



khalili.elah16@gmail.com

مهندس الهه خلیلی فرد مولف اصلی این مقاله، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد می باشد.

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^۱، مجتبی نصر اصفهانی^۲

^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان

^۲ دانشکده مهندسی هسته‌ای و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان

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 کریستال‌ها و ذرات و همچنین سطح ویژه نانو کامپوزیت ZnO-CdO تحقیق شد. محصولات سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، SEM، BET، TEM و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانو کامپوزیت ZnO-CdO با کریستال‌های 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 سه محیط کارایی خوب این جاذب را در محیط‌های اسیدی نشان داد.

کلمات کلیدی: ZnO-CdO، نانو ساختار، میکروسکپ الکترونی عبوری، جاذب

۱- 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، پنجره‌هایی 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 $a = 0.325 \text{ nm}$ 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 ۲/۲ eV و باند گپ غیر مستقیمی در حدود ۰/۵۵ 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 سلول‌های خورشیدی، فوتودیودها و فوتوترانزیستورها بهره گرفته می شود. کاربردهای وسیع اکسید کادمیم باعث شده است تا تلاش‌های زیادی از سوی محققین برای ساخت نانو ساختارهای اکسید کادمیم در شکل‌های مختلف صورت پذیرد [۳].

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

تقریباً سه چهارم کادمیم در باتری‌ها استفاده می گردد به خصوص باتری‌های Ni-Cd و بیشتر یک سوم باقی مانده عمدتاً جهت رنگ‌ها، پوشش‌ها، آبکاری به عنوان مواد ثبات بخش پلاستیک‌ها بکار می رود اکسید کادمیم به علت خواص جذاب آن همچون گاف باند مستقیم ۲/۳

الکترون ولت است. این ماده به طور گسترده‌ای در کاربردهایی همچون آماده‌سازی حمام‌های پوشش کادمیمی و ساخت رنگدانه‌های رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴ و ۶]. با پیشرفت فناوری در سال‌های اخیر سنتز نانو کامپوزیت‌های 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 سلول‌های خورشیدی، بازتاب دهنده‌های گرمایی و... افزایش یافته است. اتصال دو نیمه هادی اکسیدی مختلف می‌تواند موجب کاهش در باند شکاف، افزایش 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 $3/2\text{ eV}$ می‌باشد می‌توان با افزودن CdO با باند شکاف $2/5\text{ eV}$ انرژی باند شکاف را کاهش داد و به دنبال آن به خواص فوتوکاتالیستی مطلوبی دست یافت [۷].

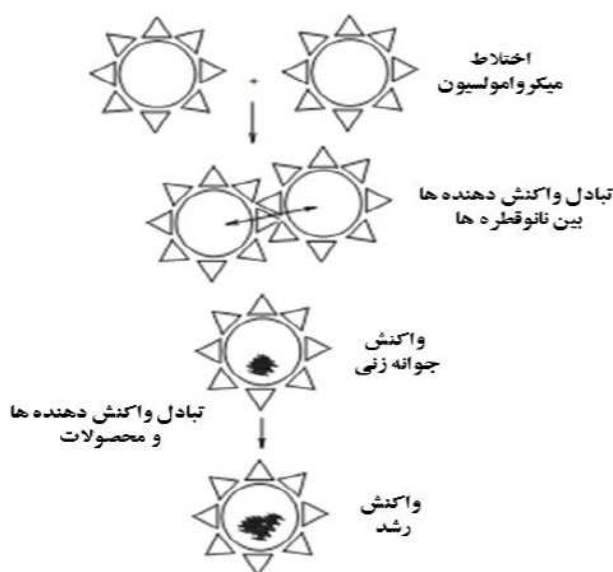
۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

