

ساخت و بررسی خواص نوری نانو رنگدانه آبی Co_2SiO_4 برای چاپ روی سرامیک

طیبه عزیزی، محسن خواجه امینیان، محسن حکیمی، رضا دهقان

دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

چکیده - سوسپانسیون نانو رنگدانه Co_2SiO_4 با روش پلی‌اول ساخته شده و برای تزئین و رنگ‌آمیزی سرامیک استفاده شده است. سوسپانسیون حاصل برای چند هفته پایدار است. مزیت این روش از بین روش‌های متعدد، سنتز در دمای پایین و جلوگیری از تجمع و به هم چسبیدن ذرات در حین حرارت‌دهی است. شکل و اندازه نانو رنگدانه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است، تصاویر نشان داد که اندازه ذرات ۸۰-۳۰ نانومتر است. ساختار کریستالی نانو رنگدانه‌ها با طیف پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شده است این آنالیز نشان داد که نمونه حاصل کریستالی شده و تک فاز نیست و از دو فاز Co_2SiO_4 و Co_3O_4 تشکیل شده است. سوسپانسیون در کارخانه به روش اسپری بر روی سرامیک خام پوشش داده شد و پس از پخت در دمای ۱۱۰۰ درجه به مدت ساعت، آزمون رنگ‌سنجی ($\text{CIE-L}^*\text{a}^*\text{b}^*$) برای سرامیک چاپ شده انجام شد. این آزمون مقدار پارامتر b^* را ۱۵/۷- نشان داد که تاییدی بر رنگ آبی سرامیک چاپ شده است. طیف عبور اپتیکی (UV-Vis) از سوسپانسیون نیز آبی بودن آن را تایید می‌کند.

کلید واژه- سیلیکات کبالت، پلی‌اول، سوسپانسیون، نانو رنگدانه

Synthesis and Study the Optical Property of Co_2SiO_4 Blue Nano Pigment for Print on Ceramic

Tayebe Azizi, Mohsen Khajeh Aminian, Mohsen Hakimi, Reza Dehghan

Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract- A suspension of Co_2SiO_4 nano pigment was synthesized by polyol method and it was used for ceramic decoration. The suspensions are stable for several weeks. The advantage of this method is synthesis at low temperature which prevents agglomeration of the particles during heating process. The microstructure of nano pigments was characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and it shows particle size about 30-80 nm. The crystal structure of nano pigments was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and it shows they were crystallized and not single-phases and consists of Co_2SiO_4 and Co_3O_4 . The suspension was coated on the ceramic by spray coating method in a ceramic factory and it was heated in the factory at 1100°C for about 1h. Colorimetric test ($\text{CIE-L}^*\text{a}^*\text{b}^*$) was performed for the printed ceramic. The value of b^* parameter was measured -15.7 indicates this sample is blue. optical transmission spectrum (UV-Vis) of the suspension was measured and it confirms the sample is blue.

Keywords: Cobalt Silicate, Polyol, Suspension, Nano Pigment

۱- مقدمه

رنگدانه‌های سرامیکی، نانو ذرات جامد پخش شده در حلال‌های آبی یا آلی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند که اخیراً برای چاپ کاشی‌های سرامیکی با استفاده از سیستم چند رنگی توسعه یافته‌اند. تزئین سرامیک‌ها به روش چاپ دیجیتال و چاپگر جوهر افشان یک زمینه جدید از کاربرد این نانو رنگدانه‌ها است، چرا که رنگدانه‌های میکرونی مشکلاتی مانند مسدود شدن نازل‌ها را ایجاد می‌کند. این مشکلات را می‌توان با استفاده از جوهرهای نانویی سرامیکی رفع کرد. استفاده از نانو ذرات می‌تواند عملکرد رنگدانه‌ها را بهبود ببخشد. رنگدانه‌های آبی سرامیکی مورد استفاده در صنعت معمولاً از ترکیبات عنصر کبالت بر پایه آلومینات و سیلیکات مانند Co_2SiO_4 , CoAl_2O_4 , $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ است [۱-۳]. نانو رنگدانه سیلیکات کبالت یکی از رنگدانه‌های آبی رنگ مورد استفاده در چاپ دیجیتال است که به دلیل پایداری حرارتی در دمای بالا و خواص نوری موثر به طور وسیع در صنعت سرامیک و شیشه استفاده می‌شود. ترکیب سیلیکات کبالت دارای ساختار اورترومبیک است که شامل یک شش ضلعی آرایه اکسیژن که در آن نیمی از مکان‌های هشت وجهی با اتم کبالت و ۱/۸ مکان‌های چهار وجهی با اتم‌های سیلیسیوم اشغال شده است [۴]. هدف از این تحقیق ساخت سوسپانسیون پایدار از نانو رنگدانه سیلیکات کبالت جهت چاپ روی سرامیک است. در این مقاله رنگدانه سیلیکات کبالت با روش پلی‌اول ساخته شد و ویژگی‌های نوری، رنگی و ساختاری رنگدانه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از کلرید کبالت ۶ آبه صنعتی به عنوان پیش ماده کبالت، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده سیلیسیوم از شرکت مرک، هیدروکلریک اسید و دی‌اتیلن‌گلیکول از شرکت مرک برای ساخت رنگدانه سیلیکات کبالت نانو ساختار استفاده شده است.

