ساخت و مشخصه یابی نانورنگدانه سرامیکی نارنجی $Sb_{0.05}Cr_{0.05}Ti_{0.9}O_2$

میرزایی، نجمه؛ خواجه امینیان، محسن؛ دماوند، حامد

دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده :

ورود اتم های عناصر مختلف به عنوان ناخالصی درون ساختار بلوری ماده تیتانیوم دی اکساید باعث ایجاد ترازهای انرژی جدید در نوار انرژی این ماده می‌شود. در اثر این پدیده شکاف انرژی و رنگ تیتانیوم دی اکساید تغییر کرده که از آن به عنوان رنگدانه استفاده می‌شود. در این مقاله نانورنگدانه نارنجی بر پایه ورود ناخالصی عناصر کروم و آنتیموان درون ساختار تیتانیوم دی‌اکساید با استفاده از روش سل – ژل سنتز شده است. نانورنگدانه سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو X ، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و آزمون رنگ سنجی مشخصه یابی شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه متوسط ذرات ۸۰ نانومتر است. آنالیز XRD نشان می‌دهد که ترکیب تکفازی است. آزمون رنگ سنجی نشان دهنده نارنجی بودن نمونه است و پارامتر رنگی آن برابر با $a^*=+17.47$ ، $b^*=+49.60$ و $L^*=+70.19$ است.

Synthesis and characterization of $Sb_{0.05}Cr_{0.05}Ti_{0.9}O_2$ as an orange nano ceramic pigment

Abstract:

*Doping of atoms of different elements in the crystal structure of TiO_2 makes some new energy levels in the band structure. This phenomenon changes the color of TiO_2 and it is used as a pigment. In this paper, nano pigments were synthesized in orange color by the sol-gel method, based on doping of chromium and antimony atoms in the structure of TiO_2 particles. Nano pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and CIE-L*a*b* color parameters. SEM images indicate that the average particle size is about 80 nm. XRD analysis indicates that TiO_2 is crystallized in the rutile phase. The color parameters are $a^*= +17.47$, $b^*= +49.60$ and $L^*= +70.19$ which indicate the pigment is orange.*

مقدمه

برای چاپ دیجیتال جوهر افشان اندازه مناسب ذرات جوهر حدود یک صدم قطر نازل است تا از گرفتگی نازل جلوگیری شود. معمولا قطر نازل در حد میکرومتر و یا چنده میکرومتر است به همین علت ذرات مناسب برای استفاده جوهرها در چاپ دیجیتال نانومتری یا چندصد نانومتر هستند[۱]. دی اکسید تیتانیوم دارای گستره وسیعی از برنامه های کاربردی است. تولید تجاری دی اکسید تیتانیوم در اوایل قرن بیستم آغاز شد و از آن به عنوان رنگدانه، ضد افتاب، خمیر دندان، رنگ و غیره استفاده می‌کنند. تیتانیوم دی اکسید به طور عمده در سه شکل کریستالی تولید می‌شود: روتایل، آناتاز و بروکایت. روتایل تنها فاز پایدار در دماهای بالا است و فازهای آناتاز و بروکایت ناپایدارند[2]. تغییر رنگ رنگدانه تیتانیوم دی اکسید از سفید به زرد یا نارنجی بر پایه ورود ناخالصی در ساختار بلوری تیتانیوم دی اکسید است، که منجر به یک تغییر در باند انتقال بار ($Ti^{4+} \leftrightarrow O^{2-}$) به علت تغییر در زمینه کریستال در اطراف یون کروموفور می‌شود. این باند انتقال بار بر ترازهای انرژی تاثیر گذاشته و تراز انرژی جدید ایجاد می‌کند، باز تاب نور از تراز های جدید عامل ایجاد رنگ رنگدانه

است[3]. یکی از روش های مناسب برای سنتز نانوذرات روش سل _ ژل می باشد که برای تهیه نانورنگدانه‌های مختلف از جمله نانوجوهرهای سرامیکی چاپگر جوهر افشان مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش ابتدا با استفاده از پیش ماده‌های مورد نیاز یک محلول کلوئیدی تشکیل می‌شود. سیستم کلوئیدی باتوجه به خواسته ما از محصول نهایی می‌تواند در محیط آب و یا الکل تشکیل شود. سپس با اضافه کردن عامل ژل کننده به محلول کلوئیدی، محلول به ژل تبدیل می‌شود. آنگاه باید ژل بدست آمده را خشک کرد و نانو ذرات مورد نظر را بدست آورد [۴].

