بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷

ساخت نانو رنگدانه سرامیکی آبی بر پایه آلومینات کبالت به روش حالت جامد و بررسی برخی خواص اپتیکی

اعظم امینی[۱]، محسن خواجه امینیان*[۱]، محمد خواجه مهریزی [۲]،حمید مطهری[۱] ،سید یوسف واصل نیا[۱]

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

[۲]دانشکده نساجی،دانشگاه یزد، یزد

*** Email: kh.aminian@yazd.ac.ir**

چکیده: در این مقاله نانو رنگدانه آبی‌رنگ $CoAl_2O_4$ توسط روش سرامیکی با استفاده از کلریدهای کبالت و اکسید آلومینیوم ساخته شد. پودر به‌دست‌آمده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد و برخی خواص اپتیکی آن مورد بررسی قرار گرفته است. از نانو رنگدانه بدست آمده با استفاده از روش آسیاب کاری، جوهر چاپ بر روی کاشی تولید شد و بر روی کاشی چاپ گردید. شکل و اندازه ذرات نانو رنگدانه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، ساختار بلوری نانو رنگدانه بوسیله پراش اشعه X و خواص اپتیکی نمونه با آزمون رنگ سنجی و طیف بازتاب ارزیابی شد. طیف XRD نانو رنگدانه، قله های مربوط به اکسید آلومینیوم و کبالت آلومینات را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد، میانگین اندازه نانو رنگدانه ۲۳۷ نانومتر و میانگین اندازه رنگدانه چاپ شده بر روی کاشی ۱۱۵ نانومتر است. آزمون رنگ سنجی نمونه‌ها حاکی از آبی بودن نمونه به میزان ۴۹/۵ برای نانو رنگدانه و ۳۴/۳۷ برای نانورنگدانه چاپ شده می‌باشد.

کلید واژه: نانو رنگدانه، آبی، سرامیک، آلومینات کبالت، خواص اپتیکی

Synthesis of blue ceramic based on $CoAl_2O_4$ Nano pigment by solid state method and optical properties characterization

A. Amini[1], M. Khajeh Aminian[1], M. Khajeh Mehrizi[2], H. Motahari[1], S. Y. Vaselnia[1]

Abstract: In this paper cobalt aluminate ($CoAl_2O_4$) has been synthesized by ceramic method using $CoCl_2$ and Al_2O_3. The calcination process for pigment has been performed at 1200°C. The Nano-pigment has been dispersed in a solvent by a milling system and an ink is obtained. The ink is used for printing on the ceramic surface. The Nano pigments have been analyzed by XRD, SEM and CIE colorimetric system. XRD spectrum shows the pigments is composed of two crystal structure containing $CoAl_2O_4$ and Al_2O_3. SEM images show the average particle size for pigment is about 237 nm and the average particle size for pigments on the printed ceramic is about 115 nm. Color values of samples indicate the blue values of49.5 and 34.37 for nano pigment powder and printed respectively.

Keywords: Nano pigment, blue, ceramic, $CoAl_2O_4$, Optical properties

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

۱–مقدمه

ساختارهای اسپینلی در طی سال‌های اخیر نقش بسیار زیادی در صنایع الکتریکی، کاتالیزور و رنگ پیدا کرده‌اند [1]. یکی از متداول‌ترین رنگدانه‌های سرامیکی آبی اسپینل، آلومینات کبالت است که به آبی تنارد معروف است [2]. رنگدانه آبی $CoAl_2O_4$ جزء رنگدانه‌های ساختاری محسوب می‌شوند. در رنگدانه‌های ساختاری، عامل رنگزا جزئی از ساختار می‌باشد. به‌طور مثال عامل رنگزای کبالت به‌صورت اکسیدی با Al_2O_3 ساختاری تشکیل می‌دهند به نام اسپینل که ساختار اسپینل خود رنگی است[3]. فرمول کلی این ساختار به‌صورت AB_2O_4 است که به‌جای A یک یون دو ظرفیتی و به‌جای B یک یون سه‌ظرفیتی قرار می‌گیرد. معمولا یون دو ظرفیتی عامل ایجاد رنگ می‌باشد.

