



INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF NI-DOPING ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF Fe₂O₃

Tankut Ateş^{*1}, Süleyman Köytepe², Niyazi Bulut³, Ömer Kaygılı³

¹Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, 44210, Malatya, Türkiye

²İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye

³Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

Abstract

Original scientific paper

In the present study, the effects of Ni-doping on the structural properties of Fe₂O₃ samples prepared by a wet chemical method were investigated by using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. XRD and FTIR results supported the formation of the Fe₂O₃ structure for each sample. Until 4at.%Ni-doping, no new phase formation was observed, and for this sample, the formation of the secondary phase of NiO was detected. It is seen that the crystal structure-related parameters and morphology are affected by Ni content. Briefly, Ni may be used to control some properties of the Fe₂O₃ structure.

Keywords: Fe₂O₃, thermal analysis, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD)

Ni KATKISININ Fe₂O₃'ÜN YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Özet

Orijinal Bilimsel Makale

Sunulan çalışmada, Ni katkısının yaş kimyasal yöntemle hazırlanan Fe₂O₃'ün yapısal özellikleri üzerine etkileri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. XRD ve FTIR sonuçları her bir numune için Fe₂O₃ yapının oluşumunu desteklemektedir. 4at.%Ni katkısına kadar yeni bir faz oluşumu gözlenmemiş ve bu numune için NiO ikincil fazının oluşumu tespit edilmiştir. Kristal yapı ilişkili parametreler ve morfolojinin, Ni içeriğinden etkilendiği görülmektedir. Özetle Ni, Fe₂O₃ yapının bazı özelliklerini kontrol etmek için kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Fe₂O₃, termal analiz, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınımı (XRD)

1 Giriş

Demir (Fe), değerli sıfırdan üçe kadar değişen çeşitli şekillerde oluşabilen özel bir elementtir. Manyetikten ferromanyetiğe kadar farklı özelliklere sahip olan demir bileşiklerinin arasında manyetik demir oksitlerin, Manyetit (Fe₃O₄), Maghemit (γ-Fe₂O₃), Hematit (α-Fe₂O₃) ve Götite (FeO(OH)) çeşitleri vardır [1]. Hematit (α-Fe₂O₃) ferrit, demir oksidin mineral formudur ve doğada nadiren saf bileşimi ile bulunur. Kayalarda, toprakta ve su kütlesinde inorganik veya biyolojik çökeltme ile oluştuğu tortul çökeltelerde bulunan çevre atmosferdeki en kararlı demir oksit türüdür [2].

Hegzagonal yapıdaki hematit, O²⁻ iyonlarının hegzagonal sıkı paketlenmesine dayanan trigonal bir kristal sistemde kristalleşir [2]. Yapı olarak korundum (α-Al₂O₃) ile eş yapısalıdır [1]. Saf hematit kristali, ağırlıkta

yaklaşık %70 demir iyonları ve %30 oksijen iyonlarından oluşur. Burada oktahedral B bölgelerinin üçte ikisi, a=5,038Å ve c=13,772Å birim hücre parametrelili Fe³⁺ iyonları tarafından işgal edilir[2]. Yapı, bir kovalent bağ ile birbirine bağlanan, sıkı paketli sistemde iki oksijen katmanı arasında demir III katyon katmanlarının istiflenmesi olarak tasvir edilir [1].

Hematit (α-Fe₂O₃), teorik olarak çok çeşitli dalga boylarında ışık enerjisini absorbe etmesine izin veren yaklaşık 2,1eV'luk bir bant aralığı ile termodinamik olarak diğer demir oksitlerden daha kararlı bir mineraldir [1,3]. İlginç optoelektronik özelliklere sahip kompleks elektronik yapıların eşliğinde güçlü elektron-elektron etkileşimleri ve elektron-foton rezonansları sergiler [1]. Hematit, doğal bolluğu [3,4], düşük maliyeti [3-8], çevre dostu yapısı[3,4,8], toksik olmaması[7], düşük bant aralığı (2,1-2,3eV) [6], korozyona karşı yüksek direnci [6,7], yüksek

* Corresponding author.

E-mail address: tankut.ates@ozal.edu.tr (T.Ateş)

Received 26 April 2021; Received in revised form 17 June 2021; Accepted 21 June 2021

2587-1943 | © 2021 IJIEA. All rights reserved.

Doi: <https://doi.org/10.46460/ijiea.927843>

teorik özgül kapasitesi [4], yüksek görünür ışık soğurma verimi[5], yüksek foto kararlılığı [5] gibi üstün özellikleri nedeni ile geniş bir kullanım alanına sahiptir. Biyokimyasal özellikleri, özellikle toksikoloji olmak üzere birçok bölümde incelenmiştir [9]. Ayrıca antiferromanyetik bir malzeme olarak korundum yapılı α - Fe_2O_3 , 950 K'de Neel sıcaklığına ve 263 K'de Morin geçiş sıcaklığına sahiptir [6]. Hematit nanoparçacıkların bazı spesifik yüzey düzlemleri yüksek yansıtıcı kabiliyetine sahiptir[7].

