

## بررسی تجربی افزایش خواص خودتمیزشوندگی رزین آلكیدی با استفاده از نانوذرات اصلاح شده اکسیدروی

رضا مهدوی | سید سیامک اشرف طالبش\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

**چکیده:** در این تحقیق، کارایی خاصیت خودتمیزشوندگی رزین آلكیدی حاوی نانوذرات اکسیدروی (ZnO) بررسی شده است. تولید سطوح با خاصیت خودتمیزشوندگی به روش تجزیه فوتوکاتالیستی بر اساس تخریب شیمیایی مواد آلاینده در اثر تابش نور امکان پذیر می باشد. برای این منظور نانوذرات خالص و دوپ شده ZnO به روش سل ژل سنتز شدند. ساختار، مورفولوژی و عملکرد فوتوکاتالیستی ذرات به ترتیب با آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و اسپکتروفوتومتر UV-VIS بررسی گردید. پوشش پلیمری بر پایه رزین آلكیدی از نوع Long Oil و حلال وایت اسپریت تهیه و توسط یک اپلیکاتور با ضخامت ۱۰۰ میکرون بر روی ورق گالوانیزه اعمال گردید. ساختار هگزاگونال با اندازه متوسط ۳۰ نانومتر برای نانوذرات خالص ZnO و ساختار میله ای با اندازه متوسط ۵۰ نانومتر برای نانوذرات دوپ شده ZnO به دست آمد. فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش های اعمال شده با فرارگیری در معرض آلاینده متیل اورانژ و پرتو فرابنفش اندازه گیری و خصوصیات نوری آن با پوشش حاوی نانورنگدانه تیتانیوم دی اکسید (TiO<sub>2</sub>) به عنوان نمونه مرجع مقایسه گردید. با توجه به نتایج، نمونه دوپ شده ZnO بعد از ۶ ساعت تابش، ۴۰ درصد تخریب را داشته است. در حالی که فرم دوپ نشده ZnO و ذرات TiO<sub>2</sub> طی همین مدت به ترتیب ۲۵ و ۳۵ درصد تخریب را به وجود آوردند. بررسی سینتیکی تخریب نشان داد که تخریب به خوبی از معادله سنتیک مرتبه اول پیروی می کند.

**واژگان کلیدی:** اکسیدروی، نانوذرات دوپ شده، خودتمیزشوندگی، رزین آلكیدی، متیل اورانژ.

s\_ashraf@guilan.ac.ir

### ۱- مقدمه

یا دیگر مواد خارجی، به سطح نچسبیده و به وسیله عوامل طبیعی زودده شده، یا اینکه به قدری سست هستند که بتوان با پاک کردن سطح، به آسانی آن را محو نمود [۲]. بنابراین سطوحی که با این مواد پوشش داده می شوند در اثر چسبیدن مولکول های آلی کمتر کثیف می شوند، یا اینکه بعد از کثیف شدن، در تماس با آب می توان این مولکول ها را از سطح بلند کرده و آن را دوباره تمیز نماید

فرایند پاک سازی با صرف هزینه و وقت زیادی همراه است. از این رو استفاده از پوشش هایی که زمینه های تمیز شدن خود به خودی سطوح را فراهم آورند، بسیار مفید می باشد [۱]. یکی از ویژگی های مهم که در پوشش های نانو بنیان مورد توجه قرار گرفته است، کیفیت خود تمیز شوندگی است که در آن، آلاینده ها

[۳]. عامل اصلی در ظهور اولیه مطالعات فوتوکاتالیستی، تیتانیوم دی اکسید معدنی یا تیتانیا می باشد [۴]. روند مطرح شدن تیتانیا به بیش از پنج دهه قبل بر می گردد. در سال ۱۹۶۷، آکیرا فوجی شیما دریافت که تحت تابش پرتوی فرابنفش، تیتانیا می تواند آب را به هیدروژن و اکسیژن تجزیه کند [۵]. مطالعات مذکور نشان داد که لایه های نانومقیاس تیتانیا که با پرتو نور فرابنفش فعال سازی می شوند اثر فوتوکاتالیستی دارند و ترکیبات آلی از جمله ترکیبات موجود در دیواره های سلولی باکتری را به دی اکسید کربن و آب تجزیه می کنند [۶]. نانوذرات اکسید فلزی موجود در پوشش، با تابش اشعه فرابنفش شروع به انجام واکنش می کنند و آلودگی های موجود بر روی سطوح را از طریق فرآیند فتوکاتالیستی تجزیه می کنند. این عمل موجب جدا شدن آلودگی ها از روی سطوح می شود [۷].

