

ساخت و مشخصه‌یابی نانورنگدانه‌های فریت اسپینلی بر پایه $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ با انعکاس بالا در ناحیه فرورسرخ نزدیک

میلاذ بیژنی^{۱*}، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، حمیدرضا هدایتی^{۱*}

۱ دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



چکیده

در پژوهش حاضر، نانورنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ با هدف استفاده در پوشش‌های خنک، به روش پیش‌ساز پلیمری تهیه شدند. بررسی خواص فازی نمونه‌ها به کمک آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، انجام شد. از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، جهت بررسی ریزساختار رنگدانه‌های ساخته شده استفاده شد. با استفاده از نتایج حاصل از طیف جذبی و انعکاسی UV-Vis-NIR تغییرات پیکهای جذب و انتقال بار، مقادیر شکاف انرژی و میزان بازتاب فرورسرخ خورشیدی بررسی شد. از آزمون رنگ سنجی مقادیر رنگی و میزان تغییرات فام نسبت به رنگدانه مرجع به دست آمد. نتایج آزمون XRD نشان داد که رنگدانه‌های تهیه شده دارای ساختار مکعبی اسپینل هستند. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بیانگر ریزساختار منظم و یکنواخت ذرات می‌باشد. نتایج حاصل از طیف انعکاسی UV-Vis-NIR و رنگ سنجی رنگدانه‌ها نشان داد، با جایگزینی یون‌های آلومینیوم با آهن در ساختار فریت اسپینل، میزان روشنایی و مقدار انعکاس ناحیه فرورسرخ و مقادیر شکاف انرژی افزایش می‌یابد. در انتها طیف انعکاسی نمونه‌ها در محدوده مرئی و فرورسرخ نشان می‌دهد که این نمونه‌ها ضمن داشتن جذب مناسب و حفظ فام رنگدانه میزبان در ناحیه مرئی، انعکاس بالایی در ناحیه فرورسرخ دارند که به عنوان گزینه مناسبی جهت استفاده در پوشش‌های خنک مطرح می‌شوند.

تاریخ دریافت:

۹۶/۶/۲۵

تاریخ پذیرش:

۹۶/۸/۲۴

رنگدانه‌های بازتاب دهنده‌ی امواج فرورسرخ نزدیک، روش پیش‌ساز پلیمری، پوشش‌های

خنک، طیف سنجی XRD، UV-Vis-NIR، شکاف انرژی

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

با توجه به کاهش شدید فضای سبز شهری و جذب بالای تشعشعات خورشیدی توسط ساختمان‌ها و جاده‌ها، پدیده جزیره گرمایی موجب افزایش سه تا پنج درجه‌ای دمای مراکز شهری نسبت به محیط‌های اطراف شده است [۱،۲]. با جذب نور خورشید توسط ساختمان‌ها، دمای محیط داخلی آن افزایش یافته و این امر موجب کاهش آسایش زندگی و افزایش مصرف منابع انرژی جهت خنک سازی و در نهایت آلودگی بیشتر هوا می‌شود [۳،۴]. حدود ۰.۵٪ از انرژی خورشیدی در محدوده فرابنفش (۳۰۰-۴۰۰ نانومتر)، ۰.۴۵٪ در محدوده مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) و ۰.۵۲٪ در ناحیه فرورسرخ نزدیک (۷۰۰-۲۵۰۰ نانومتر) قرار می‌گیرد. پوشش‌های سنتی جاذب امواج فرورسرخ نزدیک که بیش از نیمی از انرژی خورشیدی را شامل می‌شود، هستند [۴،۵]. در همین راستا در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه پوشش‌های بازتاب دهنده امواج فرورسرخ نزدیک - پوشش‌های خنک - انجام شده است [۶-۸]. از جمله رنگدانه‌های مورد استفاده در پوشش‌های بازتاب دهنده امواج فرورسرخ، نانوکریستال‌های اکسید فلزی مخلوط می‌باشند [۹]. در این نانوکریستال‌ها دو یا چند اکسید فلزات واسطه به روش‌های مختلف با هم ترکیب شده و منجر به تشکیل فاز جدیدی می‌گردد. مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا، جذب پرتوهای فرابنفش، قدرت پوشاندگی بالا و انعکاس بالای فرورسرخ از ویژگی‌های رنگدانه‌های نانوکریستالی اکسید فلزی مخلوط می‌باشند [۱۰]. ساختار اسپینل با فرمول شیمیایی AB_2X_4 از متداول‌ترین ساختارهای کریستالی ترکیبات اکسید فلزی مخلوط است. رنگدانه‌های اسپینلی پایدار با بالا، دمای پخت پایین، مقاومت حرارتی بالا دارند و راحتی ترکیب آن‌ها با یون‌های رنگساز دستیابی به طیف گسترده‌ای از رنگ‌ها را امکان پذیر می‌کند [۱۱-۱۳]. فریت‌های اسپینل به طور گسترده به عنوان کاتالیست‌ها، جاذب امواج و مواد مغناطیسی استفاده می‌شوند [۱۴،۱۵]، با این وجود در تحقیقات محدودی به عنوان رنگدانه بازتاب دهنده امواج فرورسرخ نزدیک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. فریت روی با فرمول شیمیایی $ZnFe_2O_4$ دارای ساختار اسپینلی نرمال است که در آن Zn^{2+} در موقعیت چهاروجهی و Fe^{3+} در موقعیت هشت وجهی قرار می‌گیرد. عامل ایجاد رنگ قهوه‌ای این ساختار حضور یون‌های آهن در موقعیت هشت وجهی است [۱۶-۱۷]. در پژوهش حاضر، نانو رنگدانه‌هایی با فرمول عمومی $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ به روش پیش‌ساز پلیمری تهیه شدند. به منظور بهینه سازی خواص بازتابی و نوری این رنگدانه با هدف استفاده در پوشش بازتاب دهنده امواج فرورسرخ نزدیک (پوشش

