

مشخصه یابی نانوکامپوزیت ZnO-CdO سنتز شده با روش میکرومولسیون و بررسی خواص جذب رنگ آن

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، ایران

۲- استادیار مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی هسته ای و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

* Hassanzadeh @pmt.iaun.ac.ir

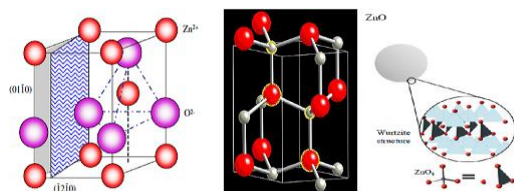
چکیده

نانوکامپوزیت ZnO-CdO با استفاده از روش میکرومولسیون آب در روغن سنتز شد. تأثیر سورفکتانت، نسبت وزنی اکسید روی و کادمیم و دمای کلسیناسیون بر روی مورفولوژی، تشکیل فاز، تبدیلات فازی، اندازه کریستال و ذرات و همچنین سطح ویژه نانو کامپوزیت ZnO-CdO تحقیق شد. محصولات سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، SEM، TEM مورد بررسی قرار گرفت. جهت شناسایی فازی، ویژگی‌های ریزساختاری و اندازه ذرات از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) بهره گرفته شد. با استفاده از معادله شرر، اندازه بلورک برای ZnO در حدود $55 \pm 2 \text{ nm}$ برای CdO در حدود $64 \pm 3 \text{ nm}$ برای ترکیب‌های مختلف محاسبه شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانو کامپوزیت ZnO-CdO با کریستال‌های نانومتری شکل گرفته است.

واژه های کلیدی: ZnO-CdO، میکرومولسیون آب در روغن، نانو ساختار، میکروسکپ الکترونی روبشی

در سالهای اخیر علاقه به مطالعه ساختارهای اکسید روی شدیداً افزایش یافته است. محور این مطالعات عمدتاً بر روی شکل‌های مختلف نانو ساختارها اعم از نانو نوار، نانو فنر و نانوسیم است. با توجه به اینکه اکسید روی نیمه رسانایی با پهنای گاف انرژی ۳/۳ الکترون‌ولت و میزان انرژی برانگیختگی ۰/۶ میلی الکترون‌ولت است، در لیزر به عنوان ماده اولیه در دمای اتاق یا بالاتر به کار می‌رود [۱].

اکسید روی پودری سفید رنگ یا مایل به زرد و دارای شبکه بلوری هگزاگونال است که از سنگ معدن روی به دست می‌آید؛ این سنگ عمدتاً شامل کربنات‌ها، سیلیکات‌ها و سولفیدهاست. این ماده در ساختار ورتزیت بلورین می‌شود که یون‌های اکسیژن به صورت شبکه هگزاگونالی و یون‌های روی نیمی از حفره‌های چهاروجهی را اشغال می‌کنند. در این ساختار بلوری، یون‌های اکسیژن و روی دارای عدد کثوردیناسیون چهار با بارهای مخالف هستند. با توجه به اختلاف در اندازه یون‌های موجود در ساختار، این یون‌ها فقط ۴۴ درصد از حجم یک بلور اکسید روی را اشغال می‌کنند و درنهایت یک فضای بزرگ خالی به وجود می‌آورند [۱]. شکل (۱) ساختار هگزاگونال اکسید روی را نشان می‌دهد.



شکل (۱) ساختار ورتزیت اکسید روی [۱۳]

اکسید کادمیم یک نیمه رسانای نوع n دارای ساختار مکعبی با سطوح مرکز دار است که مشابه ساختار موجود در نمک طعام و سیلیسیم می‌باشد همچنین اکسید کادمیم دارای ثابت شبکه به مقدار $a=4.6958 \text{ \AA}$ می‌باشد [۲] و [۳]. از خواص الکتروشیمیایی اکسید کادمیم در تهیه بیوسنسورهای مختلف و از خواص نوری آن در تولید سلول‌های خورشیدی، فوتودیودها بهره گرفته می‌شود. کاربردهای وسیع اکسید کادمیم باعث شده است تا تلاش‌های زیادی از سوی محققین برای ساخت نانو ساختارهای اکسید کادمیم در شکل‌های مختلف صورت پذیرد اکسید کادمیم دارای گاف انرژی مستقیم ۲/۵-۲/۲ الکترون‌ولت است و به دلیل رسانایی بالای آن و همچنین شفافیت در ناحیه مرئی به عنوان نیم رسانای فتوولتائیک شمرده می‌شود [۳ و ۴]. این ماده به‌طور گسترده‌ای در کاربردهایی همچون آماده‌سازی حمام‌های پوشش کادمیمی و ساخت رنگدانه‌های رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵ و ۶].

