



## بررسی تأثیر میزان pH در تولید نانو ذرات کبالت-آلومینات به روش سنتز احتراقی

شیوا سالم<sup>۱</sup>، سید حمید جزایری<sup>۲</sup>، فدریکا بندیولی<sup>۲</sup>، علی الهوردی<sup>۳\*</sup>، منصور شیروانی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و محیط زیست، دانشگاه مدنا رجیو امیلیا، مدنا، ایتالیا، صندوق پستی: ۴۱۱۰۰

۴- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

### چکیده

هدف از انجام این تحقیق بررسی عملکرد روش سنتز احتراقی در تولید نانو ذرات  $CoAl_2O_4$  و همچنین بررسی تأثیر میزان pH (۲،۵، ۷ و ۱۰،۵) بر روند تولید و خواص نهایی این نانو رنگدانه سرامیکی است. به این منظور نحوه تشکیل ژل، ریخت‌شناسی، سطح ویژه و رنگ پودرهای حاصل، توسط آزمایشات  $TG/DTA$ ،  $XRD$ ،  $SEM$ ،  $TEM$ ،  $BET$  و  $UV-Vis$  مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از انجام آزمایشات  $XRD$  نشان می‌دهد که نانو ذرات  $CoAl_2O_4$  در هر سه pH مورد مطالعه تشکیل یافته‌اند و با توجه به تصاویر  $TEM$ ، اندازه متوسط ذرات کمتر از ۷۵ نانومتر گزارش می‌شود. نتایج حاصل از آزمایشات  $UV-Vis$  نشان می‌دهد که رنگدانه در pH برابر ۲،۵ دارای رنگ آبی مطلوب‌تری است. همچنین نتایج حاکی از این مطلب هستند که pH تأثیر بسیار زیادی بر روند تولید و خواص نانو پودر دارد. بیشترین سطح ویژه و کمترین اندازه متوسط ذرات در pH های بالاتر مشاهده می‌شود. واژه‌های کلیدی: نانو رنگدانه، اسپینل، سنتز احتراقی، رنگ آبی، لعاب.

## Effect of pH on Characteristics of $CoAl_2O_4$ Nano Pigment Obtained by Combustion Synthesis

Sh. Salem<sup>1</sup>, S. H. Jazayeri<sup>1</sup>, F. Bondioli<sup>2</sup>, A. Allahverdi<sup>1</sup>, M. Shirvani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846-13114, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, P.O.Box: 41125, Modena, Italy

Received: 07-03-2011

Accepted: 01-06-2011

Available online: 10-03-2012

### Abstract

The aim of this research is to evaluate the efficiency of combustion synthesis method for production of nano  $CoAl_2O_4$  and study the influence of pH (2.5, 7, and 10.5) on the characteristics of  $CoAl_2O_4$  nano pigments. Gel formation, morphologies, specific surface area, and color of the powder were characterized using  $TG/DTA$ ,  $XRD$ ,  $SEM$ ,  $TEM$ ,  $BET$ , and  $UV-Vis$  techniques. The results indicate that spinel  $CoAl_2O_4$  was formed independently of the different variables studied. According to the TEM figures, most particles calcined have average particle sizes less than 75 nm. Results show that pH has a strong effect on the procedure and characteristics of  $CoAl_2O_4$ . The best value of  $b^*$  is seen at pH 2.5. In line with BET and Scherrer's equation results, maximum specific surface area and minimum average particle size are at pH 7. *J. Color Sci. Tech.* 5(2012), 345-352 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nano pigment, Spinel, Combustion synthesis, Blue color, Glaze.

## ۱- مقدمه

به کار رفته است [۱۳، ۱۴]. ولی تاکنون تحقیقی در زمینه تولید نانو پودرهای آبی رنگ  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از این روش و با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت انجام نشده است و همچنین تأثیر میزان pH بر فرآیند مذکور مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف از انجام این تحقیق بررسی عملکرد روش سنتز احتراقی جهت تولید نانو پودر  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت است. به این منظور از محلول مواد اولیه شامل  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و گلیسین به عنوان پیش ماده استفاده شده است. گلیسین  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$  یکی از ارزانترین آمینو اسیدها است و به عنوان یک کمپلکس کننده عمل می‌نماید [۱۵]. زیرا در یک سمت دارای گروه کربوکسیلیک اسید و در سمت دیگر دارای گروه آمینو است. همچنین در این تحقیق بررسی تأثیر میزان pH محلول اولیه بر روند تولید و خواص محصول نهایی مورد ارزیابی قرار گرفته است، به این منظور نحوه تشکیل ژل، ریخت‌شناسی، سطح ویژه و رنگ پودرهای حاصل، توسط آزمایشات BET، SEM، TEM، XRD، TG/DTA و UV-Vis مورد بررسی قرار گرفته است و در نهایت به منظور بررسی مقاومت حرارتی رنگدانه و همچنین تأثیر رنگدانه بر نحوه رفتار لعاب صنعتی در برابر افزایش درجه حرارت، نتایج حاصل از آزمایش HSM مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تجربی

## ۲-۱- مواد

از مواد اولیه شامل  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و گلیسین با خلوص ۹۹٫۹٪ به عنوان پیش ماده استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

