Durand, L. E. Rakho, R. Moussa, A. Samdi, Investigation of the reactivity of  $AlCl_3$  and  $CoCl_2$  toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize  $CoAl_2O_4$ . *Mater. Lett.* 59(2005), 334-340.
- [28] A. E. Lavat, C. Wagner, J. E. Tasca, Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible. *Ceram. Int.* 34(2008), 2147-2153.
- [29] M. Khajeh Aminian, T. Azizi, R. Dehghan, M. Hakimi, Synthesis and Characterization of  $CoAl_2O_4$  Nano Pigments by Polyol Method. *Prog. Color Colorants Coat.* 10(2017), 231-238.
- [30] G. L. Güngör, A. Kara, M. Blossi, D. Gardini, G. Guarini, C. Zanelli, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution. *Ceram. Int.* 41(2015), 6498-6506.
- [31] دکتر محمد عباسیان، "صنعت لعاب سازی و رنگ‌های آن" انتشارات گوتنبرگ.
- V, P. Lattanzi and M. Romanelli, "Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 317-21, 2006.
- [15] A. L. Fernández and L. Pablo, "Formation and the colour development in cobalt spinel pigments", *Pigm. Res. Tech.*, 31[6]:350-6, 2002.
- [16] M. Llusar, A. Fore's, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena and G. Monro's, "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, 1121-30, 2001.
- [17] C. wang, Sh. Liu, L. Liu, X. Bai, Synthesis of cobaltaluminate spinels via glycine chelated precursors. *Mater Chem. Physics.* 96(2006), 361-370.
- [18] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent. *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* 35 (2005), 175-181.
- [19] D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo, A. E. Martinelli, Evaluation of  $CoAl_2O_4$  as ceramic pigments. *Mater. Res. Bull.* 38(2003), 1559-1664.
- [20] N. Ouahdi, S. Guillemet, B. Durand, R. E. Ouatib, L. E. Rakhob, R. Moussab, A. Samdi, Synthesis of  $CoAl_2O_4$  by double decomposition reaction between  $LiAlO_2$  and molten  $KCoCl_3$ . *Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008), 1987-1994.
- [21] S. Abe, H. Yamane, H. Yoshida, Synthesis and photoluminescence of Ca-(Sn,Ti)-Si-O compounds. *Mater. Res. Bull.* 45(2010), 367-372.
- [22] A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, S. Ardeshiri, H. Zare, Synthesis and Study the Structural Characteristics of  $Cr_2O_3$ ,  $CoCr_2O_4$  and  $Al_2O_3$ - $2Cr_2O_3$  Ceramic Nano Pigments by Hydrothermal Method, *J. color Sci. Technol.* 12 (1397) 271-280.
- [23] J. Popović, E. Tkalčec, B. Gržeta, S. Kurajica, B. Rakvin, 'Inverse Spinel Structure of Co-Doped Gahnite', *Am. Mineral.*, 94(2009), 771-776.
- [24] V. D'Ippolito, G. B. Andreozzi, F. Bosi,