معمولی‌ترین حالت اکسیداسیون کادمیم +۲ می‌باشد، گرچه نمونه‌های کمیابی از +۱ نیز می‌توان پیدا کرد. این ماده به‌طور گسترده‌ای در کاربردهایی همچون آماده‌سازی حمام‌های پوشش کادمیمی و ساخت رنگدانه

های رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد 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 [۵ و ۷ و ۶].

۲- مواد و روش پژوهش

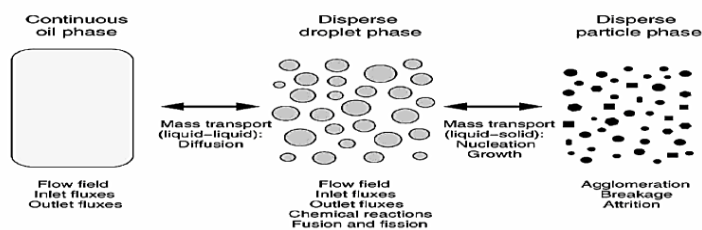
۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

جدول (۱) مواد اولیه استفاده شده در پژوهش

ردیف	ماده اولیه	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی
۱	نیتрат روی پنج آبه	$Zn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	۲۷۹/۳۶
۲	نیترات کادمیم چهارآبه	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	۳۰۸/۴۲
۳	سیکلوهگزان	C_6H_{12}	۸۴/۱۶
۴	پلی اکسی اتیلن لوریل اتر	$(C_2H_4O) C_{12}H_{26}O$	۱۱۹۹/۵۵
۵	۱-بوتانل	$CH_3(CH_2)_3OH$	۷۴/۱۲

۲-۲- روش سنتز نانو کامپوزیت ZnO-CdO

میکروامولسیون نوعی سامانه امولسیونی هستند که برخلاف امولسیون‌ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و اندازه فاز پراکنده در آن‌ها حدود ۱۰-۱۰۰ nm است. اصولاً برای تهیه یک سامانه میکروامولسیونی به سه جز اساسی شامل آب، روغن و سورفکتانت (معمولاً همراه یک کوسورفکتانت) نیاز است. با مخلوط کردن نسبت‌های مناسب از این اجزا، سامانه میکروامولسیون به خودی خود شکل می‌گیرد. در نتیجه، میکروامولسیون‌ها سامانه‌هایی با ظاهری شفاف، با گرانی کمی و بسیار پایدارند و برخلاف امولسیون‌ها، با مصرف مقدار بسیار کم انرژی شکل می‌گیرند. در میکروامولسیون‌ها چون تنش بین سطحی تقریباً صفر است، تغییر انرژی آزاد سامانه منفی است. به عبارت دیگر، می‌توان گفت جذب شدن سورفکتانت یا مواد فعال سطحی در بین دو سطح یا همان سطح مشترک باعث کاهش تنش بین سطحی تا حد بسیار پایین (نزدیک صفر) می‌گردد. در ضمن، کاهش تنش بین سطحی به انرژی گرمایی موجود در سامانه اجازه می‌دهد دو فاز مخلوط نشدنی در یکدیگر پراکنده شوند [۸].



شکل (۲) سازوکار پیشنهادی جهت تشکیل نانو ذرات از محلول میکروامولسیون [۹].

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 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 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.

۳- نتایج و بحث

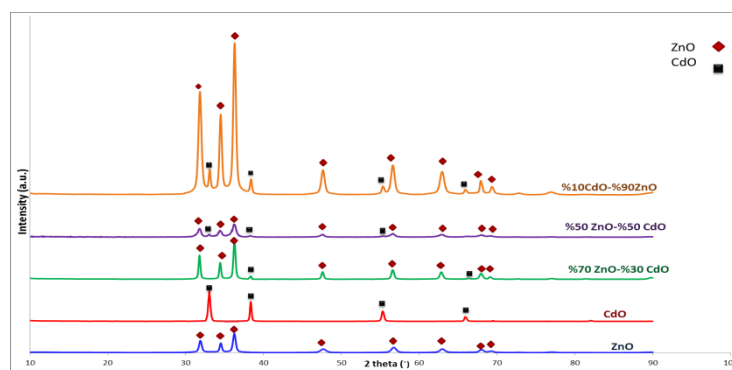
۳-۱- نتایج الگوی پراش اشعه ایکس

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).