ابتدا محلولی از مواد  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  تهیه شد به طوری که نسبت Co/Al برابر ۱ به ۲ باشد. سپس گلیسین به محلول اضافه گردید و نسبت گلیسین به نیترات برابر ۰٫۳۶ تنظیم شد. به منظور تنظیم pH،  $\text{NH}_4(\text{OH})$  به محلول اضافه گردید و pH برابر ۷ تنظیم شد و pH نهایی پیش ماده<sup>۳</sup> با استفاده از  $\text{HNO}_3$  و محلول  $\text{NH}_4(\text{OH})$  روی ۲٫۵، ۷ و ۱۰٫۵ تنظیم گردید. لازم به ذکر است که پیش ماده با pH برابر ۲٫۵ دارای حالت کاملاً یکنواخت و شفاف بود. در حالی که عدم یکنواختی و رسوب‌گذاری در پیش ماده‌های با pH برابر ۷ و ۱۰٫۵ دیده شد.

بعد از تنظیم pH، پیش ماده بر روی گرم‌کن که دمای آن روی  $110^\circ\text{C}$  تنظیم شده بود قرار گرفت. بعد از تیخیر آب، محلول پیش ماده تبدیل به ژل غلیظی شد. سپس این ژل غلیظ در کوره‌ای که دمای آن بر روی  $500^\circ\text{C}$  تنظیم شده بود، قرار گرفت. پیش ماده با

ساختارهای اسپینلی در سال‌های اخیر کاربردهای زیادی را در صنایع الکتریکی، کاتالیزور و رنگ یافته‌اند. فرمول کلی این ساختارها به صورت  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$  بوده و بلورهای مکعبی شکل هستند. A نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه‌های تتراهدرال<sup>۱</sup> قرار می‌گیرند و B نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه اکتاهدرال<sup>۲</sup> قرار می‌گیرند. در هر واحد، چیدمان ۳۲ اتم اکسیژن به طوری است که ۶۴ جایگاه تتراهدرال و ۳۲ جایگاه اکتاهدرال تشکیل شده است. تحقیقات مختلفی جهت تولید نانو رنگدانه‌های اسپینلی  $\text{AAI}_2\text{O}_4$  انجام شده است. در این تحقیقات فلزات  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  جایگزین A در فرمول مذکور شده و به این وسیله پودرهایی با رنگ‌های متفاوت تولید شده است [۴-۱].

یکی از رنگدانه‌هایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، رنگدانه  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  است. همان‌طور که ذکر شد این رنگدانه نیز دارای ساختار اسپینلی است. این ترکیب به طور گسترده‌ای به عنوان رنگدانه آبی سرامیکی معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به آبی تنارد (آبی فیروزه‌ای) معروف است. یکی از معمول‌ترین روش‌های تولید این رنگدانه استفاده از واکنش در فاز جامد است. در این روش مواد اولیه به روش مکانیکی مخلوط شده و سپس کلسینه کردن به مدت طولانی و تا دمای  $1300^\circ\text{C}$  انجام می‌شود. عدم یکنواختی محصول، اندازه درشت ذرات و کنترل ضعیف استکیومتری واکنش، جزء معایب این روش محسوب می‌شود [۵، ۶]. از آنجایی که روش سنتز نقش بسیار مهمی بر خواص محصول نهایی دارد، لذا امروزه از روش‌های جدیدتری به منظور تولید نانو ذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  استفاده می‌شود. به طور مثال روش‌های شیمی تر مانند سل-ژل [۸، ۷]، امولسیون [۹]، هیدروترمال [۱۱، ۱۰] و هم رسوبی [۱۲] و ... به این منظور به کار رفته‌اند.

در بین روش‌های شیمی تر، روش سنتز احتراقی یک روش ارزان و سریع به منظور تولید نانو ذرات اکسیدی است. این روش به طور کلی شامل تجزیه گرمای یک سوخت (مانند اسید سیتریک، اوره و ...) و یک اکسید کننده (مانند نیترات) است. محصول نهایی این روش بسیار ریز، یکنواخت و خالص است. گرمادهی این فرآیند متناسب است با نسبت سوخت به اکسیدان. حجم گازهای تولید شده توسط این فرآیند، باعث سریع سرد شدن محصول نهایی و هسته‌زایی بدون رشد ذرات می‌شود. همچنین این حجم گاز مانع از به هم چسبیدن ذرات و کلوخه شدن آنها می‌شود و نهایتاً محصولی با دانه‌های بسیار ریز تولید می‌کند [۱۳، ۱۴]. نوع سوخت مورد استفاده و pH محلول اولیه تأثیر بسیار زیادی بر کیفیت محصول دارد.

هرچند روش سنتز احتراقی به منظور تولید نانو پودرهای مختلفی

1- Tetrahedral

2- Octahedral

3- Precursor

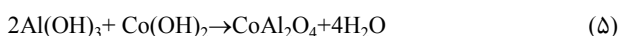
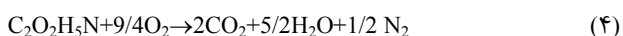
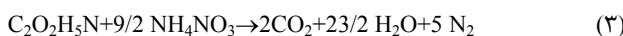
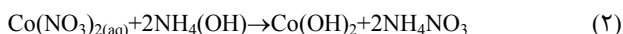
ریخت‌شناسی ذرات توسط آزمایشات SEM<sup>۵</sup> و TEM<sup>۶</sup> به ترتیب با استفاده از XL-30 (FEI) و JEM 2010، TEM، مورد ارزیابی قرار گرفت.

