

سنتز جاذب های نانوکامپوزیتی روی اکسید / منیزیم اکسید و بررسی ساختار سطح

و خواص فیزیکی این کامپوزیت ها

مهديه نوری^۱، مهدي پرويني^{۱*}، سيد مهدي لطيفي^۲، عليرضا صالحی راد^۲

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان-ایران

^۲ پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران-ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۳/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۲/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۱۷

چکیده

در این پژوهش سنتز نانو جاذب روی اکسید/منیزیم اکسید با استفاده از نیترات روی شش آب و نیترات منیزیم شش آب به عنوان ماده اولیه با روش تلقیح مورد بررسی قرار گرفت. پایه روی اکسید از نیترات روی و با روش رسوب گیری توسط سدیم هیدروکسید تهیه شد. با استفاده از روش تلقیح کامپوزیت ها حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی MgO روی پایه ZnO سنتز شدند. سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شدند. ساختار سطح و اندازه ذرات نانو کامپوزیت ها مورد مطالعه قرار گرفتند. از بین جاذب های تهیه شده، نمونه حاوی ۲۰ درصد MgO و ۸۰ درصد ZnO ساختار مناسب تری داشتند. به منظور بررسی ویژگی های ساختاری نانو کامپوزیت های تهیه شده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تبدیل فوریه استفاده شد.

واژگان کلیدی: نانو جاذب، اکسید منیزیم، اکسید روی، کامپوزیت

۱- مقدمه

در بین اکسید های فلزی مختلف، نانو ذرات روی اکسید به دلیل فراوانی و در دسترس بودن ماده اولیه، یکنواختی مورفولوژی سطح، نسبت سطح به حجم بالا، پایداری و استحکام مکانیکی بالا یکی از اکسید های فلزی پر کاربرد است [۱]. اخیراً این ماده به عنوان یک ماده ارزان قیمت و پر کاربرد در صنایع مختلف مورد توجه محققان قرار گرفته است. یکی از کاربردهای نانو ذرات اکسید روی استفاده از آن به منظور حذف آلاینده از پساب نساجی می باشد [۲]. هم چنین منیزیم اکسید به دلیل بالا بودن تعداد سایت های فعال در زمینه جذب کاربرد دارد [۳]. بنابراین به منظور بهبود مورفولوژی سطح می توان این دو ماده را با هم ترکیب نمود و کامپوزیتی با ساختار مناسب تهیه کرد که کاربردهای فراوانی دارد، از جمله موارد استفاده این کامپوزیت، صنایع الکترونیک [۴]، پزشکی [۵] و تهیه سرامیک ها [۶] می باشد. این کامپوزیت اخیراً در صنایع شیمیایی به عنوان کاتالیست [۷، ۸] و جاذب [۹، ۱۰] مورد استفاده قرار گرفته است.

روش های مختلفی برای سنتز کامپوزیت مورد نظر وجود دارد. به عنوان نمونه محققان به منظور بررسی خواص الکترونیکی این ماده توانستند با استفاده از روش حالت جامد، پودرهای ZnO و MgO را با هم ترکیب کنند [۱۱]. گروهی از محققان ماده اولیه اکسید روی را با استفاده از ماده اولیه استات روی و هیدروژل تهیه نمودند [۱۲]. پژوهشگران با روش کلوییدی یک محلول حاوی پودرهای ZnO و MgO تهیه نمودند [۱۳]. هم چنین سنتز کامپوزیت ZnO-MgO با روش هم رسوبی با استفاده از آمونیوم کربنات به عنوان ماده رسوب دهنده و منیزیم کربنات و روی کربنات به عنوان ماده اولیه انجام شد [۱۴]. یکی دیگر از روش های سنتز کامپوزیت مذکور استفاده از روش سل ژل می باشد. بدین منظور گروهی از پژوهشگران فیلم نازکی از MgO را روی ZnO نشاندهند و کامپوزیت ZnO-MgO را تهیه کردند [۱۵]. از جمله روش های دیگر می توان به روش سولوترمال [۱]، پیرولیز [۱۶]، سونو شیمیایی [۱۷] و هیدروترمال [۱۸] اشاره نمود. اغلب این روش ها به دلیل هزینه بالا و نیاز به اعمال شرایط کنترلی دشوار، فقط در مقیاس آزمایشگاهی قابل استفاده می باشند.

