

تولید رنگدانه‌های معدنی به روش سل - ژل احتراقی

اعظم موسوی، علیرضا آقایی

پژوهشگاه مواد وانرژی

az_moosavi@merc.ac.ir

چکیده: در سالهای اخیر به منظور افزایش واکنش پذیری و سرعت دیفوزیون ذرات در سنتز رنگدانه‌های سرامیکی از روش‌های شیمیایی به جای سنتز سرامیکی (سنتز حالت جامد) استفاده می‌شود. در روش سنتز سرامیکی زمان و دمای پخت رنگدانه بالاست ($1300-1700^{\circ}\text{C}$) و در نهایت رنگدانه حاصل از این فرایند به صورت کلوخه آبی و سفت بوده که به منظور رسیدن به دانه‌بندی مناسب نیاز به آسیاب‌های طولانی مدت وجود دارد. به دلیل تمایل به کاهش هزینه و زمان، استفاده از روش سل - ژل احتراقی (خود احتراقی محلول)^۱ در تولید رنگدانه‌های معدنی مطرح شده است. در این روش در زمانی بسیار کوتاه پودر اولیه رنگدانه تولید می‌شود و به دلیل سطح ویژه بالا و فعالتر شدن پودر اولیه رنگدانه دمای پخت کاهش می‌یابد و همچنین نیاز به آسیاب‌های طولانی مدت از بین می‌رود. در این مقاله از روش سل ژل احتراقی در تولید رنگدانه کمرال برپایه زیرکون-آهن استفاده شده است. بدون شک به دلیل جدید بودن این روش در تولید رنگدانه‌های معدنی مسیر طولانی برای بهینه کردن و صنعتی شدن آن وجود دارد.

کلمات کلیدی: رنگدانه‌های معدنی، سنتز احتراقی.

۱- رنگدانه صورتی کمرال

۱-۱- روش سنتز احتراقی

Merzhanov در سال ۱۹۶۲ در کشور روسیه روش سنتز خود احتراقی دما بالا (SHS)^۲ را ابداع کرد. این روش بر پایه واکنش گرمای شدید بین پودرهای اولیه استوار است. دمای احتراق نهایی بالا است (بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در زمان کوتاهی واکنش اتفاق می‌افتد و همچنین سرمایش در این نوع واکنش با سرعت‌های زیاد ($10^6-10^3^{\circ}\text{C/s}$) روی می‌دهد. خواص و ساختار محصولات واکنش خود احتراقی با روش‌های سنتز در حالت جامد متفاوت است. به دلیل سرعت‌های سرمایش بالا، غلظت عیوب افزایش یافته و ساختارهای غیر تعادلی موجود در محصول سبب پدید آمدن حالت نیمه پایدار، فعالیت بیشتر و زینترپذیری بهتر می‌شود [۱]. کوره‌های دما بالا نیاز نمی‌باشد و زمان‌های فرایند به جای ساعت‌ها در حد چند ثانیه می‌باشد که این شرایط باعث صرفه جویی در انرژی و زمان می‌شود. رنگدانه‌های معدنی سنتز شده با این روش دارای سطح ویژه بالایی می‌باشند و نیازی به آسیاب‌های طولانی ندارند. همچنین افزایش سطح ویژه موجب کاهش مقدار رنگدانه مصرفی مورد نیاز در لعاب برای پوشش دادن بدنه‌های سرامیکی می‌شود و در نتیجه مصرف رنگدانه کاهش می‌یابد. روش سل ژل احتراقی برای تولید رنگدانه‌های سرامیکی اولین بار در سال ۱۹۸۵ در کشور قزاقستان به کار گرفته شد. رنگدانه‌های بسیاری با ته رنگ‌های مختلف در آزمایشگاه سنتز و اطلاعات مربوط به آنها به صورت پتنت چاپ شدند [۲].