بررسی رفتار لعاب بدون رنگدانه و حاوی رنگدانه در اثر افزایش درجه حرارت توسط HSM<sup>۷</sup> و با استفاده از دستگاه ODHT-HSM، Expert Systems Srl انجام پذیرفت.

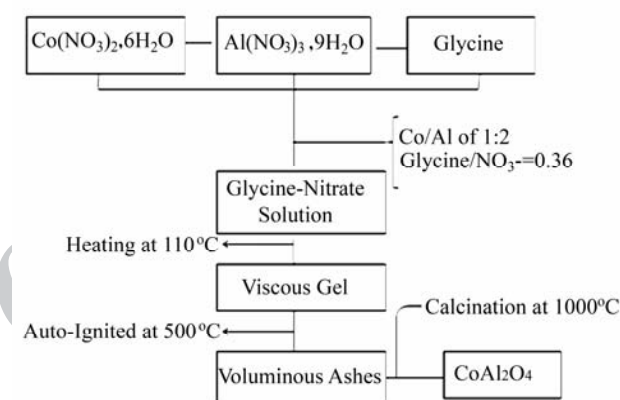
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲- الف، ب و ج-۲ نمودار TG/DTA ژل‌های خشک شده با pH های ۲،۵، ۷ و ۱۰،۵ را نشان می‌دهد. نمودار TG هر سه نمونه افت وزنی ۹۰٪ را نشان می‌دهد. در شکل ۲- الف، تا حدود ۲۰۰ °C نمودار TG با روند ملایمی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تبخیر مواد فرار است. در حدود ۲۸۰ °C نمودار TG دچار افت شدید می‌شود. در این حالت سوخت یعنی گلیسین به دمای اشتعال خود می‌رسد. هم‌زمان با اشتعال گلیسین، واکنش‌های تجزیه‌ای نیز اتفاق می‌افتد. پیک نمودار DTA در دمای حدود ۲۸۰ °C هم تایید کننده عملیات فوق است. بعد از مرحله اشتعال نمودار TG تقریباً ثابت بوده و دچار تغییر نمی‌شود. همانطور که قبلاً ذکر گردید هنگامی که pH پیش ماده برابر ۲،۵ است، مرحله اشتعال به صورت انفجاری انجام می‌پذیرد و زمان کمی جهت انجام واکنش مورد نیاز است. نمودار TG/DTA به صورت آرام انجام می‌شود. همانطور که در شکل ۲- ب و ج-۲ مشاهده می‌شود، نمودار TG بعد از دمای ۲۸۰ °C با شیب ملایمی کاهش می‌یابد. همچنین نمودار DTA این ژل‌ها هم نشان دهنده دو پیک است که نشان می‌دهد مرحله اشتعال در دو مرحله انجام می‌پذیرد.

جهت بررسی دلیل تفاوت نمودارهای TG/DTA ژل‌ها با pH های مختلف، ابتدا بهتر است واکنش‌های تجزیه‌ای و همچنین تشکیل ذرات کبالت-آلومینات مورد بررسی قرار گیرد. سازوکار انجام آزمایشات به صورت زیر پیش‌بینی می‌شود:



pH برابر ۲،۵ دارای شعله انفجاری بود و کل مرحله اشتعال در کمتر از ۱ دقیقه به اتمام رسید. درحالی که اشتعال پیش ماده با pH برابر ۷ و ۱۰،۵ دارای حالتی آرام، یکنواخت و غیر انفجاری بود و مرحله اشتعال به ترتیب حدود ۷ و ۱۰ دقیقه به طول انجامید. بعد از مرحله اشتعال محصول به صورت خاکستر تیره رنگی حاصل شد. بعد از عملیات سایش، خاکستر به منظور کلسینه کردن به مدت یک ساعت در کوره با دمای ۱۰۰۰ °C قرار گرفت و در نهایت محصول به صورت پودر آبی رنگ حاصل شد. دلیل انتخاب دمای ۱۰۰۰ °C برای مرحله کلسینه کردن، در مقاله دیگری که به بررسی تأثیر درجه حرارت بر خواص نانو پودر  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  پرداخته، مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶]. به منظور درک بهتر روش سنتز احتراقی، شمایی از مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شمایی از مراحل روش سنتز احتراقی جهت تولید نانو  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

آزمایشات TG<sup>۱</sup> و DTA<sup>۲</sup> توسط دستگاه Netzsch, mod. 409 بر روی ژل‌های خشک شده انجام شد. به این منظور ۱۰ mg از ژل با سرعت  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  از ۲۰ تا ۶۰۰ °C حرارت داده شد. سطح ویژه پودرها توسط روش BET اندازه‌گیری شد. مشخصات دستگاه مورد استفاده در زیر آورده شده است.