در این پژوهش با بکارگیری روش تلقیح که روشی مقرون به صرفه، کنترل پذیر و سازگار با محیط زیست است، نانو ذرات کامپوزیتی ZnO-MgO با درصدهای وزنی مختلف ساخته شدند و به منظور ارزیابی ویژگی های ساختاری نمونه های تهیه شده، آنالیز های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز عنصری و آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه روی آن ها انجام گرفت. بدین ترتیب مشخصات ساختاری کامپوزیت های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است و نانو کامپوزیت ها با هر یک از اجزا سازنده مقایسه شده اند و بهترین نمونه از نظر اندازه ذرات و ساختار سطح معرفی گردیده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

برای انجام آزمایشات، مواد اولیه از شرکت LOBA Chem خریداری شدند. برای جلوگیری از مزاحمت کاتیون های موجود در محیط آبی در فرایند تهیه جاذب ها در تمامی مراحل برای ایجاد محلول آبی از آب بدون یون استفاده شده است. مواد مورد استفاده در جدول ۱ آمده اند.

جدول ۱. نام، فرمول شیمیایی و جرم مولکولی مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش

| نام مواد | فرمول شیمیایی | جرم مولکولی | شرکت تولید کننده |
|----------------------|--------------------------|-------------|------------------|
| منیزیم نیترات شش آبه | $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | ۲۵۶/۴ | LOBA Chem |
| سدیم هیدروکسید | NaOH | ۳۹/۹۹ | LOBA Chem |
| روی نیترات شش آبه | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | ۲۹۷/۵ | LOBA Chem |

۲-۲- دستگاه ها

دستگاه مورد استفاده جهت مشخصه‌یابی نمونه‌ها در این پژوهش مدل اسپکترومتر Bruker Tensor 27 بوده که دارای مدل FT-IR جهت آنالیز می‌باشد. طیف‌های XRD توسط دستگاهی با مدل PHILIPS PW-1800، با استفاده از فیلتر $\text{CuK}\alpha$ در محدوده زاویه ۴ تا ۷۰ درجه و سرعت چرخش 2θ معادل $0.2/0.2 \text{ deg/sec}$ حاصل شده‌اند. میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده در این پژوهش، مدل MIRA 3-XMU می‌باشد.

۲-۳- تهیه ZnO

برای تهیه ZnO از محلول آبی نیترات روی استفاده شد که به منظور تهیه محلول مورد نظر به میزان $2/975 \text{ gr}$ ماده اولیه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ توزین نموده و در آب حل شد، محلول حاصل با سدیم هیدروکسید تیتراگریدید. این ماده متناسب با نسبت استوکیومتری مورد استفاده قرار گرفته است. بدین ترتیب تیتراسیون انجام شد تا pH محلول به $8/5$ رسید. محلول حاوی رسوب به مدت ۲ ساعت تحت همزن با سرعت ۱۰ دور بر دقیقه و سپس حدود ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک با سرعت 200 rpm در دمای ۵۰ درجه قرار داده شد تا کاملاً یکنواخت گردد. رسوب حاصل فیلتر شده و دو مرتبه با آب و یک مرتبه با اتانول شسته شد. سپس در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲ ساعت در آون خشک شده و پس از پودر شدن در هاون به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

۲-۴- سنتز MgO

به منظور تهیه MgO از ماده اولیه نیترات منیزیم استفاده شد و تمامی مراحل مشابه مراحل سنتز ZnO بود، با این تفاوت که رسوب گیری در pH برابر ۱۱ انجام شد و دمای کلسینه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد.

