

اثر pH بر خواص جذبی نانو ذرات اکسید روی-اکسید کادمیوم برای حذف متیل بلو و متیل اورانژ

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

۱- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

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

۳- دانشیار، دانشکده شیمی و علوم پایه، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*Hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۳۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۲۶)

چکیده

نانو کامپوزیت ZnO-CdO با استفاده از روش میکرومولسیون آب در روغن سنتز شد. اثر دمای کلسیناسیون بر روی تبدیلات فازی، اندازه کریستال ها و همچنین سطح ویژه نانو کامپوزیت ZnO-CdO تحقیق شد. محصولات سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، BET، SEM، TEM و مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH بر جذب دو رنگ متیل بلو و متیل اورانژ بررسی شد. 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 متیل بلو و متیل اورانژ را در محیط اسیدی از خود نشان دادند.

واژه های کلیدی:

ZnO-CdO، میکرومولسیون آب در روغن، نانو ساختار، میکروسکپ الکترونی عبوری، جذب.

۱- مقدمه

ساختارها را دارد و محدوده آن شامل آرایه های نانو سیم، ساختارهای برجی شکل، نانو تسمه، نانو میله‌ها، نانو فنرها، نانو شانه‌ها و نانو حلقه‌هاست [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 سولفیدها است. این ماده در ساختار و رتزیوت بلورین می‌شود که

در سال های 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 نانو سیم است. با توجه به اینکه اکسید روی نیمه رسانایی با پهنای گاف انرژی ۳/۳ الکترون ولت و میزان انرژی برانگیختگی ۰/۶ میلی الکترون ولت است، در لیزر به عنوان ماده اولیه در دمای اتاق یا بالاتر به کار می‌رود، می‌توان گفت اکسید روی غنی‌ترین و متنوع‌ترین

طور گسترده‌ای در کاربردهایی همچون آماده‌سازی حمام‌های پوشش کادمیمی و ساخت رنگدانه‌های رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳ و ۵-۶].

نانوکامپوزیتها شامل ترکیب ذرات در حوزه مولکولی یا نانو در زمینه پلیمری، فلزی یا سرامیکی می‌باشد. در همه موارد مشاهده می‌شود که مقدار نانو ذرات در این زمینه‌ها می‌تواند به طور کامل خواص این مواد را تغییر دهد. این ذرات به عنوان تقویت کننده زمینه و همچنین تغییر دهنده رفتار الکتریکی مواد پایه به کار می‌روند. با جفت کردن دو نوع نیمه هادی می‌توان یک نیمه هادی جدید به دست آورد. اگر دو نیمه هادی سطوح فرمی و ساختار الکترونی متفاوت داشته باشند، تأثیر زیادی بر عملکرد دینامیکی حامل‌های بار تولید شده دارند [۷]. وصل کردن دو نیمه هادی به یکدیگر باند شکاف را کاهش می‌دهد [۸].

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 $3/2\text{eV}$ 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 [۸]. همچنین کاربرد دیگر این اتصال دو نیمه هادی را می‌توان ایجاد سنسور گازی بیان کرد [۹].

هدف از این تحقیق بررسی اثر افزودن اکسید کادمیم بر خواص جذب نانوذرات اکسید روی تولید شده به روش روش میکرومولسیون آب در روغن می‌باشد.

یون‌های اکسیژن به صورت شبکه هگزاگونالی و یون‌های روی نیمی از حفره های چهار وجهی را اشغال می‌کنند. در این ساختار بلوری، یون‌های اکسیژن و روی دارای عدد کئوردیناسیون 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 در نهایت یک فضای بزرگ خالی به وجود می‌آورند [۱].

اکسید روی ماده ای با کاربرد مختلف می‌باشد و استفاده از آن به علت پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، ضریب اتصال الکترومکانیک بزرگ و انتقال تابان بالا در سرامیک های دی الکتریک، رنگدانه ها، کاتالیست ها و مواد حساس رواج پیدا کرده است. همچنین نانوذرات اکسید روی با نسبت حجم به سطح بالا، قابلیت جذب اشعه ماورابنفش بالا و عمر کاری طولانی به صورت عمده به عنوان کاتالیست، سنسور گازی، هیدروژن دار کردن فازی، جاذب های شیمیایی، پرکننده های فعال برای پلاستیک ها و جاذب اشعه ماورابنفش در وسایل آرایشی به کار می‌روند [۲].

کادمیم عنصر شیمیایی است که در جدول تناوبی با نشان Cd و عدد اتمی ۴۸ قرار گرفته است. کادمیم عنصری نسبتاً کمیاب، نرم، رنگ سفید مایل به آبی و فلز انتقالی سمی می‌باشد که در سنگ معدن روی وجود داشته و در باطری‌ها به مقدار زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کادمیم فلز دو ظرفیتی است نرم، چکش خوار، انعطاف پذیر و به رنگ سفید مایل به آبی که با چاقو به راحتی بریده می‌شود. این عنصر از بسیاری جهات شبیه روی است اما کادمیم ترکیبات پیچیده بیشتری به وجود می‌آورد. معمولی‌ترین حالت اکسیداسیون کادمیم $+2$ می‌باشد، گرچه نمونه های کمیابی از $+1$ نیز می‌توان پیدا کرد [۳-۴].

