

ساخت و بررسی خواص نوری نانو رنگدانه‌های سرامیکی سبز بر پایه اکسید کروم به روش هیدروترمال

عاطفه بابایی دارانی، محسن خواجه امینیان، رضا دهقان بنادکی

آزمایشگاه نانو فیزیک و مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده - در این پژوهش، سه نوع نانو رنگدانه سرامیکی سبز بر پایه اکسید کروم با ترکیب‌های اکسید کروم، کرومات کبالت و اکسید کروم-آلومینیوم به روش هیدروترمال ساخته شده و برای تزئین و رنگ‌آمیزی سرامیک استفاده شده است. برای تهیه این نانو رنگدانه‌ها، ابتدا مقادیر مناسبی از پیش‌ماده‌ها در آب حل شد و سپس با سود و سدیم کربنات pH محلول‌ها تنظیم شدند. آنگاه نمونه‌های حاصله درون اتوکلاو قرار داده شدند و در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفتند. پودرهای بدست آمده پس از شستشو با آب مقطر در دمای ۱۰۰ درجه خشک شدند. نمونه‌های آماده شده توسط آزمون‌های پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبور اپتیکی UV-Vis مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته‌اند. آنالیز XRD نشان داد که نمونه‌های اکسید کروم و کرومات کبالت تک فازی و نمونه اکسید کروم-آلومینیوم چند فازی بوده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داد که برای هر سه ترکیب نانو رنگدانه‌های حرارت داده شده در دمای بالا، در عین نانویی بودن با میانگین اندازه ذرات حدود ۸۰-۱۰۰ نانومتر، کلوخه شده‌اند. طیف عبور اپتیکی UV-Vis از محلول حاوی نانوذرات نیز تایید کننده سبز بودن نمونه‌ها است.

کلید واژه- روش هیدروترمال، نانو رنگدانه سبز، اکسید کروم، کرومات کبالت، اکسید کروم-آلومینیوم

Synthesis and Study the Optical Property of Green Ceramic Nano Pigments Based on Chromium Oxide by Hydrothermal Method

Atefeh Babaei Darani, Mohsen Khajeh Aminian, Reza Dehghan Banadaki

Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract- In this paper, three samples of green nano pigments based on chromium oxide containing Cr_2O_3 , CoCr_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ were synthesized in the aqueous solution by hydrothermal method and they were used for ceramic decoration. For sample preparation, appropriate amounts of precursors were dissolved in distilled water and pH of the solution was controlled by NaOH and Na_2CO_3 . Then samples were put into an autoclave and it was heated at 180°C . The prepared precipitates were washed with distilled water and dried at 100°C . The prepared samples are in the powder shape and were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV/Visible absorption spectra. The results of XRD analysis show that Cr_2O_3 and CoCr_2O_4 were crystallized in a single-phase structure while $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ was crystallized in multi phase structure. SEM images show that the nano pigments were agglomerated while the mean particle size for all three compounds is about 80-100 nm. UV/Vis spectra of the dispersed samples in the water solution confirm a green color for the samples.

Keywords: Green nano pigment, Hydrothermal Method, CoCr_2O_4 , Cr_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

۱- مقدمه

امروزه استفاده از رنگدانه‌هایی که علاوه بر خواص رنگ‌کنندگی، دارای خواص ویژه‌ای نظیر نیمه هادی، مغناطیسی و... هستند از اهمیت خاصی برخوردار است [1,2]. رنگدانه‌هایی با اندازه‌ی کمتر از ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانورنگدانه معرفی می‌شوند. نانورنگدانه‌های اکسید فلزات واسطه دسته مهمی از ترکیبات معدنی بوده که به دلیل دارا بودن خواص ویژه مانند نسبت بزرگ سطح به حجم، فعالیت زیاد و خواص الکترونی و نوری منحصر بفرد، مورد توجه می‌باشند. از طرفی با توجه به این که نانورنگدانه‌ها دارای اندازه ذرات کوچک و سطح وسیعی هستند، انرژی سطحی بالایی داشته و تمایل به جمع شدن یا آگلومره شدن دارند. بنابراین برای سنتز نانورنگدانه‌ها شرایط خاصی لازم است تا از تجمع و توده‌ای شدن آن‌ها جلوگیری شود. از جمله کاربردهای نانو رنگدانه‌ها در صنعت سرامیک می‌باشد. استفاده از این ذرات در سرامیک باعث افزایش انعطاف‌پذیری با ارتقا سختی، توانایی استقامت در برابر ضربه یا کرنش، یا کاهش شکنندگی و بهبود قابلیت اتصال آن به یک جز فلزی می‌شود. سختی باعث افزایش مقاومت سایشی می‌شود. نانورنگدانه‌های سرامیکی سبز بر پایه اکسید کروم به دلیل خواص مقاومتی بالا، در سرامیک، پوشش و در دستگاه چاپ استفاده می‌شود [1]. معمولاً رنگدانه‌های سبز استفاده شده در دستگاه چاپ سرامیک از ترکیبات بر پایه اکسید کروم (Cr_2O_3)، کرومات کبالت (CoCr_2O_4) و اکسید آلومینیوم-کروم ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$) هستند. در حال حاضر روش‌های متعددی برای ساخت و تولید نانوذرات با اندازه، خواص، مورفولوژی و کاربردهای گوناگون وجود دارد که از آن جمله می‌توان روش سل-ژل، هیدروترمال، پلی‌اول، تجزیه حرارتی، هم‌رسوبی، ماکروویو، ترسیب شیمیایی را نام برد [7-1]. در این مقاله نانورنگدانه‌های سرامیکی سبز یاد شده به روش هیدروترمال تهیه و آماده‌سازی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