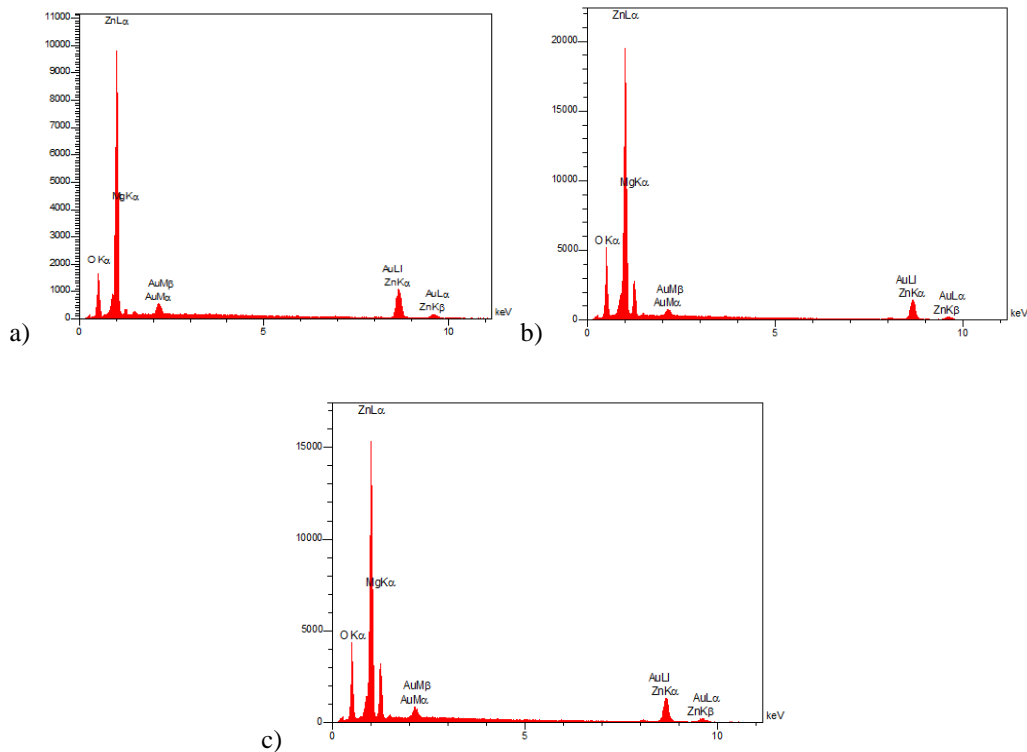
۲-۵- سنتز کامپوزیت های روی اکسید/ منیزیم اکسید

به منظور تهیه کامپوزیت روی اکسید/ منیزیم اکسید به نسبت استوکیومتری از ZnO تهیه شده در مرحله قبلی و $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ توزین شده و در 20 ml آب حل شد. سپس مخلوط حاصل با سود 1 M در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تیترا شد، زمانی که pH محلول به ۱۰ رسید، به مدت ۳ ساعت روی همزن و در مرحله بعدی حدود ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک قرار داده شد تا کاملاً همگن گردد. رسوب حاصل پس از فیلتر شدن دو مرتبه با آب و یک مرتبه با اتانول شسته شد و در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲ ساعت در آون خشک شد. پودر حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. کامپوزیت های حاوی $10(\text{wt}\%)$ ، $20(\text{wt}\%)$ و $30(\text{wt}\%)$ از ماده MgO به ترتیب با Zn-، Zn-Mg-10 و Mg-20 و Zn-Mg-30 نشان داده شده‌اند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- آنالیز های عنصری (EDX) جاذب های تهیه شده

