



تهیه نانو رنگدانه سبز اکسید روی تقویت شده با کبالت به روش احتراقی

سوسن رسولی^{۱*}، امیر مسعود اعرابی^۲، شیرین جبلی معین^۳

۱- استادیار، گروه نانومواد و نانوفناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشجوی دکتری، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- کارشناس ارشد، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۵/۲۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق نانو رنگدانه اکسید روی تقویت شده با کبالت ($ZnO:Co$) به روش حالت جامد و واکنش احتراقی با استفاده از سوخت گلاسیسین سنتز شد. نمونه‌های به دست آمده با ابزارهایی همچون پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ‌های روبشی و عبوری، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز و طیف‌سنجی نوری مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که در روش احتراقی امکان دستیابی به فاز وورتزیت بدون عملیات حرارتی وجود دارد در حالی که در روش حالت جامد برای دستیابی به این فاز انجام عملیات حرارتی در دمای $1000^{\circ}C$ الزامی است. اندازه نانو بلورها در روش احتراقی در مقایسه با روش واکنش جامد کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری حاکی از تشکیل ذرات ریزتر با ابعاد $50-100$ نانومتر در روش احتراقی است. خواص رنگی نمونه‌های تهیه شده به دو روش با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسی شده و طیف انعکاسی آنها نوار جذبی پهنی را در محدوده 530 نانومتر (ناحیه سبز) نشان می‌دهد. نتایج حاصل از رنگ‌سنجی نشان داد که خواص رنگی نمونه حاصل از روش احتراقی نسبت به روش حالت جامد مطلوب‌تر می‌باشد. این امر می‌تواند ناشی از اندازه کوچک‌تر بلورک‌های سنتز شده در روش احتراقی در مقایسه با روش واکنش حالت جامد باشد. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز در هر دو روش نشان از تشکیل پیوندهای مربوط به Zn با O پس از تکمیل فرآیند واکنشی دارد.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه سبز $ZnO:Co$ ، احتراقی، واکنش حالت جامد، وورتزیت.

Combustion Synthesis of Cobalt-doped Zinc Oxide Green Nano Pigments

S. Rasouli^{1*}, A. M. Arabi², Sh. Jebeli Moeen²

¹ Department of Nanomaterials&Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Inorganic pigments and Glaze, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 14-08-2010

Accepted: 05-01-2011

Available online: 11-09-2011

Abstract

In this research nanocrystalline cobalt-doped zinc oxide pigments were prepared via solid reaction and combustion, using glycine as fuel. Obtained powders were characterized by X-ray diffraction, fourier transformation infrared, scanning electron microscopy, transition electron microscope and diffuse reflectance spectroscopy. X-Ray diffraction patterns showed the formation of wurtzite single phase in combustion reaction whereas in the case of solid reaction pure structure appeared after calcinations at $1000^{\circ}C$. Crystallite size of the combustion sample was significantly reduced in comparison with the solid reaction samples. Morphological studies using scanning electron and transition electron microscopy revealed that combustion method changes particle size to nano scale ranging from 50 to 100 nm. The colorimetric studies showed a broad reflectance band around 530 nm (green region) for all samples. These results indicated that the samples obtained by combustion reaction have deep green color properties than solid reaction ones. It can be related to smaller crystallite size of nanoparticles in combustion reaction. Fourier transformation infrared results indicated that the main broad band assigned to the zinc-oxygen bond. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 111-117© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: ZnO:Co green pigment, Combustion, Solid state reaction, Wurtzite.

۱- مقدمه

اکسیدهای بر پایه ZnO کاربردهای مختلفی در وسایل الکترونیکی [۱]، رنگدانه‌های سرامیکی [۲] و مواد نوری [۳] دارند. ZnO تقویت شده با کبالت (ZnO:Co) می‌تواند به عنوان رنگدانه سرامیکی سبز کاربرد داشته باشد. این نکته از این جهت حائز اهمیت است که اغلب ترکیبات بر پایه اکسید کروم به عنوان عامل اصلی ایجاد کننده رنگ سبز به کار می‌روند. این رنگدانه‌ها به دلیل تشکیل Cr^{6+} مشکلات زیست‌محیطی به همراه دارند. در این راستا، ZnO:Co به عنوان یکی از جایگزین‌های مناسب برای ترکیبات کروم دار مطرح شده است [۲، ۴]. مطالعات محققین نشان می‌دهد، علاوه بر کاربرد ترکیب فوق به عنوان رنگدانه سرامیکی می‌توان از آن به عنوان عامل مقاوم در برابر خوردگی در پوشش‌های آلی استفاده کرد [۵].