(Gemini 2360 apparatus, Micromeritics, Norcross, GA, USA)

آزمایشات XRD<sup>۳</sup> با استفاده از دستگاه X'PERT PRO, Philips Research Laboratories قبل و بعد از مرحله کلسینه کردن بر روی پودرها انجام شد. اندازه بلور ذرات توسط فرمول شرر<sup>۴</sup> اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین میزان کربن موجود در پودرهای حاصل، آزمایشات آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه Carlo Erba EA 1110 انجام پذیرفت.

- 1- Thermogravimetric
- 2- Differential Thermal Analysis
- 3- X-ray Diffraction
- 4- Scherrer

5- Scanning Electron Microscopy  
6- Transmission Electron Microscopy  
7- Hot Stage Microscopy

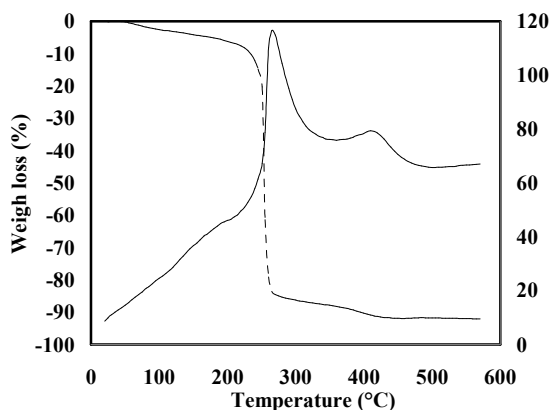
واکنش‌های ۱ و ۲ در مرحله ژل‌شدن و سایر واکنش‌ها در مرحله اشتعال اتفاق می‌افتد. پیک مشاهده شده در نمودار DTA شکل مذکور، در دمای حدود  $280^{\circ}\text{C}$  هم تایید کننده عملیات تجزیه گرمای گلیسین و سایر اکسیدکننده‌ها است. دلیل تفاوت نمودارهای TG/DTA ژل‌ها با pH های مختلف، می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسط مختلف در حین واکنش باشد. به طور مثال در تحقیقات انجام شده توسط پنگ<sup>۱</sup> و همکاران [۱۴] نشان داده شده است که ترکیبات  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$  و  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  و  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$  به ترتیب به عنوان ترکیبات واسط در pH های ۲، ۷ و ۱۰،۵ ظاهر می‌شوند. تفاوت میزان انرژی لازم جهت فعل و انفعالات این ترکیبات واسط می‌تواند دلیل متفاوت بودن روند تغییرات نمودارهای TG/DTA باشد. میزان کربن و نیتروژن موجود در نانو پودرهای حاصل از روش سنتز احتراقی قبل و بعد از مرحله کلسینه کردن در جدول ۱ نشان داده شده است. میزان کربن قبل از مرحله کلسینه کردن برابر حدود ۱،۱ تا ۱،۴٪ است و این میزان بعد از مرحله کلسینه کردن به حدود ۰،۴ تا ۰،۵٪ کاهش می‌یابد. میزان کم کربن موجود در پودرها نشان می‌دهد که در نظر گرفتن یک ساعت زمان اقامت در کوره با دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، زمان مناسبی جهت تکمیل مرحله کلسینه کردن محسوب می‌شود. همچنین میزان کم کربن و نیتروژن موجود در پودرها قبل از مرحله کلسینه کردن حاکی از این است که دمای انتخاب شده برای مرحله اشتعال دمای مناسبی است به طوری که تضمین کننده تکمیل واکنش‌ها در این مرحله است.

**جدول ۱:** میزان کربن و نیتروژن موجود در نانو پودرهای حاصل از روش سنتز احتراقی قبل و بعد از مرحله کلسینه کردن.

میزان نیتروژن (%)	میزان کربن (%)	pH	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
۰،۱۴	۰،۶۱	۲،۵	قبل از مرحله کلسینه کردن
۰،۰۹	۰،۳۳	۷	
۰،۰۵	۰،۲۳	۱۰،۵	
۰،۰۱	۰،۴۸	۲،۵	۱۰۰۰
۰،۰۰	۰،۳۹	۷	
۰،۰۲	۰،۵۶	۱۰،۵	

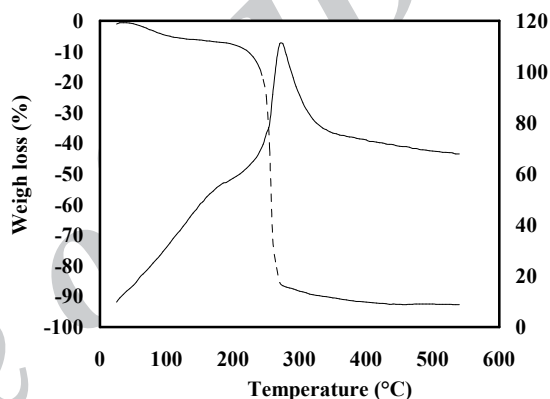
میزان سطح ویژه پودرهای حاصل در جدول ۲ نشان داده شده است. میزان سطح ویژه پودرها قبل از مرحله کلسینه کردن در بهترین حالت برابر  $30\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  است و بعد از کلسینه کردن در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  این میزان به حدود  $19\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  کاهش می‌یابد. دلیل این امر افزایش میزان کلوخه‌ای شدن در اثر افزایش دما و همچنین افزایش اندازه بلورها می‌باشد. همچنین نتایج حاصل حاکی از این مطلب است که

