

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تأثیر دما و pH بر شکل، اندازه و رنگ نانو صفحه‌های هماتیت سنتز شده به روش هیدروترمال

نجمه متولی‌زاده اردکانی^۱، سعید باغشاهی^{۲*}، صبا پی‌رزم^۱، امیرتیمور علی‌آبادی‌زاده^۱

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

baghshahi@eng.ikiu.ac.ir*

مقاله پژوهشی

چکیده

با کنترل شرایط سنتز می‌توان به ذرات هماتیت با شکل‌های هندسی مختلف و در نتیجه خواص نوری و مغناطیسی متفاوتی دست یافت. در این پژوهش، از روش هیدروترمال به دلیل پتانسیل بالای آن برای سنتز طیف گسترده‌ای از ذرات با شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت، برای سنتز ذرات هماتیت با به‌کارگیری آهن (III) کلرید هگزاہیدرات، اتانول، سدیم استات و پلی‌اتیلن گلیکول استفاده شد. در این تحقیق بدون استفاده از حلال‌های آلی رایج و بر خلاف اکثر تحقیقات پیشین که بر روی خواص مغناطیسی هماتیت متمرکز بوده، به کنترل شکل ذرات هماتیت و سنتز این ذرات به شکل نانوصفحه جهت افزایش خواص رنگی این ماده در نور مرئی پرداخته شده است. نمونه‌ها در دمای ۱۸۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۵، ۷ و ۱۱ سنتز شدند. ترکیب فازی، شکل ذرات و خواص نوری ذرات حاصل با استفاده از روش‌های XRD، SEM، FTIR، و DRS مورد بررسی قرار گرفت. ذرات هماتیت سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در pH برابر ۵، ۷ و ۱۱ به ترتیب دارای میانگین ابعاد ذرات ۲۹۲/۴۷، ۹۵/۴۱ و ۸۳/۹۵ نانومتر و در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۲۹/۷۹، ۸۸/۲۹ و ۷۳/۷۹ نانومتر بودند. نتایج رنگ‌سنجی نشان داد رنگدانه‌های حاصل در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در pH برابر ۵ دارای پارامترهای CIELAB برابر $L^* = 48.4600$ ، $a^* = 20.3000$ و $b^* = 13.5600$ در pH برابر ۷، $L^* = 42.1171$ ، $a^* = 14.5439$ و $b^* = 7.6129$ و در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در pH برابر ۵ دارای پارامترهای CIELAB برابر $L^* = 41.3137$ ، $a^* = 9.1291$ و $b^* = 5.3257$ و در pH برابر ۷، $L^* = 41.7842$ ، $a^* = 12.5533$ و $b^* = 7.0430$ و در pH برابر ۱۱، $L^* = 40.3097$ ، $a^* = 9.0858$ و $b^* = 4.6172$ بودند. با افزایش pH، رنگ پودر هماتیت حاصل به دلیل کوچک‌تر شدن اندازه ذرات و در نتیجه جذب نور بیش‌تر تیره‌تر شد. با استفاده از آنالیز XRD و رابطه شرر مشخص شد، pH فرآیند بر اندازه بلورک‌های سنتز شده قابل‌توجهی نداشت و میانگین اندازه بلورک‌ها در هر دو دمای سنتز ۱۸۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۲۷/۸ نانومتر بود، اما تصاویر SEM مشخص کرد با افزایش pH تمایل به صفحه‌ای شدن ذرات هماتیت کاهش و با کاهش pH تمایل به صفحه‌ای شدن ذرات افزایش یافت. افزایش دما تمایل به پولکی شدن را کاهش داد و باعث کروی‌تر شدن شکل ذرات هماتیت شد و با کاهش اندازه ذرات، جذب نور بیشتر شده و رنگ ذرات تیره‌تر شد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۵

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۷

کلید واژگان:

هماتیت

رنگدانه قرمز

سنتز

هیدروترمال

رنگ سنجی

The Effects of Temperature and pH on the Shape, Size, and Color of the Synthesized Nano-Plate Shape Hematite by Hydrothermal Method

Najmeh Motevalizadeh Ardakani¹, Saeid Baghshahi^{2*}, Saba Payrazm¹, Amirtaymour Aliabadizadeh¹

1- Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

* baghshahi@eng.ikiu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Dor:

20.1001.1.24233226.1401.16.4.6.9

Keywords:

Hematite

Red Pigment

Synthesis

Hydrothermal

Colorimetric

Abstract

By controlling the synthesis conditions, hematite particles with different geometric shapes and different optical and magnetic properties can be obtained. In this study, due to its high potential for the synthesis of a wide range of particles with different shapes and sizes, the hydrothermal method was used for the synthesis of hematite. Iron (III) hexahydrate, ethanol, sodium acetate, and polyethylene glycol were used as raw materials. In this study, without using common organic solvents and in contrast with most previous researches that focused on the magnetic properties of hematite, the shape of synthesized hematite particles in the form of nano-plates was controlled and the color properties of them were improved. Samples were synthesized at 180 and 250 °C and pHs 5, 7, and 11. The phase composition, particle shape, and optical properties of the particles were investigated by XRD, SEM, FTIR, and DRS methods. Hematite particles synthesized at the temperature of 180 °C at pHs 5, 7, and 11 had particle dimensions 293.47, 95.41, and 83.95 nm and at the temperature of 250 °C at pHs 5, 7, and 11 had particle dimensions 88.29, 73.79, and 59.33 nm respectively. The colorimetric results showed that the pigments synthesized at 180 °C at pHs 5, 7, and 11 had the CIEL^ab^b parameters L^{*}=48.4600, a^{*}=20.3000, b^{*}=13.5600, L^{*}=42.1171, a^{*}=14.5439, b^{*}=7.6129, and L^{*}=39.6676, a^{*}=7.6129, and b^{*}=4.4724, respectively and the ones synthesized at 250 °C at pHs 5, 7, and 11 had the CIEL^ab^b parameters L^{*}=41.3137, a^{*}=9.1291, b^{*}=5.3257, L^{*}=41.7842, a^{*}=12.5533, b^{*}=7.0430, and L^{*}=40.3097, a^{*}=9.0858, and b^{*}=4.6172, respectively. As the pH increased, due to the smaller particle size and thus more light absorption, the color of the hematite powder darkened. By using XRD analysis and Scherrer equation, it was found that the pH of the process did not affect the size of the unit cells, and the average size of the unit cells at both synthesis temperatures was 27.8 nm. However, the SEM images showed that by increasing pH the hematite particles became more spherical and smaller.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

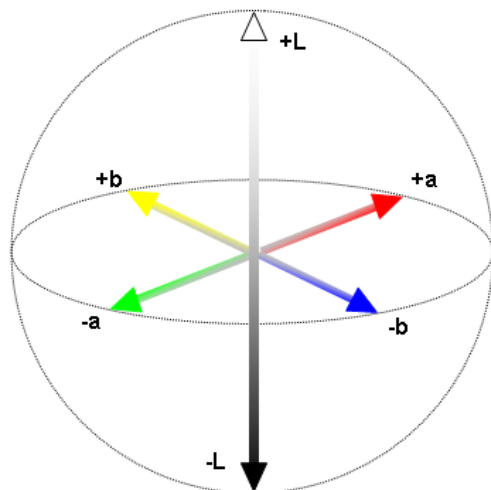
Najmeh Motevalizadeh Ardakani, Saeid Baghshahi, Saba Payrazm, Amirtaymour Aliabadizadeh, The Effects of Temperature and pH on the Shape, Size, and Color of the Synthesized Nano-Plate Shape Hematite by Hydrothermal Method, New Process in Material Engineering, 2023, 16(4), 69-78.

۱- مقدمه

هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) در رنگ‌های قهوه‌ای، قرمز یافت می‌شود [۳-۱]. چگالی آن $5/2$ گرم بر سانتی‌متر مکعب و سختی آن $6/5$ در مقیاس موهس است. هماتیت، دارای خاصیت تأثیرپذیری مغناطیسی ضعیف است [۴]. این ماده دارای ذراتی با شکل‌های مختلف هندسی است که باعث می‌شود دارای طیف خواص نوری و مغناطیسی گسترده‌ای باشد [۴]. هماتیت دارای نوار ممنوعه در حدود $1/2$ eV به عنوان نیمه‌رسانا دسته‌بندی می‌شود و به دلیل پایداری بالا در محیط، غیر سمی بودن، مقاومت در برابر خوردگی و پایداری حرارتی، دارای کاربردهای نوری، مغناطیسی و الکتروشیمیایی است [۵-۱۴].

کاربردهای مختلف نیاز به خواص و در نتیجه شکل‌های مختلفی از ذرات هماتیت دارد. برای مثال نانومیله‌ها در حس‌گرها و شکل مخروطی برای کاربرد در کاتالیزورها استفاده شده است. همچنین هماتیت به عنوان رنگدانه سرامیکی مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. ابعاد ذرات بر خواص نمونه تأثیرگذار است. روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، هیدروترمال و هم‌رسوبی برای سنتز انواع ذرات هماتیت استفاده شده است [۳، ۱۶-۱۷].

فضای رنگی CIELab بر اساس پیشنهاد کمیته بین‌المللی استاندارد در سال ۱۹۳۱ تعریف شد [۱۸-۱۹]. این فضای رنگی در سال ۱۹۷۶ مورد بازبینی قرار گرفت و به مدل $\text{CIEL}^*\text{a}^*\text{b}^*$ معروف شد. این مدل، مدل رنگی مستقل و بدون وابستگی به دستگاهی خاص مثل صفحه‌نمایش، چاپگر، اسکنر و پرده نمایش است و مدلی جامع را تعریف می‌کند که طیف رنگی وسیعی را شامل می‌شود. شکل ۱، مدل $\text{CIEL}^*\text{a}^*\text{b}^*$ نمایش می‌دهد.



شکل (۱): فضای رنگی $\text{CIEL}^*\text{a}^*\text{b}^*$. مقدار روشنایی مابین ۰ (سیاه) تا ۱۰۰ (سفید)، a ناحیه رنگ مربوط به مؤلفه رنگ سبز تا قرمز و b ناحیه رنگ مربوط به مؤلفه رنگ آبی تا زرد [۱۸-۱۹]

با توجه به شکل ۱، در این مدل میزان روشنایی با L مشخص می‌شود که از صفر معادل تاریک و سیاه تا ۱۰۰ که نشان‌دهنده پراکندگی نور کامل یا سفید است تغییر می‌کند. میزان رنگ از سبز به قرمز با a در دامنه -120 تا $+120$ و میزان رنگ از آبی به زرد با b در دامنه -120 تا $+120$ مشخص می‌شود [۱۸-۱۹].

