

# سنتز حالت جامد، بهینه سازی پارامترهای واکنش و مقایسه ویژگی‌های فیزیکی نانو مواد اسپینل $CoAl_2O_4$

علیرضا حکیمی فرد\*<sup>+</sup>

دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی جندی شاپور، دزفول، ایران

شاهین خادمی نیا

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

**چکیده:** سنتز ذره‌های کبات آلومینات ( $CoAl_2O_4$ ) نانو ساختار با موفقیت توسط یک روش حالت جامد تک مرحله‌ای با استفاده از مواد اولیه  $AlCl_3$ ،  $CoCl_2$  و  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  در نسبت مولی استوکیومتری ۱:۲ از  $Co:Al$  انجام شد. این واکنش‌ها در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت انجام شدند. مواد سنتز شده توسط فناوری پراش پودر پرتو  $X$  (PXRD) شناسایی شدند. نتیجه‌ها نشان دادند که الگوها دارای ساختار بلوری اصلی  $CoAl_2O_4$  با گروه فضایی  $Fd-3m$  و پارامتر شبکه  $a=b=c=10.8005 \text{ \AA}$  می‌باشند. داده‌های به دست آمده از آنالیز پراش پرتو  $X$  نشان دادند که افزایش دمای سنتز نانو مواد به ۹۰۰ درجه سلسیوس سبب شد تا اندازه بلورک‌ها کاهش یابد. تصویرهای FESEM نشان دادند که ذره‌های  $CoAl_2O_4$  سنتز شده دارای ریخت شناسی کره در اندازه نانو با پراکندگی همگن می‌باشند. داده‌ها نشان دادند که در هنگامی که ماده اولیه آلومینیوم نیترات در سنتز نانو مواد استفاده شد، پودر رنگ آبی روشن به دست آمد. بنابراین در سنتز رنگدانه‌های نانو مواد کبات آلومینات، در صورتی که رنگ آبی روشن نیاز باشد، با تغییر دما و نوع ماده اولیه می‌توان به رنگدانه مورد نظر دست یافت. آنالیز طیفسنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) نشان داد که پودرهای  $CoAl_2O_4$  نانو ساختار دارای ویژگی‌های جذبی قوی نور در ناحیه نور فرابنفش - مرئی می‌باشند. انرژی‌های باندگپ مستقیم در گستره‌های ۱/۸۷-۱/۸۲ eV می‌باشند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو ساختار؛ کبات آلومینات؛ روش حالت جامد؛ ساختار بلوری.

**KEYWORDS:** Nano structure; Cobalt aluminate; Solid state method; Crystal structures.

## مقدمه

منجر به افزایش سرعت نفوذ و واکنش پذیری اجزای واکنش همراه افزایش در سرعت واکنش حالت جامد می‌شود [۱].  $CoAl_2O_4$  از قدیم شناخته شده است و بسیار مورد توجه بوده است [۲]. در تشکیل فیلم نازک، کبات آلومینات‌ها به تازگی به‌عنوان صافی نوری برای لامپ‌های اتومبیل مورد توجه قرار گرفته‌اند.

واکنش حالت جامد اکسیدهای کبات و آلومینیوم روشی است که به‌طور گسترده برای تهیه آلومینات‌های پلی کریستال استفاده می‌شود. رسانایی بالای واکنشگرها و بیش‌ترین سطح تماس بین واکنش‌پذیری ذره‌ها برای انجام واکنش حالت جامد در دوره زمانی معقول، مطلوب است. افزایش دما یا تشکیل واکنشگر فعال‌تر

\*E-mail: ahakimyfard@jsu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

Analytic Jena AG (آلمان) Analytik Jena Specord 40  
(Analytical Instrumentation, Jena)

### تهیه نانو مواد کبالت آلومینات

برای سنتز نانو مواد مورد نظر در آزمایش‌های حالت جامد، ۰/۰۶۵ گرم (۵ میلی مول) از  $\text{CoCl}_2$  با ۰/۱۳۳ گرم (۱۰ میلی مول) از  $\text{AlCl}_3$  ( $S_1$  یا  $S_3$  یا  $S_5$ ) با ۰/۳۷۵ گرم (۱۰ میلی مول) از  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $S_2$  یا  $S_4$  یا  $S_6$ ) واکنش داد. برای این هدف، مواد اولیه در هاون مخلوط شدند تا یک پودر نرم و همگن به دست آمد. پودر به دست آمده وارد کروزه ۲۵ میلی لیتری شد و در یک مرحله در ۷۰۰ ( $S_1$  و  $S_2$ )، ۸۰۰ ( $S_3$  و  $S_4$ ) و ۹۰۰ درجه سلسیوس ( $S_5$  و  $S_6$ ) به مدت ۸ ساعت گرما داده شد. سپس کروزه به‌طور نرمال در کوره به دمای اتاق سر شد. رنگ فراورده‌های به دست آمده آبی رنگ می باشد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### مشخصه یابی