Bu avantajlı özelliklerin yanında, zayıf iletkenlik, kısa elektron-hol ömrü ve zayıf yük taşıyıcı transfer/taşıma verimliliği gibi sınırlayıcı dezavantajlı özellikleri de mevcuttur [5,10]. Morfoloji mühendisliği ve katkılama, elektron-hol çiftlerinin yüzeye taşınmaları için daha kısa yollar sağlayarak ve yük rekombinasyonunu engelleyerek bu sorunların ele alınmasında etkili olmuştur [3].

Kullanım alanları arasında manyetik katalitik [9], gaz sensörleri [6-9,11], heterojen katalizörler için fotoelektrot [6-8], fotokatalizörler [8,12], Li-iyon pil elektrotları [8,13], pigmentler [7,14], güneş enerjisi dönüşümü [6], biyomedikal [9,15] ve diğer alanlardaki geniş uygulamalarından dolayı avantajlıdır.

Hematit üretimi için hidrotermal sentez[16] ve solvotermal sentez[17] gibi sıvı bazlı kimyasal yöntemler [3,7,9], sol-jel [18], sprey piroliz yöntemi [19], çökeltme yoluyla sentez [20] ve biyosentez [21] gibi kullanışlı yöntemler mevcuttur.

Eu [22], Sn [23], Pd [24], Ir [25], Ti [26], Mn [27], Cr [28] ve Ga [29] gibi çeşitli katkı elementlerinin farklı oranlarda katkılanmasının hematitin karakteristik özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Literatür çalışmalarında, Lemine ve diğerleri [30] Ni katkılı Fe_2O_3 'ün yüksek verimli bir sorbent olduğunu, Sivakumar ve diğerleri [31] saf ve Ni katkılı α - Fe_2O_3 (hematit) nanopartiküllerinin kimyasal çökeltme yöntemi ile sentezlemiş ve Ni katkı maddesinin nanopartiküllerin yarı iletken davranışını belli bir dereceye kadar artırdığını belirtmişlerdir. Liu ve diğerleri [32], Ni katkılı Fe_2O_3 ince filmlerin fotoelektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Wang ve diğerleri [33] Ni katkılı α - Fe_2O_3 nanoyapıların Kongo kırmızısı boyasını sudan çıkarmak için yüksek adsorpsiyon performansı gösterdiğini, Qi ve diğerleri [34] Ni ve Co katkılı Fe_2O_3 lityum iyon piller için anot malzemesi olarak kullanıldığında daha iyi elektrokimyasal performans gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada, yukarıda bahsi geçtiği üzere Ni katkılamanın Fe_2O_3 'e ait bazı karakteristik özellikler üzerine olumlu etkileri de dikkate alınarak; Ni katkısının artan miktarının Fe_2O_3 'ün kristal yapısı, morfolojisi ve termal özellikleri üzerine etkileri detaylı bir biçimde araştırılmış ve gerekli literatür karşılaştırmaları yapılarak rapor edilmiştir.

2 Materyal ve Metot

Fe_2O_3 numunelerin sentezinde; demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) Fe ve Ni elementlerinin öncülleri olarak kullanılmıştır. Her iki kimyasal için de çözücü olarak susuz etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Sigma-Aldrich) kullanıldı. Katkısız ve Ni-katkılı Fe_2O_3

numunelerinin yaş kimyasal yöntemle sentezi için her defasında toplam hacmi 50 mL olan, 12 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve x mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanmıştır. Burada bahsi geçen x değerleri sırasıyla 0, 0.12, 0.24 ve 0.48 şeklinde alındı. Hazırlanan her bir çözelti, bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Sonrasında etüv içerisinde 80 °C'de 24 saat kurutulup toz haline getirilen numuneler, bir kül fırını içerisinde 750 °C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutuldu. Elde edilen katkısız ve Ni-katkılı Fe_2O_3 numuneleri sırasıyla Fe_2O_3 , 1Ni- Fe_2O_3 , 2Ni- Fe_2O_3 ve 4Ni- Fe_2O_3 şeklinde isimlendirilmiştir.

Numunelerin X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri Bruker D8 Advance cihazı ile alınmıştır. Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometresi ile Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları kaydedildi. Numunelere ait morfolojik incelemeler, JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu ve bu cihaza entegre edilmiş Oxford Inca Energy 350 model enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizörü vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızda sentezlediğimiz nikel katkılı hematit numunelerinin termal özellikleri Shimadzu TGA-50 ve Shimadzu DTA-50 cihazları ile belirlenmiştir. DTA analizleri ise 10 °C/dk. ısıtma hızında ve 50 mL/dk. akış hızında dinamik azot atmosferinde yapıldı. α - Al_2O_3 referans malzemesi olarak analizlerde kullanılmıştır. TGA analizleri ise 30 °C –1000 °C aralığında 10 °C / dk.'lık bir ısıtma hızı ile belirlendi. TGA analizleri 50 mL/dk. akış hızındaki dinamik azot atmosfer altında 10 mg numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3 Bulgular ve Tartışma

