

بررسی ساختاری نانورنگدانه‌های آلومینات کبالت- روی ساخته شده به روش احتراق ژل

سعید باغشاهی، منیره چادر بافزاده، محمد مسعود محبی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

Baghshahi@ikiu.ac.ir

چکیده: نانورنگدانه‌های CoAl_2O_4 (۱)، ZnAl_2O_4 (۲)، $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (۳) با استفاده از کلریدهای کبالت، روی و آلومنیم به روش احتراق ژل ساخته شد. احتراق در دمای 500°C انجام شد و محصول به دست آمده در دماهای 700°C ، 900°C ، 1000°C و 1100°C کلسینه شد. آنالیزهای حرارتی برای بررسی رفتار حرارتی ژل‌های ساخته شده، پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختاری، رنگ‌سنجی برای بررسی مختصات رنگی نمونه‌ها و میکروسکوپ الکترونی روبیشی برای بررسی ریزساختاری پودر مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش کبالت ثابت شبکه کاهش یافت. دلیل این امر کوچکتر بودن شعاع یون کبالت در مقایسه با یون روی است. با افزایش دما نیز به دلیل پیشرفت واکنش و تشکیل بیشتر محلول جامد ثابت شبکه کاهش یافت. نتایج رنگ‌سنجی نمونه‌ها نشان داد که آبی ترین (بیشترین 5°C) و تیره‌ترین (7°C) در ترکیب با $x=0.6$ به دست آمد و نمونه کلسینه شده در دمای 900°C بهترین مشخصات را از نظر خواص رنگی داشت.

کلید واژه: نانو رنگدانه، اسپینل، آلومینات روی-کبالت، احتراق ژل.

۱- مقدمه

اسپینل آلومینات کبالت (CoAl_2O_4) که به آبی تنارد نیز معروف است، یکی از متداول‌ترین رنگدانه‌های سرامیکی است [۱] که در برابر عوامل حرارتی و شیمیایی، اسیدها، قلیاهای، نور و عوامل اتمسفری پایدار است که این امر آن را برای کاربردهای صنعتی مانند رنگ کردن سرامیک‌ها، شیشه، پلاستیک‌ها، رنگ، کاغذ، لاستیک و لامپ تلویزیون رنگی و غیره مناسب می‌سازد [۲-۵]. ساختار اسپینل با فرمول AB_2O_4 دارای ۶۴ موضع چهاروجهی و ۳۲ موضع هشت‌وجهی است. از بین این موضع، فقط ۸ موضع چهاروجهی و ۱۶ موضع هشت‌وجهی توسط کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی اشغال می‌شوند. اسپینل دو نوع نرمال و معکوس دارد [۷-۶]. علاوه بر این دو ساختار ایده‌آل اسپینل می‌تواند به صورت مخلوط نیز تشکیل شود که در آن توزیع کاتیون‌ها در موضع چهار و هشت‌وجهی نامنظم است [۸].

استفاده از رنگدانه‌هایی با ساختار اسپینل باعث افزایش استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، دمای سینتر پایین و سهولت وارد کردن یون‌های رنگی مختلف در شبکه می‌شود که در نتیجه می‌توان رنگدانه‌هایی با رنگ‌های مختلف ایجاد کرد [۶-۱۱]. در این میان آلومینات کبالت دارای ساختار اسپینل نرمال است ولی کبالت گران قیمت است و مشکلات زیستمحیطی زیادی را ایجاد می‌کند. بنابراین محققین سعی کرده‌اند آن را در ساختارهای مختلف از جمله ZnAl_2O_4 (گاهنیت) وارد کنند تا مشکلات زیست محیطی را کاهش دهند [۱۲-۱۶].

و همکارانش [۱۲] یک روش پلیمری را برای ساخت رنگدانه $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ به کار برندند که در آن استات کیالت، نیترات‌های آلومینیم و روی، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول استفاده و عملیات حرارتی نهایی در 400°C ، 700°C و 900°C انجام شد. آن‌ها گزارش کردنده که در نمونه حرارت داده شده در 800°C افزایش میزان کیالت پارامتر شبکه را از حدود 570 Å به $800\text{ Å}/95\text{ Å}$ افزایش و اندازه بلورک را از 39 nm به 22 nm کاهش داد. نمونه‌های ساخته شده یک جذب قوی در ناحیه 630 nm (مریبوط به رنگ‌های زرد، نارنجی و قرمز) و بنابراین یک بازتابش در رنگ‌های مکمل یعنی بنفش، آبی و فیروزه‌ای به مرکزیت آبی نشان دادند. Popovic و همکارانش [۱۳] از روش سل-ژل برای ساخت این رنگدانه‌ها استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردنده که افزودن کیالت باعث یک افزایش غیریکنواخت در پارامتر شبکه و به وجود آمدن ساختار اسپینل معکوس شد. Visinescu و همکارانش [۱۴] نانورنگدانه‌های $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ را با استفاده از نشاسته به عنوان عامل ژل کننده و یک عملیات حرارتی در 800°C سنتز کردند. Kurajica و همکارانش [۱۵] این رنگدانه‌ها را با استفاده از روش سل-ژل و عملیات حرارتی در دماهای مختلف ساختند. آن‌ها مشاهده کردنده که با حرارت دادن در دماهای پایین‌تر اکسایش جزئی Co^{2+} به Co^{3+} رخ داد و یون‌های Co^{3+} در مواضع هشت‌وجهی جای گرفتند که باعث ایجاد رنگ سبز شد، در حالی که با عملیات حرارتی در دمای بالای 200°C یون‌های Co^{3+} به Co^{2+} که مواضع چهار‌وجهی را اشغال کردنده احیاء شدند و رنگ از سبز به آبی تغییر کرد. Osorio و همکارانش [۱۶] نانورنگدانه‌های صورتی $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ را با استفاده از یک روش هم‌رسوبی و کلسانیسیون در 700°C سنتز کردند. آن‌ها معتقد بودند که اندازه ذرات تاثیر عمیقی بر عدد همسایگی یون‌های Co^{2+} دارد. هنگامی که اندازه ذرات بزرگ است عدد همسایگی چهار و هنگامی که نانوسایز است عدد همسایگی ۶ است.