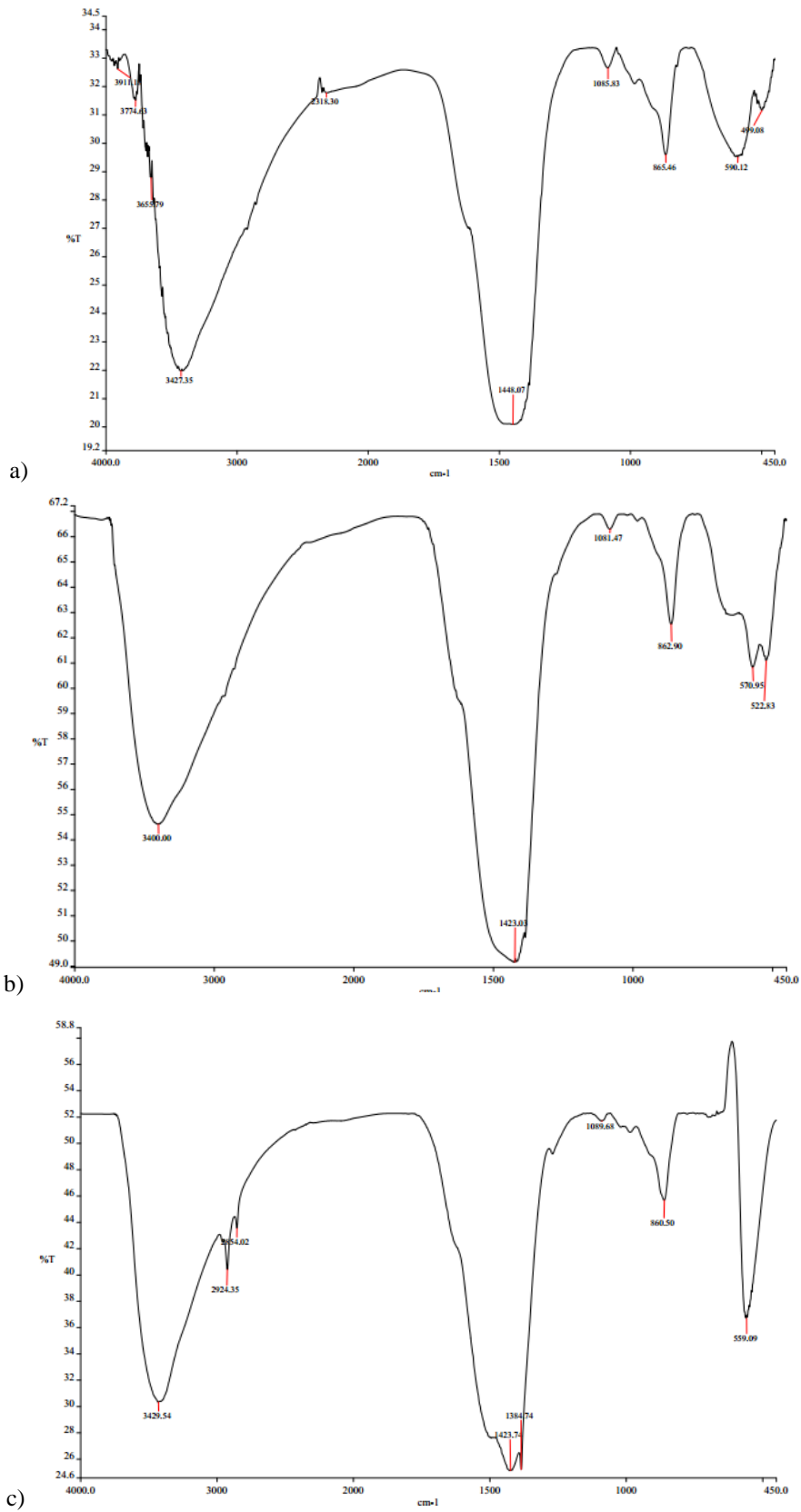
با توجه به آنالیز عنصری مربوط به تمامی نمونه های سنتز شده (شکل ۱) حضور عناصر Zn, Mg, O در نانو کامپوزیت های تهیه شده، تشکیل فاز های MgO و ZnO را تایید می کند.



