

## تهیه رنگدانه‌های معدنی مقاوم در برابر حرارت با استفاده از سنتز نانو ذرات $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ روی زئولیت

آرش الماسیان<sup>۱\*</sup>، مازیار پروین‌زاده گشتی<sup>۲</sup>، محمد ابراهیم علیا<sup>۳</sup>، غزاله چیدری فرد<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۸۱۵۵-۱۴۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- دانشجوی دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، گروه نساجی، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۷۴۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

### چکیده

این مطالعه در راستای بررسی قابلیت‌های زئولیت به دلیل قیمت کم و کاربردهای زیاد این ماده انجام شده است، رنگدانه‌های زئولیت  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  توسط قرارگیری نانو ذرات سیلیکا و دی اکسید تیتانیم بر سطح زئولیت با روش سل - ژل سنتز شده است. خصوصیات رنگدانه‌ها توسط آزمون‌های تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون تفرق پرتو ایکس (EDX) و آزمون حرارتی (TGA) بررسی شده است. آزمون تبدیل فوریه زیر قرمز پیوندهای  $\text{Si-O-Ti}$  و  $\text{Al(IV)}$  در سطح زئولیت را تایید می‌کند. به علاوه نتایج آزمون‌های میکروسکوپی و تفرق پرتو ایکس نشان می‌دهد که ذرات سیلیکا و دی اکسید تیتانیم بر روی سطح زئولیت قرار گرفته‌اند. آزمون حرارتی نشان داد که مقاومت حرارتی زئولیت در اثر قرارگیری ذرات سیلیکا در اکسید تیتانیم افزایش می‌یابد. کامپوزیت سه جزئی تهیه شده می‌تواند به عنوان پرکننده یا پوشش دهنده در الیاف مورد مصرف در البسه آتش‌نشان‌ها پیشنهاد گردد. واژه‌های کلیدی: زئولیت LTA، رنگدانه، نانو ذرات سیلیکا، خصوصیات حرارتی، سل ژل.

## Preparation of Inorganic Heat Resistant Pigments by Synthesizing $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Nanoparticles on Zeolite

A. Almasian<sup>1\*</sup>, M. Parvinzadeh<sup>2</sup>, M. E. Olya<sup>1</sup>, Gh. Chizari Fard<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Textile, Islamic Azad University, Shahre Rey Branch, P.O.Box: 18155-144, Tehran, Iran,

<sup>3</sup> Department of Textile, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 89195-741, Yazd, Iran,

Received: 04-01-2014

Accepted: 19-10-2014

Available online: 11-03-2015

### Abstract

In this study,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -zeolite pigments were synthesized by immobilizing mixed silica and titanium dioxide nanoparticles on modified zeolite via a sol-gel method. The characteristics of pigments were investigated by Fourier - Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Electron dispersive X-ray spectrometer (EDX) and thermal gravimetric analysis (TGA). FTIR spectra showed AL (IV) and Si-o-Ti bonds on zeolite. SEM and EDX results showed the presence of silica and titanium dioxide nanoparticles on zeolite. TGA result demonstrated an increase in thermal stability through immobilizing of silica particles in titanium dioxide. This ternary composite can use as a filler or coating agent in fire man's clothing. *J. Color Sci. Tech.* 8(2015), 317-324©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Zeolite LTA, Pigment, Silica nanoparticle, Thermal characteristics, Sol-gel.

## ۱- مقدمه

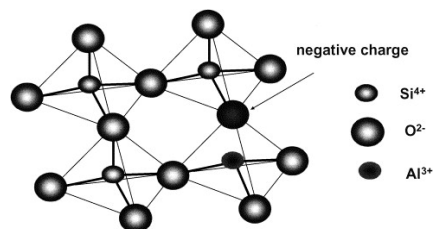
محصولات خانگی (بوگیر در منازل، کنترل بوی رطوبت حیوانات خانگی)، محصولات صنعتی (جذب فلزات سنگین، جذب‌کننده آلودگی‌های نفتی)، در راکتور و رادیواکتیو (بازسازی، راکتورها و کاربرد دفع زباله‌های اتمی) و تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد [۵].

در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای بر روی ژئولیت به عنوان کاتالیست (به دلیل ظرفیت جذب بالا) و پرکننده<sup>۳</sup> پلیمرها و الیاف (به دلیل دارا بودن خصوصیات هدایت الکتریکی و تبادل یونی) انجام شده است. پرکننده‌های پلیمری به موادی گفته می‌شود که معمولاً جهت تأمین یک یا چند مورد از اهداف زیر به مایعات یا جامدات اضافه می‌شوند: ۱- افزایش مقاومت مکانیکی، ۲- افزایش خاصیت شکل‌پذیری، ۳- کاهش یا افزایش وزن مخصوص، ۴- افزایش مقاومت حرارتی، ۵- تغییر در غلظت، ۶- بهبود کیفیت، ۷- کاهش قیمت ماده تمام شده، ۸- تزئین ماده مورد نظر، ۹- افزایش هدایت الکتریکی، ۱۰- تغییر رنگ و شفافیت. همچنین مواد پرکننده در صنایع لاستیک‌سازی، کاغذسازی، پارچه‌بافی، پلاستیک‌سازی، مصالح ساختمانی، محصولات شیمیایی و غیره استفاده می‌شوند.