جامدات در دمای اتاق با یکدیگر واکنش نمی‌دهند اگرچه از نظر ترمودینامیکی مانعی وجود ندارد. بنابراین برای حصول سرعت کافی در انجام واکنش به دماهای بالا نیاز می‌باشد. با ضخیم شدن لایه محصول مسیر دیفوزیون طولانی‌تر شده و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر لایه محصول بین ذرات واکنش دهنده به عنوان یک سد عمل می‌کند. جدا از مشکلات برخاسته از جوانه‌زنی و دیفوزیون روش سنتز حالت جامد در تولید رنگدانه باعث ایجاد مشکلاتی از جمله ایجاد فازهای ناخواسته توزیع ناهمگن افزودنی‌های

¹ Solution combustion (SC)

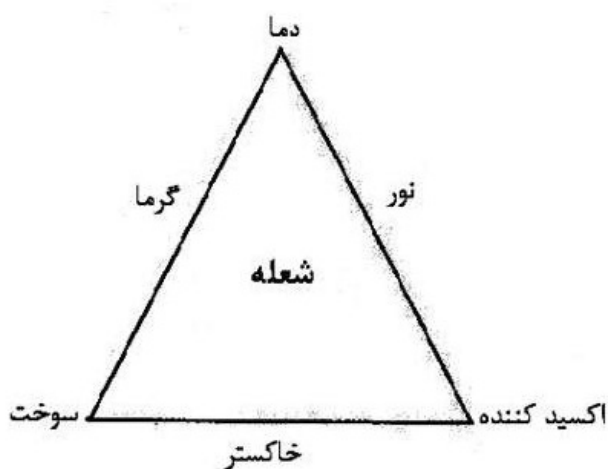
² Self propagating high temperature synthesis



مورد نظر ناتوانی در کنترل پیشرفت واکنش و در اغلب موارد حضور مخلوطی از واکنش دهنده‌ها و محصولات در کنار هم خواهد شد. جداسازی محصولات مطلوب از این مخلوط اگر ناممکن نباشد معمولاً بسیار مشکل است. از سوی دیگر به دلیل وجود ترکیبات فرار در بسیاری از سیستم‌ها محدودیت افزایش دما وجود دارد همچنین دماهای بالای سنتز موجب ایجاد کلوخه‌های سفت رنگدانه خواهد شد این امر نیاز به آسیاب‌های طولانی مدت را الزامی می‌سازد. روش حالت جامد، باعث تشکیل بلور (جامدات پایدار از لحاظ ترمودینامیکی) می‌شود، اما در بسیاری از موارد، جامدات نیمه پایدار مورد توجه‌اند که شیمی نرم^۳ (روش شیمیایی تر) نامیده می‌شوند. به عنوان مثال فرایندهای سل - ژل، هم رسوبی، هیدروترمال، خشک کردن انجمادی و خوداحتراقی محلول را می‌توان نام برد. این روش‌ها برای تهیه ترکیبات اکسیدی پیشرفته و ریز دانه همراه مواد غیر آلی افزودنی با ریزساختار کنترل شده، استوکیومتری و خلوص بالا به کار می‌روند [۳]. فرایند خود احتراقی در مقایسه با روش‌های دیگر تهیه رنگدانه‌های سرامیکی روشی سریع، ساده و از نظر مصرف انرژی و صرف زمان مقرون به صرفه می‌باشد. دماهای نسبتاً بالا در این روش موجب خروج مواد فرار آلوده کننده می‌شود. در نتیجه محصولات دارای خلوص زیاد می‌باشند [۴].

سوخت، اکسیدکننده و دمای احتراق سه پارامتر مهم این روش می‌باشند که در رئوس یک مثلث قرار می‌گیرند شکل (۱). در حالی که گرما، نور و خاکستر محصولات تولید شده می‌باشند [۵]. فرایند خود احتراقی، واکنشی گرم‌زا و به صورت اکسید و احیا بین اکسیدکننده و سوخت می‌باشد. در این فرایند گرمای آزاد شده بیشتر از گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش می‌باشد، در نتیجه واکنش خودبه‌خود پیشرفت می‌کند. همچنین گرمازا بودن واکنش، موجب بالا رفتن دمای سیستم خواهد شد. بنابراین این فرایند "سنتز دما بالای خودبه‌خودی" نامیده می‌شود. خاکستر حاصل از فرایند، همان ترکیب رنگدانه مورد نظر می‌باشد. دمای حاصل از واکنش سریع بین ماده اکسیدکننده و سوخت را "دمای احتراق" گویند [۶].