در این پژوهش از نیتрат کروم ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، کلرید کبالت صنعتی ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)،

آلومینیوم (AlCl_3)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)، سود (NaOH) و کربنات سدیم (Na_2CO_3) برای ساخت نانو رنگدانه‌های سبز استفاده شد. به منظور شناسایی و ارزیابی نمونه‌های سنتز شده، آنالیزهای زیر به کار گرفته شده است. آنالیز پراش اشعه X برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه X'PertPro (40 kV، 30 mA) با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) انجام شد. میکرو گراف SEM برای بررسی ریزساختارها با استفاده از دستگاه با مدل VEGA3 TESCAN تهیه شد. طیف جذب اپتیکی نمونه‌ها نیز با آنالیز UV-Vis در محدوده طول موج ۳۵۰-۷۰۰ نانومتر نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲-۲- روش کار

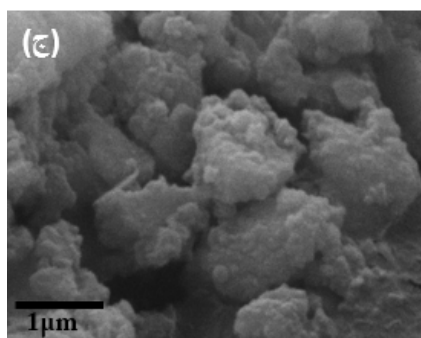
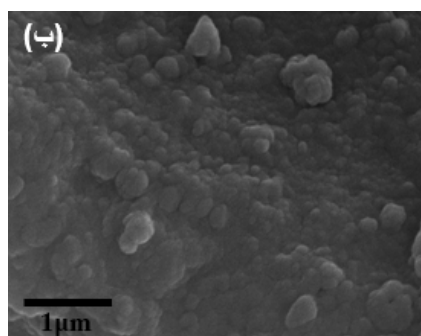
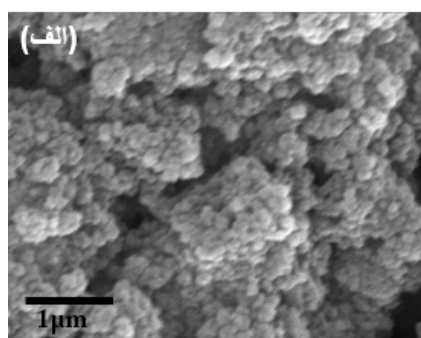
در این بخش مراحل ساخت و آماده‌سازی نانورنگدانه‌های بر پایه اکسید کروم به روش هیدروترمال گزارش شده است. برای ساخت نمونه Cr_2O_3 (S1) محلول ۰/۳ مولار نیترات کروم با استفاده از سود و سدیم کربنات به $\text{pH}=12$ می‌رسد و پس از اضافه کردن اتیلن گلیکول، محلول حاصل درون اتوکلاو ریخته و در دمای ۱۸۰ درجه قرار داده می‌شود. محلول پس از شستشو و خشک کردن در دمای حدود ۱۰۰ درجه، در دمای ۷۷۰ درجه به مدت ۴ ساعت حرارت داده می‌شود. نمونه CoCr_2O_4 (S2) با پیش ماده‌های کلرید کبالت (۰/۱۵ مولار) و نیترات کروم (۰/۳ مولار) همانند روش ساخت نمونه S1 آماده می‌شود. نمونه $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (S3) نیز به همان شیوه فقط با این تفاوت که از کلرید آلومینیوم (۰/۱۵ مولار) و نیترات کروم (۰/۳ مولار) به عنوان پیش ماده استفاده شده، تهیه می‌شود. پس از آماده‌سازی محلول‌ها، نمونه‌ها در کارخانه به روش اسپری بر روی کاشی چاپ شدند.

