

بررسی جذب رنگ متیل اورانژ و متیل بلو به وسیله نانوکامپوزیت ZnO-CdO در محیط اسیدی و بازی

الهه خلیلی فرد^{۱*}، سید علی حسن زاده تبریزی^۲، مجتبی نصر اصفهانی^۳

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، مرکز مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، Khalili.elah16@gmail.com

۲-استادیار مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، Hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

۳-استادیار، دانشکده مهندسی هسته ای و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، m-nasresfahani@iaun.ac.ir

چکیده

نانو کامپوزیت ZnO-CdO با استفاده از روش میکروامولسیون آب در روغن سنتز شد. نسبت وزنی اکسید روی و کادمیم و دمای کلسیناسیون بر روی مورفولوژی، تشکیل فاز، تبدیلات فازی، اندازه کریستال ها و ذرات و همچنین سطح ویژه نانو کامپوزیت ZnO-CdO تحقیق شد. محصولات سنتز شده توسط آنالیزهای XRD^۱، BET^۲، SEM^۳ و TEM^۴ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانو کامپوزیت ZnO-CdO^۵ با کریستال های نانومتری شکل گرفته است، ذرات روی-کادمیم سنتز شده در دمای ۴۰۰°C بهترین خواص جذب تجزیه متیل بلو و متیل اورانژ اسیدی را از خود نشان دادند بررسی خواص جذب در دو محیط کارایی خوب این جاذب را در محیط های اسیدی نشان داد.

واژه های کلیدی

ZnO-CdO، نانو ساختار، میکروسکپ الکترونی عبوری، جاذب

مقدمه

ZnO یک نیمه هادی خوب با خواص فوتوکاتالیستی بالا بوده که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی می باشد. خواص فوتوکاتالیستی ZnO به وسیله دوپ کردن با نانو فلزات مختلف بهبود خواهد یافت. اکسید فلزی نیمه هادی ZnO دارای فناوری زیادی می باشد که کاربردهای مهمی از جمله هدایت گرهای شفاف، پنجره هایی با شبکه خورشیدی، سنسورهای گازی و... دارد. اکسید روی به صورت نانو ذرات سنتز شده در ساخت سنسور استفاده شده است. این ماده یک نیمه رسانا با پهنای باند وسیع (۳/۴ eV) دارای

ساختار ورتزیت و پارامترهای شبکه $a=0.325\text{nm}$ و $C=0.521\text{nm}$ است [۱]. اکسید کادمیم یک نیمه رسانای نوع n با ساختار کریستالی مکعبی با وجوه مرکز دار است که این نوع ساختار را می توان در نمک طعام و سیلیسیم نیز مشاهده کرد [۲]. نانو ساختارهای یک جهته اکسید کادمیم، دارای باند گپ مستقیمی در حدود 2.2 eV و باند گپ غیر مستقیمی در حدود 0.55 eV هستند. خواص مطلوب اکسید کادمیم به عنوان یک نیمه رسانای نوع n باعث شده است تا از آن در کاربردهای بسیار متعددی بهره گرفته شود. از خواص الکتروشیمیایی اکسید کادمیم در تهیه بیوسنسورهای مختلف و از خواص نوری آن در تولید سلول های خورشیدی، فوتودیودها و فوتوترانزیستورها بهره گرفته می شود. کاربردهای وسیع اکسید کادمیم باعث شده است تا تلاش های زیادی از سوی محققین برای ساخت نانو ساختارهای اکسید کادمیم در شکل های مختلف صورت پذیرد [۳].

معمولی ترین حالت اکسیداسیون کادمیم +۲ می باشد، گرچه نمونه های کمیابی از +۱ نیز می توان پیدا کرد [۴و۵].