تقریباً سه چهارم کادمیم در باطری‌ها استفاده می‌گردد به خصوص باطری‌های Ni-Cd و بیشتر یک سوم باقی مانده عمدتاً جهت رنگ‌ها، پوشش‌ها، آبکاری به عنوان مواد ثبات بخش پلاستیک‌ها بکار می‌رود. اکسید کادمیم به علت خواص جذاب آن همچون گاف باند مستقیم $2/3$ الکترون ولت است. این ماده به

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 ماده های فلزی، سیکلو هگزان، پلی اکسی اتیلن لوریل اتر (برج-۳۵)، ۱-بوتانل، اتانل ۹۶٪ و آمونیاک به عنوان عامل رسوب استفاده شد. مشخصات این مواد در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول (۱): مشخصات مواد مورد استفاده در این پژوهش

ردیف	ماده اولیه	فرمول شیمیایی
۱	نیترات روی پنج آبه	$Zn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$
۲	نیترات کادمیم چهارآبه	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
۳	سیکلو هگزان	C_6H_{12}
۴	پلی اکسی اتیلن لوریل اتر	$(C_2H_4O)_n C_{12}H_{26}O$
۵	۱-بوتانل	$CH_3(CH_2)_3OH$

۲-۲- روش سنتز نانو کامپوزیت ZnO-CdO

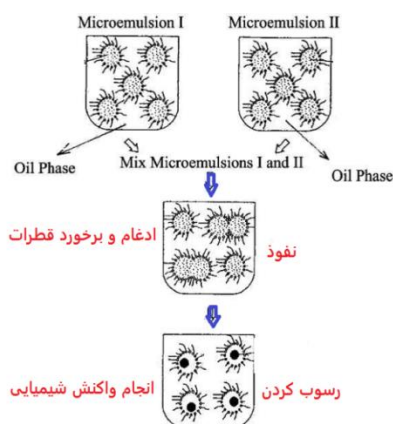
نانو کامپوزیت ZnO-CdO توسط محققان قبلی با روش های سل ژل [۱۰-۱۱]، اسپری پایرولیز [۱۲-۱۳]، سولوترمال [۱۴]، تجزیه حرارتی [۱۵] سنتز شد. برای سنتز این نانو کامپوزیت در این پژوهش برای اولین بار از روش میکروامولسیون استفاده شد.

عموماً یک محلول میکروامولسیون را به صورت یک سیستم پایدار ترمودینامیکی که حداقل از سه جزء تشکیل شده است: دو مایع غیر قابل حل در هم (معمولاً آب و روغن) و یک فعال کننده سطح تعریف می کنند. در حین مخلوط کردن، جوانه زنی اتفاق می افتد در حالی که لایه های فعال کننده سطح به سطح ذرات در حال رشد چسبیده و در نتیجه مانع انباشتگی ذرات می شوند. در واقع میکروامولسیون های آب در روغن به طور موفقیت آمیز برای تهیه اندازه ها و اشکال گوناگون نانو ذرات به کار رفته اند. مشخص نیست که چطور چنین الگوهایی اندازه و

شکل مواد به دست آمده را کنترل می کنند و این مسئله همچنان نیازمند آزمایش های بیشتری است. یکی از فاکتورهای مهم سورفکتانت استفاده شده در روش میکروامولسیون است [۱۶-۱۷]. سنتز نانو ذرات به روش میکروامولسیون از دهه ۱۹۸۰ که محلول های کلئیدی از نانو ذرات فلزی تهیه می شدند، بسیار مورد توجه بوده است [۱۸].

میکروامولسیون محلول همسانگرد، به طور ماکروسکوپی شفاف و همگن و به لحاظ ترمودینامیکی پایدار هستند و حداقل شامل سه جز می باشد. یک فاز قطبی (معمولاً آب)، یک فاز غیر قطبی (معمولاً روغن) و یک سورفکتانت. گاهی از یک ماده کمکی سورفکتانت نیز استفاده می شود. در مقیاس میکروسکوپی مولکول های سورفکتانت لایه فصل مشترک بین مناطق قطبی و غیر قطبی را تشکیل می دهند. میکروامولسیون آب در روغن یا همان مایسل معکوس می تواند به عنوان نانو رآکتور برای سنتز نانوذرات تک پخش استفاده شود [۱۹].

به منظور سنتز نانو ذرات به روش میکروامولسیون از سیستم آب/سیکلو هگزان / Brij-35 استفاده شد. شکل ۱ نشان دهنده مکانیزم تشکیل نانوذرات در میکروامولسیون می باشد.



شکل (۱): مکانیزم تشکیل نانو ذرات در میکروامولسیون [۱۷]

سنتز نانو ذرات روی-کادمیم توسط اختلاط حجم های مساوی از دو محلول میکروامولسیون انجام می شود، میکروامولسیون اول شامل محلول آبی نمک های روی و کادمیم به همراه

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 نانو کامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد.