سنتز احتراقی محلول به عنوان روشی مناسب برای تولید پودرهای سرامیکی اکسیدی از جمله کاتالیست‌ها، رنگدانه‌ها، اجزای تشکیل دهنده پیل‌های سوختی و غیره به کار برده می‌شود [۱۷]. از ویژگی‌های باز روش خود احتراقی محلول، ساده بودن، سرعت بالا و یکنواختی توزیع افزودنی‌های در رنگدانه است. پارامترهای گوناگونی برای بهینه کردن خواص پودر حاصل از سنتز احتراقی محلول در مراجع گزارش شده است. این خواص شامل اندازه ذرات و توزیع پودر، سطح ویژه پودر، و ریخت‌شناسی ذرات پودر است که با بهینه کردن آن‌ها می‌توان خواص مطلوب را ایجاد کرد [۱۸]. این روش توسط Kingsley [۱۹] برای تولید آلومینات‌های فلزی MAl_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Sr}, \text{Cu}$) برای ساخت پودر Li, ZnO [۲۰] و همکاران [۲۱] برای تهیه پودر CoAl_2O_4 و همکاران [۲۲] برای ساخت MgAl_2O_4 استفاده شده است. در پژوهش حاضر نانورنگدانه‌های $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ برای اولین بار با روش ژل احتراقی ساخته شد و تاثیر ترکیب ($x=0/4, 0/6, 0/8, 0/10$) و دمای کلسانیه کردن ($700^{\circ}\text{C}, 800^{\circ}\text{C}, 900^{\circ}\text{C}$ و 1000°C) بر ویژگی‌های بلورشناختی و خواص رنگدانه‌های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و روش ساخت

کلریدهای آلومینیم، روی و کیالت (با خلوص آزمایشگاهی) به نسبت استوکیومتری توزین و در آب یون‌زدایی شده حل شدند.

pH طبیعی در محلول‌های صورتی رنگ ساخته شده برابر با ۳ بود. سپس ۱۰۰ ml کربنات سدیم به محلول‌ها اضافه شد. در این مرحله کلریدها واکنش کرده و کربنات‌های حاصل به صورت رسوب تشکیل شدند. رسوبات صاف و چند مرتبه با آب مقطر و استون شسته شدند. آنگاه پودرهای حاصل در اسید نیتریک حل شدند تا نیترات تشکیل دهنند. سپس از اوره به عنوان سوخت با نسبت ۵٪ استفاده شد تا واکنش زیر صورت گیرد [۲۳]:



اوره در هنگام همزن با همزن مغناطیسی در دمای ۱۱۰°C اضافه شد تا محلولی شفاف به دست آید که در نهایت به یک ژل ارغوانی تبدیل شد ژل حاصل پس از خشک شدن، در دمای ۵۰۰°C برای ۱۵ دقیقه محترق شد تا یک توده متخلخل به دست آید. توده حاصل در دمای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C برای ۱ ساعت حرارت داده شد تا نانورنگدانه آبی به دست آید.

۳- مشخصه‌هایابی

برای بررسی واکنش‌های انجام شده در ژلهای ساخته شده از (Perkin Elmer, Pyri Diamond) DTA/TG گرمایش $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ استفاده شد. فازهای بلوری تشکیل شده با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips, CuKα) شناسایی شد. اندازه متوسط بلورک‌ها (d) با استفاده از رابطه دبای - شر محاسبه شد:

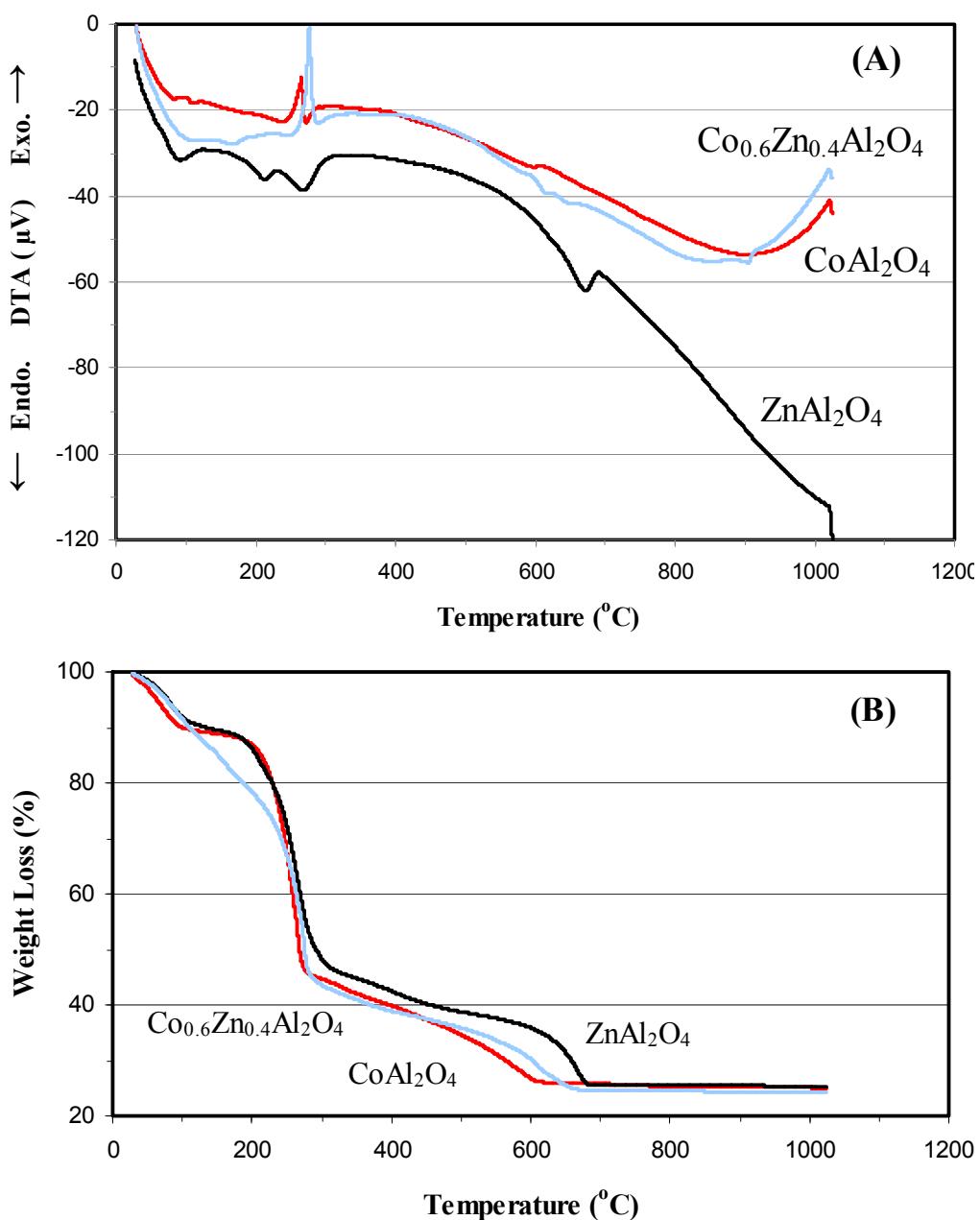
$$d = \frac{\cdot / 9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس، β پهنه‌ای پیک در نصف ارتفاع و θ زاویه پراش است.

برای اندازه‌گیری مختصات رنگی a^* , b^* , $CIEL^*$ از طیفسنج نوری (X-Rite SP64 Portable Sphere Based Spectrophotometer) استفاده شد. برای بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل FE SEM Hitachi S-4160 ساخت ژاپن استفاده شد. برای دستیابی به تصاویر با کیفیت سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد.

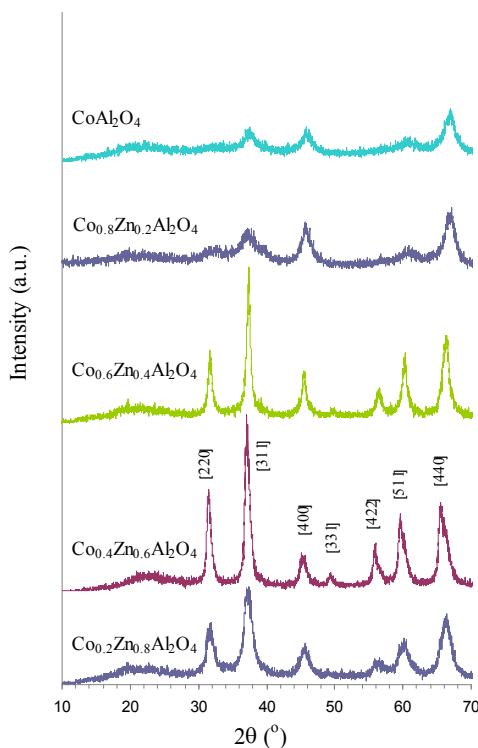
۴- نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی DTA/TG ژلهای نشان می‌دهد. واکنش گرمائیگر مشاهده شده در محدوده ۱۰۰°C که با یک کاهش وزن همراه است ناشی از خروج رطوبت و آب مقید است. پیک گرمایزی ظاهر شده در دمای ۲۷۵°C که آن نیز با یک کاهش وزن همراه است، مربوط به احتراق ژل است. پیک گرمائیگر واقع شده در محدوده ۶۷۰°C-۶۰۰°C نیز مربوط به تبلور فاز اسپینل است. به نظر می‌رسد با افزایش میزان کیالت تبلور اسپینل در دماهای پایین‌تری رخ می‌دهد. کاهش وزن مشاهده شده در این محدوده را می‌توان به تجزیه نیترات‌ها نسبت داد. در مورد ژلهای دارای ترکیب $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ و CoAl_2O_4 ، یک پیک گرمائیگر کوچک در حدود ۹۰۰°C مشاهده می‌شود و پس از آن یک پیک گرمایزا آغاز شده است.. در بخش‌های بعدی مقاله با کمک نتایج XRD نشان داده می‌شود که این رفتار ناشی از تشکیل فازهای Al_2O_3 است.