Şekil 1, sentezlenmiş katkısız ve Ni katkılı α - Fe_2O_3 yapısının XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Gözlenen kırınım deseni, Fe_2O_3 hematitin trigonal fazının tüm kırınım piklerine karşılık gelir (JCPDS PDF no: 33-0664) [11,35]. Mevcut tüm pikler sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) ve (300) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir [36,37]. Yalnız en yüksek Ni içeriğine sahip olan 4Ni- Fe_2O_3 numunesinde düşük miktarda da olsa kübik kristal yapıya sahip NiO (JCPDS PDF no: 78-0429) ikincil fazının oluşumu tespit edilmiştir. XRD spektrumundaki dar ve keskin pikler, α - Fe_2O_3 yapılarının yüksek kristalleşmesini doğrular ve katkılı numunelerde kristalleşmenin arttığı görülmektedir [11]. Pik şiddetlerinde değişim ve piklerin konumlarında gözlemlenen kaymalar, Ni atomlarının hematit yapı içerisine nüfuz ettiği şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca Ni katkılı numunelerin difraksiyon desenlerindeki pik şiddetlerinde, katkısız numuneninkine göre artış gözlemlenmiştir. Bu da yine kristalleşmenin arttığının bir göstergesidir.

XRD deseninde Bragg piklerinin genişlemesi, kristal boyutunu tahmin etmede oldukça önemlidir [38]. Ortalama kristal büyüklüğü, D , aşağıda verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanabilir [39]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada λ kullanılan X ışınlarının dalga boyu, β yarı maksimumdaki tam pik genişliği ve θ Bragg açısıdır

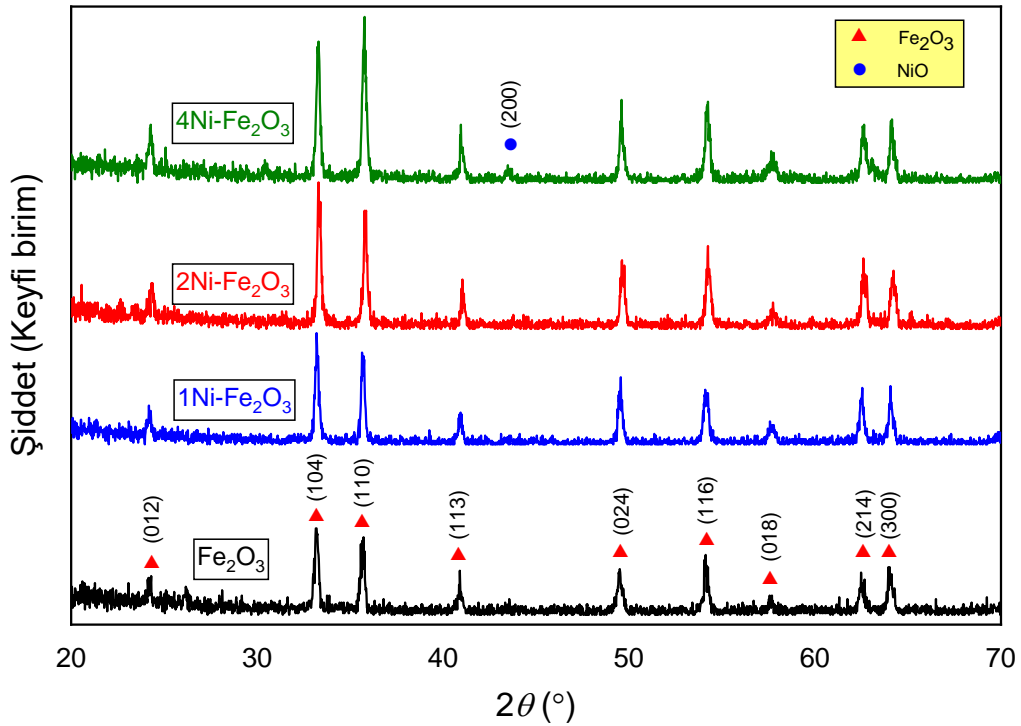
göstermektedir. Buna ilave olarak; trigonal kristal yapıya sahip olan hematitin örgü parametreleri (a ve c) ve birim hücre hacmi (V) değerleri de hesaplanarak, Tablo 1'de listelenmiştir.

Hem Şekil 1'deki XRD desenlerinden hem de Tablo 1'de verilen hesaplanmış değerlerden de açıkça görülebileceği üzere; Ni katkılama sayesinde Fe₂O₃ yapıya ait ortalama kristal büyüklüğü (D), her iki örgü parametresi (a ve c) ve birim hücre hacmi (V) değerleri değişmektedir. Gözlemlenen bu değişimler şu şekilde açıklanabilir: Ni ve Fe iyonlarının iyonik yarıçapları hemen hemen birbirine yakın olmakla birlikte (sırasıyla 0,069 nm ve 0,064 nm) değerlikleri birbirinden farklıdır. Şöyle ki, Ni +2 ve Fe ise +3 değerliğe sahiptir.

