

بررسی ساخت و خواص نانوساختارهای زئولیت از روش مکانیکی

فاطمه میرجلیلی^{۱*}، صاحبعلی منافعی^۲، داود زارع مهرجردی^۱ و فیروزه دانافر^۳

۱- گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۳- دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کرمان

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۷/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۱۰/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۳/۰۲

چکیده

زئولیت‌ها یکی از پرکاربردترین کاتالیزورها در صنعت می‌باشند که به دلیل ساخت سطحی و ظرفیت جذبی بالا دارای اندازه حفرات مناسبی می‌باشد. در این پژوهش، نانوذرات زئولیت از روش مکانیکی تهیه گردید. در مرحله اول خاک زئولیت به مدت ۱ h با فست‌میل آسیاکاری گردید. در مرحله بعد برای اصلاح سازی نانوذرات زئولیت، به مقدار مشخص نانوزئولیت مقادیر مختلف نانوذرات تیتانیوم اضافه شد و به مدت ۱۲ h بهم زده شده تا محلول یکنواخت بدست بیاید و بعد در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱ h خشک گردیده و در دمای ۵۰۰ °C برای مدت ۲ h پخت گردیدند. مشخصات مورفولوژی، ساختاری و پیوندهای ایجاد شده در نمونه‌ها با استفاده از FESEM، XRD و FTIR بدست آمدند. نتایج XRD ساختار بلورین را برای همه ذرات نشان داد. اندازه بلورک‌های بدست آمده با استفاده رابطه شرر و تصاویر FESEM برای درصدی مختلف نانوذرات تیتانیوم نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات تیتانیوم متوسط اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. نتایج FTIR نشان دهنده باندهای پیوندهای ارتعاشی کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل به ترتیب در $3450-3445\text{ cm}^{-1}$ و 1634 cm^{-1} در زئولیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت، نانوذرات تیتانیوم، نانوساختار، روش مکانیکی.

۱- مقدمه

آن‌ها از ۳/۵ تا ۵/۵ واحد موس و جرم حجمی آن‌ها از ۲ تا $2/4\text{ g/cm}^3$ متغیر است. این کانی‌ها بزرگترین گروه تکتوسیلیکات‌ها را تشکیل می‌دهند و ۳۵ نوع توپولوژی مختلف در آن‌ها شناسایی شده است که احتمالاً انواع بیشتری نیز وجود خواهد داشت. تاکنون بیش از ۴۰ نوع زئولیت طبیعی و بیش از ۱۵۰ نوع مصنوعی شناخته یا ساخته شده است [۲]. زئولیت‌ها اولین بار در سال ۱۷۵۶ توسط یک معدن‌شناس سوئدی به نام اکسل فردریک کرونستد کشف

واژه زئولیت در زبان یونانی از معنای سنگ جوشان اقتباس شده است زیرا هنگامی که در برابر فوتک کانی‌شناسی قرار می‌گیرد و گرم می‌شود، آب آن به صورت بخار بیرون می‌آید و منظره‌ای مانند جوشیدن پدید می‌آورد. این کانی از نظر ترکیب و محل پیدایش با همدیگر همسانی چشمگیر دارند [۱]. این کانی‌ها دربردارنده مقدار زیادی آب هستند و سختی

* عهده‌دار مکاتبات: فاطمه میرجلیلی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد، گروه مهندسی مواد، میبد، ایران

تلفن: ۰۳۵-۳۱۸۷۱۰۰۰، دورنگار: ۰۳۵-۳۸۲۱۵۰۳۴، پست الکترونیکی: fm.mirjalili@gmail.com

شد که نام آن از کلمه یونانی (Zein) (جوشان) و (Lithos) (سنگ) به معنی سنگ‌های جوشان اکتباس نمود که نشان‌دهنده این خاصیت منحصر بفرد آن‌ها است. زئولیت‌ها وقتی حرارت داده می‌شوند، در زمان رسیدن به نقطه ذوب به صورت خاصی کف می‌کند، که به خاطر آزاد شدن مولکول‌های آب از حفرات زئولیت‌های طبیعی است [۲-۴]. اولین زئولیت که کشف شد استیلیت بود و معروف‌ترین و فراوان‌ترین زئولیت طبیعی نیز کلینوپتیلولایت است که در سال ۱۹۸۰ کشف شد [۵]. زئولیت‌ها معمولاً به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. موارد استفاده زئولیت‌های مصنوعی و طبیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها منشأ می‌گیرد که خود آن‌ها هم به نوبه خود تابعی از ساختمان بلوری و ترکیب شیمیایی زئولیت‌ها است [۶]. خصوصیات اصلی فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌ها مربوط به ترکیب شیمیایی و ساختمان بلورین آنهاست. به عبارت دیگر خواص آن‌ها به طبیعت شیمی و فیزیکی آب موجود در ساختمان زئولیت‌ها و همچنین به نحوه قرار گرفتن آب درون شبکه‌های مولکولی بستگی دارد. وجود فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و وجود فضاهای خالی و مواد معدنی متعدد به هم مرتبط در آن‌ها از دیگر دلایل تنوع خواص زئولیت‌ها می‌باشد [۷-۹].