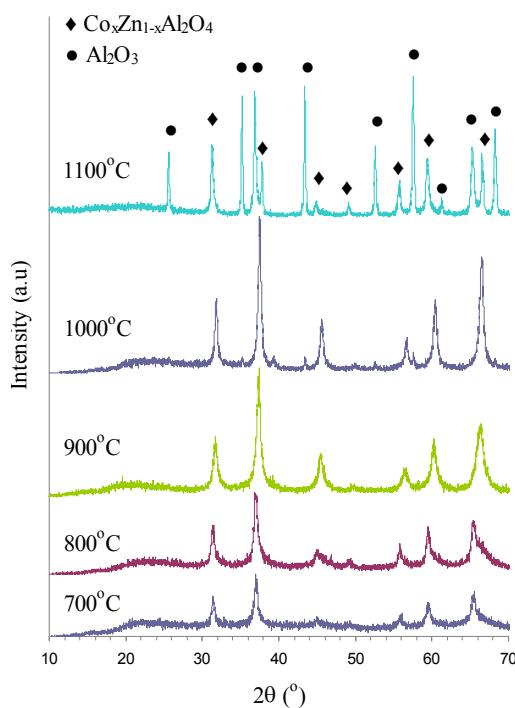


شکل ۱- آنالیز حرارتی ژلهای خشک شده، (الف) DTA و (ب) TG.

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلسینه شده با میزان کبالت متفاوت را نشان می‌دهند که با افزایش میزان کبالت شدت پیک‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. چنین پدیده‌ای نیز قبلاً گزارش نشده بود. به نظر می‌رسد تفسیر کامل این پدیده به بررسی‌های بیشتری نیاز دارد، اما با توجه به نتایج DTA که نشانگر کاهش دمای تبلور با افزایش میزان کبالت است می‌توان نتیجه گرفت که دمای 900°C برای نمونه دارای $x=0.6$ مناسب‌تر است نمونه‌های با کبالت بیشتر به دمای پایین‌تری برای تبلور نیاز داشتند.



شکل ۲- الگوهای XRD نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت کبالت حرارت داده شده در دمای 900°C .

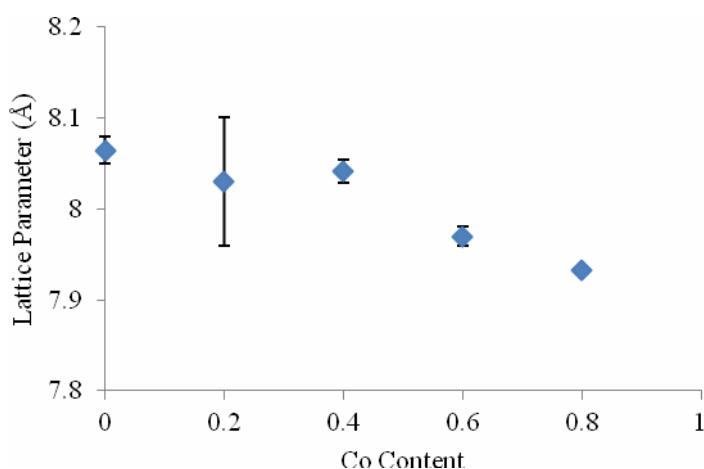


شکل ۳- الگوهای XRD نمونه $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ حرارت داده شده در دماهای مختلف.

شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ حرارت داده شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش دما تا 1000°C ، شدت پیک‌های فاز اصلی و در نتیجه درجه تبلور افزایش یافت. باریک‌تر شدن پیک‌ها با