ترکیب‌های فازی نانو مواد  $S_1$ - $S_6$  توسط فناوری پراش پودر پرتو X بررسی می شوند. شکل (الف - خ) ۱ الگوهای پرتو X مواد سنتز شده را در گستره زاویه 2θ برابر با ۹۰-۱۰ درجه نشان می‌دهد. شکل ۱ نشان می‌دهد که مواد سنتز شده در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی Fd-3m کریستالیزه شده اند. پارامترهای سلولی مواد سنتز شده برابر با  $a=b=c=8/1 \text{ \AA}$  می‌باشد [۲۵]. بررسی داده‌های به دست آمده از پراش پرتو X (جدول ۱) نشان دادند که نوع ماده اولیه نمک آلومینیوم و همچنین دمای سنتز نانو مواد کبالت آلومینات بر روی اندازه بلورک مواد به دست آمده تأثیر محسوسی دارد. داده‌ها نشان دادند که در صورت استفاده از نمک آلومینیوم نیترات و استفاده از دمای سنتز ۹۰۰ درجه سلسیوس، اندازه بلورک ماده سنتز شده افزایش یافت. همچنین داده‌ها نشان دادند که در صورت استفاده از هر کدام از انواع نمک‌های آلومینیوم استفاده شده در کار حاضر، خلوص مواد به دست آمده بالاست و ناخالصی خاصی دیده نمی‌شود. داده‌ها نشان می‌دهند که نمونه‌های  $S_1$  و  $S_4$  بالاترین اندازه بلورک را دارند که نشان می‌دهد تأثیر دمای سنتز بر روی اندازه بلورک برای نمک‌های گوناگون متفاوت است. وقتی که از نمک آلومینیوم کلرید استفاده می شود، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس اندازه بلورک بالاست. اما وقتی که از آلومینیوم نیترات استفاده می شود، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس اندازه بلورک افزایش می‌یابد.

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$  جذب مشخص در گستره ۶۰۰-۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که به آن رنگ آبی روشن را می‌دهد. روش‌های شیمیایی گوناگونی برای سنتز رنگدانه‌های  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  استفاده شده اند. همه آن‌ها مستلزم دماهای به نسبت بالا، بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس می‌باشند [۴]. کبالت آلومینات یک رنگدانه بسیار پایدار با مقاومت عالی به نور، هوازدگی و غیره می باشد که منجر به استفاده گسترده آن‌ها به‌عنوان رنگدانه سرامیک شده است.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  و رنگدانه‌های دیگر برای رنگی کردن فراورده‌های سرامیکی با واکنش‌های فاز جامد سنتز می شوند. این سنتز نیازمند مخلوط کردن دو یا چند نوع پودر و گرمادهی به آن‌ها در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد. ترکیب شیمیایی و اندازه ذره رنگدانه‌های به دست آمده یکنواخت نیست و سطح ناخالصی‌ها بالاست [۵]. مطالعه‌های زیادی بر روی انواع روش‌ها برای سنتز این نانو رنگدانه انجام شده اند که شامل روش سل - ژل [۶]، هیدروترمال [۸، ۷]، سنتز با استفاده از پیش ماده‌های آلی یا معدنی [۹] می‌باشد. همچنین، کبالت آلومینات را می‌توان با روش‌های گوناگونی مانند کمپلکس کردن پلیمری شده [۱۰]، نمک مذاب [۱۱، ۱۲]، پلی اول [۱۳]، سوزاندن در دماهای پایین [۱۴]، هم‌رسوبی [۱۵، ۱۲]، سل ژل [۱۸ - ۱۶]، ژل-سیترات [۱۹]، نشانش بخار شیمیایی آلی - فلزی (MOCVD) [۲۰]، پیش ماده کیلیت کننده EDTA [۲۱]، پیش ماده کیلیت گلیسین [۲۲]، هیدروترمال [۱۷]، پیرولیز آئروسول پلیمری [۲۳] و فرایند میسلی کردن معکوس [۲۴] سنتز نمود. این مطالعه روش سنتز حالت جامد نانو پودرهای  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  نانو ساختار را با استفاده از مواد اولیه  $\text{CoCl}_2$ ،  $\text{AlCl}_3$  و  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  نشان می‌دهد. تا آنجا که بررسی شد، هیچ اطلاعاتی در منابع در مورد سنتز نانو ذره‌های  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  در شرایط حاضر وجود ندارد. انرژی‌های باند گپ نانو مواد سنتز شده از طیف‌های فرابنفش - مرئی تخمین زده شدند.

