وزارت علوم تحقیقات و فناوری
مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۶ (۱۳۹۱)، ۲۷۰- ۲۶۳

نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

ساخت رنگدانه نانوساختار آبی آلومینات کبالت به روش هیدروترمال

مژده موسایی[۱]، محمدعلی فقیهی ثانی[۲*]، سعید باغشاهی[۳]، مرتضی احسانی[۴]

۱ـ کارشناس ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۹۳۳- ۱۴۱۵۵

۲ـ دانشیار، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۹۳۳- ۱۴۱۵۵

۳ـ دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹

۴ـ دانشیار، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۲- ۱۴۹۷۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق به منظور ساخت رنگدانه نانو ساختار آلومینات کبالت روش هیدروترمال انتخاب شد. ابتدا مقادیر مناسبی از $CoCl_2.6H_2O$ و $AlCl_3.6H_2O$ در آب مقطر حل شد و سپس با کانی‌سازهای NaOH سه مولار و $NaOH/Na_2CO_3$ با نسبت مولی ۱ به ۳ تیتر شد تا pH به مقدار مورد نظر رسید. آنگاه نمونه حاصل، داخل اتوکلاو از جنس فولاد ضد زنگ با جداره داخلی تفلون، قرار داده شد و در دماها و زمان‌های مختلف تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفت. در نهایت رسوب حاصل با آب مقطر شستشو، صاف و در دمای $80\ ^oC$ خشک شد. پودر به دست آمده برای شناسایی فازی، رنگ‌سنجی و ریزساختار تحت آزمون‌های XRD، SEM، TEM و رنگ‌سنجی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد با افزایش زمان و دمای عملیات هیدروترمال، فاز $CoAl_2O_4$ به قیمت از بین رفتن فازهای Co-Al-LDH و AlO(OH) تشکیل شد. هم‌چنین با افزایش زمان عملیات هیدروترمال، در دمای ثابت $245\ ^oC$ به علت کاهش فاز Co-Al-LDH و تشکیل فاز $CoAl_2O_4$، a^* کم و پارامتر b^* منفی‌تر شده که نشان‌دهنده رنگ آبی است. پارامتر L^* نیز با افزایش خلوص نمونه افزایش یافت. بنابراین نمونه ساخته شده در دمای ثابت $245\ ^oC$ و زمان ۲۴ ساعت با کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. تصاویر TEM نشان داد که اندازه دانه‌ها ۲۰۰-۱۵۰ نانومتر است. همچنین نتایج توزیع اندازه ذرات و تصاویر SEM از پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف عملیات هیدروترمال کلوخه‌شدن را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه، هیدروترمال، آلومینات کبالت، اسپینل.

Hydrothermal Synthesis of $CoAl_2O_4$ Blue Nano Structure Pigment

M. Mousaei[1], M. A. Faghihi Sani*[1], S. Baghshahi[2], M. Ehsani[3]

[1] Department of Materials Engineering, Science and Researches Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14155-4933, Tehran, Iran

[2] Deptartment of Materials, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, P.O. Box: 34149-16818, Qazvin, Iran

[3] Iran Polymer & Petro Chemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 01-11-2011 Accepted: 30-04-2012 Available online: 10-12-2012

Abstract

In this research, in order to synthesize nano structure cobalt aluminate pigments hydrothermal method was used. First, appropriate amounts of $CoCl_2.6H_2o$ and $AlCl_3.6H_2$ were disolved in distilled water and titrated by 3M NaOH and $NaOH/Na_2CO_3$ mineralizers with the molar ratio of 1:3 in order to achieve desired pH. Then samples were put into a teflon lined stainless steel autoclave and hydrothermally treated at different temperatures and times. Finally, the prepared precipitates were washed with distilled water, filtered and dried at 80^oC. The powders were analyzed for the formed phases, colorimetry, and morphology and particle size distribution by XRD, CIELab, SEM and TEM. The XRD results showed that by increasing time and temperature of hydrothermal treatment, $CoAl_2O_4$ formed in expense of Co-Al-LDH and AlO(OH) phases. Also, by increasing hydrothermal time in a fixed temperature (245^oC), because of decreasing Co-Al-LDH and formation of $CoAl_2O_4$, a^* parameter decreased and b^* parameter (representing blue color) became more negative. L^* parameter also increased by increasing purity of the samples. Thus, the sample synthesized at 245^oC for 24 hr with $NaOH/Na_2CO_3$ mineralizer was selected as the optimum sample. TEM analysis showed that the size of grains were about 100-150nm. Also particle size distribution results and SEM images showed agglomeration of particles in different hydrothermal times. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 263-270© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Pigment, Hydrothermal, Cobalt aluminate, Spinel.

