

سنتز و بررسی خواص نوری ساختار هسته - پوسته رنگدانه سرد بر پایه آهن - تیتانیوم

- سمیه صادقی نیارکی^۱، بهروز قاسمی^۲، علی حبیب‌اله‌زاده^۳، ابراهیم قاسمی^{۴*}
- ۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، کد پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱
۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، کد پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱
۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، کد پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱
۴- دانشیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
۵- قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از رنگدانه‌هایی با قابلیت انعکاس بالای امواج زیرقرمز نزدیک به عنوان رنگدانه سرد در راستای کاهش مصرف انرژی ساختمان‌ها به ویژه در مناطق گرمسیر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق، سنتز رنگدانه سرد اکسید آهن (هماتیت) - دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی خواص انعکاسی زیر قرمز تحت تغییر شرایط سنتز آن می‌باشد. برای سنتز هسته و پوسته به ترتیب از ترکیب روش هم‌رسوبی و سل ژل استفاده شد. اثر روش سنتز و کلسیناسیون بر روی میزان انعکاس زیر قرمز نزدیک (NIR) بررسی گردید. فازهای موجود و ساختار ذرات به روش پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. نتایج حاصل از تفرق سنجی نشان داد که حضور دی‌اکسید تیتانیوم، در بلوری شدن و تغییر فازی اکسید آهن موثر است و آن را به تعویق می‌اندازد. با بررسی طیف انعکاسی پودرها مشاهده شد که با تبلور فاز هماتیت، انعکاس زیرقرمز افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و دمای کلسیناسیون بر روی خواص انعکاسی و نیز فام رنگدانه تولیدی موثر است. نتایج به دست آمده نشان داد ساختار هسته پوسته اکسید آهن - دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند به عنوان یک رنگدانه سرد با خواص مناسب در کاربردهای مربوط به صرفه‌جویی انرژی مورد استفاده قرار گیرد. واژه‌های کلیدی: هماتیت، دی‌اکسید تیتانیوم، هسته پوسته، هم‌رسوبی، رنگدانه سرد، انعکاس زیر قرمز.

Synthesis and Investigation of Infrared (IR) Reflective Properties of Iron-Titanium Based Core-shell Cool Pigment

S. Sadeghi Niaraki¹, B. Ghasemi¹, A. Habibollah Zadeh¹, E. Ghasemi^{2,3*}

- 1- Faculty of Material & Metallurgical Engineering, Semnan University, P. O. Code: 35131-19111, Semnan, Iran
2- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran
3- Center of Excellence for Color science and Technology, Institute for Color Science and Technology, PO Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 05-11-2017

Accepted: 17-02-2018

Available online: 17-02-2019

Abstract

Recently, the use of high reflective pigments as cool pigments is taken into consideration to reduce energy consumption in buildings, especially in tropical regions. The aim of this study is to synthesize the iron oxide (hematite) -titanium dioxide pigment and investigate the infrared reflection properties in different synthesis conditions. For synthesis, combination of sol-gel and co-precipitation method was used. The effect of synthesis method and calcination on IR reflection was investigated. Compositions of products and powder morphology were analyzed using X-ray powder diffraction (XRD), Field emission scanning microscopy (FESEM) and Transmission electron microscopy (TEM) methods. The results of XRD showed that titanium oxide delayed the crystallization of iron oxide. By examining the reflection spectra of the powders, it was observed that the infrared reflection increases significantly by crystallization. Overall it was seen that the Fe₂O₃@TiO₂ core shell structure can be considered as a suitable cool pigment with good NIR reflection for energy saving applications. *J. Color Sci. Tech.* 12(2019), 305-313©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Hematite, Titanium dioxide, Core-shell, Co-precipitation, Cool pigments, Infrared reflection.

۱- مقدمه

بالاترین میزان انعکاس NIR را در بین سایر ترکیبات داراست به طوری که در این ترکیب، انعکاس زیر قرمز نزدیک نور خورشید^۴ از مقدار ۴۹٪ در اکسید کرم به ۸۲٫۸٪ افزایش یافته است [۱۵].

خواص انعکاسی رنگدانه ترکیبی $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ با درصد مواد و نیز فازهای مختلف بررسی شده است. تانگ کانلانگ^۵ و همکارانش [۱۶]. از Fe_2O_3 به عنوان ترکیب میزبان استفاده کرده و ترکیبات Al_2O_3 ، Sb_2O_3 ، SiO_2 و TiO_2 را با مقادیر مختلف به عنوان فاز مهمان به ترکیب اصلی افزوده و تغییرات میزان انعکاس زیر قرمز نزدیک را بررسی کردند. در تحقیقی دیگر، از دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان زیرلایه استفاده کرده و اکسید آهن را به روش لایه‌نشانی فاز بخار، بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم پوشش داده و اثر ضخامت لایه بیرونی را بر انعکاس بررسی کردند. طبق یافته این محققین با افزایش ضخامت لایه بیرونی میزان انعکاس کاهش یافته است [۱۷]. شارما^۶ و همکارانش [۱۸]، ساختار هسته پوسته $Fly\ ash@TiO_2$ با انعکاس زیر قرمز خورشید معادل ۶۴٫۹٪ را سنتز نمودند که در مقایسه با خاکستر تنها با انعکاس ۴۸٫۲٪ افزایش خوبی داشته است. با این وجود تاکنون خواص انعکاسی هماتیت-دی‌اکسید تیتانیوم با ساختار هسته-پوسته مورد مطالعه قرار نگرفته است.

