

ساخت نانو رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه اکسید زیر کونیم (ZrO_2) و دوپه اکسید آهن (Fe_2O_3)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فریبا حاجی علیزاده^۱، محسن خواجه امینیان^{۱*}، فاطمه شهسوار^۲

^۱ آزمایشگاه نانو رنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد
^۲ باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

* Kh.aminian@yazd.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۳ بهمن ۱۳۹۸

چکیده:

در این پژوهش نانورنگدانه‌های سرامیکی زرد بر پایه ZrO_2 (اکسید زیرکونیم) به روش حالت جامد با درصدهای مختلف دوپه Fe_2O_3 ساخته شد. رنگدانه‌ها با حلال درون آسیاب ماهواره‌ای همگن شد تا جوهرهای به دست آمده به کمک چاپ تخت بر روی سطح سرامیک چاپ شوند. مشخصات رنگدانه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف پراش اشعه $X(XRD)$ و آنالیز رنگ‌سنجی CIE Lab مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با تغییر مقدار دوپه Fe_2O_3 از ۰/۷ تا ۰/۲ گرم میانگین اندازه ذرات رنگدانه از ۱۷۰ به ۱۳۴ نانومتر کاهش می‌یابد. در آنالیز رنگ‌سنجی، افزایش مقدار Fe_2O_3 باعث افزایش مقدار a^* (پارامتر قرمزی) از ۱/۲۱ به ۶/۷۲ و پارامتر زردی b^* از ۳۴/۷۲ به ۴۷/۵۳ و همچنین کاهش میزان روشنایی شد. بررسی‌ها بعد از چاپ رنگدانه‌ها روی سطح سرامیک، نشان می‌دهد میانگین اندازه ذرات کاهش، میزان روشنایی آن‌ها افزایش، a^* (قرمزی) افزایش و b^* (زردی) آن‌ها کاهش می‌یابد.

کلید واژه:

سنتز حالت جامد، نانورنگدانه زرد، اکسید زیرکونیم، اکسید آهن، رنگ‌سنجی

۱- مقدمه

شده‌اند، ولی به دلیل وجود عناصر سمی در آنها استفاده از این رنگدانه‌ها محدود می‌باشد [۱، ۲]. زیرکون ($ZrSiO_4$) از جمله موادی است که در صنعت سرامیک بکار برده می‌شود. رنگدانه‌های بر پایه زیرکون دارای پایداری شیمیایی بالا بوده و در برابر انحلال هنگام قرار گرفتن روی سطح کاشی مقاومت نشان داده و همچنین مزیت غیر سمی بودن را دارند. رنگدانه‌های دارای ترکیب زیرکون را نمی‌توان از

در سال‌های اخیر تقاضای زیادی برای توسعه رنگدانه‌های زرد با مواد معدنی جدید برای جایگزینی با رنگدانه صنعتی که بر پایه فلزات سنگین و خطرناک برای سلامت انسان و محیط زیست، وجود داشته است [۱]. گرچه ترکیبات $PbCrO_4$ ، $PbMoO_4$ ، $Pb_2Sb_2O_7$ و CdS به‌طور گسترده‌ای برای تولید رنگدانه‌های معدنی زرد بکار برده



زیرکونیا (ZrO_2) معدنی تولید کرد. زیرکونیا از طریق فرایند تصفیه پیچیده‌ای به دست می‌آید [۳، ۴].

پراکارب‌ترین روش‌های سنتز رنگدانه‌های سرامیکی عبارتند از: واکنش حالت جامد (یا روش سرامیکی)^۱ [۵-۸]، سل-ژل [۹، ۱۰]، ترسیب شیمیایی [۱۱، ۱۲] و پچینی [۱۳، ۱۴] می‌باشد که روش حالت جامد به دلیل سادگی و کم هزینه بودن، پراکارب‌ترین روش است [۸، ۱۵]. در تولید رنگدانه‌ها علاوه بر روش ساخت و اندازه ذرات آن‌ها، نوع چاپ آن روی سطح نیز مهم است [۱۶]. در چاپ دیجیتالی بررسی خواص ژئولوژیکی جوهر، کشش سطحی، پتانسیل زتا ذرات جوهر، ته‌نشینی، اندازه و شکل قطره، انرژی جنبشی نفوذ، اندازه ذرات، کنترل خواص الکتریکی و مغناطیسی، ثبات در محیط‌های آلی و بهبود استحکام رنگ مورد نیاز است [۱۷]. قطر ذرات رنگدانه‌ها بر اساس مصارف گوناگونی که دارند متفاوت است. اندازه و شکل ذرات بر خواص رنگ اثرات زیادی دارد. هرچه مساحت سطح رنگدانه بزرگتر باشد، سطح رنگدانه فعال‌تر است. ذرات رنگدانه ممکن است کروی، مکعبی، گره‌ای، سوزنی، میله مانند یا لایه‌ای باشند. ذرات میله‌ای شکل، شبیه تیر آهن در بتن موجب تقویت لایه‌ها می‌شود. ذرات صفحه‌ای تمایل دارند شبیه کاشی‌های سقف با یکدیگر هم پوشانی کنند. این عمل نفوذ آب به داخل لایه را بسیار مشکل می‌کند [۱۸، ۱۹].