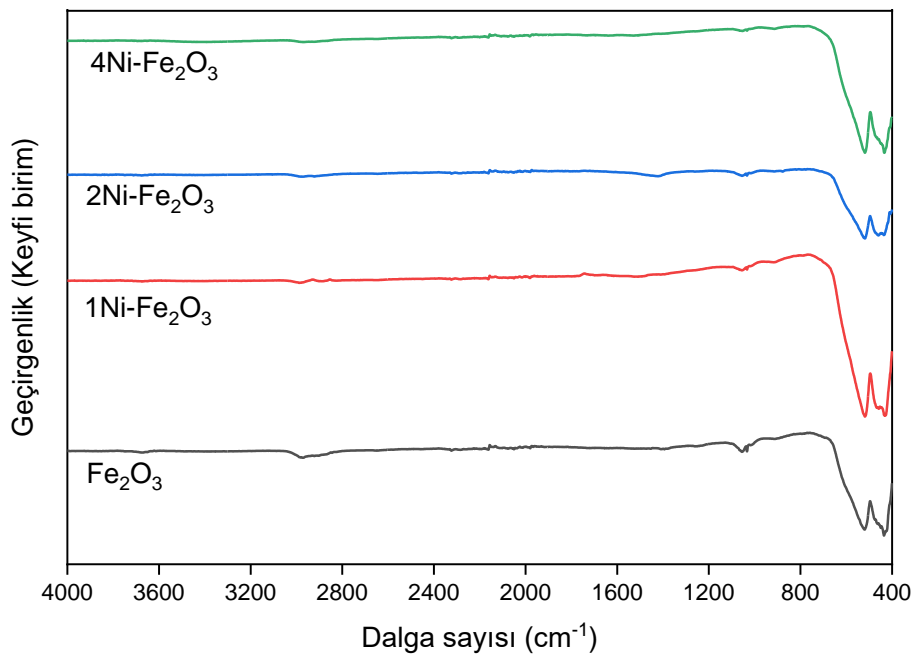
Tablo 1. Numunelere ait ortalama kristal büyüklüğü (D), örgü parametreleri (a ve c) ve birim hücre hacminin (V 'nin) hesaplanmış değerleri.

Numune	D (nm)	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)
Fe ₂ O ₃	38,28	0,50326	1,37345	0,30124
1Ni-Fe ₂ O ₃	39,72	0,50302	1,37354	0,30098
2Ni-Fe ₂ O ₃	35,89	0,50188	1,37096	0,29905
4Ni-Fe ₂ O ₃	36,37	0,50257	1,36998	0,29966

Dolayısıyla yapı içerisinde yük dengesinin sağlanması için her iki Fe⁺³ iyonu ile üç adet Ni⁺² iyonunun yer değiştirmesi gerekir. Bu durum da yapı içerisinde dislokasyonların (kusurların) meydana gelmesine yol açacaktır.



Şekil 1. Katkısız Fe₂O₃ ve Ni-katkılı Fe₂O₃ numunelerine ait XRD desenleri

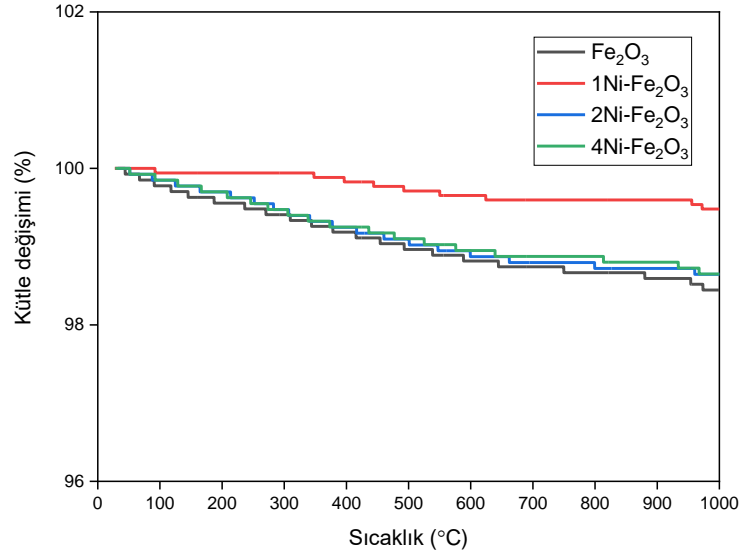


Şekil 2. Katkısız ve Ni-katkılı Fe₂O₃ yapılarına ait FTIR spektrumları.