سازوکار رشد ذرات هماتیت به روش هیدروترمال توسط سوگیمتو و همکاران [۱۵] گزارش شده است. کرکر و همکاران [۲۰] و هاند و همکاران [۲۱] برای بررسی ارتباط رنگ به اندازه ذرات و شکل (مکعبی، کروی و سوزنی) از کلئوئیدهای هماتیت استفاده کردند. کاتسوک و کامارنی [۱۶، ۲۲] این تلاش را در مقیاس نانو با مقایسه رنگ‌های ذرات هماتیت تولید شده از سنتز ماکروویو گسترش دادند. بر طبق جذب نوری فیلم‌های نازک هماتیت توسط ماروساک و همکاران [۲۳] به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به شدت در سراسر طیف قابل مشاهده جذب می‌شود. تأثیر اندازه ذرات و شکل بر روی جذب نوری و رفتار تفرق رنگدانه هماتیت از موارد مهم است.

سنتز هیدروترمال یک روش مؤثر برای تغییر اندازه و شکل ذرات هماتیت در چند دهه اخیر بوده [۳، ۱۵-۱۶]. برای مثال اوزاکی و همکاران ذرات هماتیت صفحه‌ای شکل را

برای ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس، اتوکلاو در محیط تا دمای اتاق سرد شد. پودر جامد هماتیت توسط گریز از مرکز جدا شد و توسط آب مقطر و اتانول شسته و کاملاً خشک شد.

۳- مشخصه‌یابی

۱-۳- بررسی فازی

برای اطمینان از تشکیل فاز هماتیت از پراش پرتویکس استفاده شد. آزمون XRD (Philips, Xpert MPD)، با θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه با گام λ ۰/۰۱ درجه صورت گرفت.

۲-۳- بررسی ریزساختاری

به منظور بررسی شکل ذرات هماتیت تشکیل شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO, VP1455) استفاده شد. برای از بین بردن آگلومرها ذرات برای ۱۰ دقیقه تحت حمام فراصوت قرار گرفتند.

۳-۳- طیف‌سنجی بازتابی نفوذی برای تعیین

رنگ و رفتار نوری

مختصات رنگی نمونه پودر با دستگاه اسپکتروفوتومتر (Xrite SP-64) اندازه‌گیری شد. فاکتور بازتابش طیفی نمونه پودر در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر (SPECORD 250) اندازه‌گیری شد. برای رنگ‌سنجی در سیستم Lab، از اسپکتروفوتومتر (Xrite Sp-64) استفاده شد و برای رنگ‌سنجی نمونه‌ها از نرم‌افزار "Munsell Conversion" استفاده شد. مقادیر a^*b^* CIEL* تحت منبع نوری D65 و آشکارساز استاندارد با زاویه ۱۰ درجه اندازه‌گیری شد.

۴-۳- طیف‌سنج مادون قرمز

برای بررسی پیوندهای مربوط به تشکیل هماتیت در نمونه‌ها از دستگاه FTIR (Thermo, AVATAR) در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ بر سانتی‌متر استفاده شد. برای بررسی دقیق‌تر، مقدار مشخصی از پودر هر نمونه با قرص استاندارد جنس پتاسیم برمایید مخلوط شده است.

توسط Ethylenediaminetetraacetate (EDTA) اتوکلاو حاوی پیش‌ماده هیدروکسید فریک تهیه کردند. یو و همکارانش [۲۴] با استفاده از غلظت‌های متغیر فسفات بر روی مکانیزم رشد ذرات هماتیت مطالعه کردند. ونگ و همکارانش [۱۴] ذرات هماتیت با شکل‌های مختلف را با استفاده از روش هیدروترمال از پیش ماده $Fe(OH)_xO_y$ سنتز کردند. چن و همکارانش [۱۷] با روش الکل-حرارتی نانوصفحات هماتیت را سنتز کرده و نشان دادند که این رشد دو بعدی روی صفحات (۰۰۰۱) بوده است. آن‌ها با مطالعه طیف‌سنجی انعکاسی نفوذی نشان دادند که با تغییر شکل از نانوذره به نانوصفحه، تمایل به انعکاس نور افزایش یافته و نانوذرات قابلیت بیشتری برای جذب رنگ‌های مرئی دارند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد اولیه

در این پژوهش از پیش‌ماده آهن (III) کلرید هگراهیدرات، اتانول، سدیم استات و پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ استفاده شد. نمونه‌های هماتیت در دو دمای ۱۸۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و در سه pH ۵، ۷ و ۱۱ سنتز شدند.

۲-۲- تهیه محلول

برای سنتز نانوذرات هماتیت از روش هیدروترمال استفاده شد. ابتدا ۰/۵ گرم از آهن (III) کلرید هگراهیدرات با ۱/۳۵ گرم از سدیم استات در ۱۴/۵ میلی‌لیتر پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰ حل شد. محلول برای ۳۰ دقیقه بر روی هم‌زن قرار گرفت تا قرمز شود. پس از اختلاط مواد اولیه با نسبت مناسب، سه نمونه در سه pH اسیدی ۵، خنثی ۷، pH = ۷ و قلیایی ۱۱ تهیه شد. برای تنظیم pH از آمونیاک و استیک اسید استفاده شد و برای همگن شدن کامل، محلول به مدت ۲ ساعت روی هم‌زن قرار گرفت.