زئولیت‌ها علاوه بر تفاوت در ساختار کریستالی تفاوت عمده دیگری نیز دارند، که باعث خواص بسیار متفاوت و خاص در زئولیت‌ها می‌شود. این پارامتر نسبت Si/Al است. این نسبت شاید مهمترین پارامتر زئولیت‌ها باشد. تغییرات Si/Al در زئولیت‌های مختلف بین ۱ تا بینهایت متغیر است. زئولیت‌ها با نسبت‌های متفاوت Si/Al دارای خواص متفاوت بسیاری هستند [۱۰]. عمده‌ترین معایب زئولیت محدودیت اندازه کانال‌ها و حفرات و فقدان اتصال مابین آن‌ها است که در واکنش محدودیت‌های نفوذی ایجاد کرده و به این ترتیب سبب کاهش فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری آن می‌شود [۱۱]. امروزه توجه زیادی به سمت تولید نانوذرات از منابع مختلف معطوف گردیده است که خواص محصول بدست آمده به شدت متاثر از افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه

ذرات می‌باشد [۱۲]. کاهش قطر ذرات به دلیل افزایش سطح ویژه در زمینه‌های متفاوتی چون تهیه انواع کامپوزیت، مواد بسته‌بندی، پوشش‌های خوراکی و نیز به عنوان کنترل‌کننده خواص رئولوژی محصولات غذایی و دارویی و همچنین به عنوان حامل مواد فعال زیستی و مهم‌تر از همه در ساخت فیلترها در تصفیه‌کننده‌ها برای حذف آلاینده‌های معدنی و آب استفاده می‌شوند [۱۳-۱۱]. کاهش اندازه ذرات از میکرومتر به نانومتر، منجر به تغییرات قابل توجهی در خواص مواد می‌شود که اثرات مثبتی بر کارایی، دقت، وزن و قیمت زئولیت‌ها در کاربردهای کاتالیستی و جداسازی خواهد داشت [۱۴]. نانوزئولیت یک آلومینوسیلیکات کریستاله طبیعی و جزء کانی‌های غالب در سنگ‌های رسوبی است که شاخص ارزشمندی در سنگ‌های مادری رسوبی و رسوبات محیط محسوب می‌شود [۱۵-۱۷]. نانوزئولیت‌ها ساختاری سه بعدی دارای خلل و منافذ داخلی هستند که این منافذ بوسیله کاتیون‌ها و مولکول‌های آب اشغال شده است و برای تعادل بار الکتریکی واحدهای تتراهدرال آلومینیم و سیلیسیم مورد نیاز است. افزایش سطح داخلی منافذ باعث تأثیر بسیار آن در واکنش‌های تبادل کاتیونی است. عدم تعادل بار به علت حضور آلومینیوم در ساختار نانوزئولیت است که تعیین‌کننده خصوصیات تبادل یون بوده و به نظر می‌رسد باعث تحریک پتانسیل اسیدی سایت‌ها می‌شود [۱۸]. نسبت Si/Al رابطه عکس با محتوای کاتیون دارد، در حالی که نسبت مستقیمی با پایداری دمایی دارد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها، به همراه فراوانی آن‌ها در نهشته‌های رسوبی و سنگ‌ها با مواد مادری آتشفشانی، باعث کاربردهای مفید زیادی در زمینه کشاورزی شده است. به دلیل تخلخل و ظرفیت کاتیونی بالا و خصوصیات تبادل یون، نانوزئولیت به عنوان ماده‌ای با اهمیت در مهندسی کشاورزی و محیط زیست، افزایش بازده محصول و بهبود کارایی عناصر غذایی، حامل کودهای کندرها، حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌ها و به دام انداختن فلزات سنگین است [۱۹، ۲۰]. از میان محققان دیگر تحقیقات متعددی بر روی تولید

