



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



بررسی طیف‌سنجی رامان و بازتاب در نواحی مرئی و مادون قرمز

رنگدانه‌های CoSiO_3 ، Co_2SiO_4 ، CoTiO_3 ، Co_2TiO_7

محمد آصف اکبری‌ان، حمید مطهری، محسن خواجه امینیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

چکیده- در این پژوهش، طیف‌سنجی رامان و بازتاب نواحی مرئی و مادون قرمز رنگدانه‌های مختلف شامل CoTiO_3 ، Co_2TiO_7 ، CoSiO_3 ، Co_2SiO_4 انجام شده است. رنگ نمونه‌ها به ترتیب سبز تیره، سبز روشن، صورتی و آبی می‌باشد. قوی‌ترین قله طیف رامان در نمونه‌ی Co_2TiO_7 در 686 cm^{-1} دیده شد. قله مهم طیف رامان برای رنگدانه CoTiO_3 و Co_2SiO_4 به ترتیب در 680 cm^{-1} و 812 cm^{-1} دیده می‌شود. طیف بازتاب نمونه‌های Co_2TiO_7 و CoTiO_3 کمتر از ۲۰ درصد بازتاب را نشان می‌دهد در حالی که طیف بازتاب نمونه‌های سیلیکاتی Co_2SiO_4 و CoSiO_3 با یکدیگر تفاوت داشته‌اند. بازتاب CoSiO_3 کمتر از ۱۵ درصد بوده اما بازتاب Co_2SiO_4 به شدت نوسانی بوده و در 915 nm به بیش از ۶۰ درصد افزایش یافته است.

کلیدواژه: طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز، طیف‌سنجی رامان، رنگدانه‌های سرامیکی، بازتاب، رنگ‌سنجی.

Raman Study and Vis-NIR reflectance spectroscopy of Co_2TiO_7 ، CoTiO_3 ، Co_2SiO_4 ، CoSiO_3 pigments

Mohammad Asif Akbaryan, Hamid Motahari, Mohsen Khajeh Aminian
Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract- In this research Raman and Vis-NIR reflectance spectroscopy of pigments including Co_2TiO_7 ، CoTiO_3 ، Co_2SiO_4 and CoSiO_3 has been studied. They can be found in dark green, light green, pink and blue, respectively. The sharp peak of the Co_2TiO_7 pigment can be seen at 686 cm^{-1} . Also, the Raman peaks of CoTiO_3 and Co_2SiO_4 are 680 cm^{-1} and 812 cm^{-1} , respectively. The reflectance of Co_2TiO_7 and CoTiO_3 are lower than ۲۰ percent. The reflectance of Co_2SiO_4 and CoSiO_3 are not similar. The reflectance of CoSiO_3 was lower than ۱۵ percent, while it is so high and variable for Co_2SiO_4 and even higher than ۶۰ percent at 915 nm .

Keywords: UV-Vis, NIR, Raman Spectroscopy, ceramic pigments, reflectance, colorimetry.

مقدمه

رنگدانه‌های CoTiO_3 و Co_2TiO_7 سبز از مخلوط اکسیدهای مختلف کبالت و تیتانیوم با فرآیند کلسینه کردن در دمای بالا تهیه می‌شوند که دمای فرایند بسته به رنگدانه از ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است. تنوع در موقعیت‌های قله در طیف‌های رامان برای کبالت تیتانیت سبز Co_2TiO_7 به دلیل تعویض‌های یونی در ساختارهای اسپینل چنین رنگدانه‌هایی است [۱]. یک ویژگی CoTiO_3 داشتن قله بزرگ طیف رامان است که در حدود 700 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲]. رنگدانه‌های Co_2SiO_4 و CoSiO_3 نیز از جمله رنگدانه‌های پودری مورد توجه پژوهشگران هستند [۳]. در Co_2SiO_4 یک قله پر شدت در 815 cm^{-1} مشاهده می‌شود که توسط Lan و همکارانش ارایه شده است. آنها وجود قله مشخص شده در 819 cm^{-1} را گزارش داده‌اند. این قله مشخصه‌ی co-olivine است [۴]. از طرفی، رنگدانه کبالت تیتانیم CoTiO_3 دارای رنگ RAL ۶۰۰۰ (Patina green) می‌باشد [۵]. در این مقاله برای شناخت خواص فیزیکی و نوری رنگدانه‌های Co_2TiO_7 ، CoTiO_3 ، Co_2SiO_4 ، CoSiO_3 که در صنعت استفاده می‌شوند و در آزمایشگاه نانورنگدانه ساخته شده است، طیف رامان و بازتاب آنها مورد آزمایش قرار گرفته است. رامان برای تشخیص رنگدانه‌های سنتز شده و طیف بازتاب برای تعیین رنگ و خواص انعکاس نواحی مرئی-مادون قرمز مورد نیاز می‌باشند. نوع رنگدانه به کمک طیف رامان ممکن است و کمیت رنگ با طیف بازتاب قابل تعیین است.