### بخش تجربی

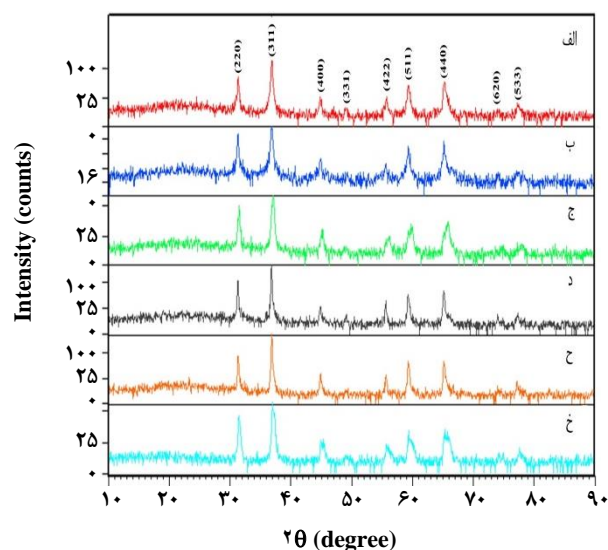
#### مواد و وسایل

همه مواد شیمیایی استفاده شده از درجه آنالیزی می‌باشند که از منابع تجاری تهیه شدند و بدون خالص سازی بیش‌تر استفاده شدند. شناسایی فاز بر پراش پرتو D500 X (زیمنس AG، مونیخ، آلمان) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  انجام شدند. ریخت شناسی مواد سنتز شده با یک میکروسکوپ الکترونی نشر می دان مورد بررسی قرار گرفت (هیلتچی FESEM مدل S-4160). طیف‌های جذبی با یک دستگاه

از مواد اولیه آلومینیوم کلرید استفاده می شود، میانگ اندازه ذره‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس بین ۹۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. البته وقتی که دمای واکنش به ۸۰۰ درجه سلسیوس تغییر اید، یک همگنی در اندازه ذره‌ها به چشم می‌خورد و اندازه ذره‌ها بین ۲۰ تا ۲۶ نانومتر است. هرچند، با افزایش دمای واکنش به ۹۰۰ درجه سلسیوس اندازه ذره‌ها افزایش یافته است. وقتی که از ماده اولیه آلومینیوم نیترات استفاده می‌شود، میانگین اندازه ذره‌ها کم‌تر از زمانی است که از آلومینیوم کلرید استفاده می‌شود. در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس اندازه ذره‌ها در حدود ۲۴ تا ۲۸ نانومتر است. زمانی که دمای واکنش افزایش می‌یابد، میانگین اندازه ذره‌ها افزایش یافته و به ۳۴ تا ۳۶ نانومتر می‌رسد. هرچند با افزایش دمای واکنش به ۹۰۰ درجه سلسیوس، به دلیل تشکیل سریع‌تر نانومواد و عدم اجازه به بزرگ شدن هسته و افزایش تعداد هسته‌های نانومواد، اندازه ذره‌ها کاهش یافته و میانگین اندازه ذره‌ها به ۱۶ تا ۱۸ نانومتر می‌رسد. با توجه به داده‌ها می‌توان دریافت که تأثیر دمای واکنش بر اندازه ذره‌های نمک‌های گوناگون متفاوت است.

طیف‌های جذبی و انرژی‌های باندگپ نوری نانو مواد  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  به‌دست آمده از طیف‌های جذبی UV-Vis در شکل ۴ نشان داده شده است. بر طبق نتیجه‌های پاسکال و همکاران رابطه بین ضریب جذب و انرژی فوتون فرودی را می‌توان به صورت  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  به‌دست آورد که A و  $E_g$  به ترتیب ثابت و انرژی باندگپ مستقیم است. این انرژی باندگپ مستقیم توسط برون یابی قسمت خطی منحنی به محور انرژی محاسبه می‌شود. این داده‌ها نشان می‌دهند که انرژی‌های باندگپ مستقیم نانو مواد به‌دست آمده تحت تاثیر نوع ماده خام و دمای واکنش هستند. یافت شد که انرژی‌های باندگپ  $S_3$  و  $S_1$  به ترتیب کوچک‌تر از  $S_2$  و  $S_4$  می‌باشند. هرچند، وقتی که دمای واکنش به ۹۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد، زمان واکنش اثر مهم‌تری بر انرژی باندگپ دارد و مقدار برای  $S_6$  کوچک‌تر از  $S_5$  است. هرچند، باید توجه داشت که اختلاف بین مقادیر انرژی کم‌تر از ۰/۰۶ ولت است. ولی این مقدار اثر زیادی بر رنگ مواد به‌دست آمده دارد که در شکل ۵ نشان داده شده است.

شکل ۵ رنگ پودرهای سنتز شده را نشان می‌دهد. این داده‌ها نشان می‌دهند که موقع استفاده از آلومینیوم کلرید به‌عنوان منبع آلومینیوم، یک رنگ آبی زیبا در ۸۰۰ درجه سلسیوس ( $S_3$ ) به‌دست می‌آید. هرچند، موقع استفاده از آلومینیوم نیترات ( $S_6$ ),



شکل ۱- الگوهای PXRD نمونه های الف)  $S_1$ ، ب)  $S_2$ ، ج)  $S_3$ ، د)  $S_4$ ، ح)  $S_5$  و خ)  $S_6$ .