در شرایط عادی نانوذرات اکسید فلزی، نوری را جذب می کنند که دارای انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی آن است بطوری که این انرژی باعث ایجاد حامل های بار بصورت حفره هایی با بار مثبت و الکترون هایی با بار منفی می گردد. تعدادی از این حامل های بار ایجاد شده به سطح مهاجرت می کنند. در روی سطح، حفره ها باعث اکسید شدن مولکولهای آلی می شوند، در حالی که الکترون ها با اکسیژن جو ترکیب شده و رادیکال های سوپراکسید ایجاد می کنند. این رادیکال ها به مولکولهای آلی موجود در اطراف خود حمله کرده و به این ترتیب، آلودگی ها را در دمای اتاق به آب و کربن دی اکسید تبدیل می کنند [۸ و ۹]. پهنای نوار عریض مواد نیمه رسانا، سرعت جفت گیری الکترون حفره ها و عدم فعالیت در ناحیه مرئی که بیشترین درصد طیف نور خورشید را دارد، استفاده از این مواد را محدود کرده است [۱۰ و ۱۱]. برای بهبود خواص، چندین روش مانند افزایش نسبت سطح به حجم، بهینه سازی اندازه ذرات، جفت سازی ذرات با دیگر ذرات نیمه رسانا و دوپ فلزات و غیرفلزات به کار گرفته شده است [۱۲ و ۱۳]. حضور عامل اصلاح کننده در کریستال های ذرات به طور چشم گیری باعث کاهش سرعت جفت گیری حامل های بار و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی می شود [۱۴]. در مسیر انتقال الکترون ها و حفره ها به سطح، تمایل شدید به جفت شدن و

بازترکیبی مابین حامل های بار با یکدیگر وجود دارد. این امر باعث خنثی شدن خاصیت اکسید کنندگی و احیا کنندگی می شود. دوپینگ نوعی فرآیند اصلاح است که در آن به جای بعضی از اتم ها یا یون ها در شبکه بلور، اتم ها یا یون های دیگر قرار می گیرد. به عبارت دیگر دوپینگ فرایندی در ساخت نیمه رساناهاست که در آن ناخالصی هایی برای تغییر در ویژگی های فوتوکاتالیستی نیمه رساناها به آنها افزوده می شود [۱۵]. در فرآیند دوپ با وارد کردن یک ناخالصی مناسب به عنوان دام و تله از بازترکیبی الکترون ها و حفره ها جلوگیری می شود [۱۶]. از این رو پژوهشگران زیادی در سراسر دنیا تلاش کردند سطوحی تولید کنند که خاصیت خودتمیز شوندگی به همراه داشته باشد.

Pazokifard و همکاران [۱۷] در مطالعه ای رفتار خودتمیزشوندگی نانوذرات  $TiO_2$  بر روی پوشش های رزینی اکریلیک را مورد بررسی قرار دادند و موفق به تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگی رودامین تحت تابش نور فرابنفش شدند. این پژوهشگران بهبود خاصیت خودتمیزشوندگی با حضور نانوذرات  $TiO_2$  را گزارش دادند.

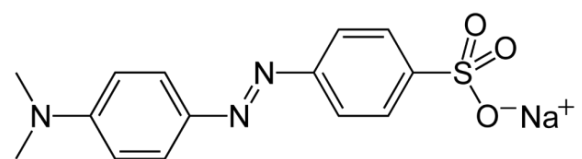
Zho و همکاران [۱۸] در بررسی خاصیت خودتمیزشوندگی نانوذرات  $TiO_2$  بر روی پوشش فلئوئورکربن به وسیله فرآیند فوتوکاتالیستی و آب دوستی از اسید اولئیک به عنوان عامل آلاینده استفاده نمودند و در نتایج خود افزایش خاصیت خود تمیزشوندگی را گزارش دادند.