مواد و روش انجام آزمایش

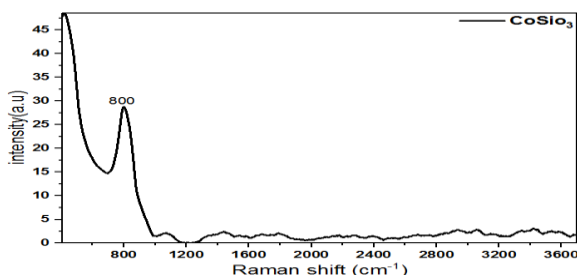
رنگدانه‌های CoTiO_3 و Co_2TiO_7 مطابق توضیحات مقاله مرجع [۶] سنتز شده‌اند. در پژوهش‌های قبلی، این

ساختارها نیز مدل‌سازی شده‌اند. در این پژوهش چهار نمونه رنگدانه انتخاب شده‌اند. رنگدانه‌ها شامل Co_2TiO_7 ، CoTiO_3 ، Co_2SiO_4 و CoSiO_3 می‌باشند. چهار نمونه رنگدانه مذکور پس از ساخته شدن در آزمایشگاه نانو رنگدانه دانشگاه یزد، در آزمایشگاه لایه‌نشانی و طیف‌سنجی دانشکده فیزیک دانشگاه یزد مورد بررسی و ارزیابی و تحلیل قرار گرفتند. رنگدانه‌های مذکور بوسیله طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی بازتابی UV-Vis و رنگ‌سنجی CIE $L^*a^*b^*$ مورد ارزیابی قرار گرفتند. طیف رامان با دستگاه میکرو رامان تکرار و طیف بازتاب و رنگ‌سنجی با دستگاه اوشن اپتیک HR۴۰۰۰ انجام شده‌اند. در آزمایش رنگ‌سنجی سه پارامتر مربوط رنگ $L^*a^*b^*$ مشخص می‌شود. مقدار L^* بین صفر و صد تعریف شده و میزان روشنایی رنگ را نشان می‌دهد. اگر a^* مثبت باشد، مقدار قرمز بودن و اگر منفی باشد مقدار سبز بودن رنگ را نشان می‌دهد. همچنین مثبت و منفی بودن b^* به ترتیب نشان دهنده زرد و آبی بودن رنگ است.

بحث و نتیجه‌گیری

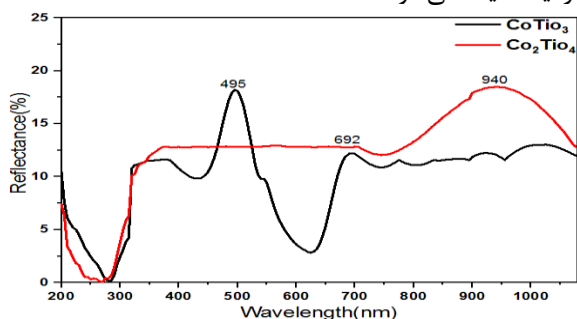
رنگدانه‌های سبز کبالت تیتانیت، اکسیدهای فلزی مخلوطی هستند که در دهه ۱۹۳۰ کشف شدند. آنها تقریباً هم‌زمان با سایر رنگدانه‌های تیتانیت و کرومیت (کروم یا نیکل آنتی‌موان تیتانیت زرد، تیتانیت‌های قهوه‌ای، سیاه و سبز کرومیت کبالت) ساخته شدند [۱]. برای این ساختار، مهمترین قله رامان در 685 cm^{-1} ظاهر شده است که می‌تواند به حالت ارتعاشی متقارن هشت وجهی CoO_6 و مد تقارنی A_{1g} نسبت داده شود. در شکل (۱) قله اصلی در 680 cm^{-1} برای نمونه CoTiO_3 نشان داده شده است. قوی‌ترین قله نمونه Co_2TiO_7 در 686 cm^{-1} رخ داده که به تقارن A_{1g} ارتباط دارد و مربوط به کشش متقارن اتم‌های O با یون‌های فلزی در چهار وجهی AO_4 است. در

شکل (۳) طیف رامان نمونه Co_2SiO_4 .



