فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۸

بررسی خواص رنگی نانورنگدانه آبی $CoAl_2O_4$ ساخته شده به روش همرسوبی و چاپ آن بر روی سرامیک

نوع مقاله: علمی پژوهشی

اعظم امینی[۱]، محسن خواجه امینیان[۱*]، رضا دهقان بنادکی[۱]، محمد خواجه مهریزی[۲]

[۱] آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

[۲] دانشکده نساجی،دانشگاه یزد، یزد

* kh.aminian@yazd.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

نانورنگدانه، آلومینات کبالت، آبی، سرامیک، چاپ

چکیده:

نانو رنگدانه‌های $CoAl_2O_4$ 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 XRD، SEM و رنگ‌سنجی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش XRD نشان می‌دهد که نانو ذرات $CoAl_2O_4$ در هر سه نمونه مورد مطالعه تشکیل شده‌اند. نتایج توزیع اندازه ذرات و تصاویر 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 SEM و رنگ‌سنجی قرار گرفت.

۱- مقدمه

نانو رنگدانه‌های معدنی ذراتی با اندازه تقریبی ۱۰۰ نانومتر هستند که اخیرا برای دکوراسیون چاپ کاشی‌های سرامیکی با استفاده از سیستم چهار رنگی (رنگ‌های آبی، قرمز، زرد و سیاه) توسعه یافته‌اند. تزیین 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 Co_2SiO_4، $(Co,Zn)_2SiO_4$ و $CoAl_2O_4$ کبالت است. کارآیی رنگی رنگدانه‌های بر پایه کبالت وابستگی زیادی به پایداری حرارتی آن، قابلیت واکنش‌پذیری شیمیایی نسبت به

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

ترکیبات لعاب و همچنین به عدد همسایگی یون‌های Co^{2+} دارد. برای رسیدن به رنگ آبی همسایگی چهار وجهی نسبت به هشت وجهی ترجیح داده می‌شود [۴،۳]. از دهه ۱۹۸۰، روش‌های شیمیایی تر برای تولید اسپینل $CoAl_2O_4$ 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 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ بوده و بلورهای مکعبی شکل هستند. A نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه‌های تتراهدرال[1] قرار می‌گیرند و B نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه اکتاهدرال[2] 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 AB_2O_4 سه ساختار مستقیم، معکوس و مختلط وجود دارد. در حالت اسپینل مستقیم یون‌های A^{2+} مکان‌های چهارتایی و یون‌های B^{3+} مکان‌های هشت‌تایی در این شبکه را اشغال می‌کنند. در ساختار معکوس یون‌های A^{2+} در مکان‌های هشت‌تایی و B^{3+} در مکان‌های چهارتایی قرار گرفته‌اند. و در ساختار مختلط برخی از یون‌های A^{2+} جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های B^{3+} جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند[۳۰،۲۹]. تحقیقات مختلفی جهت تولید نانو رنگدانه‌های اسپینلی AAl_2O_4 انجام شده است. در این تحقیقات فلزات Co^{2+}، Cr^{3+}، Cu^{2+}، Ni^{2+} و Fe^{3+} جایگزین A در فرمول مذکور شده و به این وسیله پودرهایی با رنگ‌های متفاوت تولید شده است [۹-۶]. رنگدانه با ترکیب $CoAl_2O_4$ 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، میکروامولسیون، حالت جامد، هیدروترمال، ژل پلیمری، روش احتراقی و رسوب هیدروژن [۱۸،۱۷]. روش همرسوبی[3] 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 $CaCO_3$، KNO_3 و NaOH به ساختار آلومینات کبالت جهت ساخت نانو رنگدانه آبی $CoAl_2O_4$ و کمک به بهینه‌سازی ساختار کریستالی و اندازه ذرات آنها

[1] Tetrahedral
[2] Octahedral
[3] Co-precipitation

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

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 شازند 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_1، A_2 و A_3 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 به‌صورت 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 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 CIE L*a*b* 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 CIE L*a*b* انجام گرفت.