ترمونت<sup>۴</sup> و همکارانش تأثیر پرکننده بر پایه ژئولیت‌های مختلف را بر غشاهای پلی‌دی متیل سیلوکسان<sup>۵</sup> در جذب محلول‌های آبی مورد بررسی قرار داده‌اند و مشاهده کرده‌اند که حضور ژئولیت منجر به افزایش ظرفیت جذب شده است [۶، ۷]. دی بیوکلر<sup>۶</sup> و همکارانش تأثیر ژئولیت را به عنوان پرکننده بر غشاهای PDMS در فرآیند جذب مورد بررسی قرار داده‌اند [۸]. بوربیوت<sup>۷</sup> و همکارانش تأثیر ژئولیت 4A را بر خصوصیت بازدارندگی آتش پلیمرهای پلی اتیلنی مورد بررسی قرار داده‌اند و دریافته‌اند که ژئولیت‌ها منجر به افزایش ثبات حرارتی پوشش شده‌اند [۹]. تنتکین ارسولماز<sup>۸</sup> و همکارانش تأثیر اندازه ذره ژئولیت را بر عملکرد غشاهای ماتریسی مخلوط سیلیکا و PDMS استفاده از دو نوع ژئولیت متفاوت بررسی کرده‌اند؛ خصوصیت جداسازی گازهای O<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> توسط غشاها بررسی شده و مشخص شده است که با افزایش اندازه ذره ژئولیت نفوذپذیری افزایش می‌یابد [۱۰].

با توجه به موارد اشاره شده در ابتدا، هدف این تحقیق بهبود خواص حرارتی ژئولیت جهت مصرف در پلیمرها و الیاف نساجی بوده است. در این راستا تاکنون هیچ پژوهشی انجام نگرفته است. در مطالعه حاضر، خصوصیات حرارتی رنگدانه‌های ژئولیت تعویض یون شده با سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار گرفته است.

ژئولیت‌ها ترکیبات بلوری بر پایه آلومینوسیلیکات هستند که دارای ساختار سه بعدی متشکل از صفحات چهار وجهی SiO<sub>4</sub> و AlO<sub>4</sub> هستند و توسط اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند [۱، ۲]. سودالیت<sup>۱</sup> دارای ساده‌ترین ساختار ژئولیت می‌باشد که می‌تواند از آرایش یافتگی این واحدهای چهاروجهی در صفحات هشت‌وجهی ناقص حاصل شود. اگر این صفحات هشت‌وجهی به دو حلقه شامل چهار اتم اکسیژن متصل شوند، ژئولیت نوع 4A تشکیل خواهد شد. ساختار شمای ژئولیت 4A در شکل ۱ نشان داده شده است. این نوع ژئولیت بازتر از سودالیت با هشت جای خالی بزرگ‌تر (با قطر ۱۱ آگستروم) و هشت جای خالی کوچک‌تر (با قطر ۶٫۶ آگستروم) و اتم‌های اکسیژن ۴، ۶ و ۸ عضوی در هر سل واحد است [۳، ۴].



شکل ۱. نمای شمای ساختار ژئولیت 4A

ژئولیت‌ها اغلب با خصوصیتی چون تراکم پایین و فضاهای خالی زیاد، ساختمان بلوری (اغلب ژئولیت‌ها در عدم حضور آب)، خاصیت تبادل کاتیونی، خواص فیزیکی متنوعی از قبیل هدایت الکتریکی، خواص کاتالیستی و غیره شناخته می‌شوند. کاتیون‌های قابل تبادل یک ژئولیت، کاتیون‌هایی هستند که به‌طور ضعیفی با ساختار چهار وجهی اتصال برقرار نموده‌اند و به آسانی می‌توانند در مجاورت با محلولی حاوی کاتیون‌های دیگر مبادله گردند. در هر حال، ژئولیت‌های بلوری از جمله موثرترین و شناخته‌شده‌ترین مبادله‌کننده‌های کاتیونی بوده و معمولاً دارای ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۲</sup> ۳-۴ میلی‌اکی‌والان در گرم است. ظرفیت تبادل کاتیونی یک ژئولیت اساساً تابعی از درجه جایگزینی Al<sup>3+</sup> و Fe<sup>3+</sup> به جای Si<sup>4+</sup> در ساختار چند وجهی ژئولیت است و هرچه این ظرفیت بیشتر باشد، کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی بیشتری لازم است تا از نظر الکتریکی خنثی شود. هرچه نسبت سیلیسیم به آلومینیم بیش‌تر باشد، ظرفیت تبادل کاتیونی پایین‌تر خواهد بود و برعکس. از جمله کاربردهای متنوع ژئولیت‌ها در کشاورزی (به عنوان: ماده جاذب رطوبت در زراعت، افزایش‌دهنده تبادلات کاتیونی خاک، کنترل بو، مواد افزودنی خوراکی دام و غیره)،

3- Filler

4- Tremont

5- PDMS

6- De Beukelaer

7- Bourbigot

8- Tantekin-Ersolmaz

1- Sodalite

2- CEC: Cation Exchange Capacity

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- مواد

ژئولیت 4A با فرمول شیمیایی  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$  از شرکت پاکسان ایران تهیه شد که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. ستیل متیل آمونیم برامید ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-)$ , CTAB)، تتران- n بوتیل تیتانات ( $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$ , TBT) و تتراتیل ارتو سیلیکات ( $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ , TEOS) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. تمام مواد شیمیایی دریافتی بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱: مشخصات ژئولیت 4A.