هدف از این پروژه ساخت رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه اکسید زیرکون و افزودن درصد مختلف اکسید آهن به روش سنتز حالت جامد می‌باشد. تاثیر افزودنی بر روی شکل، اندازه ذرات، و ویژگی‌های رنگی رنگدانه‌ها بررسی شده

است. در روش حالت جامد ابتدا پیش‌ماده‌ها مخلوط می‌شوند تا پس از چند مرحله تکلیس، ترکیب شکل می‌گیرد که در دمای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. دمای بالای مورد نیاز در روش حالت جامد به منظور بلوری شدن است و پایداری آن‌ها را در برابر کلوختی افزایش می‌دهد [۲۰].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

جدول ۱ پیش‌ماده‌های مورد استفاده و درصد خلوص آن‌ها را که در این آزمایش استفاده شده است، نشان می‌دهد.

جدول ۱- درصد خلوص مواد مورد استفاده

ماده	SiO_2	NaF	ZnO	ZrO_2	Sb_2O_3	Fe_2O_3
درصد خلوص	٪۹۹	٪۹۸	٪۹۹	٪۹۷	٪۹۸	٪۹۹

۲-۲- روش آزمایش

در این پژوهش رنگدانه زرد با استفاده از روش حالت جامد سنتز شده‌اند. مقدار مواد اولیه مورد استفاده در هر آزمایش به همراه نحوه نامگذاری آن‌ها در جدول ۲ آمده است. نمونه‌ها براساس تغییر میزان Fe_2O_3 ، Y_1 ، Y_2 و Y_3 نامگذاری شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها در ابتدا پیش‌ماده‌ها با آب مقطر مخلوط شده سپس روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد تا محلول همگنی حاصل شود. بعد از آن محلول روی حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در ادامه پودر حاصل شده درون کوره لوله‌ای با نرخ افزایشی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد تا به مدت ۲ ساعت در همان دمای ۱۲۰۰ درجه

^۱ Solid state reactions (Ceramic method)



اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات با کمک تصاویر SEM و نرم‌افزار ImageJ 1.52h صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM سطح رنگدانه‌های تولید شده مربوط به نمونه‌های Y1، Y2 و Y3 را نشان می‌دهد. مقابل تصاویر SEM هر کدام از نمونه‌ها در سمت چپ، نمودار توزیع اندازه ذرات مربوطه رسم شده است. تغییر شکل و اندازه ذرات با تغییر مقدار Fe_2O_3 در تصاویر مشاهده می‌شود. توزیع اندازه ذرات در بازه کمتر از ۵۰ نانومتر تا ۵۵۰ نانومتر گستردگی دارد که برای نمونه‌های مختلف متفاوت است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه Y1، Y2 و Y3 به ترتیب ۱۷۰، ۱۴۶ و ۱۳۴ نانومتر محاسبه شد. به‌طور کلی مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار Fe_2O_3 اندازه ذرات کاهش یافته و ذرات به سمت میله‌ای شدن پیش می‌روند.

طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های Y1، Y2 و Y3 در شکل ۲ رسم شده است. تحلیل فاز این نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار اکسپرت انجام گرفت و مشخص شد از فازهای بلور FeSiO_4 ، Sb_2O_4 ، ZnO ، SiO_2 ، ZrO_2 و ZnFe_2O_4 تشکیل شده‌اند. شماره کارتهای هر فاز در جدول ۳ مشخص شده است. در طیف XRD هر سه نمونه قله‌هایی مربوط به SiO_2 و ZrO_2 مشاهده می‌شود که حاکی از این است که قسمتی از مواد اولیه وارد واکنش نشده و به صورت جداگانه تشکیل شده است. افزایش مقدار Fe_2O_3 در دو نمونه Y2 و Y3 باعث کاهش شدت قله‌های مربوط به SiO_2 و ZrO_2 شده است. وجود و یا تغییر شدت بعضی از قله‌ها می‌تواند ناشی از شکل بلورک‌های تشکیل

