



AMNC

available online @ amnc.ir

نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین - ۲۱ (۱۳۹۶) ۱۵۰۵-۱۴۸۹

مروری بر تاثیر جایگزینی کاتیون‌ها بر خواص اسپینل‌های ترکیبی بر پایه ی کبالت، روی و منیزیم

کیوان مختاری، شیوا سالم*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

امروزه استفاده از نانوذرات CoAl_2O_4 ، MgAl_2O_4 و ZnAl_2O_4 به عنوان پرکاربردترین ساختارهای اسپینلی در صنعت کاتالیست، پایه ی کاتالیست و رنگدانه ی معدنی رایج شده است. مطالعات انجام گرفته نشان می دهد که استفاده ی جداگانه از اسپینل‌ها کارایی لازم را نداشته و در سال‌های اخیر استفاده ی ترکیبی و همزمان از آن‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در تحقیق حاضر، ضمن بررسی خصوصیات و دلایل عدم کارایی مناسب نانوذرات مذکور، تاثیر جایگزینی کاتیون‌های $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ba}, \text{Sr}$ در ساختار $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ به عنوان یکی از روش‌های نوین بهبود عملکرد اسپینل‌ها مطالعه شده است. نتایج حاصل، نشان می دهد که استفاده از کاتیون‌های مذکور به طور قابل توجهی موجب بهبود خواص کامپوزیت شده است که از جمله ی آن می توان به کنترل پدیده ی تبادل یون بین دو جایگاه تتراهدرال و اکتاهدرال کبالت آلومینات، کاهش هزینه ی تولید و سمیت این ماده با جایگزینی Zn اشاره نمود.

چکیده

تاریخ دریافت:

۹۶/۳/۹

تاریخ پذیرش:

۹۶/۴/۲۷

اسپینل، نانو ذره، کبالت، روی و منیزیم آلومینات

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

اخیرا استفاده از ساختارهای اسپینلی به ویژه در مقیاس نانو به طور گسترده ای در صنایع الکترونیک [۴-۱]، کاتالیست و پایه ی کاتالیست [۹-۵]، حسگرهای گاز و رطوبت سنج [۱۴-۱۰]، سرامیک و رنگدانه [۲۰-۱۵] مورد توجه قرار گرفته است. فرمول کلی این ساختارهای بلوری مکعبی شکل، به صورت AB_2O_4 بوده که B و A به ترتیب بیانگر کاتیون های دو و سه ظرفیتی هستند. ساختارهای اسپینلی به دلیل خواص منحصر به فردی از جمله نقطه ذوب بالا، ضریب انبساط حرارتی و ثابت دی الکتریک پایین، مقاومت حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا در صنایع مذکور مورد توجه قرار گرفته اند. از بین ساختارهای اسپینلی، کبالت، روی و منیزیم آلومینات با توجه به خواص و ویژگی هایی که دارند از جمله پرکاربردترین اسپینل ها هستند. از طرفی بررسی مطالعات انجام شده حاکی از این مطلب است که افزودن کاتیون های مناسب در ساختار شبکه ی اسپینل، نتایج نوید بخشی را در راستای بهبود خواص اسپینل از جمله رنگ، سطح ویژه، فعالیت کاتالیستی، خاصیت مغناطیسی، اندازه ی ذرات و غیره شامل شده است [۲۱]. اسپینل کبالت آلومینات که به آبی تنارد معروف است به عنوان یک رنگدانه ی معدنی شناخته شده است که در برابر عوامل حرارتی و شیمیایی، اسیدها، قلیاها، نور و عوامل اتمسفری پایدار است و در صنایع رنگ، لعاب و سرامیک به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال استفاده از کبالت به دلیل سمیت و هزینه ی بالا با محدودیت هایی مواجه شده است. در راستای رفع این مشکلات، تلاش هایی صورت گرفته است. به عنوان مثال باغشاهی و همکاران در سال ۲۰۱۳ با جایگزینی کاتیون روی با کبالت علاوه بر بهبود رنگدانه ی آبی و کاهش سمیت آن، استفاده از این رنگدانه را از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه کرده اند [۲۲]. همچنین در سال ۲۰۱۲ کومار و همکاران با دپ کردن کاتیون استرانسیم به کاتالیست کبالت آلومینات باعث کاهش اندازه ی ذرات، افزایش سطح ویژه و افزایش تخلخل شدند و کاربرد این نانو ذره را به عنوان کاتالیست بهبود بخشیدند [۲۳]. با توجه به مطالب مذکور و کاربرد روز افزون اسپینل ها در صنایع مختلف، مطالعه درباره ی توزیع کاتیون در ساختار اسپینل بسیار مورد توجه است. از این رو در تحقیق حاضر ابتدا به معرفی ساختارهای بلوری، اسپینل ها و ویژگی های آن ها پرداخته شده است و

در ادامه مهم ترین ساختارهای اسپینلی، خواص و کاربردهای آن ها در صنایع مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. سپس به بررسی پژوهش های انجام شده در زمینه ی تاثیر جایگزینی کاتیون های مختلف در ساختار اسپینلی به منظور بهبود خواص مختلفی از جمله رنگ، رفتار مغناطیسی، فعالیت کاتالیستی و خواص نوری پرداخته شده است.

۲) معرفی ساختارهای بلوری، ویژگی ها و روش های

سنتز اسپینل ها

۱)۲) ساختارهای بلوری

ساختارهای بلوری از طریق چیدمان اتم ها و مولکول ها در آرایشی منظم و تکرار آن حاصل شده اند. در صورت وجود شرایط ایده آل، ساختار حاصل دارای شکل بلوری ایده آل است. البته در اغلب موارد، نقص هایی در ساختار بلوری وجود دارد و ساختار بلوری ایده آل به ندرت دیده می شود. مواد بلوری بر اساس شکل ساختارها به هفت گروه دسته بندی می شوند: تری کیلینیک، مونو کیلینیک، اورتورمبیک، تتراگونال، مکعبی، تری گونال و هگزاگونال. مشخصه ی هر واحد توسط سه پارامتر a، b و c که نشان دهنده ی طول نسبی سه محور در سه بعد هستند و همچنین زاویه ی بین محورها (α ، β و γ) مشخص می شود. در ساختارهای مکعبی $a=b=c$ بوده و همچنین میزان زوایای α ، β و γ برابر ۹۰ درجه است. شرایط محیطی مانند دما، فشار و همچنین حضور بعضی عناصر در ساختار بلوری جزء عواملی هستند که می توانند باعث تغییر شکل بلور شوند. مواد جامدی که دارای ساختار بلوری نیستند به اصطلاح آمورف نامیده میشوند [۲۴].

۲)۲) اسپینل ها

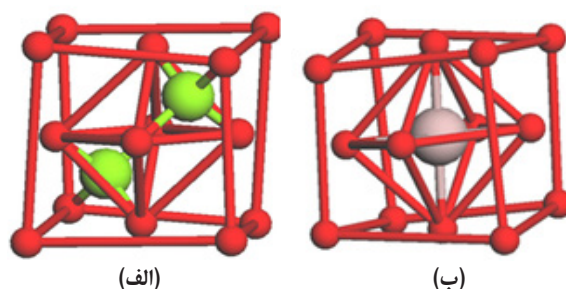
ساختارهای اسپینلی در سال های اخیر به طور گسترده در صنایع الکترونیک، کاتالیست، پایه ی کاتالیست و رنگدانه مورد استفاده قرار گرفته است. فرمول کلی این ساختارها به صورت $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ می باشد. هر واحد بلوری شامل هشت فرمولی $(AB_2O_4)_8$ است. در هر واحد چیدمان ۳۲ اتم اکسیژن به گونه ای است که از ۶۴ جایگاه تتراهدرال و ۳۲ جایگاه اکتاهدرال تشکیل شده است. به طور کلی دو نوع زیرساختار در یک واحد بلوری وجود دارد. در زیرساختار نوع اول که در شکل (الف) نشان داده شده است، اتم های A در دو جایگاه تتراهدرال قرار دارند. در زیر ساختار نوع دوم، که در شکل (ب) نشان داده شده است، اتم های B جایگاه اکتاهدرال را پر می کنند [۲۵]. شمایی از نحوه چیدمان این زیر ساختارها در یک واحد بلوری در شکل ۲ نشان داده شده است.

سالم و همکاران در سال ۲۰۱۱ نانو رنگدانه کبالت آلومینات را به روش احتراقی با استفاده از سوخت گلاسیسین سنتز و اثر pH، نسبت سوخت و دمای کلسیناسیون را بر خواص محصول مورد بررسی قرار دادند. مطابق با نتایج BET ماکزیمم سطح ویژه در $pH=7$ بدست آمده و از بین سه پارامتر مورد مطالعه، دمای کلسیناسیون و pH بیشترین تاثیر را بر ویژگی های پودر داشته است [۲۰].

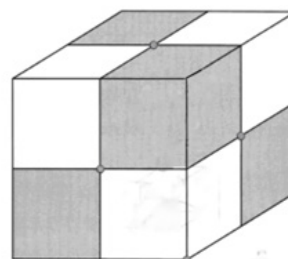
۳) معرفی پرکاربردترین اسپینل ها

۱) ۳) منیزیم آلومینات $MgAl_2O_4$

منیزیم آلومینات یکی از مهم ترین ساختارهای اسپینلی است که به دلیل خواص منحصر به فرد، به ویژه در مقیاس نانو، به طور گسترده ای در صنایع مختلف از جمله صنعت شیشه سازی به عنوان ماده ی خام در ساخت شیشه کوره های تانکی، سیستم های چشمی در مخازن تحت فشار، شیشه های ضدگلوله و در صنعت ریخته گری و سرامیک و نیز در حسگرهای سرامیکی رطوبت سنج مورد استفاده قرار گرفته است. به طور کلی می توان ویژگی های نانوذرات منیزیم آلومینات را به صورت زیر دسته بندی کرد: نقطه ذوب بالا ($2135^{\circ}C$)، سختی مکانیکی بالا (۱/۱۶ گیگاپاسکال)، مقاومت مکانیکی بالا (۲۱۶-۱۳۵ مگاپاسکال) در دمای اتاق، مقاومت بالا در برابر تنش های مکانیکی-حرارتی (شوک حرارتی) در دماهای بالا، مقاومت شیمیایی بالا در محیط های اسیدی و بازی، ثابت دی الکتریک پایین، شفافیت عالی، چگالی نسبتا پایین (۳/۵۸ گرم بر سانتی متر مکعب)، ضریب انبساط حرارتی پایین ($9 \times 10^{-6} C^{-1}$) [۵۷-۵۲]. سالم و همکاران در سال ۲۰۱۵ تاثیر ترکیب سوخت را بر ویژگی نانوذرات منیزیم آلومینات مورد ارزیابی قرار دادند. در تحقیق مذکور از روش احتراقی جهت سنتز نانو ذرات استفاده شده است. نتایج حاکی از آن است که خلوص و اندازه ی ذرات به نسبت مخلوط دو سوخت گلاسیسین و نشاسته وابسته است. حضور نشاسته در سوخت باعث افزایش زمان احتراق، کاهش آگلومراسیون و در نتیجه افزایش سطح ویژه نانوذرات خالص منیزیم آلومینات شده است [۴۷]. همچنین ایشان در تحقیق دیگری اثر pH محلول اولیه را بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ذرات، مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل نشان می دهد که ویژگی های پودر به شدت به pH محیط وابسته است و بیشترین سطح ویژه در $pH=7$ حاصل گردیده است. همچنین نتایج حاصل نشان دهنده آن است که می توان ناخالصی هایی از قبیل MgO و Al_2O_3 را با کنترل pH و دمای کلسیناسیون از محصول خارج نمود [۵۸]. نگاهی اجمالی به کاربردهای منیزیم آلومینات در زمینه های مختلف، روش و پیش ماده های مورد استفاده در ساخت این ماده، در جدول (۱) ارائه شده است.