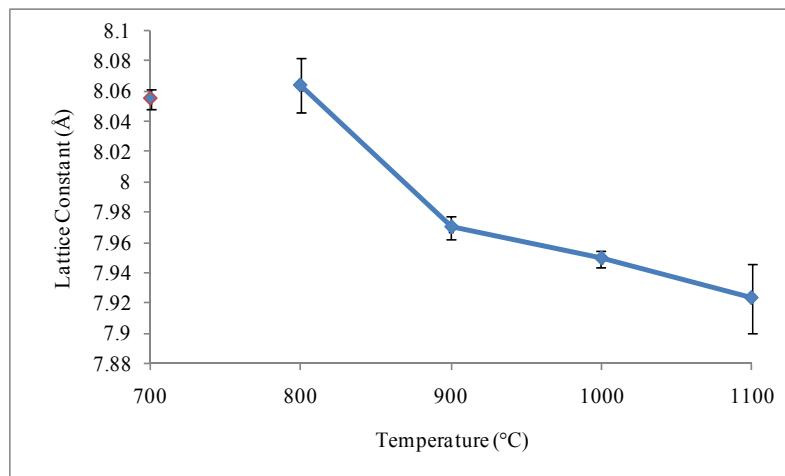
افزایش دما نشان گر رشد بیشتر بلورک‌های Al₂O₃ نیز ظاهر شده است که این واقعیت افزایش شدت پیک‌ها و درجه تبلور را توجیه می‌کند. الگوها نشان می‌دهند که در دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C پیک‌های Al₂O₃ در دمای حدود ۹۰۰°C آغاز می‌شود، اما به نظر می‌رسد مقدار آن در این دما در حدی نیست که نتایج DTA، تشکیل Al₂O₃ در دمای حدود ۹۰۰°C منجر می‌شود. برای مثال Cava و همکاران [۲۴] مشاهده توسط XRD شناسایی شود. این با مشاهدات سایر محققان نیز در تطابق است. تدریج به α -Al₂O₃ تبدیل می‌شود، اما شدت پیک‌های XRD این فاز تا دمای ۱۰۵۰°C بسیار ضعیف است و تنها در این دماس است که شدت آن (مانند آنچه که در تحقیق حاضر مشاهده می‌شود) به طور ناگهانی افزایش می‌یابد.

تأثیر جایگزینی روی با کبالت بر پارامتر شبکه در شکل ۴ نشان داده شده است. دیده می‌شود که با جایگزینی کبالت به جای روی پارامتر شبکه کاهش می‌یابد. دلیل این امر کوچک‌تر بودن شعاع یون Co^{2+} (0.58\AA) نسبت به یون Zn^{2+} (0.60\AA) است. Popovic و همکارانش [۱۳] عکس این روند را مشاهده کردند. دلیل این امر این است که در نمونه‌های آن‌ها با وارد کردن کبالت درجه‌ای از معکوس شدن ساختار اسپینل رخ داد. این بدین معنی است که بخشی از Co^{2+} جانشین Zn^{2+} در مواضع چهاروجهی و مابقی Co^{2+} جایگزین Al^{3+} در مواضع هشت‌وجهی ساختار ZnAl_2O_4 شدند و در نتیجه ثابت شبکه افزایش یافت. برخی از محققین مثل Duan و همکاران [۲۵] اعتقاد دارند که CoAl_2O_4 و ZnAl_2O_4 هر دو ساختار اسپینل نرمال دارند. آن‌ها مدعی بودند که با افزایش میزان کبالت، Co^{2+} جایگزین Zn^{2+} می‌شود، اما این واقعیت را که در این صورت ثابت شبکه باید کاهش می‌یافتد را نادیده گرفتند. با توجه به نتایجی که در تحقیق حاضر به دست آمد و مقایسه آن با نتایج دیگران به نظر می‌رسد که نوع مواد اولیه و فرآیند ساخت تاثیر به سزایی در نحوه تشکیل و نوع اسپینل حاصل دارد.