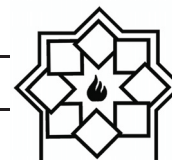
ساختی گراد نگهداری شد. جهت استفاده رنگدانه‌ها برای چاپ روی سطح باید آن‌ها را به جوهر تبدیل کرد. برای ساخت جوهر از ترکیبی با نام تجاری RMS 102 به عنوان حلال استفاده شد. رنگدانه ساخته شده داخل حلال و درون آسیاب ماهواره‌ای با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا جوهرهای ۳۰ درصد جرمی حاصل شد. در نهایت جوهر (حلال- رنگدانه) به دست آمده با چاپ تخت روی سطح سرامیک قرار گرفت و عملیات پخت روی آن انجام شد. با توجه به این موضوع که رنگدانه‌ها بعد از چاپ روی سطح سرامیک، در دمای بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت می‌شوند، برای ثبات رنگ رنگدانه بعد از پخت از ZnO استفاده شده است. همچنین از SiO_2 برای بدست آوردن طیف روشن‌تر استفاده شد.

جدول ۲- مقدار مولی مواد مورد استفاده

نمونه	SiO_2 mol	NaF mol	ZnO mol	ZrO_2 mol	Sb_2O_3 mol	Fe_2O_3 mol
Y1	۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸	۱	۰/۰۷	۰/۰۷
Y2	۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸	۱	۰/۰۷	۰/۱۰
Y3	۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸	۱	۰/۰۷	۰/۱۵

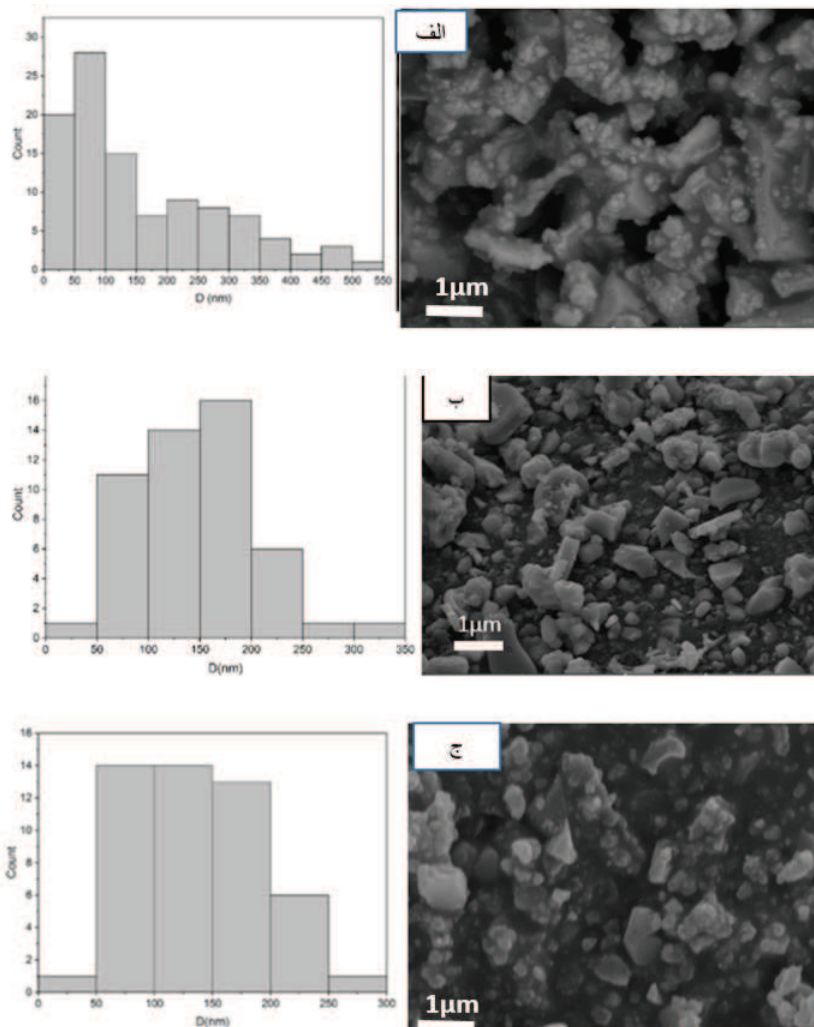
۳-۲- دستگاه‌ها

کوره مورد استفاده در این پژوهش با نام TF5/40-1500 از شرکت آذرکوره بود. مشخصه یابی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (KYKY مدل EM3200)، XRD با دستگاه X'Pert (40KV, 30mA) و تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) و آزمون رنگ‌سنجی $\text{CIE L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ با دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer انجام شد.



