

ساخت و بررسی مشخصات ساختاری نانورنگدانه‌های سرامیکی Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال

عاطفه بابایی‌دارانی^۱، محسن خواجه‌امینیان^{۲*}، سلمان اردشیری^۱، حکیمه زارع^۲

۱- کارشناس ارشد، آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- استادیار، آزمایشگاه نانو نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

نانورنگدانه‌های بر پایه اکسید کرم در زمینه‌های زیادی مانند پوشش، مواد پوششی و مقاومتی، مواد جاذب H_2 و مواد رنگ‌دهنده نوین به طور گسترده استفاده می‌شوند. در این پژوهش نانورنگدانه‌های سرامیکی بر پایه اکسید کرم با ترکیب‌های اکسید کرم (Cr_2O_3)، کبالت کرومیت (CoCr_2O_4) و اکسید آلومینیم - اکسید کرم ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$) به روش هیدروترمال ساخته شد و در دمای 770°C به مدت ۴ ساعت بازپخت شدند. رنگدانه‌های آماده شده توسط آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج XRD نشان می‌دهد نمونه‌های اکسید کرم و کرومیت کبالت تک فازی و نمونه اکسید آلومینیم - اکسید کرم چند فازی بوده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داد که متوسط اندازه ذرات برای نانورنگدانه‌های اکسید کرم، کرومیت کبالت و اکسید آلومینیم - اکسید کرم به ترتیب ۵۷، ۳۳ و ۸۳ نانومتر است. طیف بازتاب و رنگ‌سنجی نمونه‌ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نانورنگدانه‌های به دست آمده در این پژوهش دارای فام‌های سبز و سبز مایل به زرد بودند.
واژه‌های کلیدی: سرامیک، نانورنگدانه، اکسید کرم، کبالت کرومیت، اکسید کرم - آلومینیم، هیدروترمال.

Synthesis and Study the Structural Characteristics of Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ Ceramic Nano Pigments by Hydrothermal Method

A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian*, S. Ardeshiri, H. Zare

Nano Pigments and Coatings Lab., Department of Physics, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Received: 01-08-2017

Accepted: 03-06-2018

Available online: 17-02-2019

Abstract

Chromium oxide based nanopigments are widely used in many fields such as coating, wear and wear resistance materials, H_2 absorbent material and advanced colorants. In this paper, chromium oxide-based nano pigments of Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ were synthesized via hydrothermal method and then calcinated at 770°C for 4 h. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results of XRD analysis show that Cr_2O_3 and CoCr_2O_4 were crystallized in a single-phase structure while $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ was crystallized in multi-phase structure. SEM images show that the pigments are nanostructures and the average particle size of Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ nanopigments were about 57, 33 and 83 nm, respectively. The samples were also characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and CIE-L*a*b* colorimetric measurement. The nanopigments obtained in this work presented different colors such as green and greenish yellow colors. J. Color Sci. Tech. 12(2019), 271-280©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Ceramic, Nanopigment, Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 ، $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ، Hydrothermal.

۱- مقدمه

رنگدانه‌هایی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانورنگدانه معرفی می‌شوند. تا چند سال پیش در صنعت تنها از رنگدانه‌های سرامیکی با اندازه میکرومتری (بیش از یک میکرومتر) استفاده می‌شد که این رنگدانه‌ها هنوز هم استفاده می‌شوند. از روش روتوکالر برای چاپ رنگدانه‌های میکرونی بر روی زیرلایه سرامیکی استفاده می‌شود. رنگدانه‌های میکرونی محدودیت‌هایی مانند پایین بودن کیفیت و وضوح تصویر، پایین بودن خواص مکانیکی و مقاومت در برابر سایش دارند. اخیراً فناوری چاپ دیجیتال بر روی سرامیک رایج شده است که در آن از نانورنگدانه‌های سرامیکی (با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر) برای طراحی کاشی‌های سرامیکی استفاده می‌شود. این نانورنگدانه‌های سرامیکی نانوذراتی از مواد معدنی با اندازه‌های در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که در محلول آبی یا آلی پخش شده‌اند. استفاده از نانوذرات می‌تواند عملکرد رنگدانه‌ها مانند کیفیت تصویر، خواص مکانیکی و مقاومت سایشی را بهبود دهند. علاوه بر آن، استفاده از نانوذرات در فرمول‌بندی خمیر چاپ باعث توزیع یکنواخت و همگنی می‌شود که سبب افزایش استحکام مکانیکی این خمیر بعد از خشک شدن می‌گردد. بعد از مخلوط شدن یکنواخت، رنگدانه‌های با اندازه نانومتری اثرات بهتری را در عملیات سایشی و پوششی از خود نشان می‌دهند [۱، ۲]. با استفاده از چاپ دیجیتال که نسبت به روتوکالر از دقت بیشتری برخوردار است، می‌توان سطوح برجسته با عمق زیاد را رنگ‌آمیزی کرد و زمان تولید طرح‌ها و قرار گرفتن در خط تولید را نیز کاهش داد. نانورنگدانه‌ها و به ویژه نانورنگدانه‌های معدنی به منظور کاربرد در صنعت، باید دارای خصوصیات و ویژگی‌هایی از قبیل پایداری گرمایی، رنگ پس‌دهی، قدرت پوشاندگی و قدرت رنگ‌کنندگی باشند که بایستی مدنظر قرار داد. رنگدانه‌های معدنی به چهار دسته رنگدانه‌های سفید، رنگدانه‌های سیاه، رنگدانه‌های رنگی و رنگدانه‌های ویژه تقسیم‌بندی می‌شوند [۳]. از جمله رنگدانه‌های رنگی پرکاربرد در صنعت سرامیک اکسید کرم است. رنگدانه‌های اکسید کرم در دسته رنگدانه‌های رنگی قرار می‌گیرند. کرم فلزی سخت، شکننده، براق، خاکستری رنگ و مقاوم در برابر زنگ زدن است [۴]. این فلز در آباری الکتریکی قطعات اتومبیل و وسایل الکتریکی، تولید آلیاژهای آهن، نیکل، کرم استفاده می‌شود. کرم می‌تواند باعث حساسیت پوستی و سرطان ریه شود. یون کرم سه ظرفیتی در دستگاه گوارش جذب نمی‌شود و روی پوست هم اثر چندانی ندارد، ولی کرم شش ظرفیتی از طریق دستگاه گوارش جذب شده و باعث خوردگی روی پوست می‌شود. از آنجا که اکسید کرم (III) به طور ذاتی خنثی است، رنگدانه‌های آن پایداری قابل توجهی دارند. این رنگدانه‌ها نامحلول در آب، اسید و قلیا، پایدار در دی‌اکسید گوگرد و بتن و مقاوم در برابر نور، هوازدگی و حرارت هستند. علت استفاده از رنگدانه اکسید کرم در سرامیک و پوشش‌ها،

مقاومت شیمیایی بالای آن، عملکرد عالی در خوردگی و خوردگی، قدرت پوشش خوب و سازگاری با سیستم‌های آلی و غیرآلی اشاره کرد [۵، ۸].