۳- نتایج و بحث

خواص مواد در مقیاس نانو به شکل و اندازه آن‌ها بستگی دارد. از این رو مطالعه و بررسی مورفولوژی، شکل و اندازه ضروری است. روش‌های مختلفی برای تعیین شکل و اندازه ذرات وجود دارد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها، میکروسکوپ الکترونی است. اغلب برای بررسی مورفولوژی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود. از این رو تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده و حرارت

۶۲/۷۹ ، برای کرومات کبالت ۱۵/۰۴ و برای اکسید کروم-آلومینیوم ۱۳/۴۹ نانو متر بدست می‌آید.

با توجه به این که رنگدانه‌ها جز دسته مواد رنگی محسوب می‌شوند و در ناحیه نور مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر دارای جذب هستند، مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده توسط طیف عبور اپتیکی UV-Vis از محلول حاوی نانوذرات انجام شد. طیف عبور اپتیکی نمونه‌های ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده‌است. طیف جذبی بدست آمده بیانگر آن است که نمونه‌ها در اطراف ۵۰۰-۶۰۰ نانومتر دارای قله جذبی هستند که گویای رنگ سبز حاصل شده است.



شکل ۱: تصاویر SEM نمونه‌های پودری حرارت داده شده در دمای ۷۷۰ درجه (الف) Cr_2O_3 و (ب) CoCr_2O_4 و (ج) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

داده شده در دمای ۷۷۰ درجه در شکل ۱ نشان داده شده است. تصویر (الف) تصویر SEM نمونه اکسید کروم است که نشان می‌دهد ذرات رنگدانه حاصل کروی شکل بوده و نیز ذرات ریز و به هم چسبیده‌اند یا به عبارتی کلوخه‌ای شده است. کلوخه‌ای شدن در اثر حرارت دهی در دمای بالا پدید آمده است. میانگین اندازه ذرات این ترکیب تقریباً ۸۲ نانومتر است. تصویر (ب) شکل ۱ تصویر SEM مربوط به ترکیب کرومات کبالت بوده که نانوذرات ریز آن به صورت کروی بوده و در مقایسه با تصویر (الف) دارای اندازه ذرات بزرگتری است و میانگین اندازه ذرات آن حدوداً ۹۴ نانومتر است. تصویر (ج) شکل ۱ تصویر SEM ترکیب اکسید کروم-آلومینیوم است. این تصویر نشان دهنده کلوخه‌ای شدن شدید این ترکیب است. میانگین اندازه ذرات آن نیز ۱۰۱ نانومتر است. شکل ۲ طیف‌های XRD نمونه‌های ساخته شده و حرارت داده شده در دمای ۷۷۰ درجه را نمایش می‌دهد. همان طور که از طیف‌های XRD مشاهده می‌شود، نمونه اکسید کروم در تصویر (الف) دارای فاز بلوری رومبوهدرال با گروه فضایی $R\bar{3}c$ و پارامترهای شبکه $a = 4.937^\circ\text{A}$, $b = 4.937^\circ\text{A}$, $c = 13.530^\circ\text{A}$ است. در واقع در حین فرایند هیدروترمال بستری جهت شکل‌گیری نانو ذرات شکل می‌گیرد که باعث شکل‌گیری باندهای Cr-O شده و حرارت‌دهی در دمای ۷۷۰ درجه باعث شکل‌گیری نانو ذرات Cr_2O_3 می‌شود. نمونه کرومات کبالت نشان داده شده در تصویر (ب) دارای فاز بلوری Cubic با گروه فضایی $\text{Fd-}3m$ و پارامترهای شبکه $a=b=c = 8.334^\circ\text{A}$ است. برای نمونه اکسید کروم-آلومینیوم نشان داده شده در تصویر (ج) چند فاز بلوری ایجاد شده‌اند. با توجه به این طیف‌ها می‌توان دریافت که ترکیب‌ها تک فازی بوده‌اند و فاقد هر گونه ناخالصی یا فازی مربوط به ترکیبی غیر از ترکیبات موردنظر است. در مواد بلوری، پهنای قله پراش اشعه X با کاهش ضخامت بلورک‌ها افزایش می‌یابد. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، از عرض قله در نصف ارتفاع بیشینه و رابطه شرر استفاده شد.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

در رابطه (۱) t اندازه بلورک، λ طول موج تابش اشعه X، θ زاویه براگ و β پهنای بلندترین قله در نصف ارتفاع بیشینه است. اندازه بلورک‌های نانوذرات اکسید کروم