***Corresponding author: faghihi@sharif.edu**

۱ـ مقدمه

نانورنگدانه‌ها، مواد آلی یا غیرآلی غیر قابل حل در زیرلایه یا چسب‌ها با اندازه ذره کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر هستند که اخیرا برای دکوراسیون چاپ کاشی‌های سرامیکی با استفاده از سیستم چهار رنگی (رنگ‌های آبی، قرمز، زرد و سیاه) توسعه یافته‌اند. تزیین سرامیک‌ها به وسیله چاپگر جت یک زمینه جدید از کاربردها است [۱]. نانو رنگدانه آبی آلومینات کبالت یکی از چهار نانو رنگدانه سیستم CMYK است که به‌دلیل خواص نوری مؤثرش به‌طور وسیعی در صنایع سرامیک، شیشه، نقاشی و در لامپ‌های تلویزیون رنگی به عنوان رنگدانه نورتاب کنتراست بالا کاربرد دارد [۲]. منشا اصلی رنگدانه‌های آبی سرامیکی در ترکیباتی مثل Co_2SiO_4، $(Co,Zn)_2SiO_4$ و $CoAl_2O_4$ کبالت است. کارآیی رنگی رنگدانه‌های بر پایه کبالت وابستگی زیادی به پایداری حرارتی آن، قابلیت واکنش‌پذیری شیمیایی نسبت به ترکیبات لعاب و هم‌چنین به عدد همسایگی یون‌های Co^{2+} دارد. (همسایگی چهاروجهی به هشت‌وجهی ترجیح داده می‌شود) [۳،۴]. از دهه ۱۹۸۰، روش‌های شیمیایی تر برای تولید اسپینل $CoAl_2O_4$ خیلی ریز و در مقیاس نانو به کار گرفته شد [۵]. روش‌های ساخت برای تعیین خواص نهایی رنگدانه‌های غیرآلی از جمله رنگ، اندازه ذره و پایداری حرارتی و شیمیایی اهمیت ویژه‌ای دارد [۳]. در سال‌های اخیر به‌منظور افزایش واکنش‌پذیری و سرعت نفوذ ذرات در ساخت رنگدانه‌های سرامیکی از روش‌های شیمیایی به جای روش سرامیکی (حالت جامد) استفاده می‌شود. اسپینل آلومینات کبالت حاصل از فرآیند شیمیایی تر، امکان کنترل خوبی از نظر استوکیومتری دارد و موجب گسترش ساختار اسپینل با خلوص بالا و در نتیجه استحکام رنگی خوب با درجه سیرشدگی رنگ بالا می‌شود [۶]. از جمله روش‌های ساخت رنگدانه آلومینات کبالت عبارتند از واکنش حالت جامد، سل ژل، میکروامولسیون، هم‌رسوبی، هیدروترمال، ژل پلیمری، روش احتراقی و رسوب هتروژن [۷،۸]. در میان این روش‌ها، روش هیدروترمال به عنوان یک فرآیند ساده و ایمن از نظر محیطی، به خوبی شناخته شده است و نیاز به حلال آلی و فرآیندهای اضافی همچون کلسیناسیون ندارد. این روش هنوز مشکلاتی مثل بازده پایین (کمتر از ۷۰ درصد) و زمان واکنش طولانی و قابلیت کنترل ناچیز اندازه ذره دارد. یک روش موثر برای افزایش بازده و قابلیت کنترل اندازه ذره استفاده از محلول آبی نمک‌های فلزات همگن به عنوان محلول اولیه است [۵]. در این روش پایداری، رنگ و اندازه ذره از محصول نهایی به مقدار pH، غلظت‌های کانی‌ساز، دما و زمان واکنش وابسته خواهد بود. همچنین سازوکارهای هیدروترمال در موارد مختلف با هم متفاوت هستند. به‌طور مثال در آماده‌سازی $CoAl_2O_4$ و $ZnAl_2O_4$، چن و همکارانش پیشنهاد کردند که محصول نهایی از پیش ماده LDH [1] با فرمول $[M^{2+}_{1-x}\ M^{3+}_{x}(OH)_2].[A^{m-}]_{x/m}.\ nH_2O$ رسوب می‌کند [۹]. پودرهای نانو ساختار ساخته شده به روش شیمیایی با استفاده از واکنش هیدروترمال، همگنی شیمیایی بهتر و اندازه ذره ریزتر همراه با کنترل بهتری از ریزساختار ذره نشان می‌دهند که به واسطه آن رشد ذره تحت این شرایط رخ می‌دهد. این ویژگی‌ها قابلیت زینترپذیری پودرهای سرامیکی خیلی ریز در دمای پایین را بهبود بخشیده و یک میکرو ساختار زینتر شده دانه ریز همگن دارای خواص مکانیکی و الکتریکی بهتر تولید می‌کند [۱۰]. در این تحقیق، روش هیدروترمال به‌عنوان یک روش مناسب برای آماده‌سازی رنگدانه نانو ساختار آبی آلومینات کبالت، به دلیل مزایای آن از جمله مواد اولیه ارزان، به وجود آمدن مستقیم پودر از محلول و امکان دسترسی مستقیم به نانو پودر بدون نیاز به کلسیناسیون و آسیاب انتخاب شد [۱۱،۱۲]. ارائه یک سیستم کانی‌سازی مناسب برای ساخت آلومینات کبالت به روش هیدروترمال که بتواند پایداری حرارتی فاز Co-Al-LDH را که عامل بحرانی در ساخت پودرهای آلومینات کبالت است را با کنترل عامل‌هایی از جمله زمان و دما کاهش دهد به عنوان هدف این تحقیق در نظر گرفته شد.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

در این تحقیق از کلرید کبالت ۶ آبه، با خلوص ۹۹٪، کربنات سدیم، با خلوص۹۹٪، هیدروکسید سدیم با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک و کلرید آلومینیم ۶ آبه با خلوص ۹۹٪ از شرکت فلوکار برای ساخت آلومینات کبالت نانو ساختار استفاده شد.