تقریباً سه چهارم کادمیم در باتری ها استفاده می گردد به خصوص باتری های Ni-Cd و بیشتر یک سوم باقی مانده عمدتاً جهت رنگ ها، پوشش ها، آبکاری به عنوان مواد ثبات بخش پلاستیک ها بکار می رود اکسید کادمیم به علت خواص جذاب آن همچون گاف باند مستقیم $2/3$ الکترون ولت است. این ماده به طور گسترده ای در کاربردهایی همچون آماده سازی حمام های پوشش کادمیمی و ساخت رنگدانه های رنگ مورد استفاده قرار می گیرد [۴ و ۵]. با پیشرفت فناوری در سال های اخیر سنتز نانو کامپوزیت های مختلف بر پایه اکسیدهای نیم رسانا افزایش یافته است. در این زمینه توجه به لایه نازک اکسیدهای نیم رسانای شفاف بر پایه اکسید روی (ZnO) و اکسید کادمیم (CdO) که به طور گسترده در ساخت قطعات مانند سلول های خورشیدی، بازتاب دهنده های گرمایی و... افزایش یافته است. اتصال دو نیمه هادی اکسیدی مختلف می تواند موجب کاهش در باند شکاف، افزایش

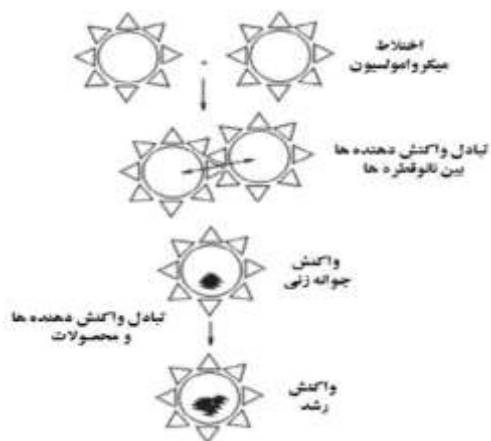
^۱الگوی پراش اشعه ایکس

^۲تست جذب واجذب نیتروژن

^۳میکروسکپ الکترونی روبشی

^۴میکروسکپ الکترونی عبوری

^۵اکسید روی-اکسید کادمیم



شکل (۱) مکانیزم تشکیل ذرات در فرایند میکرومولسیون

سنتز نانو ذرات روی-کادمیم توسط اختلاط حجم‌های مساوی از دو محلول میکرومولسیون انجام می‌شود، میکرومولسیون اول شامل محلول آبی نمک‌های روی و کادمیم به همراه سیکلوهگزان و بریج و میکرومولسیون دوم هم شامل سیکلو هگزان، بریج و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده است، نانوکامپوزیت‌های با درصد‌های مختلفی از کادمیم و روی ساخته شد. میکرومولسیون شامل سیکلوهگزان، بریج-۳۵ و اتانول بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۸۰ دور بر دقیقه این محلول کاملاً هم خورد و شفاف شد و سپس به دو قسمت تقسیم شده و در یکی آمونیاک و در دیگری مخلوط آب و نمک‌های فلزی ریخته شد و سپس طبق شکل بالا دو میکرومولسیون به هم به آرامی اضافه شده تا فرآورده مورد نظر طی انجام یک واکنش شیمیایی با هم ترکیب شوند و در نهایت رسوبی از پودرهای مورد نظر را به دست دهد؛ و در نهایت به وسیله سانتریفیوژ رسوب از محلول جدا شده و در خشک کن و در نهایت در کوره با دماهای مختلف قرار داده می‌شود. جدول ۲ درصد‌های مختلف نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد.

جدول (۱) نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

ماده	نانوکامپوزیت‌های سنتز شده						
%ZnO	100	90	70	50	30	10	0
%CdO	0	10	30	50	70	90	100

نتایج و بحث

مشخصه یابی نانو ذرات روی-کادمیم سنتز شده

به منظور بررسی تغییرات فازی و همچنین بررسی فرایند سنتز از دستگاه پراش اشعه X مدل Philips با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم icmae2015، ۲۰-۲۱ اسفند ۱۳۹۳.

ناحیه جذب در طیف مرئی در اثر ایجاد جفت الکترون-حفره تحت پرتوافکنی و در نتیجه رسیدن به فعالیت فوتوکاتالیستی زیادی شود.