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

در این رابطه d اندازه کریستال، λ طول موج، θ زاویه پراش، β پهناى 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.



شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس برای پودرهای سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با درصد‌های مختلف کادمیم

برای بررسی تأثیر افزایش درصد وزنی کادمیم بر خواص، نانوکامپوزیت روی-کادمیم با درصد‌های مختلف کادمیم سنتز شد. برای این منظور نمونه‌های با درصد‌های وزنی ۱۰، ۳۰، ۷۰، ۹۰، ۱۰۰ کادمیم سنتز و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. با توجه به شکل پیداست که فاز اکسید کادمیم به‌خوبی پیک خود را در نمونه‌های دارای ۳۰ و ۱۰ و ۵۰ درصد وزنی کادمیم نشان داده است. پیک‌های ایجاد

شده پهن و کوتاه بوده که حاکی از اندازه بسیار کوچک و نانومتری ذرات است. در مقابل پیک‌های اکسید روی به خوبی خود را نشان داده‌اند که به علت درصد زیادتر آن در نانوکامپوزیت می‌باشد در حالت خالص که تنها اکسید کادمیم ایجاد شده است پیک‌های با شدت بالاتری مشاهده می‌شود و تمامی پیک‌های اکسید روی حذف شده‌اند و کریستاله شدن کادمیم به طور کامل صورت گرفته است که این موضوع در رابطه با اکسید روی نیز صادق است. نتایج XRD حاصل از نمونه‌ها تطابق خوبی با نتایج دیگر محققان که در این زمینه بر روی این نانوکامپوزیت تحقیق کرده‌اند دارد.

۳-۲- نتایج میکروسکپ الکترونی عبوری

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

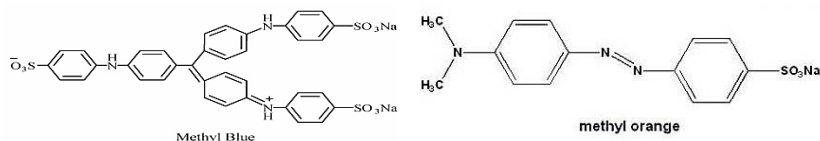
همان طور که از شکل‌های میکروسکپی مشخص است اندازه ذرات تقریباً یکدست می‌باشند. شکل ذرات تقریباً به صورت کره‌ای بوده که در نمونه پخش گردیده‌اند. دلیل این امر روش سنتز میکروامولسیون است. در میکروامولسیون شکل گرفته، میسل‌های معکوس حاوی قطره‌های کره‌ای و نانومتری هستند. در حین اختلاط، این میسل‌ها با هم برخورد 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 جوانه زنی 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 (۴) تصویر TEM نانوکامپوزیت ۹۰ZnO-۱۰CdO٪