حفره ها / کانال ها	نسبت Si/Al	حفره (قطر)	نوع
حفره ها ۱،۱۴ نانومتر	~ 1	۸- حلقه: ۰،۴۱ نانومتر	LTA (A zeolite)

## ۲-۲- روش کار

۱-۲-۲- سنتز رنگدانه‌های ژئولیت /  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 

رنگدانه‌های ژئولیت/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  توسط یک روش یک مرحله‌ای سنتز شد. ۲ گرم ژئولیت ابتدا با ماده فعال سطح کاتیونی (CTAB) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳ ساعت عمل شد. ذرات نانو سیلیکا از مخلوط نمودن ۰،۲ و ۰،۴ مولار تتراتیل اورتو سیلیکات (TEOS،  $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ )، اسید کلریدریک ۲ نرمال و اتانل با نسبت ۱۷،۸ / ۱۸،۴ در دمای اتاق تهیه شد. سپس ذرات دی‌اکسید تیتانیم از مخلوط نمودن ۰،۲ و ۰،۴ مولار تتران- n بوتیل تیتانات ( $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$ , TBT) و اسید کلریدریک همراه با هم‌زدن شدید تهیه شد. به منظور کنترل سرعت اکسیداسیون، تتران- n بوتیل تیتانات از قبل با اتانل به نسبت ۲/۱ مخلوط شد. پس از ۳ ساعت هم‌زدن در دمای اتاق، محلول‌های سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیم به دیسپرسیون ژئولیت در حال هم‌زدن اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بهم خورد. محصول با نسبت ۱:۱ (V:V) مخلوط آب - اتانل شسته، سانتریفوژ و خشک شدند. نمونه‌ها با عنوان‌های STZ 0-0.4، STZ 0.2-0.4، STZ 0.2-0.2، STZ 0.4-0.2 و STZ 0.4-0.4 نامگذاری شدند که S نشان دهنده ذرات سیلیس، T نشان دهنده ذرات دی‌اکسید تیتانیم، Z نشان دهنده ژئولیت، عدد اول نشان دهنده غلظت سیلیس و عدد دوم نشان دهنده غلظت دی‌اکسید تیتانیم در حین سنتز می‌باشد.

## ۲-۲-۲- خصوصیات

رنگدانه‌های تهیه شده با پراش پرتو ایکس دستگاه SEIFERT/PTS 3003 مورد بررسی قرار گرفته است و از پرتو Ni-filtere cu ka در ۴۰ کیلو وات ( $k = 0,1542 \text{ nm}$ ) و ۳۰ میلی‌آمپر استفاده شده است.

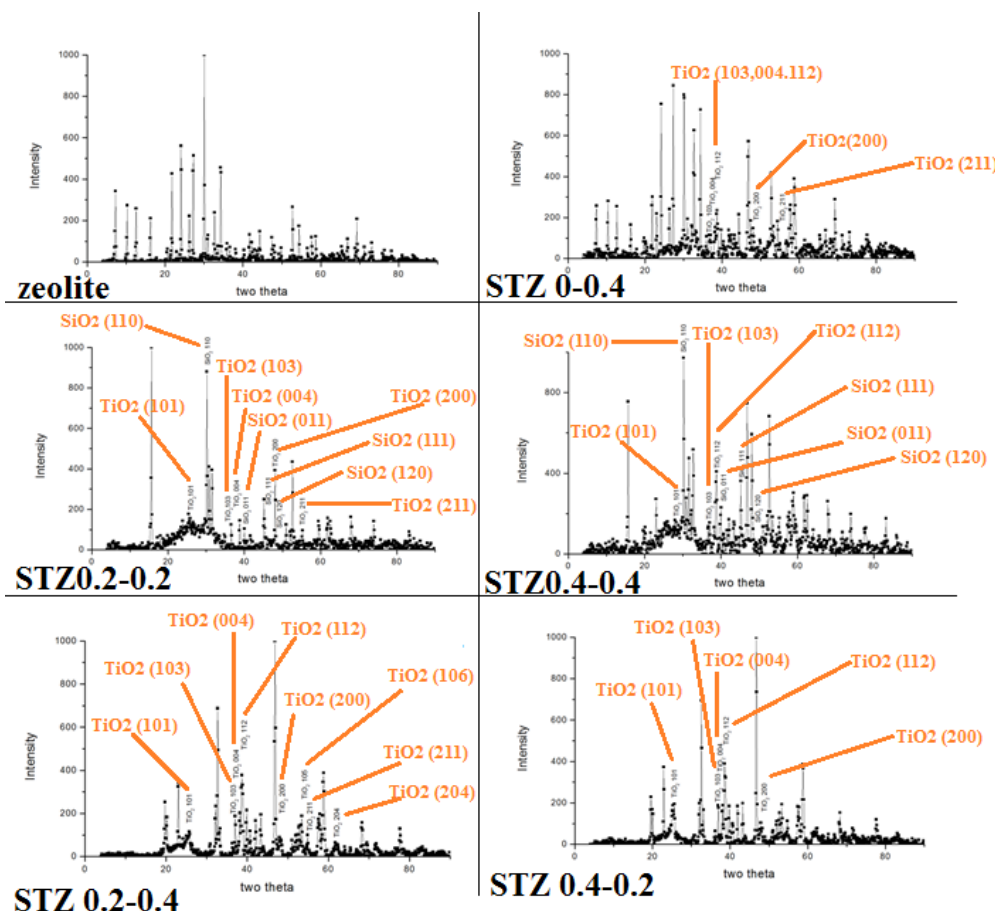
محدوده زاویه اندازه‌گیری شده از ۴ تا ۹۰ درجه می‌باشد و سرعت اسکن یک درجه بر دقیقه است. خصوصیات شیمیایی رنگدانه‌های مختلف با استفاده از طیف‌سنج Thermo Nicolet NEXUS 870 FTIR (Nicolet Instrument Corp., USA) متصل به یک کامپیوتر انجام شده است. آنالیز حرارتی (TGA) روی یک Perkin Elmer thermoanalyzer (Pyris diamond SII) انجام شده است. در هر مورد ۵ میلی‌گرم نمونه تحت گاز نیتروژن در نرخ گرمایی ۵ درجه بر دقیقه از ۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد آزمون قرار گرفت. بررسی ریخت‌شناسی سطح ذرات توسط یک میکروسکوپ الکترونی (SEM, LEO1455VP, ENGLAND) انجام شد. نمونه‌ها با یک لایه طلا تحت شرایط خلاء پوشش داده شد. همچنین حضور عناصر Si و Ti روی سطح هیبریدها توسط انرژی میکروآنالیزور دیسپرس پرتو ایکس (Philips, XL30, The Netherlands) تعیین شد. خصوصیات رنگی پودرها با استفاده از طیف‌سنج انعکاسی Gretagmacbeth COLOREYE 7000A مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