$CoAl_2O_4$ یک ترکیب اکسیدی است، که از دو ترکیب فلزی در یک ساختار اسپینل ساخته شده که در آن یون های Co^{2+} موقعیت‌های چهاروجهی و یون‌های Al^{3+} موقعیت‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند و به‌صورت $CoAl_2O_4$ نوشته می‌شود. برای ساختار AB_2O_4، سه نوع اسپینل نرمال، معکوس و ترکیبی وجود دارد[4,5]. ترکیب $CoAl_2O_4$ دارای خصوصیاتی همچون پایداری شیمیایی، پایداری رنگی، پایداری گرمایی، پایداری نوری، ضریب شکست بالا، کاربرد گسترده در صنعت چاپ است که همین امر آن را برای کاربردهای صنعتی مانند رنگ کردن سرامیک‌ها، شیشه، پلاستیک، رنگ، کاغذ و لامپ‌های تلویزیون رنگی و غیره مناسب می‌سازد[6]. روش آسیاب کاری یک روش بالا به پایین است که یکی از پرکاربردترین روش‌های تهیه نانو جوهرهای سرامیکی است. این روش شامل جوشکاری، شکستن و چرخاندن ذرات پودر در یک آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا است. روش کار برای تولید جوهر سرامیکی به این صورت است که ابتدا نانو رنگدانه موردنظر و حلال و دیسپرس کننده مناسب با نسبت معین درون محفظه ضد سایش ریخته می‌شود و محفظه درون آسیاب ماهواره‌ای قرار می‌گیرد، گلوله‌های مقاوم به سایش درون محفظه با یکدیگر، با محفظه و مخلوط ذرات داخل محفظه برخورد دارند. اعمال انرژی و ضربه مداوم توسط گلوله‌ها سبب خرد شدن و شکستن تدریجی ذرات شده و نانو جوهر نهایی حاصل می‌شود. عواملی همچون نوع مواد اولیه، اندازه گلوله‌ها، سرعت چرخش آسیاب، مدت زمان آسیاب، حلال و دیسپرس‌کننده بر اندازه ذرات و پایداری نانو جوهر نهایی تأثیر دارد [7]. هدف این پژوهش ساخت نانو رنگدانه آبی با پایداری حرارتی در دمای بالا و میزان سمی بودن کم با استفاده از پیش‌ماده‌های مناسب است. همچنین در ادامه نانو رنگدانه به جوهر مناسب برای چاپ تبدیل می‌شود. در این پروژه نانو رنگدانه آبی‌رنگ بر پایه‌ی ترکیبات آلومینات به روش سرامیکی حالت جامد ساخته می‌شود. سپس نانو جوهر مناسب با استفاده از روش آسیاب کاری تولید و در ادامه بر روی کاشی و سرامیک چاپ زده می‌شود.

۲- روش تجربی

مواد استفاده شده دراین پژوهش در جدول ۱ آمده است و در ادامه روش ساخت نانو رنگدانه توضیح داده خواهد شد. در این مقاله رنگدانه با استفاده از روش سرامیکی حالت جامد ساخته شد. در ابتدا مقداری کلرید کبالت به ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً حل شود سپس درحالی‌که محلول روی همزن قرار دارد مقداری آلومینیوم و سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد و به مدت ۱ ساعت هم خورد تا مواد با یکدیگر کاملاً مخلوط شدند. محلول به‌دست‌آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد درون منتل قرار گرفت تا به‌صورت ژله‌ای درآمد. در ادامه هم خوردن متوقف می‌شود و فرصت می‌دهیم تا 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 ما تولید شد. در ادامه رنگدانه ساخته‌شده با حلال مناسب به مدت ۴-۲ ساعت درون آسیاب با شدت ۴۵۰ دور بر دقیقه همگن شد و جوهر آبی‌رنگ حاصل شد سپس با استفاده از دستگاه چاپ تخت بر روی کاشی چاپ شد و در کوره خط تولید پخت شد. برای بررسی ریزساختار رنگدانه قبل و بعد از چاپ بر روی کاشی از دستگاه SEM (VEGA3 TESCAN) و برای بررسی ساختار بلوری از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

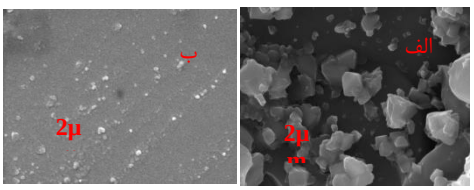
X'Pert Pro (40 kV, 30 mA) با تابش CuKα (λ= 1.5406A) استفاده شد. همچنین رنگ سنجی آن‌ها تحت استاندارد رنگ سنجی CIE LAB موردبررسی قرار گرفت.