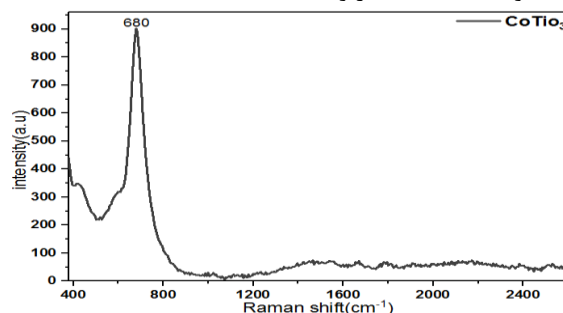
شکل (۴) طیف رامان نمونه CoSiO_3 .

برای رنگدانه CoSiO_3 نیز قله 800 cm^{-1} دیده می‌شود در شکل (۴) که در تطابق با همین نوع رنگدانه است. طیف بازتاب توسط دستگاه UV-Vis-NIR برای نمونه‌ها از ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین نتایج رنگ‌سنجی به کمک طیف بازتاب بدست آمد. نتیجه رنگ‌سنجی برای Co_2TiO_4 و Co_2TiO_3 نشان داد $L^*=45.19$ ، $a^*=-14.29$ و $b^*=2.12$ بوده است. برای Co_2TiO_3 $L^*=37.9$ ، $a^*=-0.76$ و $b^*=-1.94$ بوده‌اند که نتایج آنها در شکل (۵) دیده می‌شوند. بازتاب کمتر از ۲۰ درصد در نواحی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر برای هر دو نمونه دیده می‌شود. هرچند قله بازتاب Co_2TiO_3 در ۴۹۵ نانومتر و قله بازتاب Co_2TiO_4 در حدود ۹۴۰ نانومتر یعنی مادون قرمز نزدیک دیده می‌شود.

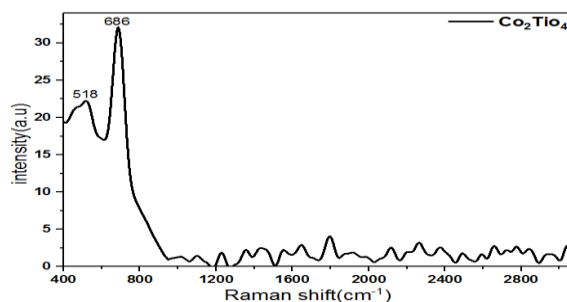


شکل (۵) طیف بازتاب نمونه‌های Co_2TiO_3 ، Co_2TiO_4 .

شکل (۲) دو قله 686 cm^{-1} و 518 cm^{-1} دیده می‌شود که به نمونه Co_2TiO_3 مربوط است.

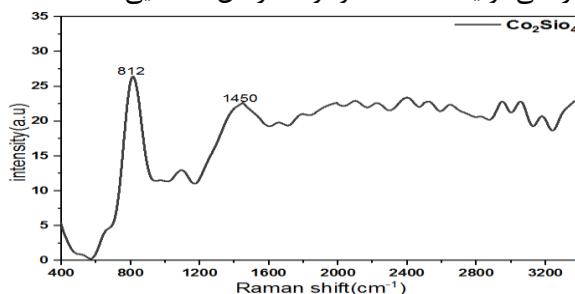


شکل (۱) طیف رامان نمونه Co_2TiO_3 .



شکل (۲) طیف رامان نمونه Co_2TiO_3 .

در شکل (۳) طیف رامان نمونه Co_2SiO_4 دیده می‌شود. یک قله واضح در 812 cm^{-1} مشاهده می‌شود. گزارش یکسانی در این زمینه توسط Lan و همکارانش ارائه شده است. آنها وجود قله مشخص در 819 cm^{-1} را برای نمونه Co_2SiO_4 گزارش داده‌اند. این قله نیز مشخصه Co-olivine است [۴]. بنابراین رنگدانه ساخته شده کنونی به درستی تولید شده است و توسط رامان شناسایی شد.

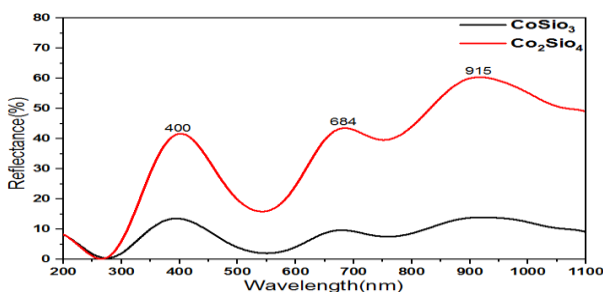


قوی‌ترین قله طیف رامان در نمونه Co_2TiO_4 در cm^{-1} ۶۸۶ رخ داد که به مد متقارن A_g اختصاص دارد. قله مهم طیف رامان برای رنگدانه CoTiO_3 در cm^{-1} ۶۸۰ دیده می‌شود. بازتاب این رنگدانه‌ها عموماً کمتر از ۲۰ درصد دیده می‌شود. مشخصات رنگ آنها با رنگ ظاهری تطبیق خوبی دارد. قله مهم رامان Co_2SiO_4 در حدود ۸۱۲ دیده شد. طیف بازتاب رنگدانه‌های سیلیکاتی مذکور بسیار متفاوت از یکدیگر بوده به طوری که بازتاب CoSiO_3 کمتر از ۱۵ درصد است. بازتاب رنگدانه Co_2SiO_4 بیشتر بوده و در ۹۱۵ نانومتر به بیش از ۶۰ درصد بازتاب رسیده است.