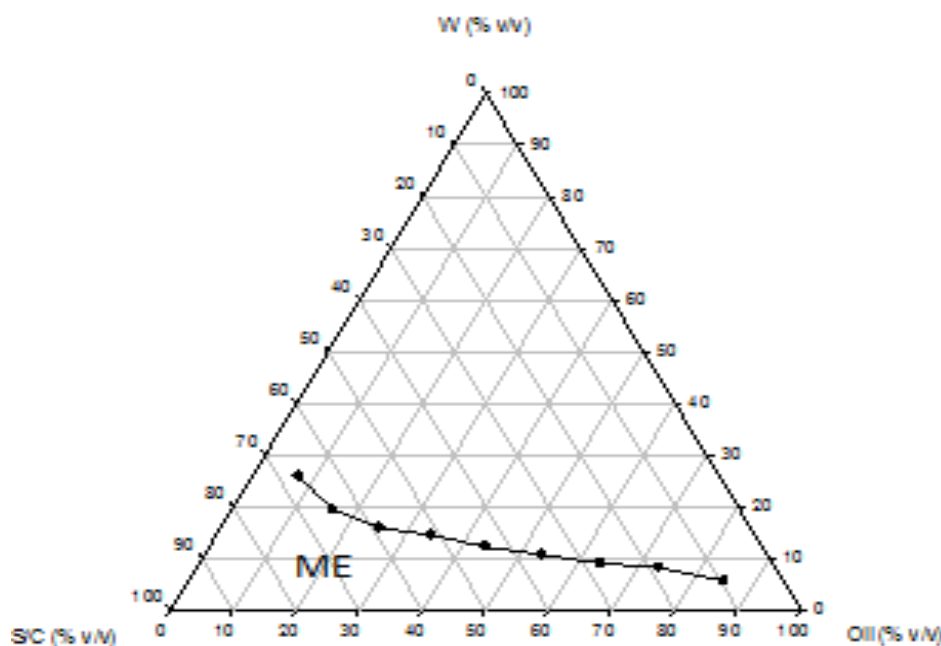
جدول (۲): نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصد‌های مختلف روی و

کادمیم

ماده	نانو کامپوزیت های سنتز شده							
	%ZnO	100	90	70	50	30	10	0
%CdO	0	10	30	50	70	90	100	

شکل (۲) دیاگرام سه تایی آب/روغن و بریج-۳۵ را نشان می‌دهد.

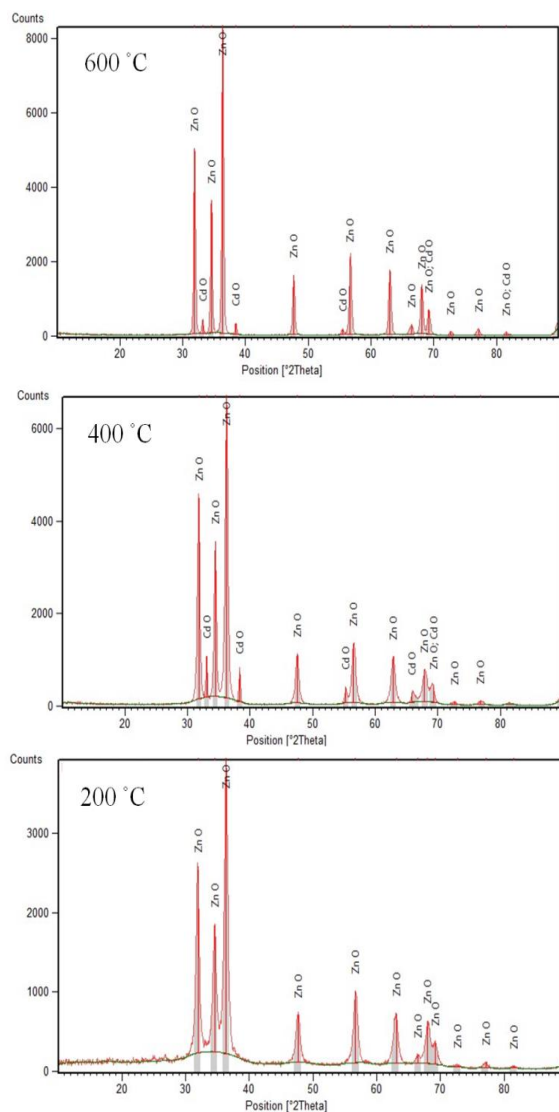
سیکلو هگزان و بریج و میکرومولسیون دوم هم شامل سیکلو هگزان، بریج و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده است، نانو کامپوزیت های با درصد های مختلفی از کادمیم و روی ساخته شد. میکرومولسیون شامل سیکلو هگزان، بریج-۳۵ و اتانول بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۲۸ درجه سانتی گراد قرار گرفته و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۸۰ 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 (۱) 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



شکل (۲): دیاگرام سه تایی solution Brij- 35+ ethanol/oil / water [۲۰]

و کمک سورفکتانت و آب ۱:۱ می باشد [۱۸]. با توجه به نمودار مقادیر بریج و اتانول و آب برای پژوهش و ایجاد نسبت ۱:۱ بین مواد اندازه گیری شد.

در این شکل دیاگرام سه تایی آب-سورفکتانت Brij-35 و کمک سورفکتانت اتانول نشان داده شده است همان طور که مشاهده می شود در غلظت بسیار کم روغن حداکثر ۲۹/۰۸ درصد از آب در بریج حل شده است و نسبت بین سورفکتانت



شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس برای پودرهای سنتز شده در دماهای کلسینه ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد

اندازه کریستال های محاسبه شده با روش شرر برای هر سه دما در شکل (۴) آورده شده است. همان طور که مشخص است رشد کریستال های نانو کامپوزیت در دمای ۶۰۰ °C بیشتر شده است.

۲-۳- 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 Tw3710 ولتاژ ۳۰ کیلووات و جریان اعمالی ۳۰ میلی آمپر با پرتو Cu-Kα با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. به منظور محاسبه اندازه کریستال های ایجاد شده در دماهای سنتز ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد از رابطه شرر استفاده شد (رابطه ۱).