در این پژوهش رنگدانه $Fe_2O_3@TiO_2$ به روش هم رسوبی-سل ژل تهیه و خواص انعکاسی زیر قرمز (IR) آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف بر این بوده تا با ایجاد پوشش نازکی از دی‌اکسید تیتانیوم، به رنگدانه‌ای با خواص انعکاسی بالا و فام تیره با هزینه اقتصادی‌تر نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص دست یابیم. تاثیر دمای کلسیناسیون و میزان بلوری شدن بر خواص انعکاسی زیر قرمز نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد انتخاب شده شامل کلرید آهن ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، تتران-ان-بوتیل اورتوتیتانات (TBOT)، استن، اتانل، آمونیاک و هیدروکسید سدیم محصول شرکت مرک بود که با خلوص بالا و ویژه سنتز انتخاب شد.

۲-۲- روش کار

ابتدا کلرید آهن توسط هم‌زن مغناطیسی در آب دیونیزه در دمای اتاق حل شد تا محلول ۰٫۵ مولار از آن حاصل گردد. هیدروکسید سدیم به عنوان عامل تنظیم کننده pH مورد استفاده قرار گرفت و pH محلول با افزودن هیدروکسید سدیم به عدد ۱۱ رسید. در طی این مرحله رسوب

رنگدانه‌های معدنی یا آلی، تنها برای ایجاد فام مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. این مواد، برخی خواص ویژه نظیر انعکاس پرتو زیر قرمز را هم به پوشش انتقال می‌دهند [۱]. به غیر از ناحیه نور مرئی، رنگدانه‌ها با طول موج‌های دیگر طیف الکترومغناطیسی نیز برهم‌کنش (انعکاس، جذب یا عبور) دارند. در حالی که نزدیک به ۴۰٪ از انرژی خورشید در محدوده نور مرئی (۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر) است، بیش از ۵۰٪ آن در منطقه غیرمرئی زیر قرمز (۷۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر) قرار دارد. بنابراین با توجه به میزان جذب بخشی از طیف IR که در نور خورشید است یعنی زیر قرمز نزدیک (NIR)، رنگدانه‌ها به دو دسته "گرم" و "سرد" تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگدانه‌های با جذب بالای NIR، رنگدانه گرم بوده و رنگدانه با جذب ضعیف NIR، رنگدانه سرد نامیده می‌شود [۲]. پوشش‌های رنگی با رنگدانه‌های معمول، تمایل به جذب پرتو زیر قرمز دارند. جایگزینی رنگدانه‌های معمولی با رنگدانه‌های سرد^۱ (با جذب کمتر پرتو زیر قرمز) می‌تواند منجر به انعکاس بالاتر نور خورشید گردد. به طور کلی، دمای پایین‌تر سطح سقف خانه‌ها با پوشش سرد، نیاز به انرژی خنک کننده در ساختمان را کاهش می‌دهد [۳]. موادی مانند Cr_2O_3 ، Fe_2O_3 ، TiO_2 ، ZnS ، Sb_2O_3 و ZrO_2 دارای انعکاس IR نسبتاً بالایی هستند [۴].

اکسیدهای آهن و تیتانیوم نانو ساختار، در مقایسه با حالت بالک خود، به دلیل دارا بودن مساحت سطح بزرگ، نرخ بالای واکنش‌پذیری و امکان افزایش واکنش‌های دوست‌دار محیط‌زیست؛ توجه بسیاری به خود جلب کرده‌اند. این اکسیدها تقریباً توسط تمام روش‌های شناخته شده شیمیایی مرطوب شامل سل-ژل [۵]، هیدروترمال [۶]، سولوتورمال [۷]، استفاده از مواد فعال سطح [۸]، رسوب در دماهای بالا محیط [۹]، امولسیون / میکروامولسیون [۱۱، ۱۰]، هم‌رسوبی [۱۲] و غیره سنتز شده‌اند. محققین با سنتز رنگدانه‌های رنگی معدنی ترکیبی (CICP)^۲، توانسته‌اند رنگدانه‌هایی با رنگ تیره و خواص انعکاسی بالا را معرفی کنند [۱۳]. در این میان دی‌اکسید تیتانیوم با دارا بودن خواص انعکاسی بسیار مطلوب، نقش مهمی در بالابردن میزان انعکاس در رنگدانه‌های ترکیبی دارد. لیانگ^۳ و همکارانش [۱۴]، در تحقیقی به منظور بهبود انعکاس زیر قرمز نزدیک در اکسید کرم، Ti -doped Cr_2O_3 را سنتز نمودند. در ماده جدید خواص بسیاری نظیر ساختار متخلخل، اندازه دانه، هدایت الکتریکی، رفتار رنگی و میزان انعکاس NIR تغییر کرده است. در تحقیقی دیگر رنگدانه سبزی را از ترکیب مقادیر مختلف اکسیدهای Cr_2O_3 ، V_2O_5 ، Al_2O_3 ، TiO_2 پس از کلسینه به مدت ۳۰ دقیقه در $1150^\circ C$ سنتز و مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که ترکیب $80Cr_2O_3-4TiO_2-14Al_2O_3-2V_2O_5$

4- Near infrared solar reflectance

5- Thongkanluang

6- Sharma

1- Cool pigment

2- Complex inorganic color pigments (CICP)

3- Liang

بی شکل می باشد. در حالی که نمونه دی اکسید تیتانیم پس از سنتز (T) بی شکل می باشد. پس از سنتز، با ایجاد پوششی از دی اکسید تیتانیم بر روی هسته اکسید آهن (FT)، نیز ساختار، دارای فاز بی شکل می باشد این بدان معناست که پوسته دی اکسید تیتانیم از بلوری شدن و تغییر فاز هسته اکسید آهن جلوگیری نموده است. پس از کلسیناسیون این نمونه در دمای 500°C ، در کنار فاز بی شکل، پیک های مربوط به فاز آناتاز (JCPDS 01-086-1156) نیز دیده می شود، در حقیقت ابتدا بلوری شدن بر روی پوسته رخ می دهد و هسته همچنان بی شکل است. با افزایش بیشتر دما تا 600°C فاز هماتیت نیز تبلور می یابد. در واقع در این روش پایین ترین دمای لازم برای متبلور شدن کامل نمونه و تشکیل ترکیب دوفازی از هماتیت و آناتاز، دمای 600°C می باشد.