شکل ۱) (الف) زیر ساختار نوع اول، (ب) زیر ساختار نوع دوم (رنگ سبز نشان دهنده اتمهای عنصر A، رنگ خاکستری نشان دهنده اتمهای عنصر B و رنگ قرمز نشان دهنده اتم های اکسیژن است) [۲۵].



شکل ۲) چیدمان زیر ساختارهای نوع اول و دوم در یک واحد بلوری (مکعب های خاکستری نشان دهنده زیر ساختار نوع اول و مکعب های سفید نشان دهنده زیر ساختارهای نوع دوم است) [۲۵].

اسپینل ها به دو دسته ی نرمال اسپینل و اسپینل معکوس دسته بندی می شوند. هنگامی که یک نوع کاتیون دو ظرفیتی به تنهایی جایگاه تتراهدرال و کاتیون سه ظرفیتی جایگاه اکتاهدرال را اشغال نماید، نرمال اسپینل تشکیل می شود. به طور مثال در ترکیب $CoAl_2O_4$ ، Co^{2+} جایگاه تتراهدرال و Al^{3+} جایگاه اکتاهدرال را اشغال می کند. در ساختارهای اسپینل معکوس، دو نوع کاتیون فلزی جایگاه اکتاهدرال و فقط یک نوع کاتیون فلزی جایگاه تتراهدرال را پر می کند [۲۷ و ۲۶].

۳) ۲) روش های سنتز اسپینل ها

روش های متعددی مانند آسیاب های گلوله ای، پیرولیز، چگالش فاز بخار، سل-ژل، هیدروترمال، سونوشیمیایی، احتراقی تراکم شیمیایی فاز بخار و غیره برای تولید اسپینل استفاده شده است [۲۸-۴۲]. باتوجه به خصوصیات محصول مورد نظر از جمله اندازه، شکل، درجه آگلومراسیون، هزینه و میزان تولید، یک روش مناسب جهت سنتز نانو ذره انتخاب می شود. اخیرا استفاده از روش های فاز مایع (به ویژه احتراقی و هیدروترمال به دلیل ساده و ارزان بودن) جهت تولید اکسیدهای فلزی به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۴۲-۵۰]. عمدتا سنتز در فاز مایع شامل رشد نانو ذرات در یک محیط واسط حاوی انواع واکنشگرها است. نانو ذرات تولید شده با استفاده از این روش بسیار خالص و یکنواخت بوده و دارای توزیع اندازه ذرات مناسبی هستند [۵۱].

جدول (۱) موارد مختلف کاربرد منیزیم آلومینات

کاربرد	محقق	روش ساخت	پیش ماده ها	نقش اسپینل	مرجع
پایه کاتالیست	بوکانگرا و همکاران	هم رسوبی	نمک نیترات فلزی	ساخت کاتالیست $Pt/MgAl_2O_4$ هیدروژن زدایی -n بوتان	[۵۹]
ماده نسوز	لاوات و همکاران	سینترینگ	اکسید فلزی	پوشش نسوز بر روی سیمان	[۶۰]
شیشه سازی	موریتا و همکاران	فرآیند SPS		ساخت شیشه	[۶۱]
حسگر	وینیک و همکاران	مکاوو شیمیایی		ساخت حسگر رطوبت سنج	[۶۲]
	لاووتی و همکاران	OOPS	هیدروکسید و اکسید فلزی		[۶۳]
فیبرهای پیزوالکتریک	گلایبیت و همکاران	سل-ژل	اکسید فلزی	ساخت فیبرهای تقویت کننده	[۶۴]
رنگدانه های سرامیکی	کورولوا و همکاران	هم رسوبی	نمک سولفات فلزی	ساخت رنگدانه	[۶۵]
عایق	تومه و همکاران	-	-	عایق تابشی	[۶۶]
مواد نورتانباکی	سینق و همکاران	احتراقی	نمک نیترات	میزبان مواد نورتانباک	[۶۷]
فتوکاتالیست	نصار و همکاران	سل-ژل خود احتراقی	اکسید فلزی	تجزیه رنگ قرمز	[۶۸]

مانع از آگلومره شدن ذرات شده و در نتیجه پودرهای سنتز شده در این محیط، سطح ویژه بالاتری دارند [۷۶]. سالم در تحقیق دیگری در سال ۲۰۱۶ تاثیر مقدار سوخت را بر تشکیل نانوذرات گاهنیت به روش سل-ژل احتراقی مورد بررسی قرار داده است. در این تحقیق، نمک های نیترات آلومینیوم و روی و سوخت گلایسین (با نسبت های متفاوت) به عنوان پیش ماده جهت سنتز نانوذرات روی آلومینات مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان دهنده تشکیل ناخالصی به علت استفاده از میزان سوخت بالا و نقش موثر دمای کلسیناسیون در حذف این ناخالصی به علت انجام واکنش در حالت جامد است [۷۷]. در جدول ۲ برخی از کاربردهای روی آلومینات، روش ساخت و فرآیند مورد استفاده آن ارائه شده است.

۳(۲) روی آلومینات $ZnAl_2O_4$

روی آلومینات یک ماده معدنی از خانواده اکسیدهای فلزی است که ساختار آن از نوع اسپینل است. این ماده یک نیمه هادی با گاف انرژی ۳/۸ الکترون ولت بوده [۶۹] و با توجه به خواص منحصر به فرد آن، در تهیه مواد سرامیکی، الکترونیکی، نوری، دی الکتریک و کاتالیستی (و همچنین پایه کاتالیست) مورد استفاده قرار می گیرد [۷۵-۷۰]. سالم در سال ۲۰۱۵ تاثیر pH محلول را بر ویژگی نانوذرات روی آلومینات که به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده اند مورد بررسی قرار داده است. نتایج حاصل حاکی از آن است که هرچند pH تاثیر ناچیزی بر اندازه ذرات بلور گاهنیت دارد، ولی در کنترل آگلومره شدن ذرات نقش موثری را ایفا می کند. محیط قلیایی

جدول (۲) برخی از کاربردهای روی آلومینات

محقق	روش ساخت	کاربرد	فرآیند	مرجع
آلوز و همکاران	واکنش احتراقی	کاتالیست	واکنش تبادل استری	[۷۸]
کوبینتانا سلارزاتو و همکاران	سل ژل	کاتالیست	کاهش گوگرد در بنزین	[۷۹]
تینش کومار و همکاران	سل ژل اصلاح شده	پایه کاتالیست	اکسیداسیون الکلها	[۸۰]
آگوستین گالتی و همکاران	سل ژل	پایه کاتالیست	ریفرمینگ اتانول با بخار آب	[۸۱]
جانینا اوکال و میروسلاو زاوادسکی	رسوبی	پایه کاتالیست	احتراق کاتالیستی متان	[۸۲]
گولی فان و همکاران	سولوترمال	پایه کاتالیست	هیدروژناسیون	[۸۳]

۳(۳) کبالت آلومینات CoAl_2O_4

اسپینل کبالت آلومینات دارای ساختار اسپینل نرمال و یکی از متداول ترین رنگدانه های سرامیکی است. این رنگدانه به نام آبی تنارد معروف است که در برابر عوامل حرارتی، شیمیایی، اسیدها، قلیاها، نور و عوامل اتمسفری پایدار است. کبالت آلومینات در صنایع سرامیک، شیشه، پلاستیک، لامپ تلویزیون های رنگی و غیره کاربرد دارد. استفاده از ساختار اسپینل باعث افزایش استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و سهولت وارد کردن یون های رنگی مختلف در شبکه آن می شود و می توان رنگدانه هایی با رنگ های مختلف تولید کرد [۸۵-۸۴]. این رنگدانه در مقیاس نانو باعث ایجاد رنگ شفاف شده و همچنین قدرت رنگدگی بالایی را از خود نشان می دهد [۸۶]. به دلیل افزایش میزان قدرت رنگدگی در مقیاس نانو، میزان مصرف رنگدانه کاهش می یابد. لذا استفاده از این نانو پودر در مقایسه با رنگدانه های در مقیاس میکرو، مقرون به صرفه است.