مرجع‌ها

- [۱] F. Casadio, A. Bezúr, I. Fiedler, K. Muir, T. Trad, S. Maccagnola, Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based pigments, *Journal of Raman Spectroscopy*, ۴۳ (۲۰۱۲) ۱۷۶۱-۱۷۷۱.
- [۲] M.A. Ehsan, R. Naeem, H. Khaledi, M. Sohail, A.H. Saed, M. Mazhar, Fabrication of CoTiO_3 - TiO_2 composite films from a heterobimetallic single source precursor for electrochemical sensing of dopamine, *Dalton Transactions*, ۴۵ (۲۰۱۶) ۱۰۲۲۲-۱۰۲۳۲.
- [۳] K. Fujino, D. Nishio-Hamane, K. Suzuki, H. Izumi, Y. Seto, T. Nagai, Stability of the perovskite structure and possibility of the transition to the post-perovskite structure in CaSiO_3 , FeSiO_3 , MnSiO_3 and CoSiO_3 , *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, ۱۷۷ (۲۰۰۹) ۱۴۷-۱۵۱.
- [۴] D. Lan, Z. Gao, Z. Zhao, G. Wu, K. Kou, H. Wu, Double-shell hollow glass microspheres@ Co_2SiO_4 for efficient electromagnetic wave absorption, *Chemical Engineering Journal*, ۴۰۸ (۲۰۲۱) ۱۲۷۳۱۳.
- [۵] M. El Hadri, H. Ahamdane, M.E.I. Raghni, Effect of sol-gel method on colour properties of the classical cobalt olivine (Co_2SiO_4) ceramic pigment, *Bulletin of Materials Science*, ۴۰ (۲۰۱۷) ۳۷۵-۳۸۲.
- [۶] S.Y. Vaselnia, M. Khajeh Aminian, R.D. Banadaki, Experimental and theoretical study on the structural, electronic, and optical properties within DFT+U, Fxc kernel for LRC model, and BSE approaches. Part I: CoTiO_3 and Co_2TiO_4 pigments, *Powder Technology*, ۳۹۰ (۲۰۲۱) ۵۰-۶۱.

برای رنگدانه‌های سیلیکاتی CoSiO_3 , Co_2SiO_4 بدست آمده عبارت بودند از $L^*=58,27$ و $a^*=20,62$ و $b^*=-19,68$ و برای Co_2SiO_4 , $L^*=42,37$, $a^*=11,41$ و $b^*=-12,19$ بوده است که در شکل (۶) دیده می‌شوند. بازتاب این نمونه‌ها برخلاف رنگدانه‌های قبلی که هر دو کمتر از ۲۰ درصد بودند، با هم اختلاف زیادی را نشان می‌دهند. بازتاب CoSiO_3 کمتر از ۱۵ درصد در کل بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر است در حالی که بازتاب رنگدانه Co_2SiO_4 متغیر بوده و در محدوده مادون قرمز نزدیک ۹۱۵ نانومتر به حدود ۶۰ درصد افزایش یافته است. هرچند در ۴۰۰ و ۶۸۴ نانومتر نیز دارای قله‌های بازتابی حدود ۴۵ درصد است. بدین معنا، نمونه Co_2SiO_4 بسیار مناسب برای مقاصد خنک کاری تابشی از طریق بازتاب تابش مادون قرمز می‌باشد.



شکل (۶) طیف بازتاب نمونه‌های CoSiO_3 , Co_2SiO_4 .

نتیجه‌گیری

با توجه به نیاز صنعت به انواع رنگدانه‌ها از جمله رنگدانه‌های سرامیکی، شناسایی و بررسی خواص نوری آنها بسیار مهم است. طیف سنجی بازتاب نوری و طیف رامان می‌تواند خواص آنها را نشان داده و به اصلاح و افزایش کیفیت آنها کمک کند. چهار رنگدانه CoTiO_3 , Co_2TiO_4 , CoSiO_3 , Co_2SiO_4 با ساختار مشابه از جمله رنگدانه‌هایی هستند، که در این پژوهش مطالعه شدند. به‌طور خلاصه،