از فواید بارز روش خود احتراقی محلول، ساده بودن آن و یکنواختی توزیع افزودنی‌های مورد نظر در رنگدانه می‌باشد به عنوان مثال برای تولید رنگدانه قرمز فسفرسوس مانند $Eu^{+3} / Y_3Al_5O_{12}$ با سوخت اوره در روش خود احتراقی، افزودنی یورویوم در ساختار رنگدانه یکنواخت توزیع می‌شود. همچنین به کمک روش سنتز سل-ژل احتراقی، می‌توان رنگدانه معدنی قرمز پرازدمیم دوپ شده در سریا $(Ce_{1-x}Pr_xO_2)$ را تهیه و جایگزین رنگدانه سمی قرمز رنگ بر پایه سولفوسلناید کادمیم کرد. رنگدانه سبز فسفرسوس با استوکیومتری دقیق به صورت $Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ نیز همراه سوخت کربوهیدرازید را با این روش می‌توان ساخت [۷].



شکل ۱- پارامترهای مهم در واکنش خود احتراقی

³ Chemical douce or Soft chemical

۱-۱-۱- اکسید کننده

ماده اکسید کننده (به طور معمول نیترات فلزی $M(NO_3)_x$) در هنگام سوختن با آزاد کردن اکسیژن (از دست دادن الکترون) احیا شده و سوخت با شکستن پیوندهای C-H یا به دست آوردن الکترون‌ها، اکسید می‌شود. فقط زمانی که اکسیدکننده و سوخت در نسبت مشخصی مخلوط شوند، قادرند واکنش شیمیایی گرمای ایجاد کرده و مقدار زیادی گرما تولید می‌شود [۵]. در سال ۲۰۰۳، Weidog برای تولید اسپینل کبالت $CoAl_2O_4$ که رنگدانه پایدار در برابر شرایط حرارتی و شیمیایی می‌باشد از نیترات کبالت آبدار و نیترات آلومینیوم استفاده کرد [۶].

۱-۱-۲- سوخت

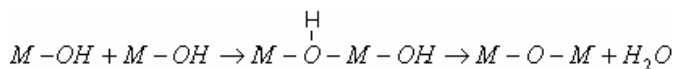
در روش خوداحتراقی از ترکیبات آلی از جمله اوره، اسید سیتریک، گلیسین، کربوهیدرازید، ملونیک اسید دی هیدرازید، اکسالیل دی هیدرازید و ... به عنوان سوخت (اکسید شونده) استفاده می‌شود [۴]. از دیگر حسن‌های این روش، پایین بودن قیمت سوخت‌های آلی می‌باشد. در جدول (۱) مشخصات ۳ نوع سوخت آلی پر مصرف در فرایند خوداحتراقی معرفی شده است [۷].

جدول ۱- مشخصات سوخت‌های آلی

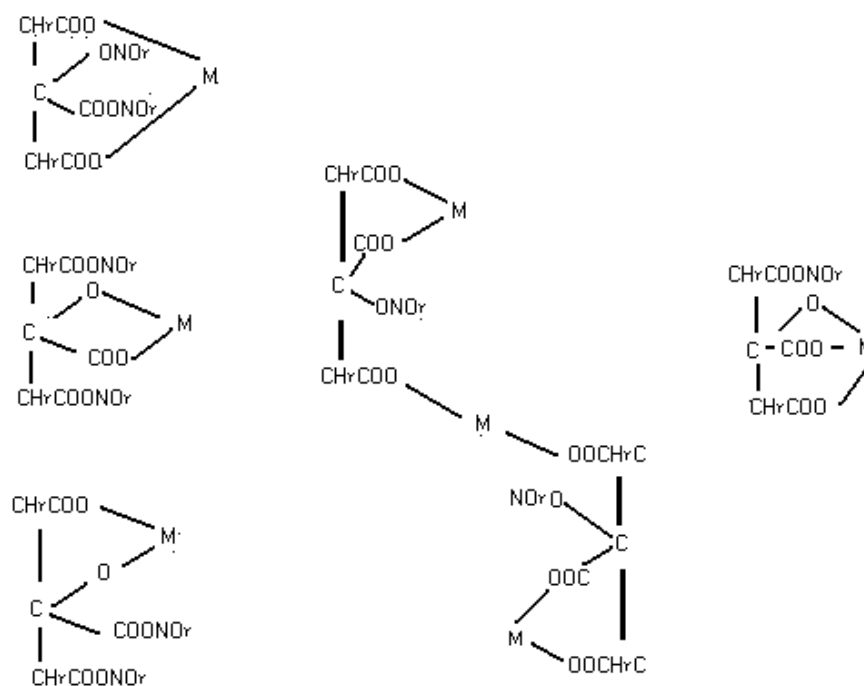
ماده	گلیسین Glycine	اوره Urea	اسید سیتریک
فرمول شیمیایی	(NH_2CH_2COOH)	(H_2NCONH_2)	$((CH_2)_2COH(COOH)_3)$
گرمای احتراق (kcal/gr)	-3.24	-2.98	-2.76