کرومیت و اکسیدهای برپایه کرم در رنگ‌کاری و نقاشی استفاده می‌شوند. پودر کرومیت به عنوان یک رنگدانه طبیعی در صنایع شیشه و سرامیک به کار می‌رود. در این رنگدانه، دانه‌ها همگن بوده و ابعاد آن‌ها بسیار کوچک است. مهم‌ترین رنگدانه‌های کرومیت شامل زرد کرم و سبز کرم است که در صنایع متالورژی، سرامیک و شیمیایی کاربرد دارند. چگالی و ضریب شکست این رنگدانه‌ها نظیر سبز کرم به نسبت اجزا مخلوط بستگی دارد. رنگدانه‌های حاوی کرم تهرنگ‌های درخشان و قدرت رنگ‌کنندگی و پوشاندگی خوبی دارند [۵]. از رنگدانه‌های سرامیکی برپایه کرومیت مانند کبالت کرومیت در صنعت سرامیک برای لعاب‌های رنگی نیز استفاده می‌شود. از دلایل و ویژگی‌های کاربرد این رنگدانه‌ها می‌توان به مقاومت نوری، مقاومت دمایی و مقاومت شیمیایی بالا، اندازه ذرات ریز، قدرت پوشش خوب، پذیرش اسیدی بالا و سازگاری با سیستم‌های آلی و غیرآلی اشاره کرد. کبالت کرومیت مورد بررسی دارای ساختار اسپینلی است. ساختار اسپینلی، یک ساختار مکعبی است که یون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی به ترتیب در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی قرار دارند [۷]. این ساختار نشان می‌دهد که کاتیون‌ها یک هشتم از جایگاه‌های چهاروجهی و یک دوم از جایگاه‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند. در ساختار اسپینل کبالت کرومیت نشان داده شده، زاویه پیوندهای Cr-O-Co و Cr-O-Cr به ترتیب برابر ۱۲۰ و ۹۰ درجه است [۸]. رنگدانه ساخته شده با این ساختار به خاطر داشتن پایداری حرارتی، مساحت سطح ویژه بالا و مقاومت شیمیایی بالا در صنعت رنگدانه مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹].

اخیراً تلاش می‌شود ساختارهای جدیدی جایگزین ترکیب‌های کرومیت شود [۶]. یکی از این ساختارها رنگدانه‌های سرامیکی بر پایه کرم، ترکیب سرامیکی $Al_2O_3-Cr_2O_3$ است. علت بررسی این ترکیب سرامیکی ویژگی‌های ساختاری و پایداری حرارتی و شیمیایی آن‌هاست و خواص آن‌ها با تغییر در نسبت ماده‌های اولیه تغییر می‌کند [۱۰، ۱۱].

مواد نانوبلور به دلیل کاربردهای زیادشان در طی دهه‌ی گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. این مواد نسبت سطح به حجم بالایی دارند، بنابراین واکنش‌پذیری آن‌ها زیاد بوده و تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند. تجمع ذرات و به هم چسبیدگی آنها، کاربرد نانورنگدانه‌ها را کاهش می‌دهد، بنابراین برای ساخت نانورنگدانه‌ها به شرایط خاصی نیازمندیم. به منظور افزایش پایداری و کاهش نقص‌های سطحی در نانورنگدانه‌ها می‌توان از مواد فعال سطح و پلیمرها استفاده کرد. این مواد یا در اطراف نانو رنگدانه‌های ساخته شده قرار می‌گیرند و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کنند یا به عنوان یک بستر

می‌شود ساختارهای مختلفی از نانورنگدانه‌ها با رنگ‌های متفاوت به دست آید. برای مشابه بودن ترکیب کرومیت کبالت با ترکیب نمونه اکسید آلومینیم - اکسید کرم و راحتی مقایسه با آن، غلظت نیترات کرم ۲ برابر کلرید آلومینیم در نظر گرفته شد تا محصول استفاده از ۳ گرم نیترات کرم محلول ۰,۳ مولار تهیه شد و سپس pH محلول با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم (۳ مولار و ۲,۵ گرم) و کربنات سدیم (۱ مولار و ۲,۱۱ گرم) بر روی ۱۲ تنظیم شد. با اضافه کردن ۱,۸۶ gr اتیلن گلیکول با نسبت مولی ماده اضافه شده به محلول، محلول حاصل به اتوکلاو منتقل شد و نهایتاً به مدت ۲۴ ساعت در دمای 180°C قرار داده شد. محلول پس از شستشو و خشک کردن در دمای 100°C ، در نهایت در دمای 770°C به مدت ۴ ساعت در فشار محیط بازپخت شد. مراحل ساخت نمونه CoCr_2O_4 (S2) و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (S3) مشابه با نمونه S1 است با این تفاوت که در مرحله اول ساخت نمونه S2، از پیش‌ماده‌های کلرید کبالت (۰,۱۵ مولار و ۰,۸۹۲ گرم) و نیترات کرم (۰,۳ مولار و ۳ گرم) استفاده شد. ولی در نمونه S3، از کلرید آلومینیم (۰,۱۵ مولار و ۰,۵ گرم) و نیترات کرم (۰,۳ مولار و ۳ گرم) به عنوان پیش‌ماده استفاده شده است. در دو نمونه S2 و S3، ۲,۷۹ گرم اتیلن گلیکول با نسبت مولی مواد مخلوط شده به محلول‌ها اضافه شد.

۲-۲-۱- تجهیزات و دستگاه‌ها

رشد نانورنگدانه‌ها در اتوکلاو ساخت ایران انجام شد. به منظور شناسایی و بررسی خواص نوری و فیزیکی نمونه‌های ساخته شده از آنالیزهای مختلف استفاده شد. از پراش پرتو ایکس (X'PertPro) برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها انجام شد. از نرم‌افزار Nano Measurement برای بررسی اندازه ذرات استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA3 TESCAN) برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها استفاده شد. به منظور بررسی مختصات رنگ و میزان بازتاب نوری نانورنگدانه‌ها از دستگاه رنگ‌سنج مدل Xrite sp-64 Spectrophotometer استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سه نانورنگدانه S1، S2 و S3 قبل از مرحله بازپخت در شکل ۱ نشان داده شده است. برطبق تصاویر، نمونه‌های ساخته شده قبل از حرارت از ذرات میکرومتری کلوخه‌شده تشکیل شده است. ذرات میکرومتری نمونه‌های S2 و S3 دارای ریزساختار هستند.