۲-۲- روش کار

برای ساخت این رنگدانه به روش پلی‌اول پیش ماده‌ها در

یک بالون متصل شده به یک مبرد جهت انجام رفلاکس مخلوط شدند، با اضافه کردن ۳۰ میلی‌لیتر دی‌اتیلن-گلیکول محلول به شدت همزده شد. سپس در دمای ۱۸۰ درجه به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد. سوسپانسیون حاصل در دمای اتاق سرد شد. نتیجه یک سوسپانسیون آبی تیره رنگ است، این سوسپانسیون برای چند هفته پایدار است، دلیل این پایداری را می‌توان اینگونه بیان کرد که سطح ذرات در محیط سوسپانسیون توسط دی‌اتیلن‌گلیکول پوشیده شده است و از بهم چسبیدن ذرات جلوگیری می‌کند. مقداری از این سوسپانسیون به روش اسپری روی سرامیک خام چاپ شد و در دمای ۱۱۰۰ درجه در کوره خط تولید کارخانه پخت شد. باقیمانده محلول پس از جدا کردن نانو ذرات با سانتریفیوژ، خشک و سپس در دمای ۱۱۰۰ درجه پخت شد. شناسایی فاز، تعیین پارامترهای رنگی، ریز ساختار و خواص نوری نمونه در حالت‌های سوسپانسیون، پودری و چاپ شده به کمک آزمون‌های طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، رنگ سنجی (CIE Lab)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف عبور اپتیکی (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- اندازه ذرات

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پودری و سرامیک بدون چاپ و با چاپ را نشان می‌دهد. در تصویر SEM پودر پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه (شکل الف ۱) می‌توان ذراتی در محدوده ۸۰-۴۰ نانومتر را مشاهده کرد. گرچه ذرات نانومتری هستند ولی این تصویر تجمع ذرات را نشان می‌دهد، با این حال قدرت روش پلی‌اول تهیه پودر غیرکلوخه‌ای ذرات نیست بلکه ایجاد سوسپانسیونی از ذرات اکسیدی غیرکلوخه‌ای است. دلیل این بهم چسبیدگی ذرات را می‌توان حرارت‌دهی در دمای بالا بیان کرد. شکل (ب ۱) تصویر SEM سطح سرامیک بدون چاپ را نشان می‌دهد، سطح شامل پوشش لعاب است که این پوشش لعاب بعد از پخت، ترک خورده و لایه لایه شده است. شکل (ج ۱) تصویر SEM سطح چاپ شده سرامیک را نشان می‌دهد. ذرات رنگدانه کروی شکل با اندازه ۸۰-۳۰ نانومتر روی این سطح قابل مشاهده هستند. از مقایسه تصاویر SEM شکل (الف ۱) و (ج ۱)،

رابطه بین شدت نور تابش و خارج شده از محیط را بیان می‌کند، بدست آمده است. این قانون درباره محلول‌ها صادق است.

$$A = \log(I_0/I) \quad (1)$$

I_0 شدت نور اولیه، I شدت نور عبوری و A مقدار جذب ماده را نشان می‌دهد.