۲ـ۲ـ روش کار

مراحل ساخت رنگدانه شامل توزین مواد اولیه، انحلال، تیترکردن، تشکیل رسوب، عملیات هیدروترمال، سانتریفوژ، صاف و خشک‌کردن بود. تیترکردن توسط کانی‌ساز تک‌جزئی NaOH سه مولار و کانی‌ساز دوجزئی $NaOH/Na_2CO_3$ با نسبت مولی ۱ به ۳ در pH مورد نظر انجام شد. پس از تشکیل رسوب، نمونه داخل اتوکلاو در دماها و زمان‌های مختلف تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفت. پس از خنک‌شدن اتوکلاو، رسوب حاصل چندین مرحله با آب مقطر شستشو، سانتریفوژ، صاف و در دمای ۸۰ °C خشک شد. شناسایی فازی، تعیین پارامترهای رنگی و ریزساختار پودر حاصل به کمک آزمون‌های XRD، CIE-Lab، SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به کاربرد رنگدانه در چاپگرهای جت، رنگدانه حاصل در لعاب‌های دکور رو لعابی به میزان ۳ درصد اعمال و در کوره پخته شد. در نهایت ویژگی‌های رنگی لعاب حاصل به روش CIELab اندازه‌گیری شد. برای این منظور مقدار ۳ گرم از رنگدانه آلومینات کبالت ساخته شده به روش هیدروترمال به همراه ۵۰ گرم پودر چاپ (SiO_2=51.7, Al_2O_3=8.93, Fe_2O_3=0.19, CaO=10, MgO=0.1, K_2O=5.65, Na_2O=1.33,

1- Layered double hydroxide

(B_2O_3=7.7, ZnO=9.65, PbO=4.73) و ۳۵ میلی‌لیتر روغن چاپ (دی اتیلن گلیکول) به مدت ۴ دقیقه آسیاب سریع و مخلوط شد. همین شرایط برای نمونه مرجع (آلومینات کبالت تجاری با اندازه ذرات زیر ۲۵ میکرون) نیز تکرار شد. سپس لعاب رولعابی حاوی رنگدانه‌های ساخته شده و تجاری توسط شابلون بر روی دو کاشی لعاب اپک خورده سفید اعمال شد. هر دو کاشی در کوره در دمای ^{o}C ۱۰۴۰ و مدت ۳۰ دقیقه پخت شد و تحت آزمون رنگ‌سنجی قرار گرفت.

۳ـ نتایج و بحث

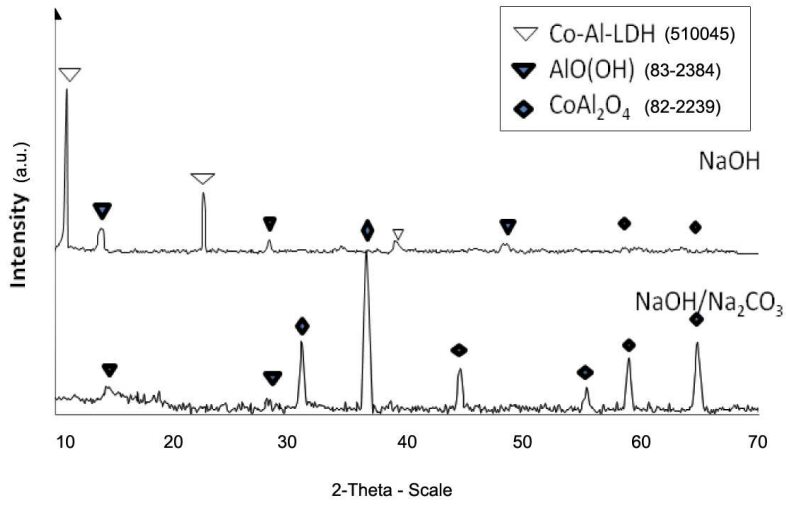
۳ـ۱ـ بررسی اثر کانی‌سازهای مختلف بر تشکیل فاز آلومینات کبالت