خنک)، یون Al^{3+} در ساختار فریت روی قرار می‌گیرد و ریزساختار، خواص کریستالی و نوری این رنگدانه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲) بخش تجربی

۲.۱) مواد

برای ساخت نانوذرات مورد نظر از محصولات شرکت Merck با خلوص ۹۹ درصد استفاده گردید. این مواد شامل نیترات روی $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات آهن $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، نیترات آلومینیوم $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، سیتریک اسید، اتیلن گلیکول و آب دی‌یونیزه می‌باشد.

۲.۲) روش کار

نانوکریستال‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ تا ۲) از روش پیش‌ساز پلیمری ساخته شدند. در این روش، سیتریک اسید با نسبت ۳ به ۱ با پیش‌ساز نمک فلزی در محیط آبی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد مخلوط شده و پس از کوئوردینه شدن کاتیون‌های فلزی توسط یون‌های سیترات و تفکیک کامل، اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۶۰ به ۴۰ (سیتریک اسید به اتیلن گلیکول) به محلول اضافه شد. اتیلن گلیکول به عنوان یک دی‌ال با کربوکسیلیک اسیدهای آزاد سیتریک اسید واکنش تراکمی انجام می‌دهد و یک شبکه‌ی پلیمری با توزیع یکنواختی از کاتیون‌های فلزی که با شبکه‌ی پلیمری دندان‌ه ایجاد کرده، حاصل می‌شود. ظرف حاوی پلیمر حاصل به منظور خروج مواد آلی، تحت عملیات حرارتی اولیه در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته تا ژل ویسکوزی با رنگ تیره حاصل شود. ژل ابتدا در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا اجزای آلی آنها از بین برود. عملیات حرارتی تکمیلی نیز در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام شد [۱۸].

۲.۳) مشخصات آزمون‌ها

به منظور بررسی شرایط فازی نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) با مدل دستگاه Bruker D8-Advance و لامپ مس در طول‌موج $1/5406$ آنگستروم، استفاده گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU نیز برای بررسی ریزساختار ذرات استفاده شد. طیف انعکاسی در محدوده ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر با دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی-فرورسرخ مدل Cary 500 مجهز به کره نور جمع‌کن ثبت گردید. طیف جذبی نمونه‌ها و همچنین مولفه‌های رنگی a^* ، L^* و b^* با دستگاه طیف سنج Color-eye 7000 Macbeth در محدوده ۳۶۰ تا ۷۵۰ نانومتر تحت منبع نوری D65 اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

۱(۳) آزمون پراش اشعه ایکس

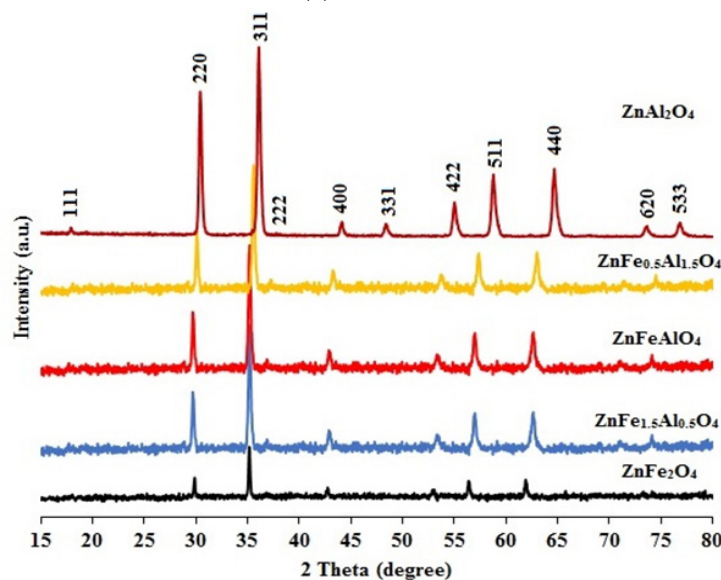
شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نانو رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ و ۲) را نشان می‌دهد. الگوهای پراش مربوط به صفحات [۱۱۱]، [۲۲۰]، [۳۱۱]، [۲۲۲]، [۴۰۰]، [۴۲۲]، [۵۱۱]، [۴۴۰] و [۵۳۳] مشاهده می‌شود که با توجه به تطابق این الگوها با کارت استاندارد به شماره ۰۰۲۲-۱۰۱۲-۰۱ و ۰۸۲-۱۰۴۳-۱۰ از مجموعه اطلاعات JCPDS مربوط به $ZnAl_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ تشکیل ساختار کریستالی مکعبی اسپینل تأیید می‌گردد [۱۹]. نکته قابل توجه در مورد این الگوها ظهور و افزایش شدت پیک [۶۲۰]