تمام سوخت‌های آلی به دو منظور استفاده می‌شوند، یکی این که همگی منبع کربن و هیدروژن می‌باشند، در هنگام احتراق به H_2O ، CO_2 تبدیل شده و گرما آزاد می‌کنند و دوم آن که این سوخت‌ها با یون‌های فلزی، کمپلکس تشکیل می‌دهند و موجب همگنی راحت‌تر کاتیون‌ها در محلول می‌شوند [۴]. روش سنتز خود احتراقی برای تولید رنگدانه‌های سرامیکی مختلف استفاده شده است. اما در زمینه تولید رنگدانه‌های بر پایه زیرکن، فقط در سال ۱۹۹۶، Muthuraman و همکارانش برای تهیه رنگدانه آبی وانادیم $V^{4+} - ZrSiO_4$ از روش خود احتراقی محلول، از مواد اولیه نیترات زیرکونیل / نیترات زیرکونیوم، سیلیکا فیوم، نیترات وانادیم و سوخت کربوهیدرازید استفاده کردند. Weidog برای تهیه رنگدانه آبی آلومینات کبالت از اسید سیتریک، به عنوان سوخت [۶] و Mimani در تولید رنگدانه صورتی پیروبورات از کربوهیدرازید بهره گرفته است [۵] و همچنین Ekambaram برای تولید رنگدانه‌های معدنی بر پایه اکسید روی (ZnO) از سوخت آلی (3-methyl-pyrozole-5-one (3MP5O) استفاده کرد [۸]. گروه‌های کربوکسیل (COO^-) در ایجاد کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزی نقش مهمی دارند. تجزیه سوخت آلی (به عنوان مثال اسید سیتریک) و واکنش ایجاد کمپلکس بین یون‌های فلزی و اسید سیتریک، بستگی زیادی به pH محلول دارد. در محلول دارای این سوخت آلی در pH های بالاتر از ۶/۴، تشکیل کمپلکس می‌تواند به طور کامل روی دهد. در شکل (۲) حالت‌های مختلف تشکیل کمپلکس اسید سیتریک با یون فلزی M (دو و سه ظرفیتی) و عامل NO_2 نشان داده شده است. همان طور که اشاره شد هیدرولیز، مرحله آغازین فرایند تشکیل رسوب می‌باشد و در هیدروکسید تشکیل شده از ماده اولیه با از دست دادن آب، فرایند تراکم انجام می‌شود. معادله ۱ نشان دهنده واکنش تراکم و پدید آمدن پل اکسیژن بین کاتیون‌های (M) می‌باشد [۹].

معادله ۱: واکنش تراکم و ایجاد پل اکسیژنی



با بیان این نکات، اهمیت استفاده از سوخت آلی مناسب برای ایجاد کمپلکس‌های پایدار با کاتیون‌های فلزی و جلوگیری از ایجاد رسوب، در سیستم مواد اولیه رنگدانه، گامی بسیار مهم و حساس تلقی می‌شود.



شکل ۲- نمایش تشکیل کمپلکس کاتیون M با اسید نیتریک.