## ۱-۳- آنالیز پراش پرتو X

شکل ۲ طیف پراش پرتو X رنگدانه‌های مختلف ژئولیت /  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد. ساختار اولیه ژئولیت پس از اضافه شدن  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  تغییر یافته است. این تغییر پس از ناپدید شدن انعکاسات براگ ژئولیت در ناحیه زاویه کم ( $2\theta = 4-14^\circ$ ) دیده می‌شود، که معمولاً برای شناسایی ساختار ژئولیت از این ناحیه استفاده می‌شود (00-038-0241, 1870 a0). در نمونه‌های STZ 0.4-0.4 و STZ 0.2-0.2،  $\text{SiO}_2$  در شکل بلور چهار وجهی (stishovite, 00-045-1374, tP6) و همچنین  $\text{TiO}_2$  در فاز آناتاز (01-071-1166) قابل تشخیص است. ظهور ترکیب با فاز بی‌شکل در نمونه‌های STZ 0.2-0.2 و STZ 0.4-0.4 با توجه به حضور چند پیک قوی مشاهده شده در ساختار ژئولیت اولیه (در محدوده زوایا ۱۵۰،۵۹۰ و ۳۰،۱۷۰) می‌تواند تایید شود که خود نشان‌دهنده تغییر ساختار ژئولیت می‌باشد.

ساختار بلور  $\text{TiO}_2$  در نمونه‌های STZ 0.4-0.2 و STZ 0.2-0.4 با توجه به زوایای  $2\theta = 25,30^\circ$ ،  $48,09^\circ$ ،  $62,75^\circ$  مشاهده شده است. خطوط پراش دی‌اکسید تیتانیم در فاز آناتاز نمایان شده است. پیک‌های دیگر نمایان شده با پیک‌های فاز ژئولیت تداخل دارند. با این حال وجود پیک‌های گسترده در محدوده زاویه ۲۵،۳۰ و همچنین پیک مشاهده شده در حدود ۳۰،۸۳۰ تشکیل ذرات  $\text{TiO}_2$  را تایید می‌کند. در این نمونه‌ها همچنین می‌توان به ساختار بلوری  $\text{SiO}_2$  (Melanophlogite, 00-003-0393) اشاره نمود.



شکل ۲: طیف XRD برای نمونه های (A) زئولیت، (B) STZ0-0.4، (C) STZ0.2-0.2، (D) STZ0.4-0.4، (E) STZ0.2-0.4 و (F) STZ0.4-0.2.

STZ 0.4-0.2، STZ 0.2-0.4، STZ 0-0.4 بعد از قرارگیری  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  در مقایسه با زئولیت خام کاهش یافته است که نشان می‌دهد تعدادی از این گروه‌ها در واکنش با ذرات معدنی سیلیس و دی‌اکسید تیتانیم پس از سنتز می‌باشند [۱۲، ۱۳]. در حالی که در رنگدانه‌های STZ 0.4-0.4 و STZ 0.2-0.2 شدت این پیک بعد از قرارگیری  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند در نتیجه حضور فیزیکی مولکول‌های آب در ساختار زئولیت باشد که شدت ارتعاشات O-H را افزایش داده است.

در طیف STZ 0.2-0.4 پیک‌های جدید ظاهر شده در  $958,39$  و  $936,86$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O-Ti و Al(IV) می‌باشد [۱۲، ۱۳] به علاوه شدت پیک در  $579$   $\text{cm}^{-1}$  در مقایسه با طیف زئولیت خام افزایش یافته است که نشان می‌دهد  $\text{TiO}_2$  به خوبی بر روی زئولیت قرار گرفته‌اند. در طیف STZ 0.2-0.2 پیک‌های ظاهر شده در  $1167$  و  $935$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوند Si-O-Ti می‌باشد به علاوه افزایش شدت و پهنای پیک  $647$   $\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده سنتز  $\text{TiO}_2$  بر روی زئولیت می‌باشد.

تنها برای نمونه STZ 0-0.4 ساختار زئولیت تغییری نداشته است. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تاثیرگذار بودن pH در عملیات سنتز است. در تمام الگوی‌های مشاهده شده پیک‌های مربوط به ساختارهای  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  در بستر زئولیت پس از سنتز مشاهده شده است. بلورهای آناتاز دی‌اکسید تیتانیم با ابعاد نانومتری مشابه آنچه در این پژوهش دیده شده توسط سایر نویسندگان نیز تایید شده است [۱۱].