نمود، کاری بسیار ارزشمند خواهد بود [۲۸، ۲۹]. واضح است که صنعتی نمودن این روش هم از نظر علمی و هم کاربردی می تواند بسیار حائز اهمیت باشد. همچنین فرصت های مهمی جهت بهبود کیفیت زندگی مردم از جمله در تصفیه آب آشامیدنی می گردد. از آنجائیکه در فرآیند کلردار کردن آب محصولات جانبی سمی و خطرناکی مانند تری هالومتان ها تشکیل می شود. با بکارگیری نانوذرات تولید اصلاح شده با نانوذرات کائولن پتانسیل بالایی را برای زدودن باکتری ها و عوامل بیماری زا می باشند. در این تحقیق با استفاده از مواد شیمیایی نیز نانوذرات تهیه می گردند [۲۹، ۳۰]. تهیه زئولیت A از کائولن بوسیله پژوهشگران صورت پذیرفت. این مطالعه مسیر امیدوار کننده ای را برای اصلاح کائولن طبیعی ویتنامی به عنوان یک ماده جایگزین کم هزینه اما موثر برای تهیه زئولیت A و کاربرد آن در واکنش متاناسیون دی اکسید کربن نشان داد [۳۱، ۳۲].

زئولیت های پایدار مبتنی بر سیلیس با سیستم های سه بعدی منافذ بسیار بزرگ بوسیله پژوهشگران در سال ۲۰۲۴ تهیه گردید. آن ها زئولیت های سیلیسی پایدار با سیستم سه بعدی با منافذ بسیار برای پردازش مولکول های بزرگتر از زئولیت مورد بررسی قرار گرفتند. آن ها سه نوع زئولیت ۳ بعدی ELP مبتنی بر سیلیس ZEO-1، ZEO-3 و ZEO-5 را ارائه دادند. زئولیت های ۳ بعدی ELP دارای تخلخل بالا، پایداری بالا و رقابت بهبود یافته در مقایسه با زئولیت های قبلی می باشند همچنین به عنوان جاذب برای کاهش آلودگی و همچنین به عنوان کاتالیزور برای صنایع پتروشیمی استفاده می شود [۳۳]. نانوذرات زئولیت ها از روش مکانیکی بوسیله کوزنتسو و همکارانش تهیه گردیدند. نتایج نشان داد آسیاب کردن با تخریب شبکه زئولیت همراه است که منجر به کاهش بلورینگی زئولیت و فعالیت در واکنش های کاتالیزوری می شود همچنین نشان دادند تبلور و آلومیناسیون راه های امیدوار کننده ای برای بازیابی ساختار زئولیت پس از آسیاب می باشد [۳۴]. در این تحقیق از زئولیت طبیعی و با استفاده از آسیاب گلوله ای به دلیل صرف وقت و هزینه کمتر و عدم استفاده از حجم زیاد

نانوسیلیکات از خاکستر پوسته برنج از طریق سنتز انجام دادند پوسته برنج هم اکنون به عنوان ماده خام در تولید خاکستری به نام RHA (خاکستر پوسته برنج) توسعه یافته است. خاکستر پوسته برنج، سوخت خاکستر پوسته برنج است که لزوماً به عنوان ضایعات تلقی می گردد و منبع سیلیکا/کربن بیش از اندازه محسوب می شود. خاکستر پوسته برنج، یکی از مواد خام در تولید سیلیکات است. سیلیکات نانو هم اکنون در زمینه های مختلفی همچون علم و صنعت بکار رفته است. مواد خاکستر پوسته برنج به عنوان پرکننده کاربرد زیادی دارد. سیلیکات نیز به عنوان کاتالیزور و انواع مختلف مواد ترکیبی ارگانیک و غیر ارگانیک کاربرد زیادی داشته اند [۲۱]. کسرو و همکارانش در سال ۲۰۲۳ زئولیت های هیبریدی را تهیه کردند. آن ها به این نتیجه رسیدند که خواص این مواد را می توان به راحتی تنظیم کرد و عملکرد کاتالیزوری آن ها را می توان به سادگی با توقف تبدیل در زمان های مختلف بهینه کرد [۲۲]. رینر و همکارانش در سال ۲۰۲۱ تحقیقاتی بر روی راه های جدید برای مکانیک شیمی در علم زئولیت را انجام دادند. از روش مکانیکی شیمیایی برای بیشتر و بهبود سنتز و خواص مواد زئولیت استفاده شد. دامنه استفاده از فعال سازی مواد خام، ایجاد سنتز کاتالیزورهای پرمصرف از نظر مدت زمان، کارایی اتمی و تولید ضایعات بسیار مقرون به صرفه است [۲۳]. کیانفر نانوذرات زئولیت کلونیدی را تهیه و تولید کرد. آن ها ویژگی های پوششی زئولیت های نانو کریستالی برای عامل سازی سازمان های سیالون خارجی طراحی کردند. آن ها همچنین کاربردهای نوظهور نانوذرات زئولیت ها در سنجش، اپتوالکترونیک و پزشکی را مورد بررسی قرار دادند [۲۴].