و [۳۳۱] در الگو پراش با افزایش غلظت یون آلومینیوم است. متوسط پارامتر شبکه (a) با محاسبه متوسط پارامتر شبکه برای پیک های [۲۲۰]، [۳۱۱]، [۴۰۰] و [۴۴۰] و با استفاده از اندیس‌های میلر (l و h، k) مطابق رابطه ۱ محاسبه شد [۱۹]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (۱)$$

همچنین حجم سلول واحد (V_{cell}) نیز از رابطه ۲ محاسبه شد و کلیه‌ی مقادیر در جدول ۱ ارائه گردید.

$$V_{cell} = a^3 \quad (۲)$$

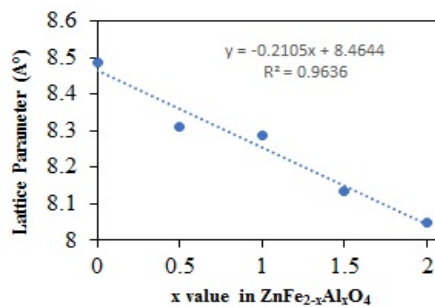


شکل ۱) الگوهای پراش پرتوی ایکس برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ و ۲)

جدول ۱) پارامتر شبکه و حجم سلول واحد برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ و ۲) در واحد $^\circ A$ و $^\circ A$

نام نمونه	۲۲۰	۳۱۱	۴۰۰	۴۴۰	متوسط پارامتر a	حجم سلول واحد
$ZnFe_2O_4$	۸/۴۹۷۵	۸/۴۸۳۰	۸/۴۸۸۶	۸/۴۷۷۶	۸/۴۸۶۶	۶۱۱/۲۲
$ZnFe_{1.5}Al_{0.5}O_4$	۸/۳۱۱۸	۸/۳۰۴۵	۸/۳۰۷۶	۸/۳۲۰۸	۸/۳۱۱۲	۵۷۴/۱۰
$ZnFeAlO_4$	۸/۲۸۵۸	۸/۲۸۰۳	۸/۲۸۰۰	۸/۳۰۷۰	۸/۲۸۸۳	۵۶۹/۳۷
$ZnFe_{0.5}Al_{1.5}O_4$	۸/۱۳۴۶	۸/۱۳۰۶	۸/۱۳۴۰	۸/۱۴۱۱	۸/۱۳۵۱	۵۳۸/۳۸
$ZnAl_2O_4$	۸/۰۵۲۰	۸/۰۴۷۶	۸/۰۴۰۳	۸/۰۵۲۳	۸/۰۴۸۳	۵۲۱/۲۳

(۲۳) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی
جهت بررسی ریزساختار ذرات، از تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد که تصاویر نمونه های $ZnFe_2O_4$ و $ZnFeAlO_4$ به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل با جانشینی نیمی از یون های آهن بوسیله آلومینیوم، ریزساختار ذرات رنگدانه از حالت کروی فاصله گرفت. از طرفی دیگر از اندازه ذرات کاسته شده همچنین مرز بین ذرات به وضوحی که در شکل ۳ مشاهده می شود، مشخص نیست. با توجه به عملیات حرارتی در دمای $1200^\circ C$ این امر را می توان به دمای تف جوشی پایین تر آلومینیوم نسبت داد [۲۱].



شکل ۲) پارامتر شبکه برای رنگدانه های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ و پیروی آن از قانون وگارد

جدول ۲) اندازه بلورک رنگدانه های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ به دست آمده از آزمون پراش اشعه ایکس

نام نمونه	$ZnAl_2O_4$	$ZnFe_{0.5}Al_{1.5}O_4$	$ZnFeAlO_4$	$ZnFe_{1.5}Al_{0.5}O_4$	$ZnFe_2O_4$
اندازه بلورک (nm)	۲۵/۰۴	۵۴/۲۹	۳۰/۹۳	۳۳/۸۴	۴۱/۰۳

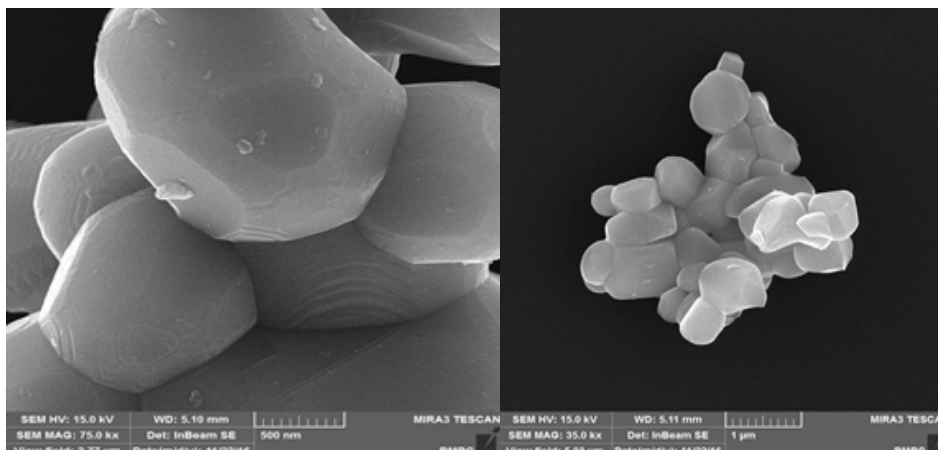
(۳۳) طیف سنجی بازتابی و جذبی ناحیه مرئی
جهت ارزیابی ویژگی های نوری رنگدانه های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ از آزمون طیف سنجی استفاده شد. شکل ۵ طیف بازتاب برای نانورنگدانه های مختلف را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت یون آلومینیوم میزان بازتاب در ناحیه مرئی به تدریج افزایش می یابد به طوری که این افزایش برای رنگدانه ها با $x=1/5$ و $x=2$ کاملا محسوس است.