شکل ۱. آنالیز عنصری مربوط به نمونه های a) Zn-Mg-10, b) Zn-Mg-20, c) Zn-Mg-30

۳-۲- آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR)

در طیف مربوط به نمونه Zn-Mg-10 (شکل ۲- a) فرکانس های مشاهده شده در 499 cm^{-1} ، 590 cm^{-1} و 865 cm^{-1} مربوط به ZnO و پیک مشاهده شده در 1085 cm^{-1} مربوط به MgO بوده که به دلیل کم بودن مقدار MgO موجود در نمونه این پیک بسیار ضعیف می باشد. پیک تیز در 1448 cm^{-1} مربوط به OH خمشی و در 3427 cm^{-1} مربوط به OH کششی می باشد. در طیف مربوط به نمونه Zn-Mg-20 (شکل ۲- b) فرکانس های مشاهده شده در 522 cm^{-1} ، 570 cm^{-1} و 862 cm^{-1} مربوط به ZnO و پیک 1081 cm^{-1} مربوط به MgO کششی می باشد. پیک 1423 cm^{-1} مربوط به OH خمشی و پیک تیز مشاهده شده در 3400 cm^{-1} مربوط به OH کششی می باشد. در طیف مربوط به نمونه Zn-Mg-30 (شکل ۲- c) پیک های ظاهر شده در 559 cm^{-1} و 860 cm^{-1} مربوط به ZnO، پیک 1089 cm^{-1} نشان دهنده MgO کششی است.



شکل ۲. طیف تبدیل فوریه مربوط به نمونه های Zn-Mg-10.a) Zn-Mg-20. b) Zn-Mg-30. c)

پیک 1384 cm^{-1} مربوط به OH خمشی و پیک تیز 3429 cm^{-1} ، OH کششی را نشان می دهد. بنابراین مطابق با آنالیز FTIR و فازهای مشاهده شده در هر یک از نمونه ها حضور ترکیبات مورد نظر تایید می شود. از طرفی به دلیل این که نانو جاذب های سنتر شده جاذب رطوبت هم می باشند به ویژه در مورد MgO، می توان حضور OH در طیف های بدست آمده را توجیه نمود و این OH مربوط به آبی است که به صورت فیزیکی جذب سطحی شده است.