1- Peng



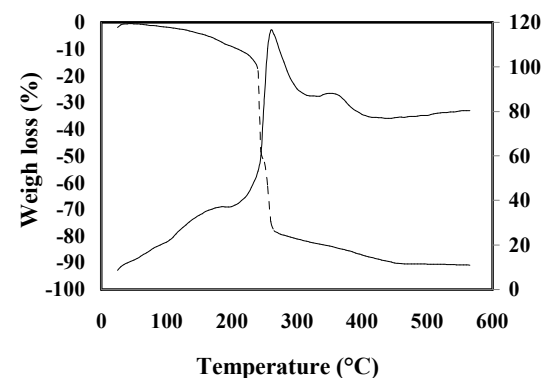
--- TG — DTA

الف



--- TG — DTA

ب



--- TG — DTA

ج

شکل ۲: الف: نمودار TG/DTA ژل با pH برابر ۲،۵، ب: نمودار TG/DTA ژل با pH برابر ۷، ج: نمودار TG/DTA ژل با pH برابر ۱۰،۵.

نمودار XRD پودرهای حاصل قبل از و بعد از کلسینه کردن در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به ترتیب در شکل ۳-الف و ۳-ب نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که ذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل یافته‌اند [۱۷] و تغییر pH تفاوت چندانی را بر نمودار XRD محصولات ایجاد نکرده است. پس می‌توان نتیجه گرفت تغییر pH تغییری در ماهیت محصول ایجاد نمی‌کند. همچنین مقایسه دو نمودار ۳-الف و ۳-ب نشان می‌دهد که بعد از مرحله کلسینه کردن، اندازه بلورها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این نتیجه در تطابق با نتیجه حاصل از اندازه‌گیری سطح ویژه پودرها است.

به منظور بررسی دقیق‌تر پودرهای حاصل، اندازه متوسط ذرات توسط رابطه ۱ محاسبه گردید.

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

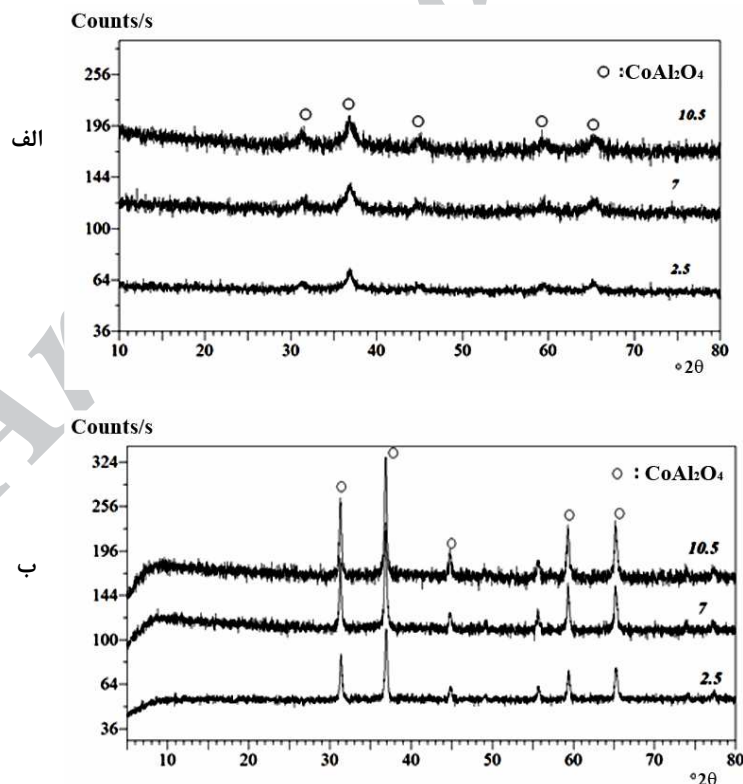
که در آن،  $D_c$  نشان دهنده متوسط اندازه بلور و منظور از  $\beta$  پهنای پیک ثبت شده در نمودار XRD است،  $k$  ضریب شکل<sup>۱</sup> نامیده می‌شود و مقدار آن معمولاً برابر ۰٫۹ است و منظور از  $\lambda$  طول موج اشعه X است [۱۸].

1- Shape factor

هنگامی که pH پیش ماده برابر ۲٫۵ است، سطح ویژه کمترین مقدار خود را دارا است. زیرا در این شرایط واکنش به صورت انفجاری انجام می‌گیرد. گرمای زیاد حاصل از این واکنش باعث افزایش دمای محیط و در نتیجه به هم چسبیدن و افزایش میزان کلوخه‌ای شدن می‌شود. با افزایش میزان pH واکنش به صورت آرام انجام پذیرفته و در نتیجه دمای محیط کمتر از حالت قبل خواهد بود. با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان به این نتیجه رسید که یک واکنش آرام جهت تولید ذرات ریزتر مطلوب‌تر از زمانی است که واکنش به صورت انفجاری انجام می‌شود.