در روش دوم با توجه به اینکه در هسته از نمونه اکسید آهن کلسینه شده استفاده شده است ترکیب فازی نهایی متفاوت می باشد. همان طور که در شکل شماره ۳، مشاهده می شود، نمونه (FC) شامل تکفاز هماتیت می باشد. پودر هسته پوسته، پس از سنتز (FCT) تنها دارای فاز هماتیت است و فاز دی اکسید تیتانیم در این مرحله به صورت بی شکل می باشد. با کلسیناسیون این نمونه در دماهای 500°C و 600°C (FCT5, FCT6)، علاوه بر فاز هماتیت، فاز آناتاز نیز تشکیل می شود. شایان ذکر است که در دمای 600°C ، شاهد تبلور فاز روتایل (JCPDS 01-077-0442) هستیم. با مقایسه دو روش مشخص می گردد که شدت پیک ها در روش دوم بیشتر بوده و بلوری شدن افزایش یافته است. کیانگ^۱ و همکارانش [۱۹] در بررسی اثر دوپنت Fe^{+3} بر تغییر فازی آناتاز-روتایل دریافتند که با افزایش دوپنت شدت پیک روتایل افزایش یافته در حالی که پیک آناتاز با کاهش شدت مواجه خواهد بود و در نهایت در مقداری خاص، تمام فاز آناتاز به روتایل تبدیل می شود.

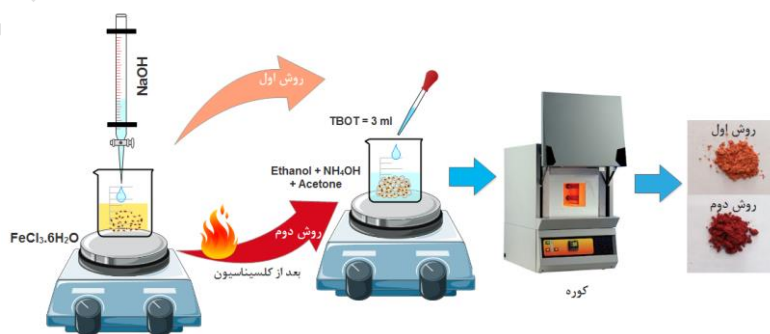
1- Qiang Gao

قهوه ای رنگی ایجاد شد، سپس پودر حاصله، چندین بار توسط آب دیونیزه شسته شد تا pH نهایی به ۷ برسد. پودر حاصل F نامیده شد (روش اول). سپس این پودر در دمای 100°C و به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد تا خشک شود و بعد در اتمسفر هوا و با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در دمای 600°C به مدت ۱ ساعت کلسینه شد. این پودر FC نامگذاری شد (روش دوم). به طور جداگانه مقدار ۱ گرم از پودرهای F و FC به دست آمده در دو روش، در محلولی از ۲۵ میلی لیتر اتانل، ۲۵ میلی لیتر استن و ۰٫۳ میلی لیتر آمونیاک توسط امواج فراصوت پراکنده شدند و پس از افزودن ۳ میلی لیتر TBOT و دو ساعت هم خوردن با سرعت 600 rpm پوششی از تیتانیم بر روی هسته آهنی تشکیل گردید و پودرهای به دست آمده FCT و FT نامگذاری شد. شمایی روش های تولید در شکل ۱ آورده شده است.

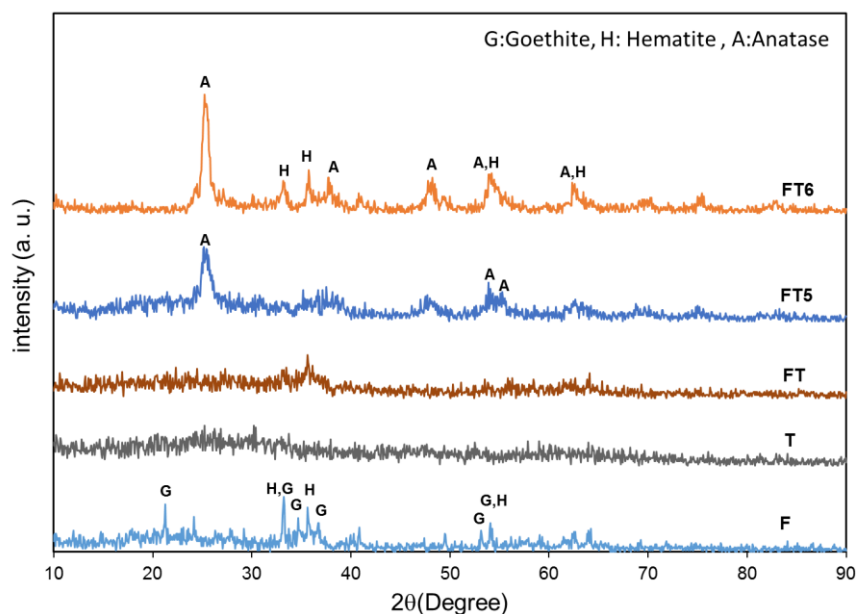
به منظور بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر روی استحاله های فازی پودرهای FT و FCT، سنتز در دماهای 500°C و 600°C نیز انجام گرفت و ترکیبات حاصل FT6, FCT5, FCT6 FT5 نامگذاری شد. جهت شناسایی ترکیبات فازی، آزمون XRD با استفاده از دستگاه D8 Ruker و لامپ $\text{Cu } \alpha\text{ k}\alpha$ انجام شد. ریخت شناسی پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی TE-SCAN مدل MIRA3 و میکروسکوپ الکترونی عبوری Zeiss EM900 بررسی شد. روند انعکاس زیر قرمز نیز توسط دستگاه Ocean optics NIR Quest256 اندازه گیری گردید. ضرایب رنگ سنجی CIELAB با تبدیل انعکاس به دست آمده توسط اسپکترومتر Konica Minolta بر روی نمونه های نهایی، به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