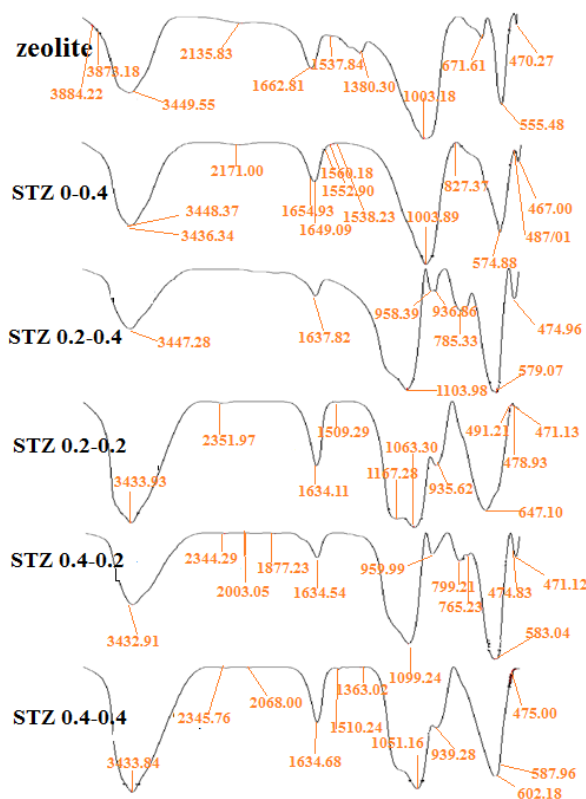
### ۳-۲- آنالیز زیر قرمز تبدیل فوریه

به منظور بررسی خصوصیات شیمیایی رنگدانه‌ها، طیف زیر قرمز برای زئولیت، STZ 0-0.4، STZ 0.2-0.4، STZ 0.2-0.2، STZ 0.4-0.2 و STZ 0.4-0.4 تعیین شده است (شکل ۳). پیک  $3449,5$   $\text{cm}^{-1}$  در طیف زئولیت مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H موجود در سطح است. پیک‌های  $1662,18$ ،  $1003,18$ ،  $671,61$  و  $555,48$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به حضور مولکول‌های آب، پیوندهای Si-O-Al، Si-O، Si-O و O-Si می‌باشد. شدت ارتعاشات کششی O-H در هیبریدهای

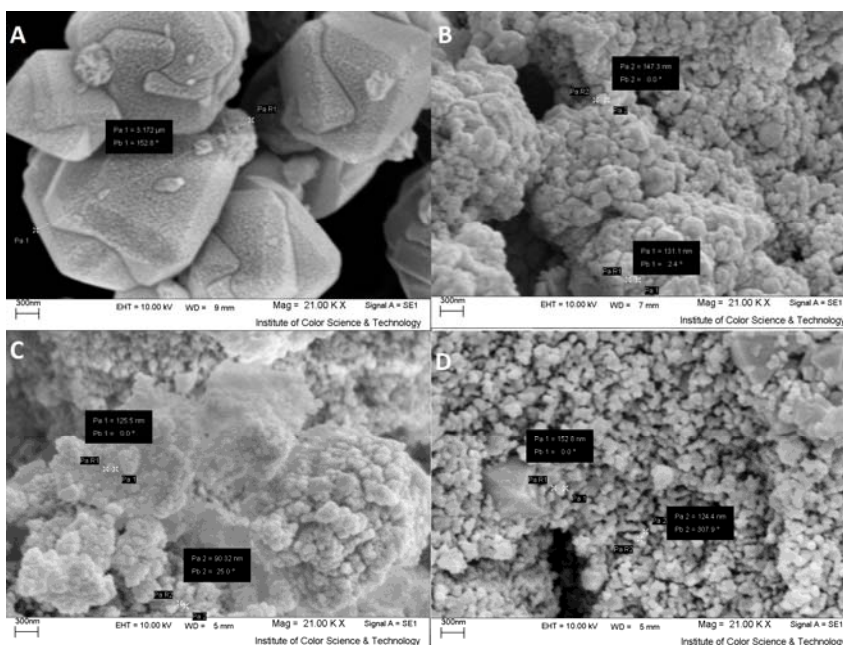
طیف STZ 0.4-0.2 نشان می‌دهد که پیک‌های ظاهر شده در  $959\text{ cm}^{-1}$  و  $799\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوند Si-O-Ti است و شدت پیک در  $599\text{ cm}^{-1}$  در مقایسه با طیف زئولیت خام افزایش یافته است که نشان‌دهنده قرارگیری ذرات  $\text{TiO}_2$  بر روی زئولیت می‌باشد. با توجه به طیف STZ 0.4-0.4 واضح است که پیک نشان‌دهنده ارتعاش Si-O-Ti در  $939\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است و افزایش شدت پیک در  $602\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  می‌باشد.