جدول ۱: مواد استفاده شده برای ساخت نانو رنگدانه و جوهر آن

فرمول شیمیایی	جرم (گرم)	شرکت سازنده	درصد خلوص (درصد)
$CoCl_2$	۰,۷۰۸	Merck	97%
Al_2O_3	۱,۲۱۸	سامچون	96%
NaOH	۰,۰۵۷	Merck	97%
DELTA-DC3013	۰,۱۲	Swiss compound	98%

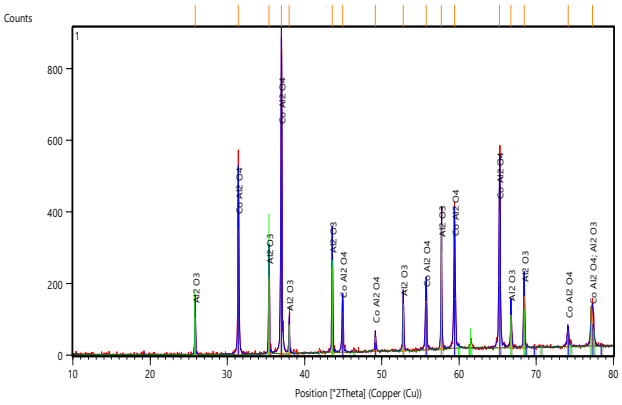
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM: الف) مربوط به رنگدانه پخت شده، ب) نمونه چاپ‌شده را نشان می‌دهد. با استفاده از تصویر SEM الف) میانگین اندازه ذرات حدود ۲۳۷ نانومتر محاسبه می‌شود. هرچند کلوخه‌هایی با اندازه ۵۰۰ نانومتر در تصویر دیده می‌شود. احتمالا این کلوخه‌ها به خاطر پخت در دمای بالا شکل‌گرفته‌اند. همچنین می‌توان دریافت که توزیع اندازه ذرات یکنواخت نیست. با استفاده از تصویر SEM نمونه چاپ‌شده ذرات رنگدانه با اندازه‌های ۱۱۵ نانومتر روی سطح کاشی قرار دارد. با مقایسه تصاویر SEM نمونه پودری و نمونه چاپ شده روی کاشی می‌توان گفت ذرات رنگدانه در حالت چاپ شده به میزان کمتری نسبت به حالت پودری کلوخه‌ای شده‌اند. زیرا در حالت چاپ شده ذرات روی سطح کاشی پخش شده‌اند و همچنین تعداد زیادی از ذرات هنگام حرارت دهی با ترکیبات لعاب مخلوط شده‌اند و در فاز شیشه‌ای لعاب نفوذ کرده‌اند. بدین ترتیب تماس ذرات روی سطح کاشی کمتر بوده در نتیجه شدت به هم چسبیدگی نانو ذرات در حالت چاپ‌شده کاهش‌یافته است.

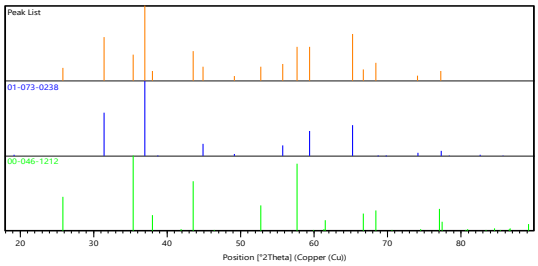


شکل ۱: تصاویر SEM الف) رنگدانه پخت شده، ب) رنگدانه چاپ شده روی کاشی

شکل ۲ طیف XRD مربوط به نانو رنگدانه سنتز شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می شود نمونه از دو فاز آلومینات کبالت و اکسید آلومینیوم تشکیل شده است هرچند درصد زیادی از ماده از ترکیب آلومینات کبالت تشکیل شده است. همچنان درصدی از ترکیب اکسید آلومینیوم در ساختار دیده می‌شود که به‌طور جداگانه تشکیل شده است. شکل ۳ مقایسه قله‌های رنگدانه سنتز شده با قله‌های مرجع را نشان می‌دهد. قله‌های این نمونه به‌طور کامل طیف‌های اکسید آلومینیوم و آلومینات کبالت را پوشش می‌دهد.



شکل ۲: طیف پراش پرتو X رنگدانه $CoAl_2O_4$



شکل۳: مقایسه قله‌های فاز مرجع با قله‌های نانو رنگدانه سنتز شده

جهت تعیین خواص رنگی نانو رنگدانه پخت شده، مؤلفه‌های a*، b* و L* با استفاده از دستگاه طیف سنجی بازتاب اندازه‌گیری شد. بطوریکه a+ بیانگر میزان قرمزی، b+ بیانگر میزان زردی، a- میزان سبزی، b- میزان آبی و L نشانگر مقدار روشنایی رنگ است. بدین معنی که هر چه میزان b* منفی‌تر باشد، محصول دارای رنگ آبی مطلوب‌تری است. جدول۲ پارامترهای مربوط به رنگ‌سنجی نانو رنگدانه سنتز شده و چاپ آن بر روی کاشی مطابق با آزمون رنگ‌سنجی می‌باشد. با توجه