پژوهشگران با استفاده از زئولیت اصلاح شده توانایی زیادی در حذف نیترات از آب آشامیدنی دارد آن ها به این نتیجه رسیدند که فلزات با ظرفیت صفر عوامل موثری برای اصلاح آب های زیرزمینی هستند [۲۵-۲۷]. نانوذرات زئولیت کاربردهای صنعتی زیادی دارند، هدف طرح مذکور تولید نانوذرات از زئولیت طبیعی می باشد که با توجه به خواص منحصر بفرد زئولیت در صورتی که بتوان ارزش آن را صنعتی

جدول ۱: نمونه‌های سری A.

کد	نانوزئولیت (g)	نانوذرات تیتانیوم (g)	آب (cc)	زمان چرخش (h)
A	۳/۵	۰	۳۵	۱۲
A1	۳/۵	۰/۱	۳۵	۱۲
A2	۳/۵	۰/۲	۳۵	۱۲
A3	۳/۵	۰/۳۵	۳۵	۱۲

۳- نتایج و بحث

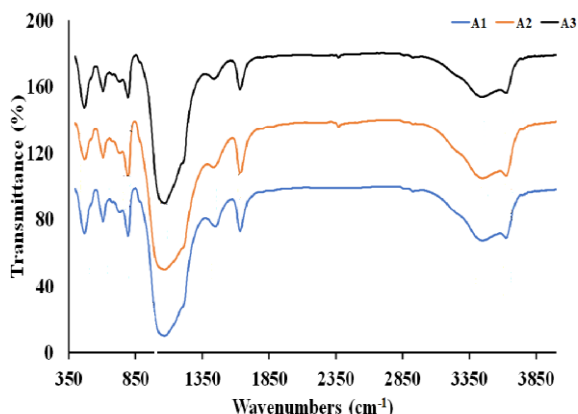
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای سه نمونه A2، A1 و A3 با درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات تیتانیوم و نمونه شاهد A را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه در همه نمونه‌ها ساختار بلوری را نشان می‌دهد. رفتار الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A1 و A2 به ترتیب با درصد‌های وزنی ۰/۱ و ۰/۲ نانوذرات تیتانیوم مشابه نمونه شاهد A می‌باشد. با افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم به ۰/۳۵ شدت قله بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. زیرا سیلیس موجود در زئولیت بطور انتخابی حل شده است و آب باعث شده است تا پیوند شیمیایی آن را از بین ببرد. در نمونه‌های A1، A2 و A3 قله‌های پراش تیتانیوم مشاهده نمی‌شود که ممکن است به دلیل مقدار کم و اندازه‌های کوچک تیتانیوم باشد. عدم وجود قله‌های مشخص تیتانیوم نشان می‌دهد که نانو کریستال تیتانیوم به خوبی روی سطح زئولیت پراکنده شده است چون نانوذرات دارای نسبت سطح به حجم بالایی می‌باشند در نتیجه از رشد کریستال‌های تیتانیوم در اندازه‌های بزرگ جلوگیری شده است [۳۵]. اندازه بلورک‌های بدست آمده با استفاده رابطه شرر برای درصد‌های مختلف نانوذرات تیتانیوم نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات تیتانیوم متوسط اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. همچنین در قله ماکزیمم در حدود ۲۳-۲۲ با افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم، اندازه بلورک کاهش می‌یابد [۳۶، ۳۷]. برای نمونه‌های A1، A2 و A3 اندازه بلورک‌ها در محدوده زوایای به ترتیب برابر ۹/۲۰، ۹/۲۰ و ۱۱/۱۰ بدست آمد.