عمل می‌کنند و چون منافذی در حد نانو دارند، رنگدانه‌ها درون آنها رفته و در حد نانو ساخته می‌شوند. در این تحقیق به منظور جلوگیری از تجمع نانورنگدانه‌های ساخته شده از اتیلن گلیکول به عنوان فعال کننده سطحی استفاده شده است [۱۲]. نانورنگدانه‌های برپایه اکسید کرم مورد استفاده نیز شامل نانورنگدانه‌های اکسید کرم، کرومیت کبالت و اکسید آلومینیم - اکسید کرم هستند.

در حال حاضر روش‌های متعددی برای ساخت و تولید نانوذرات با اندازه، خواص، ریخت و کاربردهای گوناگون وجود دارد که مرسوم‌ترین روش‌های ساخت نانورنگدانه‌ها، روش‌های هیدروترمال، ترسیب شیمیایی، سل-ژل، تخریب گرمایی، و پلی‌ال هستند [۱۷-۱۳]. به منظور تجاری شدن نانورنگدانه‌ها لازم است از روشی استفاده شود که در عین حال که ارزان و زیست سازگار است، ذرات با کیفیت مناسب ساخته شود. روش هیدروترمال از روش‌های بسیار ساده، متداول، نسبتاً ارزان و زیست‌سازگار است که ذرات با خلوص بالا و همگنی شیمیایی بهتر و اندازه ذرات ریزتر همراه با کنترل بهتر در دما و فشار بالا رشد داده می‌شوند. با این روش می‌توان با کنترل دما و فشار، ریخت و بلورینگی محصولات نهایی را کنترل کرد.

تاکنون تاثیر حضور اتم کرم در ترکیب اکسید کرم در کنار اتم عناصر مشابه ساخته شده به روش هیدروترمال بر طیف رنگی و خواص فیزیکی آن بررسی نشده است. در پژوهش حاضر، سه ترکیب نانورنگدانه سبز بر پایه اکسید کرم شامل اکسید کرم، کرومیت کبالت و اکسید آلومینیم - اکسید کرم به روش هیدروترمال ساخته می‌شود. سپس خواص فیزیکی، بلورینگی و طیف رنگی نانورنگدانه‌ها بررسی و با هم مقایسه می‌شوند.

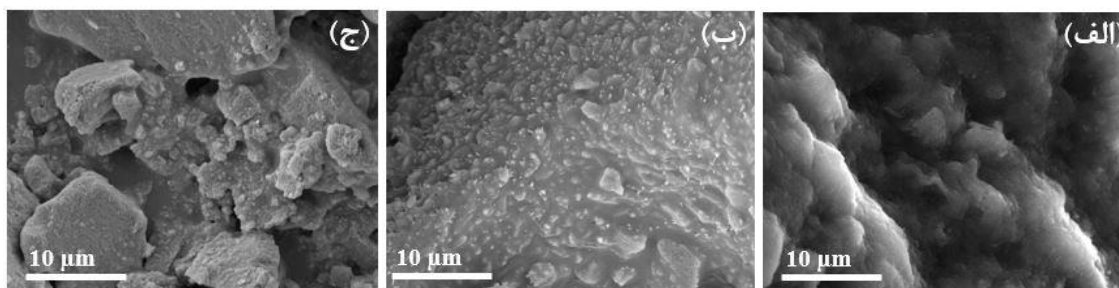
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش، از پیش‌ماده‌های نیترات کرم ۹ آبه با خلوص ۹۸٪ و اتیلن گلیکول با خلوص ۹۹,۵٪ از شرکت سامچون، کلرید کبالت با خلوص ۹۸٪ و کلرید آلومینیم با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک، هیدروکسید سدیم از قطران شیمی و کربنات سدیم از آزمایشگاه‌های شیمیایی مجلی با درصد خلوص ۹۹٪ استفاده شد.

۲-۲- روش کار

سه نوع نانورنگدانه سرامیکی بر پایه اکسید کرم، شامل ذرات CoCr_2O_4 ، $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ و Cr_2O_3 به روش هیدروترمال ساخته شد. درصدهای مولی متفاوت از کلرید آلومینیم و نیترات کبالت سبب



شکل ۱: تصاویر SEM از نانورنگدانه‌های برپایه کرم ساخته شده به روش هیدروترمال قبل از بازپخت (الف) نمونه S1، (ب) S2 و (ج) S3.

کرم شده است، ساختار بلوری نانورنگدانه‌های بر پایه اکسید کرم در محدوده $750-800^{\circ}\text{C}$ دارای پایداری دمایی است و در دمای 770°C دارای بلورینگی بهتر است [۲۱-۱۸]. بنابراین دمای 770°C برای همه ساختارها ثابت در نظر گرفته شد. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه های S1، S2 و S3 بعد از پخت در دمای 770°C در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴-الف، الگوی پراش پرتو ایکس از پودر نانورنگدانه S1 (اکسید کرم) را نشان می‌دهد. مطابق شکل، قله‌های نشان داده شده، تشکیل ساختار بلوری رمبوهدرال از ترکیب Cr_2O_3 را تایید می‌کند. ساختار رمبوهدرال دارای ثابت‌های شبکه 4.937 \AA ، $a = 4.937 \text{ \AA}$ ، $b = 13.53 \text{ \AA}$ و $c = 13.53 \text{ \AA}$ و گروه فضایی R-3c با زوایای سلولی $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ و $\gamma = 120^{\circ}$ است [۲۲]. قله‌های در زوایای 2θ برابر 24.31° ، 36.41° ، 50.54° ، 63.65° و 72° درجه به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۲۰)، (۱۰۴)، (۰۰۶)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴)، (۳۰۰) و (۱۰۱۰) هستند (FileNo. 76- JCPDS 0147) [۲۳]. اندازه متوسط بلورک‌ها را می‌توان از رابطه شرر^۱ به دست آورد. رابطه بین اندازه متوسط دانه و پهنای قله‌ی پراش پرتو ایکس از رابطه شرر به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