در این پژوهش از نمک‌های نیتрат روی پنج آبه و نیترات کادمیم چهارآبه به عنوان پیش ماده‌های فلزی، سیکلو هگزان، پلی اکسی اتیلن لوریل اتر (برج-۳۵)، ۱-بوتانل، اتانل ۹۶٪ و آمونیاک به عنوان عامل رسوب استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز نانو کامپوزیت ZnO-CdO

برای سنتز این نانو کامپوزیت در این پژوهش برای اولین بار از روش میکروامولسیون استفاده شد. در سال ۱۹۴۳، هور و شولمن برای اولین بار میکروامولسیون‌ها را به صورت علمی و به عنوان دیسپرس کننده‌های کلئیدی خاص مورد بررسی قرار دادند؛ اما استفاده از بعضی انواع آن‌ها به صورت سنتی به زمانه‌ای قدیم بر می‌گردد. سنتز نانو ذرات به روش میکروامولسیون از دهه ۱۹۸۰ که محلول‌های از نانو ذرات فلزی تهیه می‌شدند، بسیار مورد توجه بوده است. عموماً یک محلول میکروامولسیون 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 میکروامولسیون یک روش قوی جهت دستیابی به ذرات نانومتری و خیلی ریز با کنترل اندازه و شکل ذرات است. سنتز نانو ذرات معدنی معمولاً در میکروامولسیون آب در روغن که شامل مایسل‌های کوچک در سطح میکروسکوپی هستند، صورت می‌گیرد [۸].



شکل ۱- مکانیزم تشکیل ذرات در فرایند میکروامولسیون

سنتز نانو ذرات روی-کادمیم توسط اختلاط حجم‌های مساوی از دو محلول میکروامولسیون انجام می‌شود، میکروامولسیون اول شامل محلول آبی نمک‌های روی و کادمیم به همراه سیکلو هگزان و برج و میکروامولسیون دوم هم شامل سیکلو هگزان، برج

و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده است، نانوکامپوزیت‌های با درصد‌های مختلفی از کادمیم و روی ساخته شد. میکرومولسیون شامل سیکلوهاگزان، 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 خورده 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 فراورده 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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی 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 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).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

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 میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید.

۳-۲- نتایج الگوی پراش اشعه ایکس

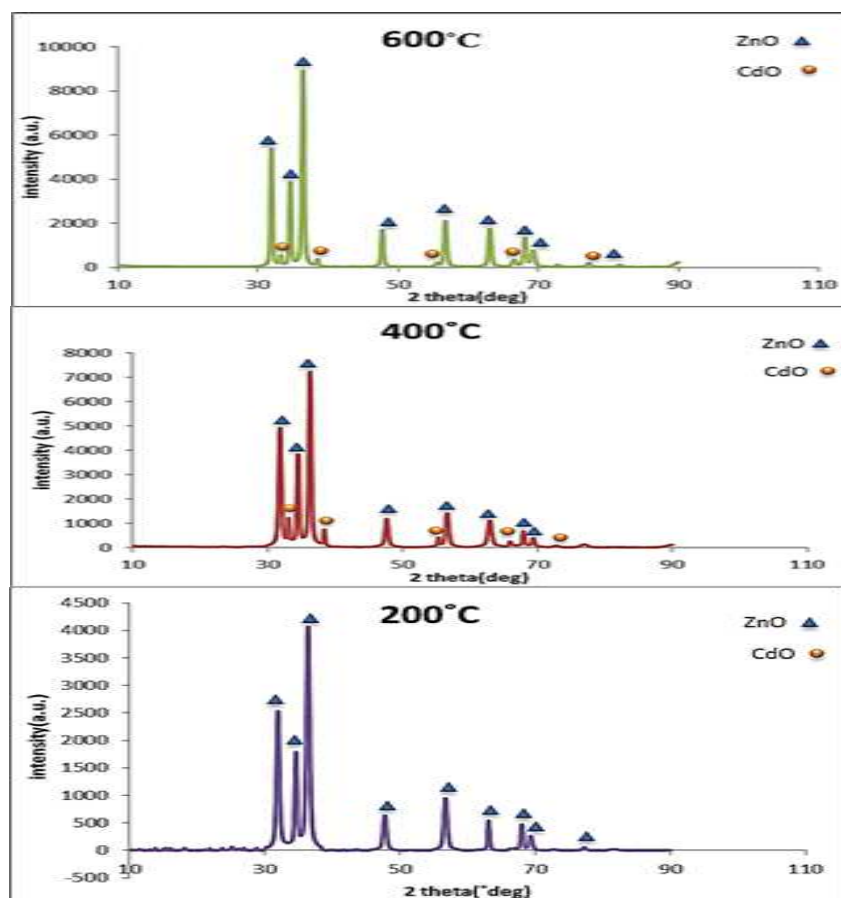
در الگوهای پراش در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های اکسید روی و اکسید کادمیم مشاهده شده ولی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنها اکسید روی ایجاد شده و اکسید کادمیم به صورت آمورف بوده و پیکی از آن مشاهده نشد. نتایج XRD حاصل از نمونه‌ها تطابق خوبی با نتایج دیگر محققان که در این زمینه بر روی این نانوکامپوزیت 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 مشابه‌ای بوده همچنین دارای شعاع الکترونی یکسان بوده و به راحتی می‌توانند در شبکه یکدیگر قرار بگیرند.