### ۳-۳- آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی

شکل ۴ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی زئولیت، STZ 0-0.4، STZ 0.2-0.4 و STZ 0.4-0.4 را نشان می‌دهد. در مراجع آمده است که اندازه منافذ زئولیت ۰٫۷-۰٫۴ نانومتر [۱۵] و اندازه ذرات  $\text{TiO}_2$  نمی‌توانند در داخل منافذ زئولیت تشکیل شوند. با توجه به اینکه عمل دیسپرسیون زئولیت توسط سطح فعال کاتیونی (CTAB) انجام شده است لذا پراکنش‌کننده به عنوان پلی مابین ذرات معدنی عمل می‌کند [۱۵، ۱۳]. بنابراین، این ذرات از طریق واکنش با گروه‌های هیدروکسیل سطح بر روی زئولیت قرار می‌گیرند (STZ 0-0.4). در رنگدانه‌های STZ 0.4-0.4 و 0.2-0.4 برهم‌کنش‌های سه‌گانه ما بین زئولیت، سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم وجود دارد و در حین عملیات سنتز پیوندهایی ما بین عنصر سیلیس و دی‌اکسید تیتانیوم ایجاد می‌شود که توسط آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تایید شد.



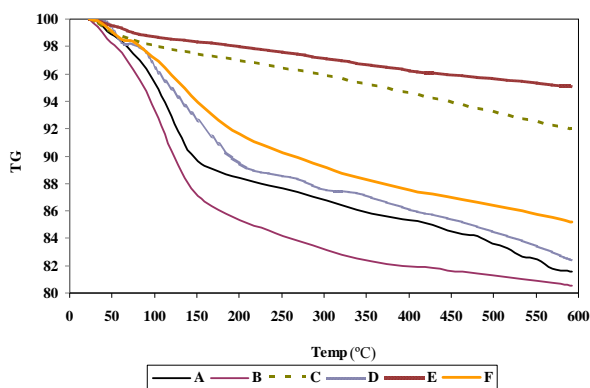
شکل ۳: طیف انتقال FTIR برای هیبریدهای (A) زئولیت، (B) STZ0-0.4، (C) STZ0.2-0.4، (D) STZ0.2-0.2، (E) STZ0.4-0.2 و (F) STZ0.4-0.4.



شکل ۴: تصاویر SEM برای هیبریدهای (A) زئولیت، (B) STZ0-0.4، (C) STZ0.2-0.4، (D) STZ0.4-0.4.

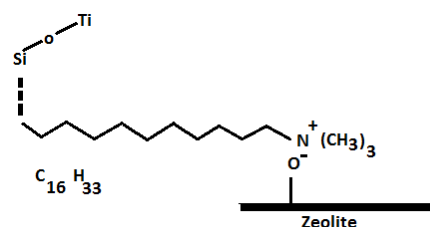
مولکول‌های آب جذب شده می‌باشد. مرحله دوم در دماهای بالاتر تا ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که کاهش وزن در این ناحیه به دلیل حذف شیمیایی مولکول‌های آب، تجزیه شدن هیدروکسیل و تخریب ترکیبات آلی باقی‌مانده و حلال آلی استفاده شده است. مرحله سوم (بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) احتمالاً به دلیل متراکم شدن  $TiO_2$  در فاز بی شکل و تبدیل آن به فاز بلوری آنتاز می‌باشد. از منحنی TGA می‌توان مشاهده کرد که در اثر تغییر در میزان  $SiO_2$  و  $TiO_2$  میزان کاهش وزن متفاوت است.  $SiO_2$  دارای قابلیت پایداری حرارتی بالا و خصوصیات مکانیکی عالی است [۱۶] از طرفی می‌تواند سبب تولید کاتالیستی فعال به دلیل فعل و انفعال بین  $SiO_2$  و  $TiO_2$  شود [۱۶]. در صد بالای  $SiO_2$  در زئولیت منجر به کاهش وزن کمتر نمونه‌ها در طی عملیات حرارتی شده است. این مشاهده می‌تواند به پایداری حرارتی بالای نمونه‌ها در مقادیر بیشتر نسبت به نمونه‌های با مقادیر کمتر  $SiO_2$  باشد. پیوندهای Si-O-Si در زئولیت قابلیت انعطاف‌پذیری و خمش بالایی دارد. به علاوه اضافه شدن یک گروه حجیم به ساختار زئولیت مقاومت حرارتی ساختار افزایش خواهد یافت. این مورد سبب افزایش مقاومت حرارتی در ساختار و کاهش وزن کمتر در اثر حرارت می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که نمونه‌ای که تنها حاوی عنصر دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد مقاومت حرارتی کمتری را در مقایسه با سایر نمونه‌های زئولیت حاوی دو عنصر دی‌اکسید تیتانیم و سیلیس دارد. این می‌تواند در نتیجه مقاومت حرارتی کمتر دی‌اکسید تیتانیم قرار گرفته در سطح زئولیت در مقایسه با خود زئولیت باشد که مقاومت حرارتی هیبرید نهایی را کاهش داده است.

شکل ۷ منحنی‌های DTA زئولیت و رنگدانه‌های اصلاح شده آنرا با  $TiO_2$  و  $SiO_2$  نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بیشترین میزان کاهش مقادیر DTA در نمونه اصلاح نشده زئولیت وجود دارد و با عملیات اصلاح با ذرات  $TiO_2$  و  $SiO_2$  پیک گرماگیر کوچکی در دمای محدوده ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به سمت دماهای بالاتر در محدوده ۱۷۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد انتقال می‌یابد.