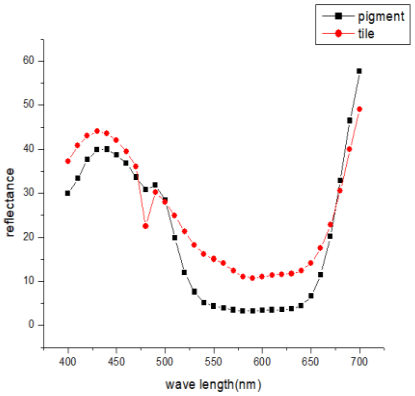
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

به جدول ۲ می‌توان دریافت که نانو رنگدانه حاصل دارای مقدار آبی محسوسی است. علت رنگ آبی این رنگدانه با نوع ساختار اسپینل $CoAl_2O_4$ در ارتباط است. برای دماهای پخت بالاتر از ۱۰۰۰ درجه، ساختار اسپینل $CoAl_2O_4$ از نوع نرمال است [8]. پارامترهای رنگی نانو رنگدانه به‌دست‌آمده در جدول ۲ نشان داده‌شده است. شکل ۴ طیف بازتاب مربوط به نانو رنگدانه و چاپ نانو رنگدانه بر روی کاشی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می شود طیف در ناحیه‌ی مرئی ۴۹۰-۴۵۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان‌دهنده‌ی آبی بودن نمونه ساخته شده است همچنین با نتایج رنگ سنجی که در جدول ۲ آمده است و مقدار b*=-۴۹,۵ را نشان می‌دهد همخوانی دارد.

جدول ۲: پارامترهای رنگی مربوط به نانو رنگدانه و چاپ آن بر روی کاشی

نمونه	L*	a*	b*
رنگدانه	۳۸,۰۱	۴,۹۲	-۴۹,۵
چاپ	۴۹,۲۵	۲,۰۳	-۳۴,۳۷



شکل ۴: طیف بازتاب مربوط به رنگدانه ساخته‌شده و چاپ آن بر روی کاشی

شکل۵: تصویر نانو رنگدانه ساخته‌شده

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو رنگدانه آلومینات کبالت ساخته شده است. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز XRD نشان می‌دهد که ساختار نانو رنگدانه دوفازی می‌باشد و از دو فاز اکسید کبالت و آلومینات کبالت تشکیل شده است. میانگین اندازه ذرات در نانو رنگدانه ۲۳۷ نانومتر و برای نانو رنگدانه چاپ شده بر روی کاشی ۱۱۵ نانومتر است. با توجه به تصاویر SEM می‌توان دریافت ذرات رنگدانه در حالت چاپ شده به میزان کمتری نسبت به حالت پودری کلوخه‌ای شده‌اند، زیرا تماس ذرات روی سطح کاشی کمتر بوده و درنتیجه شدت بهم چسبیدگی نانو ذرات در حالت چاپ شده کاهش‌یافته است. پارامترهای رنگ سنجی نشان می‌دهد که رنگدانه به‌دست‌آمده از میزان آبی قابل‌توجهی برخوردار است.

سپاسگزاری

از شرکت کاشی مسعود و مهندس عباس اسماعیلی به دلیل همکاری در بخش صنعت تشکر و قدردانی می‌نماییم.

مراجع

[۱] Frankel, David S., *Model Driven Architecture: Applying MDA to Enterprise Computing*, OMG Press, Wiley Publishing, 2003.

[۲] R. K. Mason, “Use of cobalt colors in glazes”, *Am. Ceram. Soc Bull.*, 40, 5-6, 1961.

[۳] Chen Z., Shu E., Li W., Zhong Y.; *Mater. Lett* 55 (2002) 281-284.

[۴] J. Popović, E. Tkalčec, B. Grželа, S.K Kurajica, B. Rakvin,'Inverse Spinel Structure of Co- Doped Gahnite', *Am. Mineral.*, 94(2009), 771-776.

[۵] 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.

[۶] Peymannian M., Soleimani-Gorgania A., Ghaharib M., Najafic F.; "Production of a stable and homogeneous colloid dispersion of nano CoAl2O4 pigment for ceramic ink- jet ink", Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 3119–3126.

[۷] C. Suryanarayana , Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46(2011)1–184.

[8] Sh. Salem , Effect of calcination temperature on colorant behavior of cobalt-aluminate nano-particles synthesized by combustion technique 20 (2014) 818–823.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]