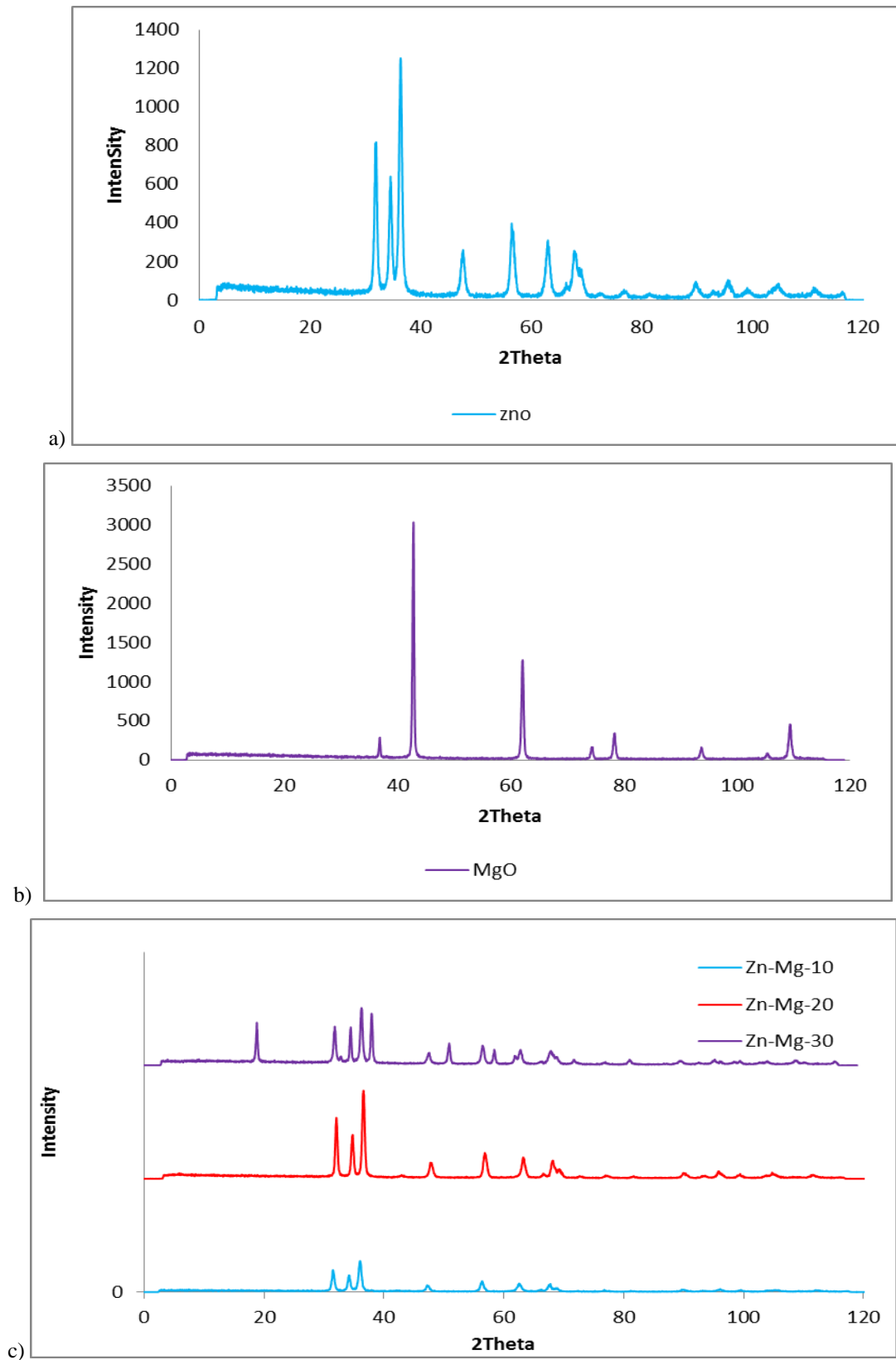
۳-۳- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی XRD مربوط به ZnO (شکل ۳-ا) دارای پیک هایی در 2θ برابر با $32, 36, 37, 48, 57, 63, 66, 67, 69$ و 73 می باشد که مطابق با استاندارد ۱۳۹۷-۰۸۹-۰۰ برای این ماده می باشد.

الگوی XRD مربوط به MgO (شکل ۳-ب) دارای پیک هایی در 2θ برابر با $37, 43, 62, 69, 73$ و 82 می باشد که مطابق با استاندارد ۱۰۹۲-۰۰۲-۰۰ برای MgO هیدراته می باشد. چون MgO جاذب بسیار خوبی برای آب است در ساختار آن آب جذب سطحی شده مشاهده شده است.

الگوی XRD مربوط به نمونه های کامپوزیتی (شکل ۳-ج)، ترکیبی از این پیک ها مشاهده شده است و به دلیل این که پیک های این دو ماده تقریباً در زوایای یکسان مشاهده می شوند، در الگوی XRD مربوط به این نمونه ها هم پوشانی پیک ها مشاهده شده است. از طرفی به دلیل کم بودن مقدار MgO موجود در نمونه ها پیک های این ماده بسیار ضعیف تر از ZnO می باشد.