۱-۱-۳- کمک احتراق

نیترات آمونیوم به عنوان کمک احتراق، نقش مهمی را در سنتز رنگدانه‌های معدنی به روش خوداحتراقی دارا می‌باشد. در حقیقت NH_4NO_3 در فرایند سوختن تجزیه می‌شود، $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 1/2O_2 + 2H_2O$ و اکسیژن فرایند احتراق را تسریع می‌کند. سرعت احتراق به طور مشخصی با افزایش مقدار pH افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که رفتار احتراق بستگی به مقدار pH محلول دارد. مقدار pH محلول دارای مواد اولیه اثر قابل توجه بر تجزیه و رفتار احتراق ژل دارد [۱۰ و ۱۱].
به دلیل تمام مزایای ذکر شده در مورد روش سل-ژل احتراقی در انجام پروژه "بررسی اثر کانی‌سازها در سنتز رنگدانه صورتی کراال" از این روش استفاده شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا برای تولید نیترات زیرکونیوم، کلرید زیرکونیوم توزین شده با ترازوی دیجیتالی، به کمک همزن مغناطیسی در $2/248 \text{ cm}^3$ اسید نیتریک ۶۵٪ حل شد. مقادیر استفاده شده در جدول (۲) آورده شده است. سپس نیترات آهن محلول در آب مقطر، با بورت به صورت قطره قطره به محلول نیترات زیرکونیوم افزوده شد. محلول سبز رنگ به دست آمده دارای $\text{pH} = 1-2$ می‌باشد. چسب سیلیکات سدیم ترکیبی بازی ($\text{pH} \approx 14$) می‌باشد، در نتیجه با افزودن اولین قطره آن به محلول بدست آمده، رسوب تشکیل می‌شود. برای حل این مشکل، از اسید سیتریک استفاده شد. اسید سیتریک $((CH_2)_2COH(COOH)_3)$ یک لیگاند چند دندانه است که توانایی تشکیل کمپلکس‌های پایدار با کاتیون‌های فلزی را دارد. در نتیجه بایستی به تعداد مجموع مول‌های فلز، اسید سیتریک درون محلول موجود باشد. بدین معنی که نسبت مجموع مول‌های فلزی به مول اسید سیتریک برابر ۱:۱ در نظر گرفته شد.
مقدار ۴/۵ گرم اسید سیتریک (Merck, Art.No:8.18707.1000) حل شده در آب مقطر به صورت قطره قطره به محلول سبز رنگ پدید آمده افزوده شد. پس از افزودن اسید سیتریک، می‌توان بدون از بین رفتن همگنی محلول و تشکیل رسوب، سیلیکات سدیم را به محلول اضافه نمود.

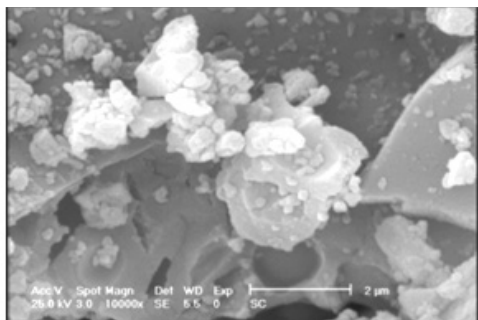
جدول ۲- مقدار وزنی مواد اولیه مصرفی بر حسب گرم برای تهیه رنگدانه به روش خود احتراقی