مواد شیمیایی همراه با ارائه بازده مطلوب برای تهیه نانوذرات زئولیت مورد استفاده قرار گرفت. از آنجا که یکی از پرکاربردترین کاتالیزورها در صنعت می‌باشد. لذا امروزه سنتز زئولیت‌های مناسب عامل دار شده مورد توجه قرار گرفته است. لذا از مایعات یونی و مواد پلیمری برای اصلاح سطح استفاده شده است که دارای هزینه بالایی می‌باشند. به همین دلیل در این پژوهش از درصد‌های مختلف نانوذرات تیتانیوم برای اصلاح سطح نانوذرات اضافه گردید. در نهایت خواص مورفولوژی و ریزساختاری نانوذرات زئولیت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل خاک زئولیت طبیعی، از معدن زئولیت سمنان می‌باشد. زئولیت یک ماده معدنی است که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده است. کائولن (Kaolin) یک ترکیب معدنی خاص است که به نام‌های دیگری چون کائولینیت و خاک چینی نیز شناخته می‌شود. این ماده در ابتدا به صورت سنگ از معدن استخراج می‌شود، اما شکل قابل استفاده آن به صورت پودری به رنگ خاکستری متمایل به زرد یا سفید است که از شرکت آبتین شیمی خریداری شده است. نانوذرات تیتانیوم با خلوص ۹۸٪ با برند مرک ساخت کشور آلمان است. در ابتدا هرکدام از مواد اولیه مجموعه A طبق فرمول با ترازوی با دقت ۰/۰۱ توزین و با آب مقطر با یکدیگر مخلوط شدند و بمدت یک ساعت بوسیله آسیاب گلوله‌ای (فست‌میل) ذرات آسیاب گردیدند (نمونه A) سپس مطابق با جدول ۱ نانوذرات تیتانیوم به آن اضافه گردیده و به مدت ۲۴ h بهم زده شد تا محلول یکنواخت بدست آید در مرحله آخر نمونه‌ها در دمای °C ۱۲۰ به مدت ۱ h خشک شده و در دمای °C ۵۰۰ به مدت ۲ h پخت شدند. مشخصات ساختاری و پیوندهای ایجاد شده در نمونه‌ها با استفاده از XRD و FTIR و مورفولوژی ساختار و اندازه دانه‌ها با استفاده از FESEM مورد بررسی قرار گرفتند.

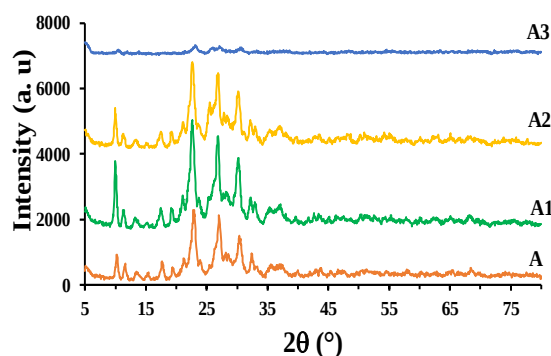
چهار وجهی Si-O-Si، O-Si-O، T=Si و TO4 در نمونه های A1، A2 و A3 را نشان می دهد که مطابق با نتایج پژوهشگران که نانوذرات ژئولیت را از روش درجا تهیه نمودند می باشد [۳۸].



شکل ۲: نتایج FTIR نمونه های A1، A2 و A3 با درصد های مختلف نانوذرات تیتانیوم و نمونه شاهد A.

تصاویر SEM با بزرگنمایی برای شناسایی مورفولوژی سطح، شکل و اندازه بر روی ستر ذرات ژئولیت استفاده می شوند. شکل ۳ تصاویر SEM برای سه نمونه A1، A2 و A3 با درصد های وزنی مختلف نانوذرات تیتانیوم را نشان می دهد. تصاویر SEM از نمونه A1 نشان می دهد که نانوذرات ژئولیت کروی شکل هستند که به خوبی رشد کرده اند. این تصاویر همچنین نشان می دهند که ذرات مورفولوژی منظمی دارند و اندازه آن ها بین ۲۰-۸۰ نانومتر متغیر است.