۳-۳- نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری

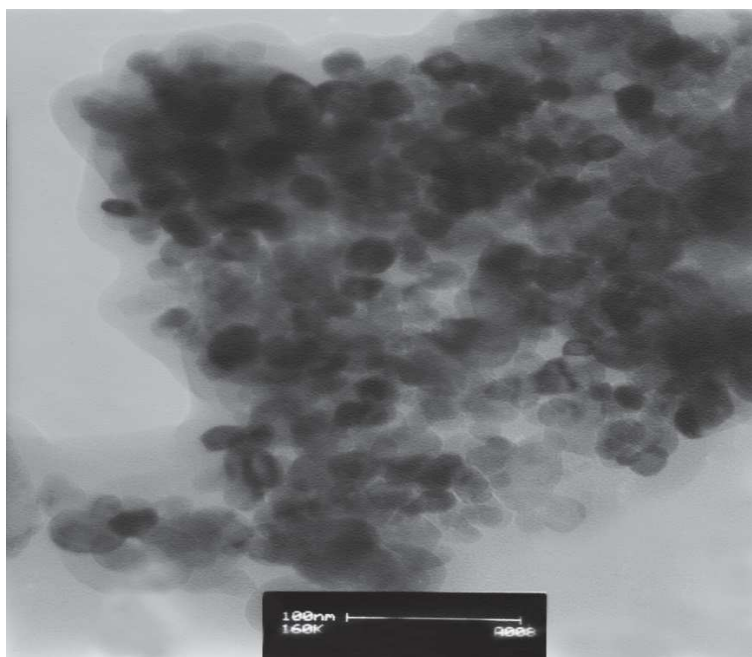
به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه پودرهای سنتز شده از تست TEM استفاده شده که شکل ۷ تصاویر TEM نانوکامپوزیت ZnO-۱۰٪/CdO-۱۰٪ را نشان می‌دهد.

همان طور که از شکل‌های میکروسکوپی 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، میسل‌های معکوس حاوی قطره‌های کروی و نانومتری هستند. در حین اختلاط، این میسل‌ها با هم برخورد می‌کنند و واکنش سنتز از طریق

نفوذ واکنش دهنده‌ها درون میسل‌ها انجام می‌گیرد. این نانوقطره‌ها که به عنوان نانو راکتور برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند، محیط مناسبی را برای کنترل جوانه‌زنی و رشد فراهم می‌کنند و اندازه و شکل هسته آبی را تعیین می‌نمایند. در واقع جذب سطحی سورفکتانت بر سطح فاز آبی از رشد بیش از حد نانوذره‌ی درون میسل جلوگیری می‌کند [۱۰].