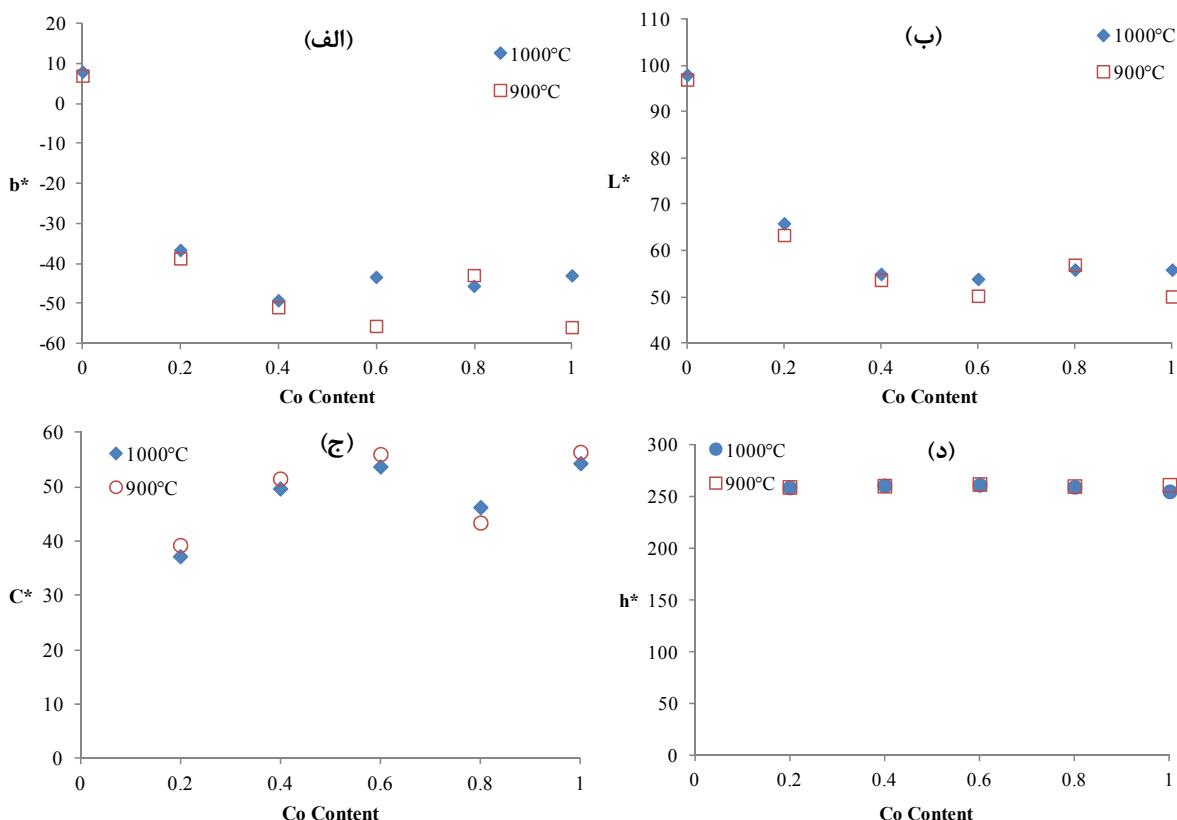


شکل ۴- تغییرات پارامتر شبکه با افزایش میزان کبالت در دمای ۹۰۰°C.

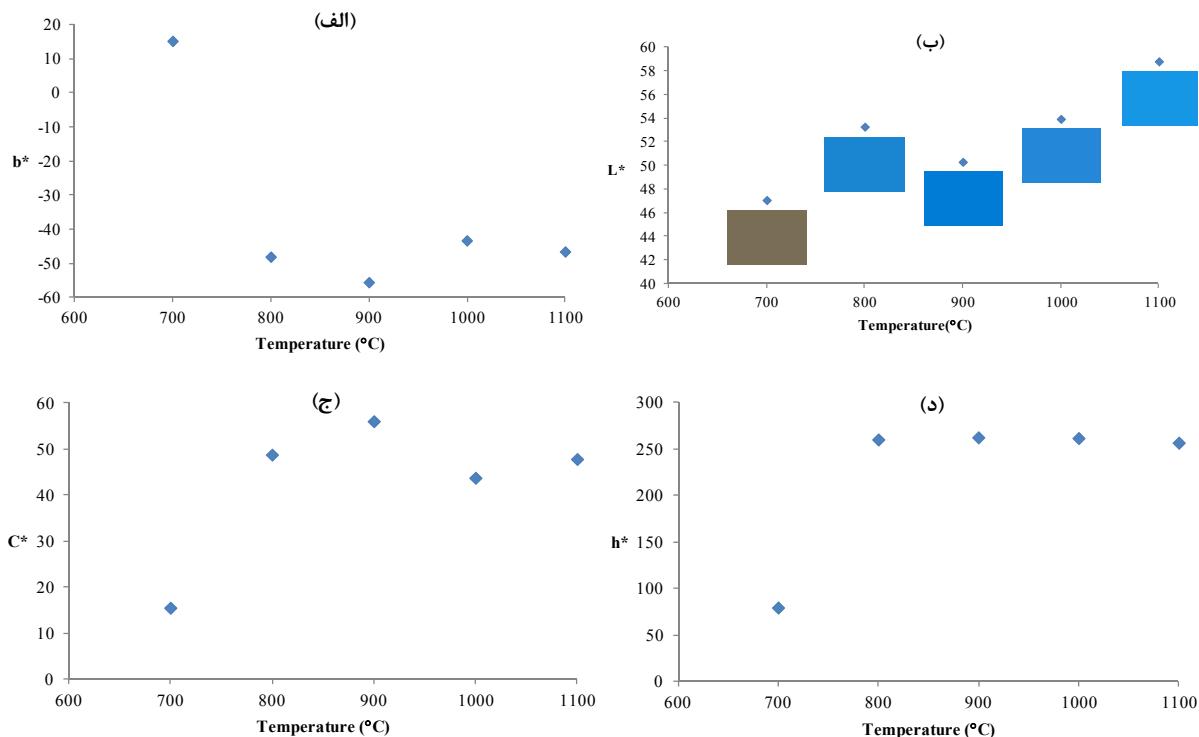
همان طور که در شکل ۵ دیده می‌شود پارامتر شبکه با افزایش دما نیز کاهش یافت. با افزایش دما در یک مقدار ثابت کبالت میزان واکنش محلول جامد بیشتر شد و در نتیجه پارامتر شبکه کاهش یافت. البته این روند در دمای ۷۰۰°C به دلیل کامل نشدن ساختار بلوری مشاهده نمی‌شود.

شکل ۵- تغییرات پارامتر شبکه با دما برای ترکیب .Co_{0.6}Zn_{0.4}Al₂O₄

به طور کلی انحلال یون خارجی باعث ایجاد تنفس در شبکه ساختار بلوری می‌شود که این امر منجر به تغییر میدان لیگاند در اطراف عامل رنگی می‌شود و بنابراین رنگ مشاهده شده تغییر می‌یابد. در رنگدانه‌های ساخته شده نیز با افزایش مقدار کیالت شدت رنگ آبی در نمونه‌ها افزایش یافت (شکل ۶-الف)، که این امر به دلیل قرار گرفتن یون Co²⁺ در مواضع چهاروجهی است که باعث ایجاد رنگ آبی در رنگدانه می‌شود. آبی‌ترین رنگ در ترکیب x=0/6 و دمای ۹۰۰°C حاصل شد.