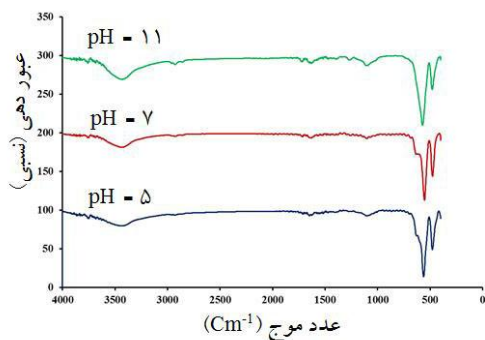
۳-۲- عملیات هیدروترمال

محلول هماتیت به یک اتوکلاو در بسته از جنس فولاد و پوشش داخلی تفلون با ظرفیت ۲۰ میلی‌لیتر انتقال داده شد و

۴-۲- بررسی تأثیر pH و دمای هیدروترمال بر

پیوندهای صفحات هماتیت

آنالیز FTIR نمونه‌های سنتز شده در سه pH ۵، ۷ و ۱۱ در دمای ۲۵۰ سانتی‌گراد در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل (۳): آنالیز FTIR هماتیت سنتز شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در سه pH ۵، ۷ و ۱۱.

با توجه به شکل ۳، پیک‌های ضعیف مشخص شده در محدوده عدد موج ۱۶۲۹ و ۱۴۲۰ بر سانتی‌متر مربوط به لرزش نامتقارن از گروه‌های کربوکسیلات است. پیک‌های مشخص شده در محدوده عدد موج ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ بر سانتی‌متر به عنوان باند لرزشی C-H نسبت داده شد. پیک دیگر به دست آمده در محدوده عدد موج ۳۴۱۳ بر سانتی‌متر (مربوط به جذب رطوبت) پیوند O-H را نشان می‌دهد که در درجه اول ناشی از هیدراتاسیون سطح و جذب آب سطحی است. جذب‌های گسترده و قوی در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ بر سانتی‌متر از لرزش‌های ذاتی Fe=O است [۱۷]. با توجه به این که تمامی پارامترهای اعمالی حین سنتز نمونه‌ها یکسان بوده و فقط pH متغیر بوده است، عملاً گروه‌های عاملی ایجاد شده در نمونه‌ها تفاوت اساسی نداشتند و این مورد در شکل ۳ مشخص است.

۴-۳- بررسی‌های ریزساختاری تأثیر pH و اکسید و

دمای هیدروترمال بر سنتز نانوصفحات هماتیت

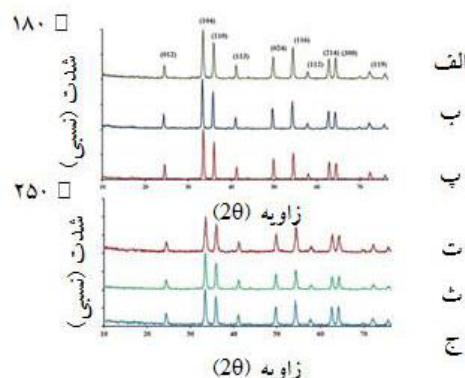
شکل ۴ ذرات Fe₂O₃ در دماهای سنتز ۱۸۰ سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد.

۴-۱- نتایج و بحث

۴-۱-۱- بررسی تأثیر pH و اکسید و دمای

هیدروترمال بر فازهای سنتز شده

الگوهای آنالیز XRD هماتیت سنتز شده در مقادیر pH برابر ۵، ۷ و ۱۱ و دماهای عملیاتی ۱۸۰ و ۲۵۰ سانتی‌گراد در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل (۲): الگوهای XRD نمونه هماتیت سنتز شده در: الف) دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۱۱، ب) دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۷، پ) دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵، ت) دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۱۱، ج) دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۷، د) دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵.

با توجه به شکل ۲، موقعیت پیک‌ها با کارت استاندارد Fe₂O₃ (۰۰۷۲-۰۲۴) که مشخص‌کننده ساختار رومبوهدرال Fe₂O₃ است، مطابقت دارد. پهنای پیک در نیمه ارتفاع نشان‌دهنده ابعاد نانو بلورک‌ها و شدت بالای پیک‌های پراش صفحات (۱۰۴) و (۱۱۰) نسبت به دیگر پیک‌ها نشان‌دهنده جهت‌گیری ترجیحی رشد دانه‌های هماتیت در امتداد این صفحات است و در نتیجه نشان‌دهنده کاهش صفحه‌ای شدن نمونه‌ها با افزایش دمای فرآیند هیدروترمال است. جدول ۱ اندازه بلورک‌های ایجاد شده با استفاده از رابطه شرر نشان می‌دهد [۲۵].