در فرآیند هیدروترمال، کانی‌ساز یکی از عوامل مؤثر در به وجود آمدن فاز مورد نظر است. شکل ۱ الگوهای XRD پودرهای ساخته شده در حضور کانی‌سازهای NaOH و $NaOH/Na_2CO_3$ در دمای ^{o}C ۲۴۵ و برای مدت زمان ۲۴ ساعت در محفظه اتوکلاو را نشان می‌دهد. همان‌طور که از روی الگوهای XRD مشخص است با انجام فرآیند هیدروترمال در حضور کانی‌ساز NaOH مقدار کمی از فاز $CoAl_2O_4$ (شماره کارت استاندارد ۲۲۳۹-۸۲) تشکیل شده است. همچنین مقدار زیادی از فاز Co-Al-LDH (شماره کارت استاندارد ۵۱۰۰۴۵) و مقدار کمی نیز از فاز گاما AlO(OH) (شماره کارت استاندارد ۲۳۸۴-۸۳) نیز دیده می‌شود. رنگ سبز محصول حاصل را می‌توان به حضور مقدار زیاد فاز Co-Al-LDH (هیدروکسید دوتایی لایه‌ای Co و Al) نسبت داد. با استفاده از کانی‌ساز دو جزئی $NaOH/Na_2CO_3$ (با نسبت مولی ۱ به ۳) در دمای ^{o}C ۲۴۵ و برای مدت ۲۴ ساعت، مقدار فاز آلومینات کبالت افزایش یافت و فاز Co-Al-LDH به قیمت تشکیل $CoAl_2O_4$ از بین رفت. کانی‌ساز، هم از نظر کنترل pH و حضور کاتیون قلیایی و آنیون OH^- می‌تواند بر تشکیل فاز آلومینات کبالت اثر داشته باشد.

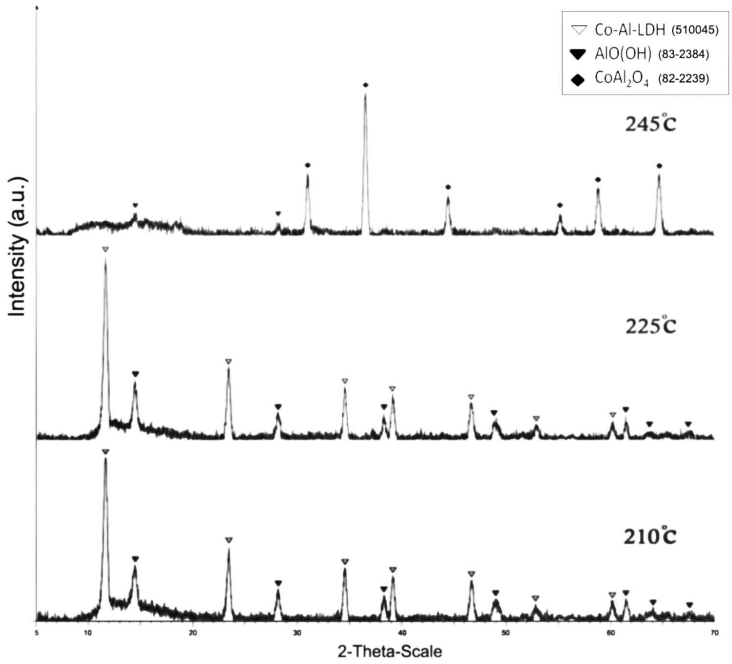
بنابراین با توجه به نتایج XRD کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ به عنوان کانی‌ساز مناسب انتخاب شد.

۳ـ۲ـ بررسی اثر دمای هیدروترمال بر تشکیل فاز آلومینات کبالت

نتایج XRD به دست آمده در مدت زمان ثابت ۲۴ ساعت در دماهای ^{o}C ۲۱۰، ^{o}C ۲۲۵ و ^{o}C ۲۴۵ در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ در شکل ۲ ارائه شده است. همان طور که از روی الگوهای XRD مشاهده می‌شود در دمای ۲۱۰ و ^{o}C ۲۲۵، نمونه حاصل حاوی فازهای Co-Al-LDH و AlO(OH) است. فاز $CoAl_2O_4$ در هیچ یک از این دو دما تشکیل نشده است و رنگ بنفش آنها نیز تاییدی بر این موضوع است. در حالی که با افزایش دما به ^{o}C ۲۴۵ فازهای Co-Al-LDH و AlO(OH) به قیمت تشکیل $CoAl_2O_4$ از بین رفته است. بنابراین دما نیز یکی از عوامل مهم در تشکیل فاز آلومینات کبالت است. در دمای کمتر از ^{o}C ۲۱۰، فاز بلوری هیدروکسید دوتایی لایه‌ای $Co_{1-x}Al_x$ تشکیل شده و با افزایش دما به ^{o}C ۲۱۵، فاز بی‌شکل $Al(OH)_3$ شروع به بلوری‌شدن به شکل γ-AlO(OH) کرده و با افزایش دمای هیدروترمال فاز بلوری $CoAl_2O_4$ تشکیل می‌شود [۲].



شکل ۱: الگوهای XRD پودرهای ساخته شده در حضور کانی‌سازهای مختلف در دمای ^{o}C ۲۴۵ و مدت زمان ۲۴ ساعت.



شکل ۲: الگوهای XRD پودرهای ساخته شده در دماهای مختلف در زمان ثابت ۲۴ ساعت در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$.

