بررسی جذب رنگ متیل اورانژ و متیل بلـو بـه وسـیله 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 نجف‌آباد، اصفهان

[۲] دانشکده مهندسی هسته‌ای و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، اصفهان

مهندس الهه خلیلی‌فرد مولف اصـلی ایـن مقالـه، دانـشجوی کارشناسی ارشـد دانـشگاه آزاد اسـلامی واحـد نجـف‌آبـاد می‌باشند.

khalili.elahe16@gmail.com

چکیده: نانو کامپوزیت ZnO-CdO با استفاده از روش میکروامولسیون آب در روغن سنتز شد. نسبت وزنی اکسید روی و کـادمیم و دمای کلسیناسیون بر روی مورفولوژی، تشکیل فاز، تبدیلات فازی، اندازه کریـستال‌هـا و ذرات و همچنـین سـطح ویـژه نـانو کامپوزیت ZnO-CdO تحقیق شد. محصولات سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، BET، SEM، TEM و مورد بررسی قـرار گرفـت. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانو کامپوزیت ZnO-CdO با کریستال‌های نانومتری شکل گرفته است، ذرات روی-کـادمیم سنتز شده در دمای ۴۰۰°C بهترین خواص جذب تجزیه متیل بلو و متیل اورانژ اسیدی را از خود نشان دادند بررسی خـواص جـذب 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 منحصربه‌فردی می‌باشد. خواص فوتوکاتالیستی ZnO به وسیله دوپ کردن با نـانو فلـزات مختلـف بهبود خواهد یافت. اکسید فلزی نیمه هادی ZnO دارای فناوری زیادی مـی‌باشـد کـه کاربردهـای مهمی از جمله هدایت گرهای شفاف، پنجره‌هایی با شبکه خورشیدی، سنسورهای گـازی و... دارد. اکسید روی به صورت نانو ذرات سنتز شده در ساخت سنسور استفاده شده است. این ماده یک نیمه رسانا با پهنای باند وسـیع (۳/۴ ev) دارای سـاختار ورتزیـت و پارامترهـای شـبکه C=۰/۵۲۱nm و a =۰/۳۲۵nm است [۱].

اکسید کادمیم یک نیمه رسانای نوع n با ساختار کریستالی مکعبی با وجوه مرکز دار است کـه ایـن نوع ساختار را می‌توان در نمک طعام و سیلیسیم نیز مشاهده کرد [۲]. نانو ساختارهای یـک جهتـه اکسید کادمیم، دارای باند گپ مستقیمی در حدود ۲/۲ ev و بانـد گـپ غیـر مـستقیمی در حـدود ۰/۵۵ev هستند. خواص مطلوب اکسید کادمیم به عنوان یک نیمه رسانای نوع n باعث شده اسـت تا از آن در کاربردهای بسیار متعددی بهره گرفته شود. از خواص الکتروشیمیایی اکسید کـادمیم در تهیه بیوسنسورهای مختلف و از خواص نوری آن در تولید سـلول‌هـای خورشـیدی، فوتودیودهـا و فوتوترانزیستورها بهره گرفته می‌شـود. کاربردهـای وسـیع اکـسید کـادمیم باعـث شـده اسـت تـا تلاش‌های زیادی از سوی محققین برای ساخت نانو سـاختارهای اکـسید کـادمیم در شـکل‌هـای مختلف صورت پذیرد [۳].

معمولی‌ترین حالت اکسیداسیون کادمیم ۲+ می‌باشد، گرچه نمونه‌های کمیابی از ۱+ نیـز مـی‌تـوان پیدا کرد [۴و۵].

تقریباً سه چهارم کادمیم در باطری‌ها استفاده می‌گردد به خصوص باطری‌های Ni-Cd و بیشتر یک سـوم بـاقی مانـده عمـدتاً جهـت رنـگ‌هـا، پوشـش‌هـا، آبکـاری بـه عنـوان مـواد ثبـات بخـش پلاستیک‌ها بـکار می‌رود اکسـید کادمیم به علت خواص جذاب آن همچـون گاف باند مستیم ۲/۳

[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]

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 ۲و۶]. 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 دهنده های 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 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].