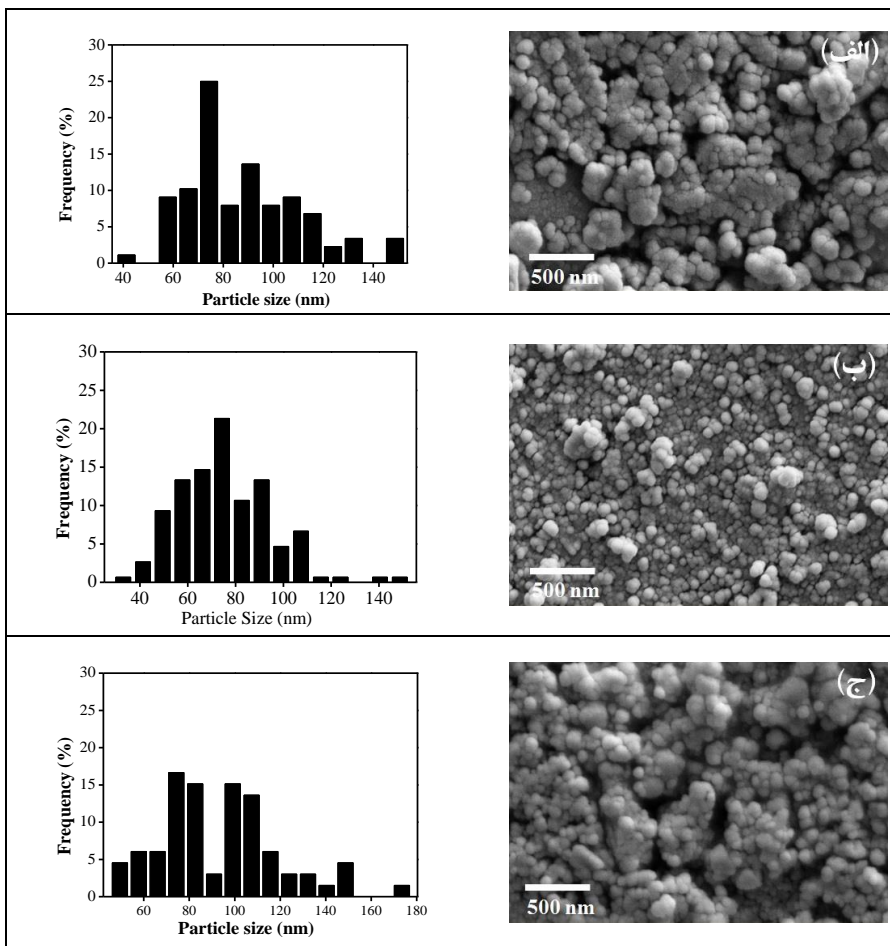
در رابطه ۱، λ طول موج برحسب آنگستروم، برای ریزساختارهای کروی $k = 0.9$ ، θ زاویه پراش و β پهنای قله (برحسب رادیان) در نصف بیشینه قله پراش است. با توجه به رابطه فوق، میانگین اندازه بلورک‌های نمونه S1، 63 nm است. شکل ۴-ب الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه S2 بعد از بازپخت در دمای 770°C را نشان می‌دهد. الگوی پراش به دست آمده از نانورنگدانه کرومیت کبالت (CoCr_2O_4) مربوط به ساختار اسپینلی^۲ با ثابت شبکه $a=b=c=8.334 \text{ \AA}$ و گروه فضایی Fd-3m با زوایای سلولی $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ است [۲۱].

1- Scherrer
2- Spinel structure

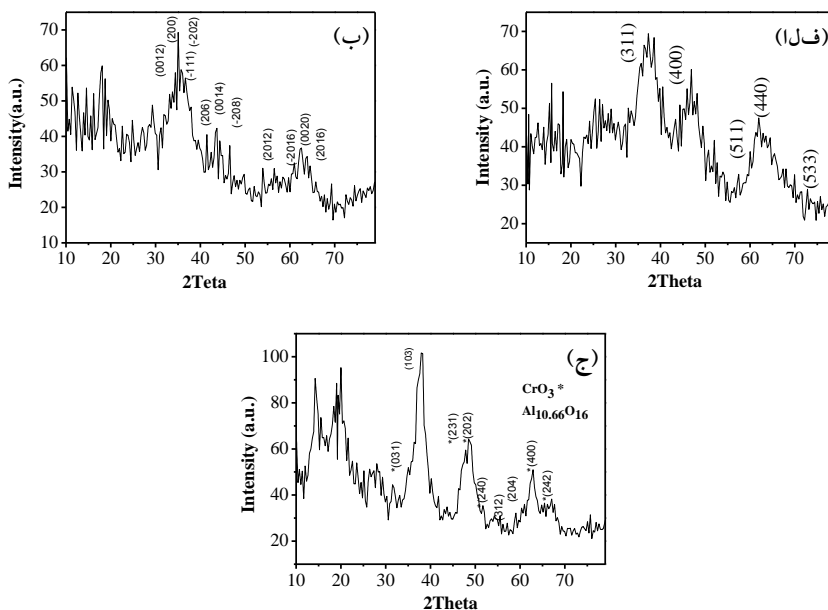
تصاویر SEM و نمودار توزیع ذرات نانورنگدانه‌های از سه نانورنگدانه S1، S2 و S3 بعد از مرحله‌ی بازپخت در شکل ۲ نشان داده شده است. بر طبق تصاویر SEM، در هر سه نمونه پس از پخت نانوذرات تقریباً کروی شکل گرفته و متقارن هستند. از نرم‌افزار Nano Measurement برای بررسی اندازه ذرات استفاده شد. نانوذرات در نمونه S1 دارای اندازه متوسط حدود 88 nm است که با توزیع ذراتی بین $150-40 \text{ nm}$ شکل گرفته‌اند. نمونه S2، از نانوذراتی با اندازه متوسط 76 nm تشکیل شده که محدوده اندازه ذرات بین $150-30 \text{ nm}$ است. میانگین نانوذرات در نمونه S3 حدود 94 nm است که نانوذرات با اندازه‌های بین $180-40 \text{ nm}$ در آن مشاهده می‌شود. از آنجایی که ترکیبات نانورنگدانه‌ها متفاوت است بنابراین سرعت تشکیل هسته‌های اولیه و رشد نانورنگدانه‌ها نیز متفاوت است پس بر روی توزیع و اندازه نهایی نانوذرات موثر است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ذرات در نمونه S2 از هم مجزا هستند و کمتر کلوخه شده‌اند و توزیع آنها یکنواخت‌تر است. در صورتی که در نمونه S1 و S3 ذرات بیشتر کلوخه شده‌اند و در بین آنها، تعداد اندکی ذرات کلوخه بزرگ‌تر از 120 nm هم مشاهده می‌شود. نمودار توزیع ذرات نانورنگدانه‌ها براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی رسم شده‌اند. ذرات در نمونه S2 دارای توزیع باریک‌تری نسبت به دو نمونه دیگر هستند ولی در نمونه S3، ذرات توزیع نسبتاً پهنی دارند و متوسط اندازه ذرات حاصل نسبت به دو نمونه دیگر بزرگ‌تر است.

الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های S1، S2 و S3 قبل از پخت در دمای 770°C در شکل ۳ نشان داده شده است. قله‌ها کامل نبوده و مقدار مشخصی ندارند. می‌توان به قله‌ها در شکل نمونه S1 ترکیب CrO ، نمونه S2 ترکیب CoO_2 و نمونه S3 ترکیب $\text{Al}_{10.66}\text{O}_{16}$ و Cr_2O_3 را نسبت داد. مشاهده می‌شود این ترکیبات پایدار نبوده و نیم پهنای بیشتر قله‌ها حدود 5° درجه یا بیشتر است و این به این معناست که بلورک‌ها نقص زیادی داشته و یا اینکه اندازه آنها بسیار کوچک است. بنابراین می‌توان گفت قبل از پخت، ساختار بلوری نانورنگدانه‌ها به طور کامل شکل نگرفته است.

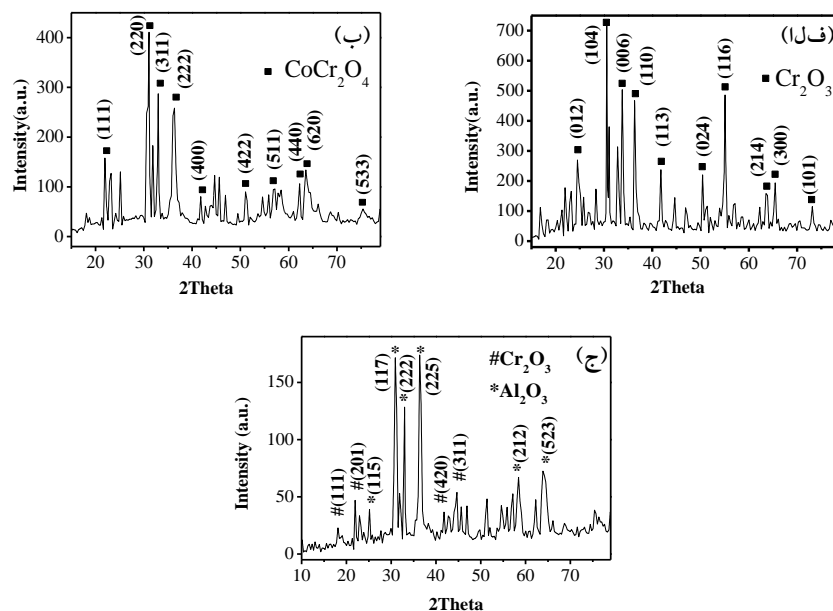
با توجه به گزارش‌هایی که بر روی ساخت رنگدانه‌های اکسید



شکل ۲: تصاویر SEM و نمودارهای توزیع اندازه ذرات از نانورنگدانه‌های بر پایه کرم ساخته شده به روش هیدروترمال بعد از بازپخت (الف) نمونه S1، (ب) S2 و (ج) S3.



شکل ۳: طیف پراش پرتو ایکس نانورنگدانه‌های ساخته شده به روش هیدروترمال قبل از پخت (الف) نمونه S1، (ب) S2 و (ج) S3.



شکل ۴: طیف پراش پرتو ایکس نانورنگدانه‌های ساخته شده به روش هیدروترمال و پخت داده شده در $770^\circ C$ (الف) نمونه S1، (ب) S2 و (ج) S3.

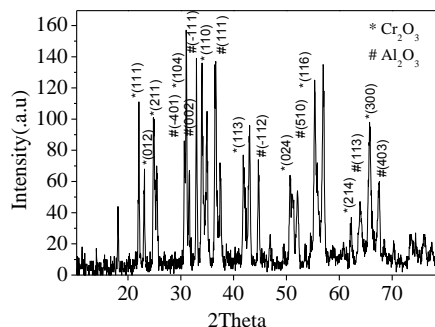
برطبق رابطه دبای- شرر، متوسط قطر بلورکها 14 nm محاسبه می‌شود که این نشان‌دهنده بس بلور بودن نانورنگدانه‌هاست. برای بررسی‌های بیشتر این نمونه در دمای $1100^\circ C$ بازپخت شد. شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S3 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ تنها ترکیبات موجود قابل شناسایی توسط نرم‌افزار در این نمونه Cr_2O_3 و Al_2O_3 است.

برای تعیین موقعیت عناصر و ذرات تشکیل شده در نمونه S3 با حرارت $770^\circ C$ آنالیز EDS نیز انجام گرفت. تصاویر طیف‌های مربوط به این آنالیز در شکل ۶ آورده شده است. در شکل ۶ الف و ب تصویر طیف EDS در یک محدوده با ابعاد به ترتیب $30\ \mu m$ و $130\ \mu m$ گرفته شده است. در این طیف مشاهده می‌شود که عمده عناصر موجود کرم و آلومینیم هستند. مقدار کمی عناصر کلر، پتاسیم و سدیم نیز موجود است که ممکن است برخی از آنها خطای دستگاه باشد. در جدول ۱ بررسی درصد اتمی عناصر کرم و آلومینیم مربوط به هر دو طیف نمونه S3 گزارش شده است. همچنان که مشاهده می‌شود در هر دو طیف عناصر کرم و آلومینیم وجود دارند. در طیف ۶ الف نسبت اتمی کرم به آلومینیم برابر 1.69 و در طیف ۶ ب نسبت اتمی کرم به آلومینیم برابر 1.85 است. این نسبت‌ها دقیقاً ۲ نیستند اما تقریباً نزدیک به هم هستند. از تصاویر میکروسکوپی ۲ ج، طیف‌های EDS و جدول ۱ می‌توان استنباط کرد که ذرات اکسید کرم و اکسید آلومینیم به طور جداگانه تشکیل نشده‌اند و این ذرات قابل تفکیک نیستند. بلکه کامپوزیتی از این ذرات تشکیل شده است.