از آنجایی که ZnO دارای باند شکاف بالا و در حدود ۳/۲eV می‌باشد می‌توان با افزودن CdO با باند شکاف ۲/۵ eV انرژی باند شکاف را کاهش داد و به دنبال آن به خواص فوتوکاتالیستی مطلوبی دست یافت [۷].

مواد و روش پژوهش

مواد اولیه مورد استفاده

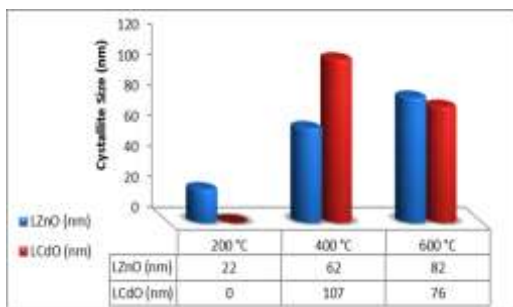
در این پژوهش از نمک‌های نیترات روی پنج آبه و نیترات کادمیم چهارآبه به عنوان پیش ماده های فلزی، سیکلوهگزان، پلی اکسی اتیلن لوریل اتر (بریج-۳۵)، بوتانل، اتانل ۹۶٪ و آمونیاک به عنوان عامل رسوب استفاده شد.

روش سنتز نانو کامپوزیت ZnO-CdO

برای سنتز این نانوکامپوزیت در این پژوهش برای اولین بار از روش میکرومولسیون استفاده شد. در سال ۱۹۴۳، هور و شولمن برای اولین بار میکرومولسیون‌ها را به صورت علمی و به عنوان دیسپرس کننده های کلئیدی خاص مورد بررسی قرار دادند؛ اما استفاده از بعضی انواع آن‌ها به صورت سنتی به زمانه ای قدیم بر می‌گردد. سنتز نانو ذرات به روش میکرومولسیون از دهه ۱۹۸۰ که محلول‌های از نانو ذرات فلزی تهیه می‌شدند، بسیار مورد توجه بوده است. عموماً یک محلول میکرومولسیون را به صورت یک سیستم پایدار ترمودینامیکی که از ۳ جزء تشکیل شده: دو مایع غیرقابل حل شدن در هم (معمولاً آب و روغن) و یک فعال کننده سطح تعریف می‌کنند. روش میکرومولسیون یک روش قوی جهت دستیابی به ذرات نانومتری و خیلی ریز با کنترل اندازه و شکل ذرات است. سنتز نانو ذرات معدنی معمولاً در میکرومولسیون آب در روغن که شامل مایسل‌های کوچک در سطح میکروسکوپی هستند، صورت می‌گیرد [۸].

نتایج XRD حاصل از نمونه‌ها تطابق خوبی با نتایج دیگر محققان که در این زمینه بر روی این نانوکامپوزیت تحقیق کرده‌اند دارد. کرمی و همکارانش [۹] نیز مشاهده کردند که در عمده پیک‌ها با شدت زیاد برای اکسید روی بوده و اکسید کادمیم تقریباً به صورت دوپ شده در درون ساختار اکسید روی قرار گرفته است. و این به آن علت است که روی و کادمیم در جدول تناوبی در یک گروه قرار می‌گیرند و دارای ساختارهای شیمیایی مشابه ای بوده همچنین دارای شعاع الکترونی یکسان بوده و به راحتی می‌توانند در شبکه یکدیگر قرار بگیرند.

شکل ۳ اندازه کریستال های محاسبه شده با کمک روش شرر را نشان می‌دهد.



شکل (۳) اندازه کریستال های محاسبه شده توسط رابطه شرر

همانطور که از نمودار مشخص است با بالا رفتن دما رشد کریستال ها افزایش یافته است.

نتایج میکروسکپ الکترونی عبوری

به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه پودرهای سنتز شده از تست TEM استفاده شده که شکل ۷ تصاویر TEM نانوکامپوزیت ۹۰٪ZnO-۱۰٪CdO را نشان می‌دهد.