جهت بررسی پیروی از قانون وگارد، پارامتر شبکه این نانوذرات بر حسب مقدار x در شکل ۲ ترسیم گردید. این قانون تصریح می کند که پارامتر شبکه بر حسب غلظت یون جانشین شونده در ساختار کریستالی می بایست از یک روند خطی تبعیت کند [۲۰]. همانطور که مشاهده می شود، تغییرات پارامتر شبکه نسبت به مقدار y بصورت تقریباً خطی می باشد. همان طور که از داده های جدول ۱ مشخص است با افزایش غلظت یون جانشین شونده مقادیر پارامتر شبکه کاهش می یابد که ناشی از کوچکتر بودن شعاع یونی Al^{3+} (0.51 \AA) در مقایسه با Fe^{3+} (0.67 \AA) است. از طرفی دیگر مقادیر پارامتر شبکه به دست آمده برای $ZnAl_2O_4$ برابر 8.0483 \AA است که با مقادیر گزارش شده در کارت های مرجع JCPDS (8.0888 \AA)، اختلاف قابل قبولی دارد. میانگین اندازه بلورک نمونه ها از تخمین پهنای پیک

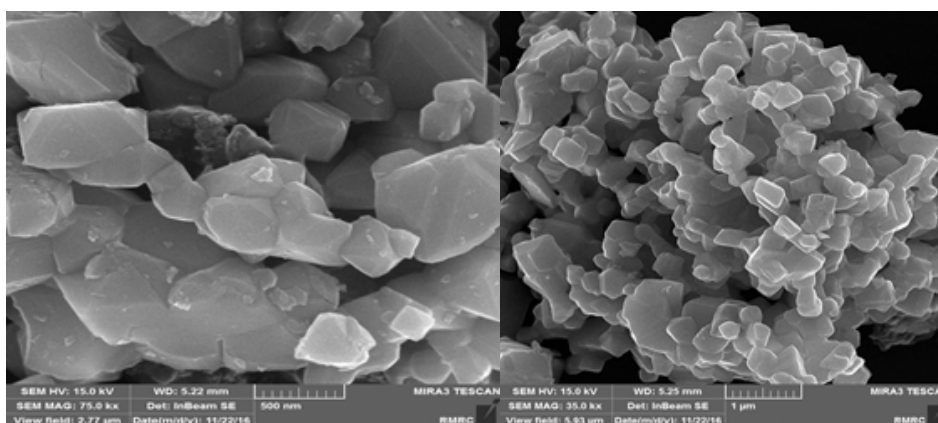
در نصف شدت بیشینه (FWHM) برای قویترین پراش به کمک رابطه دبی-شرر تعیین می شود [۱۹]:

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

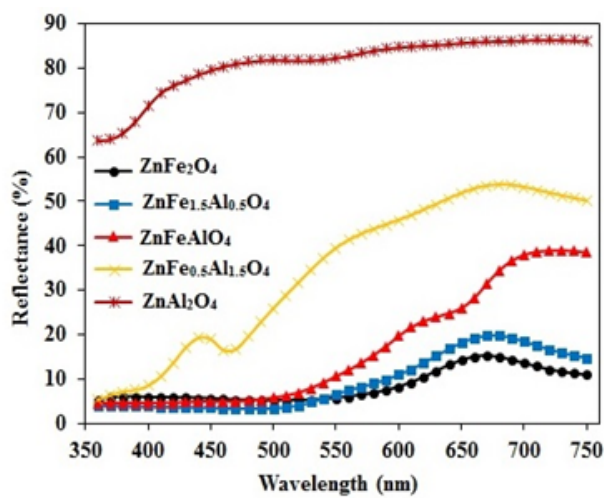
با توجه به رابطه ۱، β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه در واحد رادیان، λ طول موج اشعه ایکس برای تابش Cu-Ka (1.5406 \AA آنگستروم)، K عامل ژئومتری (برای ذرات کروی 0.89) و θ زاویه ی پراش است. با استفاده از الگوهای بدست آمده از آزمون پراش پرتوی ایکس و رابطه دبی-شرر اندازه بلورکها برای نمونه ها تخمین زده شد که در جدول ۲ گزارش شده است. اندازه بلورکها با افزایش غلظت یون آلومینیوم به جز در مورد رنگدانه $ZnFe_{0.5}Al_{1.5}O_4$ روند کاهشی نشان داد.