سالم در سال ۲۰۱۴ تاثیر دمای کلسیناسیون را بر رفتار رنگی کبالت آلومینات مورد ارزیابی قرار داد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش ها، رنگ نانواسپینل کبالت آلومینات به شدت به دمای کلسیناسیون وابسته است. بهترین رفتار رنگی پودرهای سنتز شده در دمای کلسیناسیون 1000°C حاصل شده که فاز آمورف در این دما کمتر از ۲ درصد وزنی و اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۷۰ نانومتر گزارش شده است. همچنین نتایج تست رامن نشان می دهد که با تشکیل اسپینل معکوس رنگ سبز مشاهده می شود درحالی که با افزایش دمای کلسیناسیون و تولید فاز اسپینل نرمال، تغییر رنگ از سبز به آبی انجام می شود [۸۷]. استفاده از لعاب سرامیکی در پوشش سطوح، باعث افزایش مقاومت فیزیکی و شیمیایی آن می شود. عوامل مختلفی بر رفتار ذوب شدن لعاب در تهیه و ساخت محصولات سرامیکی با سطوح صاف تاثیرگذار است. سالم و همکاران در سال ۲۰۱۱ رفتار حرارتی نانورنگدانه کبالت آلومینات را در حضور لعاب به عنوان تابعی از دمای کلسیناسیون بررسی کردند. در این پژوهش از روش میکروسکوپ حرارتی برای عملیات حرارتی استفاده شده است. نتایج حاصل حاکی از آن است که رفتار حرارتی به شدت تحت تاثیر دمای کلسیناسیون پودر کبالت آلومینات است [۸۸]. ساخت نانوذرات کبالت آلومینات اساسا به رئولوژی ژل بستگی دارد. کنترل زمان ژل شدن برای ساخت ماکروژل جهت تولید اسپینل با سطح ویژه بالا اهمیت زیادی دارد. در پژوهشی که توسط سالم در سال ۲۰۱۵ انجام گرفته است، رابطه رئولوژی ژل با سطح ویژه نانو پودرهای سنتز شده به روش احتراقی ارزیابی شده است. در این تحقیق ویسکوزیته به عنوان تابعی از زمان اندازه گیری و ثبت شده است.

بر اساس داده های رئولوژی، زمان ژل شدن به شدت تحت تاثیر pH و نسبت سوخت است. با افزایش مقدار سوخت زمان ژل شدن افزایش پیدا کرده و میکروژل و ماکروژل بلافاصله پشت سرهم تشکیل می شوند. بر اساس نتایج بدست آمده، ویسکوزیته ژل با مقدار سوخت پایین، قابل کنترل است و در محیط خنثی و قلیایی نانو پودرهایی با رنگ مناسب حاصل شده اند [۸۹].

از اسپینل کبالت آلومینات به عنوان کاتالیزور غیرهمگن نیز استفاده شده است. به عنوان مثال در کاهش انتخابی اکسیدهای نیتروژن این اسپینل به عنوان کاتالیزور بکار گرفته شده است [۹۰-۹۲].

۴) بررسی تاثیر جایگزینی کاتیون های مختلف بر خواص اسپینل

اگرچه روش های سنتز می توانند خواص مواد را چند درجه تغییر و بهبود بخشند ولی بررسی مطالعات انجام شده حاکی از این مطلب است که اضافه کردن کاتیون های مناسب در ساختار شبکه، باعث تغییر در ساختار شبکه بلوری شده و نتایج نوید بخشی را در راستای بهبود خواص اسپینل به همراه داشته است [۹۳]. مطالعه درباره توزیع کاتیون در ساختار اسپینل بسیار مورد توجه است، زیرا امکان درک بهتر رابطه بین ساختار و خواص مواد از قبیل رنگ، رفتار مغناطیسی، فعالیت کاتالیستی و خواص نوری را فراهم می کند. سالم در سال ۲۰۱۵ به بررسی و مقایسه نانو ساختارهای اسپینلی کبالت، منیزیم و روی آلومینات پرداخته است. نتایج حاکی از آن است که خلوص، اندازه بلور و سطح ویژه اسپینل ها رابطه مستقیم با نوع کاتیون دارد. در نمونه روی آلومینات، pH و نسبت سوخت بر خلوص فاز تشکیل شده موثر است و در pH خنثی و نسبت سوخت کم، سطح ویژه افزایش پیدا کرده است در حالی که این پارامترها تاثیر قابل توجهی بر خواص نمونه های کبالت و منیزیم آلومینات نداشته اند. همچنین در pH قلیایی و نسبت سوخت زیاد، سطح ویژه روی آلومینات افزایش یافته است [۹۴].

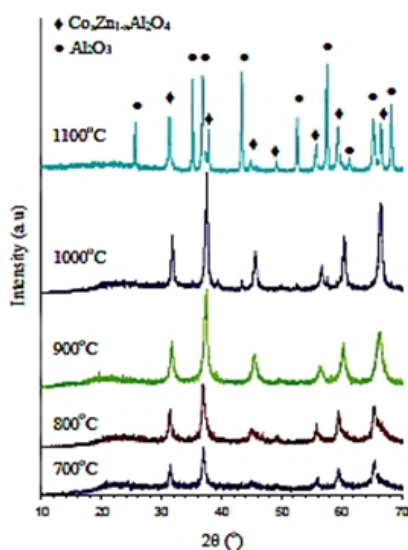
در ادامه به بررسی تاثیر جایگزینی کاتیون های مختلف در ساختار اسپینل بر پایه کبالت پرداخته شده است.

۴(۱) بررسی نانوذرات اسپینلی با ساختار $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

اسپینل کبالت روی آلومینات در صنایع متعدد از جمله در رنگدانه ها، سنسور گاز برای شناسایی بخارات آلی، ساختار جاذب بی اثر و غیره به کار رفته است. در جدول ۳ برخی از مهم ترین پژوهش های صورت گرفته درباره ساختار کبالت روی آلومینات، روش های سنتز و ویژگی های محصول ارائه شده است.

جدول ۳) ویژگی های نانوذرات کبالت-روی آلومینات با درصد ترکیب یون کبالت و روی مختلف

محقق	محصول اسپینل	روش سنتز	ویژگی های محصول	مرجع
یاغشاهی و همکاران	$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ $x = (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)$	احتراق ژل	یا جایگزینی Zn^{2+} یا Co^{2+} بهترین نتایج رنگ سنجی در دمای 900°C در ترکیب $x=0.6$ بدست آمد.	[۲۲]
کیسه و همکارانش	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $x = (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)$	سل-ژل	کانالیست در $X=0.6$ ، بالاترین پاسخ و بهترین انتخاب پذیری را در غلظت ۱۰۰-PPM اتانول و در دمای 150°C ، از خود نشان داد.	[۹۵]
تقیول اناند و همکارانش	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 0.5$	احتراقی	افزایش x باعث کاهش اندازه ذرات بدون آگلومره شدن، ایجاد خاصیت مغناطیسی، افزایش تخلخل و افزایش ثابت شبکه شد.	[۹۶]
مادان و همکارانش	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$	روش پیچینی	رنگدانه سبز و آبی یا کنترل تاریخچه دمایی تولید شد و ترکیب ایتیم $X=0.2$ کنتراست نوری وسیع تری در مقابل رفتار دمایی از خود نشان داد.	[۹۷]
قرناندز و همکارانش	$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $(x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)$	هم رسوبی	ترکیب، یا افزایش کبالت در موضع اکتاهدرال برای $X=0.2, 0.4, 0.6$ رنگ صورتی را از خود نشان داد و برای نمونه هایی با مقدار کبالت بیشتر رنگ کم رنگ حاصل شد.	[۹۸]
دیانا و همکارانش	$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ $(0 \leq x \leq 1)$	سل-ژل بر پایه نشاسته	یا افزایش x اندازه ذرات کریستال و نیز دمایی تشکیل فاز کریستالی کاهش پیدا کرد.	[۹۹]
هدایتی و همکاران	$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{-vAl}_4\text{O}_4$	روش پیچینی	کاپرد یعنی رنگدانه غیر سفید سرد، که دارای خاصیت یازتاب دهندگی در محدوده مادون قرمز است و با افزایش یون روی و آلومینیوم این خاصیت افزایش می یابد و در $x=0.75$ یازتاب پذیری بالای ۵۰ درصد را نشان دادند.	[۱۰۰]
تاکایوکی و همکارانش	$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$	رسوبی	یک پیک کنار پیک اصلی در طیف رامان به عنوان یک اثر ذاتی مربوط به کبالت - روی آلومینات ایجاد شد که می تواند به عنوان شاخصی جهت تعیین میزان جایگزینی کبالت در ترکیب، مورد استفاده قرار گیرد.	[۱۰۱]



شکل ۳) الگوهای XRD نمونه $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ در دماهای مختلف [۲۲]

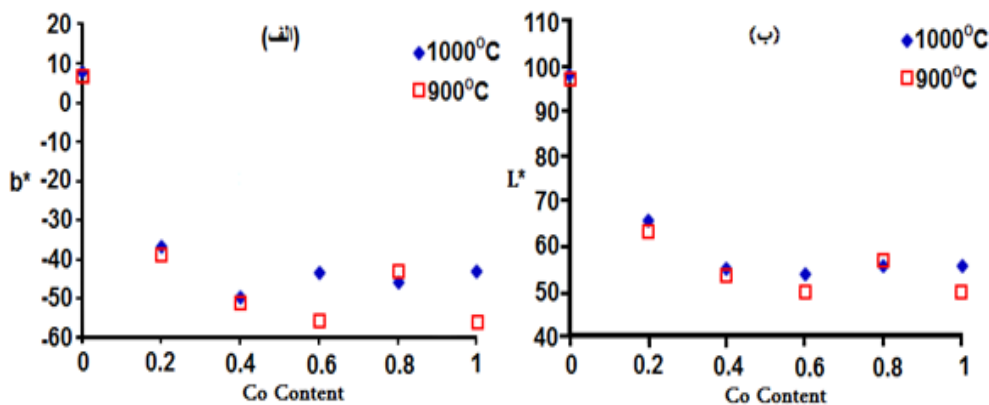
افزایش شدت رنگ آبی با دما را می توان به جانشینی بهتر کبالت با روی ارتباط داد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش دما روشنایی رنگدانه افزایش می یابد. بهترین نتایج رنگ سنجی در دمای 900°C در ترکیب $x=0.6$ حاصل شده است.

۲(۱) (۴) استفاده از ساختار $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ در سنسور شناسایی گاز اتانول

در تحقیقی که کیسه و همکارانش انجام دادند، پودرهای نانو کریستالی $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ با ساختار اسپینلی به روش سل-ژل و به منظور استفاده در سنسور گاز اتانول با حساسیت بالا تهیه شده اند.