۴- نتیجه گیری

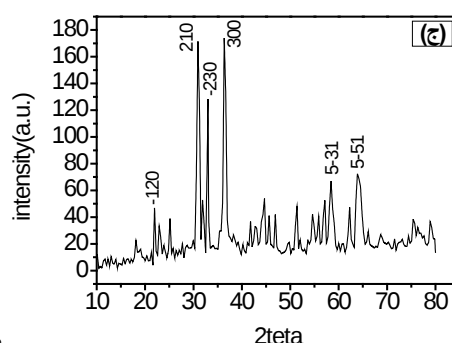
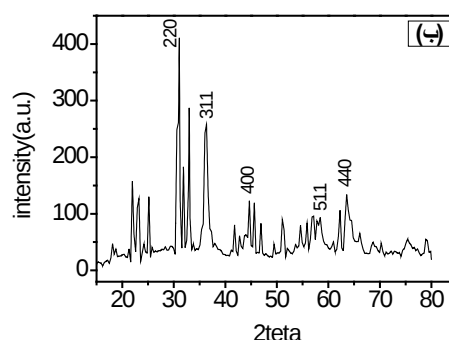
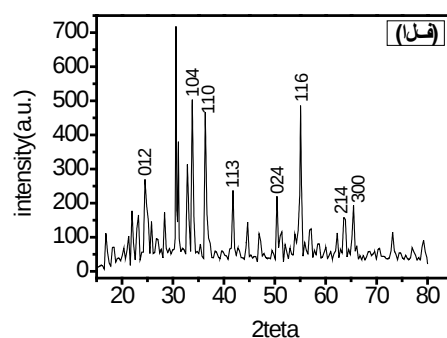
در این تحقیق نانو رنگدانه سبز بر پایه اکسید کروم به روش هیدروترمال ساخته شد. با توجه به نتایج XRD رنگدانه‌های Cr_2O_3 و CoCr_2O_4 تک فازی بوده و به ترتیب دارای گروه فضایی R-3c و Fd-3m هستند. ترکیب $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ دارای چند فاز بلوری بوده و اندازه بلورک‌های آن ۶۲/۷۹ و ۱۵/۰۴ و ۱۳/۴۹ نانومتر است. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان می‌دهد نانوذرات کلوخه شده و میانگین اندازه ذرات برای Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 ، $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ به ترتیب ۸۲ و ۹۴ و ۱۰۱ نانومتر است.

سپاسگزاری

از شرکت کاشی مسعود که ما را در انجام چاپ نمونه‌ها یاری رساندند تشکر و قدردانی می‌شود.

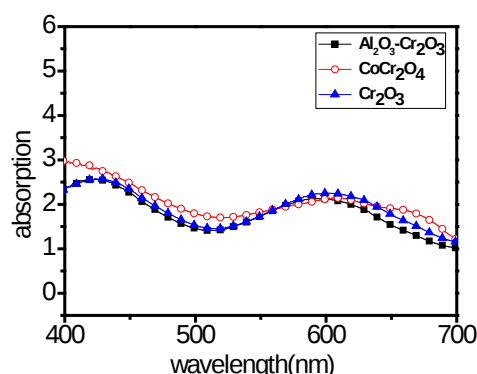
مراجع

- [1] م. صلواتی نیاسری، ا. سبحانی، "نانو رنگدانه‌ها"، انتشارات علم و دانش، ۱۳۸۸.
- [2] ف. کریم‌زاده، ا. قاسمعلی، س. سالمی‌زاده، "نانو مواد(خواص، تولید و کاربرد)"، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.
- [3] 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.
- [4] H.L. Zhang, S.T. Liang, M.T. Luo, M.G. Ma, P.P. Fan, H.B. Xu, P. Li, Y. Zhang, "Preparation and color performance control of Cr_2O_3 green pigment through thermal decomposition of chromium hydroxide precursor", Mater. Lett., 117, 244-247, 2014.
- [5] F. Farzaneh, M. Najafi, "Synthesis and Characterization of Cr_2O_3 Nanoparticles with Triethanolamine in Water under Microwave Irradiation", J. Sci. I. R. Iran., 22(4), 329-333, 2011.
- [6] Sh.Kh. Durrani, S.Z. Hussain, Kh. Saeed, Y. Khan, M. Arif, N. Ahmed, "Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels", Turk. J. Chem., 36, 111 – 120, 2012.
- [7] D. Jasaitis, A. Beganskienė, J. Senvaitienė, A. Kareiva, R. Ramanauskas, R. Juškenas, A. Selskis, "Sol-gel synthesis and characterization of cobalt chromium spinel CoCr_2O_4 ", chemija., 22(2), 125-130, 2011.



ش

کل ۲: طیف XRD نمونه‌های پودری ساخته شده و حرارت داده شده در دمای ۷۷۰ درجه (الف) Cr_2O_3 و (ب) CoCr_2O_4 و (ج) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$



شکل ۳: طیف UV-Vis نمونه‌های ساخته شده به صورت محلول