این رنگدانه به روش‌های مختلفی سنتز می‌شود که از آن جمله می‌توان به روش‌های احتراقی و واکنش حالت جامد [۶، ۷] اشاره کرد. سنتز احتراقی یک روش مؤثر، مطمئن و کم هزینه جهت تولید مواد مناسب و گوناگون صنعتی است. از مهم‌ترین ویژگی‌های این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم می‌توان به مواردی نظیر استفاده از تجهیزات نسبتاً ساده، تشکیل محصولات با خلوص بالا، پایداری فازهای نیمه پایدار و خواص ویژه اشاره نمود. مسئله مهم در سنتز به روش احتراقی بحث سوخت مصرفی است که در این میان اوره و گلیسین سوخت‌های مرسوم و جهت تهیه پودرهای سرامیکی با استوکیومتری کنترل شده می‌باشند [۸، ۷]. از طرف دیگر، استفاده از آسیاب پراورزی که تحت عنوان روش حالت جامد نیز شناخته می‌شود به عنوان روشی مؤثر در جهت ورود کبالت به ساختار ZnO مورد توجه قرار گرفته است [۹].

در فرآیند متداول احتراقی از یک کوره محفظه‌ای به عنوان منبع حرارتی و به منظور تکمیل واکنش احتراق استفاده می‌شود که در این حالت مصرف انرژی و زمان واکنش بالا بوده (در حدود ۳۰ الی ۶۰ دقیقه) و به علاوه محصول نیز ممکن است غیر همگن (هموزن) باشد. اخیراً، از امواج ماکروویو برای تکمیل واکنش در سنتز احتراقی استفاده شده است که در این حالت زمان واکنش بسیار کوتاه بوده (در حدود ۴۵ الی ۶۰ ثانیه) و چون حجم زیادی از انرژی در زمان کوتاهی اعمال می‌شود محصول همگن‌تر خواهد بود [۱۰].

تهیه نانو رنگدانه سبز اکسید روی تقویت شده با کبالت با روش احتراقی تنها با استفاده از منبع حرارتی کوره انجام شده است و در این پژوهش با استفاده از امواج ماکروویو صورت می‌پذیرد. به علاوه، مقایسه خصوصیات نمونه‌های تهیه شده به دو روش حالت جامد و احتراقی نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد. نمونه‌های به دست آمده با دستگاه‌هایی همچون XRD، SEM، TEM، FT-IR و طیف‌سنجی نوری مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در روش حالت جامد مواد اولیه اکسیدی شامل ZnO و Co_3O_4 و در روش احتراقی از نیترات‌های فلزی کبالت و روی از شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹٪ به همراه سوخت گلیسین استفاده شده است.

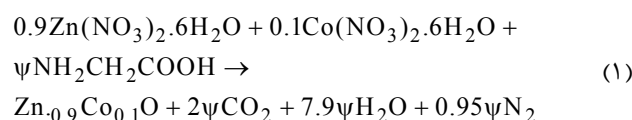
۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- روش حالت جامد

در روش اول از مواد اولیه اکسیدی شامل ZnO و Co_3O_4 استفاده شده است. تمام نمونه‌ها به روش تر در آسیاب ماهواره‌ای (pulverisette 6, Fritsch, Germany) و در قندان زیرکونیا با دور ۳۰۰ r.p.m و به مدت ۱۲۰ دقیقه مخلوط شدند. پس از مخلوط سازی و اعمال انرژی بالا جهت توزیع مناسب‌تر کبالت در ساختار ZnO، عمل خشک کردن در دمای $110^{\circ}C$ در گرم‌خانه انجام شد. سپس پودرها در دماهای مختلفی در گستره $110^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$ در کوره محفظه‌ای با سرعت $10^{\circ}C/min$ و زمان ماندگاری در دمای بیشینه ۱ ساعت کلسینه شدند.

۲-۲-۲- روش احتراقی با استفاده از سوخت گلیسین

در این روش واکنش احتراق سوخت گلیسین و مخلوط نمک‌های حاوی روی و کبالت به یکدیگر افزوده شده و انجام احتراق در دستگاه ماکروفر انجام شده و در صورت لزوم عملیات حرارتی در بازه فوق و توسط همان کوره انجام می‌شود. نمک تامین کننده Zn و Co، نیترات روی و کبالت به عنوان عامل اکسیدکننده است. روش تعیین نمونه بهینه در روش احتراق بر اساس شیمی پیشرو^۱ بوده است. در این روش Zn، Co، C و H به عنوان عوامل احیا کننده دارای ظرفیت‌های به ترتیب ۲، ۲، ۴ و ۱+ می‌باشند. از طرفی اکسیژن به عنوان عامل اکسیدکننده دارای ظرفیت ۲- می‌باشد و نیتروژن به دلیل ایفای نقش خنثی در واکنش احتراق صفر در نظر گرفته می‌شود [۱۱]. بر این اساس واکنش به صورت زیر می‌باشد:



در این رابطه مقدار ψ برابر ۱۰/۹ است و در واقع نمونه استیوکیومتری بر اساس روش شیمی پیشرو انتخاب شده است. به منظور یکنواخت‌سازی، نمک‌های نیتراته و گلیسین به آب دیونیزه