بنابراین با مقایسه الگو های پراش پرتوهای ایکس با مقالات منشر شده در این زمینه، وجود نانو ذرات روی اکسید/منیزیم اکسید تایید می شود. با استفاده از داده های XRD و رابطه (شرر) $d = k\lambda / B \cos\theta$ می توان اندازه ذرات را بدست آورد، که در آن مقدار ثابت بی بعد k بین $0/89$ تا $1/39$ تغییر می کند که بستگی به پراکندگی ژئومتریکی کریستال هدف دارد. برای کریستال cubic three dimensional مقدار k برابر $0/94$ می باشد. θ و B متغییر های زاویه هستند که θ بر حسب درجه و B پهنا پیک در نصف شدت ماکزیمم بر حسب رادیان می باشد. λ طول موج دستگاه بر حسب نانو متر و برابر $0/154 \text{ nm}$ می باشد. اندازه ذرات محاسبه شده و در جدول شماره ۲ به نمایش در آمده است.



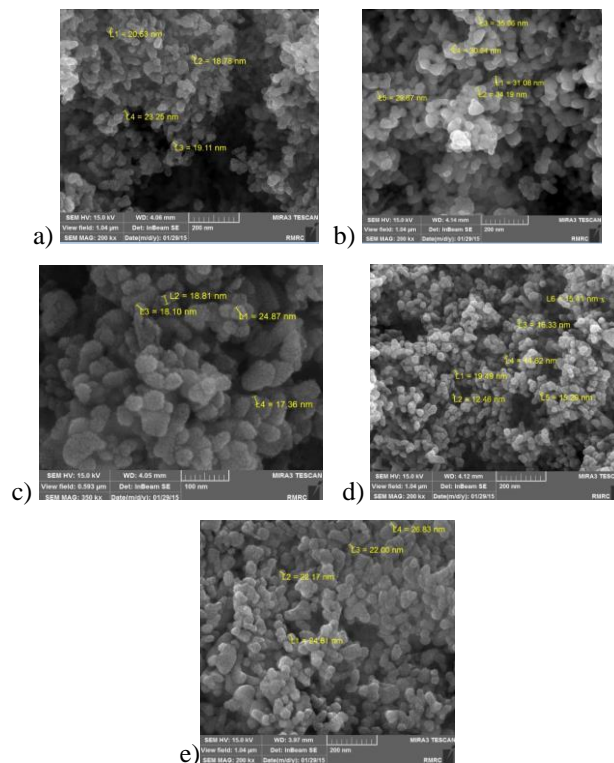
شکل ۳. آنالیز XRD مربوط به نمونه های ZnO، MgO، و Zn-Mg-10، Zn-Mg-20، Zn-Mg-30

جدول ۲. متوسط اندازه ذرات بدست آمده با استفاده از رابطه شر

| ردیف | نوع جاذب | متوسط اندازه ذرات (nm) |
|------|----------|------------------------|
| ۱ | ZnO | ۳۲/۴۵ |
| ۲ | MgO | ۲۳/۳۷ |
| ۳ | Zn-Mg-10 | ۱۹/۲۴ |
| ۴ | Zn-Mg-20 | ۱۵/۱۲ |
| ۵ | Zn-Mg-30 | ۲۱/۳۹ |

۳-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

آنالیز SEM می تواند اندازه ذرات هر نمونه را در اختیار قرار دهد. همانطور که در تصاویر مشاهده می شود، نمونه های سنتز شده دارای اندازه هایی بین ۱۰ تا ۴۰ نانومتر می باشند و این نشان دهنده مزو پور بودن حفرات تشکیل شده می باشد. هم چنین اندازه ذرات در اثر کامپوزیت شدن کاهش یافته است و یک حالت بهینه برای متوسط اندازه ذرات در نمونه Zn-Mg-20 مشاهده شده است. این بدین معنی است که اندازه ذرات از Zn-Mg-10 به Zn-Mg-20 کاهش و از Zn-Mg-20 به Zn-Mg-30 افزایش یافته است. بنابراین نمونه حاوی ۲۰٪ منیزیم اکسید کوچکترین اندازه ذرات را به خود اختصاص داده است.