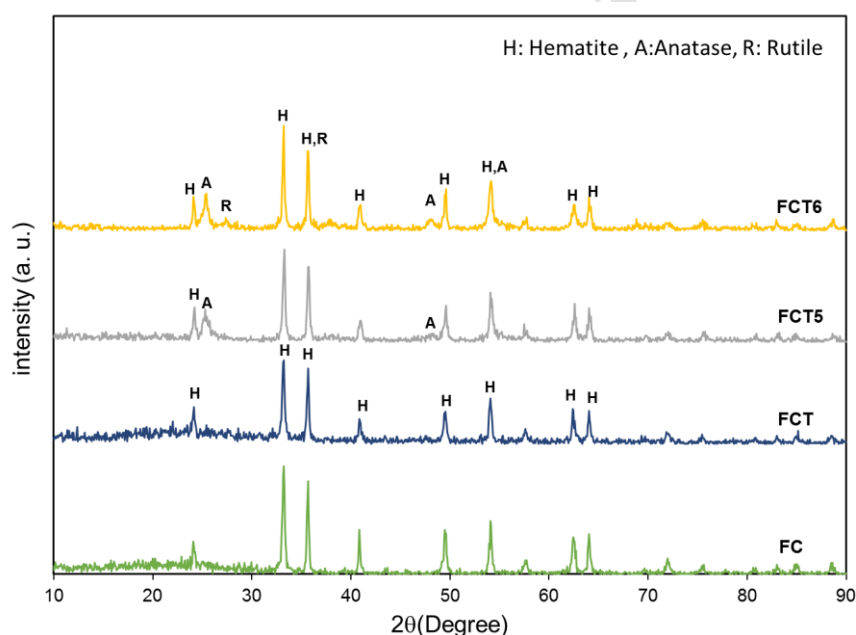
شکل ۲ و ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های حاصل از سنتز به ترتیب قبل و بعد از کلسیناسیون در دماهای 500°C و 600°C را نشان می دهد. طبق نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس در شکل ۲، پودر حاصل از فرآیند سنتز هم رسوبی (F) دارای فازهای گوتیت (JCPDS 00-002-0273) و هماتیت (JCPDS 00-013-0534) و تا حدی نیز فاز



شکل ۱: شمایی تولید هسته-پوسته $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ به روش اول و دوم.



شکل ۲: الگوی پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از سنتز به روش اول: FT6 و FT5 ، FT ، T ، F.



شکل ۳: الگوی پرتو ایکس نمونه $Fe_2O_3@TiO_2$ و Fe_2O_3 حاصل از سنتز به روش دوم.

بیشینه (درخصوص فاز هماتیت در زاویه پراش ۳۳٫۲ درجه و در مورد آناتاز ۲۵٫۳ درجه) محاسبه شد. تغییرات اندازه بلورک فازهای هماتیت و آناتاز در پودرهای سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود در نمونه‌های سنتز شده به روش دوم که هسته در ابتدا کلسینه شده بود؛ اندازه بلورک‌ها بزرگ‌تر بوده و با افزایش دما، اندازه بلورک‌ها نیز افزایش یافته است. به عبارتی دیگر با

در پژوهش ما نیز، زمانی که از اکسید آهن بلوری در هسته استفاده شد، تبدیل آناتاز به روتایل شدت یافت به طوری که پس از کلسیناسیون در ۶۰۰ °C روتایل در کنار آناتاز حضور داشته و از شدت پیک آناتاز کاسته شده است در حالی که در نمونه با اکسید آهن کلسینه نشده، تبدیل فازی در این دما رخ نداده است. اندازه متوسط بلورک‌ها، با استفاده از رابطه شرر و در پیک

کلریدهای آهن و تشکیل فاز گوتیت است. از محدوده $500-700^{\circ}\text{C}$ ، یک پیک پهن در DTA دیده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل فازهای هماتیت و آناتاز است. این مطلب نتایج تغییرات فازی مربوط به شکل ۲ را تایید می‌کند. تحول فازی در دمای 656°C توسط لاسود^۱ و همکارانش [۲۰] در سنتر اکسید آهن به روش هم‌رسوبی گزارش شده است.

1- Lassoued

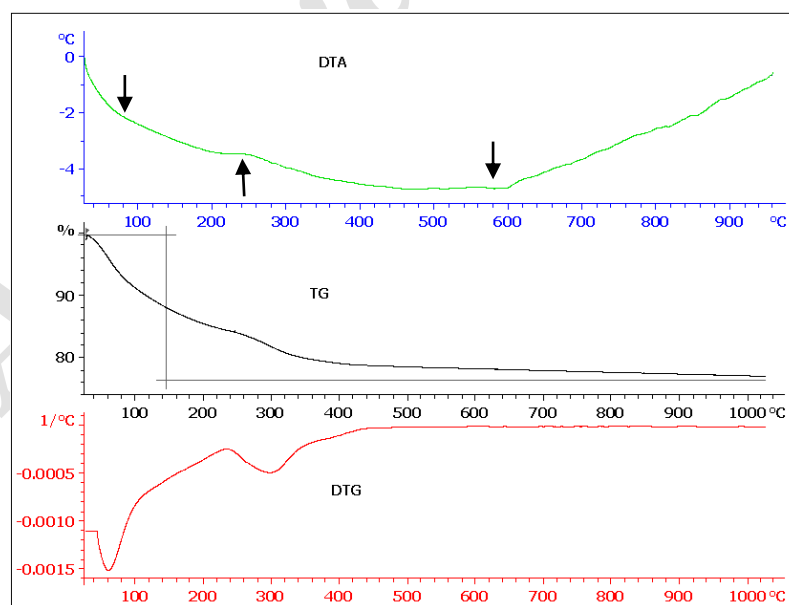
افزایش دمای کلسینه، در کنار افزایش بلوری شدن، بلورک‌ها هم رشد می‌کنند.