Fallah و همکاران [۱۹] با استفاده از نانوذرات ZnO اقدام به حذف ماده رنگی متیلن بلو بر روی الیاف سلولزی کردند. این پژوهشگران خاصیت خودتمیزشوندگی را از طریق فرآیند فوتوکاتالیستی و تحت تابش نور فرابنفش بررسی نمودند. در جدول ۱ به طور خلاصه مطالعات صورت گرفته در زمینه خودتمیزشوندگی رزین های پلیمری به کمک نانوذرات اکسید فلزی آورده شده است.

جدول ۱: مطالعات خودتمیزشوندگی رزین های پلیمری به کمک نانوذرات اکسید فلزی

نویسنده	نانو ذره	رزین	حلال	روش اندازه گیری
پازوکی [۱۷]	TiO <sub>2</sub>	اکریلیک	تگزاتول	فوتوکاتالیستی
ژو [۱۸]	TiO <sub>2</sub>	فلوئوروکربن	بوتیل استات	فوتوکاتالیستی آب دوستی
ادورن [۲۰]	TiO <sub>2</sub>	اکریلیک	متاکریلات بوتیل آکریلات	فوتوکاتالیستی
لو [۲۱]	TiO <sub>2</sub>	فلوئوروکربن	پلی اورتان	فوتوکاتالیستی

رنگ‌ها دارای ساختار پیچیده مولکولی، سمی، سرطان‌زا، غیرقابل تجزیه زیستی و پایدار می‌باشند که با ورود به محیط‌زیست اثرات سوئی ایجاد می‌کنند [۲۲]. متیل‌اورانژ با فرمول شیمیایی C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S به عنوان رنگ آلی به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، مواد آرایشی بهداشتی و پلاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌تواند خطرات قابل توجهی را برای محیط‌زیست به وجود بیاورد [۲۳]. شکل ۱ ساختار ملکولی متیل اورانژ را نشان می‌دهد.



شکل ۱: ساختار ملکولی متیل اورانژ

بزرگترین مزیت اکسیدروی که سبب شده بیشتر مورد توجه قرار گیرد، قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی، نسبت به TiO<sub>2</sub> و نیز کارایی فوتوکاتالیستی آن در معرض تابش پرتو فرابنفش می‌باشد. در این مقاله پوشش پلیمری بر پایه رزین آلکیدی از نوع Long Oil و حلال وایت اسپریت تهیه شد. فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش حاوی نانوذرات اکسیدروی با قرارگیری نمونه‌ها در معرض ماده رنگی متیل اورانژ و پرتو فرابنفش بررسی

گردید. نانوذرات اکسیدروی بدون عوامل پایدارکننده و پوششی به روش سل ژل در دمای پایین سنتز گردیدند. هدف یافتن یک روش مناسب به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی و انتخاب جایگزین مناسب برای رنگدانه های TiO<sub>2</sub> به منظور ایجاد سطوح خودتمیزشونده می‌باشد و تلاش شده است تا با کاهش اندازه و اصلاح ساختار نوری اکسیدروی، خواص فوتوکاتالیستی پوشش بهبود یابد.

## ۲- بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

از استات روی (Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) و آلومینیوم نترات (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) به ترتیب به عنوان منبع روی و آلومینیوم استفاده شد. از متانول (CH<sub>3</sub>OH) و آب یون زدایی شده جهت حلال های سنتز استفاده گردید. از سود (NaOH) به عنوان محرک در تشکیل ژل و از اتانول (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) برای شستشو ذرات استفاده شد. ماده رنگی متیل اورانژ به عنوان منبع آلودگی انتخاب گردید. برای ساخت پوشش پلیمری از رزین آلکیدی و حلال وایت اسپریت استفاده شد. همچنین از نانوذرات TiO<sub>2</sub> با ساختار روتیل و اندازه ذره ۳۰ نانومتر جهت مقایسه با نانوذرات سنتز شده استفاده گردید. تمام مواد از شرکت شیمیایی مرک آلمان خریداری شده است.