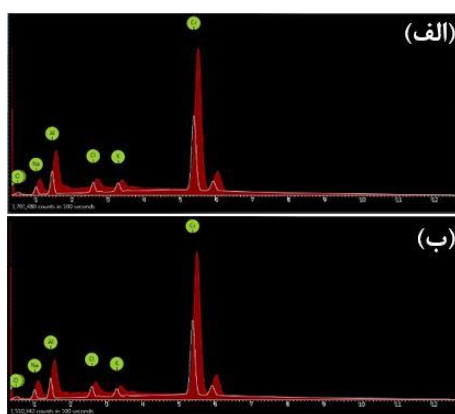
قله‌های مشاهده شده در زوایای 2θ برابر با 22 ، 31 ، 33 ، 37 ، 43 ، 52 ، 57 ، 63 ، 65 و 75 درجه مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰)، (۵۳۳) است (JCPDS 22-1084) [۲۶-۸]. پهن‌شدگی خطوط پراش را می‌توان به اندازه کوچک بلورکها در مقیاس نانومتری نسبت داد. اندازه متوسط بلورکهای نمونه طبق رابطه دبای- شرر 15 nm اندازه‌گیری شد. می‌توان گفت که این اندازه مربوط به این است که نانوذرات حاصل بس بلوری هستند.

بعد از مرحله بازپخت از نمونه اکسید آلومینیم - اکسید کرم پراش پرتو ایکس گرفته شد که نتایج آن در شکل ۴-ج نشان داده شده است. برای ترکیب Cr_2O_3 قله‌هایی که در 2θ برابر 22 ، 27 ، 42 ، 54 ، 44 و برای ترکیب Al_2O_3 قله‌هایی که در 2θ برابر 25 ، 31 ، 33 ، 37 ، 57 ، 64 درجه وجود دارند، به ترتیب مربوط به دسته صفحات (۱۱۱)، (۲۱۱)، (۴۲۰)، (۳۱۱) و (۱۱۵)، (۱۱۷)، (۲۲۲)، (۲۲۵)، (۲۲۲)، (۱۲۲۲) است [۲۷]. نکته قابل ذکر این است که ترکیب بلورین کوراندوم^۱ با حرارت‌دهی در دمای بالاتر از $1000^\circ C$ شکل می‌گیرد و در دمای زیر $950^\circ C$ دو فاز بلورین آلومینا و کرم به صورت مجزا تشکیل می‌شوند. ترکیباتی مثل CrO_2 ، Al_8Cr_5 ، $(Cr_2(CrO_4)_2(Cr_4O_{13}))$ در پراش پرتو ایکس نمونه S3 وجود دارد که سایر قله‌ها را پوشش می‌دهد [۲۱]. بنابراین شکل ۴-ج، نانورنگدانه ساخته شده دارای چند فاز بلوری از ترکیبات کرم و آلومینیم است و

3- Corundum



شکل ۵: طیف پراش پرتو ایکس نانورنگدانه ساخته شده نمونه S3 به روش هیدروترمال و پخت شده در 1100°C .

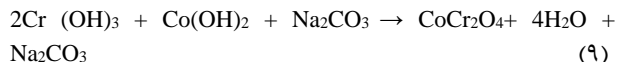
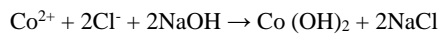
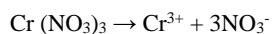
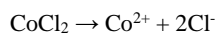


شکل ۶: آنالیز EDS برای تعیین موقعیت عناصر در نمونه S3.

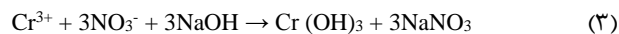
جدول ۱: نسبت اتمی عناصر موجود در آنالیز EDS.

	Cr	Al	نمونه S3 770°C
تصویر الف	۱,۶۹	۱	نسبت اتمی
تصویر ب	۱,۸۵	۱	نسبت اتمی

CoCr_2O_4 از پیش‌ماده‌های اولیه، انجام می‌شود در رابطه‌های ۵-۹ آورده شده است.



واکنش‌هایی که برای تشکیل اکسید کرم رخ می‌دهند با روابط ۲ تا ۴ نشان داده شده است. مطابق این روابط، نیترات کرم در ابتدا به یون‌های اولیه تجزیه می‌شود. با اضافه شدن محلول‌های بازی، ترکیب $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ایجاد می‌گردد. پس از حرارت‌دهی باندهای Cr-O و در نهایت ترکیب Cr_2O_3 شکل می‌گیرد [۲۸].



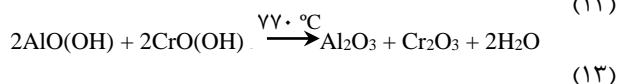
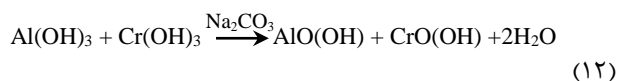
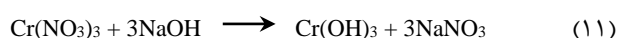
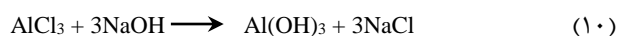
واکنش‌هایی که در طول فرآیند هیدروترمال برای تشکیل

نانورنگدانه S3 مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده رنگ سبز نمونه است. تفاوت در مقدار بازتاب از سطح نمونه‌ها نشان‌دهنده این است که نانورنگدانه‌ها دارای روشنایی متفاوت هستند.