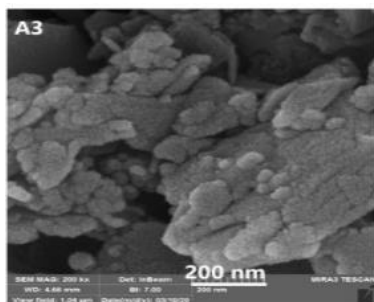
نتایج حاصل از اندازه دانه ها که از تصاویر SEM بدست آمده است با نتایج جدول ۲ که طبق رابطه شرر بدست آمده است هم خوانی دارد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم از ۰/۱ تا ۰/۳۵ اندازه دانه ها کاهش یافته است. همچنین تصاویر SEM نشان می دهد با افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم، توزیع نانوذرات غیریکنواخت تر می شود. در نتیجه حفره ها و تخلخل هایی در سطح ایجاد می شود. این می تواند به دلیل آگلومره شدن نانوذرات و یا تشکیل خوشه های بزرگتر باشد [۴۰]. اندازه دانه های بدست آمده توسط تصاویر SEM با نتایج بدست آمده از رابطه شرر



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های A1، A2 و A3 با درصد های مختلف نانوذرات تیتانیوم و نمونه شاهد A.

این نتایج با نتایج گارسیا و همکارانش که نانوزئولیت را با ترکیب تکنیک های پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک بدست آوردند همخوانی دارد. همچنین نشان دادند این رویکرد یک راه جدید قدرتمند برای مطالعه دینامیک تشکیل نانومواد، انتقال فاز و فرآیندهای رشد در شرایط درجا می باشد که بینش عمیقی را در مورد مکانیسم های سنتز در مقیاس نانو ممکن می سازد [۳۸].

شکل ۲ طیف FTIR نمونه های A1، A2 و A3 با درصد های مختلف نانوذرات تیتانیوم و نمونه شاهد A (ژئولیت طبیعی) در ناحیه طیفی بین ۳۸۵۰-۳۵۰ cm⁻¹ را نشان می دهد. باند پیوندهای ارتعاشی کششی و خمشی گروه های هیدروکسید در ژئولیت به ترتیب در ۳۴۴۵-۳۴۵۰ و ۱۶۳۴ cm⁻¹ مشاهده شدند این گروه تنها گروه عامل دار ژئولیت است [۳۱]. باند پیوندهای ارتعاشی کششی و خمشی گروه های هیدروکسید در ژئولیت به ترتیب در ۳۴۴۲-۳۴۳۵ و ۱۶۴۱-۱۶۳۷ cm⁻¹ مشاهده شدند. باند پهن در حدود ۱۰۳۴-۱۰۳۲ به ارتعاش کششی نامتقارن داخلی (T=Si or Al) Si-O-T در ژئولیت اختصاص داده می شود [۳۱، ۳۵] که این باند بیشترین شدت را نشان می دهد. وجود حالت های جذب در ۷۹۴-۷۹۲ cm⁻¹ به دلیل کشش متقارن خارجی Si-O-T می باشد در حالی که باندهای جذب در ۶۹۷-۶۹۵ cm⁻¹ به کشش متقارن Si-O-Al مطابقت دارد. باندهای جذب حوالی ۵۳۹-۵۳۳ cm⁻¹ به ارتعاشات شبکه مربوط می شود [۳۹]. باندهای حوالی ۴۸۹-۴۷۰ cm⁻¹ ارتعاشات خمشی ساختار



شکل ۳: تصاویر SEM برای سه نمونه A1، A2 و A3 با درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات تیتانیوم.