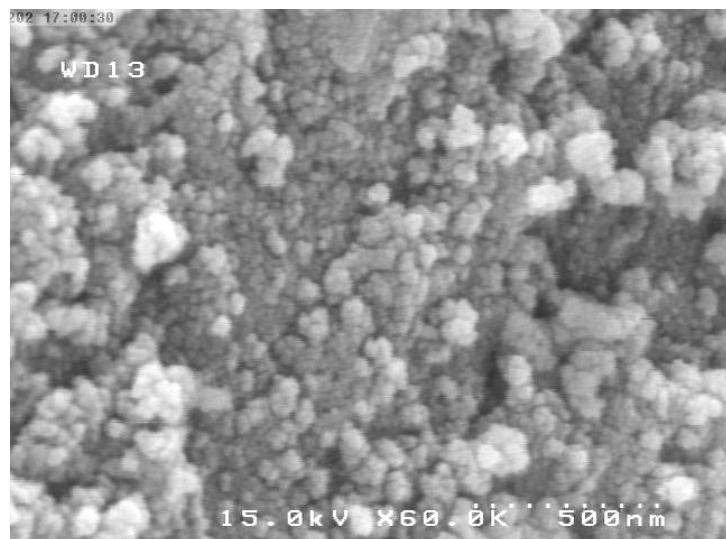
شکل ۶- نمودار تغییرات (الف) b^* , (ب) L^* , (ج) C^* و (د) h^* با افزایش میزان مقدار کیالت.

نتایج رنگ‌سنجدی همچنان نشان داد که روشنایی رنگدانه‌ها با افزایش مقدار کمالت کاهش یافت (شکل ۶-ب). این امر احتمالاً ناشی از جذب بیشتر نور توسط یون‌های کمالت جانشین شده در شبکه است. البته احتمالاً کوچکتر شدن بلورک‌ها [۲۶] و پراکنش نور در مرزدانه‌ها نیز در این امر بی تاثیر نیست. از طرفی دیده می‌شود که بیشترین مقدار C^* در $x=0/6$ حاصل شده است که با نتایج به دست آمده از b^* مطابقت دارد. h^* نیز که مقدار ثابتی است. با افزایش دما ابتدا شدت رنگ آبی افزایش (b^* منفی‌تر) و سپس کاهش پیدا کرد (شکل ۷-الف). افزایش شدت رنگ آبی با دما را می‌توان به جانشینی بهتر کمالت به جای روی و کاهش آن در دماهای 1000 و 1100°C را می‌توان به تشکیل فاز سفید آلومینا در رنگدانه نسبت داد که با نتایج به دست آمده از XRD نیز مطابقت دارد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دما روشنایی رنگدانه‌ها افزایش یافت (شکل ۷-ب). همان‌طور که اشاره شد این امر را می‌توان ناشی از جذب بیشتر نور توسط یون‌های کمالت جانشین شده در شبکه و نیز کوچکتر شدن بلورک‌ها و پراکنش نور در مرزدانه‌ها دانست. همچنین بیشترین مقدار C^* در دمای 900°C مشاهده شد و h^* نیز برای تمامی نمونه‌ها مقدار تقریباً ثابتی است به جز دمای 700°C که ناشی از عدم تشکیل فاز مورد نظر و فاقد رنگ آبی است.



شکل ۷- تغییرات (الف) b^* ، (ب) L^* ، (ج) C^* و (د) h^* با دما در ترکیب $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$

شکل ۸ تصویر به دست آمده از SEM را برای ترکیب $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ کلسانیه شده در دمای 900°C نشان می‌دهد. تصویر نشان دهنده شکل تقریباً کروی ذرات است. همچنین دیده می‌شود که به دلیل مساحت سطح ویژه بالای پودر، کلوخه شدن رخداده است.

شکل ۸- تصویر SEM ترکیب $x=0/6$ در دمای 900°C

۵- نتیجه‌گیری

رنگدانه‌های اسپینلی با ترکیب $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0/2, 0/4, 0/6, 0/8, 1$) با استفاده از روش احتراق ژل ساخته شدند. نتایج آنالیز حرارتی حاکی از آن بود که تشکیل فاز اسپینل در محدوده $670^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$ رخ داده است. الگوهای پراش اشعه ایکس ثابت کرد که تمام نمونه‌ها به جز نمونه‌های کلسینه شده در دمای بالای 900°C در حد تشخیص دستگاه XRD تک فاز بودند. نمونه‌های حرارت داده شده در دمای بالا علاوه بر فاز اسپینل حاوی Al_2O_3 نیز بودند. بررسی‌های میکروسکوپی حاکی از ریخت‌شناسی کروی و مساحت سطح ویژه بالای پودر بود.

با افزایش میزان کبالت به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر یون کبالت نسبت به یون روی، مقدار پارامتر شبکه از $8/064 \text{ \AA}$ به $7/932 \text{ \AA}$ کاهش یافت. همچنین دیده شد که این پارامتر با افزایش دما نیز به دلیل تشکیل بیشتر فاز مورد نظر کاهش یافتد. بهترین نتایج رنگ‌سنگی در دمای 900°C و ترکیب $x=0/6$ به دست آمد ($L^*=50/29$ و $a^*=55/53$).

۶- قدردانی

نویسنده‌گان از معاونت پژوهشی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) برای حمایت مالی این طرح (شماره ۷۵۱۳۹۴-۹۱) سپاسگزارند.