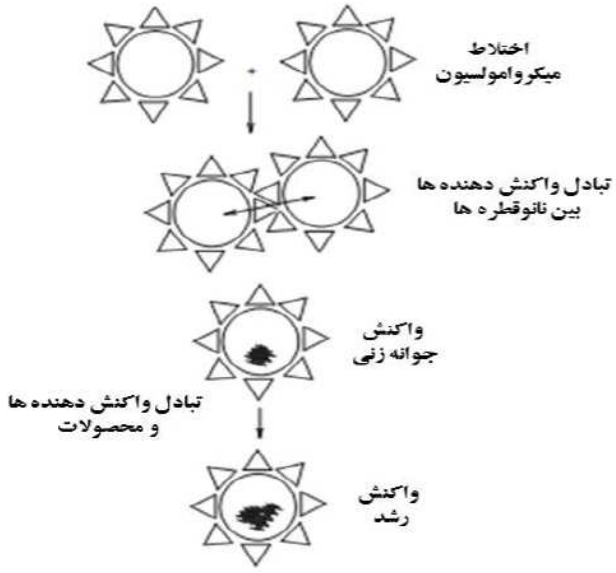
۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

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

۲-۲-روش سنتز نانو کامپوزیت ZnO-CdO

برای سنتز این نانوکامپوزیت 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 کلوئیدی خاص مورد بررسی قرار دادند؛ اما استفاده از بعضی انواع آن‌ها به صورت سنتی به زمانه‌ای قدیم بر می‌گردد. سنتز نانو ذرات به روش میکرو امولسیون از دهه ۱۹۸۰ که محلول‌های از نانو ذرات فلزی تهیه می‌شدند، بسیار مورد توجه بوده است. عموماً یک محلول میکرو امولسیون 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 میکرو امولسیون یک روش قوی جهت دستیابی به ذرات نانومتری و خیلی ریز با کنترل اندازه و شکل ذرات است. سنتز نانو ذرات معدنی معمولاً در میکرو امولسیون 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 سیکلوهگزان و بریج و میکروامولسیون دوم هم شامل سیکلو هگزان، بریج

[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]

و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده است، نانوکامپوزیت‌های با درصدهای مختلفی از کادمیم و روی ساخته شد. میکروامولسیون شامل سیکلوهگزان، بریج-۳۵ واتانول 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 میکروامولسیون 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. جدول۲ 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).

$$d = \frac{\frac{0}{9}\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱)$$

در این رابطه d اندازه کریستال، λ طول موج، ؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟ 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

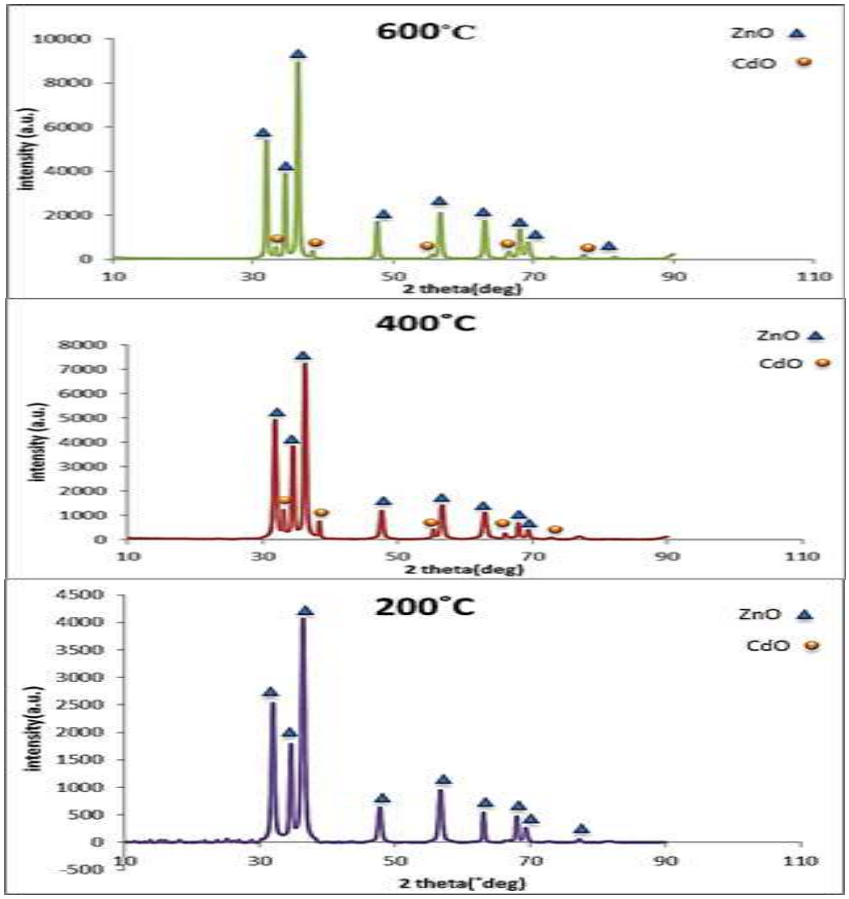
در الگوهای پراش در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های اکسید روی و اکسید کادمیم مشاهده شده ولی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنها اکسید روی ایجاد شده و اکسید کادمیم به صورت آمورف بوده و پیکی از آن مشاهده نشد.
نتایج XRD حاصل از نمونه‌ها تطابق خوبی با نتایج دیگر محققان که در این زمینه بر روی این نانوکامپوزیت 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