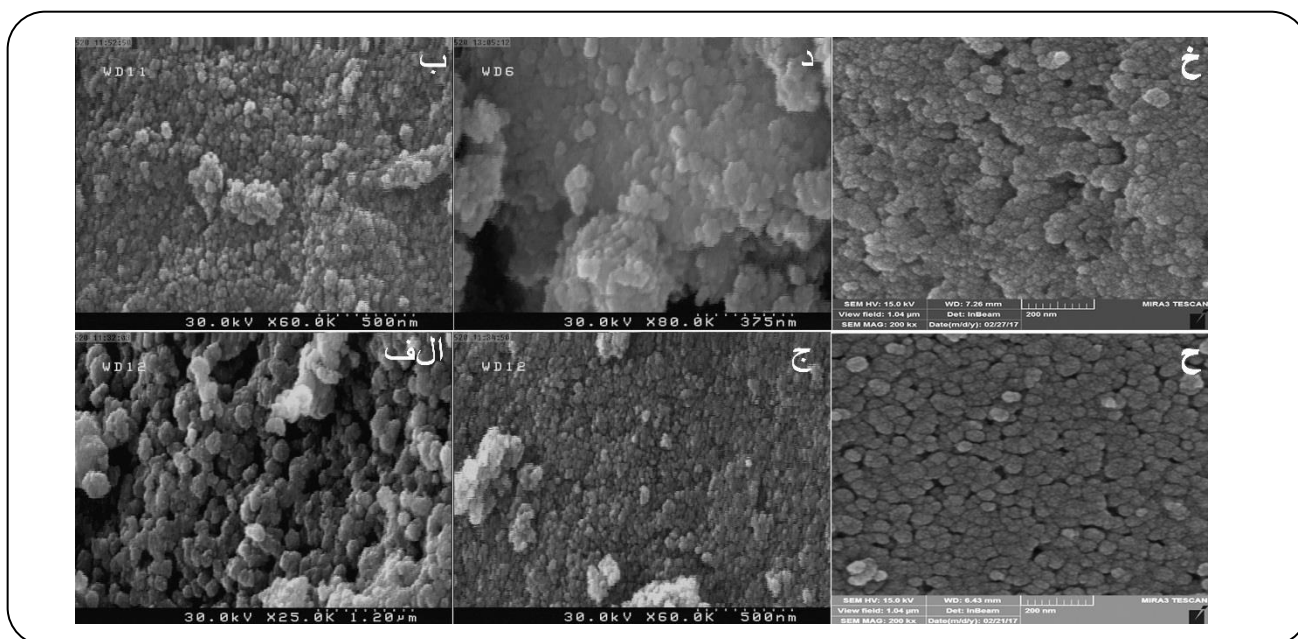
جدول ۱ اندازه‌های بلورک های نمونه‌های سنتز شده را که توسط معادله شرر محاسبه شد، نشان می‌دهد. زاویه پیک انتخاب شده با استفاده از شدیدترین پیک  $hkl = 311$  در نظر گرفته شد. در معادله شرر، D ضخامت کل نمونه بلوری،  $\lambda$  طول موج پراش پرتو X ( $0.154$  نانومتر) و K ثابت شرر ( $0.9$ )،  $B_{1/2}$ ، FWHM است که پهناى پیک در نصف ارتفاع شدیدترین پیک است و  $\theta$  نصف زاویه پراش است که در آن پیک قرار دارد.

$$\cos \theta = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{1}{B_{1/2}}$$

شکل ۲ تصویر FESEM نانو مواد سنتز شده را نشان می‌دهد. تصویرها نشان می‌دهند که ریخت شناسی نانو مواد به‌دست آمده، ذره‌های کروی است. بر طبق پروفایل پراکندگی اندازه ذره مواد سنتز شده که در شکل ۳ نشان داده شده است، آشکار است که دمای واکنش بر همگنی اندازه ذره مواد سنتز شده اثر دارد. وقتی که دمای واکنش ۹۰۰ درجه سلسیوس است، همگنی بالاست. همچنین آشکار است که ماده اولیه  $\text{AlCl}_3$  ماده با اندازه قطر بسیار کوچک‌تر را به سبب واکنش پذیری این ماده در مخلوط واکنش سبب می‌شود. شکل ۳ پروفیل اندازه میانگین ذره‌های مواد سنتز شده را نشان می‌دهد. داده‌های به دست آمده از پروفیل‌های ترسیم شده وابستگی اندازه ذره‌ها را به دمای واکنش و نوع ماده اولیه به روشنی نشان می‌دهند. مشخص است که وقتی

جدول ۱- داده های اندازه بلورک نانو مواد سنتز شده.

نمونه	$2\theta$	$\theta$	$B_{1/2} (^{\circ})$	$B_{1/2} (\text{rad})$	$\cos\theta$	D (nm)
S <sub>1</sub>	۳۶٫۹۵۹	۱۸٫۴۷۶۵	۰٫۲۵۵۸۰	۰٫۰۴۴۶۲۳	۰٫۹۴۸۵	۳۳
S <sub>2</sub>	۳۶٫۸۵۵	۱۸٫۴۲۷۵	۰٫۳۸۳۸۰	۰٫۰۶۶۹۵۲	۰٫۹۴۸۷	۲۲
S <sub>3</sub>	۳۷٫۱۱۰	۱۸٫۵۵۵۰	۰٫۵۷۵۶۰	۰٫۱۰۰۴۱۰	۰٫۹۴۸۰	۱۴
S <sub>4</sub>	۳۶٫۷۷۷	۱۸٫۳۸۸۵	۰٫۲۵۵۸۰	۰٫۰۴۴۶۲۳	۰٫۹۴۸۹	۳۳
S <sub>5</sub>	۳۶٫۹۸۴	۱۸٫۴۹۲۰	۰٫۴۴۰۷۹	۰٫۰۷۶۸۹۳	۰٫۹۴۸۴	۱۹
S <sub>6</sub>	۳۶٫۸۹۲	۱۸٫۴۴۶۰	۰٫۴۴۰۷۲	۰٫۰۷۶۸۸۱	۰٫۹۴۸۶	۱۹