۱(۱) (۴) سنتز رنگدانه ی آبی $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

در پژوهشی که توسط سعید باغشاهی و همکارانش انجام گرفته است، نانو رنگدانه های $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ با روش سل-ژل احتراقی ساخته شده و تاثیر ترکیب $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ و دمای کلسینه کردن ($700, 800, 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$) بر ویژگی های بلورشناسی و خواص رنگدانه های ساخته شده بررسی شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $x=0.6$ که در دماهای مختلف کلسینه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش دما تا 1000°C پیک های فاز اصلی و در نتیجه درجه تبلور افزایش پیدا کرده است. باریک تر شدن پیک ها نشان دهنده رشد بلورهاست که افزایش شدت پیک و درجه تبلور را توجیه می کند. در دماهای بالای 1000°C پیک های Al_2O_3 نیز ظاهر شده است. بطور کلی انحلال یون خارجی باعث ایجاد تغییر در ساختار شبکه بلور می شود. این امر منجر به تغییر میدان لیگاند در اطراف عامل رنگی شده که باعث تغییر در رنگ مشاهده شده می شود. در رنگدانه های ساخته شده با افزایش مقدار کبالت شدت رنگ آبی در نمونه ها افزایش یافته است (شکل ۴). این امر به دلیل قرار گرفتن یون کبالت در موضع تتراهدرال است که باعث ایجاد رنگ آبی در رنگدانه ها شده است. همچنین با افزایش مقدار کبالت روشنایی رنگدانه ها کاهش یافته است که احتمالاً ناشی از جذب بیشتر نور توسط یون های کبالت جانشین شده در شبکه است. البته کوچک شدن بلورک ها و پراکنش نور در مرز دانه ها نیز در این امر بی تاثیر نیست. با افزایش دما، شدت رنگ آبی افزایش (b^* منفی تر) پیدا می کند.



شکل ۴) نمودار تغییرات الف) b^* ، ب) L^* ، با افزایش مقدار کبالت [۲۲]

اندازه بلورک‌ها که توسط رابطه‌ی دبای-شرر (۱) محاسبه شده کاهش می‌یابد و همچنین ثابت شبکه که توسط رابطه شماره (۲) محاسبه شد، افزایش پیدا می‌کند.

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

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

h ، k و l مشخصه‌های میلر، d فاصله صفحات (بر حسب آنگستروم) و a نیز ثابت شبکه (بر حسب آنگستروم) است. با محاسبه دانسیته بالک d_b و همچنین محاسبه دانسیته الگوی پراش اشعه ایکس توسط رابطه (۳)، تخلخل توسط رابطه (۴) محاسبه شده است که در آن Z برابر با تعداد مولکول‌های هر واحد شبکه اسپینل ($Z=8$)، V حجم واحد سلول، N عدد آوگادرو و M وزن مولکولی است. همانطور که در جدول شماره (۵) نشان داده شده نتایج حاکی از آن است که با افزایش مقدار کبالت دانسیته کاهش و تخلخل افزایش یافته است.

$$d_x = ZM / NV \quad (3)$$

$$p = \left[1 - \frac{\text{bulk density}}{X - \text{ray density}} \right] \quad (4)$$

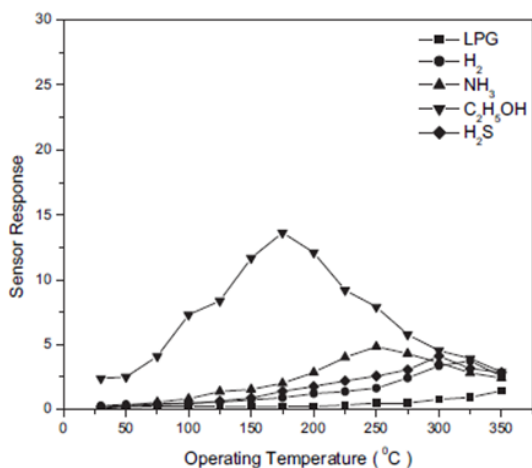
۲(۴) بررسی نانو ساختار اسپینلی $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

در جدول ۶ برخی از مطالعات انجام شده در زمینه سنتز ساختار کبالت-مینیزیم آلومینات به همراه ویژگی‌های آن ارائه شده است.

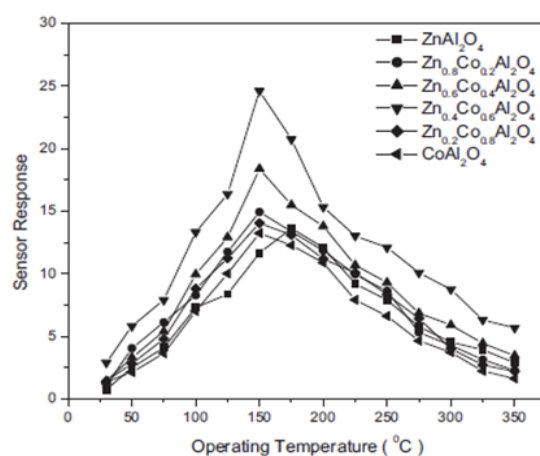
حساسیت سنسورها بستگی به میکروساختار و تکنیک مهیا کردن یا دوپه کردن مواد ناخالص دارد. کاربرد رایج سنسور شناسایی، چک کننده الکل دهان است که تعیین کننده مقدار الکل موجود در خون است. اکسید فلزات نیمه رسانا هنگامی که در معرض گازهای کاهنده قرار می‌گیرند، یک واکنش شیمیایی بین مولکول گاز و بار منفی جذب شده در اطراف اکسیژن روی سطح سنسور نیمه رسانا انجام می‌گیرد. این واکنش، نقش حیاتی در انتقال خواص الکتریکی و مقاومت الکتریکی مواد اکسید نیمه رسانا (با در نظر گرفتن دمای عملیاتی) ایفا می‌کند. با جذب گازهای کاهنده، رسانایی مواد نیمه رسانا افزایش یافته و این تغییر مقاومت باعث شناسایی گاز می‌شود. روی آلومینات برای شناسایی بخارات آلی بکار می‌رود. در این پژوهش نانوذرات $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ در سنسور برای شناسایی گاز اتانول مورد بررسی قرار گرفته است. پارامتر شبکه و حجم واحد سلول با افزایش کبالت افزایش یافته و همچنین سنسور حساسیت محسوسی نسبت به گازهای کاهنده متفاوت نشان داده است. پاسخ سنسور به شدت به ترکیب و دمای گاز مورد آزمایش وابسته است، همانطور که در شکل (۵) و (۶) مشاهده می‌شود بالاترین پاسخ و بهترین انتخاب پذیری مربوط به ترکیب $\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$ در ۱۰۰ PPM اتانول در دمای 150°C است.

۳(۱) (۴) بررسی خواص $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ به عنوان پایه کاتالیست

در تحقیقی که توسط توفیل اناند و همکاران انجام شده، خواص نانو اسپینل $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ که به روش احتراقی سنتز شدند، بررسی شده است. در این پژوهش تمرکز بیشتر بر دوپ کردن مناسب کبالت به جای روی در ماتریس آلومینات و بهبود خواص آن به عنوان پایه‌ی کاتالیست است. همانطور که در جدول (۴) مشاهده می‌کنیم با افزایش مقدار کبالت،



شکل ۶) پاسخ سنسور در دماهای عملیاتی متفاوت و گازهای کاهنده متفاوت [۹۵]



شکل ۵) پاسخ سنسور در ۱۰۰ PPM، (X=۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱)، C₂H₅OH و دماهای عملیاتی مختلف [۹۵]

جدول ۴) تغییرات ثابت شبکه، فاصله صفحات و حجم واحد بلور بر حسب مقدار کبالت [۹۶]

مقدار کبالت (X)	فاصله صفحات (Å)	پارامتر شبکه (Å)	اندازه ذره (nm)
۰	۲/۴۳۶	۸/۰۸۱	۳۰/۳۱
۰/۱	۲/۴۴۰	۸/۰۹۳	۱۷/۴۷
۰/۲	۲/۴۴۱	۸/۰۹۷	۱۳/۹۲
۰/۳	۲/۴۴۵	۸/۱۰۸	۱۵/۱۳
۰/۴	۲/۴۴۶	۸/۱۱۱	۱۹/۹۲
۰/۵	۲/۴۴۷	۸/۱۱۶	۱۱/۸۰

جدول ۵) دانسته بالک، دانسیته X-ray، وزن ملکولی و تخلخل بر حسب مقدار کبالت [۹۶]

مقدار کبالت (X)	وزن ملکولی (g)	دانسیته یالک (g/cm ³)	دانسیته X-ray (g/cm ³)	تخلخل (%)
۰	۱۸۳/۳۲	۲/۸۷	۴/۶۱۶	۳۷/۸۴
۰/۱	۱۸۲/۶۲	۲/۷۸	۴/۵۷۸	۳۹/۳۱
۰/۲	۱۸۲/۰۳	۲/۷۴	۴/۵۵۵	۳۹/۹۱
۰/۳	۱۸۱/۳۸	۲/۷۰	۴/۵۲۱	۴۰/۳۵
۰/۴	۱۸۰/۷۴	۲/۵۸	۴/۴۹۹	۴۲/۶۱
۰/۵	۱۸۰/۱	۲/۵۵	۴/۴۷۵	۴۳/۰۳

جدول ۶) ویژگی های نانوذرات کبالت- منیزیم آلومینات با درصد ترکیب و روش سنتز متفاوت

مرجع	ویژگی ها	روش سنتز	محصول اسپینل	محقق
[۱۰۲]	یا افزایش مقدار کبالت و دمای کلسیناسیون، پارامتر معکوس کاهش پیدا کرد و یون Al ³⁺ در یک جایگاه اکتاهدرال ثانویه مشاهده شد.	سل - زل	Co _x Mg _{1-x} Al ₂ O ₄ x = 0-0.8	دوان و همکاران
[۲۱]	یا افزایش کبالت سلیز ذرات کاهش یافت و رنگ آبی یورنگ تر شد و نیز با افزایش دمای کلسیناسیون رنگ آبی بیشتر و روشنایی نمونه کاهش یافت.	احتراقی	Co _x Mg _{1-x} Al ₂ O ₄ 0 ≤ X ≤ 0.1	احمد و همکاران
[۱۰۳]	بهترین خواص تشدید گر دی الکتریک ماکروویو (۴۰۰ ppm ^o C، Q×f = ۴۹۳۰۰ GHz، ε = ۸۴۶) در X=۰/۲ مشاهده شد.	واکنش سیتترشدن	Mg _{1-x} Co _x Al ₂ O ₄ X = 0 - 1	چوسای و همکاران

شکل (۹) طیف جذب نمونه‌های با مقادیر مختلف کبالت را که در دمای 900°C کلسینه شده‌اند را نشان می‌دهد. هنگامی که $x=0.05$ است، فقط یک پیک جذب مشخصه یابی شده که ناشی از یون کبالت در جایگاه تتراهدرال است. با افزایش مقدار x باند جذب در 350nm ظاهر شده است.