۳ـ۳ـ بررسی اثر زمان عملیات هیدروترمال بر تشکیل فاز آلومینات کبالت

یکی دیگر از عوامل مؤثر در روش هیدروترمال، زمان است. تغییرات زمان بر نوع فازهای موجود، اندازه نهایی ذرات و رنگ رسوب حاصل بعد از عملیات هیدروترمال موثر است. در شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های اتوکلاو شده طی زمان‌های ۴، ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت در دمای ۲۴۵ °C در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ ارائه شده است. در مدت زمان ۴ ساعت نمونه حاصل بنفش رنگ و حاوی فازهای Co-Al-LDH و AlO(OH) است ولی فاز $CoAl_2O_4$ تشکیل نشده است. بعد از گذشت ۸ ساعت، نمونه حاصل آبی رنگ و فازهای Co-Al-LDH و AlO(OH) به‌شدت کاهش یافته و فاز $CoAl_2O_4$ به‌مقدار زیاد تشکیل شده است. پس از گذشت ۱۶ ساعت بر شدت پیک‌های $CoAl_2O_4$ افزوده شده و فازهای فرعی به تدریج با افزایش زمان عملیات هیدروترمال از بین رفته، به‌طوری که در زمان ۲۴ ساعت به تک فاز آلومینات کبالت دست یافته شد. بنابراین زمان عامل مهمی در تشکیل فاز $CoAl_2O_4$ بوده و با افزایش زمان عملیات هیدروترمال انحلال Co-Al-LDH به‌شدت افزایش یافته است.

طبق واکنش ۱ فرآیند تشکیل $CoAl_2O_4$ از سازوکار انحلال-رسوب پیروی می‌کند و به این صورت توصیف می‌شود که بعد از انحلال Co-Al-LDH، یون کبالت به مجاورت بلور گاما AlO(OH) نفوذ می‌کند و بخار آب در دمای ساخت، فوق اشباع را افزایش می‌دهد و غلظت ماده حل شده به مقداری می‌رساند که جوانه‌زنی به‌وسیله رسوب رخ دهد [۱۱].

$$[Co_{1-x}\ Al_x\ (OH)_2](Cl^-)_x\ .nH_2O_{(s)} + (3x-1)\gamma\text{-}AlO(OH)_{(s)} + (1-x)OH^-_{(aq)} = xCoAl_2O_{4\ (s)} + x\ Cl^-_{(aq)} + (1+n+x)\ H_2O_{(l)}$$

(واکنش ۱)

مقادیر a^*، b^* و L^* در کنار C^* و h نمونه‌های ساخته شده در جدول ۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان عملیات هیدروترمال، a^* کاهش و L^* افزایش و b^* در جهت منفی افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند به علت کم‌شدن فاز Co-Al-LDH و تشکیل بیش‌تر فاز $CoAl_2O_4$ باشد که نشان‌دهنده شدت رنگ آبی است. بهترین راه بررسی کیفیت رنگ رنگدانه، ارزیابی خلوص رنگی (C^*) و فام (h) است که مطابق رابطه ۱ و ۲ تعیین می‌شود [۱۳]:

$$C^*_{ab}=\{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2} \quad (۱)$$

$$h_{ab}=\tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (۲)$$

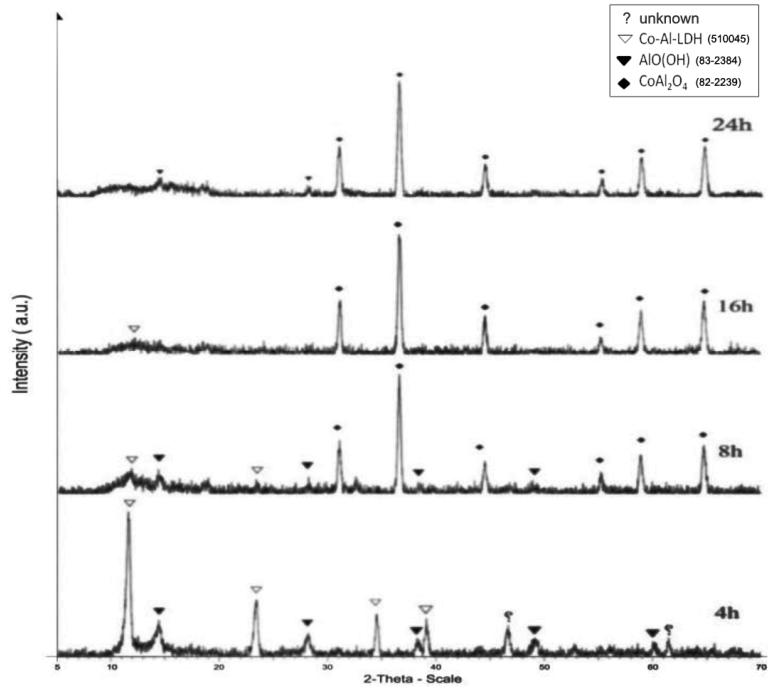
جدول ۱: نتایج رنگ‌سنجی پودرهای ساخته شده در زمان‌های ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت در دمای ثابت ۲۴۵ °C.