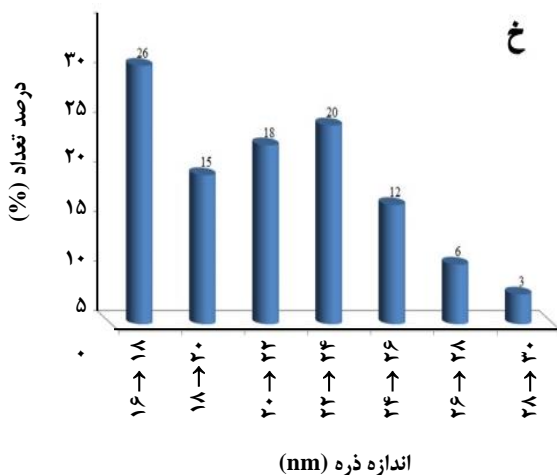
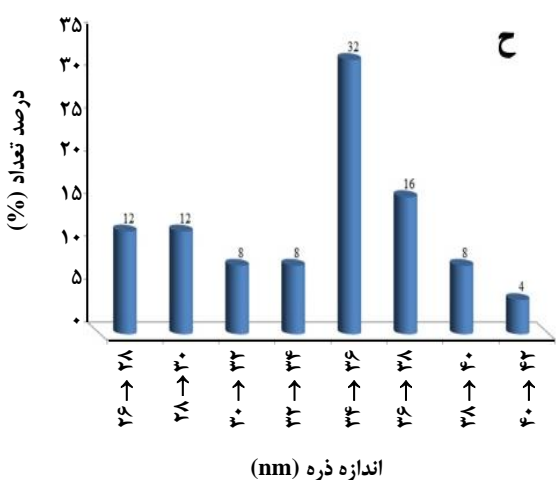
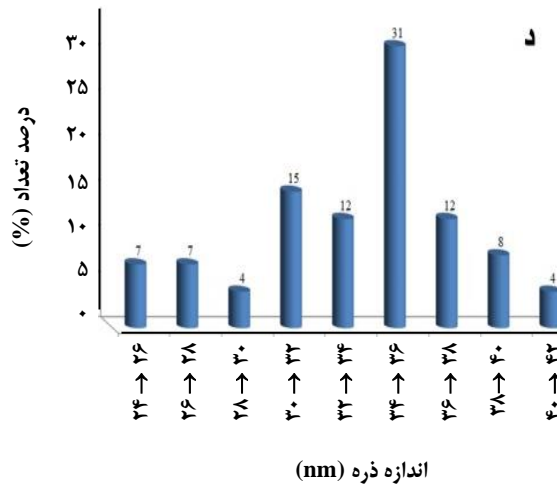
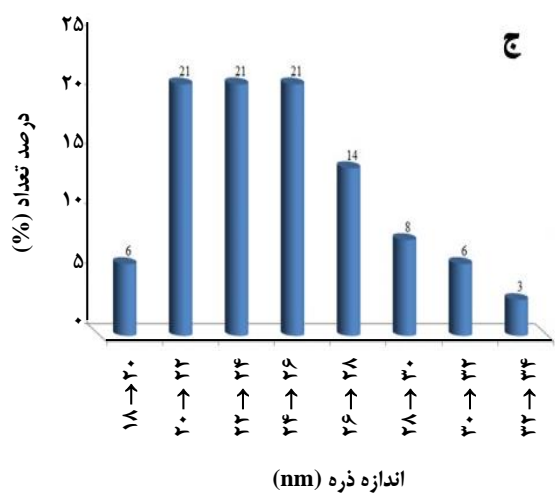
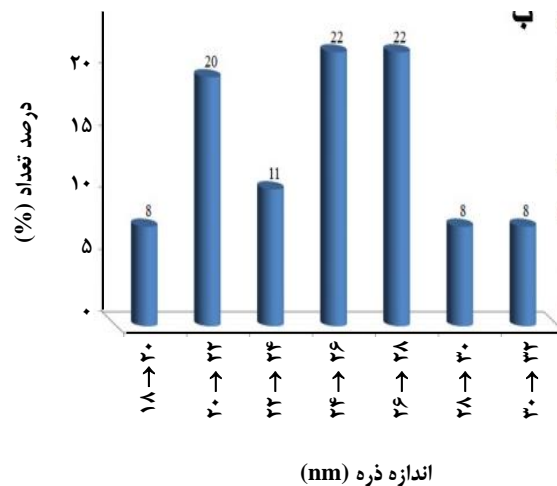
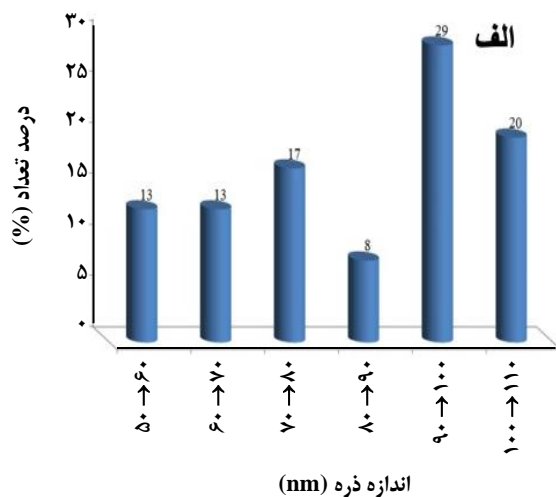
شکل ۲- تصویرهای FESEM نمونه های الف) S<sub>1</sub>، ب) S<sub>2</sub>، ج) S<sub>3</sub>، د) S<sub>4</sub>، ح) S<sub>5</sub> و خ) S<sub>6</sub>.