پودر FT، به کمک آنالیز حرارتی TG و DTA بررسی شد تا دمای دقیق‌تری از تغییرات فازی مشخص شود. در شکل ۴ نمودار DTA/TG/DTG مربوط به این پودر، نشان داده شده است.

طبق شکل ۴ پیک گرماگیری در حدود 50°C در منحنی DTA مشاهده می‌شود در منحنی TG و DTG با افت وزنی همراه است. این پیک به خروج آب فیزیکی از سامانه مربوط می‌باشد و پیک گرمای بعدی در دمای حدود 260°C مربوط به واکنش و تجزیه

جدول ۱: اندازه بلورهای هماتیت و آناتاز در نمونه‌های سنتز شده به روش‌های اول و دوم.

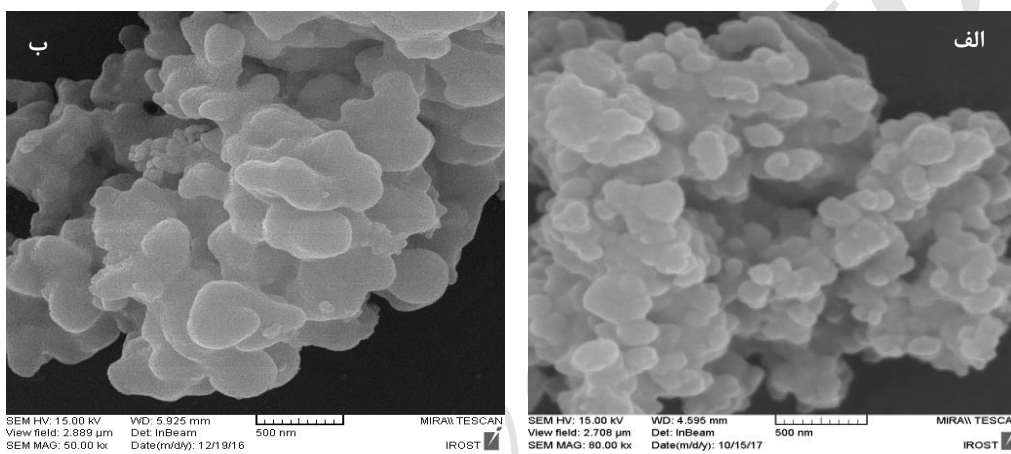
نمونه	توضیحات	اندازه بلورک (nm)	
		هماتیت	آناتاز
F	اکسید آهن پس از سنتر	۲۷,۰۷	---
FT5	هسته اکسید آهن با پوسته دی‌اکسید تیتانیم پس از کلسینه در 500°C	---	۷,۷۸
FT6	هسته اکسید آهن با پوسته دی‌اکسید تیتانیم پس از کلسینه در 600°C	۲۲,۵۶	۱۳,۳
FC	اکسید آهن کلسینه شده در 600°C	۲۷,۰۷	---
FCT	هسته اکسید آهن کلسینه شده با پوسته دی‌اکسید تیتانیم	۳۳,۸۴	---
FCT5	هسته اکسید آهن کلسینه شده با پوسته دی‌اکسید تیتانیم پس از کلسینه در 500°C	۴۵,۱۲	۱۳,۲۹
FCT6	هسته اکسید آهن کلسینه شده با پوسته دی‌اکسید تیتانیم پس از کلسینه در 600°C	۴۵,۱۱	۱۶,۶۲



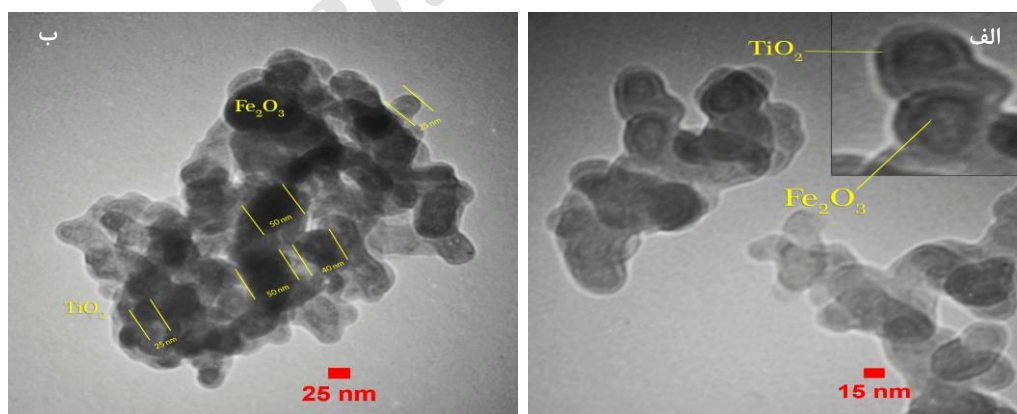
شکل ۴: نمودار DTA/TG/DTG مربوط به پودر FT.