1- Propellant chemistry

مدل diffractometer D-500 (Siemens, Karlsruhe, Germany) و ارزیابی خلوص ساختارهای ایجاد شده توسط دستگاه XPS (Twin Anode XR3E2, VG Microtech, UK) صورت پذیرفت. بررسی ریزساختار پودرهای به دست آمده توسط دستگاه‌های SEM مدل Leo 1455VP (Cambridge, UK) و TEM مدل Zeiss, EM900 به عمل آمده و برای بررسی طیف انعکاس و مقادیر CIELab (مقادیر C^* و h نیز بر اساس مقادیر L^* ، a^* و b^*) از دستگاه 7000 A Spectrophotometer (Gretag Macbeth) استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای ارزیابی پیوندها، FT-IR مدل Spectrum one بود.

۳- نتایج و بحث

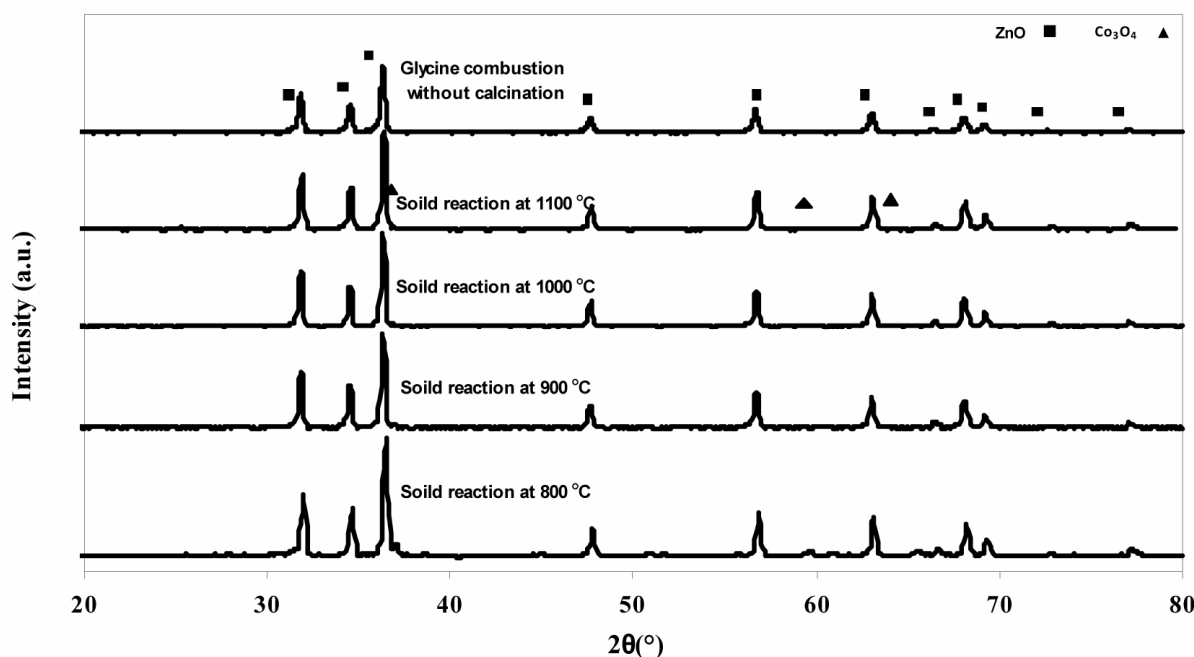
نمونه‌های رنگدانه ZnO:Co بر طبق روش‌های ذکر شده در بخش تجربی سنتز شدند و سپس مورد آزمون پراش اشعه X قرار گرفتند. نتایج اولیه نشان از بی‌شکل بودن نمونه تهیه شده به روش حالت جامد داشت یک مرحله کلسیناسیون برای دستیابی به فاز مورد نظر صورت پذیرفت. شکل ۱ مقایسه طیف‌های پراش اشعه X نمونه‌های تهیه شده در واکنش حالت جامد کلسینه شده در دماهای مختلف و سنتز احتراقی را نشان می‌دهد.

افزوده می‌شود و عمل همگن‌سازی تا دمای 90°C ادامه می‌یابد تا از خروج کامل آب و ایجاد ژل با گرانبوی بالا، اطمینان حاصل شود. سپس این ژل به درون ماکروفر وارد می‌شود تا عمل احتراق به صورت کامل با قدرت ۹۰۰ وات و در زمان تقریبی ۵۰ ثانیه انجام شود.