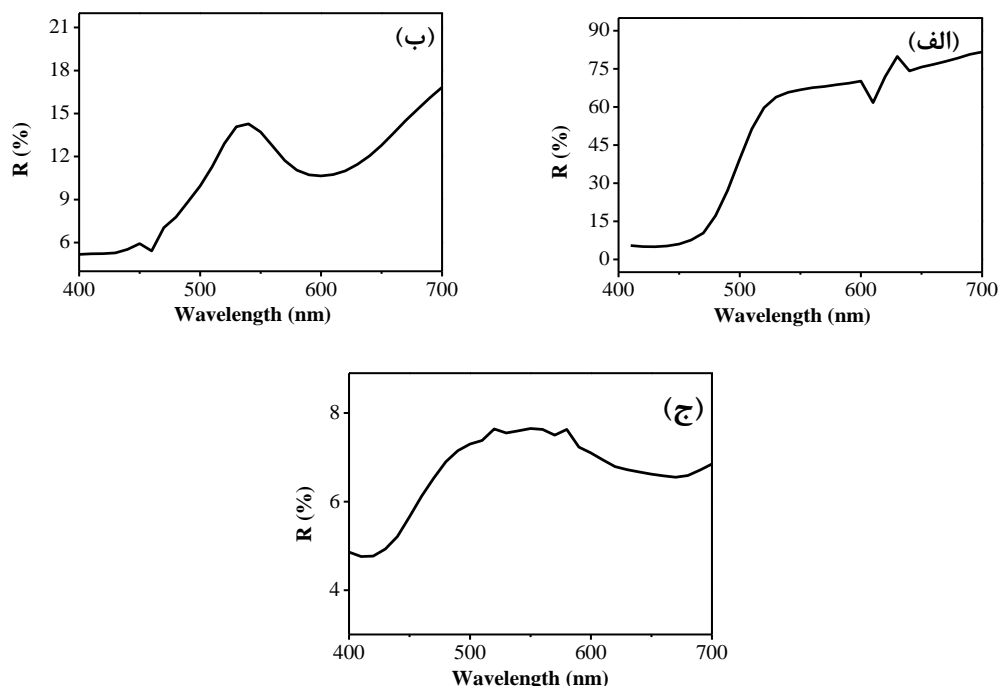
در شکل ۸، تصاویر ماکروسکوپی از نانورنگدانه‌های پودری ساخته شده به روش هیدروترمال و پخت داده شده در 770°C نشان داده شده است. نمونه S1 دارای رنگ سبز مایل به زرد، نمونه S2 رنگ سبز-آبی و نمونه S3 دارای رنگ سبز هستند که نتایج حاصل از طیف بازتاب نوری نفوذی را تایید می‌کنند. اندازه‌گیری طیف رنگی نمونه‌ها با استاندارد $L^*a^*b^*$ CIE انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون برای رنگدانه‌های ساخته شده در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این استاندارد، منفی بودن پیوندهای a^* نشان‌دهنده رنگ سبز و مثبت بودن مشخصه b^* نشان‌دهنده رنگ زرد نمونه خواهد بود. مقادیر داده شده برای پارامتر روشنایی L^* نشان‌دهنده‌ی روشنایی پودر است. طبق داده‌های جدول ۲، b^* در نمونه S1 بیشترین مقدار است که تاییدکننده رنگ سبز مایل به زرد نمونه است و نانورنگدانه حاصل با توجه به اینکه مقدار L^* نمونه S1 نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است بنابراین دارای بیشترین مقدار روشنایی است. نمونه S3، کمترین روشنایی را داراست. مقدار b^* و L^* در دو نمونه دیگر کاهش یافته است و هر دو نمونه مقدار a^* منفی است که مؤید رنگ سبز نمونه‌هاست. رنگ نمونه S2 نسبت به نمونه S3 رنگ سبز روشن‌تری دارد. نتایج رنگی حاصل با رنگدانه‌های ساخته شده به روش‌های دیگر مانند پلی‌اول تا اندازه‌های متفاوت است [۲۹].

بر طبق رابطه‌های ۵ و ۶ پیش‌ماده‌ها به یون‌های اولیه تجزیه شده و در واکنش با محلول‌های بازی مطابق با روابط ۷ و ۸، $\text{Co}(\text{OH})_2$ و $\text{Cr}(\text{OH})_3$ شکل می‌گیرد. نهایتاً ترکیب CoCr_2O_4 با حرارت‌دهی در دمای 770°C شکل می‌گیرد (رابطه ۹) [۲۸].

بنابر روابط ۱۰ و ۱۱ کلرید آلومینیم و نیترات کرم در واکنش با سود آبکافت می‌شوند و طی فرآیند هیدروترمال پیوندهای $\text{Al}=\text{O}$ و $\text{Cr}=\text{O}$ شکل می‌گیرند. حرارت‌دهی باعث شکل‌گیری فاز نهایی این ترکیب می‌شود [۲۸].



با توجه به این که رنگدانه‌ها جز دسته مواد رنگی محسوب می‌شوند، شکل ۵ طیف بازتاب نفوذی از سطح رنگدانه‌ها را نشان می‌دهد. بیشترین بازتاب از سطح نانورنگدانه Cr_2O_3 (نمونه S1) در ناحیه ۶۰۰-۵۵۵ nm مربوط به رنگ سبز و زرد نمونه است (شکل ۷ الف). طیف بازتاب نمونه S2 در شکل ۷ ب نشان داده شده است. برطبق شکل، بازتاب نمونه در محدوده طول موج ۵۵۰-۵۰۰ nm دارای یک قله است که مؤید رنگ سبز-آبی نمونه است. بر طبق شکل ۷ ج، در بازه ۵۸۰-۵۰۰ nm بیشترین مقدار بازتاب نور از سطح



شکل ۷: طیف بازتاب نفوذی از سطح نانورنگدانه‌های ساخته شده به روش هیدروترمال و پخت داده شده در 770°C (الف) نمونه S1، (ب) S2 و (ج) S3.



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپی از نانورنگدانه‌های پودری ساخته شده به روش هیدروترمال و پخت داده شده در 770°C (الف نمونه S1، ب S2 و ج S3).

جدول ۲: مشخصه‌های رنگ‌سنجی $\text{CIE L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ از نانورنگدانه‌های پودری.

مشخصه‌های رنگی			نمونه
a*	b*	L*	
-۴,۶۷	۷۶,۴۰	۸۱,۷۰	Cr_2O_3
-۷,۶۲	۱۷,۹۸	۴۰,۷۶	CoCr_2O_4
-۳,۸۴	۶,۱۱	۳۲,۴۴	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$

میانگین اندازه ذرات Cr_2O_3 , CoCr_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ به ترتیب ۵۷، ۳۳ و ۸۳ نانومتر است. نانورنگدانه‌های حاصل، با توجه به اینکه خالص باشند یا دارای ترکیب کرم و آلومینیم باشند، رنگ‌های متفاوتی نشان می‌دهند. به طوری که نانورنگدانه‌های Cr_2O_3 دارای فام سبز مایل به زرد ولی دو نمونه CoCr_2O_4 و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ دارای فام‌های سبز هستند که میزان روشنایی آنها متفاوت است.

تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود برای در اختیار گذاشتن برخی تجهیزات و امکانات آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می‌شود.