شکل ۶: تجزیه و تحلیل TG هیبریدهای مختلف (A زئولیت، B STZ0.2-0.4، C STZ0.2-0.4 (D، STZ0.2-0.2 (E، STZ0.4-0.2 (F و STZ0.4-0.4)

تصاویر SEM، قرارگیری ذراتی با اندازه حدود ۱۵۰-۱۲۰ نانومتر را بر روی سطح زئولیت (با اندازه ذرات در حدود ۳,۱۷۲ میکرومتر) نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل‌های ۵c,d مشخص است افزایش مقدار سیلیکا در کامپوزیت موجب پوشش‌دهی بهتر کامپوزیت بر روی سطح زئولیت شده است، این بهبود در پوشش‌دهی ذرات می‌تواند به تغییرات بار سطحی زئولیت در اثر اضافه شدن ذرات سیلیکا [۱۳] نسبت داده شود. سازوکار کلی عملیات در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: ساز و کار احتمالی قرارگیری Ti و Si بر روی زئولیت.

EDX یک روش مناسب برای مطالعه نوع عناصر موجود در ترکیب مواد معدنی می‌باشد، نتایج EDX هیبریدهای STZ 0.2-0.4 و STZ0.4-0.4 در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که واضح است نمونه زئولیت خام حاوی عناصر Al, Si, Na می‌باشد، اما هیبریدهای STZ 0.2-0.4 و STZ0.4-0.4 علاوه بر عناصر فوق، حاوی عنصر Ti می‌باشد همچنین مقدار Si با افزایش درصد محلول افزایش یافته است، که نشان‌دهنده قرارگیری موفقیت‌آمیز عناصر Si و Ti در بستر زئولیت است. نتایج آزمون EDX نتایج آزمون FTIR را تایید می‌کند.

جدول ۲: نتایج آنالیز EDX زئولیت و هیبریدهای STZ 0.2-0.4 و STZ0.4-0.4

نمونه	میزان عناصر (%)			
	Ti	Na	Si	Al
زئولیت	۰	۱۷,۵۴	۴۲,۳۴	۴۰,۱۲
STZ0.2-0.4	۳۲,۸۶	۱۲,۰۸	۳۶,۱۹	۱۷,۸۷
STZ0.4-0.4	۴۲,۲۷	۸,۲۴	۳۰,۵۲	۱۸,۹۷

### ۳-۴- آنالیز حرارتی

شکل ۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی زئولیت، STZ 0-0.4، STZ 0.2-0.4، STZ 0.2-0.2، STZ 0.4-0.2 و STZ 0.4-0.4 را نشان می‌دهد. این آزمون به منظور بررسی تاثیر افزوده شدن  $TiO_2$  و  $SiO_2$  در زئولیت و بررسی خصوصیات حرارتی رنگدانه‌ها انجام گرفته است. منحنی TGA رنگدانه‌ها را می‌توان به ۳ ناحیه تقسیم نمود. مرحله اول از دمای اتاق تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده که کاهش وزن به دلیل حذف فیزیکی

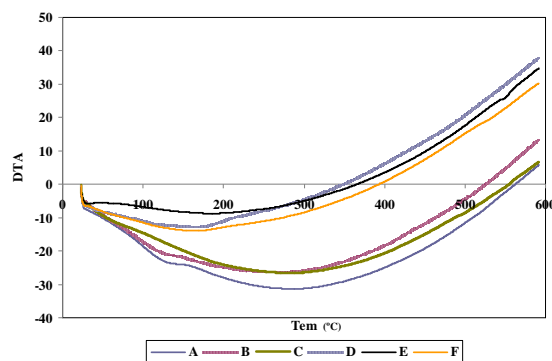
رنگ اندازه‌گیری شود. هرگونه کاهش در روشنایی رنگدانه‌ها می‌تواند به عنوان انعکاس کم ذرات نتیجه شود. مولفه  $a^*$  شامل محور قرمز-سبز و مولفه  $b^*$  بیانگر محور آبی-زرد است.  $C^*$  بیانگر خلوص رنگدانه‌ها است [۲۰-۱۷]. با توجه به نتایج، مقدار روشنایی ( $L^*$ ) به طور کلی کاهش یافته است. کاهش در مقادیر  $L^*$  می‌تواند به دلیل خصوصیات نوری ذرات تیتانیم و سیلیس باشد. همچنین جدول ۳ نشان می‌دهد که مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  رنگدانه‌های اصلاح شده در مقایسه با زئولیت عمل نشده افزایش یافته است و رنگدانه‌ها به زردی متمایل شده‌اند.

جدول ۳: مختصات‌های رنگی زئولیت عمل نشده و رنگدانه‌های تهیه شده.

نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$
زئولیت عمل نشده	۹۹,۰۵	-۰,۳۰	۱,۲۰
STZ 0.2-0.2	۷۳,۰۵	۱,۳۱	۸,۰۱
STZ 0.2-0.4	۷۰,۹۳	۱,۷۰	۱,۷۱
STZ 0.4-0.2	۷۶,۵۴	۱,۱۰	۸,۸۹
STZ 0.4-0.4	۶۷,۳۸	۱,۹۳	۹,۰۲

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه رنگدانه‌های جدید زئولیت  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  توسط قرارگیری نانو ذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم بر سطح زئولیت با روش سل-ژل سنتز شده است. آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز قرارگیری موفقیت‌آمیز ذرات سیلیکا و دی‌اکسید تیتانیوم را بر سطح زئولیت نشان می‌دهد. زئولیت خام کاهش وزن زیادی را به دلیل حذف فیزیکی مولکول‌های آب جذب شده نشان می‌دهد که این کاهش با قرارگیری ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در رنگدانه شدت یافته است. قرارگیری ذرات سیلیکا موجب بهبود مقاومت حرارتی رنگدانه‌ها شده است. این رنگدانه‌ها و به ویژه رنگدانه STZ 0.4-0.2 می‌توانند به عنوان پرکننده در کامپوزیت‌های پلیمری و الیاف جهت افزایش مقاومت حرارتی به کار روند.