با توجه به مقاله احمد و همکارانش [۵] مقادیر مختلف مولی از تقویت‌کننده کبالت به زمینه اکسید روی افزوده شده و مشاهده گردید، که در محدوده ۱۵٪ مقادیر جزیی از پیک مربوط به اکسید کبالت را می‌نمایاند. به همین علت مقدار ZnO-10%CoO و یا به بیانی دیگر $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ به عنوان نوع ترکیبی رنگدانه مطلوب بررسی شده است. در نهایت خواص یک نمونه از رنگدانه سبز ZnO:Co تهیه شده به روش احتراقی با چهار نمونه تهیه شده توسط روش حالت جامد در ۴ دمای کلسیناسیون ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و 1100°C مورد مقایسه قرار گرفت.

۳-۲- دستگاه‌های شناسایی

اصلی‌ترین ابزارهای ارزیابی خواص در این تحقیق شامل الگوی پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی تبدیل فوریبه زیر قرمز (FT-IR) و طیف سنجی رنگی بودند. سنتز به روش احتراقی با استفاده از دستگاه ماکروفر مدل Samsung انجام شد. آزمون‌های ساختاری توسط XRD



شکل ۱: منحنی‌های پراش اشعه X مربوط به پودرهای سنتز شده در سنتز احتراقی با سوخت گلیسین در مقایسه با واکنش حالت جامد کلسینه شده در دماهای مختلف.

Co^{2+} می‌باشد در نتیجه چنین می‌توان استناد کرد که در نمونه تهیه شده به روش احتراق فاز وورتریتی تشکیل شده و Co به صورت دو ظرفیتی جانشین Zn^{2+} در شبکه وورتریتی شده است.

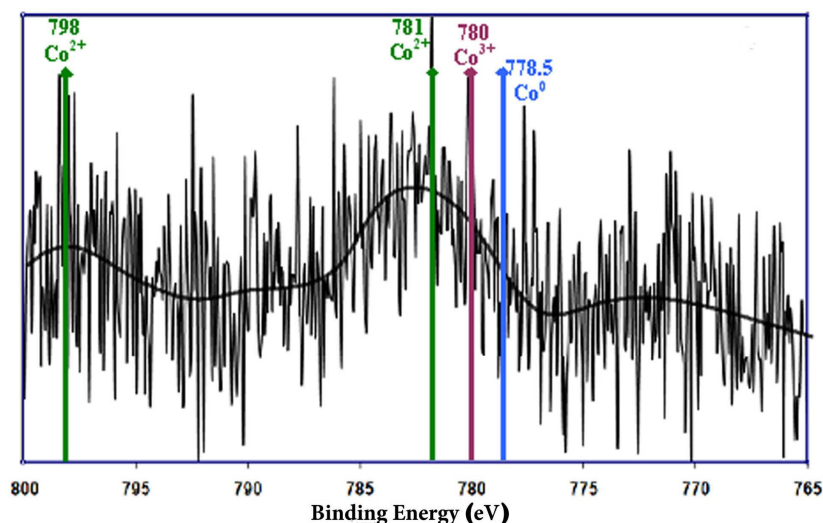
اندازه بلورکها با استفاده از فرمول شرر و از منحنی‌های پراش اشعه X محاسبه شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، اندازه بلورکها در روش سنتز احتراقی در مقایسه با روش حالت جامد کوچکتر می‌باشد که علت این پدیده به ماهیت فرآیند احتراق مربوط می‌شود در واقع انجام عمل احتراق در اثر مجموعه‌ای از فعل و انفعالات شیمیایی است که منجر به تشکیل زمینه‌ای پلیمری می‌گردد [۱۳] که این زمینه پلیمری از رشد ذرات ممانعت و ساختاری بلوری در مقیاس نانو ایجاد می‌کند. با وجود این، پهنای پیک مشاهده شده در حالت جامد کلسینه شده در دمای 1000°C ناشی از بی‌نظمی در ساختار میزبان است که به دلیل القای کرنش در اثر اشغال موضع Zn به وسیله یونهای Co یا در اثر حضور رسوبات یا خوشه‌های کبالتی می‌باشد [۳].

جدول ۱: مقایسه خصوصیات فیزیکی رنگدانه‌های تهیه شده به دو روش.

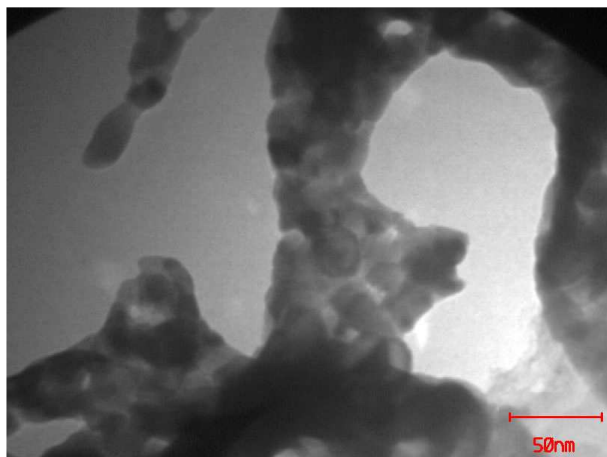
میانگین اندازه بلور (nm)	روش سنتز
۹۰	حالت جامد ۱۱۰۰
۹۰	حالت جامد ۱۰۰۰
۶۲	حالت جامد ۹۰۰
۸۵	حالت جامد ۸۰۰
۴۰	احتراقی