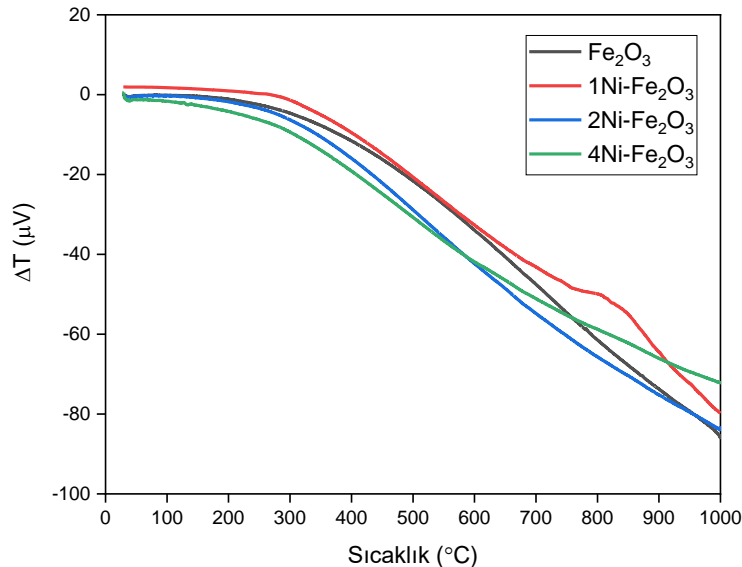
Çalışmada sentezlenen Fe_2O_3 temelli yapıların yapısal ve termal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ve termal analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Fe_2O_3 temelli yapılara ait FTIR analizleri Şekil 2’de gösterilmektedir. Bu analizlerde tüm numuneler için yaklaşık 519 ve 433 cm^{-1} ’de iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Saf Fe_2O_3 yapısının FTIR spektrumunda yaklaşık olarak 433 cm^{-1} ve 519 cm^{-1} ’de iki şiddetli pik görülmüştür. Bu pikler sırası ile Fe-O-Fe ve Fe-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ni katkılı Fe_2O_3 yapılarında ise yaklaşık 430 , 480 ve 520 cm^{-1} civarında üç şiddetli pik görülmüştür. Bu pikler sırası ile Fe-O, Ni-O ve Fe-O-Fe gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 480 cm^{-1} ’deki pik yapıdaki Ni varlığını göstermektedir. FTIR analiz sonuçları XRD sonuçları ile uyumlu olup istenilen Ni-katkılı Fe_2O_3 yapısının elde edildiğini ispatlamaktadır. Sonuçlar literatür ile uyumludur[31,40-45].

Saf Fe_2O_3 ve Ni katkılı Fe_2O_3 yapılarının termal analizleri TGA ve DTA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler oda sıcaklığından 1000°C sıcaklığa kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında platin örnek küvetlerinde ve $50\text{ mL}/\text{dk}$ akış hızına sahip azot

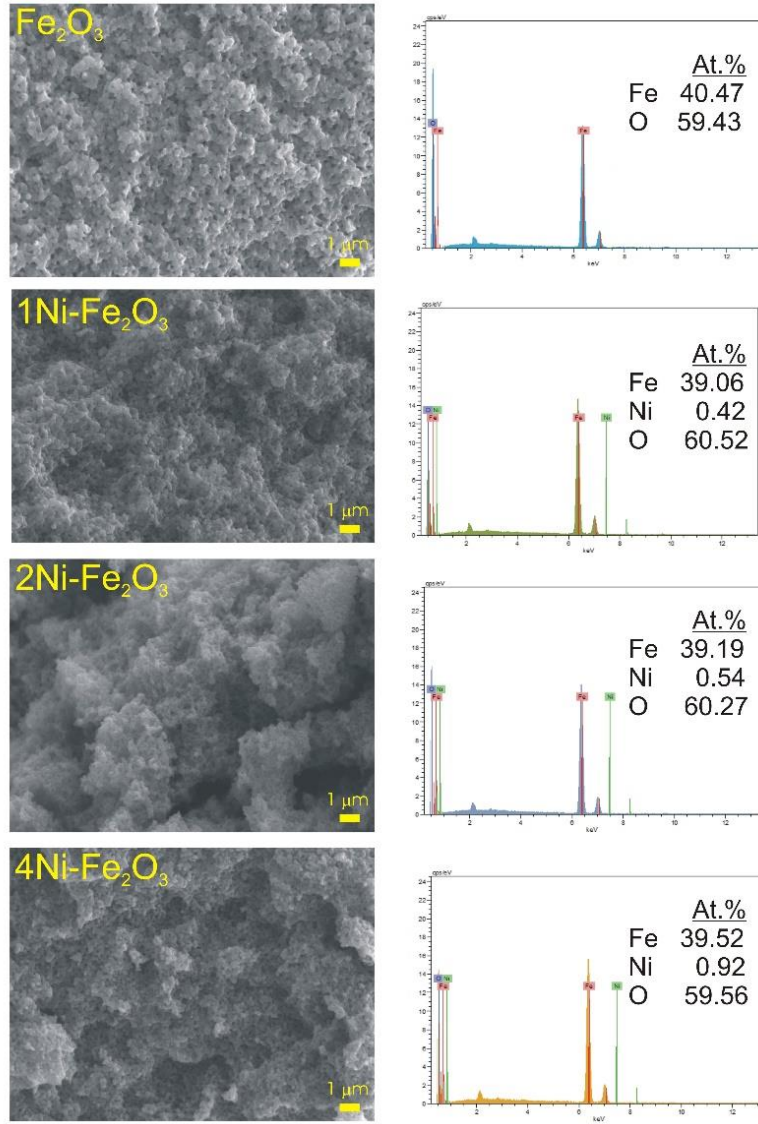
gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3’de sentezlenen yapılara ait TGA termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda saf Fe_2O_3 yapısı için 50°C ve 120°C arasında yüzeyde hapsolmuş olan nemden kaynaklı olan yaklaşık % 0,8 civarında bir kütle kaybı görüldü. 1000°C ’ye kadar yapılan ısıtma sonucunda Fe_2O_3 numunesi için toplamda %1,7 civarında bir kütle kaybı görülmüştür. Bu kütle kaybı değeri Ni katkılama işlemi ile azalmıştır. Ni-katkılı Fe_2O_3 yapılarında daha az kütle kaybı değerleri görülmüştür. Bu yapıya dâhil olan Ni varlığını ve azot atmosferinde yapılan ısıtımlarda temel yapısını koruduğunu göstermektedir. Katkısız Fe_2O_3 ve elde edilen Ni-katkılı Fe_2O_3 yapılarının termal özellikleri DTA analizleri ile de kontrol edilmiştir. DTA analiz sonuçları Şekil 4’de verilmektedir. Bu analiz sonuçlarında belirgin ve net bir termal değişim görülmemiştir. Bu sonuç istenilen oksit yapısının oluştuğunu ve 1000°C ’ye kadar korunduğunu göstermektedir. Sadece 1Ni- Fe_2O_3 yapısında yaklaşık 750°C ve 850°C arasında bir faz geçişi görülmektedir. Diğer yapıların 1000°C ’ye kadar termal kararlı olduğu görülmektedir. Termal analiz sonuçları literatür ile uyumludur[13,24,37,44-46].