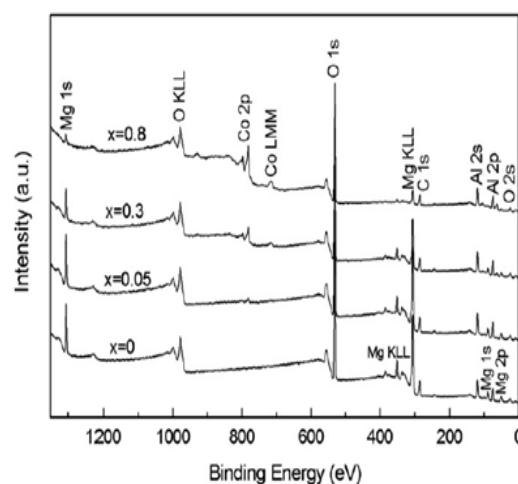
(۳) بررسی نانو ساختارهای اسپینلی $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ و $(\text{M} = \text{Mn}, \text{Ba}, \text{Sr})$

نگاهی اجمالی به مطالعاتی که درباره ساختار آلومینات اکسید فلزی و روش‌های مختلف سنتز انجام گرفته، در جدول ۷ ارائه شده است. در این قسمت به بررسی ترکیب کاتیون‌های دو ظرفیتی باریم، استرانسیم و منگنز به همراه کبالت در ساختار آلومینات و تاثیر ترکیب مختلف از جایگزینی کاتیون‌ها بر خواص اسپینل پرداخته شده است.

(۱) بررسی اثر یون Ba^{+2} بر خواص رنگدانه آلومینات کبالت آبی

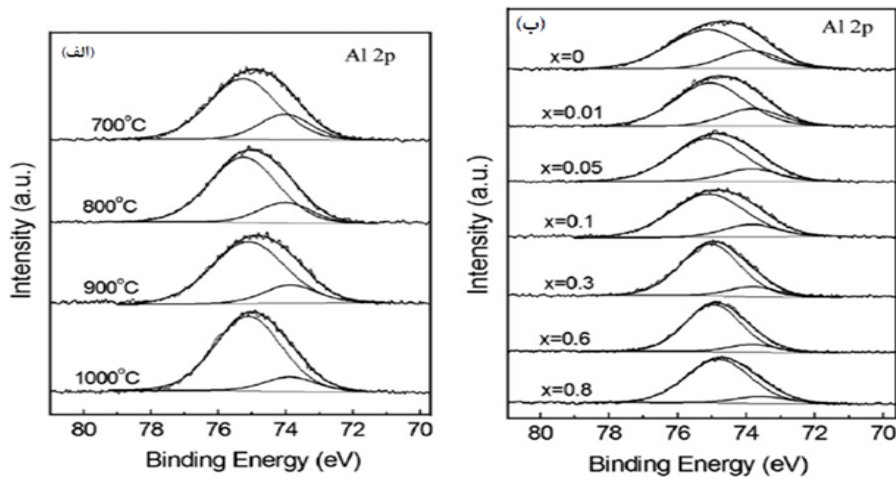
در تحقیقی که ليو تانگجون و همکارانش انجام دادند، یون Ba^{+2} توسط روش رسوبی و کلسیناسیون بر کبالت آلومینات دوپه شده است، سپس تاثیر زمان آسیاب کردن و دمای کلسیناسیون بر خواص نوری مورد ارزیابی قرار گرفته است. آنالیز XRD نمونه‌ها تشکیل فاز اسپینل BaAl_2O_4 و CoAl_2O_4 را تایید می‌کند. شکل (۱۰) منحنی بازتاب پذیری رنگدانه آبی کبالت را که در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند را نشان می‌دهد. براساس شکل نمونه کلسینه شده در دمای 1250°C به مدت ۸ ساعت، قله پیک در 439nm ظاهر شده و بازتاب پذیری در 600nm فقط ۱۰٪ است. لیکن برای نمونه که در دمای 1180°C کلسینه شده قله پیک در 500nm ظاهر گردید، که مربوط به رنگ آبی فیروزه‌ای است. شکل (۱۱) بازتاب پذیری نمونه‌ها با درصد وزنی مختلف BaO در طول موج 439nm – 600nm را نشان می‌دهد که با افزایش مقدار BaO بازتاب پذیری در 439nm ابتدا افزایش سپس کاهش یافته است. ولی بازتاب پذیری در 600nm بدون تغییر باقی مانده است. تغییر بازتاب پذیری را می‌توان به بیشتر بودن شعاع یونی Ba^{+2} نسبت به Ba^{+2} که به ترتیب $1/32$ و $1/74$ است نسبت داد که جایگزینی باریم با کبالت باعث انحراف در ساختار اسپینل شده و بازتاب پذیری آن را تغییر داده است.

در پژوهشی که دوان و همکارانش انجام دادند، نانوذرات $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ را به روش سل-ژل سنتز کرده‌اند. طیف پراش اشعه ایکس برای نمونه $x=0.1$ نشان می‌دهد که در دمای 900°C فاز کریستالی ایجاد شده و با افزایش دمای کلسیناسیون شدت پیک‌ها و اندازه ذرات افزایش یافته است. شکل (۷) طیف XPS برای نمونه‌ها با $(x=0, 0.05, 0.3, 0.8)$ که در دمای 900°C کلسینه شدن را نشان می‌دهد، با استفاده از مرجع، هیچ عنصری به جز ترکیب اصلی و پیک مربوط به کربن آلوده در 284.6eV شناسایی نشده است.

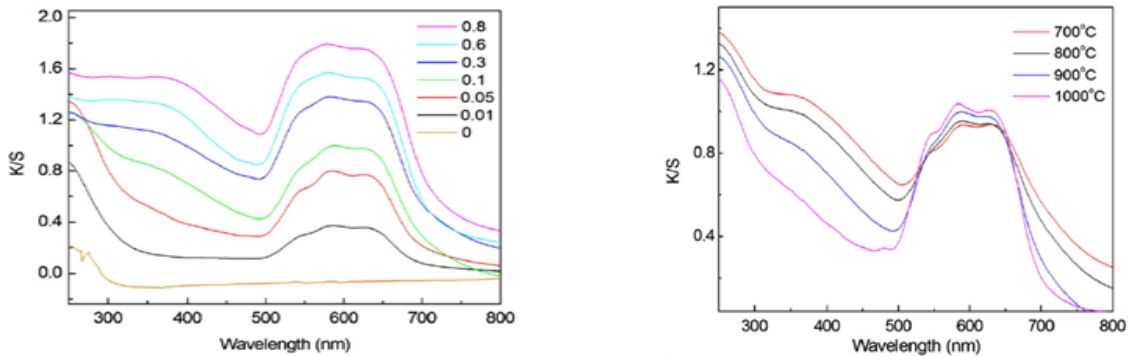


شکل (۷) طیف XPS نمونه‌های $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0-0.8$) که در دمای 900°C کلسینه شدند [۱۰۲].

شکل (۸) طیف $\text{Al } 2p$ برای نمونه‌ها با دمای کلسیناسیون متفاوت و ترکیب متفاوت نشان می‌دهد. یون Al^{+3} دو موضع مختلف را اشغال کرده است. پیک 75eV نشان می‌دهد که یون Al^{+3} در موضع اکتاهدرال و $73/8\text{eV}$ مختص به یون‌های Al^{+3} در موضع تتراهدرال است. پارامتر معکوس برحسب نسبت این دو پیک بیان می‌شود. شدت پیک مربوط موضع تتراهدرال با افزایش مقدار کبالت و افزایش دمای کلسیناسیون کاهش یافته که نشان دهنده کاهش پارامتر معکوس است. برای مطالعه اثرات دمای کلسینه و مقدار کبالت بر روی خواص جذب نور، رابطه بین توزیع کاتیون و طیف جذبی نمونه‌ها در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۹الف) طیف جذب نمونه $x=0.1$ و عملکرد آن در دماهای کلسیناسیون مختلف را نشان می‌دهد. یک پیک در 600nm و یک شانه ضعیف در 350nm پدیدار شده که با کاهش دمای کلسیناسیون باند جذب در 350nm افزایش پیدا می‌کند و باند جذب در 600nm کاهش پیدا کرد. باند جذب در 350nm مربوط به یون کبالت در جایگاه اکتاهدرال است.



شکل ۸ الف) طیف Al 2p برای Co_{0.1}Mg_{0.9}Al₂O₄ در دمای کلسیناسیون مختلف. ب) طیف Al 2p نمونه های Co_xMg_{1-x}Al₂O₄ (x=0-0.8) که در دمای ۹۰۰°C کلسینه شدند [۱۰۲]



شکل ۹ الف) طیف جذب Co_{0.1}Mg_{0.9}Al₂O₄ در دمای کلسیناسیون مختلف و ب) Co_xMg_{1-x}Al₂O₄ (x=0-0.8) که در دمای ۹۰۰°C کلسینه شدند [۱۰۲]

جدول ۷) ویژگی های نانوذرات اکسید آلومینات با درصد ترکیب متفاوت یون کبالت و منگنز، باریم و استرانسیم

محقق	محمول اسپینل	روش سنتز	نتایج	مرجع
جعفری و همکاران	Ba _x Co _{1-x} Al ₂ O ₄ x = 0 - 0.8	بیجینی	یا افزایش کبالت یاند جذب ۴۰-۵۰ nm کاهش پیدا کرد و به رنگ آبی روشن در آمد و سایز کریستال نیز افزایش پیدا کرد.	[۱۰۴]
تانگچون و همکاران	Ba _x Co _{1-x} Al ₂ O ₄ BaO=0,05,1,1.5,2Wt%	رسبی و کلسیناسیون	نمونه شامل ۱/cwt% BaO که پمدهت ۸ ساعت آسیاب شد و در دمای ۱۲۵۰°C کلسینه شد بالاترین یازتاب پذیری و قدرت رنگ دهی را از خود نشان داد.	[۱۰۵]
کومار و همکاران	Sr _x Co _{1-x} Al ₂ O ₄ x = 0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5	سل-ژل	افزایش کبالت به کتالیست CoAl ₂ O ₄ باعث کاهش سایز ذرات، افزایش سطح ویژه و افزایش تخلخل شد. بیشترین بازده و فعالیت در نمونه x=0.3 مشاهده شد.	[۱۰۶]
مانیکندن و همکاران	Mn _x Co _{1-x} Al ₂ O ₄ x = 0, 0.3, 0.5	احتراقی	افزایش سطح ویژه و خواص مغناطیسی، کاهش اندازه ذرات و نیز افزایش درخشندگی یا افزایش Mn مشاهده شد. در x=0.5 بهترین عملکرد کاتالیستی اکسیداسیون انتخلی مشاهده شد.	[۱۰۷]

دوپ کردن Mn²⁺ در کبالت آلومینات باعث تاثیرات در ساختار، مورفولوژی، خواص مغناطیسی و فعالیت کاتالیستی شده است. نتایج جدول (۸) نشان می دهد که متوسط اندازه ذرات در محدوده ۱۶/۲۳-۱۰/۱۲ نانومتر است. همچنین محاسبه گاف انرژی نمونه ها با استفاده از آنالیز DRS انجام شده است.