کد نمونه	کلرید زیرکونیوم	چسب سیلیکات سدیم	نیترات آهن
C	2.33	2.22	1.38

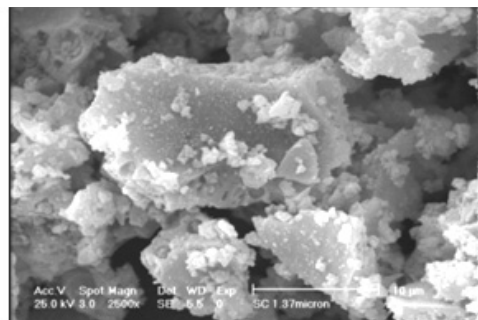
اسید سیتریک در pH خنثی می‌تواند به طور کامل پروتون‌های خود را آزاد کند و با کاتیون‌های فلزی کمپلکس تشکیل دهد. این حالت از هیدراته شدن و رسوب کردن ترکیبات موجود در محلول جلوگیری می‌کند. برای خنثی سازی محلول از آمونیاک ۲۵٪ استفاده شد. با افزودن آمونیاک به صورت قطره قطره و آهسته به محلول، pH کنترل شده و با رسیدن pH به حدود ۷، افزودن آمونیاک قطع شد. تمامی این مراحل درون بشر پیرکس و بروی گرم‌کن الکتریکی دارای همزن مغناطیسی انجام گرفت. برای تبخیر آب و مواد فرار درون محلول، دمای گرم‌کن الکتریکی بروی 250°C تنظیم شد. با تبخیر آب کم کم محلول غلیظ شده و گرانبوی آن افزایش یافت. برای دست یافتن به احتراق کامل و رسیدن به محصولی متخلخل با سطح ویژه بالا، نیاز به حرارت اولیه محلول پیش از احتراق است، بنابراین ظرف حاوی ژل گرانبوی درون کوره پیش گرم شده تا دمای 500°C قرار گرفت. ژل گرانبوی شروع به جوشیدن و بالا آمدن از جداره‌های بشر کرد. سپس واکنش گرمازا اتفاق افتاد و گرمای زیادی از محلول خارج شد، این گازهای گرم خارج شده موجب ایجاد توده‌ایی متخلخل، سبک دارای ذرات ریز دانه شد. یون‌های NO_3^- موجود در ترکیب، محیط اکسیدی برای تجزیه ترکیبات آلی ایجاد می‌کند. پس از واکنش احتراق، پودری نرم و متخلخل به دست آمد. فرایند خود احتراقی در سیستم رنگدانه کرال (Zr-Si-Fe) به صورت کامل انجام نگرفت. برای از بین بردن مواد آلی باقیمانده، بایستی پودر حاصل از واکنش خوداحتراقی در دمای بالاتر کربن‌زدایی شود. در مرحله بعدی کار، پودر متخلخل و ورم کرده حاصل از واکنش خود احتراقی درون بوتله نسوز قرار داده شد و درون کوره الکتریکی تیویی با دمش اکسیژن، در دمای 650°C به مدت زمان ۲ ساعت کربن‌زدایی شد. به کمک پراش پرتو X، بررسی فازی این پودر حاصل از فرایند خود احتراقی انجام گرفت. پودر ریز حاصل از احتراق بعد از کربن زدایی با ۳٪ وزنی هالیدهای قلیایی (کانی ساز) به صورت خشک مخلوط گردید. پخت در درون بوتله‌های آلومینوسیلیکاتی در دمای 850°C به مدت ۲ ساعت انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

در هنگام واکنش گرمازا، گازهای زیادی از محلول خارج می‌شود. خروج این گازها سبب پدید آمدن تخلخل در پودر به دست آمده از فرایند خود احتراقی می‌شود. بنابراین با وجود اینکه ذرات کلوخه‌ای شکل هستند اما تخلخل‌های موجود در آنها، سطح ویژه را افزایش می‌دهد. در آزمون اندازه‌گیری، سطح ویژه این پودر به روش BET، سطح ویژه این پودر $27\text{m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. همچنین در این روش، کنترلی بر شکل و مورفولوژی ذرات وجود ندارد. ذرات با اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون در ریزساختار وجود دارند و گستره توزیع اندازه این ذرات پهن است (شکل ۳).