Şekil 3. Katkısız Fe_2O_3 ve Ni-katkılı Fe_2O_3 yapılarına ait TGA termogramları.



Şekil 4. Katkısız Fe_2O_3 ve Ni-katkılı Fe_2O_3 yapılarına ait DTA termogramları.



Şekil 5. Üretilen numunelere ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.

Sentezlenen katkısız ve Ni katkılı Fe₂O₃ numunelerine ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Tüm numuneler genel itibariyle 1 µm'den küçük (nano boyutta) küre şeklindeki parçacıkların üst üste istiflenmesiyle oluşan, mikro gözenekli morfolojiye haizdirler. Parçacık boyutları: Katkısız Fe₂O₃ numunesi için 217–439 nm aralığında, 1Ni-Fe₂O₃ numunesi için 154–340 nm aralığında, 2Ni-Fe₂O₃ numunesi için 161–514 nm aralığında ve 4Ni-Fe₂O₃ numunesi için 162–332 nm aralığında değişmektedir. Ni katkısının morfolojide bazı değişimler meydana getirdiği görülebilmektedir. Aynı şekilde verilen EDX raporları; her bir numunenin herhangi bir safsızlık göstermediğini vurgular niteliktedir. Dahası, bu EDX sonuçları Ni katkısının yapı içerisine nüfuz ettiğini ve bu Ni miktarlarının beklendiği üzere giderek artan miktarda olduğunu teyit etmektedir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Ni katkısının miktarına bağlı olarak Fe₂O₃'ün yapısal, termal ve morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler araştırılmıştır. Bu amaçla bir adet katkısız ve üç adet farklı oranlarda Ni ihtiva eden

Fe₂O₃ numunesi yaş kimyasal metot vasıtasıyla hızlı ve pratik bir biçimde sentezlendi. Her bir numunenin karakterizasyonu; XRD, FTIR, TGA, DTA, SEM ve EDX yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. XRD ve FTIR analiz sonuçları her bir üretilen numunenin Fe₂O₃ yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. 4at.%Ni katkılı numune haricinde ikincil bir faz oluşumuna rastlanmazken, bu numune için NiO fazının oluşumu tespit edilmiştir. Kristal büyüklüğü, her iki örgü parametresi ve birim hücre hacminin bariz bir biçimde Ni miktarından etkilendiği gözlenmektedir. Ni katkısının morfoloji üzerine etkili olduğu tespit edilmiştir. 1at.%Ni içeren numune haricinde numunelerin 1000 °C sıcaklığa kadar ısıl olarak kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu katkı miktarına sahip numunede ise, 750 °C'den sonra değişim tespit edilmiştir. Tüm numunelerin beklenenin haricinde, safsızlık sayılabilecek herhangi bir element barındırmadığı ve Ni'in artan miktarda malzemeye nüfuz ettiği belirlenmiştir.

Açıklamalar

Bu çalışmada etik kurul onay belgesine gerek bulunmamaktadır.