### روش سنتز

نانوذرات اکسیدروی دوپ شده در غلظت ۵ درصد مولی آلومینیوم (Al) به روش سل ژل سنتز شدند. سل اکسیدروی با اضافه کردن استات روی ۰/۲ مولار به متانول آماده شد (محلول A). برای تهیه یون Al<sup>3+</sup>، آلومینیوم نترات ۰/۲ مولار در آب حل گردید (محلول B). در مرحله بعدی محلول B به آرامی و قطره قطره به محلول A اضافه و به مدت ۱۲۰ دقیقه همزده شد تا یک محلول بسیار شفاف بدست آید. در حین همزدن، سود ۱ مولار به تدریج اضافه گردید تا زمانی که pH محلول به ۹ برسد. سوسپانسیون سفید شیری رنگ به مدت ۱۲۰ دقیقه توسط مگنت استایرر همزده شد.

$$\text{Degradation rate \%} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$  غلظت اولیه متیل اورانژ،  $C$  غلظت ماده در زمانی خاص،  $A_0$  جذب اولیه و  $A$  جذب ماده در زمانی خاص می باشد.

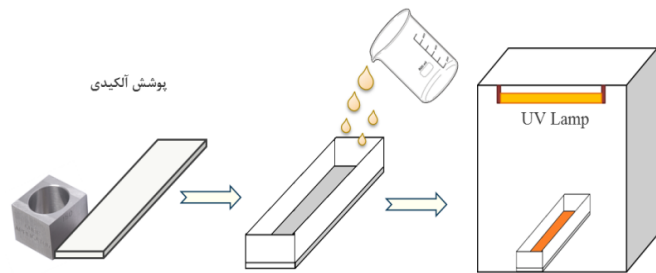
در مرحله بعدی سل به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا فرآیند سل ژل کامل شود. رسوب حاصله به مدت دو ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید. سرانجام پودر ریز سفید رنگ بدست آمد.

## آماده سازی پوشش رزینی

پوشش پلیمری بر پایه رزین آلکیدی از نوع Long Oil و حلال وایت اسپریت تهیه و با نسبت ۷۰ به ۳۰ با یکدیگر مخلوط گردیدند. وایت اسپریت به عنوان پخش کننده برای تشکیل بهتر فیلم پوشش به فرمولاسیون پوشش افزوده شد. در مرحله بعدی ۲۰ درصد وزنی از نانوذرات به عنوان رنگدانه به مخلوط رزین و حلال اضافه شد. مخلوط حاصل در ابتدا ۳۰ دقیقه توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس با استفاده از دستگاه همژنایزر التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه و با قدرت ۴۰۰ وات تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. پوشش توسط یک اپلیکاتور با ضخامت ۲۰۰ میکرون بر روی ورق گالوانیزه با ابعاد ۱۵۰/۶ × ۵۰ × ۰ میلی متر اعمال گردید. نمونه ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط نگهداری و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در داخل آون خشک شدند.

## بررسی خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش

فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش های رزینی با قرارگیری نمونه ها در معرض متیل اورانژ و پرتو فرابنفش بررسی گردید. برای این منظور ۲۵ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه ۷ میلی گرم بر لیتر آماده گردید. نمونه ها در یک ظرف لبه دار هم اندازه با صفحات پوششی قرار داده شدند و لایه ای نازکی از متیل اورانژ بر روی آن ریخته شد. نمونه ها در یک اتاقک تاریک حاوی لامپ فرابنفش قرار گرفتند. با شروع تابش فعالیت تخریب آغاز گردید. با نمونه گیری از محلول متیل اورانژ در فواصل زمانی یک ساعت و اندازه گیری تغییرات جذب UV-VIS، مقدار تخریب فوتوکاتالیستی محاسبه شد. شکل ۲ بصورت شماتیک روش اندازه گیری عملکرد فوتوکاتالیستی پوشش های پلیمری را نشان می دهد. شدت جذب متیل اورانژ در ماکزیمم طول موج جذب (۴۶۰ نانومتر) به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. نرخ تخریب متیل اورانژ توسط معادله (۱) محاسبه گردید [۲۴].