۴- نتیجه گیری

سه نوع نانورنگدانه بر پایه اکسید کرم شامل Cr_2O_3 , CoCr_2O_4 و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال ساخته شد. با توجه به نتایج XRD رنگدانه‌های Cr_2O_3 و CoCr_2O_4 تک فاز بوده و به ترتیب دارای گروه فضایی R-3c و Fd-3m هستند. ترکیب $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ دارای چند فاز بلوری بوده است. نتایج حاصل از تصاویر SEM نیز نشان می‌دهد نانوذرات کروی شکل و متقارن شکل گرفته‌اند. به دلیل اینکه نانوذرات بعد از مرحله ساخت، در دمای 770°C درجه سانتی‌گراد پخت داده می‌شوند، ذرات کلوخه شده‌اند. میزان کلوخه شدن در سه نمونه متفاوت است به طوری که نانورنگدانه‌های CoCr_2O_4 دارای توزیع اندازه باریک و ذرات جدا از هم هستند.

۵- مراجع

- P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes pigm.* 80(2009), 226-232.
- ر. دهقان بنادکی، م. خواجه امینیان. بررسی تغییر در شکل و اندازه ذرات نانورنگدانه قرمز مالاییت با ناخالصی کرم با تغییر میزان ناخالصی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۲۲۳-۲۱۵.
- H. G. Völz, Industrial color testing: fundamentals and techniques. *Wiley-VCH*. 3(1995).
- S. E. Fendorf, R. J. Zasoski, Chromium (III) oxidation by delta-manganese oxide (MnO_2) Characterization. *Environ. Sci. Technol.* 26(1992), 79-85.
- ب. میرهادی، تئوری و فناوری سرامیک‌های ساختمانی، تهران، شهاب ناقد، ص ۴۵، ۱۳۸۶.
- ا. درمیانی، غ. راشد، د. زارعی، ا. دانایی، پوشش‌های ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومیت و اثر نمک‌های عناصر کمیاب خاکی بر عملکرد آنها. *مطالعات در نیای رنگ*. (۱۳۹۱)، ۲، ۲۰-۹.
- D. Gingasu, I. Mindru, D. C. Culita, L. Patron, J. M. Calderon-Moreno, P. Osiceanu, S. Preda, O. Oprea, V. Parvulescu, V. Teodorescu, J. P. S. Walsh, Structural magnetic and catalytic properties of cobalt chromite obtained through precursor

- method. *Mater. Res. Bull.* 62(2015), 52–64.
8. V. I. Torgashev, A. S. Prokhorov, G. A. Komandin, E. S. Zhukova, V. B. Anzin, V. M. Talanov, L. M. Rabkin, A. A. Bush, M. Dressel, M. B. P. Gorshunov, Magnetic and dielectric response of cobalt-chromium spinel CoCr_2O_4 in the terahertz frequency range. *Phys. Solid State.* 54(2012), 350-359.
 9. H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 35(2005), 175-181.
 10. W. Herbst, K. Hunger, Industrial organic pigments: production, properties, applications. *John Wiley & Sons.* 2006.
 11. V. Balouria, A. Singh, A. K. Debnath, A. Mahajan, R. K. Bedi, D. K. Aswal, S. K. Gupta, R. Mittal, A. K. Chauhan, R. Mukhopadhyay, Synthesis and characterization of sol-gel derived Cr_2O_3 nanoparticles. In *AIP Conference Proceedings-American Institute of Physics.* 1447(2012).
 ۱۲. م. موسایی، م. ع. فقیهی ثانی، س. باغشاهی، م. احسانی. ساخت رنگدانه نانو ساختار آبی آلومینات کبالت به روش هیدروترومال. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱). ۶، ۲۷۰-۲۶۳.
 13. Y. Xiong, X. Lu, Metallic Nanostructures: From controlled synthesis to applications. *Springer.* 2015.
 14. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic press.* 2013.
 15. W. Kuang, Y. Fan, K. Yao, Y. Chen, Preparation and characterization of ultrafine rare earth molybdenum complex oxide particles. *J. Solid State Chem.* 140(1998), 354-360.
 16. O. Watanabe, T. Hibino, M. Sakakibara, Development of an aqueous ink-jet printing system for ceramic tiles. In *CFI-Ceram. Forum Int.* 89(2012), 124-127.
 17. G. H. Mhlongo, Luminescence investigation of trivalent rare earth ions in sol-gel derived SiO_2 and ZnO co-doped SiO_2 : Pr^{3+} , PhD diss, University of the Free State, 2011.
 18. S. K. Durrani, S. Z. Hussain, K. Saeed, Y. Khan, M. Arif, N. Ahmed, Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels. *Turk J. Chem.* 36 (2012), 111-120.
 19. M. Ocana, Nanosized Cr_2O_3 hydrate spherical particles prepared by the urea method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21(2001), 931-939.
 20. F. Farzaneh, Synthesis and characterization of Cr_2O_3 nanoparticles with triethanolamine in water under microwave irradiation. *J. Sci. Islamic Republic Iran.* 122(2011), 329-333.
 21. F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, L. Linati, P. Mustarelli, Reaction mechanism in alumina/chromia (Al_2O_3 - Cr_2O_3) solid solutions obtained by coprecipitation. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2000), 3234-3234.
 22. L. W. Finger, R. M. Hazen, Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , and V_2O_3 to 50 kbars. *J. Appl. Phys.* 51(1980), 5362-5367.
 23. H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger, C. R. Hubbard, Standard X-ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship. *Powder Diffr.* 1(1986), 64-77.
 24. X. Liu, C. T. Prewitt, High-temperature X-ray diffraction study of Co_3O_4 : Transition from normal to disordered spinel. *Phys. Chem. Miner.* 17(1990), 168-172.
 25. F. J. Manjón, D. Errandonea, Pressure-induced structural phase transitions in materials and earth sciences. *Phys. Status Solidi B.* 246(2009), 9-31.
 26. D. Gingasu, L. Mindru, D. C. Culita, L. Patron, J. M. Calderon-Moreno, P. Osiceanu, S. Preda, O. Oprea, V. Parvulescu, V. Teodorescu, J. P. S. Walsh, Structural, magnetic and catalytic properties of cobalt chromite obtained through precursor method. *Mater. Res. Bull.* 62(2015), 52–64.
 27. J. Kim-Zajonz, S. Werner, H. Schulz, High pressure single crystal X-ray diffraction study on ruby up to 31 GPa. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 214(1999), 331-336.
 28. P. Atkins, Shriver, Atkins, inorganic chemistry, Oxford University Press, USA. 2010.
 29. A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, H. Zare, Synthesis and characterization of two green nanopigments based on chromium oxide. *Prog. Color Colorants Coat.* 10(2017), 141-148.