جدول ۲: میزان سطح ویژه پودرهای حاصل روش سنتز احتراقی قبل و بعد از کلسینه کردن.

دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	سطح ویژه ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
قبل از مرحله کلسینه کردن	۲٫۵	۱۷٫۹
	۷	۳۰
۱۰۰۰	۱۰٫۵	۲۵
	۲٫۵	۱۲٫۹
	۷	۱۹٫۳
	۱۰٫۵	۱۹٫۲



شکل ۳: الف: نمودار XRD پودرهای حاصل از روش سنتز احتراقی با pH های مختلف قبل از مرحله کلسینه کردن، ب: نمودار XRD پودرهای حاصل از روش سنتز احتراقی با pH های مختلف بعد از کلسینه کردن در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

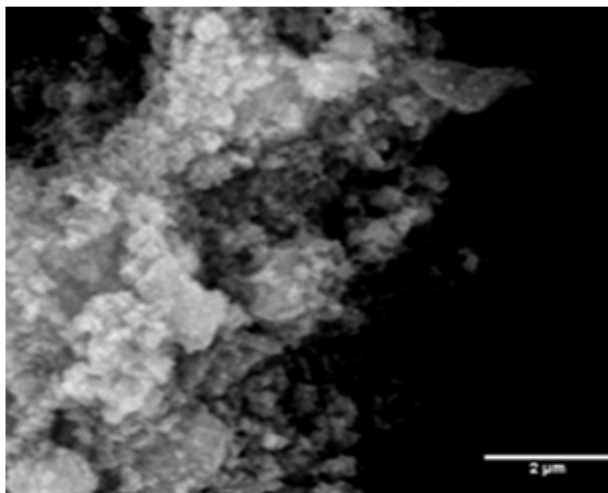


این موضوع در مقاله دیگری به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همانطور که مشاهده می شود میزان  $a^*$  و  $L^*$  با تغییر pH تفاوت قابل ملاحظه‌ای نمی نماید.

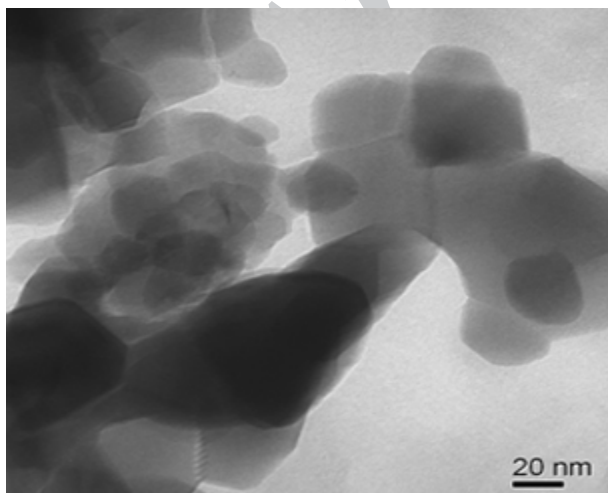
در پایان به منظور مشخص شدن تأثیر لعاب و همچنین درجه حرارت بر رنگ رنگدانه حاصل شده و همچنین تأثیر رنگدانه بر رفتار لعاب، آزمایش HSM بر روی لعاب صنعتی حاوی ۲٪ نانو رنگدانه انجام شد.

**جدول ۴:** میزان مؤلفه‌های  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  پودرهای حاصل از روش سنتز احتراقی تحت منبع نوری D65 و مشاهده کننده ۱۰ درجه.

دما (°C)	pH	$b^*$	$a^*$	$L^*$
۲,۵	۲,۵	-۲۲,۶۳	-۹,۶	۴۹,۷
۱۰۰۰	۷	-۱۳,۸۴	-۵,۲۷	۴۵,۲
۱۰,۵	۱۰,۵	-۱۶,۹۳	-۷,۷	۴۷,۱



شکل ۴: تصویر SEM پودر با pH برابر ۷.



شکل ۵: تصویر TEM پودر با pH برابر ۷.

نتایج حاصل در جدول ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود قبل از مرحله کلسینه کردن، اندازه متوسط ذرات حدود ۲۰ نانومتر است و بعد از مرحله کلسینه کردن این میزان به حدود ۵۰ نانومتر افزایش می یابد. البته می توان به این نتیجه رسید که حتی بعد از کلسینه کردن پودرها تا دمای ۱۰۰۰ °C، اندازه پودرها همچنان در مقیاس نانومتر قرار دارد. به منظور حصول اطمینان از نانومتر بودن ذرات حاصل، آزمایشات SEM و TEM بر روی پودری که توسط پیش ماده با pH برابر ۷ تولید شده بود، انجام گردید. نتایج حاصل در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. تصویر SEM حاکی از این مطلب است که کلوخه شدن در نانو پودر تولید شده مشاهده می شود. این کلوخه شدن در تصویر TEM نیز مشخص شده است. همچنین تصویر TEM نشان می دهد هر چند تقریباً همگی ذرات دارای اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر هستند، ولی عدم یکنواختی در اندازه ذرات دیده می شود. به منظور بدست آوردن توزیع اندازه ذرات و محاسبه متوسط اندازه ذرات توسط تصاویر TEM از نرم افزار ImageJ استفاده شد. اما به دلیل تراکم بسیار زیاد ذرات، نتایج حاصل غیر قابل استفاده بودند. در این موارد، مشاهدات فرد می تواند کمک بهتری جهت محاسبه متوسط اندازه ذرات باشد. متوسط اندازه ذرات حاصل از این روش کمتر از ۷۵ نانومتر گزارش شد. نتیجه مطلوبی که نشان می دهد روش سنتز احتراقی با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت، می تواند روش مناسبی جهت تهیه نانو پودر  $CoAl_2O_4$  باشد.