شکل ۳ تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$



شکل ۴ تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$



شکل ۵ طیف بازتابی در محدوده مرئی برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$

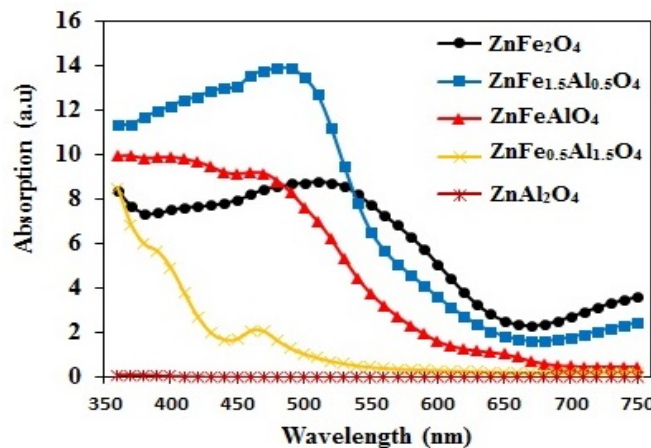
کوئوردینه شده اند، احساس می کنند. بنابراین، لیگندهای اکسیژن بیشتر در معرض یون های Zn^{2+} قرار می گیرند و تأثیر بیشتری در مختل کردن اوربیتال های d و افزایش میدان کریستالی لیگاند دارند، به همین دلیل، همان طور که در شکل ۶ مشخص است، یک انتقال آبی برای باند جذبی مربوط به انتقال الکترون از اکسیژن به یون آهن رخ می دهد. با توجه به پر بودن اوربیتال d در آرایش الکترونی یون Zn^{2+} و اوربیتال p در آرایش الکترونی یون Al^{3+} باند جذبی برای $ZnAl_2O_4$ در طیف مرئی مشاهده نمی شود. با توجه به تغییرات این جهش های الکترونی ضمن جانشینی، قرارگیری یون های آلومینیوم در موقعی هشت وجهی تأیید می گردد.

(۴) محاسبه شکاف انرژی

یکی از عوامل تأثیر گذار بر خواص نوری و رنگی مواد فلزی و نیمه رساناها شکاف انرژی است. برای محاسبه شکاف انرژی از رابطه کیوبلکا-مانک و نمودارهای تاک استفاده می شود (رابطه ۵) [۲۲].

$$(F(R)hv)^n = const.(hv - E_g) \quad (5)$$

در این رابطه، $F(R)$ تابع کیوبلکا-مانک، hv انرژی فوتون



شکل ۶) طیف جذبی در محدوده مرئی برای رنگدانه های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$

و E_g شکاف انرژی است. مقدار n در این رابطه متغیر و برای شکاف انرژی مستقیم برابر با ۲ و برای شکاف انرژی غیرمستقیم برابر با ۰/۵ است. برای محاسبه شکاف انرژی از نمودارهای تاک استفاده می شود. بدین منظور مقدار $(F(R)hv)^n$ را بر حسب hv رسم کرده و از برازش ناحیه خطی نمودار با خط $(F(R)hv)^n = 0$ مقدار شکاف انرژی محاسبه می شود. جهت بررسی تأثیر جانشینی یون Al^{3+} بر شکاف انرژی رنگدانه های ساخته شده، نمودار تاک رسم گردید و مقادیر شکاف انرژی به دست آمد که در شکل ۷ نشان داده شده است.

برای بررسی ارتباط میان ساختار شیمیایی و خواص نوری رنگدانه های ساخته شده، لازم است که خواص جذبی این رنگدانه ها مورد ارزیابی قرار گیرد. تئوری های مختلفی برای مطالعه برهم کنش نور با نمونه بیان شده است که از مهم ترین آنها می توان به تئوری کیوبلکا-مانک اشاره کرد. از طریق این تئوری، می توان به کمک داده های بازتابی، رفتار جذبی ماده را از طریق معادله ۴ مشخص نمود [۲۲].