نمونه	a^*	b^*	L^*	C^*	H
۸ ساعت	-۸,۰۲	-۲۷,۹۳	۴۹,۱۷	۲۹,۰۶	۱۰۶,۰۲
۱۶ساعت	-۵,۱۱	-۳۶,۴۴	۵۰,۶۳	۳۶,۷۹	۹۷,۹۸
۲۴ساعت	-۳,۵۶	-۳۸,۲۹	۵۳,۳۶	۳۸,۴۵	۹۵,۳۱

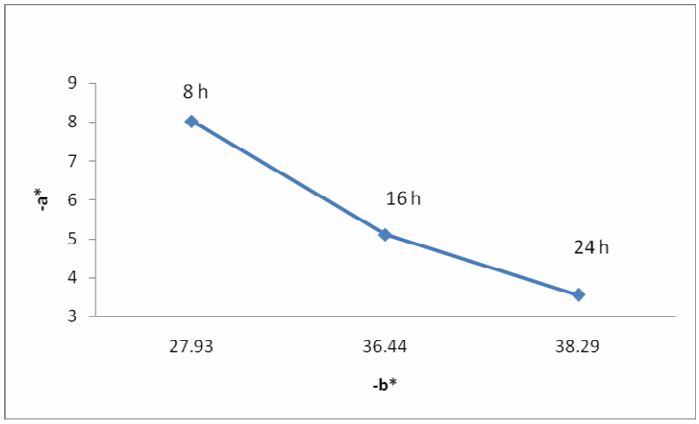
همچنین با افزایش زمان عملیات هیدروترمال، خلوص رنگی (C^*) و درخشندگی (L^*) نمونه‌ها به‌علت کاهش فازهای فرعی و تشکیل بیش‌تر فاز آلومینات کبالت افزایش یافت.

شکل ۴ نمودار a^*- بر حسب b^*- برای نمونه‌های ساخته شده به‌روش هیدروترمال در زمان‌های ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه ۲۴ ساعت دارای بیش‌ترین مقدار b^* و کم‌ترین مقدار a^* در جهت منفی است.

همان‌طور که از روی الگوهای XRD مشاهده شد در دماهای کم‌تر از ۲۴۵ °C فاز $CoAl_2O_4$ تشکیل نشد، به‌همین دلیل پودر به‌دست آمده در دماهای ۲۱۰ و ۲۲۵ °C تحت آزمون رنگ‌سنجی قرار نگرفت.

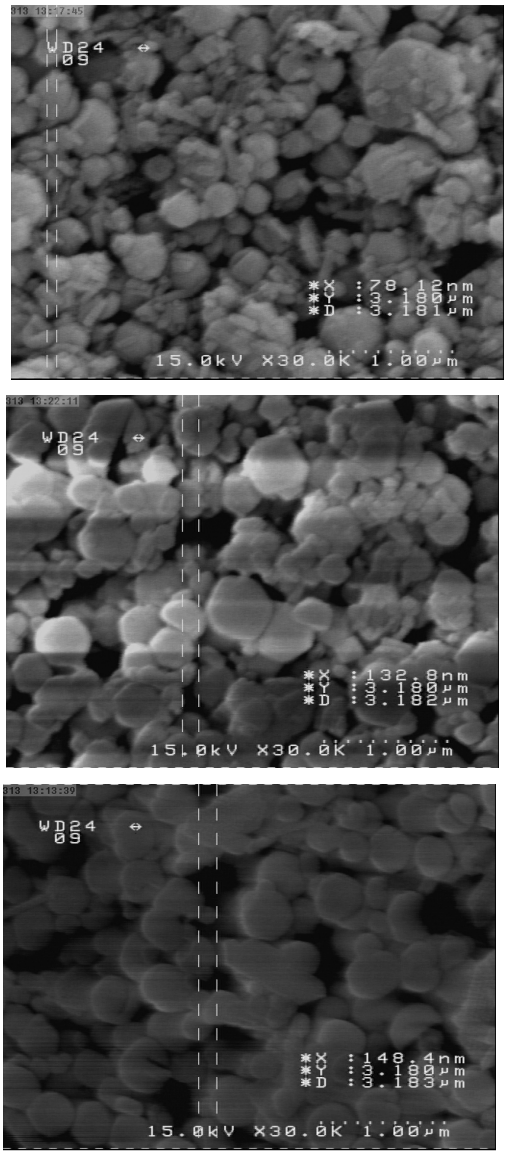


شکل ۳: الگوهای XRD پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف در دمای ثابت ۲۴۵ °C در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$.