جدول ۱- مواد مصرفی جهت ساخت نمونه‌های رنگدانه

نمونه	A_1 (g)	A_2 (g)	A_3 (g)
Al_2O_3	۱/۲۸	۱/۲۸	۱/۲۸
$CoCl_2$	۰/۷۰۸	۰/۷۰۸	۰/۷۰۸
$CaCO_3$	_	۰/۰۵۹	_
KNO_3	_	_	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 CuKα (λ= 1.5406A) 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

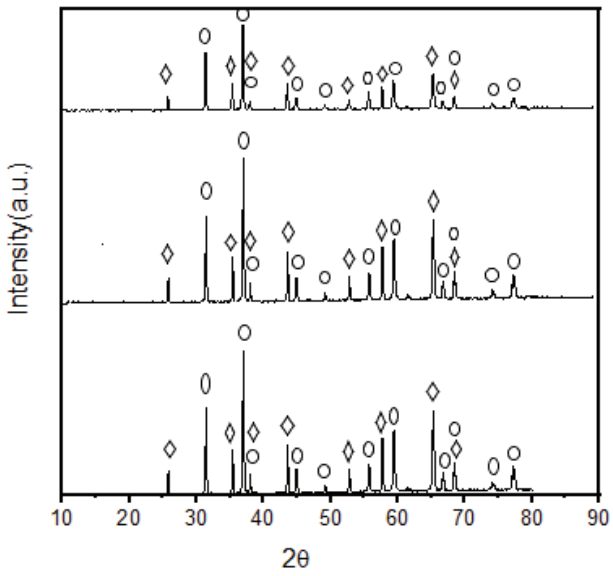
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

۳- نتایج و بحث

نانو رنگدانه‌های $CoAl_2O_4$ 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 $CoAl_2O_4$ در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل یافته‌اند[۲۰] و ورود $CaCO_3$ و KNO_3 در ترکیب تفاوت چندانی را بر نمودار XRD محصولات ایجاد نکرده است. همچنین نمودار XRD برای پودرهای پخت شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت نشان می‌دهد، پودرها از دو ساختار بلوری $CoAl_2O_4$ و Al_2O_3 تشکیل شده‌اند. به خوبی شناخته شده است که تشکیل بلور Al_2O_3 می‌تواند در درجه حرارت بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد و در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به پایان می‌رسد[۲۱و۲۲]. در طیف همه نمونه‌ها، هر چند درصد زیادی از ماده ساختار $CoAl_2O_4$ دارد، ولی همچنان حجم بالایی از ساختار Al_2O_3 در ترکیب دیده می‌شود که وارد ساختار آلومینات کبالت نشده است و ساختار جداگانه‌ای تشکیل داده است. ممکن است تشکیل Al_2O_3 به علت بیشتر بودن نسبت مولی Al_2O_3 (۱مول) نسبت به $CoCl_2$ 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 $CoAl_2O_4$ 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=۴/۷۵۵ Å، b=۴/۷۵۵Å و c=۱۲/۹۹۱ Å و زوایای فضایی Alpha=۹۰، Beta =۹۰ و Gama=۱۲۰ است. همچنین آلومینات کبالت این نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با ثابت‌های شبکه a=۸/۱۰۱ Å، b=۸/۱۰۱Å و c=۸/۱۰۱ Å و زوایای فضایی Alpha=۹۰، Beta=۹۰ و Gama=۹۰ است. از آنجا که برای ساختار اسپینل AB_2O_4 سه ساختار مستقیم، معکوس و ترکیبی از آنها وجود دارد، در حالت اسپینل مستقیم یون‌های A^{2+} مکان‌های چهارتایی و یون‌های B^{3+} مکان‌های هشت‌تایی در این شبکه را اشغال می‌کنند. در ساختار معکوس یون‌های A^{2+} در مکان‌های هشت‌تایی و B^{3+} در مکان‌های چهارتایی قرار می‌گیرند. در ساختار مخلوط برخی از یون‌های A^{2+} جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های B^{3+} جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند[۲۳و۲۴]. 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 Co^{2+} درجایگاه‌های چهارتایی (تتراهدرال) و یون‌های 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.