همان طور که از شکل‌های میکروسکپی مشخص است اندازه ذرات تقریباً یکدست می‌باشند. شکل ذرات تقریباً به صورت کروی بوده که در نمونه پخش گردیده‌اند. دلیل این امر روش سنتز میکرومولسیون است. در میکرومولسیون شکل گرفته، میسل های معکوس حاوی قطره های کروی و نانومتری هستند. در حین اختلاط، این میسل ها با هم برخورد می کنند و واکنش سنتز از طریق نفوذ واکنش دهنده ها درون میسل ها انجام می گیرد. این نانوقطره ها که به عنوان نانو راکتور برای انجام واکنش های شیمیایی استفاده می شوند، محیط مناسبی را برای کنترل جوانه زنی و رشد فراهم می کنند و اندازه و شکل هسته آبی را تعیین می نمایند. در واقع جذب سطحی سورفکتانت بر سطح فاز آبی از رشد بیش از حد نانوذره ی درون میسل جلوگیری می کند [۱۰].

استفاده شد. به منظور محاسبه اندازه کریستال‌های ایجاد شده در دماهای سنتز ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از رابطه شرر استفاده شد (رابطه ۱).

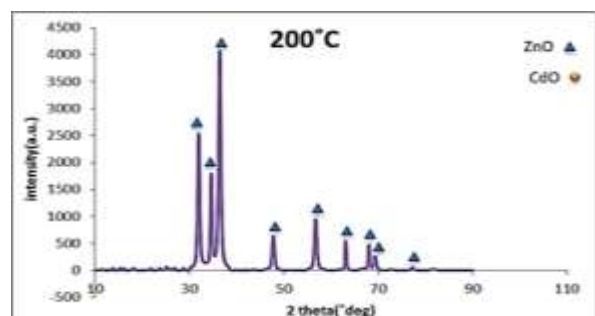
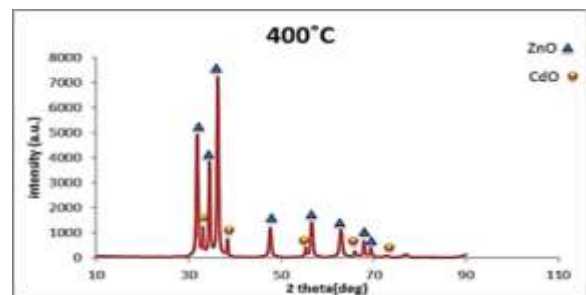
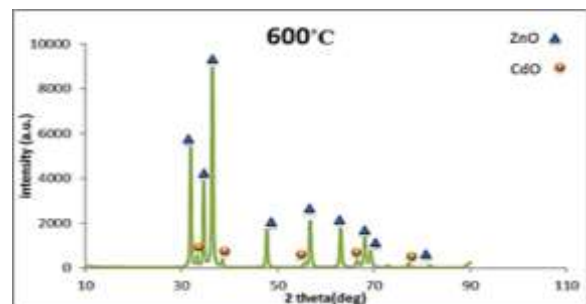
$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{رابطه ۱})$$

در این رابطه d اندازه کریستال، λ طول موج، θ زاویه پراش، β پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم می‌باشد.

همچنین به منظور بررسی نانو سایز بودن و بررسی زیر ساختار دقیق پودر تولید شده، از میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید.

نتایج الگوی پراش اشعه ایکس

در الگوهای پراش در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های اکسید روی و اکسید کادمیم مشاهده شده ولی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنها اکسید روی ایجاد شده و اکسید کادمیم به صورت آمورف بوده و پیکی از آن مشاهده نشد.



شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت ۹۰٪CdO-۱۰٪ZnO در دماهای سنتز ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