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت 10CdO-%90CdO در دماهای سنتز ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت 10CdO-%90CdO در دماهای سنتز ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

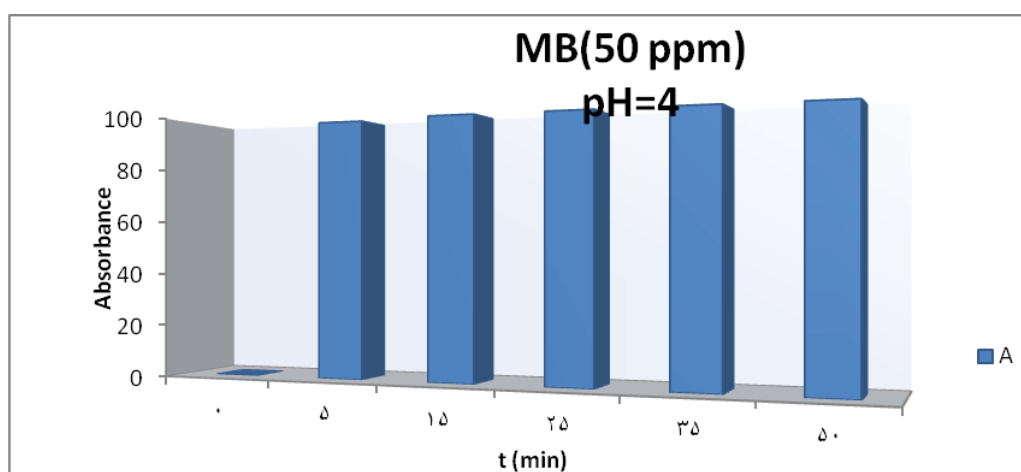
۴- تست جذب و اثر pH

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 باندهای 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 pH پایین 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 قرایندهای 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 هیدروکسیل به ترتیب در محیط اسیدی و قلیایی و دیگری از طریق تشکیل ترکیب با یون‌های موجود در محلول در محیط‌های اسیدی و قلیایی [۱۱]. 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 و 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.

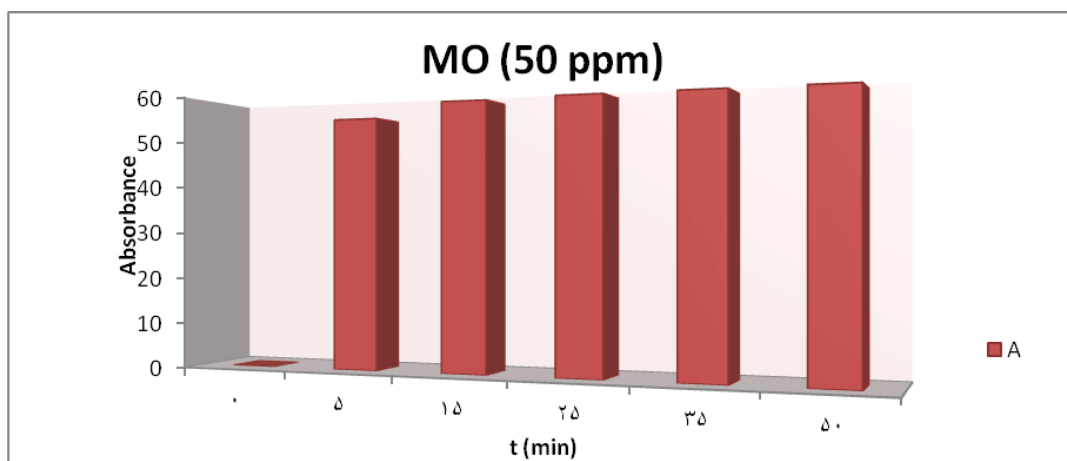
۴-۱- نتایج تست جذب در محیط اسیدی

در این حالت با اضافه کردن قطره قطره هیدروکلریک ۲ مولار و اندازه‌گیری pH محلول‌ها تا رسیدن به pH=۴ انجام شد. در این صورت تغییر رنگ در محلول‌ها مشاهده شد که متیل بلو کاملاً آبی تیره و متیل اورانژ قرمز شد.