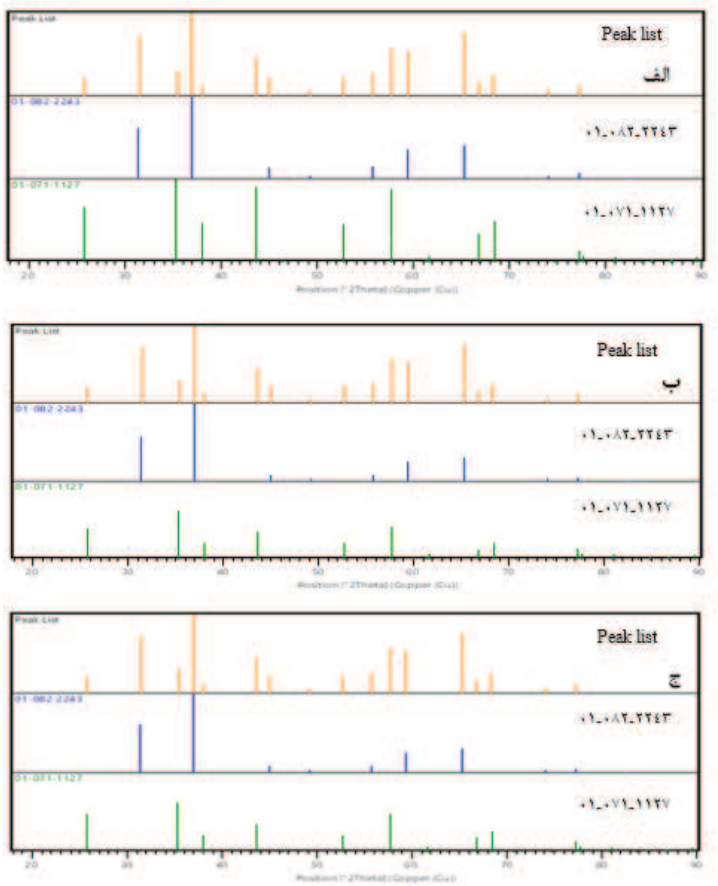
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]



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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

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 β نیم پهنای قله ثبت شده در نمودار XRD است. K ضریب شکل[1] نامیده می‌شود و مقدار آن معمولا برابر ۰/۹ است و منظور از λ، طول موج اشعه X است [۲۵].

$$D_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱$$

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

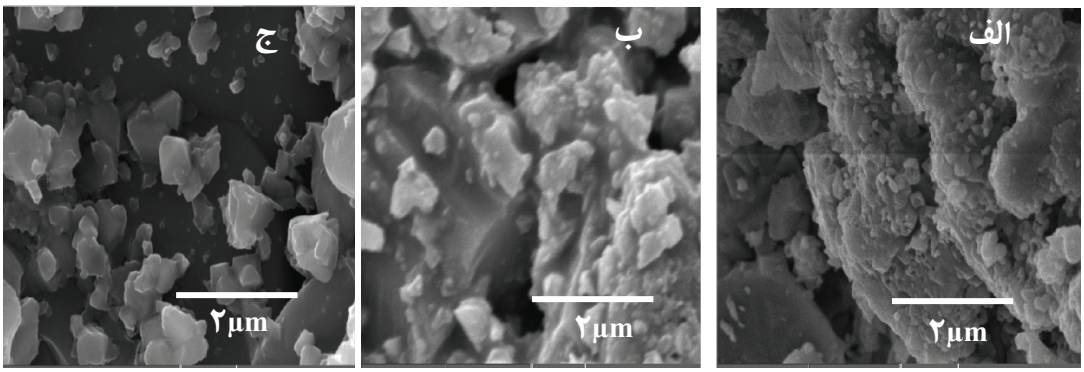
برای اطمینان از نانومتر بودن ذرات حاصل، آزمایش SEM بر روی پودرهای به دست آمده انجام گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. برای بررسی تصاویر بزرگ شد و با استفاده از نرم افزار Digimizer محدوده ذرات مشخص و اندازه‌گیری شدند. ذرات در محدوده‌های ۲۰۰ نانومتری تقسیم‌بندی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