الگوها نشان می‌دهد که در واکنش احتراقی بدون نیاز به کلسیناسیون و تنها با استفاده از امواج ماکروویو فاز وورتریتی ZnO با شماره کارت مرجع JCPDS ۰۰۱-۱۱۳۶ حاصل شده است. این امر ناشی از عدم مشاهده پیک اصلی Co_3O_4 در محدوده 2θ در حدود 37° در حضور سوخت و انجام عمل احتراق است در حالی که در مورد نمونه تهیه شده به روش واکنش حالت جامد این پیک حتی پس از کلسیناسیون در محدوده دمایی 1000°C نیز دیده می‌شود. در نتیجه با توجه به ارزیابی فازی و مشاهده تک فاز وورتریتی ZnO و حذف پیک‌های مربوط به اکسید کبالت، نمونه حالت جامد تهیه شده در دمای 1100°C مطلوب‌تر به نظر می‌رسد. همچنین نشان دهنده این مطلب است که در اثر استفاده از سوخت گلاسیسین، هر سه فرآیند تجزیه نمک و تشکیل اکسید، تشکیل ساختار بلورین و ایجاد محلول جامد با موفقیت انجام شده است. بنابراین با استفاده از روشی آسان و کم انرژی و بدون نیاز به عملیات حرارتی فاز احتراقی تشکیل شده است. این تحقیق نتایج اکامبارام و همکارانش [۱۲] در دستیابی به فاز نهایی ZnO در حضور دوپنت با استفاده از یک مرحله احتراق را تأیید می‌کند. با این تفاوت که سوخت مورد استفاده توسط این گروه (3-methyl-pyrozole-5-one) بوده و سنتزی می‌باشد در حالی که در سنتز احتراقی ارائه شده در این تحقیق، از سوخت آماده گلاسیسین استفاده شده است.

ارزیابی دقیق‌تر خلوص در ساختار ایجاد شده توسط ارزیابی حالت ظرفیتی کبالت در سیستم پس از انجام عمل احتراق امکان پذیر است. در صورت مشاهده Co^{2+} می‌توان چنین استناد کرد که کبالت جایگزین Zn^{2+} در ساختار شده است. جهت ارزیابی این موضوع از دستگاه XPS استفاده شده است. نتیجه این بررسی نشان می‌دهد که پیک انرژی Co در محدوده‌های نزدیک به ۷۸۲ و ۷۹۸ eV دیده می‌شود که مربوط به

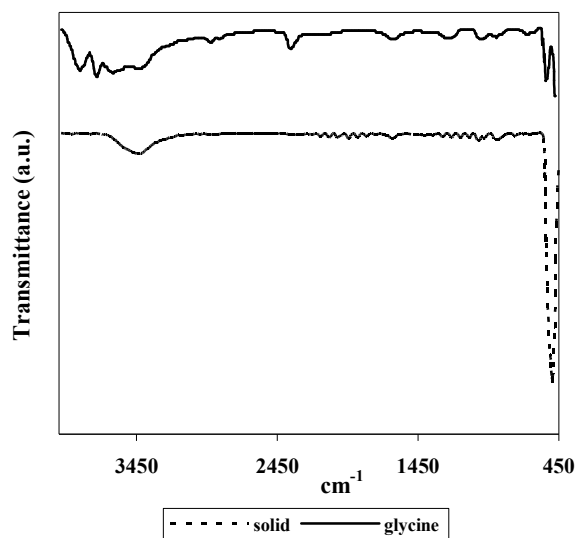


شکل ۲: نمودار XPS نمونه تهیه شده به روش احتراقی.



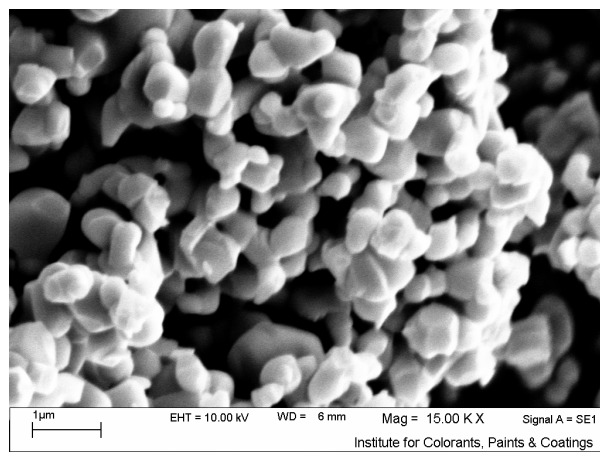
شکل ۴: تصویر TEM مربوط به رنگدانه تهیه شده به روش احتراقی.