اثر pH

pH یکی از فاکتورهای مهم در تست جذب است که بر ساختار رنگ و بار سطحی جاذب تأثیر می‌گذارد. pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد و لذا pH محلول به عنوان یک پارامتر مهم در طی فرایند جذب رنگ مطرح می‌باشد. واکنش جاذب با رنگ‌های کاتیونی عمدتاً از طریق کنش و واکنش‌های صورت گرفته بین باند های هیدروژن و نیروهای واندروالسی است. در مقادیر پایین pH محلول، غلظت بالای یون‌های هیدروژن سبب می‌شود جاذب‌ها بار مثبت بیشتری را روی سطح خود جای داده که این امر مانع از جذب رنگ‌های کاتیونی بر روی جاذب می‌شود. عبارت دیگر، یون‌های هیدروژن اضافی، با مولکول‌های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی سطوح فعال رقابت می‌کنند. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها به میزان زیادی در مقادیر پایین pH کاهش می‌یابد. زمانی که pH محلول افزایش می‌یابد، تعداد سطوح در دسترس با بار مثبت کاهش می‌یابد و تعداد مراکز با بار منفی افزایش می‌یابد. در نتیجه سطح جاذب‌ها بار منفی بیشتری را به خود گرفته و کنش و واکنش بین جاذب‌ها و مولکول‌های رنگی کاتیونی نیز افزایش می‌یابد. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها با افزایش مقدار pH افزایش می‌یابد. pH به معنی غلظت یون هیدروژن در محیط می‌باشد که با افزایش غلظت یون هیدروژن، pH محلول کاهش یافته و محلول اسیدی می‌گردد و با کاهش یون هیدروژن، pH محیط افزایش یافته و محلول به حالت قلیایی تبدیل می‌گردد. در فرایندهای جذب سطحی، pH از دو طریق حذف آلاینده را تحت تأثیر قرار می‌دهد: یکی از طریق بمباران سطح جاذب با استفاده از یون مثبت هیدروژن و یون‌های منفی هیدروکسید به ترتیب در محیط اسیدی و قلیایی و دیگری از طریق تشکیل ترکیب با یون‌های موجود در محلول در محیط‌های اسیدی و قلیایی [۱۲]. انتخاب pH مناسب باعث می‌شود راندمان جذب بهینه گردد و افزایش میزان جذب را به همراه داشته باشد.

برای این تست محلول‌های رنگی در هر سه محیط اسیدی، خنثی و بازی آماده شد. برای اسیدی کردن از محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار و برای بازی کردن این محلول‌ها از آمونیاک رقیق شده استفاده شد. مقدار جذب در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد، و مشخص شد که نانو کامپوزیت بهینه در محیط اسیدی و خنثی بهترین جواب‌ها را داده و در محیط بازی جواب مناسبی به دست نیامد. نمودارهای زیر گزارش جذب در محیط‌های مورد نظر برای نانو کامپوزیت بهینه (۹۰٪ ZnO - ۱۰٪ CdO) در هر دو محلول می‌باشد.

نتایج تست جذب در محیط اسیدی

در این حالت با اضافه کردن قطره قطره هیدروکلریک ۲ مولار و اندازه‌گیری pH محلول‌ها تا رسیدن به pH=۴ انجام شد. در این



شکل (۴) تصویر TEM نانوکامپوزیت ۹۰CdO-۱۰CdO%

تست جذب

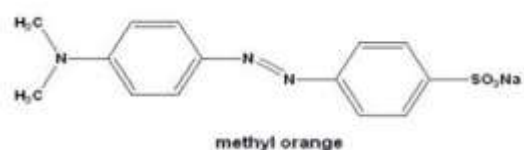
در این تحقیق از نانو ذرات روی-کادمیم به عنوان جاذب و از محلول متیل بلو و متیل اورانژ به عنوان عامل آلاینده استفاده شد. رابطه ۱ نشان دهنده جذب رنگ توسط جاذب می‌باشد [۱۱].

$$q_e = (C_0 - C_t)V/m \quad (\text{رابطه ۱})$$

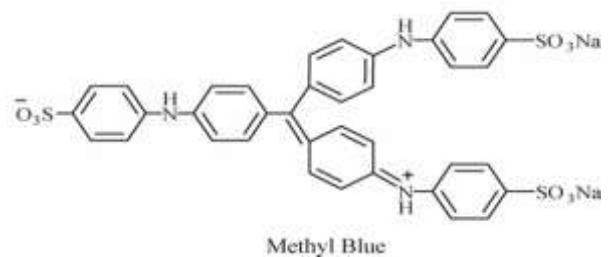
q_e : میزان جذب جاذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم در گرم

C_0 : غلظت جاذب در زمان صفر

C_t : غلظت جاذب در زمان t .