جدول (۱): اندازه بلورک هماتیت با استفاده از فرمول شرر

pH	دما (°C)	اندازه بلورک (nm)
۵	۱۸۰	۴۲/۲
۷	۱۸۰	۲۴/۱
۱۱	۱۸۰	۲۴/۱
۵	۲۵۰	۲۴/۱
۷	۲۵۰	۲۴/۱
۱۱	۲۵۰	۲۸/۱

شکل ۵ ذرات Fe_2O_3 در دماهای سنتز ۲۵۰ سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد.

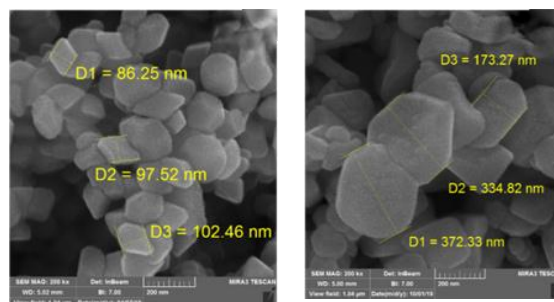
همان‌طور که مشاهده می‌شود در درجه حرارت ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد ذرات به صورت صفحه‌ای شکل سنتز شده‌اند. صفحه‌ای شکل بودن ذرات میزان بازتابش نور را افزایش داده و باعث روشن‌تر شدن رنگ می‌شود. در درجه حرارت ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ذرات به نسبت نمونه سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، کوچک‌تر و کروی‌تر هستند. در نتیجه جذب نور بیشتری داشته و تیره‌تر هستند. در هر دو دمای سنتز با کاهش pH فرآیند، تمایل به صفحه‌ای شدن ذرات افزایش یافته است. همچنین قطر ذرات هماتیت تشکیل شده با کاهش pH فرآیند افزایش یافته است [۱۶، ۲۰-۲۲].

در جدول ۲، تأثیر pH واکنش و دمای هیدروترمال بر اندازه ذرات هماتیت بررسی شده است.

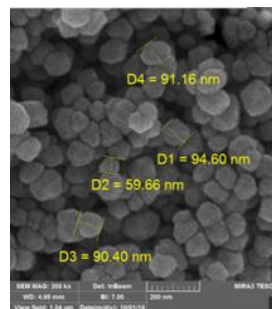
جدول (۲): تأثیر pH واکنش و دمای هیدروترمال بر اندازه ذرات

هماتیت		
pH	دما (°C)	اندازه ذرات (nm)
۵	۱۸۰	۲۹۳
۷	۱۸۰	۹۵
۱۱	۱۸۰	۸۴
۵	۲۵۰	۸۸
۷	۲۵۰	۷۴
۱۱	۲۵۰	۵۹

با توجه به جدول ۲ همان‌طور که در هر دو دمای واکنش هیدروترمال مشاهده می‌شود با افزایش pH واکنش، اندازه ذرات کاهش یافته است. آزاد شدن یون‌های حاصل از انحلال اسیدها و در واقع کاهش pH نقش مهمی در هسته‌زایی و جهت‌گیری ذرات هماتیت دارد. در حین فرآیند سنتز، در یک pH مشخص، محلول از کلئید پایدار تبدیل به لخته می‌شود. این امر به دلیل وجود یون‌هایی از جمله OH^- است که به صورت فیزیکی جذب سطحی ناحیه با بار مخالف ذرات هماتیت (Fe^+) شده و با کاهش بار سطحی ذرات مانع از به هم پیوستن و تنیده شدن این ذرات در هم و تشکیل لخته می‌شوند. هرچه کلئید پایدارتر باشد، فرصت بیشتری برای رشد جوانه‌های ایجاد شده هماتیت و



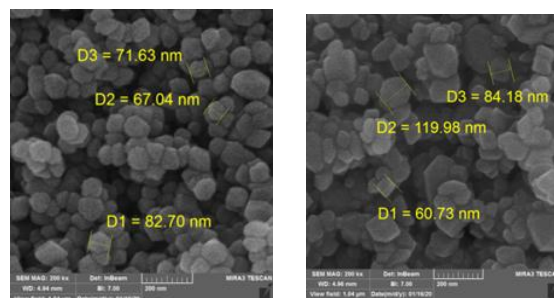
الف ب



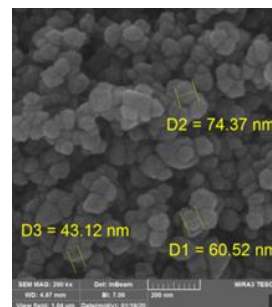
پ

شکل (۴): پودرهای سنتز شده در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد:

الف) (pH = ۵، ب) pH = ۷ و پ) pH = ۱۱



الف ب



پ

شکل (۵): پودرهای سنتز شده در دمای ۲۵۰ سانتی‌گراد:

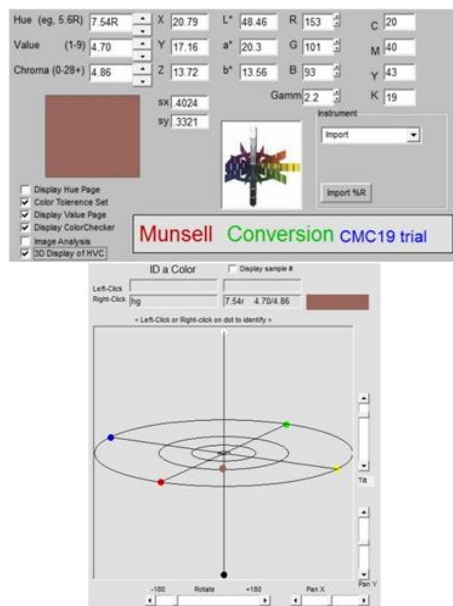
الف) (pH = ۵، ب) pH = ۷ و پ) pH = ۱۱

شکل ۷، رنگ پودرهای سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل (۷): هماتیت سنتز شده بعد از عملیات هیدروترمال در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد: (الف) pH = ۵، (ب) pH = ۷، (پ) pH = ۱۱