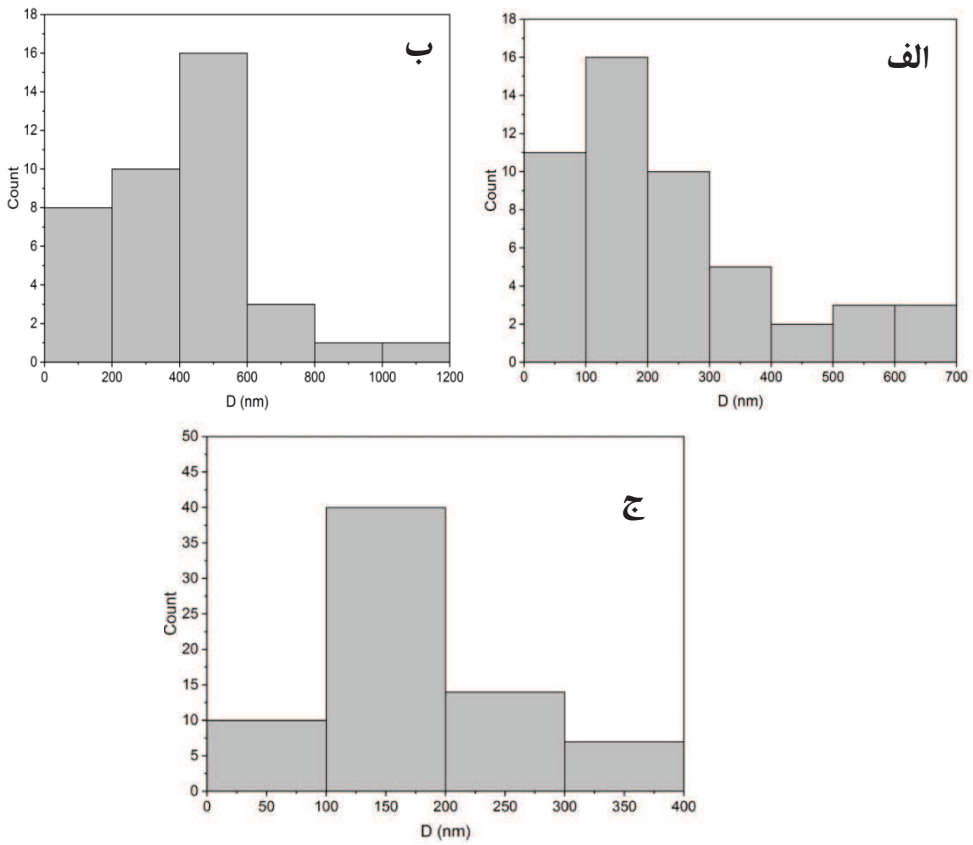
[1] Shape factor

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]



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

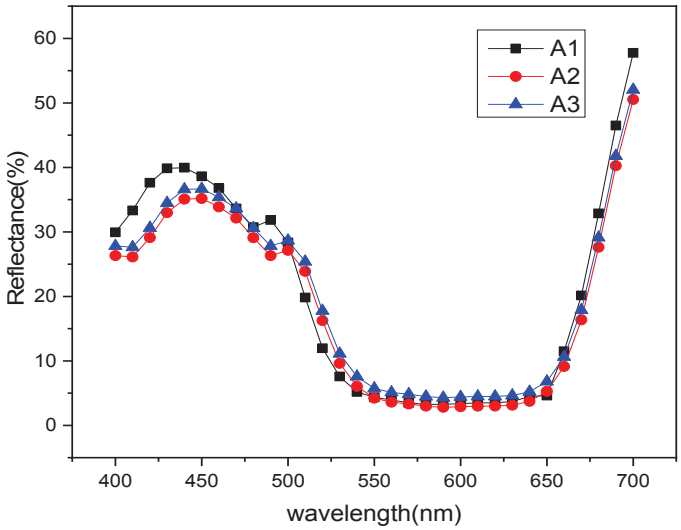


شکل ۴- نمودار توزیع فراوانی تعداد ذرات بر حسب قطر آنها برای نمونه‌های الف) A_1 ب) A_2 ج) A_3