تجربی

ابتدا آنتیموان‌تری‌کلرید را به آرامی به 3ml آمونیاک یک مولار گرم اضافه کرده تا در شرایط بهم خوردن کاملا حل شود. در حالتی که محلول برروی همزن قرار دارد نیترات‌کروم به آن اضافه می‌شود. سپس مقدار ۴ میلی لیتر دی‌اتیلن‌گلیکول به محلول بالا اضافه شده و پس از آن مقدار خیلی کم (0.005g) سورفکتانت به آن اضافه می-شود. پیش ماده تیتانیوم‌ایزوپروکساید قطره قطره به محلول اضافه می-شود و در آخر مقدار لازم آمونیاک ۲۵ درصد جرمی قطره قطره به محلول اضاف می‌شود تا pH محلول به ۸ برسد. در این زمان محلول شروع به ژل شدن می‌کند. تمام مراحل بالا در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و بر روی همزن انجام می‌شود. ژل بدست آمده را با منتل حرارت داده تا خشک شود و پودر سبز رنگ بدست آید. پودر حاصل با الکل شست و شو داده و در دمای محیط خشک می‌شود. پس از خشک شدن پودر، درون کوره به مدت دو ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه پخت می‌شود. محصول بدست آمد پودر نارنجی روشن است.

برای بررسی ساختار کریستالی رنگدانه های سنتز شده پراش پرتو X با دستگاه X'Pert (40KV,30mA) و تابش CuKα (λ=1.54Å) انجام شد. اندازه ریزساختارها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، با استفاده از دستگاه VEGA3 TESCAN اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری پارامترهای رنگی رنگدانه با استفاده از آزمون رنگ-سنجی با استاندارد CIE L*a*b* صورت گرفت.

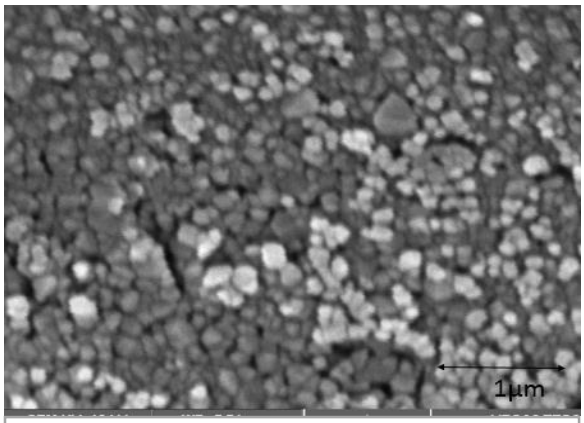
بحث و نتیجه گیری

با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) می‌توان تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه کرد. این دستگاه به کمک بمباران الکترونی می‌تواند خواصی همچون خصوصیات سطوح نمونه، شکل ، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم را به ما بدهد[5].

تصاویر SEM نمونه پخت شده در شکل ۱ آمده است. همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود، شکل ذرات اغلب به صورت کروی است. اندازه ذرات بین ۶۰-۹۰ نانومتر است. کلوخگی ایجاد شده در برخی از نقاط تصویر ناشی از پخت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است. همچنین می‌توان اندازه بلورک‌ها را با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه کرد.

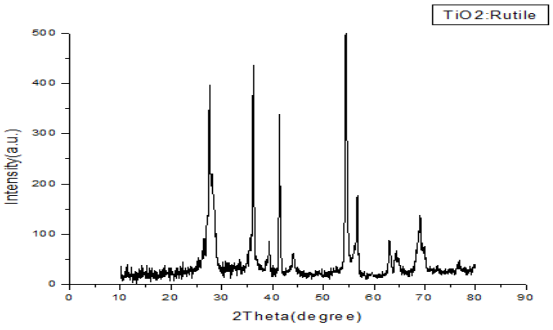
$$t = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (1)$$

در رابطه بالا λ طوج پرتو X تابیده شده از دستگاه، K ضریب شکست بلور که برای ذرات کروی این مقدار تقریبا ۰/۹۴ است، θ زاویه پراش، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه، و t اندازه بلورک را نشان می‌دهد. با استفاده از رابطه بالا متوسط اندازه بلورک‌های نانورنگدانه سنتز شده 32nm بدست آمد.



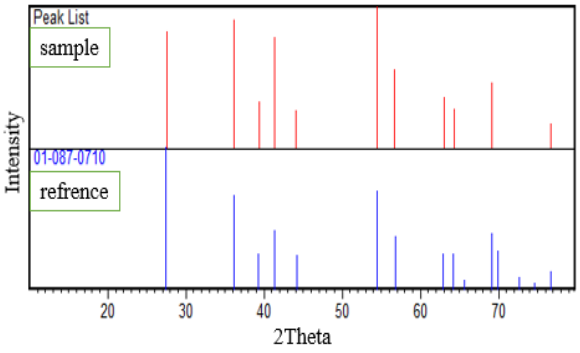
شکل ۱: تصویر SEM مربوط به نانو رنگدانه $Sb_{0.05}Cr_{0.05}Ti_{0.9}O_2$

شکل۲ طیف XRD مربوط به رنگدانه سنتز شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است. باتوجه به قله های پراش پرتو می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب تنها از فاز روتایل تیتانیوم دی اکساید تشکیل شده است .