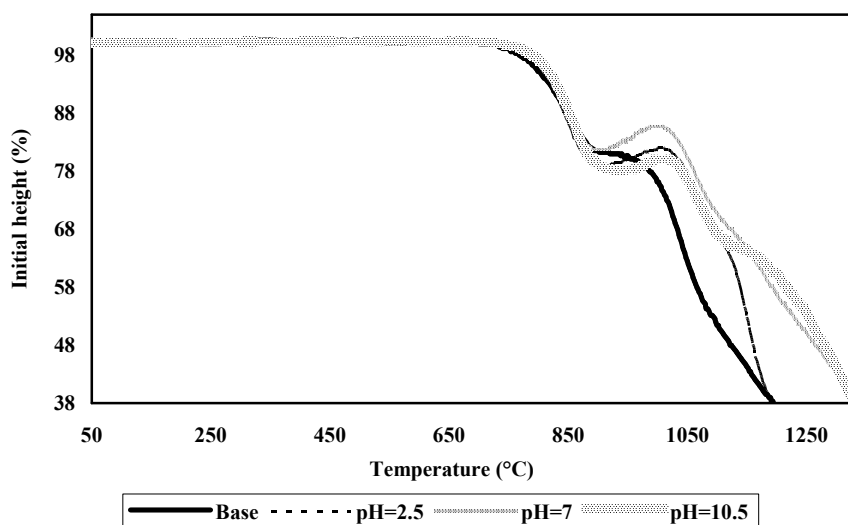
**جدول ۳:** اندازه متوسط پودرهای حاصل از روش سنتز احتراقی (محاسبه شده توسط رابطه شرر).

دما (°C)	pH	اندازه متوسط ذرات (nm)
قبل از مرحله کلسینه کردن	۲,۵	۲۰
	۷	۱۹
	۱۰,۵	۱۸
۱۰۰۰	۲,۵	۵۲
	۷	۵۱
	۱۰,۵	۴۹

جهت تعیین کیفیت رنگ نانو رنگدانه حاصل، مؤلفه های  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  با استفاده از آزمایش UV-Vis اندازه گیری شد. مؤلفه  $a^*$  نشان دهنده سبزی - قرمزی، مؤلفه  $L^*$  نشان دهنده سفید - سیاه بودن و مؤلفه  $b^*$  نشان دهنده آبی - زرد بودن محصول است. بدین معنی که هرچه میزان  $b^*$  منفی تر باشد، محصول دارای رنگ آبی بهتری است. با توجه به جدول ۴ می توان دریافت که نانو پودرهای حاصل دارای رنگ آبی مطلوبی هستند [۲۰، ۱۹]. به طوری که میزان  $b^*$  در پودر با pH برابر ۲,۵ به میزان ۲۲- هم رسیده است. دلیل تغییر میزان  $b^*$  با تغییر میزان pH می تواند به دلیل تغییر ساختار اسپینلی نانو رنگدانه باشد.

جدول ۵: ترکیب شیمیایی لعاب مورد استفاده.

SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	اکسیدها
۰.۷	۰.۴۶	۰.۳	۱۰.۴۰	۱۲.۴۰	۱.۰۳	۰.۹۳	۱۱.۸۰	۶۱.۹۵	wt. %



شکل ۶: رفتار لعاب صنعتی بدون رنگدانه و حاوی نانو رنگدانه ها با pH های مختلف در اثر افزایش درجه حرارت.

۷ و ۱۰.۵ به صورت آرام اتفاق می افتد. ۳- با توجه به نتایج حاصل از اندازه گیری سطح ویژه و اندازه متوسط ذرات یک واکنش آرام جهت تولید نانو پودر  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  پیشنهاد می شود. با توجه به اینکه حجم  $\text{NH}_4(\text{OH})$  مصرفی جهت تولید پیش ماده با pH برابر ۱۰.۵، دو برابر پیش ماده با pH برابر ۷ است، لذا pH برابر ۷ به عنوان بهترین شرایط جهت تولید نانو پودر  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از روش سنتز احتراقی پیشنهاد می شود.

در نهایت آزمایشات HSM نشان داد که بعد از اختلاط لعاب با رنگدانه و حرارت دهی تا دمای  $1300^\circ\text{C}$ ، رنگدانه مقاومت حرارتی خوبی را از خود نشان می دهد. هر چند باعث تغییر رفتار لعاب صنعتی در برابر افزایش دما pH می شود.

#### تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسندگان این مقاله تقدیر و تشکر خود را از جناب آقای دکتر سید حمید جزایری که نقش بسیار مؤثری در طرح و اجرا این تحقیق بر عهده داشتند، اعلام می دارند. متأسفانه ایشان در سانحه رانندگی جان به جان آفرین تسلیم نمودند. روحشان شاد و راهشان پر رهرو باد.