است. در هر دو شکل، (۶-الف و ب) تشکیل ساختار هسته - پوسته کاملاً مشهود می‌باشد. در واقع هسته‌های اکسید آهن با لایه ای از دی‌اکسید تیتانیم پوشش داده شده‌اند. مورفولوژی هسته در هر دو ساختار FT و FCT مشابه بوده و شبه‌کروی می‌باشد با این تفاوت که در تصویر (۶-ب) که در آن هسته‌های اکسید آهن کلسینه شده با ابعاد بزرگ‌تری وجود دارند، تجمع بیشتری مشاهده می‌شود به طوری که می‌توان ذرات بزرگ‌تر با ابعاد حدود ۴۰۰ نانومتر در تصویر SEM موجود در شکل (۵-ب) را مجموعه‌ای از ذرات کوچک‌تر اکسید آهن با اندازه حدود ۴۰ nm دانست که در داخل پوششی از دی‌اکسید تیتانیم به ضخامت میانگین حدود ۶ nm محصور شده‌اند. باتوجه به شکل‌های (۶-الف و ب) مقدار پوسته تشکیل شده در هر دو نمونه مشابه می‌باشد.

به منظور بررسی ریخت‌شناسی پودرها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های FT6 و FCT6 تهیه شده و در شکل ۵ آورده شده است. طبق این تصاویر، نمونه FT6 در مقایسه با نمونه FCT6 دارای اندازه ذرات کوچک‌تری است که در تطابق با نتایج حاصل از جدول ۱ می‌باشد. در هر دو نمونه ذرات کلوخه‌ای می‌باشند. در تصویر ۵-الف، ذرات ریزی مشاهده می‌شوند که به شامل ذرات اکسید آهن است که با لایه ای از TiO_2 پوشیده شده است. نکته قابل توجه در مقایسه شکل ۵-الف و ب، اندازه بزرگ‌تر ذرات در نمونه FCT6 نسبت به نمونه FT6 است. این تفاوت اندازه می‌تواند مربوط به رشد ذرات اکسید آهن پس از کلسیناسیون باشد. در شکل ۶، تصاویر TEM از نمونه‌های FT، FCT نشان داده شده



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای سنتز شده (الف) FT6، (ب) FCT6، مقیاس شکل: معادل ۵۰۰ nm.



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودرهای سنتز شده (الف) FT، (ب) FCT.

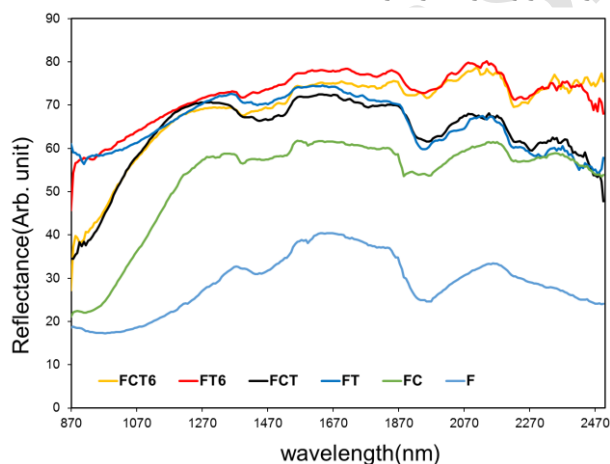
کوچکتر میزان انعکاس از FCT6 بالاتر می‌باشد این مطلب نشان دهنده تطبیق نتایج به دست آمده با تئوری KM است به طوری که هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد، مرز دانه بیشتر بوده و نفوذ پرتو IR به داخل کمتر می‌شود در نتیجه میزان انعکاس پرتو IR افزایش می‌یابد [۲۱]. میانگین انعکاس IR در نمونه‌های FT6، FCT6، FT، FCT، FC و F به ترتیب برابر ۷۲،۳، ۶۹، ۶۵، ۶۳، ۶۲، ۵۳، ۲ و ۲۸، ۹ می‌باشد.

مقایسه میزان انعکاس نور خورشید در نمونه‌های سنتر شده، در شکل ۸ نشان داده شده است. میزان انعکاس نور خورشید در بازه زیر قرمز نزدیک (R^*)، با استفاده از طیف انعکاس نمونه‌ها در محدوده طول موج λ_1 (۸۷۰ nm) تا λ_2 (۲۵۰۰ nm) توسط رابطه ۱ محاسبه می‌گردد.

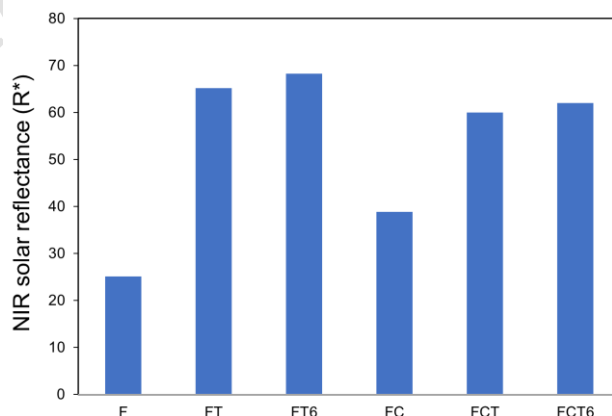
$$R^* = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} r(\lambda) i(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

- 1- Hashimoto
2- Sharma

در شکل ۷، روند تغییرات انعکاس IR در پودرهای FT، FT6، FCT و FCT6 نشان داده شده است. میزان انعکاس از یک ماده، ترکیبی از چند عامل نظیر متوسط اندازه ذره، توزیع اندازه ذره، شکل ذره، تخلخل ذره، چگالی تراکم، بافت سطح، ترکیب شیمیایی آن و طول موج می‌باشد [۲۱]. طبق تئوری KM به طور کلی انعکاس یک ماده، با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد ولی هاشیموتو^۱ و همکارانش [۲۲] در $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ که به روش هیدروترمال دردهماهای ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ °C سنتر کرده‌اند مقادیر انعکاس IR تقریباً یکسانی را گزارش کرده اند. با بررسی طیف انعکاسی پودرها مشاهده شد که در نمونه‌هایی که تیتانیم به صورت بی‌شکل می‌باشد میزان انعکاس کمتر است و با کلسیناسیون و بلوری‌شدن فازها مقدار انعکاس نیز افزایش می‌یابد این مطلب توسط شارما^۲ و همکارانش [۲۳] تایید شده است. در نمونه‌های FT6 و FCT6 به دلیل کلسیناسیون، دی‌اکسید تیتانیم به صورت فاز آاناتاز و روتایل تشکیل شده است (شکل ۲ و ۳). حضور این فازها باعث افزایش میزان انعکاس شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود در نمونه FT6 به دلیل وجود فاز آاناتاز و نیز اندازه ذرات