Kaynaklar

- [1] Al-Hakkani, M. F., Gouda, G. A., & Hassan, S. H. (2021). A review of green methods for phyto-fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their characterization, properties, and applications. *Heliyon*, 7(1), e05806.
- [2] El-Shater, R., Fakhry, F., Meaz, T., Amer, M. A., & Matsuda, A. (2021). Structural and optical properties of chromium-doped hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. *Optik*, 231, 166372.
- [3] Domacena, A. M. G., Aquino, C. L. E., & Balela, M. D. L. (2020). Photo-fenton degradation of methyl orange using hematite (α -Fe₂O₃) of various morphologies. *Materials Today: Proceedings*, 22, 248-254.
- [4] Haridas, V., Sukhanazerin, A., Pullithadathil, B., & Narayanan, B. N. (2021). Ultrahigh specific capacitance of α -Fe₂O₃ nanorods-incorporated defect-free graphene nanolayers. *Energy*, 221, 119743.
- [5] Taga, Y., Katayama, K., & Sohn, W. Y. (2021). Time-resolved spectroscopic study of photo-excited charge carrier dynamics in hematite (α -Fe₂O₃): Effect of re-growth treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 408, 113107.
- [6] Xu, Y. Y., Zhao, D., Zhang, X. J., Jin, W. T., Kashkarov, P., & Zhang, H. (2009). Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(5), 806-811.
- [7] Mizuno, S., & Yao, H. (2021). On the electronic transitions of α -Fe₂O₃ hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV-vis absorption and MCD spectra. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 517, 167389.
- [8] Popov, N., Bošković, M., Perović, M., Németh, Z., Wang, J., Kuang, Z., ... & Krehula, S. (2021). Influence of low-spin Co³⁺ for high-spin Fe³⁺ substitution on the structural, magnetic, optical and catalytic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanorods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 152, 109929.
- [9] Liu, Z., Cheng, Q., Wang, Y., Zheng, A., Li, K., & Zhang, J. (2020). Three-body aggregation of Fe₂O₃ nanoparticles: A molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, 760, 137901.
- [10] Tokubuchi, T., Arbi, R. I., Zhenhua, P., Katayama, K., Turak, A., & Sohn, W. Y. (2021). Enhanced photoelectrochemical water splitting efficiency of hematite (α -Fe₂O₃)-Based photoelectrode by the introduction of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 410, 113179.
- [11] Umar, A., Ibrahim, A. A., Kumar, R., Albargi, H., Alsaiani, M. A., & Ahmed, F. (2021). Cubic shaped hematite (α -Fe₂O₃) micro-structures composed of stacked nanosheets for rapid ethanol sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 326, 128851.
- [12] Song, J., Lu, Y., Lin, Y., Liu, Q., Wang, X., & Su, W. (2021). A direct Z-scheme α -Fe₂O₃/LaTiO₂N visible-light photocatalyst for enhanced CO₂ reduction activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 292, 120185.
- [13] Khatoon, R., Guo, Y., Attique, S., Khan, K., Treen, A. K., Haq, M. U., ... & Lu, J. (2020). Facile synthesis of α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ heterostructure for advanced Li-Ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 837, 155294.
- [14] Soranakom, P., Vittayakorn, N., Rakkwamsuk, P., Supothina, S., & Seeharaj, P. (2021). Effect of surfactant concentration on the formation of Fe₂O₃@ SiO₂ NIR-reflective red pigments. *Ceramics International*, 47(9), 13147-13155.
- [15] Tadic, M., Kopanja, L., Panjan, M., Lazovic, J., Tadic, B. V., Stanojevic, B., & Motte, L. (2021). Rhombohedron and plate-like hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: Synthesis, structure, morphology, magnetic properties and potential biomedical applications for MRI. *Materials Research Bulletin*, 133, 111055.
- [16] Tadic, M., Panjan, M., Damjanovic, V., & Milosevic, I. (2014). Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. *Applied Surface Science*, 320, 183-187.
- [17] Zhang, Z. J., & Chen, X. Y. (2009). Magnetic greigite (Fe₃S₄) nanomaterials: Shape-controlled solvothermal synthesis and their calcination conversion into hematite (α -Fe₂O₃) nanomaterials. *Journal of alloys and compounds*, 488(1), 339-345.
- [18] Ilmetov, R. (2019). Photocatalytic activity of hematite nanoparticles prepared by sol-gel method. *Materials Today: Proceedings*, 6, 11-14.
- [19] Yadav, A. A., Deshmukh, T. B., Deshmukh, R. V., Patil, D. D., & Chavan, U. J. (2016). Electrochemical supercapacitive performance of Hematite α -Fe₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium. *Thin Solid Films*, 616, 351-358.
- [20] Fouad, D. E., Zhang, C., El-Didamony, H., Yingnan, L., Mekuria, T. D., & Shah, A. H. (2019). Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor. *Results in Physics*, 12, 1253-1261.
- [21] Noukelag, S. K., Arendse, C. J., & Maaza, M. (2021). Biosynthesis of hematite phase α -Fe₂O₃ nanoparticles using an aqueous extract of Rosmarinus officinalis leaves. *Materials Today: Proceedings*, 43, 3679-3683.
- [22] Stanhaus, C., Alves, L. L., Ferrari, J. L., Padilha, J. C., & Goes, M. S. (2020). Hematite (α -Fe₂O₃) pure and doped with Eu³⁺ obtained by high-energy ball milling process. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123385.
- [23] Kotrla, T., Paušová, Š., Zlámal, M., Neumann-Spallart, M., & Krýsa, J. (2018). Preparation of Sn-doped semiconducting Fe₂O₃ (hematite) layers by aerosol pyrolysis. *Catalysis Today*, 313, 2-5.
- [24] Picasso, G., Kou, M. S., Vargasmachuca, O., Rojas, J., Zavala, C., Lopez, A., & Irusta, S. (2014). Sensors based on porous Pd-doped hematite (α -Fe₂O₃) for LPG detection. *Microporous and mesoporous materials*, 185, 79-85.
- [25] Krehula, S., Štefanić, G., Zadro, K., Krehula, L. K., Marciniš, M., & Musić, S. (2012). Synthesis and properties of iridium-doped hematite (α -Fe₂O₃). *Journal of alloys and compounds*, 545, 200-209.
- [26] Lee, M. H., Park, J. H., Han, H. S., Song, H. J., Cho, I. S., Noh, J. H., & Hong, K. S. (2014). Nanostructured Ti-doped hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes for efficient photoelectrochemical water oxidation. *International journal of hydrogen energy*, 39(30), 17501-17507.
- [27] V Varshney, D., & Yogi, A. (2011). Structural and electrical conductivity of Mn doped hematite (α -Fe₂O₃) phase. *Journal of Molecular Structure*, 995(1-3), 157-162.
- [28] Popov, N., Krehula, S., Ristić, M., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Bošković, M., ... & Musić, S. (2021). Influence of Cr doping on the structural, magnetic, optical and photocatalytic properties of α -Fe₂O₃ nanorods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148, 109699.
- [29] Bhowmik, R. N., & Lone, A. G. (2018). Electric field controlled magnetic exchange bias and magnetic state switching at room temperature in Ga-doped α -Fe₂O₃ oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 462, 105-118.
- [30] Lemine, O. M., Ghiloufi, I., Bououdina, M., Khezami, L., M'hamed, M. O., & Hassan, A. T. (2014). Nanocrystalline Ni doped α -Fe₂O₃ for adsorption of metals from aqueous solution. *Journal of alloys and compounds*, 588, 592-595.