نوع پیوندهای تشکیل شده نیز با استفاده از دستگاه FT-IR بررسی شده است. شکل ۵ طیف‌های به دست آمده برای نمونه کلسینه شده (الف) و نمونه احتراقی (ب) را نشان می‌دهد. مطابق نمودارها پیک‌های مشخصه در ناحیه 3400 و 1680 cm^{-1} مربوط به پیوندهای کششی و خمشی O-H می‌باشد و اینکه به دلیل جذب فیزیکی مقداری آب باقیمانده است. در طیف عبوری IR باند پهن شدید مشاهده شده در ناحیه 4400 – 550 cm^{-1} متعلق به حالت کششی نامتقارن گروه تتراهدرال ZnO_4 است که مربوط به ساختار وورتزیتی ZnO می‌باشد [۶]. پیک‌های ضعیف مشاهده شده در محدوده 1400 cm^{-1} مربوط به مقدار کمی از پیوندهای N-O محلول نیترات فلزی باقی‌مانده بعد از احتراق است.

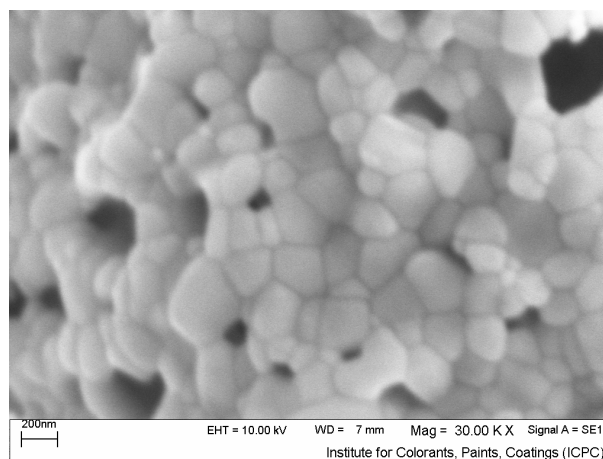


شکل ۵: طیف FTIR نمونه کلسینه شده در حالت جامد (الف) در مقایسه با نمونه سنتز شده به روش احتراقی (ب).

شکل ۳ تصاویر مربوط به رنگدانه تهیه شده به روش حالت جامد (الف) کلسینه شده در دمای 1000°C را در مقایسه با نمونه تهیه شده به روش احتراق (ب) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه (الف) ذرات درشت و مجزا و در نمونه (ب) ذرات ریز و متصل به هم هستند. ذرات در نمونه‌های تهیه شده با واکنش احتراقی، کلوخه‌ای بوده و به صورت جزئی حالت تفجوشی دارند. روی و همکارانش [۱۴] تفجوشی و تراکم‌پذیری نانوپودر ZnO را گزارش کرده و نشان داده‌اند که با کوچک شدن ذرات تمایل به تفجوشی بیشتر می‌شود. در واقع، کاهش اندازه ذرات تا محدوده 100nm همگام با افزایش سطح ویژه است که به عنوان نیروی محرکه تفجوشی عمل می‌کند و به این دلیل پودر تهیه شده به روش احتراق با وجود اینکه بدون نیاز به کلسیناسیون سنتز شده است، قابلیت تفجوشی بهتری نشان می‌دهد. برای بررسی دقیق‌تر ریزساختار نمونه تهیه شده به روش احتراقی، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شده است (شکل ۴). همچنان که در تصویر دیده می‌شود ذرات با اندازه زیر 100 نانومتر و متصل به یکدیگر دیده می‌شوند.



الف



ب

شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به رنگدانه تهیه شده به روش حالت جامد (الف) در مقایسه با نوع تهیه شده به روش احتراقی (ب).

نزدیکی طیف‌ها نمی‌توان اطمینان کرد. بهترین راه بررسی کیفیت رنگ رنگدانه، ارزیابی خلوص رنگی (C^*) و فام (h) است که مطابق رابطه ۱ و ۲ زیر تعیین می‌شود [۶]:

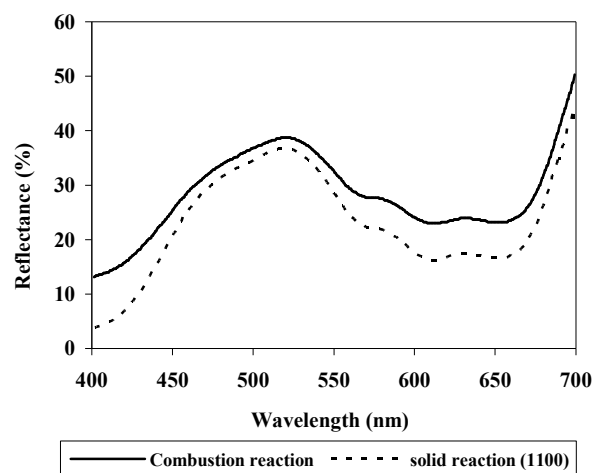
$$C_{ab}^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