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

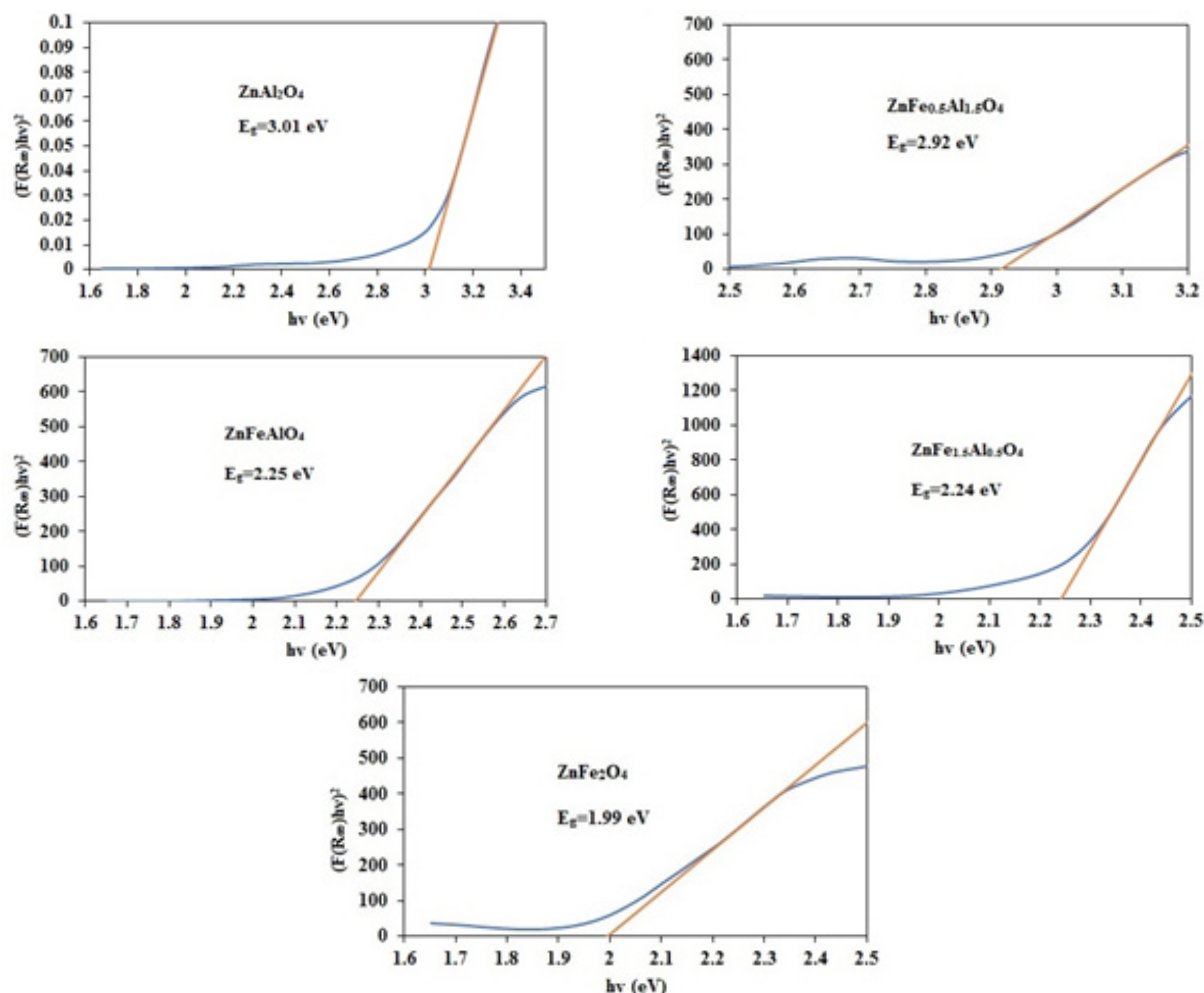
در این رابطه R بازتاب پراکنده در ضخامت بی نهایت است که به کمک طیف سنجی بازتابی تعیین می شود. $F(R)$ که تابع کیوبلکا-مانک نامیده می شود، نسبت ضریب جذب K به ضریب انتشار S است. بازتاب مشاهده شده از سطح جسم به نسبت میان K و S وابسته است. طیف جذبی کیوبلکا-مانک برای رنگدانه های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x دارای مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲) در شکل ۶ آورده شده است.

در مورد یون آهن در میدان الکتریکی هشت وجهی حاصل از لیگندهای اکسیژن انتقال بار به صورت $2p(O^{2-}) \rightarrow 3d(Fe^{3+})$ خواهیم داشت که برخلاف اکثریت انتقالات بار که در ناحیه فرابنفش جذب انرژی دارند، این انتقال بار در ناحیه مرئی و در طول موج حدود ۵۵۰ نانومتر رخ می دهد. با افزودن یون های Al^{3+} به ساختار، این یون در موقعیت هشت وجهی قرار گرفته و جایگزین یون های آهن در ساختار اسپینل می گردد [۱۶]. جانشینی تدریجی یون های Al^{3+} به جای Fe^{3+} در ساختار اسپینل، تغییر قابل توجهی در حجم فضای موقعیت هشت وجهی ایجاد می کند. در این حالت، لیگندهای اکسیژن، جاذبه کمتری از یون هایی که بصورت هشت وجهی

۵(۳) رنگ سنجی

به منظور ارزیابی خواص رنگی رنگدانه‌های جانشین شده با Al^{3+} ، مولفه‌های رنگی آنها در جدول ۳ آورده شده است. همچنین اختلاف رنگ رنگدانه‌های جانشین شده با رنگدانه $ZnFe_2O_4$ محاسبه شد.

مقادیر شکاف انرژی با جانشینی یون آلومینیوم، روند افزایشی را نشان می‌دهد که در ادامه با مشاهده بصری فام رنگدانه‌ها تاثیر آن را مشاهده خواهیم نمود.



شکل ۷) نمودار تاک و مقادیر شکاف انرژی برای نانو رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین 0 و 2)

جدول ۳) مقادیر مولفه‌های رنگی برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین 0 و 2)