۲(۳(۴) بررسی اثر یون Mn²⁺ بر آلومینات کبالت

Mn_xCo_{1-x}Al₂O₄ (x=0, 0.3, 0.5) در تحقیقی که توسط مانیکندن و همکارانش انجام گرفته، اسپینل Mn_xCo_{1-x}Al₂O₄ در اندازه نانو توسط روش خوداحتراقی با سوخت اوره به کمک ماکروویو تهیه شده است.

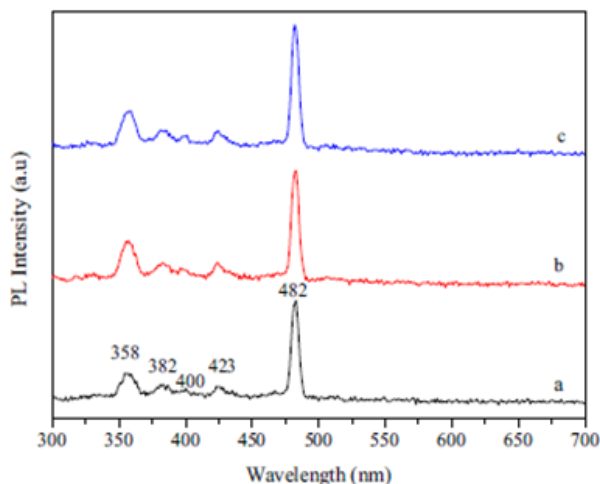
فعالیت کاتالیستی نانومواد به شدت به اندازه ذرات، مورفولوژی و ساختار آن‌ها وابسته است. دوپ کردن کاتیون منگنز در آلومینات کبالت باعث افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه ذرات شده است. رفتار مغناطیسی نانو ذرات اسپینل $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ و $(x=0, 0.3, 0.5)$ توسط یک میدان مغناطیسی خارجی در دمای اتاق توسط مغناطیس سنج لرزشی VSM بررسی شده است که نتایج مربوط به آن در جدول (۹) ارائه شده است. خواص مغناطش باقی مانده M_r ، مغناطش اشباع M_s و وادارندگی H_c با افزایش مقدار کاتیون دوپ شده در اسپینل کبالت آلومینات افزایش یافته که ناشی از طبیعت مغناطیسی یون منگنز ($5\mu B$) در مقایسه با یون کبالت ($3\mu B$) است. شکل (۱۲) طیف نورتایی در اثر نور (PL) نمونه‌ها را نشان می‌دهد که یک پیک نشر بنفش در 432 nm و یک پیک نشر آبی در 482 nm مشاهده شده است. دوپ کردن Mn^{+2} در اسپینل کبالت آلومینات باعث افزایش شدت درخشش در اثر نور نمونه شده و با افزایش مقدار Mn^{+2} افزایش پیدا کرده است.

۶ نتیجه گیری

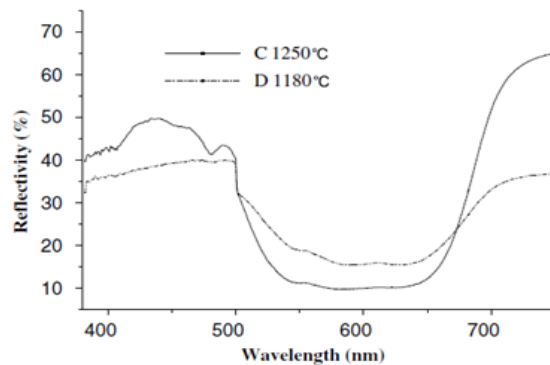
در سال‌های اخیر اسپینل‌های برپایه کبالت، روی و منیزیم کاربردهای وسیعی را در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. بررسی مطالعات انجام گرفته حاکی از آن است که علاوه بر روش‌های سنتز و تاثیر پارامترهای آن (نسبت سوخت، دمای کلسینه، pH و...)، نوع و توزیع کاتیون نیز تاثیر قابل توجهی بر خواص اسپینل‌ها به ویژه اسپینل‌های ترکیبی دارند.

جدول ۸) اندازه کریستال، گاف انرژی و سطح ویژه نمونه‌ها [۱۰۷]

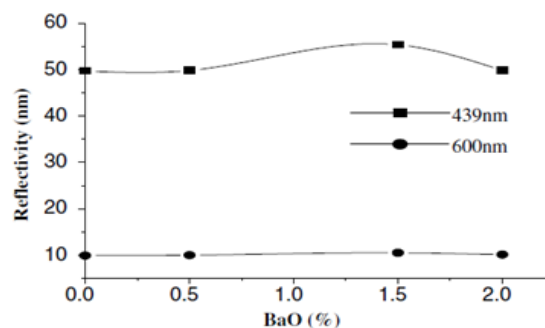
نمونه‌ها	اندازه کریستال (nm)	گاف انرژی (eV)	سطح ویژه BET (m^2/g)
$CoAl_2O_4$	۱۶/۲۳	۳/۴۵	۷۷/۲۶
$Mn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$	۱۳/۷۴	۳/۶۶	۸۰/۴۲
$Mn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$	۱۰/۱۲	۳/۷۵	۸۳/۷۴



شکل ۱۲) طیف PL (a) $CoAl_2O_4$ (b) $Mn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$ (c) $Mn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ [۱۰۷]



شکل ۱۰) تاثیر دمای کلسیناسیون بر بازتاب پذیری [۱۰۵]



شکل ۱۱) تاثیر مقدار BaO بر بازتاب پذیری [۱۰۵]

جدول ۹) خواص مغناطیسی نمونه‌ها [۱۰۷]

نمونه‌ها	H_c (Oe)	$M_r (\times 10^{-3})$ (emu/g)	$M_s (\times 10^{-3})$ (emu/g)
$CoAl_2O_4$	۹۴/۶۸	۱/۴۵۷	۱۸/۴۶
$Mn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$	۱۶۲/۹	۱/۸۴۳	۲۴/۵۲
$Mn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$	۲۱۲/۵	۵/۳۱۴	۲۹/۱۳

۷ مراجع

- [1] Xia Y, Takeshige H, Noguchi H, Yoshio M. Studies on an Li-Mn-O spinel system (obtained by melt-impregnation) as a cathode for 4V lithium batteries part 1. Synthesis and electrochemical behaviour of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Journal of power sources*. 56, 1995, 61-67.
- [2] Nagaraja AR, Stone KH, Toney MF, Peng H, Lany S, Mason TO. Experimental characterization of a theoretically designed candidate p-type transparent conducting oxide: Li-doped Cr_2MnO_4 . *Chemistry of materials*. 26(15), 2014, 4598-4604.
- [3] E. J. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II electronic conductivity. *The journal of chemical physics*. 15, 1947, 182-187
- [4] Gopal Reddy C, Manorama S and Rao V. Semi-conducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *Sensors and actuators chemical*. 55, 1999, 90-95
- [5] Wrzyszc J, Zawadzki M, Trzeciak AM, Ziólkowski JJ. Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. 189(2), 2002, 203-210.
- [6] Grabowska H, Mis W, Trawczyn J, Wrzyszc J, Zawadzki M. Catalytic alkylation of phenol with methanol over zinc aluminate. *Research on chemical intermediates*. 27(3), 2001, 305-313.
- [7] Maniecki T, Mierczyński P, Józwiak W. Copper-supported catalysts in methanol synthesis and water gas shift reaction. *Kinetics and catalysis*. 51(6), 2010, 843-848.
- [8] Foletto EL, Battiston S, Simões JM, Bassaco MM, Pereira LSF, de Moraes Flores ÉM, et al. Synthesis of ZnAl_2O_4 nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. *Microporous and mesoporous materials*. 163, 2012, 29-33.
- [9] Battiston S, Rigo C, Severo EdC, Mazutti MA, Kuhn RC, Gündel A, et al. Synthesis of zinc aluminate (ZnAl_2O_4) spinel and its application as photocatalyst. *Materials research*. 17(3), 2014, 734-738.

در تحقیق حاضر تاثیر جایگزینی انواع مختلف کاتیون بر خواص اسپینل های ترکیبی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از این مقاله مروری نشان می دهد که جایگزینی کاتیون های مختلف با ویژگی های ذاتی و شعاع یونی متفاوت و به خصوص نحوه توزیع آن ها در جایگاه های اکتاهدرال و تتراهدرال، باعث بهبود خواص ویژه ای از قبیل رنگ، رفتار مغناطیسی، فعالیت کاتالیستی و خواص نوری در ساختارهای اسپینلی می شود. به طور مثال می توان به کاهش سمیت، افزایش قدرت رنگ دهی کبالت آلومینات به دلیل کاهش پارامتر معکوس (درصدی از کاتیون های سه ظرفیتی که در جایگاه های تتراهدرال قرار گرفته اند) با جایگزینی قسمتی از یون کبالت با Zn اشاره نمود. همچنین با استفاده از Mg و Ba در ساختار رنگدانه، کنتراست رنگی، شفافیت، پایداری، بازتاب پذیری و قدرت رنگ دهی کبالت آلومینات افزایش می یابد. از طرفی دوپ کردن Sr و Mn در ساختار کبالت آلومینات، سبب افزایش سطح ویژه، تخلخل و کاهش اندازه ذره شده و عملکرد آن را به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست بهبود می بخشد.