- [31] Sivakumar, S., Anusuya, D., Khatiwada, C. P., Sivasubramanian, J., Venkatesan, A., & Soundhirarajan, P. (2014). Characterizations of diverse mole of pure and Ni-doped α -Fe₂O₃ synthesized nanoparticles through chemical precipitation route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 69-75.
- [32] Liu, Y., Yu, Y. X., & Zhang, W. D. (2012). Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe₂O₃ thin films prepared by electrodeposition. *Electrochimica acta*, 59, 121-127.
- [33] Wang, D., Zhang, M., Yuan, J., Lin, Y., & Song, C. (2015). Facile route to Ni-doped α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures and their properties. *Materials Letters*, 157, 147-150.
- [34] Qi, X., Yan, Z., Liu, Y., Li, X., He, G., Komarneni, S., Ni and Co doped yolk-shell type Fe₂O₃ hollow microspheres as anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Chem. Phys.* 211, 452-461, 2018.
- [35] Fouda, A., Hassan, S. E. D., Abdel-Rahman, M. A., Farag, M. M., Shehal-Deen, A., Mohamed, A. A., ... & Azab, M. S. (2021). Catalytic degradation of wastewater from the textile and tannery industries by green synthesized hematite (α -Fe₂O₃) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles. *Current Research in Biotechnology*, 3, 29-41.
- [36] Pourghahramani, P., Altin, E., Mallembakam, M. R., Peukert, W., & Forsberg, E. (2008). Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using Rietveld and XRD line profile analyses. *Powder Technology*, 186(1), 9-21.
- [37] Naz, S., Islam, M., Tabassum, S., Fernandes, N. F., de Blanco, E. J. C., & Zia, M. (2019). Green synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using *Rhus punjabensis* extract and their biomedical prospect in pathogenic diseases and cancer. *Journal of Molecular Structure*, 1185, 1-7.
- [38] Mir, J. F., Rubab, S., & Shah, M. A. (2020). Hematite (α -Fe₂O₃) nanosheets with enhanced photo-electrochemical ability fabricated via single step anodization. *Chemical Physics Letters*, 753, 137584
- [39] Cullity, B. D. (1978). Elements of X-ray diffraction, Addison. *Wesley Mass*, 127-31.
- [40] Tadic, M., Trpkov, D., Kopanja, L., Vojnovic, S., & Panjan, M. (2019). Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle forms: synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 599-609.
- [41] Liu, X., Zhan, F., Li, D., & Xue, M. (2020). α -Fe₂O₃ nanoarrays photoanodes decorated with Ni-MOFs for enhancing photoelectrochemical water oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 28836-28846.
- [42] Suresh, R., Giribabu, K., Manigandan, R., Stephen, A., & Narayanan, V. (2014). Fabrication of Ni-Fe₂O₃ magnetic nanorods and application to the detection of uric acid. *RSC Advances*, 4(33), 17146-17155.
- [43] Yan, Y., Tang, H., Li, J., Wu, F., Wu, T., Wang, R., ... & Qu, D. (2017). Self-assembly synthesis of a unique stable cocoon-like hematite@C nanoparticle and its application in lithium ion batteries. *Journal of colloid and interface science*, 495, 157-167.
- [44] Darezereshki, E. (2011). One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*, 65(4), 642-645.
- [45] El Afifi, E. M., Attallah, M. F., & Borai, E. H. (2016). Utilization of natural hematite as reactive barrier for immobilization of radionuclides from radioactive liquid waste. *Journal of environmental radioactivity*, 151, 156-165.
- [46] Lassoued, A., Lassoued, M. S., García-Granda, S., Dkhil, B., Ammar, S., & Gadri, A. (2018). Synthesis and characterization of Ni-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles through co-precipitation method with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(7).