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

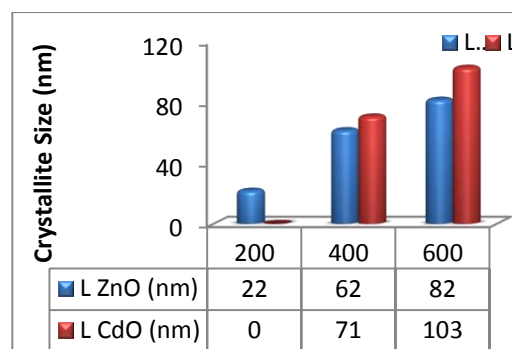
در این رابطه d اندازه کریستال، λ طول موج، θ زاویه پراش، β پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم می باشد. همچنین به منظور بررسی نانو سایز بودن و بررسی ریز ساختار دقیق پودر تولید شده، از میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید. همچنین برای بررسی سطح ویژه پودرها در دو دمای ۴۰۰-۶۰۰ °C تست BET به عمل آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج الگوی پراش اشعه ایکس

الگوی تفرق اشعه ایکس برای سنتز نانو کامپوزیت CdO ۱۰٪- ZnO ۹۰٪ در دماهای مختلف در شکل (۳) آورده شده است، در الگوها می توان پیک های مربوط به تشکیل اکسید روی و اکسید کادمیم را مشاهده کرد. همان طور که مشخص است پودرهای سنتز شده در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد پیک های مربوط به تشکیل اکسید روی و کادمیم نشان داده شده است و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد تنها فاز اکسید روی ایجاد شده و فاز اکسید کادمیم پیکی نشان نداده و این فاز به صورت آمورف بوده است. همان طور که مشخص است الگوی مربوط به پودر سنتز شده در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ بسیار بهم نزدیک بوده اما الگو در دمای ۶۰۰ پیک های با شدت بالاتری را نشان می دهد که نشان دهنده اندازه ذرات ریزتر می باشد و کریستال های آن بیشتر رشد کرده اند.

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 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 [۱۷]. از این رو است که اندازه نانو ذرات سنتز شده به این روش یکنواخت است. همچنین، ساختار میسل‌های معکوس شکل ذرات سنتز شده را کنترل می‌کند. لذا کروی بودن شکل نانوذرات به این دلیل می‌باشد. می‌توان بیان کرد سورفکتانت Brij-35 میسل‌های کوچکی تشکیل داده و در نتیجه مقدار آب حاوی اتم‌های پیش ماده فلزی کمتری در هر میسل به دام افتاده و در نهایت ذرات کوچک‌تری از آن‌ها تشکیل شده است. در واقع جذب سطحی سورفکتانت بر سطح نانو ذره از رشد بیش از حد آن درون یک میکروامولسیون جلوگیری می‌کند لذا میکروامولسیون می‌تواند در محدود کردن اندازه ذرات در حد مورد نیاز به کار روند. در روش میکروامولسیون قطرات آب نقش میکرو راکتور را بازی می‌کنند و رسوب گذاری در داخل آن‌ها اتفاق می‌افتد. از عوامل موثر بر کارایی سورفکتانت چسبندگی است که می‌توان آن را به عنوان مهم‌ترین فاکتور در کنترل اندازه ذرات در روش میکروامولسیون است. همان طور که می‌دانید در روش میکروامولسیون ذرات در داخل ساختار قطرات پخش شده در فاز پیوسته شکل می‌گیرند. سائز قطرات با نسبت مولی آب به سورفکتانت تعیین می‌شود. در حجم بالای روغن، هنگامی که سورفکتانت وارد محیط پیوسته می‌شود، قطرات آب می‌توانند در محیط پخش شوند. بسته به

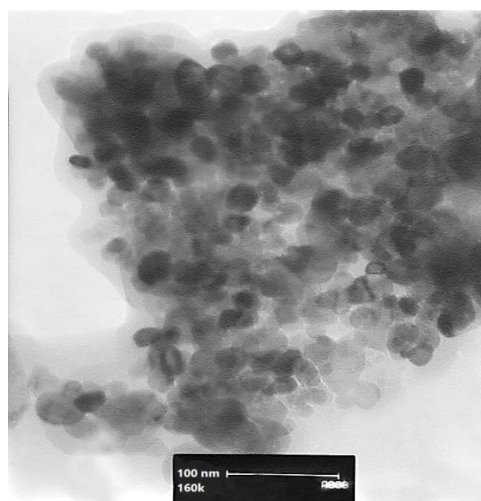


شکل (۴): اندازه کریستال‌های محاسبه شده توسط رابطه شرر برای پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف

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 [۲۱] نیز مشاهده کردند 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.

۲-۳- نتایج میکروسکپ الکترونی عبوری

به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه پودرهای سنتز شده از TEM استفاده شده که شکل (۴) تصاویر تهیه شده از TEM از نانوکامپوزیت ۹۰٪ZnO-۱۰٪CdO را نشان می‌دهد.