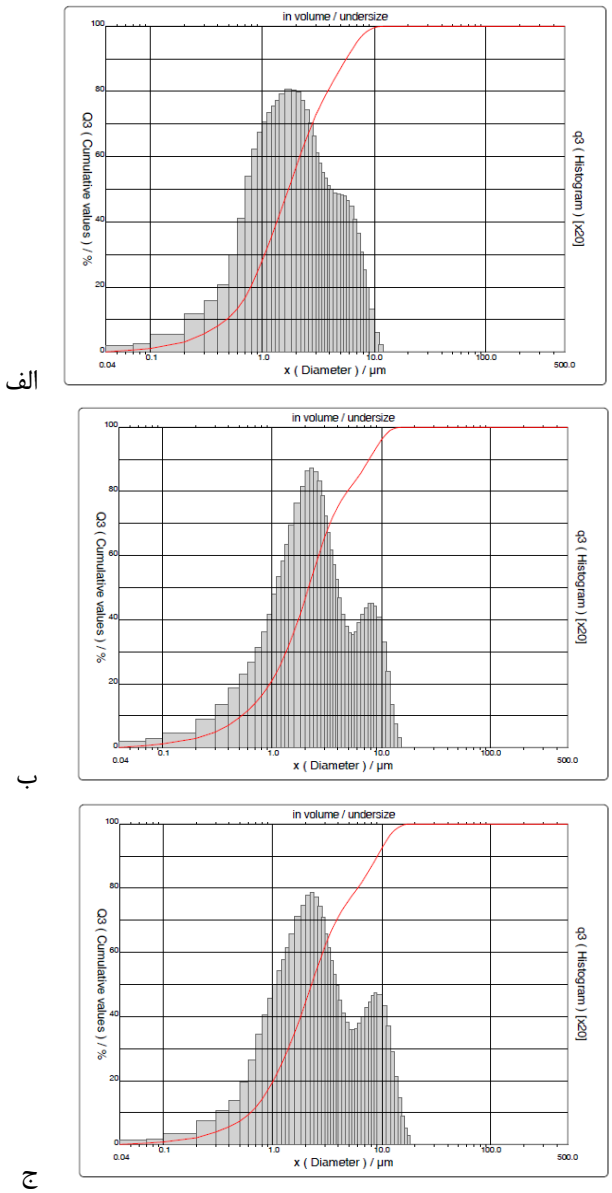
شکل ۴: تغییرات a^*- و b^*- از پودرهای ساخته شده در دمای ثابت ۲۴۵ °C در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ در زمان‌های مختلف عملیات هیدروترمال.

شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به پودرهای ساخته شده در زمان‌های ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت که در دمای ثابت ۲۴۵ °C تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. تصاویر SEM از پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف هیدروترمال نشان می‌دهد ذرات رنگدانه حاصل به شدت کلوخه‌ای شده‌اند. با افزایش زمان عملیات هیدروترمال از ۸ به ۱۶ ساعت اندازه ذرات به علت تشکیل بیشتر آلومینات کبالت افزایش یافت، ولی از ۱۶ به ۲۴ ساعت فازهای فرعی از بین رفت و اندازه ذرات افزایشی نداشت. با افزایش زمان عملیات هیدروترمال، انحلال فاز Co-Al-LDH افزایش یافت و به قیمت تشکیل $CoAl_2O_4$ از بین رفت و یا حداقل به مقداری که توسط XRD قابل تشخیص نبود رسید.



شکل ۵: تصاویر SEM مربوط به پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف هیدروترمال در دمای ثابت ۲۴۵°C در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ (الف) ۸ ساعت، (ب) ۱۶ ساعت و (ج) ۲۴ ساعت.

نتایج توزیع اندازه ذرات پودرهای ساخته‌شده در زمان‌های ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت که در دمای ثابت ۲۴۵ °C تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفته‌اند در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان عملیات هیدروترمال از ۸ به ۱۶ و از ۱۶ به ۲۴ ساعت نمودار دو شاخه‌ای شده که نشان‌دهنده کلوخه‌شدن (شاخه سمت راست) است. در جدول ۲ نیز توزیع اندازه ذرات پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف عملیات هیدروترمال با هم مقایسه شده است.



شکل ۶: توزیع اندازه ذرات پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف عملیات هیدروترمال در دمای ثابت ۲۴۵ °C در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ (الف) ۸ ساعت، (ب) ۱۶ ساعت و (ج) ۲۴ ساعت.

جدول ۲: مقایسه توزیع اندازه ذرات (برحسب میکرومتر) پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف هیدروترمال در دمای ثابت ۲۴۵ °C در حضور کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$.

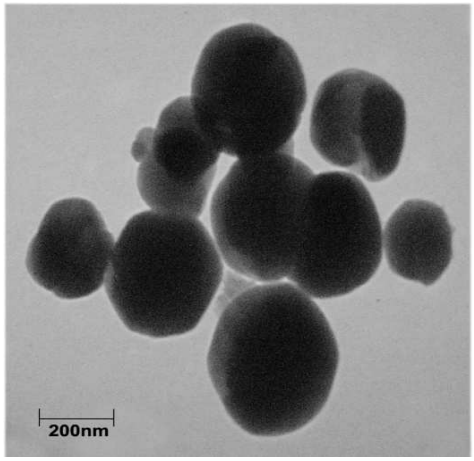
نمونه	$d_{۹۰}$	$d_{۵۰}$	$d_{۱۰}$	قطر میانگین (μm)
۸	۵,۶۳	۱,۷۱	۰,۴۸	۲,۴۱
۱۶	۹,۰۹	۲,۲۸	۰,۶۳	۳,۵۷
۲۴	۷,۷۵	۲,۱۶	۰,۵۳	۳,۱۲

برای محاسبه اندازه بلورک آلومینات کبالت ساخته شده در مدت زمان‌های ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت در دمای ثابت ۲۴۵ °C از رابطه شرر استفاده شد. همان‌طور که از روی الگوهای XRD مشاهده شد، در یک دمای ثابت با افزایش زمان هیدروترمال (از ۸ به ۲۴ ساعت) اندازه بلورک‌ها تغییر چندانی نداشت. قطر بلورک‌های $CoAl_2O_4$ با استفاده از رابطه شرر برابر ۱۸,۰۲ نانومتر است. همچنین نتایج توزیع اندازه ذرات از پودرهای ساخته شده در زمان‌های مختلف عملیات هیدروترمال کلوخه‌شدن را نشان داد. همان‌طور که از شکل مشخص است اندازه ذرات در حدود ۲۰۰-۱۵۰ نانومتر است. در جدول ۳ پارامترهای a^* و b^* و L^* ازلعاب رو لعابی حاوی رنگدانه‌های آلومینات کبالت ساخته‌شده و تجاری بعد از اعمال بر روی کاشی لعاب‌خورده آورده شده است.