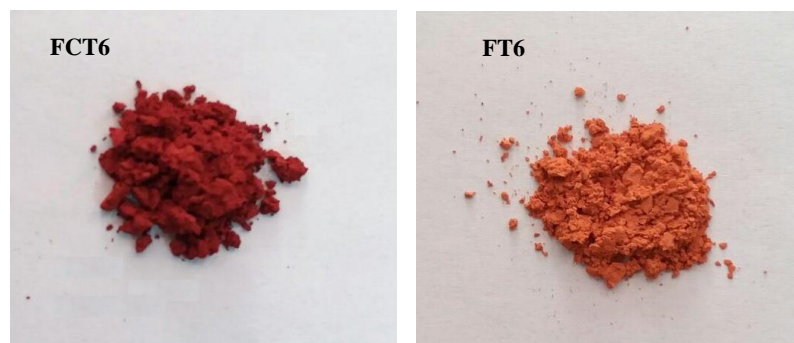
شکل ۷: انعکاس IR در پودرهای سنترشده.



شکل ۸: میزان انعکاس نور خورشید در نمونه‌های سنتر شده.

جدول ۲: ضرایب آزمون رنگ‌سنجی نمونه‌های FT6 و FCT6.

نمونه	b*	a*	L*
FCT6	۲۵,۹۷	۳۷,۷۲	۳۸,۹۳
FT6	۴۱,۸۵	۲۳,۷۳	۵۷,۶۶

شکل ۹: تصویر نمونه‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ حاصل از سنتز به روش اول و دوم.

می‌باشد که نشان می‌دهد فام نمونه، نارنجی روشن است. در مورد نمونه FCT6 مقدار عددی ضریب L^* به ۳۸,۹۳ کاهش یافته، که نشان از تیره بودن این نمونه نسبت به نمونه FT6 دارد. با توجه به مقادیر a^* و b^* این نمونه در جدول ۲ و تصویر پودر سنتز شده در شکل ۹، فام قرمز تیره (زرشکی) این پودر مشخص می‌گردد.

افزایش شدت رنگ نمونه FCT6 نسبت به نمونه FT6 به بلوری شدن بیشتر فاز هماتیت پس از کلسناسیون مربوط می‌شود و به نوعی تاییدکننده نتایج بررسی تغییرات فازی شکل‌های ۲ و ۳ است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، رنگدانه کامپوزیتی با ساختار هسته-پوسته نوع دی‌اکسید تیتانیم-اکسید آهن با استفاده از روش هم‌رسوبی و سل-ژل ساخته شد. نتایج حاصل از تفرق‌سنجی پراش پرتو ایکس نشان داد که بلوری شدن هماتیت و دی‌اکسید تیتانیم در محدوده دمایی $۶۰۰-۵۰۰\text{ }^\circ\text{C}$ انجام می‌شود. در صورت انجام کلسیناسیون میانی، فازهای نهایی در نمونه‌ها و در نتیجه آن، خواص انعکاسی متفاوت می‌باشد. با بررسی طیف انعکاسی پودرها مشاهده شد که با کلسیناسیون انعکاس افزایش می‌یابد به طوری که در مورد هسته اکسید آهن پس از کلسیناسیون در $۶۰۰\text{ }^\circ\text{C}$ میانگین انعکاس از ۲۸,۹ به ۵۳,۲ افزایش یافت. از طرفی با اعمال پوششی از دی‌اکسید تیتانیم افزایش چشمگیری در میزان انعکاس ایجاد می‌گردد. تمام نمونه‌های هسته-پوسته سنتز شده به هردو روش، دارای میانگین

که در آن $r(\lambda)$ طیف انعکاسی به دست آمده از آزمایش و $i(\lambda)$ انرژی طیف استاندارد خورشید است ($\text{Wm}^{-2}\text{ mm}^{-1}$). این طیف با استفاده از استاندارد ASTM G173-03 محاسبه شده است [۲۳]. طبق شکل ۸، افزایش انعکاس نور خورشید در نمونه‌های سنتز شده به شرح زیر است:

$$\text{FT6} > \text{FT} > \text{FCT6} > \text{FCT} > \text{FC} > \text{F}$$

لازم به ذکر است مقادیر انعکاس خورشید در محصولات تجاری مورد استفاده در سقف (به عنوان پوشش سرد) در محدوده ۳۰-۴۵٪ قرار دارد [۲۴] بنابر این تمام نمونه‌های هسته-پوسته سنتز شده در این پژوهش، با و بدون کلسیناسیون، این قابلیت را دارا هستند که به عنوان گزینه مناسب کاربرد در رنگدانه‌های سرد مورد بهره‌برداری قرار گیرند.