شکل (۵): تصاویر TEM از نانوکامپوزیت ۹۰٪ZnO-۱۰٪CdO کلسینه

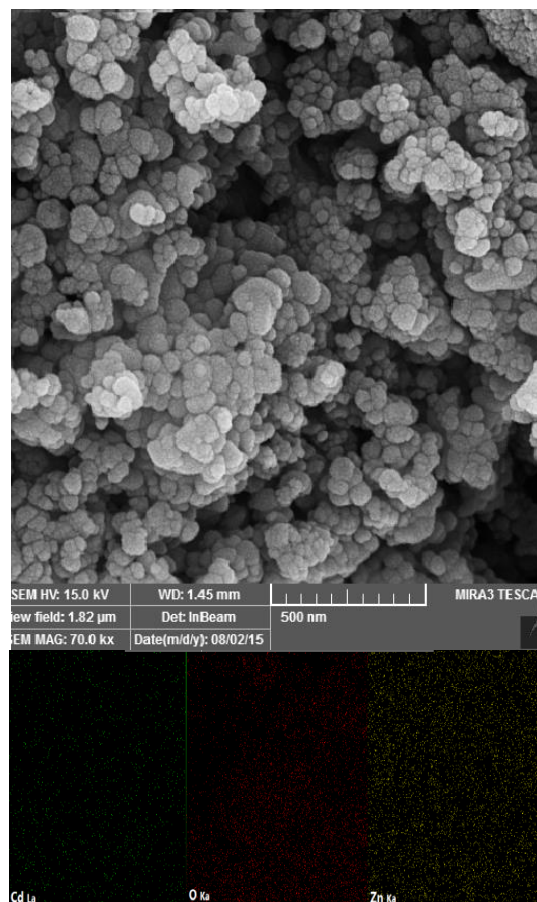
شده در دمای ۴۰۰ °C

واکنش دهنده ها درون میسل ها انجام می گیرد. این نانو قطره ها که به عنوان نانو رآکتور 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 نانو ذره درون میسل جلوگیری می کند [۱۶]. از این رو است که اندازه نانو ذرات سنتز شده به این روش یکنواخت است. همچنین، ساختار میسل های معکوس شکل ذرات سنتز شده را کنترل می کند، لذا کروی بودن شکل نانو ذرات به این دلیل می باشد.

۳-۳- اندازه گیری سطح ویژه نمونه ها

اگرچه نانو کامپوزیت روی-کادمیم قبلاً با روش های دیگری سنتز شده اما اطلاعات زیادی در مورد سطح ویژه این نانو کامپوزیت در دماهای مختلف گزارش نشده است. اهمیت موضوع با توجه به کاربردهای این نانو کامپوزیت به خصوص در رابطه با جذب نمایان می شود. از این رو تأثیر دما بر روی سطح ویژه ذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. سطح ویژه برای نانو کامپوزیت بهینه در دو دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد و مشخص شد که بیشترین سطح ویژه برای نانو کامپوزیت در دمای ۴۰۰ بدست آمد. همان طور که می دانید سورفکتانت ها دارای دو سر هستند این مولکول ها در حین سنتز قطرات آبی حاوی نمک های فلزی را محصور می کنند. اما در حین کلسیناسیون می سوزند و از بین می روند اما حفرات حاصل از سوختن آن ها باعث افزایش سطح ویژه خواهند شد. جذب سطحی سورفکتانت بر سطح نانو ذره از رشد بیش از حد آن در درون یک میکرومولسیون جلوگیری می کند، لذا میکرومولسیون ها می توانند در محدود کردن اندازه ذرات در حد مورد نیاز به کار روند. در رابطه با سطح ویژه می توان گفت که بستگی زیادی به اندازه ذرات دارد. به طور معمول هرچه اندازه ذرات کوچک تر باشد، سطح ویژه آن ها نیز بیشتر است.

مقدار و نوع سورفکتانت اندازه قطرات متغیر است. سورفکتانت ها دو نقش مهم را در روش میکرومولسیون بازی می کنند. اول اینکه قدرت امولسیون سازی را زیاد می کنند و دوم اینکه مانع از تجمع بیشتر ذرات می شوند، زیرا مولکول های آن ها می توانند روی سطح ذرات بچسبند. همچنین تصویر SEM-map گرفته شده از نانو کامپوزیت ۱۰%CdO-۹۰%ZnO در شکل (۶) مشاهده می گردد.