ترکیب درصد لعاب در جدول ۵ نشان داده شده است. با استفاده از این آزمایش مخلوط لعاب و رنگدانه تا حد  $1300^\circ\text{C}$  حرارت داده شد. نتایج نشان داد که بعد از حرارت دهی تا این درجه حرارت، رنگدانه مقاومت حرارتی خوبی از خود نشان داده و رنگ آبی رنگدانه حفظ می شود. در شکل ۵ رفتار لعاب صنعتی بدون رنگدانه و همچنین لعاب حاوی نانو رنگدانه ها با pH های مختلف نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، رنگدانه باعث تغییر رفتار لعاب در اثر افزایش درجه حرارت شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل می توان نتیجه گرفت که:

۱- روش سنتز احتراقی با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت، یک روش بسیار مناسب جهت تهیه نانو پودر  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  است. چرا که نتایج حاصل از آزمایشات XRD، TEM و BET نشان می دهد که با استفاده از این روش می توان پودری خالص با اندازه متوسط ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر و با سطح ویژه مناسب تهیه نمود.

۲- pH پیش ماده مورد استفاده تأثیر بسیار زیادی بر روند و خواص نانو پودر حاصل دارد. به این دلیل که واکنش پیش ماده با pH برابر ۲.۵ به صورت انفجاری و با سرعت بالا و واکنش پیش ماده با pH برابر

## ۵- مراجع

1. K. E. Sickafus, J. M. Wills, Structure of spinel. *Am. Ceram. Soc.* 82(1999), 3279-92.
2. J. K. Burdett, G. L. Price, S. L. Price, Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. *Am. Chem. Soc.* 104(1982), 104: 92-95.
3. S. Chokkaram, R. Srinivasan, D. R. Milbrun, B. H. Davis, Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts. *Mol. Catal. A Chem.* 121(1997), 157-169.
4. B. Bashirzade, S. H. Jazayeri, M. A. Faghihi Sani, Z. Nemati, The synthesis of brown pigment based on Fe, Zn and Cr spinel. *Prog. Color Colorants Coat.* 2(1387), 49-56.
5. C. Wang, S. Liu, L. Liu, X. Bai, Synthesis of cobalt-aluminate spinels via glycine chelated precursors. *Mater. Chem. Phys.* 96(2006), 361-370.
6. W. Li, J. Li, J. Guo, Synthesis and characterization of nano crystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel powder by low temperature combustion. *Eur. Ceram. Soc.* 23(2003), 2289-2295.
7. M. S. Niasari, M. F. Khouzani, F. Davar, Bright blue pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nano crystals prepared by modified sol-gel method. *Sol-Gel Sci. Technol.* 52(2009), 321-327.
8. D. Segal, Chemical synthesis of ceramic materials. *Mater. Chem.* 7(1997), 1297-1305.
9. M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, R. Schomacker, On the nano particle synthesis in microemulsions: detailed characterization of an applied reaction mixture. *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspec.* 163(2000), 3-15.
10. W. L. Suchanek, R. E. Riman, Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Adv. Sci. Technol.* 45(2006), 184-193.
11. Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, W. Zhong, Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment. *Mater. Lett.* 55(2002), 281-284.
12. D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo, A. E. Martinelli, Evaluation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  as ceramic pigments. *Mater. Res. Bull.* 38(2003), 1559-1664.
13. R. D. Purohit, S. Saha, A. K. Tyagi, Powder characteristics and sinterability of ceria powders prepared through different routes. *Ceram. Int.* 32 (2006), 143-146.
14. T. Peng, X. Liu, K. Dai, J. Xiao, H. Song, Effect of acidity on the glycine-nitrate combustion synthesis of nano crystalline alumina powder. *Mater. Res. Bull.* 41(2006), 1638-1645.
15. M. D. Lima, R. Bonadimann, M. J. Andrade, J. C. Toniolo, C. P. Bergmann, Nanocrystalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and amorphous  $\text{CrO}_3$  produced by solution combustion synthesis. *Eur. Ceram. Soc.* 26(2006), 1213-1220.
16. Sh. Salem, S. H. Jazayeri, F. Bondioli, A. Allahverdi, M. Shirvani, Evaluation of two different methods to synthesize cobalt-aluminate spinel. *Ceram. Process. Res.* 12(2011), 677-681.
17. N. Ouahdi, S. Guillemet, B. Durand, R. E. Ouatib, L. E. Rakhob, R. Moussab, A. Samdi, Synthesis of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  by double decomposition reaction between  $\text{LiAlO}_2$  and molten  $\text{KCoCl}_3$ . *Eur. Ceram. Soc.* 28(2008), 1987-1994.
18. H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Chem. Educ.* 32(1955), 228-235.
19. S. Ahmed, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 71(2008), 616-620.
20. N. Ouahdi, S. Guillemet, J. J. Demai, B. Durand, L. E. Rakho, R. Moussa, A. Samdi, Investigation of the reactivity of  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{CoCl}_2$  toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . *Mater. Lett.* 59(2005), 334-340.