جدول ۳: مقایسه نتایج رنگ‌سنجی از لعاب رولعابی حاوی رنگدانه‌های تجاری و ساخته‌شده پس از اعمال بر روی کاشی.

نمونه	L^*	b^*	a^*
تجاری	-۶۷,۷۶	-۲۳,۱۷	-۳,۳۱
ساخته‌شده	-۶۸,۹۹	-۲۲,۰۱	-۳,۳۳

شکل ۷، تصویر TEM از پودر آلومینات کبالت ساخته شده در دمای ۲۴۵ °C و زمان ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از پایداری شیمیایی و تشابه رنگی رنگدانه ساخته شده با رنگدانه تجاری است.



شکل ۷: تصویر TEM از پودر آلومینات کبالت ساخته شده در دمای ۲۴۵ °C و زمان ۲۴ ساعت.

۴ـ نتیجه‌گیری

در این تحقیق کانی‌ساز $NaOH/Na_2CO_3$ برای اولین بار جهت ساخت رنگدانه نانو ساختار آلومینات کبالت به روش هیدروترمال استفاده شد. با توجه به نتایج XRD شرایط بهینه جهت ساخت تک فاز آلومینات کبالت به روش هیدروترمال زمان ۲۴ ساعت و دمای ۲۴۵ °C بود. عامل بحرانی در ساخت پودر آلومینات کبالت، پایداری حرارتی فاز Co-Al-LDH بود که با کنترل پارامترهایی از جمله زمان، دما و کانی‌ساز، این فاز حذف شد. نتایج رنگ‌سنجی نشان داد با افزایش زمان عملیات هیدروترمال در دمای ثابت ۲۴۵ °C، پارامتر b^* منفی‌تر، L^* افزایش و a^* کاهش یافت. توزیع اندازه ذرات و تصاویر SEM از پودرهای ساخته‌شده در زمان‌های مختلف هیدروترمال نشان داد ذرات رنگدانه حاصل کلوخه‌ای شده‌اند. همچنین با افزایش زمان عملیات هیدروترمال از ۸ به ۱۶ ساعت اندازه ذرات افزایش یافت ولی از ۱۶ به ۲۴ ساعت به‌علت تشکیل تک فاز آلومینات کبالت و از بین رفتن فازهای فرعی اندازه ذرات افزایشی نداشت. بر اساس تصاویر TEM اندازه ذرات ۲۰۰-۱۵۰ نانومتر بود. نتایج رنگ‌سنجی از لعاب‌های رنگدانه حاصل در این تحقیق و رنگدانه تجاری حاکی از تشابه پایداری حرارتی و شیمیایی و تشابه رنگی آنها بود.

۵ـ مراجع

1. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyees pigm.* 80(2009), 226-232.
2. Zh. Chen, E. Shi, Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized $CoAl_2O_4$ pigment. *Mater. Lett.* 55(2001), 281-284.
3. I. S. Ahmed, S. A. Shama, M. M. Moustafa, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and spectral characterization of $Co_xMg_{1-x}.Al_2O_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 74(2009), 665-672.
4. I. S. Ahmed, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 71(2008), 616-620.
5. W. Li, J. Li, J. Guo, Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_4$ spinel powder by low temperature

combustion. *J. Euro. Ceram. Soc.* 23(2003), 2289-2295.
6. F. Ya, J. Yang, J. Ma, J. Du, Y. Zhou, Preparation of nanosized $CoAl_2O_4$ powders by sol-gel and sol-gel-hydrothermal methods. *J. Alloys Compd.* 468(2009), 443-446.
7. C. wang, Sh. Liu, L. Liu, X. Bai, Synthesis of cobalt-aluminate spinels via glycine chelated precursors. *Mater Chem. Physics.* 96(2006), 361-370.
8. H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent. *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* 35 (2005), 175-181.
9. L. Zhang, Preparation of multi-component ceramic nano-particles. Group Inorganic Materials Science, (2004), 1-31.
10. T. Sato, K. Sue, Hydrothermal synthesis of $CuAlO_2$ with the delafossite structure in supercritical water. *J. Supercritical Fluids.* 46(2008), 173-177.
11. K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of hydrothermal technology. Noys publication. 2000.
12. Z. Z. Chen, E. W. Shi, Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method. *Mater. Sci. Eng.* 107(2003), 217-223.
13. A. E. Lavat, C. Wagner, J. E. Tasca, Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible. *Ceram. Int.* 34(2008), 2147-2153.