به خوبی تحت شرایط حالت جامد کریستالیزه شدند. داده‌ها نشان دادند که نوع ماده اولیه اثرهای مهمی بر رشد فاز بلوری داشت. بررسی داده‌های به دست آمده از پراش پرتو X (جدول ۱) نشان دادند که نوع ماده اولیه نمک آلومینیوم و همچنین دمای سنتز نانو مواد کبالت آلومینات بر روی اندازه بلورک مواد به دست آمده تأثیر محسوسی دارد. داده‌ها نشان دادند که در صورت استفاده از نمک آلومینیوم نیترات و استفاده از دمای سنتز ۹۰۰ درجه سلسیوس، اندازه بلورک ماده سنتز شده افزایش یافت. همچنین داده‌ها نشان دادند که در صورت استفاده از هر کدام از انواع نمک‌های آلومینیوم استفاده شده در کار حاضر، خلوص مواد به دست آمده بالاست و ناخالصی خاصی دیده نمی‌شود.

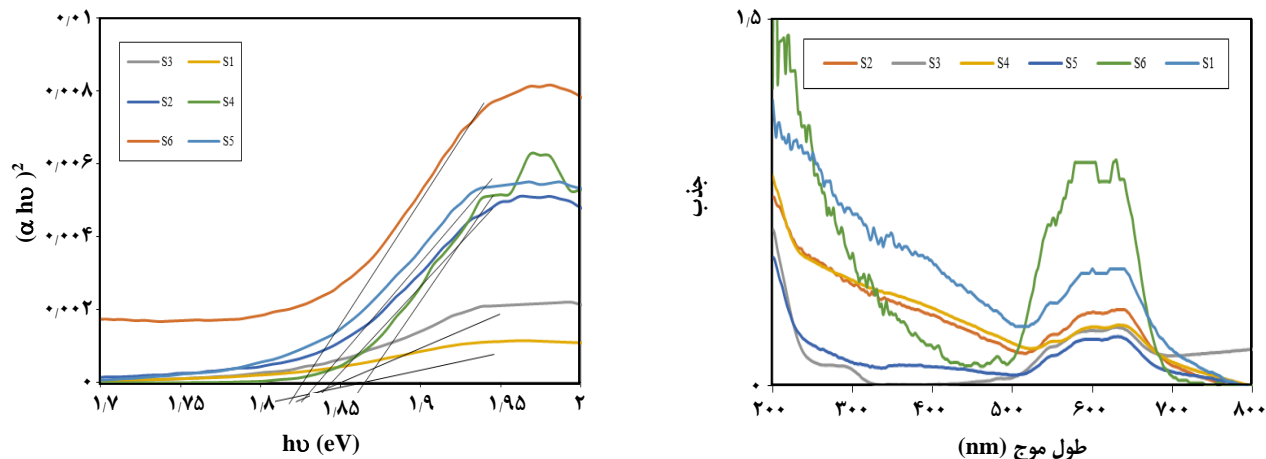
رنگ آبی در ۹۰۰ درجه سلسیوس به دست می‌آید. آشکار است که رنگ نمونه‌های دیگر آبی تیره است. آشکار است که رنگ نمونه‌های S<sub>2</sub>، S<sub>4</sub> و S<sub>5</sub> مخلوط رنگ آبی روشن و تیره است. بنابراین آشکار است که شرایط سنتز S<sub>3</sub> و S<sub>6</sub> برای به دست آوردن رنگ آبی زیبا در مقیاس نانو مناسب است.