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 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]



شکل ۵- طیف بازتاب مربوط به نانورنگدانه‌های ساخته شده

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[۲۸،۲۷]. 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].

$$c^*_{ab} = [(a^*)^2 + (b^*)]^{1/2} \qquad (۲$$

$$h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \qquad (۳$$

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 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 [۲۳و۲۴]. هر سه نمونه دارای b* منفی نسبتا 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

جدول ۳- پارامترهای رنگی مربوط به پودرهای ساخته شده

نمونه	L*	a*	b*	c*	H
A_1	۳۸/۰۱	۴/۹۲	-۴۹/۵	۴۹/۷۴	۸۴/۳۲
A_2	۳۴/۹۹	۶/۵۴	-۴۸/۴۷	۴۸/۹	۸۲/۳۱
A_3	۳۰/۱	۲/۱۴	-۳۶	۳۶/۶	۸۶/۵۹

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 سیلک 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.

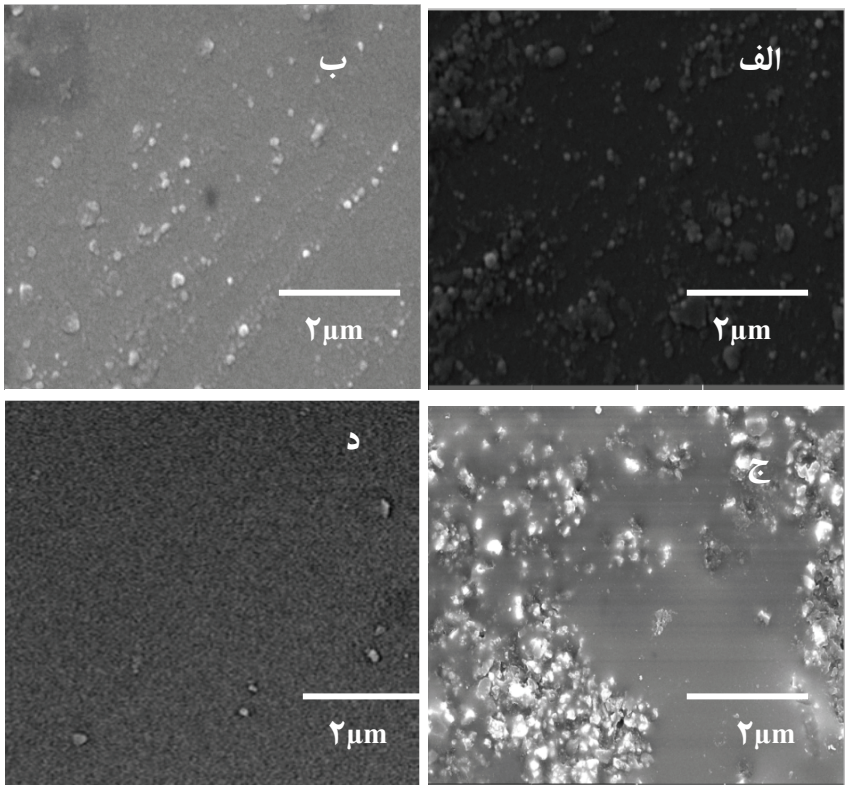
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک در شکل ۷ مشاهده می‌شود. شکل ۷- الف، ۷- ب، ۷- ج و ۷- د به ترتیب تصویر سطح نمونه‌های رنگ شده با نانو رنگدانه‌های A_1، A_2، A_3 و نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. میانگین اندازه رنگدانه‌ها برای نمونه‌های A_1، A_2، A_3 به ترتیب ۵۰۰، ۱۱۵ و ۹۳ نانومتر می‌باشد. کاهش اندازه ذرات رنگدانه چاپ‌شده بر روی سطح سرامیک نسبت به رنگدانه‌های اولیه ساخته شده به دلیل فرآیند آسیاب‌کاری صورت گرفته است. زیرا در فرآیند آسیاب‌کاری ذرات رنگدانه به علت برخورد شدید با گلوله‌ها و با یکدیگر، شکسته و ریزتر می‌شوند و به مقیاس نانو جوهرهای سرامیکی می‌رسند.