شکل ۴- نمودار جذب نانو کامپوزیت ۹۰٪ CdO - ۱۰٪ ZnO در محلول متیل بلو با pH=4

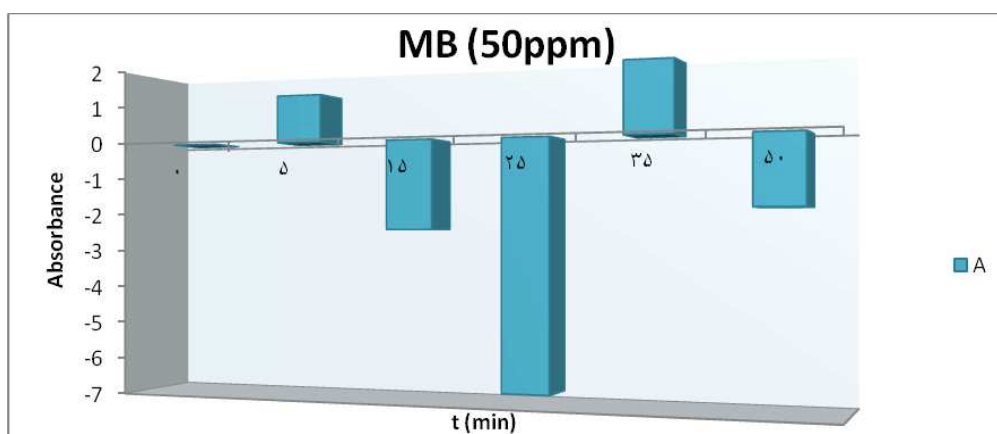
همانطور که از نمودار مشخص است درصدهای جذب بالایی در زمان‌های مختلف برای متیل بلو شاهد هستیم. با توجه به نمودار جاذب رفتار جذبی بالایی را در محلول متیل اورانژ نشان می‌دهد.



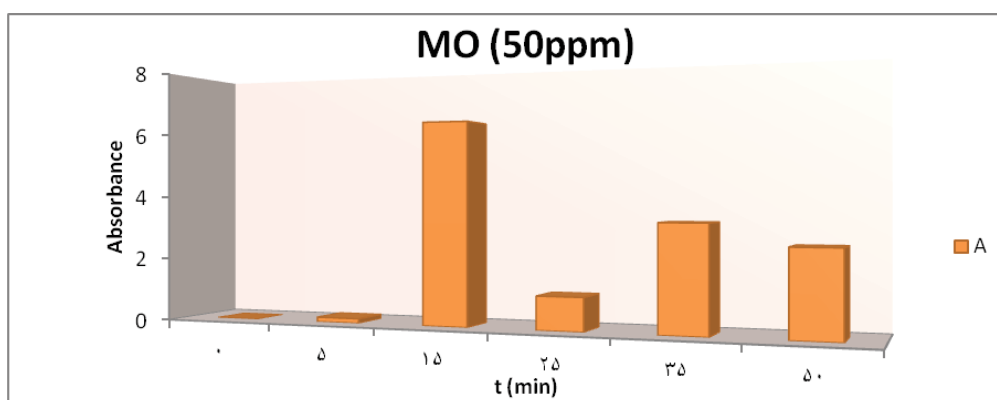
شکل ۵- نمودار جذب نانوکامپوزیت 10CdO-%90CdO برای محلول متیل اورانژ

۲-۴- نتایج تست در محیط بازی

در محلول بازی، با آمونیاک رقیق شده محلول‌ها بازی شده که قطره قطره اضافه شد تا $\text{pH}=9$ شود و تست جذب برای آن‌ها انجام شد. پس از اضافه کردن آمونیاک به محلول‌های پایه رنگ محلول‌ها 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 ۶- نمودار جذب 10CdO-%90CdO برای محلول متیل بلو با $\text{pH}=9$



شکل ۷- نمودار جذب نانوکامپوزیت 10CdO-%90CdO برای محلول متیل اورانژ با $\text{pH}=9$

می‌توان 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.