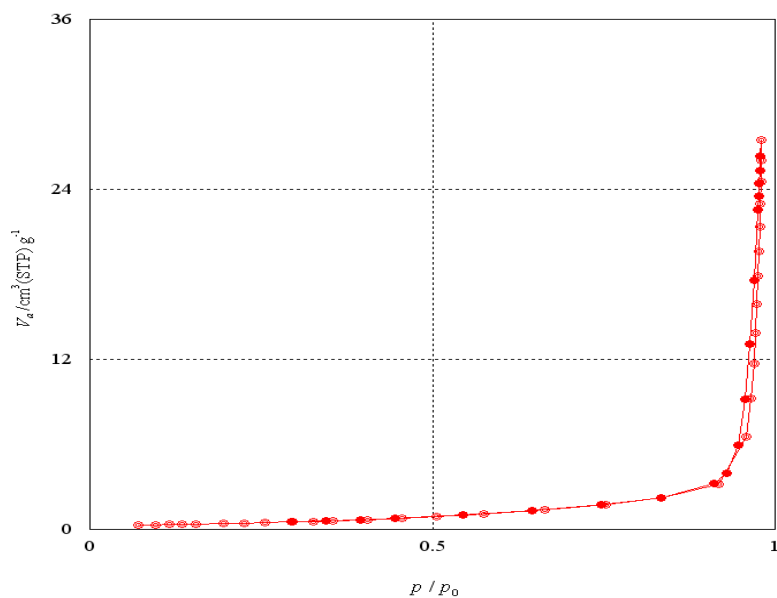


شکل (۶): تصویر FE-SEM-map از نانو کامپوزیت ۹۰%ZnO-۱۰%CdO

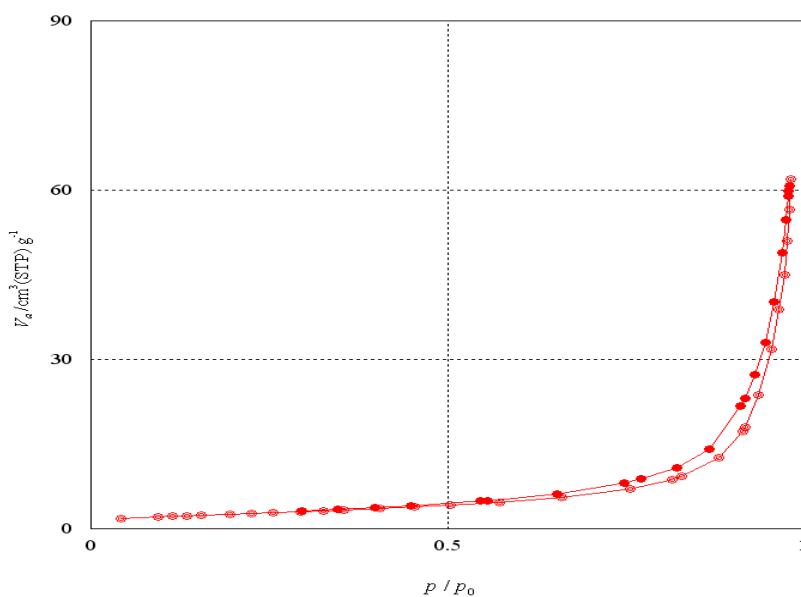
همان طور که در تصویر FE-SEM پیداست مورفولوژی نانو ذرات کروی است دلیل این امر روش سنتز میکرومولسیون است. در میکرومولسیون شکل گرفته، میسل های معکوس حاوی قطره های کروی و نانومتری هستند. در حین اختلاط، این میسل ها با هم برخورد می کنند و واکنش سنتز از طریق نفوذ

خود نشان داده است. شکل (۷) ایزوترم جذب را برای نانو پودر در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد.

به منظور بررسی سطح ویژه پودرها دو نمونه پودر یکسان با دو دمای سنتز متفاوت یکی ۴۰۰ و دیگری ۶۰۰ درجه سانتی گراد مورد تست جذب واجذب نیتروژن قرار گرفته و مشخص شد که پودر سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد خواص بهتری از

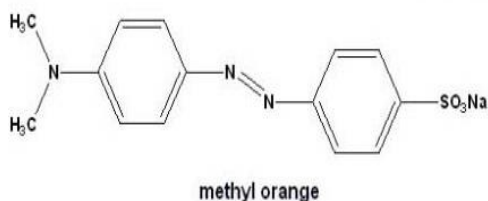


(الف)



(ب)

شکل (۷): ایزوترم جذب: (الف): پودر سنتز شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد و (ب): پودر سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد

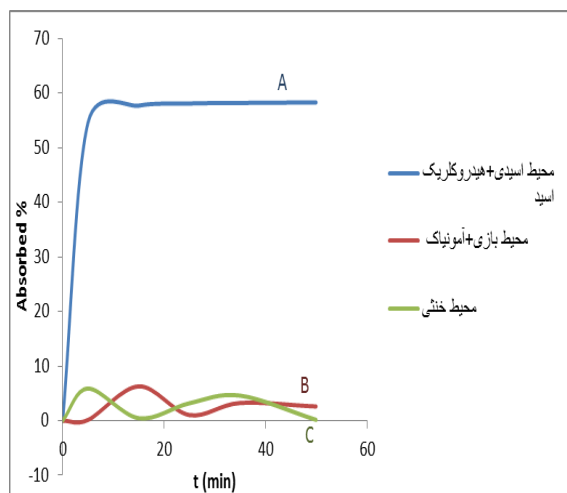


شکل (۹): ساختار شیمیایی متیل اورانژ

همان طور که از ساختار شیمیایی دورنگدانه مشخص است متیل بلو رنگدانه ای آنیونی کاتیونی و متیل اورانژ رنگدانه ای آنیونی می باشد.

۳-۴-۱- اثر pH

برای تعیین اثر pH، در سه محیط اسیدی، بازی و خنثی این تست انجام گردید که محیط اسیدی با استفاده از هیدروکلریک ۲ مولار و محیط بازی با استفاده از آمونیاک انجام شد، و مشخص شد که نانوکامپوزیت در محیط‌های اسیدی خواص جذبی مناسبی دارد. در شکل (۱۰) نتایج مربوط به محیط اسیدی و بازی برای جذب در محلول متیل اورانژ آورده شده است.



شکل (۱۰): نمودار جذب نانوکامپوزیت در محلول متیل اورانژ در زمان‌های مختلف و محیط‌های مختلف

همان طور که مشخص است جذب مناسبی در محیط بازی و خنثی صورت نگرفته است.

جدول (۳): نتایج حاصل از تست BET برای پودرهای سنتز شده در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

نمونه	$A_s(m^2/g)$	$R_p(nm)$	Mean pore diameter(nm)
۴۰۰ °C	۹/۵	۱۴/۱۳	۴۰/۲۰
۶۰۰ °C	۱/۵	۴۶/۱۳	۱۰۸/۳۸

همان طور که مشخص شده پودر سنتز شده به دلیل سطح ویژه بالاتر دارای شرایط بهتری برای آزمون جذب می‌باشد.

۳-۴-۲- بررسی مقدار جذب نانوکامپوزیت سنتز شده

در کارهای تحقیقی که توسط دیگر پژوهشگران انجام شد رفتار فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت برای متیل بلو مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج حاکی از تخریب رنگ کردن مناسب توسط این نانوکامپوزیت می‌باشد [۲۲]. 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 ۲ نشان دهنده جذب رنگ توسط جاذب می‌باشد [۲۳].