با توجه به شکل ۷، همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH، اندازه ذرات کاهش یافته و شکل آن‌ها کروی‌تر شده و جذب نور افزایش یافته و رنگدانه هماتیت حاصل تیره‌تر شده است [۲۰، ۲۲]. شکل ۸ نتایج رنگ‌سنجی را با استفاده از نرم‌افزار "Munsell conversion" نشان می‌دهد.



شکل (۸): محیط نرم‌افزار Munsell Conversion

در نتیجه افزایش کلی اندازه ذرات ایجاد می‌کند و بالعکس با لخته شدن و ته‌نشینی ذرات، تعداد جوانه‌ها بیشتر و قطر نهایی آن‌ها کوچک‌تر خواهد بود. در یک pH ثابت، افزایش دمای هیدروترمال نیز باعث کاهش اندازه نانوذرات شده است، زیرا رشد ذرات دارای دمای بیشینه است و در بالای این دما، سرعت رشد کاهش می‌یابد [۲۱، ۲۶]. همان‌طور که نتایج پراش اشعه ایکس نیز نشان داد، افزایش دمای هیدروترمال باعث کاهش شدت پیک‌های صفحات (۱۰۴) و (۱۱۰) شده است و کاهش جهت‌گیری ترجیحی می‌شود.

۴-۴- بررسی نوری و رنگ‌سنجی

شکل ۶، تصویر محلول هماتیت را در سه pH مختلف نشان می‌دهد.

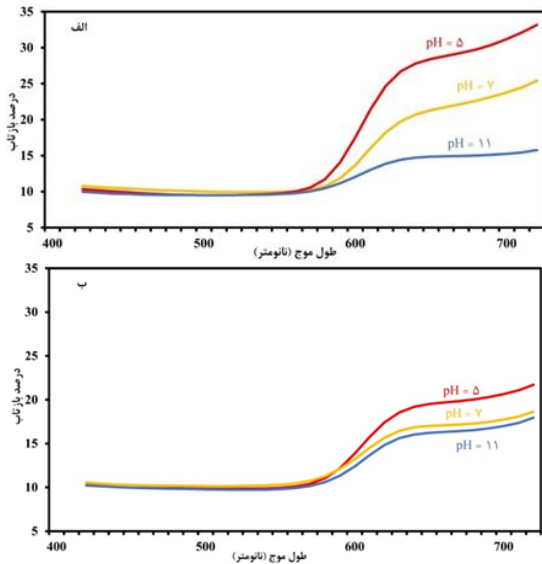


شکل (۶): محلول‌های هماتیت سنتز شده قبل از فرآیند هیدروترمال:

(الف) pH = ۵، (ب) pH = ۷، (پ) pH = ۱۱

با توجه به شکل ۶، همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH، اندازه ذرات کاهش یافته و شکل آن‌ها کروی‌تر شده و جذب نور افزایش یافته و رنگدانه هماتیت حاصل تیره‌تر شده است [۱۶، ۲۲].

شکل ۹ طیف بازتابی نمونه‌های هماتیت سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و $pH = 5$ ، $pH = 7$ و $pH = 11$ را نشان می‌دهد.



شکل (۹): طیف بازتابی ذرات هماتیت سنتز شده در دما (الف) ۱۸۰ °C و (ب) ۲۵۰ °C

با توجه به شکل ۹، ذرات هماتیت دارای بازتاب بسیار کمی در طول موج‌های ۴۰۰ تا ۵۷۰ نانومتر هستند. در هر دو دمای سنتز، افزایش سریعی در شیب نمودار در محدوده طول‌موج حدود ۵۷۰ نانومتر اتفاق افتاد که نشان‌دهنده قرمز رنگ بودن ذرات سنتز شده است. شیب منحنی وابسته به اندازه ذرات و شکل آن‌ها است. در نمودار طیف‌سنجی بازتابی میزان بازتابش نور با کاهش pH افزایش یافته است که به دلیل افزایش میزان صفحه‌ای شدن ذرات سنتز شده است [۱۴].

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر دما و pH بر شکل، اندازه و رنگ رنگدانه‌های هماتیت سنتز شده به روش هیدروترمال بررسی شد و بدون استفاده از حلال‌های آلی رایج و بر خلاف اکثر تحقیقات پیشین که بر روی خواص مغناطیسی هماتیت متمرکز بوده، به کنترل شکل ذرات هماتیت و سنتز این ذرات به شکل نانو صفحه جهت افزایش خواص رنگی این ماده در نور مرئی پرداخته شده است. روش هیدروترمال به

همان‌طور در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با توجه به فاکتورهای مشخصه محل رنگ هماتیت سنتز شده در فضای مانسل مشخص شده است.