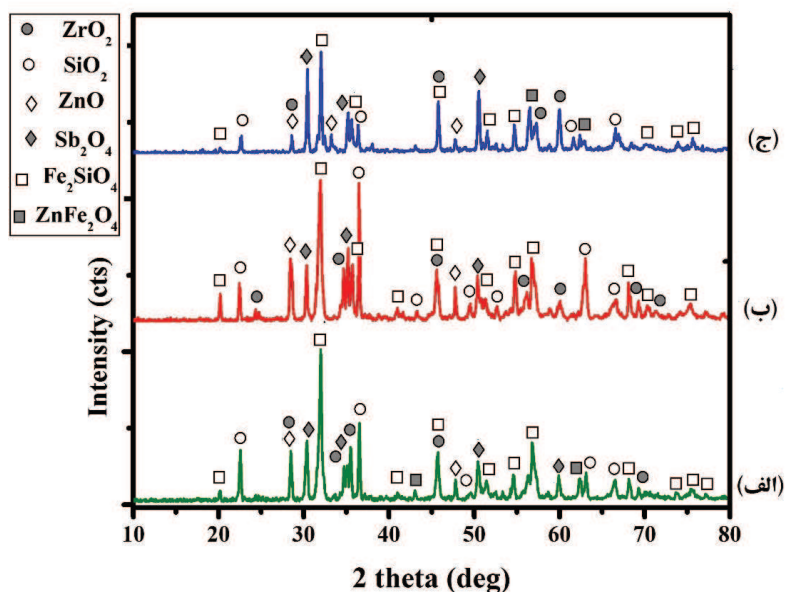
مانند SiO_2 و FeSiO_4 منفی است که این پدیده می‌تواند به دلیل جایگزینی اتم آهن به جای اتم سیلیکون باشد. زیرا که شعاع اتم آهن نسبت به اتم سیلیکون بزرگ‌تر است. درحالی که میزان جابجایی قله‌های مربوط به دیگر فازهای بلوری مانند ZrO_2 ، ZnO ، Sb_2O_4 و ZnFe_2O_4 مثبت است. این پدیده نیز می‌تواند به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع اتم آهن نسبت به شعاع اتم‌های روی، زیرکونیم و آنتیموان باشد.

شده و ورود ناخالصی در ساختار باشد، که باعث تغییر در شکاف‌ها و ترازهای انرژی شده و سبب تغییر رنگ نمونه می‌شود [۲۱، ۲۲]. تغییر مقدار درصد آهن سبب تغییر در ساختار شبکه نمونه‌ها شده است. با توجه به تطابق الگوی پراش ایکس که در شکل ۳ نشان داده شده، میزان جابجایی قله‌های اصلی هر فاز در اثر ورود ناخالصی یون آهن در ساختار در جدول ۳ نشان داده شده است. میزان جابجایی قله‌های مربوط به فازهای بلوری دارای ترکیب سیلیکون



شکل ۱- تصویر SEM رنگدانه‌های سنتز شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3