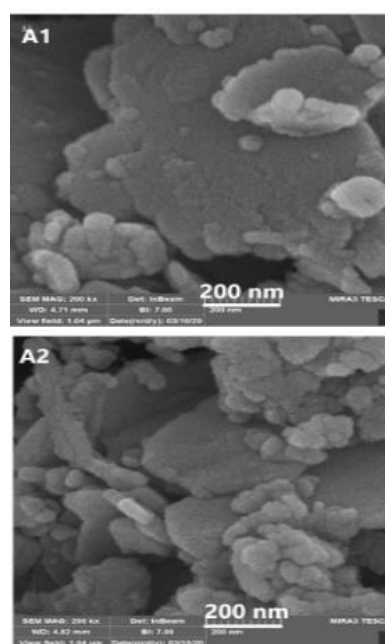
۴- نتیجه گیری

نانوذرات زئولیت طبیعی با استفاده از روش مکانیکی تهیه گردید. مشخصات ساختاری و پیوندهای ایجاد شده در نمونه‌ها با استفاده از XRD و FTIR بدست آمدند. همچنین مورفولوژی ساختار و اندازه دانه‌ها با استفاده از SEM بدست آمدند. رفتار الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A1 و A2 مشابه نمونه شاهد A می‌باشد و دارای ساختار بلورین می‌باشد. اندازه بلورک‌ها نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات تیتانیوم متوسط اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. تصاویر SEM نشان داد با افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم، توزیع نانوذرات غیریکنواخت تر می‌شود. در نتیجه حفره‌ها و تخلخل‌هایی در سطح ایجاد می‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل آگلومره شدن نانوذرات و یا تشکیل خوشه‌های بزرگتر باشد. در طیف FTIR باند پیوندهای ارتعاشی کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل در زئولیت به ترتیب در $3445-3450\text{ cm}^{-1}$ و 1634 cm^{-1} مشاهده شدند این گروه تنها گروه عامل دار زئولیت است. باند پهن در حدود $1067-1070\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی نامتقارن داخلی $\text{Si-O-T(T=Si or Al)}$ در زئولیت اختصاص داده می‌شود که این باند بیشترین شدت را نشان می‌دهد.

مراجع

- [1] M. Ansari, A. Aroujalian, A. Raisi, B. Dabir, M. Fathizadeh, *Advanced Powder Technology*, **10**, 2013, 1.
- [2] A. Marlina, N.B. Ginting, *Chemistry and Materials Research*, **7**, 2015, 20.
- [3] S. Ahmedzeki, S.Yilmaz, A. Ban, *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, **12**, 2016, 79.

در الگوی پراش اشعه ایکس مطابقت دارد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد بافت کاملاً بصورت درهم تنیده است که دلیل آن آگلومراسیون ذرات است [۴۱]. در این تصویر ساختار کاملاً لایه‌ای شکل ذرات به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. اندازه دانه‌ها به مقدار درصد نانوذرات تیتانیوم بستگی دارد، ذرات نمونه A1 دارای ابعاد بین ۲۴-۳۷ nm می‌باشند و با افزایش درصد تیتانیوم اندازه ذرات کوچکتر می‌شود به طوری که نمونه A2 دارای ابعاد بین ۳۰-۱۷ nm می‌باشند که به علت افزایش نیروی دافعه بین ذرات می‌باشد. با افزایش مجدد نانوذرات تیتانیوم اندازه ذرات کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم، توزیع نانوذرات غیریکنواخت تر می‌شود. در نتیجه حفره‌ها و تخلخل‌هایی در سطح ایجاد می‌شود، این می‌تواند به دلیل آگلومره شدن نانوذرات و یا تشکیل خوشه‌های بزرگتر باشد [۴۱]. که این نتایج با نتایج حاصل از XRD که در اثر افزایش نانوذرات تیتانیوم زوایای دو تتای فاز اصلی به سمت دو تتای کمتر حرکت می‌کند همخوانی کامل را دارد. در این نمونه اندازه ذرات بین ۲۳-۱۱ nm می‌باشد. این نتایج با نتایج پژوهشگران که بررسی‌هایی بر روی اثر مواد اصلاح کننده بر روی ریزساختار و مورفولوژی نانوذرات مونت موریلونیت انجام دادند مطابقت دارد [۴۰، ۴۱].