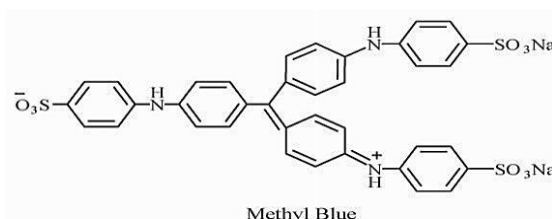
$$q_e = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

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

C_0 : غلظت جاذب در زمان صفر

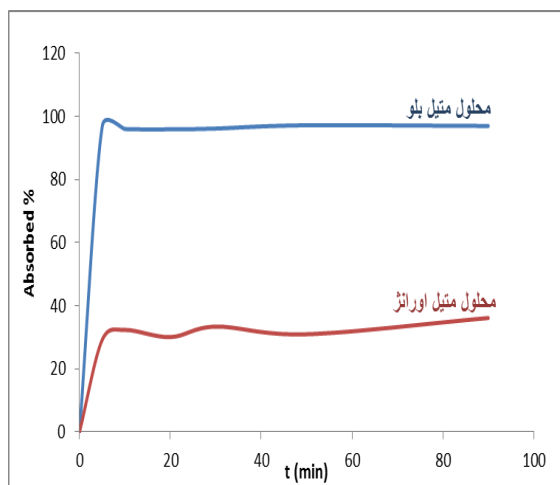
C_e : غلظت جاذب در زمان t

در این آزمون تعیین مقدار بهینه جاذب و اثر pH بررسی شد. شکل (۸) ساختار شیمیایی متیل بلو و شکل (۹) ساختار شیمیایی متیل اورانژ را نشان می‌دهد.



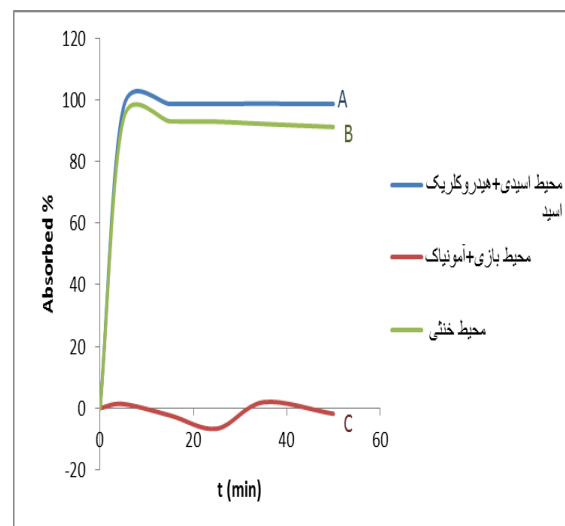
شکل (۸): ساختار شیمیایی متیل بلو [۲۱]

مانده در جذب آلاینده ها با مشکل رو به رو شده که این امر می تواند به نیروهای بازدارنده بین مولکول های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع شود.



شکل (۱۲): تاثیر زمان بر مقدار جذب محلول متیل بلو و متیل اورانژ

این آزمون در رابطه با متیل بلو نیز صورت گرفته است و در شکل (۱۱) اثر محیط های خنثی، اسیدی و بازی بر روی جذب جاذب ها نشان داده شده است.



شکل (۱۱): نمودار جذب نانو کامپوزیت در محلول متیل بلو در زمان های مختلف و محیط های مختلف

۴- نتیجه گیری

۱- در این پژوهش نانو پودر کامپوزیتی روی-کادمیم با روش میکرومولسیون در سیستم سیکلو هگزان، 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 $55 \pm 2 \text{ nm}$ 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 کامپوزیتی ZnO-10% تقریباً ذرات کروی و یکنواخت دارند.

۳- نانوپودر سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد دارای سطح ویژه $9/5 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده در حالی که مقدار سطح ویژه برای پودر سنتز شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد برابر $1/5 \text{ m}^2/\text{g}$ بدست آمد.

۴- در بررسی پارامتر دمای کلسیناسیون و تأثیر آن بر خواص نانو کامپوزیت اکسید روی- اکسید کادمیم مشخص شد که با افزایش دما اندازه کریستال های کادمیم به طور کلی افزایش

همان طور که در نمودار متیل بلو مشخص شده جذب مناسبی در محیط های خنثی و محیط اسیدی صورت گرفته است. pH یکی از فاکتورهای مهم در تست جذب است که بر ساختار رنگ و بار سطحی جاذب تأثیر می گذارد. pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می دهد و لذا pH محلول به عنوان یک پارامتر مهم در طی فرایند جذب رنگ مطرح می باشد.