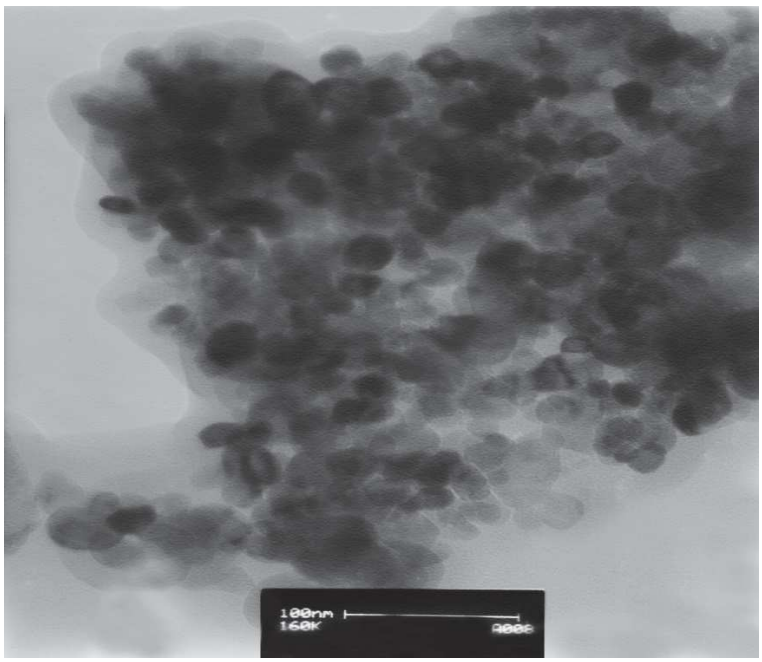
به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه پودرهای سنتز شده از تست TEM استفاده شده که شکل ۷ تصاویر TEM نانوکامپوزیت ۱۰٪CdO-۹۰٪ZnO را نشان می‌دهد.
همان طور که از شکل‌های میکروسکوپی مشخص است اندازه ذرات تقریباً یکدست می‌باشند. شکل ذرات تقریباً به صورت کروی بوده که در نمونه پخش گردیده‌اند. دلیل این امر روش سنتز میکروامولسیون است. در میکروامولسیون شکل گرفته، میسل‌های معکوس حاوی قطره‌های کروی و نانومتری هستند. در حین اختلاط، این میسل‌ها با هم برخورد می‌کنند و واکنش سنتز از طریق

[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]

نفوذ واکنش دهنده‌ها درون میسل‌ها انجام می‌گیرد. این نانوقطره‌ها که به عنوان نانو رآکتور 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 10%CdO-90%CdO در دماهای سنتز ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد



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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]

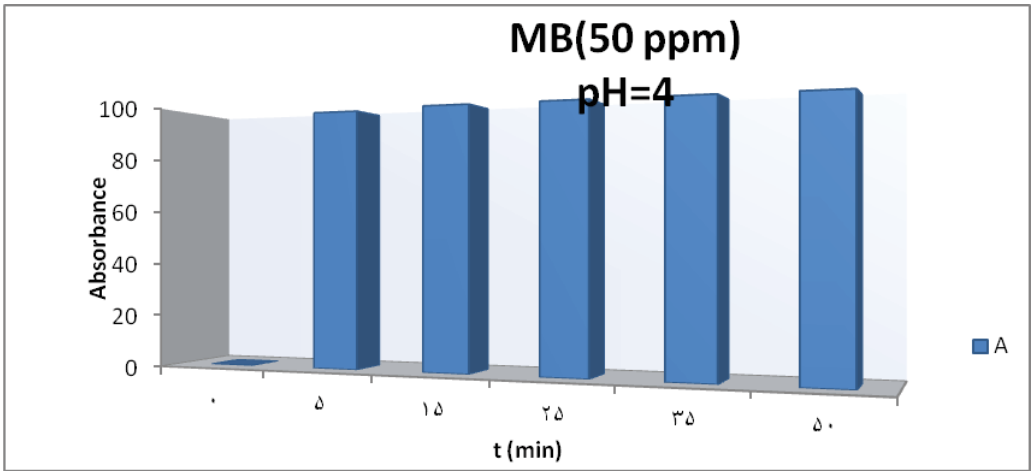
۴- تست جذب و اثر pH

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 می یابد. 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 تاثیر 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 نانوکامپوزیت بهینه (۹۰٪ZnO- ۱۰٪CdO) در هر دو محلول می‌باشد.

۴-۱- نتایج تست جذب در محیط اسیدی

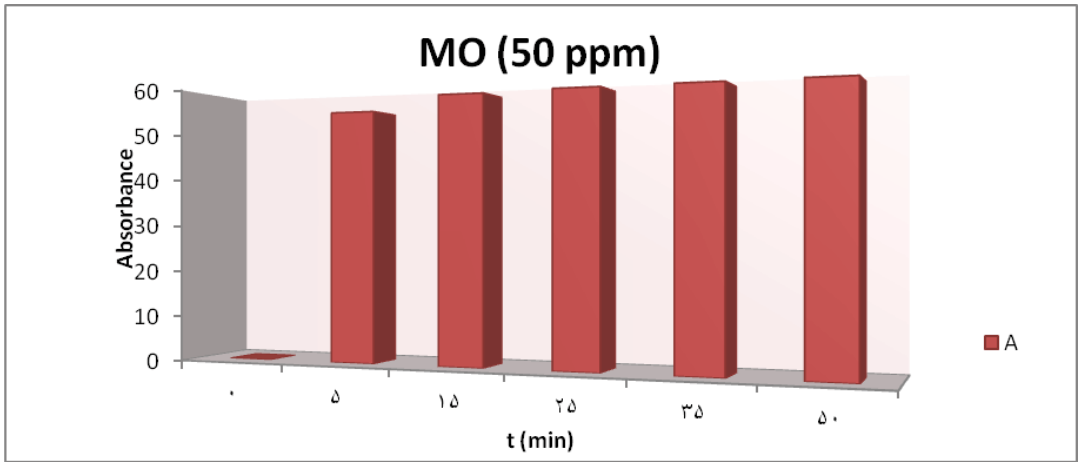
در این حالت با اضافه کردن قطره قطره هیدروکلریک ۲ مولار و اندازه‌گیری pH محلول‌ها تا رسیدن به pH=۴ انجام شد. در این صورت تغییر رنگ در محلول‌ها مشاهده شد که متیل بلو کاملاً آبی تیره و متیل اورانژ قرمز شد.



شکل ۴- نمودار جذب نانو کامپوزیت 10%CdO-90%CdO 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.