$$h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (2)$$

a^* و b^* مختصات رنگی تعیین شده توسط دستگاه طیف‌سنجی رنگی هستند. مقادیر a^* ، b^* و L^* در کنار C^* و h نمونه‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. با وجود اینکه ارزیابی دقیق‌تر روش سنتز حالت جامد قبلاً مورد ارزیابی قرار گرفته [۱۶] ولی به جهت مقایسه با روش احتراقی اشاره می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که نمونه تهیه شده به روش احتراق از خلوص رنگی کمتر (C^*) و درخشش بیشتری (L^*) برخوردار است. بررسی‌های قبلی پیرامون سنتز رنگدانه سبز ZnO:Co توسط اکامبارام و همکارانش [۱۲] نیز موید تشکیل رنگ سبز می‌باشد، با این تفاوت که به مختصات رنگی دقیق رنگ اشاره نشده است. از طرفی تحقیقات سلکووا و همکارانش [۲] بیانگر آن است که تشکیل رنگ سبز هم‌خوانی خاصی با ایجاد محلول جامد کامل ZnO دارد در نتیجه ایجاد رنگ سبز در نمونه احتراق با سوخت گلاسیسین، ناشی از تشکیل مستقیم و بدون نیاز به کلسیناسیون ترکیب $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ با ساختار وورتزیتی دارد. از طرفی، نمونه تهیه شده به هر دو روش، فام رنگی تقریباً ثابتی دارند. این در حالی است که میزان روشنایی نمونه تهیه شده در حالت جامد کمتر از حالت احتراقی است که علت این امر مربوط به افزایش اندازه ذرات از ۴۰ تا ۹۰ نانومتر از حالت احتراقی و به حالت جامد می‌باشد. همچنین نمونه تهیه شده در حالت احتراقی دارای رنگ سبز با ته رنگ زرد و نمونه دیگر دارای رنگ سبز با ته رنگ آبی است [۱۷]. با وجود این نمونه تهیه شده به روش حالت جامد از خلوص رنگی بیشتری برخوردار است که دلیل آن به بهبود شرایط ورود کبالت در ساختار ZnO تحت شرایط دمایی $1100^\circ C$ باز می‌گردد.

جدول ۲: مقایسه خصوصیات رنگی دو نمونه احتراقی و حالت جامد.

h	c^*	b^*	a^*	L^*	روش سنتز
۱۵۴,۶۸	۱۹,۶۷	۸,۴۱	- ۱۷,۷۸	۶۲,۶۵	واکنش احتراق (سوخت گلاسیسین)
۱۵۲,۹۳	۲۸,۵۷	۱۳,۰۰	- ۲۵,۴۴	۵۷,۱۲۳	واکنش حالت جامد در دمای $800^\circ C$
۱۵۷,۶۶	۳۰,۵۷	۱۱,۶۲	- ۲۸,۲۸	۵۲,۹۲	واکنش حالت جامد در دمای $900^\circ C$
۱۵۷,۲۳	۲۸,۶۱	۱۱,۰۷	- ۲۶,۳۸	۵۹,۰۰	واکنش حالت جامد در دمای $1000^\circ C$
۱۵۶,۷۵	۳۱,۹۰	۱۲,۵۹	- ۲۹,۳۱	۵۲,۹۶	واکنش حالت جامد در دمای $1100^\circ C$



شکل ۶: نمودار انعکاس طیفی نمونه بهینه تهیه شده به روش حالت جامد در مقایسه با نمونه احتراقی.

مزیت روش حالت جامد در مقایسه با احتراق باقی‌ماندن پیوندهای ضعیف نیتراتی روی سطح ذرات است که بخصوص در کاربردهای پوشش‌های ضد خوردگی به عنوان عامل ممانعت‌کننده از آن، می‌تواند مشکل‌آفرین باشد. دیگر پیک‌های مشاهده شده می‌تواند به باقیمانده بخشی از سوخت گلاسیسین به صورت نوسانات کششی، تغییر شکل و جنبشی N-H در محدوده‌های به ترتیب $3400-3000$ ، $1650-1550$ و $1370-1000$ باشد [۱۵].