- [25] D.C. Son, V.T. Kieu Anh, N.T. Thom, H.L.T. Nguyen, L.V. Hai, C.T. Thien, N.T. Hoang, T.D. Lam, P.T. Nam, N.T.T. Trang, *Vietnam J. Chem*, **61**, 2023, 170.
- [26] A. Mosavifard, F. Salehi, A. Shariati, *Journal of Applied Research in Chemistry (JARC)*, **3**, 2013, 65.
- [27] I. Kannangara, Y. Jayawardhana, E. Munasinghe, A. Rajapakse, A. Bandara, R. Weerasooriya, L. Jayarathna, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **589**, 2020, 124427.
- [28] M. Anari-Anaraki, A. Nezamzadeh-Ejhieh, *Journal of Colloid and Interface Science*, **440**, 2015, 272.
- [29] J. Schick, P. Caullet, J.L. Paillaud, J. Patarin, C.M. Callarec, **132**, 2010, 395.
- [30] I. Jansson, S. Suárez, F.J.G. Garcia, B. Sanchez, *Catal. B Environ.*, **178**, 2015, 100.
- [31] B. Bina, A. Abrahimi, A. Mohammadi, M. Amin, H. Porzamani, *Health System Research*, **5**, 2012, 524.
- [32] D.C. Son, V.T.K. Anh, N.T. Thom, H.L.T. Nguyen, L.V. Hai, C.T. Thien, N.T. Hoang, T.D. Lam, P.T. Nam, N.T.T. Trang, *J. Chem*, **61**, 2023, 170.
- [33] H. Yu, L.A. Villaescusa, Z. Rei Gao, M.A. Camblor, *Angew. Chem.*, **15**, 2024, e202412170.
- [34] P.S. Kuznetsov, K.I. Dementiev, T.A. Palankoev, D.S. Kalmykova, V.V. Malyavin, A.D. Sagaradze, A.L. Maximov, *Petroleum chemistry*, **61**, 2021, 649.
- [35] C.C. Wang, C.K. Lee, M.D. Lyu, L.C. Juang, *Dyes Pigments*, **76**, 2008, 817.
- [36] A.J. Mallette, S. Seo, J.D. Rimer. *Nature Synthesis*, **1**, 2022, 521.
- [37] L.P. Wu, X.J. Li, Z.H. Yuan, Y. Chen, *Catal. Commun*, **11**, 2009, 67.
- [38] P. Garcia, P. Vinaches, J. Zerba, T.A. Kalile, A. Rochet, S. B. Pergher, F. Meneau, *Catalysis Today*, **443**, 2025, 114992.
- [39] S. Gomez, C.L. Marchena, L. Pizzio, L. Pierella, *J. Hazard.Mater.*, **258**, 2007, 19.
- [40] F. Mirjalili, M. Fakharpour, A. Molahasanpour, *Journal of Ceramic Science and Engineering*, **11**, 2022, 80.
- [41] J. Zhan, J. Zhan, C. Bi, X. Du, T. Liu, M. Jia, *Catalysts*, **14**, 2024, 375.
- [4] P. Sharma, P. Rajaram, R. Tomar, *J. Colloid Interface Sci*, **325**, 2008, 547.
- [5] E. Alvarez-Ayuso, A.Garcia-Sanchez, X. Querol, *Water Res*, **37**, 2003, 4855.
- [6] L. Zhang, X. Sujuan, L. Wenjie, L. Xiujie, X. Shenglin, X. Longya, *Res. Bull*, **46**, 2011, 894.
- [7] A. Hisham, M. Moustafa, E. Moustafa, E.A. Abdelrahman, *Adv. Powder Technol*, **23**, 2011, 757.
- [8] M. Maretto, F. Bianchi, R. Vignola, *Journal of Cleaner Production*, **77**, 2014, 22.
- [9] F. Mahdi, O. Niloofar, *International Journal of Industrial Chemistry*, **2**, 2011, 190.
- [10] B. Holmberg, J. Wang, J.Norberk, *Microporous and Mesoporous Materials*, **59**, 2003, 13.
- [11] L. Toshev, P. Valitchev, *Chemistry of Materials*, **17**, 2005, 2494.
- [12] M. Htay, *Engineering and Technology*, **48**, 2008, 114.
- [13] A. Nik, M. Alias, *Malaysian Journal of Analytical Science*, **11**, 2007, 76.
- [14] M. Rahman, M. Awang, A.Yuof, *Australian Journal of Basic Applied Science*, **6**, 2012, 50.
- [15] M. Nabiollah, R. Navid, A. Homayon, *Environment Protection Engineering*, **39**, 2013, 139.
- [16] P. Yaneri, D. Petit, D, *American Journal of Analytical Chemistry*, **4**, 2013, 8.
- [17] B. Bina, A. Abrahimi, A. Mohammadi, M. Amin, H. Porzamani, *Health system Research*, **5**, 2012, 524.
- [18] R. Rostami, A. Jafari, R. Kalantari, *Iranian Environmental Health Association journal*, **5**, 2012, 1.
- [19] A. Nisi, *Rafsanjan Medical Journal*, **15**, 2014, 343.
- [20] A. Naej, A. Mohseni, A. Jafari, *Iranian Environmental Health Association Journal*, **4**, 2012, 475.
- [21] A. Tadjarodi, M. Haghverdi, V. Mohammadi, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 2012, 2584.
- [22] M.J. Mendoza-Castro, Z. Qie, X. Fan, N. Linares, J.Garcia-Martinez, *Nature Communications*, **14**, 2023, 1256.
- [23] D.N. Rainer, R.E. Morris, *Dalton Trans*, **50**, 2021, 8995.
- [24] E. Kianfar, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **91**, 2019, 415.