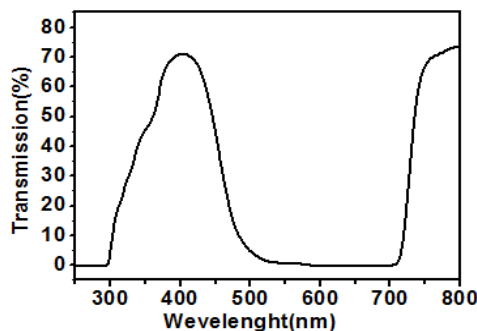
برای بررسی رنگ نمونه‌ها آزمونی با نام رنگ‌سنجی CIE- $(L^*a^*b^*)$ انجام می‌شود. در این آزمون سه پارامتر وجود دارد. پارامتر a^* با مقدار مثبت، رنگ قرمز و با مقدار منفی رنگ سبز را نشان می‌دهد. پارامتر b^* با مقدار مثبت رنگ زرد و با مقدار منفی رنگ آبی را نشان می‌دهد. پارامتر L^* روشنایی رنگ را بیان می‌کند که بین عدد ۰-۱۰۰ تغییر می‌کند. عدد صفر تاریکی محض و عدد صد روشنایی مطلق را نشان می‌دهد. نتیجه آزمون رنگ‌سنجی نمونه چاپ شده روی سرامیک در جدول ۱ آورده شده است برای نمونه چاپ شده مقدار عددی پارامتر b^* برابر ۱۵/۷- است که نشان می‌دهد رنگ نمونه چایی، آبی است. هرچه این پارامتر منفی‌تر باشد رنگ آبی نمونه شدیدتر است. مقدار عددی پارامتر L^* برابر ۷۲/۱۷ است که می‌توان گفت رنگ آبی نمونه از روشنایی خوبی برخوردار است.

ذرات رنگدانه در شکل (ج) نسبت به شکل (الف) به میزان کمتری کلوخه‌ای شده‌اند می‌توان علت این تفاوت را اینگونه بیان کرد که در حالت چاپ شده روی سرامیک، نانو ذرات روی سطح پخش شده‌اند و تعدادی زیادی از نانو ذرات هنگام حرارت‌دهی با ترکیبات لعاب مخلوط شده‌اند، و در فاز شیشه‌ای لعاب نفوذ کرده‌اند بدین ترتیب تماس ذرات روی سطح با هم کمتر بوده، در نتیجه شدت بهم چسبیدگی نانو ذرات در حالت چاپ شده کاهش یافته است.

۳-۲- ساختار بلوری

برای انجام آنالیز XRD، ابتدا نانو ذرات را با استفاده از سانتریفیوژ از سوسپانسیون جدا کرده و سپس جهت تشکیل نانو ذرات کریستالی آبی رنگ Co_2SiO_4 حرارت-دهی در دمای ۱۱۰۰ درجه انجام شد، پودر حاصل با XRD آنالیز شد. نتیجه این آنالیز در شکل (۲) ارائه شده است. همانطور که در طیف XRD مشاهده می‌شود نمونه حاصل حاوی فازهای Co_2SiO_4 و Co_3O_4 است. رنگ آبی پودر تاییدی بر غالب بودن فاز Co_2SiO_4 است. در حین انجام فرآیند رفلکس بستری جهت تشکیل نانو ذرات Co_2SiO_4 ایجاد می‌شود می‌توان گفت در این حالت باند Si-O-Co تشکیل می‌شود ولی تا قبل از حرارت دهی در دمای ۱۱۰۰ درجه نانو ذرات Co_2SiO_4 تشکیل نشده است. طبق مطالعات دیگران این نانو ذرات در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه شروع به تشکیل می‌کنند. در حین حرارت-دهی در دمای ۱۱۰۰ درجه باند Si-O-Co شکسته شده و به نانو ذرات Co_2SiO_4 با شکل بلوری اورترومبیک و گروه فضایی Pbnm تبدیل می‌شوند [۴]. تعدادی ذرات تیره رنگ در پودر دیده می‌شود که می‌توان طبق طیف XRD مربوط به فاز اضافی Co_3O_4 دانست.