در این بررسی آنچه از اهمیت بالایی برخوردار است رنگ حاصل شده در نمونه‌ها است که ارزیابی دقیق از آن توسط دستگاه طیف‌سنجی انعکاسی انجام شده که نتایج مقایسه میان بهترین نمونه حالت جامد با نمونه احتراقی در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با وجود اینکه هر دو نمونه از روند تغییرات یکنواختی (پیک انعکاسی پهن در محدوده سبز) برخوردارند، اما نمونه تهیه شده به روش احتراقی از شدت انعکاس بیشتر و یا به عبارتی از شدت جذب کمتری برخوردار است. درمورد اینکه کدام رنگ از خلوص رنگی بیشتری در محدوده سبز برخوردار است به نتایج طیف‌سنجی به علت

۴- نتیجه گیری

و رشد آنها در روش حالت جامد را تأیید می‌کند. از نظر نوع پیوند شیمیایی هر دو روش منجر به پیوندهای اکسیدی Zn-O می‌شوند ولی در روش احتراقی پیک‌هایی مربوط به پیوندهای N-O و N-H به ترتیب محلول نیترات فلزی و سوخت دیده می‌شود. بررسی خصوصیات رنگی نمونه‌ها نشان می‌دهد که خلوص رنگی کمتری در نمونه تهیه شده به روش احتراقی در مقایسه با حالت جامد مشاهده می‌شود که علت کاهش آن به سنتز تک مرحله‌ای و وجود پیوندهای اشاره شده باز می‌گردد ولی از نظر طیف انعکاسی یکنواختی خاصی میان موقعیت‌های طیفی در هر دو حالت مشاهده می‌گردد.

در این تحقیق سنتز و ارزیابی خصوصیات رنگدانه $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ تهیه شده به دو روش سنتز حالت جامد و سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های فازی صورت گرفته توسط XRD نشان داد که طی یک مرحله احتراق امکان دستیابی به فاز وورتزیتی ZnO وجود دارد در حالیکه در روش حالت جامد دستیابی به حالت تک فاز، فقط با دمای کلسیناسیون $1100^{\circ}C$ امکان‌پذیر است. میانگین اندازه نانوبلورک‌های تهیه شده به روش حالت جامد حدوداً 90 nm می‌باشد که این مقدار در مورد نمونه احتراقی بسایر ریزتر و در حدود 40 nm می‌باشد. اندازه بلورهای مشاهده شده در تصاویر SEM و TEM مقادیر اندازه بلورک‌ها

۵- مراجع

1. C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J. G. Lunney, L. S. Dorneles, J. M. D. Coey, Cobalt-doped ZnO-a room temperature dilute magnetic semiconductor. *Appl. Surf. Sci.* 247(2005), 493-496.
2. P. Sulcova, M. Trojan, New green pigments; ZnO-CoO. *Dyes. Pigm.* 4(1998), 83-86.
3. Y. Z. Peng, T. Liew, W. D. Song, C. W. An, K. L. Teo, T. C. Chong, Structural and optical properties of Co-doped ZnO thin films. *J. Supercond. Novel Magn.* 18(2005), 97-103.
4. M. Muthuraman, N. Arul Dhas, K. C. Patil, Preparation of Zirconia-based color pigments by the combustion route. *J. Mater. Synth. Process.* 4(1996), 115-120.
5. N. M. Ahmed, A. Attia, M. M. Selim, The effect of cobalt oxide on zinc oxide in a new anticorrosive green pigment. *Anti-Corros. Methods Mater.* 52(2005), 353-363.
6. A. E. Lavat, C. Wagner, J. E. Tasca., Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible. *Ceram. Int.* 34(2008), 2147-2153.
7. S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12(2008), 44-50.
8. K. C. Patil, S. T. Aruna, Tanu Mimani, Combustion synthesis: an update. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6(2002), 507-512.
9. T. K. Roy, D. Bhowmick, D. Sanyal, A. Chakrabarti, Sintering studies of nano-crystalline zinc oxide. *Ceram. Int.* 34(2008), 81-87.
10. A. Lagashetty, V. Havanoor, S. Basavaraja, S. D. Balaji, A. Venkataraman, Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8(6) (2007), 484-493.
11. S. R. Jain, K. C. Adiga, V. R. P. Verneker, A New approach to thermochemical calcinations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Comb. Fla.* 40(1981), 71-79.
12. S. Ekambaram, Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments. *J. Alloys Compd.* 390(2005), L4-L6.
13. J. Chandradass, M. H. Kim, D-S. Bae, Influence of citric acid to aluminium nitrate molar ratio on the combustion synthesis of alumina-zirconia nanopowders. *J. Alloys Compd.* 470(2009), L9-L12.
14. L. C. Damonte, M. A. Herna, ndez-Fenollosab, M. Meyera, L. Mendoza-Ze lisa, B. Marı, Structural and magnetic properties in mechanically alloyed $Zn_{1-x}Co_xO$ semiconductor powders. *Physica B.* 398(2007), 380-384.
15. G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies. John Wiley & sons, England, 2001.
16. S. Rasouli, S. Jebeli Moeen, A. M. Arabi, Synthesis of wurtzite nano-crystalline ZnO-CoO pigment by high energy milling. *Prog. Color Colorants Coat.* 2(2009), 45-51.
17. R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, E. Longo, I. M. G. Santos, A. G. Souza, Synthesis and characterization of spinel pigment $CaFe_2O_4$ obtained by the polymeric precursor method. *Mater. Lett.* 58(2004), 569-572.