جدول ۳ لیست پارامترهای CIE $L^*a^*b^*$ رنگدانه‌های هماتیت سنتز شده را نشان می‌دهد.

جدول (۳): پارامترهای CIE $L^*a^*b^*$ رنگدانه‌های هماتیت سنتز شده

pH	دما (°C)	مقدار L^*	مقدار a^*	مقدار b^*
۵	۱۸۰	۴۸/۴۶۰۰	۲۰/۳۰۰۰	۱۳/۵۶۰۰
۷	۱۸۰	۴۲/۱۱۷۱	۱۴/۵۴۳۹	۱۴/۵۴۳۹
۱۱	۱۸۰	۳۹/۶۶۷۶	۷/۶۱۲۹	۴/۴۷۲۴
۵	۲۵۰	۴۱/۳۱۳۷	۹/۱۲۹۱	۵/۳۲۵۷
۷	۲۵۰	۴۱/۷۸۴۲	۱۲/۵۵۳۳	۷/۰۴۳۰
۱۱	۲۵۰	۴۰/۳۰۹۷	۹/۰۸۵۸	۴/۶۱۷۲

در فضای رنگی مانسل، شدت رنگ قرمز توسط پارامتر a کنترل می‌شود. مقدار بیش‌تر a در محدوده مثبت، میزان قرمزتر بودن رنگ را مشخص می‌کند. مختصات L روشنی رنگدانه را نشان می‌دهد. مقادیر بیش‌تر L در ناحیه مثبت، نشان‌دهنده روشنی بیش‌تر رنگ است.

با توجه به مقادیر جدول ۳، شبیه‌سازی رنگی توسط نرم‌افزار مانسل انجام شد و نتایج حاصل در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول (۴): شبیه‌سازی رنگی توسط نرم‌افزار مانسل

دما (°C)	pH = 5	pH = 7	pH = 11
۱۸۰			
۲۵۰			

با توجه به جدول ۴، مشاهده می‌شود که با افزایش pH فرآیند سنتز، رنگدانه حاصل تیره‌تر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH، اندازه ذرات کاهش یافته و شکل آن‌ها کروی‌تر شده و جذب نور افزایش یافته و رنگدانه هماتیت حاصل تیره‌تر شده است.

occurrences, uses", VCH Verlagsgesellschaft GMBH, Weinheim, Germany, 1996.

[3] M. Ozaki, N. Ookoshi, E. Matijević, "Preparation and magnetic properties of uniform hematite platelets", *J. Colloid Interface Sc*, 137 [2], 1990.

[4] M. Tadic, L. Kopanja, M. Panjan, S. Kralj, J. Nlkodinovic-Runic & Z. Stojanovic "Synthesis of core-shell hematite (α -Fe₂O₃) nano plates: Quantitative analysis of the particle structure and shape, high coercivity and low cytotoxicity", *Appl. Surf. Sci*, vol. 403, no. 1, 2017.

[5] R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses", John Wiley & Sons, 2003.

[6] A. Kay, I. Cesar & M. Grätzel, "New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films", *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 128, no. 49, 2006.

[7] Q. Liu, Zh. Cui, Zh. Ma, Sh. Bian, W. Song & L. Wan, "Morphology control of Fe₂O₃ nanocrystals and their application in catalysis", *Nanotechnology*, vol. 18, no. 38, 2007.

[8] Y. Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, L. Zhou, X. Wei, Y. Zhang & Q. Zhengl., "Quasicubic α -Fe₂O₃ nanoparticles with excellent catalytic performance", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 7, 2006.

[9] X. Hu, J. C. Yu, J. Gong, Q. Li & G. Li, " α -Fe₂O₃ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties", *Adv. Mater*, vol. 17, no. 19, 2007.

[10] M. V. Reddy, T. Yu, Ch. Sow, Z. Xiang Shen, Ch. Teck Lim, G.V. Subba Rao & B. V. R. Chowdari " α -Fe₂O₃ nanoflakes as an anode material for Li-ion batteries", *Adv. Func. Mater*, vol. 17, no. 15, 2007.

[11] Z. Zheng, L. Liao, B. Yan, J.X. Zhang, H. Gong, Z. Shen & T. Yu, "Enhanced field emission from argon plasma-treated ultra-sharp α -Fe₂O₃ nanoflakes", *Nanoscale Res. Lett*, 4 [9], 2009.

[12] Sh. Cao, Y. Zhu, M. Ma & L. Li, "Hierarchically nanostructured α -Fe₂O₃ hollow spheres: preparation, growth mechanism, photocatalytic property, and application in water treatment", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 16, 2008.