شکل ۲: شماتیک روش اندازه گیری خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش

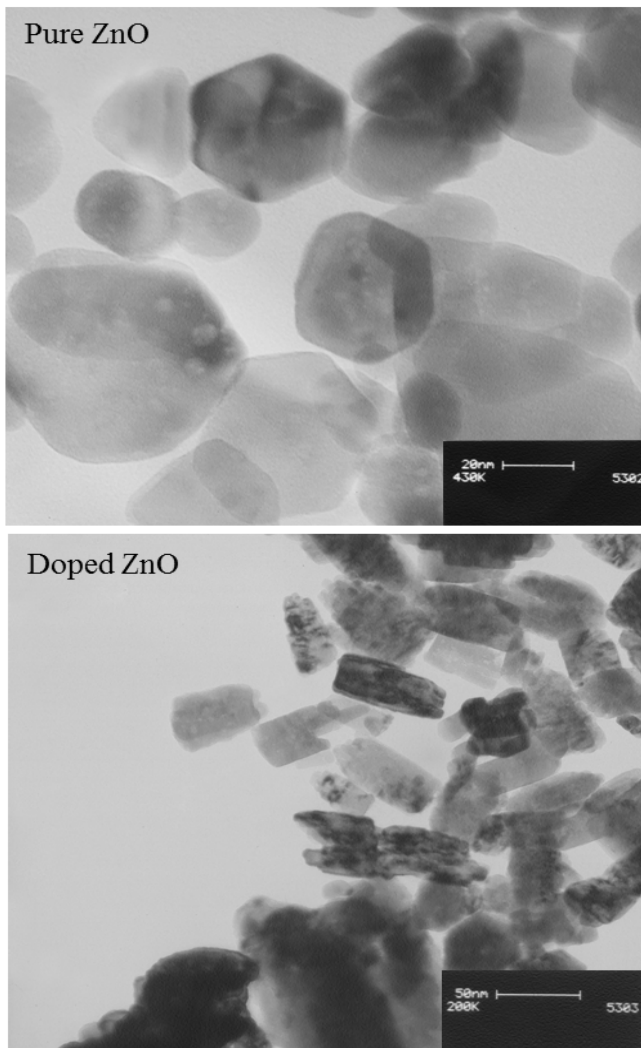
## ۳- نتایج و بحث

### پراش پرتو ایکس نانوذرات:

از آنالیز پراش X-Ray (D8BRUKER with Cu-K $\alpha$ ) جهت بررسی تغییرات ساختاری ذرات سنتز شده استفاده شده است. شکل ۳ الگوی XRD نانوذرات خالص و دوپ شده ZnO را نشان می دهد. تمام پیک های نمایش داده شده با الگوی استاندارد اکسیدروی (JCPDS 36-1425) مطابقت می کند. پیک های پراش، نفوذ کامل یون های فلزی دوپ شده در شبکه های کریستالی ZnO را نشان می دهد که ناشی از غلظت بسیار کم عنصر دوپ شده نسبت به ZnO می باشد [۲۵]. با توجه به الگوهای XRD، شدت پیک ها در ذرات دوپ نشده نسبت به ذرات دوپ شده وسیع تر می باشد که این امر نشان از مهار یون Al دوپ شده در کریستال های ZnO می باشد. شدت پیک ها و عرض نسبتا کم آن ها نشان دهنده ی درجه بالای بلورینگی محصولات است [۲۶]. متوسط اندازه کریستال های ذرات سنتز شده با استفاده از معادله شرر [۲۷]:

$$D = (K\lambda) / (B \cos\theta) \quad (2)$$

به طوری که  $D$  متوسط اندازه کریستال،  $B$  پهناي نوار ماکزیمم در نصف ارتفاع،  $K$  ثابت معادله شرر (0.89)،  $\lambda$  و  $\theta$  به ترتیب