برای بررسی فام نمونه‌ها از آزمون رنگ‌سنجی $\text{CIE}(L^*a^*b^*)$ استفاده شد. در این آزمون سه ضریب وجود دارد. ضریب a^* با مقدار مثبت، فام قرمز و با مقدار منفی فام سبز را نشان می‌دهد. ضریب b^* با مقدار مثبت فام زرد و با مقدار منفی فام آبی را نشان می‌دهد. ضریب L^* روشنایی رنگ را بیان می‌کند که بین عدد ۱۰۰-۰ تغییر می‌کند. عدد صفر تاریکی محض و عدد صد روشنایی مطلق را نشان می‌دهد. نتیجه آزمون رنگ‌سنجی نمونه‌های FT6 و FCT6 در جدول ۲ آورده شده است برای نمونه FT6 مقدار عددی ضرایب L^* ، a^* و b^* به ترتیب برابر ۵۷,۶۶، ۲۳,۷۳ و ۴۱,۸۵

با این روش می‌توان رنگدانه سردی با فام نارنجی تا زرشکی را تهیه نمود. حضور اکسید آهن در کنار ساختار تیتان از این جهت هم قابل توجه است که از نظر اقتصادی موجب کاهش قیمت رنگدانه سرد می‌شود.

انعکاس IR، بالای ۶۰ بوده لذا قابلیت بالایی در استفاده به عنوان رنگدانه سرد را دارا هستند در نمونه‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ سنتز شده با اعمال کلسیناسیون میانی، بدون کاهش در خور توجه در میزان انعکاس IR، فام نمونه تغییر قابل توجهی داشته است یعنی

۵- مراجع

1. A. K. Bendiganavale, V. C. Malshe, Infrared reflective inorganic pigments. *Recent Patents Chem. Eng.* 1(2008), 67-79.
2. R. Levinson, Characterizing the Radiative Properties of Pigments for Cool Roofs, EETD Noon Seminar Thursday (2004), 90-95.
3. C. M. Alvarez-Docio, J. J. Reinoso, A. del Campo, J. F. Fernandez, 2D particles forming a nanostructured shell: A step forward cool NIR reflectivity for CoAl_2O_4 pigments, *Dyes Pigm.* 137 (2017), 1-11.
4. V. Fang, J. Kennedy, J. Futter, J. Manning, A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures, *GNS Science Report.* (2013), 34-39.
5. م. حسینی زری، رنگدانه‌های معدنی اینکلوژنی و نانوکپسوله هماتیت درون زمینه‌های سرامیکی. *مجله علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ.* ۱(۱۳۹۰)، ۳۵-۳۱.
6. S. Amala Jayanthi, D. Muthu Gnana Theresa Nathan, J. Jayashainy, P. Sagayaraj, A novel hydrothermal approach for synthesizing $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 mesoporous magnetic nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 162(2015), 316-325.
7. C. Wang, Zh. Huang, Controlled synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures for efficient photocatalysis. *Mater. Lett.* (2015), 12-18.
8. J. Zeng, J. Li, J. Zhong, H. Yang, Y. Lu, G. Wang, Improved sun light photocatalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared with the assistance of CTAB. *Mater. Lett.* (2015), 54-60.
9. M. Mohapatra, S. Anand, Synthesis and applications of nanostructured iron oxides/hydroxides— a review, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2(2010), 127-146.
10. M. F. R. Fouda, M. B. El-Kholy, S. A. Moustafa, A. I. Hussien, M. A. Wahba, M. F. El-Shahat, Synthesis and Characterization of Nanosized Fe_2O_3 Pigment, Hindawi Publishing Corporation *Int. J. Inorganic Chem.* 3(2012), 41-48.
11. م. کرباسی، سنتز نانوذرات TiO_2 به روش میکروامولسیون و بررسی تغییرات ریزساختاری ذرات در حین کلسیناسیون. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* ۵(۱۳۹۰)، ۵۰-۴۳.
12. M. Farahmandjou, F. Soflaee, Synthesis and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by simple coprecipitation method. *Phys. Chem. Res.*, 3(2015), 191-196.
13. K. T. Loye, A. Desjarlais, Special infrared reflective pigments make a dark roof reflect almost like a white roof, (2004), 1-14.
14. C-S. Liang, H. Zhang, M. Luo, H. Liu, Y. Bai, H. Xu, Y. Zhang, Preparation of Cr_2O_3 -based pigments with high NIR reflectance via thermal decomposition of CrOOH . *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 2646-2652.
15. T. Thongkanluang, T. Kittiauchawal, P. Limsuwan, Preparation and characterization of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ green pigment. *Ceram. Int.* 37 (2011) 543-548.
16. T. Thongkanluang, J. Wutisatwongkul, P. Surin, Yellowish-brown pigment with high near infrared reflective. *Adv. Mater. Res.* 979(2014), 102-106.
17. G. A. Klein, Industrial Color Physics, Volume 154 of Springer Series in Optical Sciences, 2010, 97-99.
18. R. Sharma, R. Shaw, S. Tiwari, S. Tiwari, Nano-titania decorated fly ash as self-cleaning antibacterial cool pigment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2015) 1-8.
19. Q. Gao, X. Wu, Y. Fan, The effect of iron ions on the anatase-rutile phase transformation of titania (TiO_2) in mica-titania pigments. *Dyes Pigm.* 95 (2012), 96-101.
20. A. Lassoued, M. S. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, Synthesis, structural, optical and morphological characterization of hematite through the precipitation method: Effect of varying the nature of the base. *J. Mol. Struct.* 1141(2017), 99-106.
21. P. Jeevanandam, R. S. Mulukutla, M. Phillips, S. Chaudhuri, L. E. Erickson, K. J. Klabunde, Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 111(2007) 1912-191.
22. H. Hashimoto, K. Higuchi, H. Inada, Y. Okazaki, T. Takaishi, H. Asoh, Well-Dispersed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles for lead-free red overglaze enamels through hydrothermal treatment. *ACS Omega.* 1(2016), 9-13.
23. A. Han, Y. Zhou, M. Ye, S. Feng, H. Du, R. Yang, Near-infrared reflectance and thermal performance of $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ nanoribbon as a novel cool brown pigment. *Dyes Pigm.* 123(2015), 242-247.
24. L. Liu, A. Han, M. Ye, W. Feng, The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped ZnFe_2O_4 compounds. *Sol. Energy.* 113(2015), 48-56.