۴- تست جذب رنگ

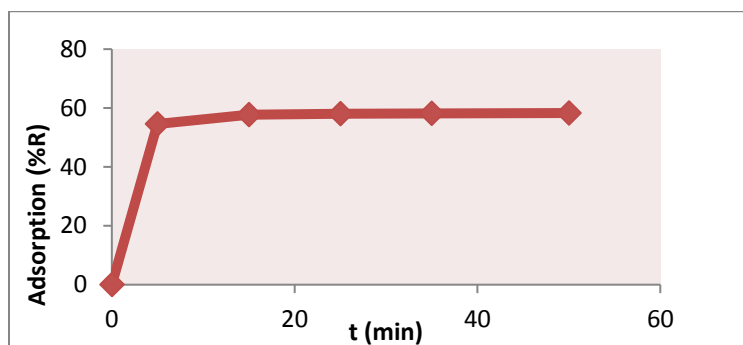
۴-۱- ساختار متیل بلو و متیل اورانژ



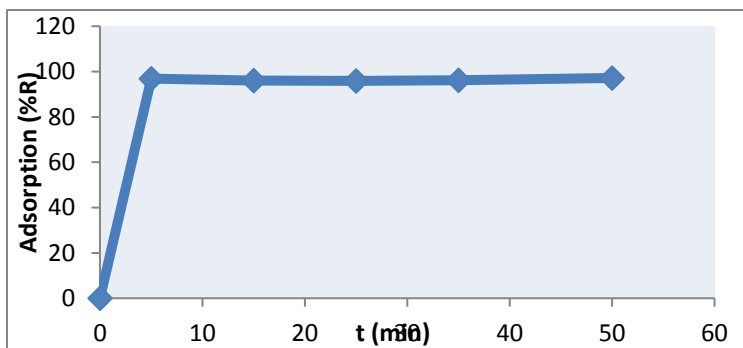
شکل (۵) ساختار شیمیایی ترکیب متیل اورانژ [۱۱] شکل (۶) ساختار شیمیایی ترکیب متیل بلو [۱۲]

۴-۲- نتایج تست جذب در زمان های مختلف

عموماً، نرخ حذف آلاینده (جذب شونده) در ابتدا سریع بوده اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته تا اینکه به حالت تعادل می‌رسد. این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدا و مراحل اولیه جذب شمار زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان مکان‌های سطحی خالی باقی مانده برای جذب آلاینده‌ها کم شده که این امر می‌تواند به نیروهای بازدارنده بین مولکول‌های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع شود.



شکل (۱) جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت ZnO-CdO در زمان های مختلف



شکل (۱) جذب رنگ متیل بلو توسط نانوکامپوزیت ZnO-CdO در زمان های مختلف

همان طور که از نمودارهای مشخص است در ابتدا به دلیل وجود مکان های فعال سطحی جذب زیاد بوده اما همچنان که زمان بیشتر می شود جذب کم شده و شروع به ثابت شدن می کند.

۳- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو پودر کامپوزیتی روی-کادمیم با روش میکروامولسیون در سیستم سیکلوهگزان، آب، ۱- بوتانول و سورفکتانت بریج-۳۵ سنتز شد. نتایج نشان داد که پودرها دارای ابعاد نانومتری بود.

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

۳- در این پژوهش نانو پودر کامپوزیتی روی-کادمیم با روش میکروامولسیون 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 شرر برای ZnO تا $55 \pm 2nm$ و برای CdO تا $64 \pm 3nm$ گزارش شد.

۵- سپاسگزاری

این مقاله حاصل یک پایان نامه دانشجویی است 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.

منابع

[1] Lin Wang.Z, "Nanostructures of zinc oxide" Journal of materialstoday , pp.26-33, 2004.

[2]Tadjarodi.A, Imani.M, "Synthesis and Characterization of CdO nanocrystalline Structure by mechanochemical method" ,Journal of Maaterials Letters, Vol.65, pp.1025-1027, 2011.

[3] Zaien.M, Omar.K, Hassan.Z , " Growth of nanostructured CdO by solid-vapor deposition", Journal of the Physical Sciences, Vol.6(17), pp.4176-4180, 2011.

[۱۷] احمد پور.س، عالمی.ع، خادمی نیا.ش، "تهیه و شناسایی بلورهای کادمیم اکسید ناخالص شده با عناصر لانتانیدی گادولینیوم (Gd^{3+}) ولوتتیوم (Lu^{3+}) به روش سل-ژل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۳۳، شماره ۱، ۱۳۹۳.

[5] 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.

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

[۶] 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] شیردل.س، پهلوان.ع، صادقی.ر، کریمی.مله.ح، " سنتز نانو ذره اکسید کادمیم به رسوب دهی مستقیم و بررسی تأثیر آن بر کاهش مقاومت انتقال الکترون در سیستم های مبادله الکترون "، مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۲۲، بهار ۱۳۹۱.

[۸] رادی.م، عباسی.س، "میکرومولسیون ها و کاربرد آن ها در صنایع غذایی"، مجموعه مقالات ماهنامه فناوری نانو، سال دوازدهم، شماره ۳، ص ص ۳۱-۲۸، خرداد ۱۳۹۲.

[۹] کرباسی.م، نعمتی.ع، حسینی زری.م، " سنتز نانو ذرات TiO_2 به روش میکرومولسیون و بررسی تغییرات ریز ساختاری ذرات در حین کلسیناسیون " نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، ص ص ۵۰-۴۳، ۱۳۹۰.

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

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

[۱۱] شریفیات.س، ذوالقرنین.ح، حمیدی فلاحی.ع، " بررسی حذف رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا "، مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳، سال نهم، زمستان ۱۳۹۱.