۳-۴-۲- اثر زمان

شکل (۱۲) تاثیر زمان بر مقدار جذب محلول متیل بلو و متیل اورانژ را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، نرخ حذف آلاینده (جذب شونده) در ابتدا سریع بوده اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته تا اینکه به حالت تعادل می رسد. این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدا و مراحل اولیه جذب شمار زیادی از مکان های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان مکان های سطحی خالی باقی

- می‌یابد. در سه دمای سنتز شده تنها در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های اکسید کادمیم مشاهده شد و در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد آمورف می‌باشد.
- ۵- نتایج جذب نشان داد که در محیط‌های بازی برای هر دو رنگ متیل بلو و متیل اورانژ جاذب عملکرد بالاتری دارد.
- ۵-سپاسگزاری**
- پژوهشگر 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 دارد.
- ۶-مراجع**
- [1] Z. Lin Wang, "Nanostructures of zinc oxide", Journal of materials today, pp. 26-33, 2004.
- [2] ا. حیدری، م. جعفری و ع. صفارتلوری، "سنتز و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سه تایی $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ تولید شده به روش سل-ژل"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره اول، ص ص ۱۶۹-۱۷۸، بهار ۱۳۹۴.
- [3] K. Manickathai, S. Viswanathan & M. Alagar, "Synthesis and characterization of CdO and CdS nanoparticles", Indian Journal of pure & Applied physics, Vol. 46, pp. 561-564, 2008.
- [4] ی. عزیزیان و ژ. نیک نام، "تهیه نانو ذرات اکسید کادمیم و بررسی اثر آلایش آهن بر روی خواص اپتیکی آنها"، بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه شهید بهشتی، دی ماه ۱۳۹۳.
- [5] O. Vigila, L. Vaillantb, F. Cruza & G. Santanac, "Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin", Journal of Thin Solid Films, Vol. 361-362, PP. 53-55, 2000.
- [6] M. Zaien, K. Omar & Z. Hassan, "Growth of nanostructured CdO by solid-vapor deposition", Journal of the Physical Sciences, Vol. 6, No.17, pp. 4176-4180, 2011.
- [7] M. Arturo Lopez, "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.
- [8] N. sahu & R. K. Duchaniya, "Synthesis of ZnO-CdO Nanocomposites", Journal of Materials Science & Surface Engineering, Vol. 1, No. 1, pp. 11-14, 2013.
- [9] L. Zhou, Li. Ch, X. Zou & J. Zhao, "Porous nanoplate-assembled CdO/ZnO composite microstructures: Ahighly sensitive material for ethanol detection", Journal of Sensors and Actuators, Vol. 197B, pp. 370-375, 2014.
- [10]N. Sahu & R. K. Duchaniya, "Synthesis of ZnO-CdO Nanocomposites", Journal of Materials Science & Surface Engineering, Vol. 1, No. 1, pp. 11-14, 2013.
- [11]Y. S. Choi, C. G. Lee & S. M. Cho, "Transparent conducting ZnxCd1-xO thin films prepared by the Sol-gel process", Journal of Thin Solid Film, Vol. 289, pp. 153-158, 1996.
- [12]O. Vigil, F. Cruz, G. Santana, L. Vallant A. Morales-Acevedo & G. Contreras-puente, "Influence of post-thermal annealing on the properties of sprayed cadmium-zinc oxide thin films", Journal of Applied Surface Science, Vol. 161, pp. 27-34, 2000.
- [13]O. Vigil, L. Vaillant, F. Cruz, G. Santana, A. Morales-Acevedo & G. Contreras-puente, "Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films", Journal of Thin Solid Film, Vol. 361-362, pp. 53-55, 2000.
- [14]S. Meenakshisundar, C. K. Mahadevan & P. Ramanathan, "On the preparation of ZnO-CdO nanocomposites", Journal of Materials and Manufactueing processes, Vol. 22, pp. 400-403, 2007.
- [15]R. Saravanan, H. Shankar, T. Prakash, V. Narayanan & A. Stephen, "ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light", Journal of Materials Chemistry and Physics, Vol.125, pp. 277-280, 2011.
- [16]C. Tojo, M. de Dios & F. Barroso, "Surfactant Effects on Microemulsion-Based Nanoparticle Synthesis", Journal of Materials, Vol. 4, pp. 55-72, 2011.
- [17]M. Ahmad malik, Wani & M. Hashim, "Microemulsion method: A novel route to synthesise organic and inorganic nanomaterials",

- [21] H. Karami, A. Aminifar & H. Tavallali, "PVA-Based Sol-Gel Synthesis and Characterization of CdO-ZnO Nanocomposite", *Journal clust science*, Vol. 21, pp. 1-9, 2010.
- [22] R. saravanan, F. Gracia, M. Manssob khan, V. Poomima, V. K. Gupta, V. Narayanan & A. Stephen, "ZnO/CdO nanocomposites for textile effluent degradation and electrochemical detection", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 209, pp. 374-380, 2015.
- [23] M. J. Iqbal & M. N. Ashiq, "Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.139B, pp. 57-66, 2007.
- Arabian Journal of Chemistry, Vol. 5, pp. 397-417, 2012.
- [۱۸] م. کرباسی، ع. نعمتی و م. حسینی زری، "سنتر نانو ذرات TiO₂ به روش میکرومولسیون و بررسی تغییرات ریز ساختاری ذرات در حین کلسیناسیون"، *علوم و فناوری رنگ*، شماره ۵، ص ص ۴۳-۵۰، ۱۳۹۰.
- [۱۹] ع. شکوه فر، ف. تشکری و س. س. افقهی، "اثر تغییر نسبت مولی آب به سورفکتانت بر اندازه نانوذرات آلیاژی آهن - نیکل در روش میکرومولسیون"، *فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، سال نهم، شماره اول، ص ص ۹-۱۵، بهار ۱۳۹۴.
- [20] Ch. Singh Chauhan & N. Singh Chauhan, "Phase Behaviour of Microemulsion Systems Containing Tween-80 and Brij-35 as Surfactant", *Journal of Advanced Research in Pharmaceutical & Bio Sciences*, Vol. 2, No. 3, pp. 320-235, 2012.