(الف) ۰/۰۷ مولار: Y1، (ب) ۰/۱۰ مولار: Y2 و (ج) ۰/۱۵ مولار: Y3

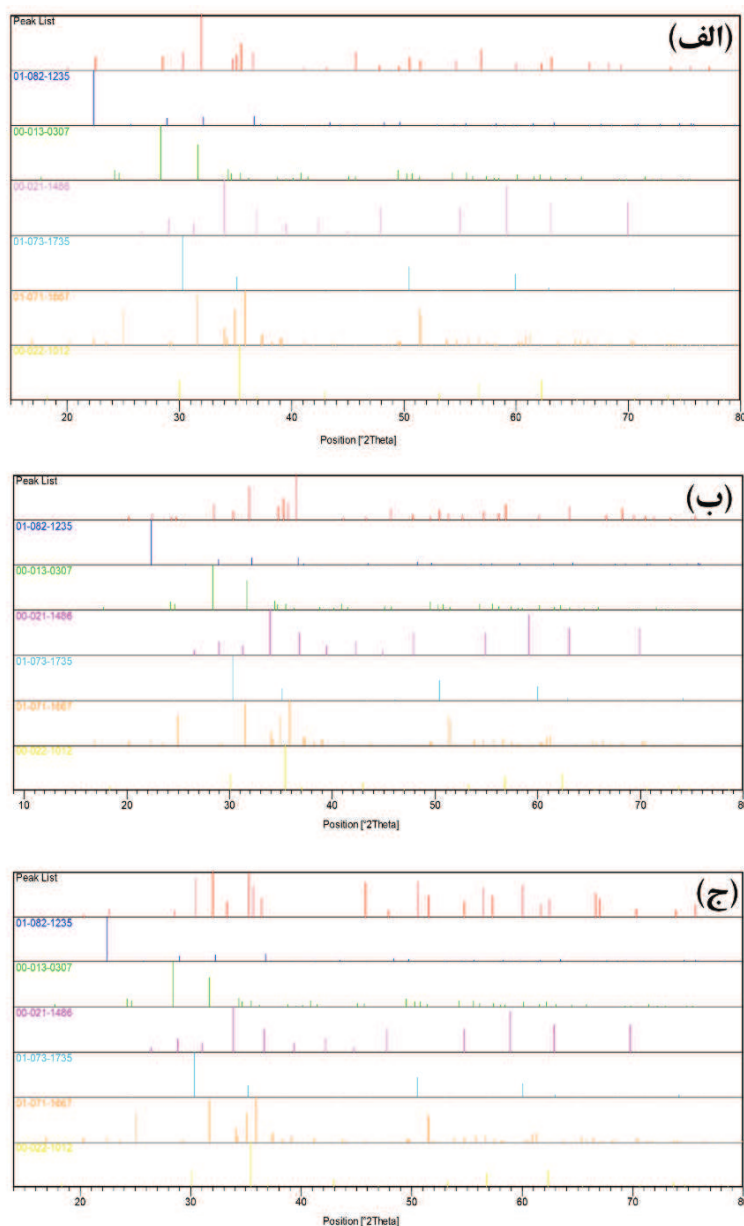


شکل ۲- طیف اشعه ایکس رنگدانه‌های سنتز شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3

(الف) ۰/۰۷ مولار؛ Y1، (ب) ۰/۱۰ مولار؛ Y2 و (ج) ۰/۱۵ مولار؛ Y3

جدول ۳- اطلاعات فازهای مشخص شده نمونه‌ها با کمک نرم افزار x-pert

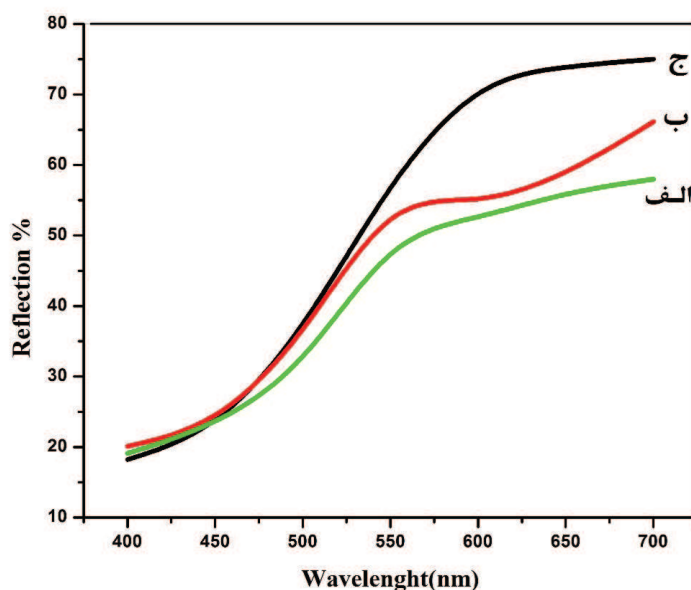
Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Displacement in Y1 [°2Th.]	Displacement in Y2 [°2Th.]	Displacement in Y3 [°2Th.]
01-082-1235	Cristobalite	SiO_2	-0.163	-0.163	-0.084
00-013-0307	Zirconia	ZrO_2	0.113	0.158	0.125
00-021-1486	Zinc Oxide	ZnO	0.369	0.301	0.173
01-073-1735	Antimony Oxide	Sb_2O_4	0.076	0.088	0.077
01-071-1667	Fayalite	Fe_2SiO_4	-0.078	-0.09	-0.032
00-022-1012	Franklinite	ZnFe_2O_4	0.066	0.147	0.138



شکل ۳- ساختار و قله‌های مشخص شده نمونه‌ها در طیف XRD با نرم‌افزار x-pert (الف) Y1 (ب) Y2 (ج) Y3

اثراتی از رنگ قرمز است. و نمونه Y3 در ناحیه ۵۸۰-۶۲۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان دهنده رنگ زرد و متمایل به قرمز می‌باشد. تفاوت داشتن در طیف بازتاب نمونه‌ها دلیل بر متفاوت بودن روشنایی آن‌ها می‌باشد [۲۳].

شکل ۴ طیف بازتاب نفوذی از سطح هر سه رنگدانه را نشان می‌دهد. بیشترین بازتاب از سطح نمونه Y1 در ناحیه ۵۵۰-۵۸۰ نانومتر می‌باشد که مربوط به بازتاب رنگ زرد نمونه است. نمونه Y2 بیشترین بازتاب را در ناحیه ۵۶۰-۶۰۰ نانومتر دارد که مربوط به رنگ زرد و دارای



شکل ۴- طیف بازتاب رنگدانه‌های سنتز شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3
(الف) ۰/۰۷ مولار؛ Y1، (ب) ۰/۱۰ مولار؛ Y2 و (ج) ۰/۱۵ مولار؛ Y3

نمونه Y1 کم‌ترین مقدار است در حالی که برای نمونه‌های Y2 و Y3 افزایش یافته است.