می‌دانیم که طول موج طیف رنگ بنفش و آبی بین ۵۰۰-۴۰۰ نانومتر است پس طیف عبور یک جسم آبی رنگ در محدوده این طول موج جذبی نخواهد داشت. شکل (۴) طیف عبور اپتیکی سوسپانسیون را نشان می‌دهد. می‌توان طبق طیف ادعا کرد که همه نور آبی و بنفش عبور کرده است. در حالی که بخشی از نور مربوط به دیگر رنگ‌ها جذب شده است، این طیف تاییدی بر آبی رنگ بودن سوسپانسیون است. این طیف طبق قانون بیرلامبرت که



شکل ۳: طیف عبور اپتیکی سوسپانسیون

جدول ۱: نتیجه آزمون رنگ‌سنجی نمونه چاپی و پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه

L*	a*	b*
۷۲/۱۷	۰/۵۵	-۱۵/۷

۴- نتیجه‌گیری

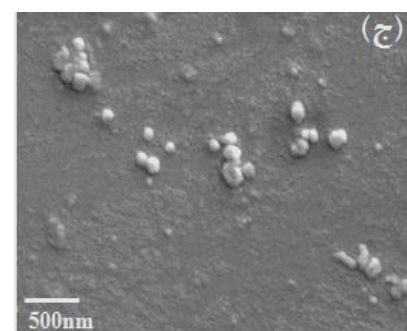
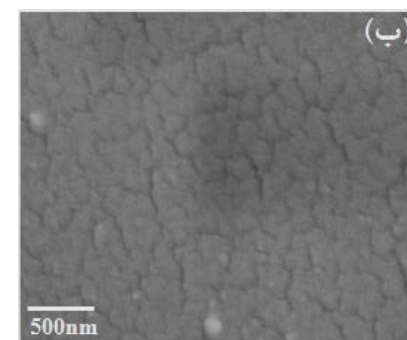
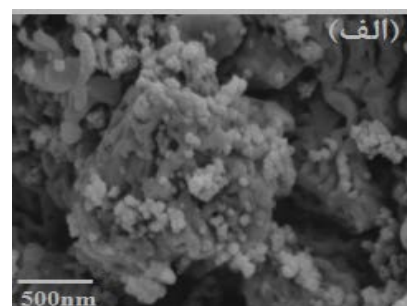
در این تحقیق سوسپانسیون نانو رنگدانه Co_2SiO_4 با روش پلی‌اول ساخته شد. با توجه به نتایج SEM ذرات در حالت چاپ شده و نیز حالت پودری زیر ۱۰۰ نانومتر هستند. نتیجه XRD حاکی از دو فاز بودن پودر حاصل است. نتیجه طیف عبور سوسپانسیون و رنگ سنجی نمونه چاپ شده گواه آبی رنگ بودن محصول است. با آزمایش‌های انجام شده می‌توان گفت رنگدانه ساخته شده برای چاپ روی سرامیک مناسب است.

سپاسگزاری

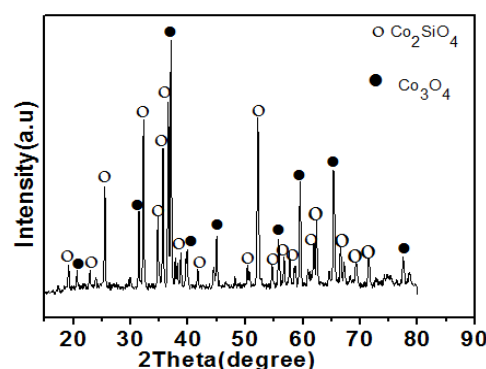
از شرکت کاشی مسعود ایران جهت همکاری و فراهم نمودن امکان استفاده از تجهیزات آزمایشگاهی آن شرکت سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- [۱] م. موسایی، م. فقیهی ثانی، س. باغشاهی، م. احسانی، "ساخت رنگدانه نانو ساختار آلومینات کبالت به روش هیدروترمال"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ / ۶، ۲۶۳-۲۷۰، ۱۳۹۱.
- [2] M. Stefanescu, T. Dippong, D. Stefanescu, P. Barvinschi "Low temperature synthesis Co_2SiO_4 nanocomposite using a modified sol-gel method", J Sol-Gel Sci Techn, Vol. 54, pp. 49-56, 2010.
- [3] A. Roda, M. Guardigli, C. Russo, P. Pasini, M. Baraldini, "Protein microdeposition using a conventional ink-jet Printer", Biotec, vol. 28, pp. 492-496, 2000.
- [4] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, "Effect of HCl on PPO assisted sol-gel synthesis of olivine-type Co_2SiO_4 ultrafin particles", J Sol-Gel Sci Techn, Vol. 40, pp. 83- 87, 2006.



شکل ۱: تصاویر SEM پودر پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه (الف) سرامیک پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه بدون چاپ (ب) سرامیک پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه با چاپ (ج)



شکل ۲: آنالیز XRD پودر پخت شده در دمای ۱۱۰۰ درجه