شکل ۴. عکس SEM مربوط به نمونه MgO (a), ZnO (b), Zn-Mg-10 (c), Zn-Mg-20 (d), Zn-Mg-30 (e)

۴- نتیجه گیری

نانوجاذب های کامپوزیتی روی اکسید/منیزیم اکسید با استفاده از روش تلقیح تهیه شدند. در جاذب های سنتز شده نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه و آنالیز پراش پرتو ایکس تشکیل فازهای ZnO و MgO و هم چنین خالص بودن نمونه های کامپوزیتی را به دلیل عدم وجود پیک های اضافی تایید می کند. همچنین مورفولوژی نانوکامپوزیت های حاصل توسط آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد نانو کامپوزیت های تهیه شده دارای سطحی یکنواخت بوده و اندازه نانو ذرات به گونه ایست که حفرات مزو در سطح جاذب ایجاد می کند و اندازه ذرات بین ۱۰ تا ۴۰ نانومتر بدست آمده است که با اندازه ذرات بدست آمده از رابطه شرر در آنالیز XRD مطابقت دارد. اندازه ذرات از نمونه Zn-Mg-10 به Zn-Mg-20 افزایش یافته و از Zn-Mg-20 به Zn-Mg-30 کاهش یافته است. با توجه به آنالیزهای انجام شده روی نمونه ها، نانو کامپوزیت Zn-Mg-20 دارای کوچکترین اندازه ذرات و بزرگترین سطح ویژه می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به دلیل حمایت های مالی پروژه قدردانی می کنند.

- [1] A. Aslani, et al., *Applied Surface Science*, **257** (2011) 4885.
- [2] منصف خوش حساب ز، گنبدی ک، حذف رنگینه‌ی ری اکتیو قرمز ۷۴ از پساب نساجی با استفاده از نانو جاذب روی اکسید. مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم)، ۲۰۱۴، ۹ (۳۰): ص ۳۱-۴۲.
- [3] G. Song, et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **470** (2015) 39.
- [4] M. Pietrzyk, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **587** (2014) 724.
- [5] R. Steinke, et al., *Materials Research Bulletin*, **23** (1988) 13.
- [6] X. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, **558** (2013) 131.
- [7] K. Nishida, et al., *Applied Clay Science*, **44** (2009) 211.
- [8] R. Yousefi, and B. Kamaluddin, *Applied Surface Science*, **256** (2009) 329.
- [9] M. Seredych, O. Mabayoje, and T. J. Bandoz, *Chemical Engineering Journal*, **223** (2013) 442.
- [10] G. Ghiotti, and F. Bocuzzi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, (1983) 1843.
- [11] S. Chawla, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **459** (2008) 457.
- [12] بهرامی، امیر، نظری، ساناز، برزگر، شهرام، سنتز نانو ذرات اکسید روی توسط هیدروژل پایه آلژینات و بهینه سازی تولید آن با روش تاگوچی. مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم)، ۲۰۱۲، ۶ (۲۱): ص ۷۳-۸۲.
- [13] O. Z. Didenko, G. R. Kosmambetova, and P. E. Strizhak, *Chinese Journal of Catalysis*, **29** (2008) 1079.
- [14] G. N. Panin, et al., *Journal of the Korean Physical Society*, **53** (2008) 2943.
- [15] A. K. Balta, et al., *Materials Sciences and Applications*, **6** (2015) 40.
- [16] T. Samerjai, C. Liewhiran, and S. Phanichphant, *J. Microscopy Soc. Thailand*, **23** (2009) 87.
- [17] S. M. Zebarjad, *International Nano Letters*, (2011) 1.
- [18] N. O. Plank, et al., *Nanotechnology*, **19** (2008) 465.