مراجع

1. R. K. Mason, "Use of cobalt colors in glazes", *Am. Ceram. Soc Bull.*, 40, 5-6, 1961.
2. G. Bauxaum, *Industrial inorganic pigments*, Weinheim, Germany: VCH, 1993.
3. W. Li, J. Li and J. Guo, "Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl_2O_4 spinel powder

- by low temperature combustion”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2289-95, 2003.
4. P. Thormählen, E. Fridell, N. Cruise, M. Skoglundh and A. Palmqvist, “The influence of CO₂, C₃H₆, NO, H₂, H₂O or SO₂ on the low-temperature oxidation of CO on a cobalt-aluminate spinel catalyst (Co_{1.66}Al_{1.34}O₄)”, *Appl. Catalysis B; Environ.*, 31, 1-12, 2001.
 5. D. M. A Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo and A. E. Martinelli, “Evaluation of CoAl₂O₄ as ceramic pigments”, *Mat. Res.Bull.*, 38, 1559-64, 2003.
 6. K. E. Sickafus and J. M. Wills, “Structure of spinel”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[12]3279–92, 1999.
 7. A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, G. S. Armatas, P. J. Pomonis, “Surface properties, textural features and catalytic performance for NO+CO abatement of spinels MAl₂O₄ (M= Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method”, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 6969-79, 2007.
 8. V. Sepelak and, K. D. Becker, “Comparison of the cation inversion parameter of the nanoscale milled spinel ferrites with that of the quenched bulk materials”, *Mat. Sci. Eng. A*, 375–377, 861–4, 2004.
 9. G. Lorenzi, G. Baldi, D. F. Benedetto, V. V, P. Lattanzi and M. Romanelli, “Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 317–21, 2006.
 10. A. L. Fernández and L. Pablo, “Formation and the colour development in cobalt spinel pigments”, *Pigm. Res. Tech.*, 31[6]:350–6, 2002.
 11. M. Llasar, A. Fore's, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena and G. Monro's, “Colour analysis of some colbat-based blue pigments”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, 1121–30, 2001.
 12. L. K. C. de Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, L. E. B. Soledade, I. M. G. dos Santos, A. G. Souza, T. Scheller, R. S. Ange'lica and C. E. F. da Costa, “Blue pigments based on Co_xZn_{1-x}Al₂O₄ spinels synthesized by the polymeric precursor method”, *Dyes Pigm.*, 81, 187–192, 2009.
 13. J. Popović, E. Tkalc̄ec, B. Gržeta, S. Kurajica and B. Rakvin, “Inverse spinel structure of Co-doped gahnite”, *Am. Mineral.*, 94, 771–776, 2009.
 14. D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, B. Vasile, and O. Carp, “The environmentally benign synthesis of nanosized Co_xZn_{1-x}Al₂O₄ blue pigments”, *Dyes Pigm.*, 87, 125-131, 2010.
 15. S. Kurajicaa, E. Tkalc̄eca, B. Gržetab, D. Ivekovićc, V. Mandića, J. Popovićb, D. Kranzelića, “Evolution of structural and optical properties in the course of thermal evolution of sol-gel

- derived cobalt-doped gahnite”, *J. Alloys. Comp.*, 509, 3223–3228, 2011.
16. A. F. Osorio, E. P. Villanueva and J. C. Fernández, “Synthesis of nanosized $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels: New pink ceramic pigments”, *Mat. Res. Bull.*, 47, 445–452, 2012.
17. K. C. Patil, “Combustion synthesis”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512, 2002.
18. T. Singanahally, A. Aruna, S. Alexander, Mukasyan, “Combustion synthesis and nanomaterials”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12, 44–50, 2008.
19. J. J. Kingsley, K. Suresh, K. C. Patil, “Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates”, *J. of Mat. Sci.*, 25 1305-1312, 1990.
20. C. Sh. Lin, Ch. Ch. Hwang, W. H. Lee, W. Y. Tong, “Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method”, *Materials Science and Engineering B.*, 140 31–37, 2007.
21. W. Li, “Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl_2O_4 spinel powder by low temperature combustion”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2289-2295, 2003.
22. R. Ianos, I. Lazau, C. Păcurariu, P. Barvinschi, “Application of new organic fuels in the direct MgAl_2O_4 combustion synthesis”. *Eur J Inorg Chem.* 6, 931–938, 2008.
23. I. S. Ahmed, S. A. Shama, M. M. Moustafa, H. A. Dessouk, A. A. A. Ali, “Synthesis and spectral characterization of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment”, *Spectrochim. Acta. Part A.*, 2009, Vol. 74, 665–672.
24. S. Cava, S. M. Tebcherani, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. A. Varela, “Structural and spectroscopic analysis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ phase transition, *Mats. Chem. and Phys.*, 97, 102-108, 2006.
25. X. L. Duan, D. R. Yuan, X. F. Cheng, H. Q. Sun, Z. H. Sun, X. Q. Wang, Z. M. Wang, D. Xu, and M. K. Lv, “Microstructure and properties of Co^{2+} : $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite glasses prepared by sol-gel method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 399-403, 2005.
26. M. Chadorbafzadeh, S. Baghshahi, M. M. Mohebi, “Synthesis and spectra characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nanosized pigments by gel combustion method”, *Ceramic Silikaty*, In Press.