### نتیجه گیری

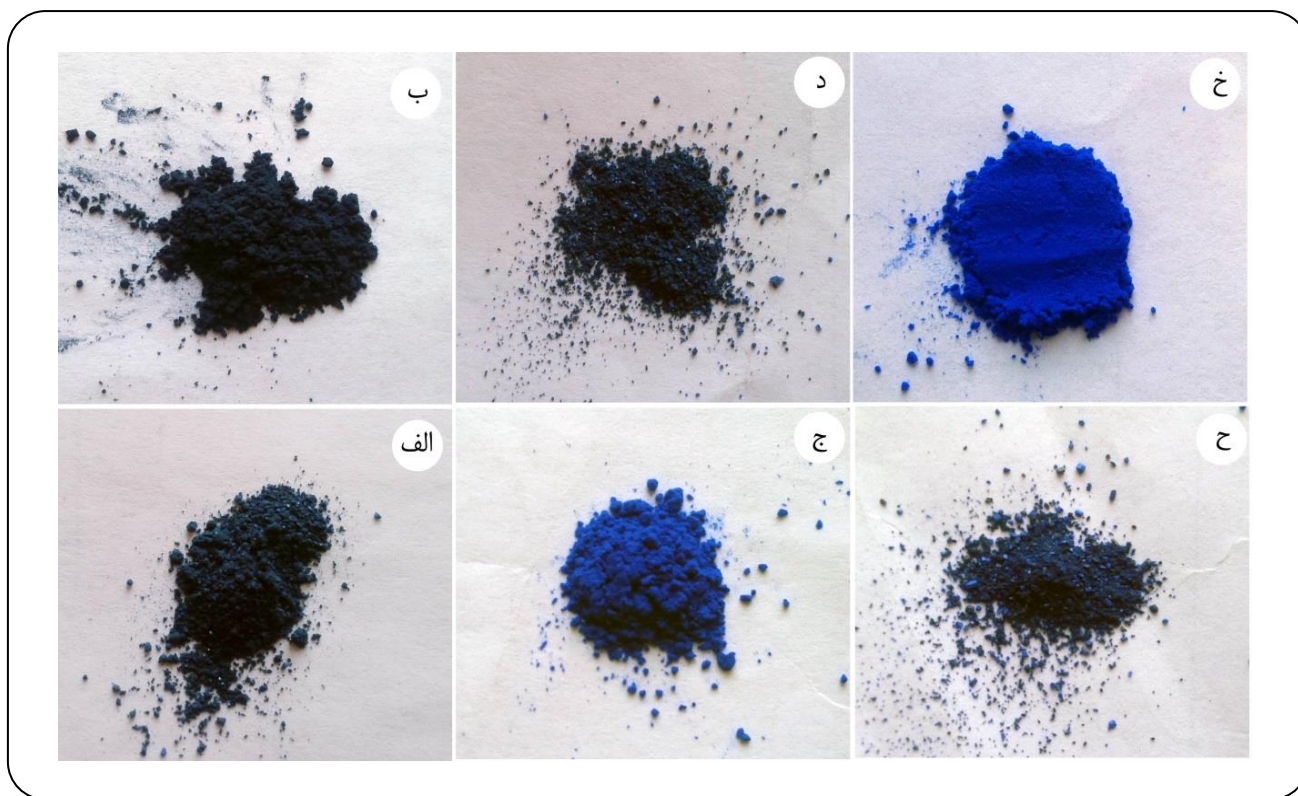
این مطالعه سنتز حالت جامد نانو مواد CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بسیار بلوری را توصیف می‌کند. یک مطالعه مقایسه ای از اثرهای نوع مواد خام و دماهای واکنش بر رشد بلور و پراکندگی اندازه ذره مواد سنتز شده بررسی شد. الگوهای PXRD نشان دادند که نانو مواد CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



شکل ۳- پروفیل پراکندگی اندازه ذره. الف) S<sub>1</sub>، ب) S<sub>2</sub>، ج) S<sub>3</sub>، د) S<sub>4</sub>، ح) S<sub>5</sub> و خ) S<sub>6</sub>.



شکل ۴- راست) طیف های جذبی و چپ ( انرژی های باندگپ مستقیم مواد به دست آمده.



شکل ۵ - تصاویرهای رنگ مواد به دست آمده که الف) S1، ب) S2، ج) S3، د) S4، ح) S5 و خ) S6.

بالاست. اما وقتی که از آلومینیوم نیترات استفاده می شود، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس اندازه بلورک افزایش می یابد.

داده ها نشان می دهند که نمونه های S1 و S4 بالاترین اندازه بلورک را دارند که نشان می دهد تأثیر دمای سنتز بر روی اندازه بلورک برای نمک های گوناگون متفاوت است. وقتی که از نمک آلومینیوم کلرید استفاده می شود، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس اندازه بلورک