۵- نتیجه گیری

- 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 تا ۱۴۲nm گزارش شد.
- در بررسی اندازه ذرات سنتز شده به روش میکرومولسیون با استفاده از تصاویر میکروسکوپی معلوم شد ذرات تقریباً یکنواخت و کروی داشته اند.
- در بررسی پارامتر دمای کلسیناسیون و تأثیر آن بر خواص نانوکامپوزیت روی-کادمیم مشخص شد که با افزایش دما اندازه کریستال‌های کادمیم به طور کلی افزایش می‌یابد به طوری که در سه دمای سنتز شده تنها در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ پیک‌های کادمیم مشاهده شد و در ۲۰۰ آمورف بوده و این رشد کریستال‌ها به توانایی روش میکرومولسیون در کنترل اندازه ذرات و پخش کریستال‌ها و ایجاد ذرات پایدارتر نسبت داده می‌شود.

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.

مراجع

- [1] Vigila. O, Vaillantb. L, Cruza. F, Santanac. G, "Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin", Journal of Thin Solid Films, No.361-362, PP.53-55, 2000.
- [2] Arturo Lopez.M. "Synthesis of nanomaterials in microemulsions:formation mechanisms and growth control",Journal of Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol.8, pp.137-144, 2003.
- [3] N.sahu, Duchaniya. R. K, "Synthesis of ZnO-CdO Nanocomposites", Journal of Materials Science & Surface Engineering, Vol.1(1), pp.11-14, 2013.
- [4] Manickathai.K, Viswanathan. S, Alagar. M, "Synthesis and characterization of CdO and CdS nanoparticles", Indian Journal of pure & Applied physics, Vol.46, pp.561-564, 2008.
- [5] Vigila. O, Vaillantb. L, Cruza. F, Santanac. G, "Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin", Journal of Thin Solid Films, No.361-362, PP.53-55, 2000.
- [6] Arturo Lopez. M, "Synthesis of nanomaterials in microemulsions:formation mechanisms and growth control", Journal of Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol.8, pp.137-144, 2003.
- [7] N.sahu, Duchaniya. R. K, "Synthesis of ZnO-CdO Nanocomposites", Journal of Materials Science & Surface Engineering, Vol.1(1), pp.11-14, 2013.
- [۸] کرباسی. م، نعمتی. ع، حسینی زری. م، "سنتز نانو ذرات TiO_2 به روش میکرومولسیون و بررسی تغییرات ریز ساختاری ذرات در حین کلسیناسیون" علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، ص ص ۴۳-۵۰، ۱۳۹۰.
- [9] Karami.H, Aminifar. A, Tavallali. H, "PVA-Based Sol-Gel Synthesis and Characterization of CdO-ZnO Nanocomposite", Journal clust science, No.21, pp.1-9, 2010.
- [10] Ahmad. malik. M, Wani. M, Hashim. M, "Microemulsion method: A novel route to synthesise organic and inorganic nanomaterials", Arabian Joral of Chemistry, No.5, pp.397-417, 2012.
- [۱۱] شکوهی. م، ضرابی. م، صمدی. م، سمرقندی. م، کریمیان. ک، "بررسی مقایسه‌ای کارایی جذب رنگ Reactive orange 3R با استفاده از گرانول مرجان آهکی و گرانول لیکا از محیط‌های آبی، "مجله سلامت و بهداشت، دوره چهارم، شماره سوم، ص ۲۳۱-۲۱۷، پاییز ۱۳۹۲.