جدول ۴- نتایج مقادیر پارامترهای آزمون رنگ سنجی
رنگدانه‌های سنتز شده

نمونه	L^*	a^*	b^*
Y1	۷۷/۲۳	۱/۲۱	۳۴/۷۲
Y2	۷۰/۶۳	۳/۱۴	۴۱/۲۳
Y3	۶۴/۱۱	۶/۷۲	۴۷/۵۳

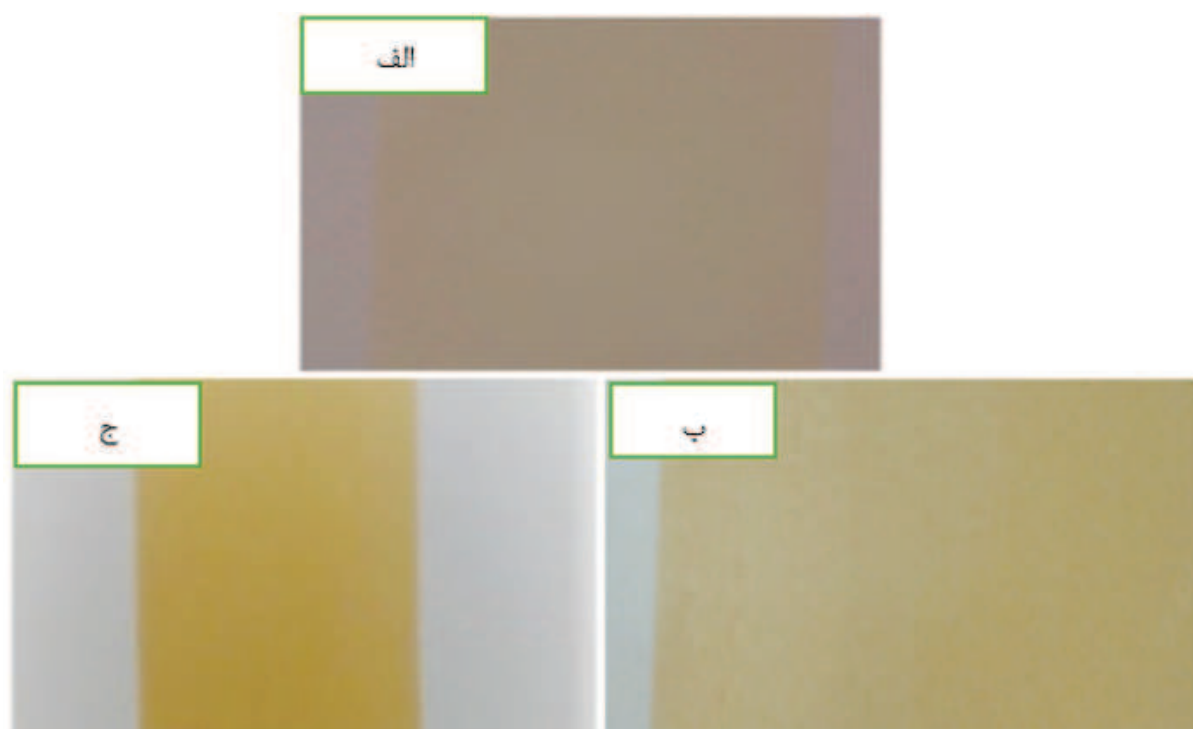
شکل ۵ تصویر کاشی‌های رنگ خورده با رنگدانه‌های Y1، Y2 و Y3 را نشان می‌دهد. برای ارزیابی بهتر عملکرد رنگدانه‌های تولید شده از سطح کاشی رنگ خورده تصویر SEM گرفته شد. مجدد با استفاده از تصاویر SEM تهیه شده و نرم افزار ImageJ، میانگین اندازه ذرات پس از پخت روی کاشی تخمین زده شد. مقادیر به دست آمده برای