شکل (۵) ساختار شیمیایی مولکول متیل اورانژ



شکل (۶) ساختار شیمیایی مولکول متیل بلو [۱۱].

می توان نتیجه گرفت که جاذب روی-کادمیم خواص مناسبی از خود در محیط اسیدی نشان داده و مقدار جذب بالایی در این محیط نسبت به محیط بازی شاهد هستیم.

نتیجه گیری

۱- در این پژوهش نانو پودر کامپوزیتی روی-کادمیم با روش میکرومولسیون در سیستم سیکلوهگزان، آب، ۱-بوتانول و سورفکتانت بریج-۳۵ سنتز شد. نتایج نشان داد که پودرها دارای ابعاد نانومتری بود و اندازه ذرات برای پودرها با استفاده از رابطه شر برای ZnO تا $55 \pm 2\text{nm}$ و برای CdO تا $64 \pm 3\text{nm}$ گزارش شد.

۲- در بررسی اندازه ذرات سنتز شده به روش میکرومولسیون با استفاده از تصاویر میکروسکوپی معلوم شد ذرات تقریباً یکنواخت و کروی داشته اند.

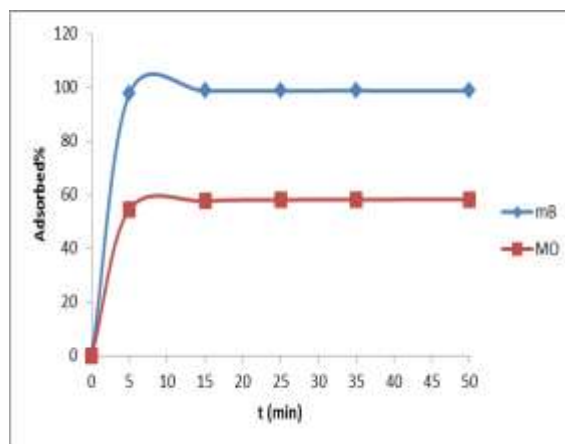
۳- در بررسی پارامتر دمای کلسیناسیون و تأثیر آن بر خواص نانوکامپوزیت روی-کادمیم مشخص شد که با افزایش دما اندازه کریستال های کادمیم به طور کلی افزایش می یابد به طوری که در سه دمای سنتز شده تنها در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ پیک های کادمیم مشاهده شد و در ۲۰۰ آمورف بوده و این رشد کریستال ها به توانایی روش میکرومولسیون در کنترل اندازه ذرات و پخش کریستال ها و ایجاد ذرات پایدارتر نسبت داده می شود.

۴- نتایج تست جذب برای نانوکامپوزیت نشان داد جذب بالایی را در محیط های اسیدی شاهد هستیم.

سپاسگزاری

وظیفه خود دانسته از تمام مسئولین و کارشناسان محترم مرکز تحقیقات مواد پیشرفته دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد و تمام افرادی که در این پژوهش یاری نمودند کمال تشکر را داشته باشم.

صورت تغییر رنگ در محلول ها مشاهده شد که متیل بلو کاملاً آبی تیره و متیل اورانژ قرمز شد.

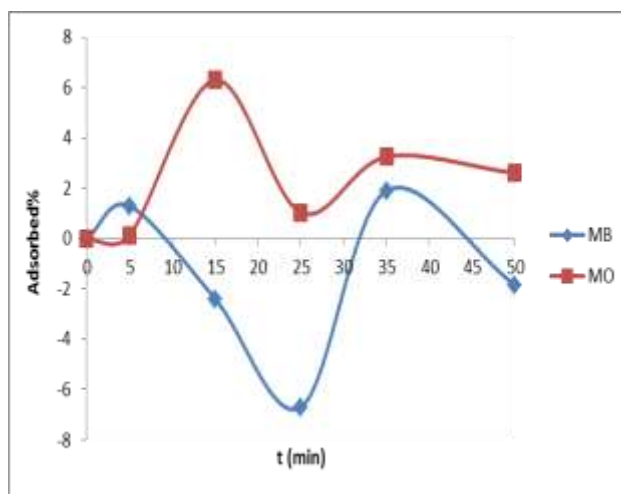


شکل (۷) نمودار جذب نانو کامپوزیت ۹۰٪CdO-۱۰٪CdO در محلول متیل بلو و متیل اورانژ با $\text{pH}=4$

همانطور که از نمودار مشخص است درصدهای جذب بالایی در زمان های مختلف برای متیل بلو و متیل اورانژ شاهد هستیم.