شکل ۶- تصاویر نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]



شکل ۷- تصاویر SEM نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک، الف) A_1 ب) A_2 ج) A_3 د) بدون پوشش

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 آسیاب‌کاری 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 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

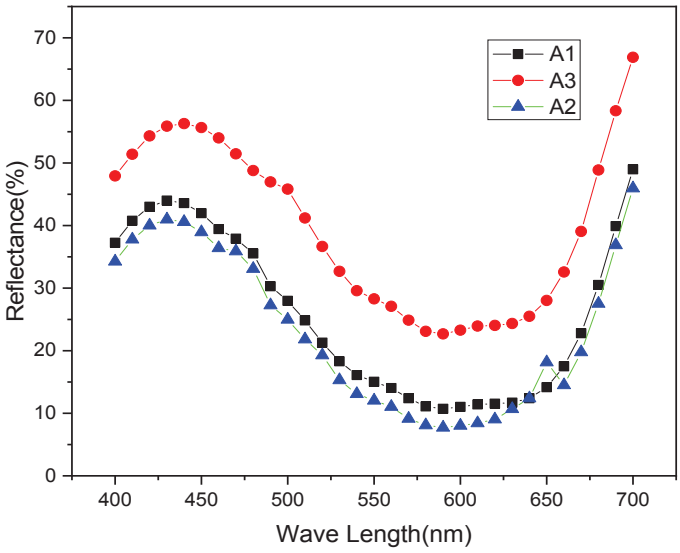
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

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

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

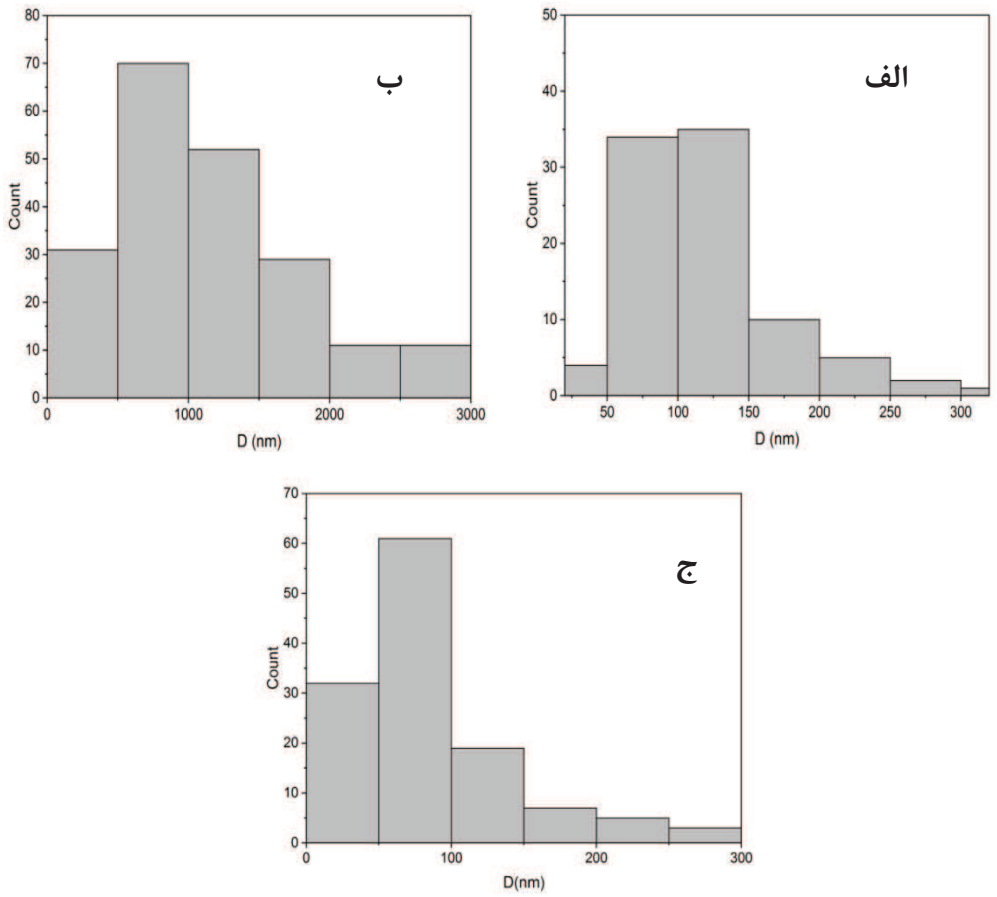
نمونه	L*	a*	b*	c*	h
A_1	۳۹/۹	-۳	-۱۴/۵	۱۴/۸	۷۸/۳
A_2	۳۵/۸۲	-۴/۳۲	-۲۰/۰۳	۲۰/۴۹	۷۷/۸۲
A_3	۶۲/۹۶	-۱/۷۱	-۲۶/۱۱	۲۶/۱۶	۸۶/۲۵