دلیل امکان کنترل پارامترها و پتانسیل بالا در سنتز ذرات با شکل‌های مختلف برای کاربردهای متفاوت به کار گرفته شد. به دلیل قابلیت پوشاندگی بهتر و همچنین میزان بازتاب بالاتر، ذرات هماتیت به صورت صفحه‌ای شکل با استفاده از پیش ماده اصلی آهن (III) کلرید هگزاهیدرات با ساختار رومبوهدرال Fe₂O₃ سنتز شد. میزان کم بازتاب طول موج‌های ۴۰۰ تا ۵۷۰ نانومتر و افزایش ناگهانی شیب نمودار بازتاب در طول موج حدود ۵۷۰ نانومتر نشان‌دهنده طیف رنگی قرمز هماتیت سنتز شده است. نتایج نشان داد، با افزایش دما و در نتیجه آن افزایش فشار در اتوکلاو، ذرات سنتز شده ریزدانه‌تر و کروی‌تر شدند و در نتیجه، میزان بازتاب نور در آن‌ها کاهش یافت. در سیستم رنگی CIE $L^*a^*b^*$ مقادیر پارامتر L در آن‌ها کاهش یافت و رنگدانه تیره‌تر شد. در تحقیقی دیگر در این زمینه، اپوچویک و همکارانش نیز به نتایج مشابهی دست یافتند و نشان دادند که با افزایش دما سنتز رنگ رنگدانه هماتیت تیره‌تر شد [۲۷]. همچنین با کاهش pH فرآیند سنتز، تمایل ذرات هماتیت به رشد به شکل صفحه‌ای افزایش یافت که به همین دلیل میزان بازتاب نور در ذرات سنتز شده در محیط با pH پایین‌تر، افزایش یافت؛ به عبارت دیگر با کاهش pH امکان تولید رنگدانه قرمز هماتیت با طیف روشن‌تر فراهم شد. لدین و همکارانش نیز دریافتند که افزایش pH فرآیند سنتز موجب کاهش قطر ذرات سنتز شده می‌شود [۲۶]. در این تحقیق مشخص شد که کاهش اندازه ذرات هماتیت و کروی‌تر شدن شکل این ذرات باعث تیره‌تر شدن رنگ رنگدانه حاصل می‌شود. تصاویر SEM نشان داد که میانگین ابعاد ذرات سنتز شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است و به همین دلیل، رنگدانه سنتز شده در این پژوهش در مقیاس نانو ذرات طبقه‌بندی می‌شود.

۶- مراجع

[1] K. Shaw, "Ceramic colours and pottery decoration", Maclaren And Sons, London, 1968.

[2] R. Cornell & U. Schwertmann, "The iron oxides: Structures, properties, reactions,

- [21] N. P. Ryde & E. Matijević, "Color effects of uniform colloidal particles of different morphologies packed into films", *Appl. Opt.*, vol. 33, no. 31, 1994.
- [22] H. Katsuki & S. Komarneni, "Role of α -Fe₂O₃ Morphology on the Color of Red Pigment for Porcelain", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 1, 2003.
- [23] L. A. Marusak, R. Messier & W. B. White, "Optical absorption spectrum of hematite, α -Fe₂O₃ near IR to UV", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 41, no. 9, 1980.
- [24] X. Hu & J. C. Yu, "Continuous Aspect-Ratio Tuning and Fine Shape Control of Monodisperse α -Fe₂O₃ Nanocrystals by a Programmed Microwave-Hydrothermal Method", *Adv. Func. Mater.*, vol. 18, no. 6, 2008.
- [25] M. Beyhaghi, A. Kiani-Rashid, M. Kashefi, J. Vahdati Khaki & S. Jonsson, "Investigation of in-situ synthesis and consolidation of NiAl–Al₂O₃ composites by reactive spark plasma sintering process using mechanically activated reaction", *International Journal of Material Science Innovations (IJMSI)*, vol. 2, no. 4, pp:100-116, 2014.
- [26] A. Ledin, S. Karlsson & B. Allard, "Effects of pH, ionic strength and a fulvic acid on size distribution and surface charge of colloidal quartz and hematite", *Applied Geochemistry*, vol. 8, pp. 409-414, 1993.
- [27] O. Opuchovic & A. Kareiva, "Historical hematite pigment: Synthesis by aqueous sol-gel method, characterization and application for the coloration of ceramic glazes", *Ceramics international*, vol. 4, pp. 4504-4513, 2015.
- [13] Zh. Zheng, Y. Chen, Z. Shen & J. Ma, Ch. Sow, W. Huang & T. Yu, "Ultra-sharp α -Fe₂O₃ nanoflakes: growth mechanism and field-emission", *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 1, 2007.
- [14] J. Wang, W. B. White & J. H. Adair, "Optical properties of hydrothermally synthesized hematite particulate pigments", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 12, 2005.
- [15] T. Sugimoto, Sh. Waki, Hiroyuki Itoh & Atsushi Muramatsu, "Preparation of monodisperse platelet-type hematite particles from a highly condensed β -FeOOH suspension", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 109, no. 20, 1996.
- [16] H. Katsuki & S. Komarneni, "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Nanophase α -Fe₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 10, 2001.
- [17] L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, Ch. Liang & M. Wu, "Continuous hcsape- and spectroscopy-tuning of hematite nanocrystals", *Inorg. Chem*, vol. 49, no. 18, 2010.
- [18] Q. Wang, Q. Chang, Y. Wang, X. Wang & J. Zhou, "Ultrafine CoAl₂O₄ ceramic pigment prepared by Pechini-sacrificial agent method", *Mater. Lett.*, vol. 173, 2016.
- [19] B. Ch. K. Ly, E. B. Dyer, J. L. Feig, A. L. Chien & S. Del Bino, "Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement", *J. Invest. Derm.*, vol. 140, 2020.
- [20] M. Kerker, P. Scheiner, D. Cooke & J. Kratochvil, "Absorption index and color of colloidal hematite", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 71, no. 1, 1979.