نتایج تست در محیط بازی

در محلول بازی، با آمونیاک رقیق شده محلول ها بازی شده که قطره قطره اضافه شد تا $\text{pH}=9$ شود و تست جذب برای آن ها انجام شد. پس از اضافه کردن آمونیاک به محلول های پایه رنگ محلول ها کم کم شروع به روشن شدن کرده و متیل اورانژ تقریباً زرد رنگ و متیل بلو بی رنگ شد. و پس از تست جذب، نتایج خوبی مشاهده نشد و جذب خوبی برای نانوکامپوزیت در محیط بازی صورت نگرفت.



شکل (۸) نمودار جذب ۹۰٪CdO-۱۰٪CdO برای محلول متیل بلو و متیل اورانژ با $\text{pH}=9$

[۱۱] J.Iqbal.M,N.Ashiq.M,2007," Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal", Journal of Hazardous Materials B,No.139,pp.57-66.

[۱۲] شکوهی، م.، ضرابی، م.، صمدی، م.، سمرقندی، م.، کریمیان، ک.، ۱۳۹۲، " بررسی مقایسه ای کارایی جذب رنگ Reactive orange 3R استفاده از گرانول مرجان آهکی و گرانول لیکا از محیط های آبی "، مجله سلامت و بهداشت، دوره چهارم، شماره سوم، ص ۲۳۱-۲۱۷.

[۱] Vigila.O,Vaillantb. L, Cruza.F, Santanac.G, 2000," Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin",Journal of Thin Solid Films,No.361-362, PP.53-55,.

[۲]Arturo Lopez.M, 2003,"Synthesis of nanomaterials in microemulsions:formation mechanisms and growth control",Journal of Current Opinion in Colloid and Interface Science,Vol.8,pp.137-144.

[۳]N.sahu,Duchaniya.R.K,2013,"Synthesis of ZnO-CdO Nanocomposites",Journal of Materials Science & Surface Engineering,Vol.1(1) ,pp.11-14,.

[۴]Manickathai.K,Viswanathan.S ,Alagar.M , 2008,"Synthesis and characterization of CdO and CdS nanoparticles",Indian Journal of pure & Applied physics,Vol.46,pp.561-564.

[۵] Vigila.O,Vaillantb. L, Cruza.F, Santanac.G, 2000," Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin",Journal of Thin Solid Films,No.361-362, PP.53-55.

[۶]Arturo Lopez.M, 2003,"Synthesis of nanomaterials in microemulsions:formation mechanisms and growth control",Journal of Current Opinion in Colloid and Interface Science,Vol.8,pp.137-144.

[۷]N.sahu,Duchaniya.R.K, 2013,"Synthesis of ZnO-CdO Nanocomposites",Journal of Materials Science & Surface Engineering,Vol.1(1) ,pp.11-14.

[۸] کرباسی. م.، نعمتی. ع.، حسینی زری. م.، ۱۳۹۰، "سنتر نانو ذرات TiO2 به روش میکروامولسیون و بررسی تغییرات ریز ساختاری ذرات در حین کلسیناسیون" علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، ص ۴۳-۵۰.

[۹]Karami.H,Aminifar.A,Tavallali.H,2010,"PVA-Based Sol-Gel Synthesis and Characterization of CdO-ZnO Nanocomposite",Journal clust science,No.21,pp.1-9.

[۱۰]Ahmad.malik.M,Wani.M,Hashim.M,2012,"Microemulsion method: A novel route to synthesise organic and inorganic nanomaterials", Arabian Journal of Chemistry,No.5,pp.397-417.