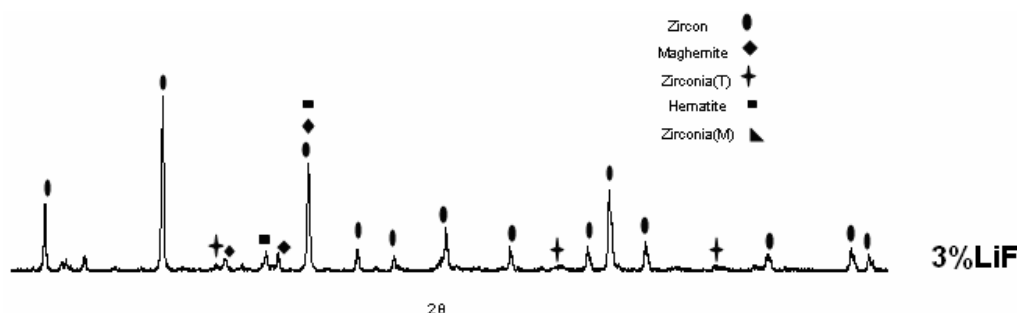
ب) بزرگنمایی 10000X



الف) بزرگنمایی 2500X

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، از پودر کربن‌زدایی شده

تصویر پراش اشعه X از نمونه کربن زدایی شده در شکل ۴ دیده می شود. با وجود تشکیل فازهای زیرکن و هماتیت در رنگدانه‌های سنتز شده با این روش، بر اساس نظر Monros تولید این نوع رنگدانه‌های هترومورفیک به طور مستقیم به فرایند زینترینگ و یا بلوری شدن فاز زمینه ارتباط دارد که بایستی همزمانی مناسب با فرایند جوانه‌زنی و رشد عامل رنگزا داشته باشد. در صورت رشد ذرات رنگزا در اندازه و مکان مناسب در دمای زینترینگ، کپسوله شدن توسط فاز زمینه امکان پذیر خواهد شد [۱۲]. در ادامه آزمایش‌ها مقدار ۵٪ وزنی از رنگدانه بدست آمده به همراه فریت ترانسپارنت بر روی کاشی اعمال شد و پخت سریع (کل زمان گرمایش - سرمایش به مدت ۶۰ دقیقه) در دمای 1050°C انجام شد. پارامترهای رنگ سنجی در سیستم CIE-LAB بررسی شدند. (78.357, 22.217, 15.771) به ترتیب از سمت راست بیانگر پارامترهای a^* (قرمزی) و b^* (زرردی) و L^* درخشندگی می باشد.



شکل ۴- پراش اشعه X از نمونه حاوی کانی ساز LiF

۴- نتیجه گیری

استفاده از روش سل-ژل احتراقی در سنتز رنگدانه‌های معدنی مختلفی به کار گرفته شده است. در موارد زیادی رنگدانه حاصل از این روش در مقایسه با رنگدانه حاصل از روش حالت جامد دارای کیفیت و مشخصات برجسته تری بوده است. اما در رابطه با رنگدانه‌های حاوی ترکیب حساس به شرایط اکسید و احیا این روش مناسب نخواهد بود. به عنوان مثال در سنتز رنگدانه کربال با روش سل-ژل احتراقی قسمتی از مینرال هماتیت که عامل رنگی می باشد به گونه دیگری از ترکیبات آهن (مگهمایت) تبدیل گردید و این امر سبب افت کیفیت رنگدانه سنتز شده از این روش در مقایسه با روش هم رسوبی با پارامترهای رنگ سنجی به ترتیب از سمت راست بیانگر قرمزی a^* ، زرردی b^* و درخشندگی L^* (45.618, 30.264, 32.827) بود.

مراجع

1. T. Mimani, "Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue & Pink", Current Science, Vol 78 , NO 7 , 892- 896 , (2000).
2. G. Xanthopoulou, "Self-Propagating SHS of Inorganic Pigments", Am. Ceram. Soc. Bull , 87-96 , July (1998).
3. Ulrich Schubert, "Synthesis of Inorganic Materials" Chapter 4, WILEY-VCH, 2000
4. K. C. Patil, "Combustion Synthesis", Current Opinion in Solid State & Materials Science , Vol 6 , 507-512 , (2002).
5. Tanu Mimani, "Fire Synthesis", Resonance, February, 50- 57, (2000)
6. Weidong Li, "Synthesis & characterization of nanocrystalline CoAl_2O_3 spinel powder by low temperature combustion", Journal of the European Ceram. Soc, Vol 23, 2289-2295, (2003).
7. C. C. Hwang, "Synthesis & characterization of nanocrystalline ZnO powders", Materials Science & Engineering B 111, 197-206, (2004)
8. S. Ekambaram, "Combustion synthesis & characterization of new class of ZnO based ceramic pigments", Journal of Alloys & Compounds, Vol 390, I 1-2, L4-L6,

- (2005).
9. Metal Oxide Chemistry and Synthesis, Jean-Pierre Jolivet, Chapter 2, (2000)
 10. M. S. G. Baythoun, "Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process", Journal of Materials Science, Vol 17, 2757-2769, (1982).
 11. Z. Yue, "Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution", Journal of Magnetism & Magnetic Materials, Vol 270, 216-223, (2004).
 12. A. Garcia, M. Llusar, J. Badenes, M. A. Tena & G. Monoros Encapsulation of Hematite in Zircon by Microemulsion & Sol – Gel Method" J. Sol – Gel & Technology, Vol 27. PP 267-275, (2003).