برای بررسی کمی رنگ نمونه‌ها از آزمون رنگ سنجی $CIE L^*a^*b^*$ استفاده شده است. در این آزمون پارامتر L^* مقادیری بین ۰ تا ۱۰۰ می‌باشد و میزان روشنایی را نشان می‌دهد. هر چه L^* به ۱۰۰ نزدیکتر باشد نمونه روشن‌تر و هر چه به صفر نزدیکتر باشد، نمونه تیره‌تر است. همچنین پارامتر b^* مثبت نشان‌دهنده رنگ زرد و منفی آن نشان‌دهنده رنگ آبی می‌باشد. پارامتر a^* مثبت رنگ قرمز و منفی آن رنگ سبز را نشان می‌دهد [۲۴، ۲۵]. با توجه به جدول ۴ نمونه Y1 به دلیل دارا بودن بیشترین مقدار L^* نسبت به دو نمونه دیگر روشنایی بیشتری را دارا می‌باشد در حالی که نمونه Y3 مقدار روشنایی کم‌تری را دارد. a^* مربوط به هر سه نمونه مثبت است و نشان از وجود رنگ قرمز است که در این بین نمونه Y3 نسبت به دو نمونه دیگر قرمزی بیشتری را دارد. b^* مربوط به هر سه نمونه مثبت و نشان از زرد بودن رنگدانه‌ها است؛ این پارامتر برای



را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۴ مشخص می‌شود که L^* برای هر سه نمونه نسبت به رنگدانه‌های اولیه آن‌ها افزایش یافته است. برای هر سه نمونه $Y1$ ، $Y2$ و $Y3$ مقدار a^* ، افزایش و میزان b^* کاهش یافته است. بنابراین فرایند آسیاب کاری که هنگام ساخت جوهر انجام می‌شود و نیز فرایند پخت پس از چاپ باعث تغییر ساختار ذرات شده و بعضی مشخصه‌هایی رنگی را تغییر می‌دهد.

رنگدانه‌های $Y1$ ، $Y2$ و $Y3$ به ترتیب ۱۲۷، ۱۱۲ و ۱۰۷ نانومتر بدست آمد. مقایسه مقادیر میانگین اندازه ذرات رنگدانه‌ها اولیه و بعد از چاپ حاکی از کاهش اندازه ذرات روی سطح کاشی می‌باشد که این می‌تواند به دلیل مرحله عملیات آسیاب کاری که هنگام ساخت جوهر انجام شده است باشد. جدول ۵ مشخصه‌های رنگ سنجی روی سطح سرامیک‌ها



شکل ۵- تصویر سرامیک‌های چاپ شده با رنگدانه‌های ساخته شده با درصد مختلف دوپه Fe_2O_3 (الف) $Y1$ ، (ب) $Y2$ و (ج) $Y3$

جدول ۵- آزمون رنگ سنجی سرامیک‌های چاپ شده با سه رنگدانه $Y1$ ، $Y2$ و $Y3$

نمونه	L^*	a^*	b^*
$Y1$	۸۰/۰۱	۲/۲۹	۳۲/۷۹
$Y2$	۷۲/۳۱	۵/۷۳	۳۹/۲۱
$Y3$	۶۶/۳۹	۹/۱۱	۴۲/۵۰



۴- نتیجه گیری

در این پژوهش رنگدانه‌های سرامیکی بر پایه زیکنون با تغییر مقدار دوپه Fe_2O_3 به روش حالت جامد تولید شد. در بررسی کلی با توجه به نتایج می‌توان دریافت که نمونه چاپ شده Y_2 نسبت به دو نمونه Y_1 و Y_3 از نظر ساختار و اندازه ذرات و چاپ روی سطح کاشی بهتر بود. سایر نتایج به این ترتیب می‌باشد:

- با توجه به تصویر SEM مشخص شد که با افزایش مقدار Fe_2O_3 اندازه ذرات کاهش یافته است و نمونه Y_2 نسبت به Y_1 و Y_2 دارای ذرات ریزتری بود.
- اندازه ذرات رنگدانه بعد از قرار گرفتن آن‌ها روی سطح سرامیک نسبت به رنگدانه اولیه کاهش یافت.
- طیف پراش اشعه X همه نمونه‌ها از چهارفاز (ZrSiO_4 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnFe_2O_4) تشکیل شده بود که افزایش مقدار دوپه Fe_2O_3 در نمونه‌ها باعث کاهش دو فاز ZrO_2 و SiO_2 و افزایش دو فاز ZrSiO_4 و ZnFe_2O_4 را نشان داد.
- با توجه به آزمون رنگ سنجی گرفته شده از رنگدانه و سطح سرامیک رنگ خورده مشخص شد که روشنایی رنگدانه‌ها بعد از چاپ روی سطح سرامیک افزایش، a^* (قرمزی) و b^* (زردی) آن‌ها به ترتیب افزایش و کاهش یافته است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از شرکت کاشی مسعود و بسیج علمی، پژوهشی و فناوری یزد جهت کمک در روند انجام پروژه و همچنین آزمایشگاه SEM دانشگاه یزد اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] V. S. Vishnu, G. George, V. Divya, M. L. P. Reddy, "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ yellow pigments: Applications in coloring of plastics", *Dyes and Pigments*, vol. 82, pp. 53-57, 2009
- [2] J. A. Badenes, M. A. Llusar, M. A. Tena, J. Calbo, G. Monrós, "Praseodymium-doped cubic Ca-ZrO_2 ceramic stain", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1981-1990, 2002
- [3] C. Piconi, G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial" *Biomaterials*, vol. 20(1) pp. 1-25, 1999
- [4] R. J. Zasoski S. E. Fendorf, "Chromium (III) oxidation by delta-manganese oxide (MnO_2) Characterization", *Environmental Science & Technology*, vol. 26, pp. 79-85, 1992
- [۵] ج. دماوند، م. خواجه امینیان، ف. شهسوار، ا. مولایی، "اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانو رنگدانه سرامیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک، دوره ۶ (۱۳۹۶)، شماره ۴، ۱۳-۲۴.
- [6] A. E. Lavat, G. X. Gayo, "New