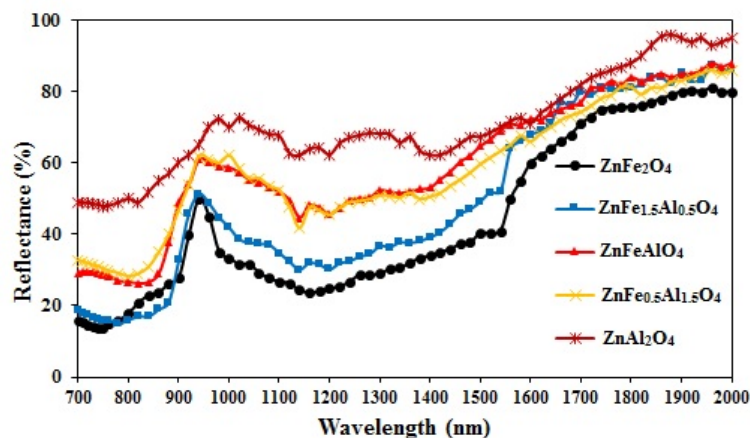
نام نمونه	L*	a*	b*	C*	ΔE
ZnFe ₂ O ₄	۳۰/۸۰	۱۱/۷۰	۴/۵۰	۱۲/۵۴	-
ZnFe _{1.5} Al _{0.5} O ₄	۳۲/۴۸	۱۶/۹۵	۱۷/۹۹	۲۴/۷۲	۱۳/۷۴
ZnFeAlO ₄	۴۱/۴۰	۱۳/۱۰	۶/۲۰	۱۴/۴۹	۱۰/۸۳
ZnFe _{0.5} Al _{1.5} O ₄	۶۷/۵۹	۵/۹۸	۳۱/۲۶	۳۱/۸۲	۳۷/۲۷
ZnAl ₂ O ₄	۹۲/۹۵	۰/۵۴	۲/۶۹	۲/۷۴	۶۳/۸۹

با افزایش غلظت یون آلومینیوم میزان روشنایی رنگدانه‌ها به شدت تحت تاثیر قرار گرفته و افزایش می‌یابد که علت آن حذف تدریجی انتقال بار بین لیگاند اکسیژن و یون آهن و عوامل جذب با افزایش غلظت یون آلومینیوم است. شکل ۸ مقایسه بصری رنگ رنگدانه‌ها را نشان می‌دهد. ۳-۶: اسپکتروفتومتری ناحیه فرورسرخ نزدیک به منظور واکاوی بازتاب خورشیدی برای رنگدانه‌های ساخته‌شده، بازتاب پراکنده نمونه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ و ۲)، اندازه‌گیری و در شکل ۹ نمایش داده شده است.

$$R^* = \frac{\int_{700}^{2000} r(\lambda) i(\lambda) d\lambda}{\int_{700}^{2000} i(\lambda) d\lambda} \quad (6)$$



شکل ۸) مقایسه بصری رنگ رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$



شکل ۹) طیف بازتابی در محدوده فرورسرخ برای رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ تا ۲)

جدول ۴) میزان بازتاب فرورسرخ خورشیدی رنگدانه‌های $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ (x بین ۰ تا ۲)

نام نمونه	$ZnAl_2O_4$	$ZnFe_{0.5}Al_{1.5}O_4$	$ZnFeAlO_4$	$ZnFe_{1.5}Al_{0.5}O_4$	$ZnFe_2O_4$	$R^*(\%)$
	۵۹/۷۸	۴۴/۵۵	۴۳/۸۳	۳۱/۴۱	۲۷/۸۹	

در این رابطه، $r(\lambda)$ داده‌های بازتابی بدست آمده از طیف بازتابی و $i(\lambda)$ انرژی تابشی خورشید است. همانطور که در جدول ۴ آورده شده است، بازتاب فرورسرخ خورشیدی (R^*) از مقدار ۲۷/۸۹ درصد برای رنگدانه‌های $ZnFe_2O_4$ به مقدار ۵۹/۷۸ درصد برای رنگدانه‌های $ZnAl_2O_4$ افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون اسپکتروفتومتری ناحیه فرورسرخ و مقادیر اختلاف رنگ محاسبه شده در بخش قبل می‌توان رنگدانه $ZnFeAlO_4$ را به عنوان رنگدانه ای با خواص انعکاسی مناسب تر در مقایسه با ساختار میزبان در نظر گرفت.

به علت حضور جهش‌های الکترونی ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ و ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ مربوط به یون آهن در موقعیت هشت وجهی در طیف انعکاس ناحیه فرورسرخ نزدیک در طول موج‌های حدود ۷۵۰ و ۱۱۰۰ نانومتر دو پیک جذب دیده می‌شود [۱۶]. از طرفی محدوده‌ی ۷۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر مهمترین نقش را در تولید گرما در اجسام ایفا می‌کند. باندهای جذب مشاهده شده مربوط به جهش‌های یون آهن در

۴ نتیجه گیری

در بررسی صورت گرفته، نانورنگدانه‌های برپایه $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ به روش پیش ساز پلیمری ساخته شدند. نتایج حاصل از آزمون XRD تشکیل فاز مکعبی اسپینل را برای این رنگدانه‌ها تایید می‌کند. تصاویر FESEM بیانگر تشکیل ذرات منظم و یکنواخت می‌باشد. با افزایش میزان یون Al^{3+} در ساختار اسپینل، ریزساختار ذرات رنگدانه از حالت کروی فاصله گرفت. در ضمن با افزایش غلظت این یون در ساختار میزان از شدت باندهای جذبی مربوط به انتقال بار در ناحیه مرئی و جهش‌های الکترونی در طول موج‌های ۷۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر ناحیه فرورسرخ نزدیک کاسته شد و روند افزایشی در مقادیر شکاف انرژی مشاهده شد. متقابلاً، میزان انعکاس در محدوده مرئی و فرورسرخ افزایش یافت. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که رنگدانه $ZnFeAlO_4$ با ساختار جدید حاصل از جانشینی ۵۰ درصد یون‌های کروموفور آهن با یون‌های آلومینیوم، می‌تواند ضمن حفظ خلوص رنگی و فام مطلوب، میزان انعکاس فرورسرخ خورشیدی را تا حد مناسبی افزایش دهد.