- [20] Salem S, Jazayeri SH, Bondioli F, Allahverdi A, Shirvani M, Ferrari AM. CoAl₂O₄ nano pigment obtained by combustion synthesis. *International journal of applied ceramic technology*. 9(5), 2012, 968-978.
- [21] Ahmed I, Shama S, Moustafa M, Dessouki H, Ali A. Synthesis and spectral characterization of Co_xMg_{1-x}Al₂O₄ as new nano-coloring agent of ceramic pigment. *Spectrochimica acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*. 74(3), 2009, 665-672.
- [22] سعید باغشاهی، منیره چادرباف زاده، محمد مسعود محبی "بررسی ساختاری نانورنگدانه‌های آلومینات کبالت-روی ساخته شده به روش احتراق ژل" گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین المللی امام خمینی، زمستان ۱۳۹۱
- [23] Kumar M, Seshagiri T, Mohapatra M, Natarajan V, Godbole S. Synthesis, characterization and studies of radiative properties on Eu³⁺ doped ZnAl₂O₄. *Journal of luminescence*. 132(10), 2012, 2810-2816.
- [24] Mwenesongole E. A Raman-and XRD study of the crystal chemistry of cobalt blue, Ph.D. Thesis, university of pretoria, 2008.
- [25] Burdett JK, Price GD, Price SL. Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. *Journal of the american chemical society*. 104(1), 1982, 92-95.
- [26] Nakatsuka A, Ikeda Y, Yamasaki Y, Nakayama N, Mizota T. Cation distribution and bond lengths in CoAl₂O₄ spinel. *Solid state communications*. 128(2), 2003, 85-90.
- [27] Tilley RJ. *Understanding solids: the science of materials*: John Wiley & Sons, 2004.
- [28] Santos L, Chartier T, Pagnoux C, Baumard J, Santilli C, Pulcinelli SH, et al. Tin oxide nanoparticle formation using a surface modifying agent. *Journal of the european ceramic society*. 24(15), 2004, 3713-3721.
- [29] Sarathi R, Sindhu T, Chakravarthy S. Generation of nano aluminium powder through wire explosion process and its characterization. *Materials characterization*. 58(2), 2007, 148-155.
- [30] Kim JH, Hong YC, Uhm HS. Synthesis of oxide nanoparticles via microwave plasma decomposition of initial materials. *Surface and coatings technology*. 201(9), 2007, 5114-5120.
- [10] Gusmano G, Montesperelli G, Traversa E, Matogno G. Microstructure and electrical properties of MgAl₂O₄ thin films for humidity sensing. *Journal of the american ceramic society*. 76(3), 1993, 743-750.
- [11] Lu G, Miura N, Yamazoe N. High-temperature sensors for NO and NO₂ based on stabilized zirconia and spinel-type oxide electrodes. *Journal of materials chemistry*. 7(8), 1997, 1445-1449.
- [12] Reddy CG, Manorama S, Rao V. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *sensors and actuators B: chemical*. 55(1), 1999, 90-95.
- [13] Pratibha Rao, Rajeev C. Chikate, and Sunita Bhagwat. Highly responsive and stable Y³⁺ doped NiMg-ferrite thick films as an efficient humidity sensor. *New journal of chemistry*. 40(2), 2016, 1720-1728
- [14] Andris Šutka, Kārlis A. Gross. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and actuators B: chemical*. 222, 2016, 95-105.
- [15] Pengjun Ma, Qingfen Geng, Xianghu Gao, Shengrong Yang, Gang Liu. Solution combustion of spinel CuMn₂O₄ ceramic pigments for thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings. 42(10), 2016, 11966-11973.
- [16] Andréa Kalendová, Alkalising and neutralising effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations, *Progress in organic coatings*, 38, 2000, 199-206.
- [17] Natalia Betancur Granados, Eongyu Yi, Richard M. Laine, Oscar Jaime Restrepo Baena. Synthesis of Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ spinel nanoparticles by liquid-feed flame spray pyrolysis. *Ceramic pigments application*. 68(1), 2016, 304-310.
- [18] Qikun Wang, Qibing Chang, Yongqing Wang, Xia Wang, Jian-er Zhou. Ultrafine CoAl₂O₄ ceramic pigment prepared by Pechini-sacrificial agent method. *Materials letters*. 173, 2016, 64-67.
- [19] Salem S, Jazayeri SH, Bondioli F, Allahverdi A, Shirvani M. Characterizing thermal behavior of ceramic glaze containing nano-sized cobalt-aluminate pigment by hot stage microscopy. *Thermochemica acta*. 521(1), 2011, 191-196.

- [42] Chandradass J, Balasubramanian M, Bae DS, Kim J, Kim KH. Effect of water to surfactant ratio (R) on the particle size of MgAl₂O₄ nanoparticle prepared via reverse micelle process. *Journal of alloys and compounds*. 491(1), 2010, 25-28.
- [43] Bučko MM, Haberková K. Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 27(2), 2007, 723-727.
- [44] Corradi AB, Bondioli F, Ferrari A, Manfredini T. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method. *Materials research bulletin*. 41(1), 2006, 38-44.
- [45] Byrappa K, and Yoshimura, M. *Handbook of hydrothermal technology a technology for crystal growth and materials processing*. Noyes publications. 2008, 42-39
- [46] Zhang X. Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite MgAl₂O₄ as catalyst support. *Materials chemistry and physics*. 116(2), 2009, 415-420.
- [47] Motevalian A, Salem S. Effect of glycine-starch mixing ratio on the structural characteristics of MgAl₂O₄ nano-particles synthesized by sol-gel combustion. *Particuology*. 24, 2016, 108-112.
- [48] Prabhakaran K, Patil D, Dayal R, Gokhale N, Sharma S. Synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel powder by the urea-formaldehyde polymer gel combustion route. *Materials research bulletin*. 44(3), 2009, 613-618.
- [49] Santos AMM, Lameiras FS, Vasconcelos WL. Synthesis of nanostructured silica via sol-gel process with incorporation of cesium compound. *Journal of materials processing technology*. 118(1), 2001, 199-204.
- [50] Nersisyan H, Won H, Won C, Lee J. Study of the combustion synthesis process of nanostructured WC and WC-Co. *Materials chemistry and physics*. 94(1), 2005, 153-158.
- [51] Suciú C, Gagea L, Hoffmann A, Mocean M. Sol-gel production of zirconia nanoparticles with a new organic precursor. *Chemical engineering science*. 61(24), 2006, 7831-7835.
- [31] El-Eskandarany MS. *Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials*: William andrew, 2001.
- [32] Chin P, Ding J, Yi J, Liu B. Synthesis of FeS₂ and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing. *Journal of alloys and compounds*. 390(1), 2005, 255-60.
- [33] Rydin R, Maurice D, Courtney T. Milling dynamics: part I. Attritor dynamics: results of a cinematographic study. *Metallurgical transactions A*. 24(1), 1993, 175-85.
- [34] Köhler, M. and Fritzsche, W. *Nanotechnology: An introduction to nanostructuring techniques*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGa. (2004)
- [35] L.B Kong, J Ma, H Huang. MgAl₂O₄ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process. *Materials letters*. 56(3), 2002, 238-243.
- [36] Varin R, Chiu C, Czujko T, Wronski Z. Feasibility study of the direct mechano-chemical synthesis of nanostructured magnesium tetrahydroaluminat (alunate) [Mg(AlH₄)₂] complex hydride. *Nanotechnology*. 16(10), 2005, 2261-2274.
- [37] Sakka S. *Handbook of sol-gel science and technology*. First chapter; Sol-gel processing: Springer science & business media. 2005.
- [38] Hui Li, Yuqin Liu, Junkai Tang, Yanxi Deng. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Mg_{1-x}Zn_xAl₂O₄ spinel nanoparticles. *Solid state sciences*. 58, 2016, 14-21
- [39] Nuernberg GD, Foletto EL, Probst LF, Campos CE, Carreño NL, Moreira MA. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) particles using metal-chitosan complexation method. *Chemical engineering journal*. 193, 2012, 211-214.
- [40] Cui H, Feng Y, Ren W, Zeng T, Lv H, Pan Y. Strategies of large scale synthesis of monodisperse nanoparticles. *Recent patents on nanotechnology*. 3(1), 2009, 32-41.
- [41] Vestal CR, Zhang ZJ. Normal micelle synthesis and characterization of MgAl₂O₄ spinel nanoparticles. *Journal of solid state chemistry*. 175(1), 2003, 59-62.

- [62] Vinnik I, Zenkov V, Sirotyuk M, Koval'skii L, Uvarova I. Ceramic humidity sensors based on magnesium aluminate spinel. II. Relation between the parameters of water adsorption kinetics and the service characteristics of ceramic humidity sensors in the MgAl₂O₄ system. *Powder metallurgy and metal ceramics*. 37(7-8), 1998, 382-385.
- [63] Laobuthee A, Wongkasemjit S, Traversa E, Laine RM. MgAl₂O₄ spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors. *Journal of the european ceramic society*. 20(2), 2000, 91-97.
- [64] Glaubitt W, Watzka W, Scholz H, Sporn D. Sol-gel processing of functional and structural ceramic oxide fibers. *Journal of sol-gel science and technology*. 8(1-3), 1997, 29-33.
- [65] Koroleva L. Synthesis of spinel-based ceramic pigments from hydroxycarbonates. *Glass and Ceramics*. 61(9-10), 2004, 299-302.
- [66] Thomé L, Gentils A, Jagielski J, Garrido F, Thomé T. Radiation stability of ceramics: test cases of zirconia and spinel. *Vacuum*. 81(10), 2007, 1264-1270.
- [67] Singh V, Chakradhar R, Rao J, Kim D-K. Synthesis, characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped MgAl₂O₄ phosphors. *Journal of solid state chemistry*. 180(7), 2007, 2067-2074.
- [68] Nassar MY, Ahmed IS, Samir I. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. 131, 2014, 329-334.
- [69] Mathur S, Veith M, Haas M, Shen H, Lecerf N, Huch V, et al. Single Source Sol Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties. *Journal of the american ceramic society*. 84(9), 2001, 1921-1928.
- [70] Guangzhuang Sun, Guangai Sun, Mian Zhong, Shifa Wang, Xiaotao Zu, Xia Xiang. Coordination mechanism, characterization, and photoluminescence properties of spinel ZnAl₂O₄ nanoparticles prepared by a modified polyacrylamide gel route. 90(3), 2016, 691-699.
- [52] Ye G, Oprea G, Troczynski T. Synthesis of MgAl₂O₄ spinel powder by combination of sol-gel and precipitation processes. *Journal of the american ceramic society*. 88(11), 2005, 3241-3244.
- [53] Kashi MB, Aghababazadeh R, Arabi H, Mirhabibi A. In situ fabrication of carbon nanotube-MgAl₂O₄ nanocomposite powders through hydrogen-free CCVD. *Advanced powder technology*. 25(1), 2014, 250-254.
- [54] Hadian N, Rezaei M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄. *Fuel*. 113, 2013, 571-579.
- [55] Jeong H, Kang M. Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl₂O₄ catalyst. *Applied catalysis B: environmental*. 95, 2010, 446-55.
- [56] Olhero SM, Ganesh I, Torres PM, Ferreira JM. Surface passivation of MgAl₂O₄ spinel powder by chemisorbing H₃PO₄ for easy aqueous processing. *Langmuir*. 24(17), 2008, 9525-30.
- [57] Tabaza W, Swart H, Kroon R. Luminescence of Ce doped MgAl₂O₄ prepared by the combustion method. *Physica B: Condensed matter*. 439, 2014, 109-114.
- [58] Salem S. Application of autoignition technique for synthesis of magnesium aluminate spinel in nano scale: Influence of starting solution pH on physico-chemical characteristics of particles. *Materials chemistry and physics*. 155, 2015, 59-66.
- [59] Bocanegra SA, Ballarini AD, Scelza OA, de Miguel SR. The influence of the synthesis routes of MgAl₂O₄ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts. *Materials chemistry and physics*. 111(2), 2008, 534-541.
- [60] Lavat AE, Grasselli MC, Lovecchio EG. Effect of α and γ polymorphs of alumina on the preparation of MgAl₂O₄ -spinel-containing refractory cements. *Ceramics international*. 36(1), 2010, 15-21.
- [61] Morita K, Kim B-N, Yoshida H, Zhang H, Hiraga K, Sakka Y. Effect of loading schedule on densification of MgAl₂O₄ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing. *Journal of the european ceramic society*. 32(10), 2012, 2303-2309.