شکل ۷: تجزیه و تحلیل حرارتی DTA هیبریدهای مختلف (A) زئولیت، (B) STZ0.4-0.2، (C) STZ0.2-0.4، (D) STZ0.2-0.2، (E) STZ0.4-0.2 و (F) STZ0.4-0.4.

وجود این پیک به دلیل کاهش میزان مولکول‌های آب جذب سطحی شده بر روی لایه‌های زئولیت در اثر عملیات حرارتی می‌باشد. به علاوه مولکول‌های آب لایه‌های درونی در دو رنگدانه B و C مشابه زئولیت اصلاح نشده به تدریج با افزایش دما از ۱۶۰ تا ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد حذف شده‌اند. کاهش وزن در دماهای بالاتر از ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد برای رنگدانه‌های تهیه شده می‌تواند به دلیل گسست و کاهش برهم‌کنش‌های بین  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  و تغییر فاز  $\text{TiO}_2$  در فاز در ترکیب نهایی نسبت داده شود. می‌توان مشاهده کرد که قرارگیری  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  در ترکیب نهایی رنگدانه به طور موثری بر مقاومت حرارتی زئولیت تاثیر دارد.

#### ۳-۵- خصوصیات رنگی

مقادیر مولفه‌های رنگی  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  زئولیت عمل نشده و رنگدانه‌های مختلف تهیه شده در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر رنگی رنگدانه‌ها در فضای رنگی CIELAB مورد بررسی قرار گرفته است که دارای سه محور با مولفه‌های  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  می‌باشند. مولفه  $L^*$  بیان‌کننده روشنایی رنگدانه است و می‌تواند مستقل از ته

#### ۵- مراجع

1. T. Maesen, B. Marcus, Chapter 1 The zeolite scene—An overview. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137(2001), 1-9.
2. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jensen. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier Science B. V., Amsterdam. 2001.
3. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.
4. D. A. Faux, Molecular dynamics studies of sodium diffusion in hydrated  $\text{Na}^+$ -Zeolite-4A. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 10658.
5. Arthur W. Chester, Eric G. Zeolite characterization and catalysis. Derouane, springer, 2009.
6. C. Dotremont, I. F. J. Vankelecom, M. Morobé, J.-B. Uytterhoeven, C. Vandecasteele, Zeolite-Filled PDMS Membranes. 2. Pervaporation of Halogenated Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 101(1997) 2160-2163
7. I. F. J. Vankelecom, C. Dotremont, M. Morobé, J.-B. Uytterhoeven, C. Vandecasteele, Zeolite-Filled PDMS Membranes. 1. Sorption of Halogenated Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 101(1997), 2154-2159
8. I. F. J. Vankelecom, S. D. Beukelaer, J. B. Uytterhoeven, Sorption and Pervaporation of Aroma Compounds Using

- Zeolite-Filled PDMS Membranes. *J. Phys. Chem.* 101(1997), 5186-5190.
9. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J. Tremillon, 4A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers — study of the effect of the constituent monomers. *Polym. Degrad. Stab.* 54(1996) 275-285.
  10. Ş. B. Tantekin-Ersolmaz, Ç. Atalay-Oral, M. Tatlier, A. Erdem-Şenatalar, B. Schoeman, J. Sterte, Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *J. Membr. Sci.* 175(2000) 285-288.
  11. H. Zhang, J. F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* 8(1998) 2073-2076.
  12. M. Nikazar, Kh. Gholivand, K. Mahanpoor, Enhancement of photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> by supporting on clinoptilolite in the decolorization of azo dye direct yellow 12 aqueous solutions. *J. Chinese Chemical Soc.* 54(2007) 1261-1268
  13. X. Meng, Zh. Qian, H. Wang, X. Gao, Sh. Zhang, M. Yang, Sol-gel immobilization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> on hydrophobic clay and its removal of methyl orange from water. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 46(2008) 195-200.
  14. D. W. Breck, Zeolite molecular sieves. John Wiley and Sons: New York, 1974, 29-32.
  15. A. S. Pottier, S. Cassaignon, C. Chaneac, F. Villain, E. Tronc, J. P. Jolivet, Size tailoring of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. *J. Mater Chem.* 13(2003), 877-882.
  16. Aziz, Radhiyah Abd, Sopyan, Iis, Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> powder photocatalyst via sol-gel method: effect of titanium precursor type on powder properties. *J. Inst. Eng.* 70(2009), 34-40.
  17. M. Parvinzadeh, The effects of softeners on the properties of sulfur-dyed cotton fibers. *J. Surf. Deterg.* 10(2007), 219-223.
  18. M. Parvinzadeh, H. Najafi, Textile softeners on cotton dyed with direct dyes: reflectance and fastness assessments. *Tenside Surf. Deterg.* 45(2008), 13-16.
  19. M. Montazer, M. Parvinzadeh, A. Kiumarsi, Colorimetric properties of wool dyed with natural dyes after treatment with ammonia. *Color. Technol.* 120(2004), 161-166.
  20. M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Surface treatment of nano silica with an amino silane: The effect of treating bath pH on the surface chemistry and performance of particle. *J. Color Sci. Tech.* 4(1389), 71-82.