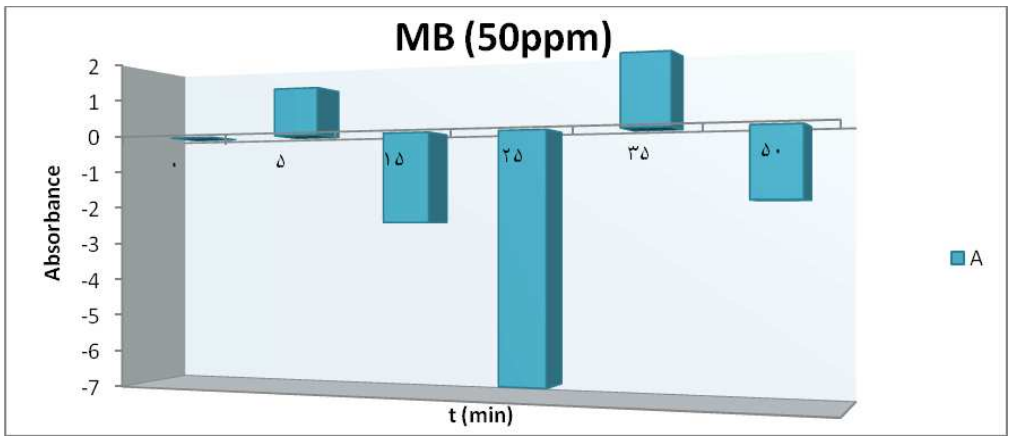
[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]



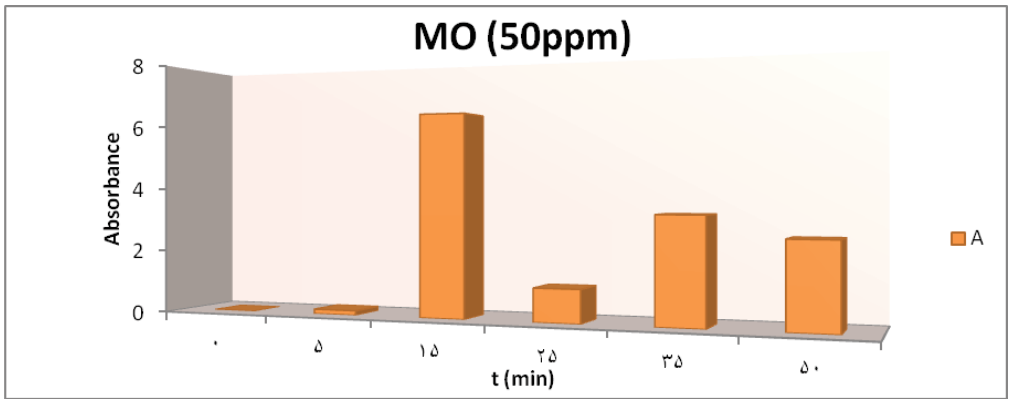
شکل ۵- نمودارجذب نانوکامپوزیت 10%CdO-90%CdO% برای محلول متیل اورانژ

۴-۲-نتایج تست در محیط بازی

در محلول بازی، با آمونیاک رقیق شده محلول‌ها بازی شده که قطره قطره اضافه شد تا pH=۹ 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 10%CdO-90%CdO% برای محلول متیل بلو با pH=9



شکل ۷- نمودار جذب نانوکامپوزیت 10%CdO-90%CdO% برای محلول متیل اورانژ با 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]

۵- نتیجه‌گیری

- 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 تا ۱۴۲nm گزارش شد.
- در بررسی اندازه ذرات سنتز شده به روش میکروامولسیون 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 و۶۰۰ پیک‌های کادمیم مشاهده شد و در ۲۰۰آمورف بوده و این رشد کریستال‌ها به توانایی روش میکروامولسیون 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 میکروامولسیون و بررسی تغییرات ریز ساختاری ذرات در حین کلسیناسیون" علوم و فناوری رنگ، شماره۵، ص ص ۵۰-۴۳، 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 synthesize organic and inorganic nanomaterials", Arabian Jornal 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، ص۲۳۱-۲۱۷، پاییز ۱۳۹۲.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-05-27]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.2.5.6]