شکل ۸- طیف بازتاب مربوط به نانورنگدانه‌های چاپ شده

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]



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

۴- نتیجه‌گیری

در ایـن پـژوهش سـه نانورنگدانـه A_1، A_2 و A_3 آلومینـات کبالت ساخته شده است. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD برای سه نمونه ساخته شده نشان می‌دهد که ذرات آلومینات کبالت در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل شده‌اند و پودرهـا از دو سـاختار بلـوری آلومینـات کبالـت و اکـسید آلمینیـوم تشکیل شده است. بیشترین و بلنـدترین قلـه‌هـا مربـوط بـه ساختار آلومینات کبالت اسـت. میـانگین انـدازه ذرات بـرای نمونه‌هـای A_1، A_2 و A_3 بـه ترتیـب برابـر ۲۳۷/۷، ۴۱۳ و ۱۸۱ نانومتر را نشان می‌دهد. پس از ساخت نمونه‌ها و انجام آزمون‌ها مشخص شد، عناصـر قلیـایی و قلیـایی خـاکی بـه ساختار شبکه کریستالی کبالت آلومینا در دمای ۱۲۰۰درجـه سانتی‌گراد بسیار کمک کرده و می‌تواننـد بـه شـکل‌دهـی و کنترل‌پذیری رشد ذرات نیز کمک کنند. در نمونـه A_3 و A_1 کنترل بر رشد اندازه ذرات بهتر صورت گرفته است. میانگین اندازه ذرات برای نمونـه A_1 مقـدار ۲۳۷/۷ نـانومتر و بـرای نمونه A_3 مقدار ۱۸۱ نانومتر است. اما در نمونه A_2 افـزودن کربنات کلسیم باعث رشد ذرات به مقدار ۴۱۳ نـانومتر شـده است. این پدیده می‌تواند بـه ایـن دلیـل باشـد کـه کربنـات کلسیم دمای گداز شبکه‌ی کریستالی را کاهش می‌دهـد. در

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

نمونه 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 $CoAl_2O_4$ 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 $Co_xMg_{1-x}.Al_2O_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment. Spectrochim. Acta Part A. 74(2009), 665-672.

[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 $CoAl_2O_4$ 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 MAl_2O_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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]

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. Ferna´ndez 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 colbat-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, 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. Blosi, 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.

[۳۱] دکتر محمد عباسیان، "صنعت لعاب سازی و رنگ‌های آن" انتشارات گوتنبرگ.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.4.1]