- vol. 81, pp. 187-192, 2009
- [11] A. Fernández-Osorio, C.E. Rivera, A. Vázquez-Olmos, J. Cháveza, "Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance", *Dyes and Pigments*, vol. 119, pp. 22-29, 2015
- [12] M. Shirpour, M.A. Faghihi Sani, A. Mirhabibi, "Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure", *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1427-1433, 2007
- [13] S. F. Santos, M. C. de Andrade, J. A. Sampaio, A. B. da Luz, T. Ogasawara, "Thermal study of TiO_2 - CeO_2 yellow ceramic pigment obtained by the Pechini method", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, pp. 743-746, 2007
- [14] V. D. I. Luz, M. Prades, H. Beltrán, E. Cordoncillo, "Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M = Ca or Ba) co-doped Y_2O_3 ", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 3359-3368, 2013
- [15] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type $(Fe_{III}MV)-TiO_2$ ", *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 8, pp. 1026-1035, 2014
- [7] Ž. Mesíková, P. Šulcová, M. Trojan, "Yellow pigments based on Fe_2TiO_5 and TiO_2 ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83, pp. 561-563, 2006
- [8] R. M. da Silva, E. T. Kubaski, S. Cava, M. L. Moreira, Th. Sequinel, S. M. Tebcherani, "Development of a Yellow Pigment Based on Bismuth and Molybdenum-Doped TiO_2 for Coloring Polymers applied", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 12(2014), pp. 112-119, 2014
- [9] A. Atkinson, J. Doorbar, D.L. Segal, P.J. White, "Sol-Gel Ceramic Pigments.", *Key Engineering Materials*, vol. 150, pp. 15-20, 1998
- [10] L. K. C. de Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, L. E. B. Soledade, I. M. G. dos Santos, A. G. Souza, Th. Scheller, R. S. Angélica, C. E. F. da Costa, "Blue pigments based on $CoxZn_{1-x}Al_2O_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method", *Dyes and Pigments*,



- vol. 51, pp. 2371-2381, 2003
- [22] Y. Z. Halefoglou and E. Kusvuran, "Preparation of ceramic pigments by sol-gel and combustion methods", *Journal of Ceramic Processing*, vol. 11, pp.92-95, 2010
- [۲۳] ر. دهقان، م. خواجه امینیان، "بررسی تغییر در شکل و اندازه ذرات نانورنگدانه قرمز مالاییت با ناخالصی کرم با تغییر میزان ناخالصی"، *علوم و فناوری رنگ*، ۱۱(۱۳۹۶)، ۲۱۵-۲۲۳.
- [24] A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, H. Zare, "Synthesis and Characterization of Two Green Nano pigments Based on Chromium Oxide", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, vol. 10, pp.141-148, 2017
- [۲۵] ع. بابایی دارانی و م. خواجه امینیان، "ساخت و بررسی مشخصات ساختاری نانو رنگدانه‌های سرامیکی Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_5$ به روش هیدروترمال"، *علوم و فناوری رنگ*، ۱۲(۱۳۹۷)، ۲۸۰-۲۷۱.
- and milling", *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp.1-184, 2001
- [16] G. H. Mhlongo, "Pd²⁺ doped ZnO nano-structures: Structural, luminescence and gas sensing properties" *Materials Letters*, vol. 160, pp. 200-205, 2015
- [17] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, "Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview", *Ceramic Forum International*, vol. 89, pp.59-64, 2012
- [18] G. Buxbaum and G. Pfaff, "Industrial Inorganic Pigment" *Wiley-VCH*, pp.98-120, 2008
- [19] H. G. Volz and F. T. Simon, "Industrial color testing", *WILEY-VCH*, pp. 121-130, 2001
- [20] J. Merikhi, H. O. Jungk, C. Feldmann, "Sub-micrometer CoAl_2O_4 pigment particles—synthesis and preparation of coatings", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, pp.311-131, 2000
- [21] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Orera, F. J. Lázaro, M. Ocaña, "Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite" *Acta Materialia*,