۵ مراجع

- [1] Zinzi M, Agnoli S, Cool and green roofs. An energy and comfort comparison between passive cooling and mitigation urban heat island techniques for residential buildings in the Mediterranean region, *Energy and Buildings*, 55, 2012, 66–76.
- [2] Kaur B, Quazi N, Ivanov I, Bhattacharya S.N, Near-infrared reflective properties of perylene derivatives, *Dyes and Pigments*, 92, 2012, 1108-1113.
- [3] Levinson R, Pan H, Ban-Weiss G, Rosado P, Paolini R, Akbari H, Potential benefits of solar reflective car shells: Cooler cabins, fuel savings and emission reductions, *Applied Energy*, 88, 2011, 4343–4357.
- [4] George G, Vishnu V, Reddy M.L.P, The synthesis, characterization and optical properties of silicon and praseodymium doped Y6MoO12 compounds: Environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance, *Dyes and Pigments*, 88, 2011, 109-115.
- [5] Jeevanandam P, Mulukutla R. S, Phillips M, Chaudhuri S, Erickson L. E, Klabunde K. J, Near Infrared Reflectance Properties of Metal Oxide Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry*, 111, 2007, 1912-1918.
- [۶] حمیدرضا هدایتی، علی اصغر صباغ الوانی و ...، اثر حضور کاتیون روی در ساختار اسپینلی کبالت کرومیت: ساخت، مشخصه‌یابی، رنگ سنجی و خواص بازتابی. مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۱۴، ۱۳۹۳.
- [7] Alvarez-Docio C.M, Reinoso J.J, del Campo A, Fernandez J.F, 2D particles forming a nanostructured shell: A step forward cool NIR reflectivity for $CoAl_2O_4$ pigments, *Dyes and Pigments*, 137, 2017, 1-11.
- [8] Han A, Ye M, Liu L, Feng W, Zhao M, Estimating thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective inorganic pigments: Iron doped $La_2Mo_2O_7$ compounds, *Energy and Buildings*, 84, 2014, 698–703.
- [9] White J, Complex inorganic color pigments: an overview, In: Faulkner EB, Schwartz RJ, editors. *High Performance Pigments*, Germany, Wiley-VCH, 2009, 41-51.
- [10] Zubielewicz M, Kaminska-Tarnawska E, Slusarczyk A, Langer E, Prediction of heat build up of solar reflecting coatings based on physico-chemical properties of complex inorganic color pigments (CICPs), *Progress in Organic Coatings*, 72, 2011, 65–72.
- [11] Dohnalová Z, Šulcová P, Trojan M, Effect of Er^{3+} substitution on the quality of Mg-Fe spinel pigments, *Dyes and Pigments*, 80, 2009, 22–25.
- [12] Mestre M, Palacios M.D, Agut P, Solution Combustion Synthesis of $(Co,Fe)Cr_2O_4$ pigments, *Journal of European Ceramic Society*, 32, 2012, 1995–1999.

- [13] Ahmed I.S, Dessouki H.A, Ali A.A, Synthesis and characterization of $NixMg1-xAl2O4$ nano ceramic pigments via a combustion route, *Polyhedron*, 30, 2011, 584–591.
- [14] Chen R, Wang W, Zhao X, Zhang Y, Wu S, Li F, Rapid hydrothermal synthesis of magnetic $CoxNi1-xFe2O4$ nanoparticles and their application on removal of Congo red, *Chemical Engineering Journal*, 242, 2014, 226–233.
- [15] Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Jiang Q, Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) spinel ferrites, *Chemical Engineering Journal*, 181, 2012, 72–79.
- [16] Liu L, Han A, Ye M, Feng W, The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped $ZnFe_2O_4$ compounds, *Solar Energy*, 113, 2015, 48–56.
- [17] Toledo J.A, Valenzuela M.A, Bosch P, Armendáriz H, Montoya A, Nava N, Vázquez A, Effect of Al^{3+} introduction into hydrothermally prepared $ZnFe_2O_4$, *Applied Catalysis*, 198, 2000, 235–245.
- [18] Hedayati H. R, SabbaghAlvani A.A, Sameie H, Salimi R, Moosakhani S, Tabatabaee F, AmiriZarandi A, Synthesis and characterization of $Co1-xZnxCr2-yAlyO_4$ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment, *Dyes and Pigments*, 113, 2015, 588-595.
- [19] Jenkins R, Snyder R, Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons, vol. 267, 2012.
- [20] Sertkol M, Köseoğlu Y, Baykal A, Kavas H, Bozkurt A, Toprak M.S, Microwave synthesis and characterization of Zn-doped nickel ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys Compound.*, 486, 2009, 325–329.
- [21] Gaudon M, Apeceixborde A, Ménétrier M, Le Nestour A, Demourgues A, Synthesis temperature effect on the structural features and optical absorption of $Zn1-xCoxAl_2O_4$ oxides, *Inorganic Chemistry*, 48, 2009, 9085–9091.
- [22] Helaili N, Mitran G, Popescu I, Bachari K, Marcu I.C, Boudjema A, Photoelectrochemical properties of AFe_2O_4 ($A = Co, Cu, Zn$) ferrosinels for water photo-reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 742, 2015, 47–53.