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۲

## مراجع

- [1] Deraz N.M., Formation and Characterization of Cobalt Aluminate Nano-Particles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**: 4036 - 4046 (2013).
- [2] Lavren Ćiĉ Ćstangar U., Orel B., Preparation and Spectroscopic Characterization of Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**: 771-775 (2003).
- [3] Reisfeld R., Chernyak V., Eyal M., Jørgensen C.K., Irreversible Spectral Changes of Cobalt(II) by Moderate Heating in Sol-Gel Glasses, and their Ligand Field Rationalization, *Chem. Phys. Lett.*, **164(2-3)**: 307-312 (1989).
- [4] Ji L., Tang S., Zeng H.C., Lin J., Tan K.L.,  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol-Gel-Made  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts from Organometallic Precursors, *Appl. Catal. A: General.*, **207(1-2)**: 247-255 (2001).
- [5] Obata S., Kato M., Yokoyama H., Iwata Y., Kikumoto M., Sakurada O., Synthesis of Nano  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Pigment for Ink-Jet Printing to Decorate Porcelain, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**: 208-213 (2011).
- [6] Bolt P.H., Habraken F.H.P.M., Geus J.W., Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study, *J. Solid State Chem.*, **135(1)**: 59-69 (1998).
- [7] Chen Z.-Z., Shi E.-W., Li W.-J., Zheng Y.-Q., Zhuang J.-Y., Xiao B., Zhong W.-Z., Preparation of Nanosized Cobalt Aluminate Powders by a Hydrothermal Method, *Mater. Sci. Eng. B.*, **107(2)**: 217-223 (2004).
- [8] Cho W.-S., Kakihana M., Crystallization of Ceramic Pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Nanocrystals from Co-Al Metal Organic Precursor. *J. Alloys Compd.*, **287(1-2)**: 87-90 (1999).
- [9] Melo D.M.A., Cunha J.D., Fernandes J.D.G., Bernardi M.I., Melo M.A.F., Martinelli A.E., Evaluation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  as Ceramic Pigments, *Mater. Res. Bull.*, **38(9-10)**: 1559-1564 (2003).
- [10] Cho W. S., Kakihana M., Crystallization of Ceramic Pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Nanocrystals from Co-Almetal Organic Precursor, *J. Alloys Compd.*, **287(1-2)**: 87-90 (1999).
- [11] Ouahdi N., Guillemet S., Durand B. et al., Synthesis of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  by Double Decomposition Reaction between  $\text{LiAlO}_2$  and Molten  $\text{KCoCl}_3$ , *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28(10)**: 1987-1994 (2008).
- [12] Melo D.M.A., Cunha J.D., Fernandes J.D.G., Bernardi M.I., Melo M.A.F., Martinelli A.E., Evaluation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  as Ceramic Pigments, *Mater. Res. Bull.*, **38(9-10)**: 1559-1564 (2003).
- [13] Merikhi J., Jungk O.H., Feldmann C., Sub-Micrometer  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Pigment Particles—Synthesis and Preparation of Coatings, *J. Mater. Chem.*, **10(6)**: 1311-1314 (2000).
- [14] Li W., Li J., Guo J., Synthesis and Characterization of Nanocrystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Spinel Powder by Low Temperature Combustion, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23(13)**: 2289-2295 (2003).
- [15] Chokkaram S., Srinivasan R., Milburn D.R., Davis B.H., Conversion of 2-Octanol over Nickel-Alumina, Cobalt-Alumina, and Alumina Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **121(2-3)**: 157-169 (1997).

- [16] Chemlal S., Larbot A., Persin M., Sarrazin J., Sghyar M., Rafiq M., [Cobalt Spinel  \$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$  via Sol-Gel Process: Elaboration and Surface Properties](#), *Mater. Res. Bull.*, **35(14-15)**: 2515–2523 (2000).
- [17] Sales M., Valentín C., Alarcón J., [Cobalt Aluminate Spinel-Mullite Composites Synthesized by Sol-Gel Method](#), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17(1)**: 41–47 (1997).
- [18] Kurajica S., Tkalcec E., Schmauch J.,  [\$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$ -Mullite Composites Prepared by Sol-Gel Processes](#), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27(2-3)**: 951–958 (2007).
- [19] Zayat M., Levy D., [Blue  \$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$  Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods](#), *Chem. Mater.*, **12(9)**: 2763–2769 (2000).
- [20] Carta G., Casarin M., Habra E. N., Natali M., Rossetto G., Sada C., Tondello E., Zanella P., [MOCVD Deposition of  \$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$  Films](#), *Electrochimica Acta.*, **50(23)**: 4592–4599 (2005).
- [21] Wang C., Bai X., Liu S., Liu L., [Synthesis of Cobalt-Aluminum Spinels Via EDTA Chelating Precursors](#), *J. Mater. Sci.*, **39**: 6191–6201 (2004).
- [22] Wang C., Liu S., Liu L., Bai X., [Synthesis of Cobalt Aluminate Spinels Via Glycine Chelated Precursors](#), *Mater. Chem. Phys.*, **96(2-3)**: 361–370 (2006).
- [۲۳] Guorong H., Xinrong D., Yanbing C., Zhongdong P., [Synthesis of Spherical  \$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$  Pigment Particles with High Reflectivity by Polymeric-Aerosol Pyrolysis](#), *Rare Metals.*, **26(3)**: 236–241 (2007).
- [۲۴] Chandradass J., Balasubramanian M., Kim K.H., [Size Effect on the Magnetic Property of  \$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$  Nanopowders Prepared by Reverse Micelle Processing](#), *J Alloys Compd.*, **506(1)**: 395–399 (2010).
- [25] Popovic J., Tkalcec E., Grzeta B., Kurajica S., Rakvin B., [Inverse Spinel Structure of Co-Doped Gahnite Note: Sample  \$\text{S}\_{10}\$ , Inversion Parameter = 0.248,  \$\text{CoAl}\_2\text{O}\_4\$](#) , *Am. Mineral.*, **94**: 771-776 (2009).