شکل۲: طیف پراش پرتوX رنگدانه $Sb_{0.05}Cr_{0.05}Ti_{0.9}O_2$

شکل۳ قله های رنگدانه سنتز شده با قله های فاز روتایل مرجع را مقایسه می‌کند. با توجه به شکل ۳ می‌توان پی برد که نمونه سنتز شده بجز قله مشاهده شده در ۷۰ درجه تمام قله های مربوط به فاز روتایل تیتانیوم دی اکسید را پوشش می‌دهد. با توجه به شکل جابجایی در حدود ۰/۱ الی ۰/۲ درجه در مقایسه با قله های نمونه سنتز شده و نمونه مرجع مشاهده می‌شود که می‌توان علت این جابجایی‌ها را ورود ناخالصی کروم و آنتیموان درون ساختار تیتانیوم دی اکساید دانست. همچنین تغییر ارتفاع قله های نمونه سنتز شده نسبت به نمونه مرجع نشان دهنده این است که ورود ناخالصی کروم و آنتیموان باعث تغیر در ساختار کریستالی تیتانیوم دی اکساید اولیه شده است.



شکل۳: مقایسه قله های فاز روتایل تیتانیوم دی اکسید با قله های رنگدانه سنتز شده.

برای تشخیص رنگ رنگدانه، از آزمون رنگ‌سنجی CIE L*a*b* استفاده شده است. این آزمون بدین گونه است که L* در بازه ۰ تا ۱۰۰ قرار داشته و میزان روشنایی رنگ را بیان می‌کند. هرچه L* به ۱۰۰ نزدیکتر باشد نمونه روشن‌تر و هر چه به صفر نزدیک باشد تیره بودن نمونه را نشان می‌دهد. همچنین a* مثبت نشان دهنده میزان قرمزی، a* منفی نشان دهنده میزان سبزی، b* مثبت نشان دهنده زردی و b* منفی نشان دهنده آبی بودن نمونه است [6].

جدول۱ : پارامترهای رنگی مربوط به نانورنگدانه $Sb_{0.05}Cr_{0.05}Ti_{0.9}O_2$

L*	a*	b*
+۷۰/۱۹	+۱۷/۴۷	+۴۹/۶۰

با توجه به پارامترهای موجود در جدول ۱ و آزمون رنگ سنجی می‌توان نتیجه گرفت که رنگدانه سنتز شده به رنگ نارنجی روشن است.

خلاصه

در این مقاله نانو رنگدانه نارنجی با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده است. باتوجه به تصویر SEM میانگین اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر بوده و همچنین ذرات تقریبا کروی هستند. آنالیز XRD نشان دهنده این است که رنگدانه سنتزشده در فاز روتایل تیتانیوم دی اکساید بلوری شده است. همچنین با مقایسه قله بلوری این ماده با قله های فاز روتایل تیتانیوم دی اکساید آثار ورود ناخالصی عناصر آنتیموان و کروم در ساختار بلوری نانورنگدانه سنتز شده مشخص می‌شود. پارامترهای آزمون رنگ‌سنجی نشان می‌دهد که نانو رنگدانه سنتز شده به رنگ نارنجی است. با توجه به این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که رنگدانه سنتز شده برای استفاده و تولید جوهرهای چاپ جوهرافشان مناسب است.

مراجع:

[1] A. Kosmala, R. Wright, Q. Zhang., P. Kirby, "Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing ",Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 1075– 1080.

[2] M. Jovani, M. Domingo, Thales R. Machado," Pigments based on Cr and Sb doped TiO2 prepared by microemulsion mediated solvothermal synthesis for inkjet printing on ceramics" ,Dyes and Pigments 116 (2015) 106-113.

[3] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, G. Monro´s ," In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods", Ceramics International 36 (2010) 23–31.

[۴] صلواتی نیاسری مسعود، فرشته زینب ، نانوشیمی: روش‌های ساخت ، بررسی خواص و کاربردها ،علم ودانش،۱۳۸۸

[5]Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., "Electron Microscopy and Analysis", 3rd Edition. London: Taylor & Francis, (2001).

[6] Harris A.C., Weatherall I.L.; "Objective evaluation of colour variation in the sand-burrowing beetle Chaerodes trachyscelides White (Coleoptera: Tenebrionidae) by instrumental determination of CIE LAB values", (1990).