- [80] Kumar RT, Selvam NCS, Ragupathi C, Kennedy LJ, Vijaya JJ. Synthesis, characterization and performance of porous Sr(II)-added ZnAl₂O₄ nanomaterials for optical and catalytic applications. Powder technology. 224, 2012, 147-154.
- [81] Galetti AE, Gomez MF, Arrua LA, Abello MC. Ethanol steam reforming over ni/znAl₂O₄ influence of calcination atmosphere and nature of catalytic precursor. Applied catalysis A: General. 408(1), 2011, 78-86.
- [82] Okal J, Zawadzki M. Catalytic combustion of methane over ruthenium supported on zinc aluminate spinel. Applied catalysis A: General. 453, 2013, 349-57.
- [83] Fan G, Wang J, Li F. Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous ZnAl₂O₄ catalyst support and application in selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene. Catalysis communications. 15(1), 2011, 113-7.
- [84] Tahereh Gholami, Masoud Salavati-Niasari, Shokufeh Varshoy, Investigation of the electrochemical hydrogen storage and photocatalytic properties of CoAl₂O₄ pigment: Green synthesis and characterization. International journal of hydrogen energy. 41(22), 2016, 9418-9426.
- [85] Epifani M, Melissano E, Pace G, Schioppa M. Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes. Journal of the european ceramic society. 27(1), 2007, 115-123.
- [86] Chen Z, Shi E, Li W, Zheng Y, Zhong W. Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl₂O₄ pigment. Materials Letters. 55(5), 2002, 281-284.
- [87] Salem S. Effect of calcination temperature on colorant behavior of cobalt-aluminate nano-particles synthesized by combustion technique. Journal of industrial and engineering chemistry. 20(3), 2014, 818-823.
- [88] Salem S, Jazayeri S, Bondioli F, Allahverdi A, Shirvani M. Characterizing thermal behavior of ceramic glaze containing nano-sized cobalt-aluminate pigment by hot stage microscopy. Thermochemica acta. 521(1), 2011, 191-196.
- [71] Satoshi Ishii, Takayuki Nakane, Takaya Furu-sawa and Takashi Naka, Synthesis of single-phase ZnAl₂O₄ nanoparticles via a wet chemical approach and evaluation of crystal structure characteristics. Crystal research and technology. 51(5), 2016, 324-332
- [72] Alison A. Da Silva, Agnaldo de Souza Gonçalves, Marian R. Davolos. Characterization of nano-sized ZnAl₂O₄ spinel synthesized by the sol-gel method. Journal of sol-gel science and technology. 49, 2009, 101-105.
- [73] Yang Yang, Dong Sik Kim, Roland Scholz, Mato Knez, Seung Mo Lee, Ulrich Gösele and Margit Zacharias. Hierarchical three-dimensional ZnO and their shape-preserving transformation into hollow ZnAl₂O₄ nanostructures. 20(10), 2008, 3487-3494.
- [74] Dat V. Quacha, Abigail R. Bonifacio and Ricardo H. R. Castro. Water adsorption and interface energetics of zinc aluminate spinel nanoparticles: Insights on humidity effects on nanopowder processing and catalysis. 28(15), 2013, 2004-2011.
- [75] A S S de Camargo, L A O Nunes, J F Silva, A C F M Costa, B S Barros, J E C Silva, G F de Sá and S Alves Jr. Efficient green and red upconversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped ZnAl₂O₄ phosphor obtained by combustion reaction. Condensed matter. 19, 2007.
- [76] Salem S. Rapid combustion synthesis of pure nano-crystalline gahnite: Effect of solution pH on powder characteristics. Thermochemica acta. 609, 2015, 75-81.
- [77] Salem S. Effect of fuel content on formation of zinc aluminate nano and micro-particles synthesised by high rate sol-gel autoignition of glycine-nitrates. Chemical papers. 70(3), 2016, 356-364.
- [78] Alves C, Oliveira A, Carneiro S, Silva A, Andrade H, de Melo SV, et al. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. Fuel processing technology. 106, 2013, 102-107.
- [79] Quintana-Solórzano R, Valente J, Hernández-Beltrán F, Castillo-Araiza C. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. Applied catalysis B: environmental. 81(1), 2008, 1-13.

- [98] Fernández-Osorio A, Pineda-Villanueva E, Chávez-Fernández J. Synthesis of nanosized Zn_{1-x}CoxAl₂O₄ spinels: new pink ceramic pigments. *Materials Research Bulletin*. 47(2), 2012, 445-452.
- [99] Diana Visinescu a, Carmen Paraschiv b, Adelina Ianculescu c, Bogdan Jurca d, The environmentally benign synthesis of nanosized CoxZn_{1-x}Al₂O₄ blue pigments. *Dyes and pigments*. 87, 2010, 125-131.
- [100] Hedayati H, Alvani AS, Sameie H, Salimi R, Moosakhani S, Tabatabaee F, et al. Synthesis and characterization of Co_{1-x}ZnxCr_{2-y}AlyO₄ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment. *Dyes and pigments*. 113, 2015, 588-595.
- [101] Nakane T, Naka T, Sato K, Taguchi M, Nakayama M, Mitsui T, et al. Spectroscopic and crystallographic anomalies of Zn_{1-x}CoxAl₂O₄ spinel oxide. *Dalton transactions*. 44(3), 2015, 997-1008.
- [102] Duan X, Wang X, Yu F, Liu X. Effects of Co content and annealing temperature on the structure and optical properties of Mg_{1-x}CoxAl₂O₄ nanoparticles. *Materials chemistry and physics*. 137(2), 2012, 652-659.
- [103] Tsai W-C, Liou Y-H, Liou Y-C. Microwave dielectric properties of Mg_{1-x}CoxAl₂O₄ spinel compounds prepared by reaction-sintering process. *Materials science and engineering: B*. 177(13), 2012, 1133-1137.
- [104] Jafari M, Hassanzadeh-Tabrizi S, Ghashang M, Pournajaf R. Characterization of Ba²⁺-added alumina/cobalt nanoceramic pigment prepared by polyacrylamide gel method. *Ceramics International*. 40(8), 2014, 11877-11881.
- [105] Tongjun L, Dean Y, Lizhi D, Xu L. Influence of Ba²⁺ on the optical property of cobalt blue. *Materials & design*. 28(1), 2007, 341-344.
- [106] Kumar RT, Sagaya Selvam NC, Adinaveen T, Kennedy LJ, Vijaya JJ. Strontium (II)-added CoAl₂O₄ nanocatalysts for the selective oxidation of alcohols. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*. 106(2), 2012, 379-394.
- [107] Manikandan A, Durka M, Antony SA. One-pot flash combustion synthesis, structural, morphological and opto-magnetic properties of spinel Mn_{1-x}CoxAl₂O₄ (x=0, 0.3, and 0.5) nanocatalysts. *Journal of superconductivity and novel Magnetism*. 28(1), 2015, 209-218.
- [89] Salem S. Relationship between gel rheology and specific surface area of nano-sized CoAl₂O₄ powder manufactured by autoignition technique. *Materials letters*. 139, 2015, 498-500.
- [90] Lee G-Y, Ryu K-H, Kim H-G, Kim Y-Y. The preparation of blue CoAl₂O₄ powders by the Malonate method: The effect of the amount of Malonic acid used, the formation pathway of CoAl₂O₄ crystallites and the characteristics of the prepared powders. *Bulletin of the Korean chemical society*. 30(2), 2009, 373-7.
- [91] Melo D, Cunha J, Fernandes J, Bernardi M, Melo M, Martinelli A. Evaluation of CoAl₂O₄ as ceramic pigments. *Materials research bulletin*. 38(9), 2003, 1559-1564.
- [92] Ouahdi N, Guillemet S, Durand B, El Ouatib R, Rakho LE, Moussa R, et al. Synthesis of CoAl₂O₄ by double decomposition reaction between LiAlO₂ and molten KCOC₁₃. *Journal of the European ceramic society*. 28(10), 2008, 1987-1994.
- [93] Andrea Kalendová, Jaromír Šňupárek, Petr Kalenda, Nontoxic anticorrosion pigments of the spinel type compared with condensed phosphates. *Dyes and pigments*. 30(2), 1996, 129-140.
- [94] Salem S. Phase formation of nano-sized metal aluminates using divalent cations (Mg, Co and Zn) by autoignition technique. *Ceramics international*. 42(1), 2016, 1140-1149.
- [95] Kapse S, Raghuwanshi F, Kapse V, Patil D. Characteristics of high sensitivity ethanol gas sensors based on nanostructured spinel Zn_{1-x}CoxAl₂O₄. *Current applied physics*. 12(1), 2012, 307-312.
- [96] Manikandan A, Vijaya JJ, Kennedy LJ, Bououdina M. Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}SrxFe₂O₄ nanoparticles. *Ceramics international*. 39(5), 2013, 5909-5917.
- [97] Gaudon M, Apeceixborde A, Ménétrier M, Le Nestour A, Demourgues A. Synthesis temperature effect on the structural features and optical absorption of Zn_{1-x}CoxAl₂O₄ oxides. *Inorganic chemistry*. 48(19), 2009, 9085-9091.