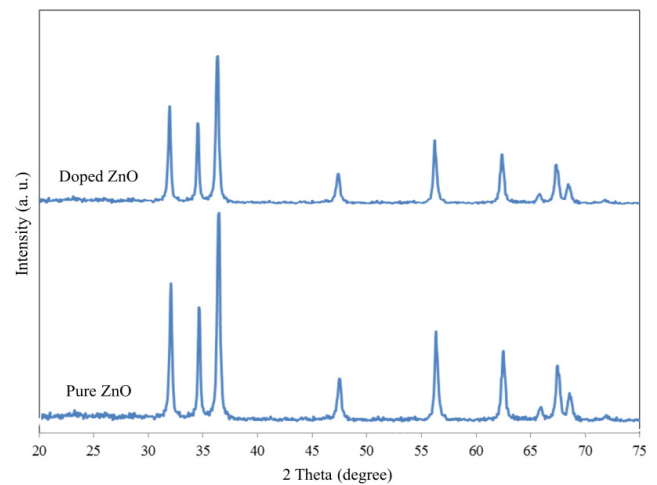


شکل ۴: تصویر TEM نانوذرات خالص اکسیدروی

## طیف جذب و فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش:

در شکل ۵ تغییرات طیف جذب متیل اورانژ با رزین آلکیدی حاوی نانوذرات خالص و دوپ شده ZnO طی زمان های مختلف تحت تابش پرتو فرابنفش نشان داده شده است. با افزایش زمان از ۰ تا ۶ ساعت شدت پیک ماکزیمم (۴۶۰ نانومتر) با توجه به تخریب متیل اورانژ کاهش یافته است. این کاهش شدت جذب برای پوشش آلکیدی حاوی نانوذرات دوپ شده بیشتر نمایان است. فشردگی منحنی جذب در پوشش حاوی ذرات اصلاح شده به معنای کارایی بالای پوشش از لحاظ فوتوکاتالیستی می باشد [۳۰].

طول موج و زاویه اشعه X می باشند. با استفاده از این معادله اندازه کریستال های نانوذرات خالص و دوپ شده ZnO به ترتیب ۱۲ و ۱۰ نانومتر محاسبه گردید. نتایج پراش X-Ray نشان داد متوسط اندازه کریستال ذرات با دوپ فلز Al به مقدار کمی کاهش می یابد که دلیل این امر بدلیل شکل گیری پیوند Al-O-Zn روی نمونه دوپ شده که مانع از رشد کریستال و افزایش اندازه ذرات می شود، باشد [۲۸].



شکل ۳: الگوی XRD نانوذرات خالص و دوپ شده اکسیدروی

## مورفولوژی سطحی:

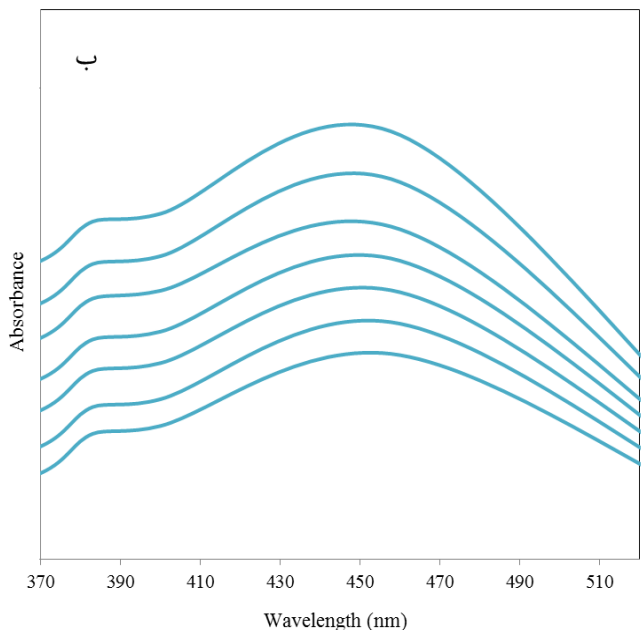
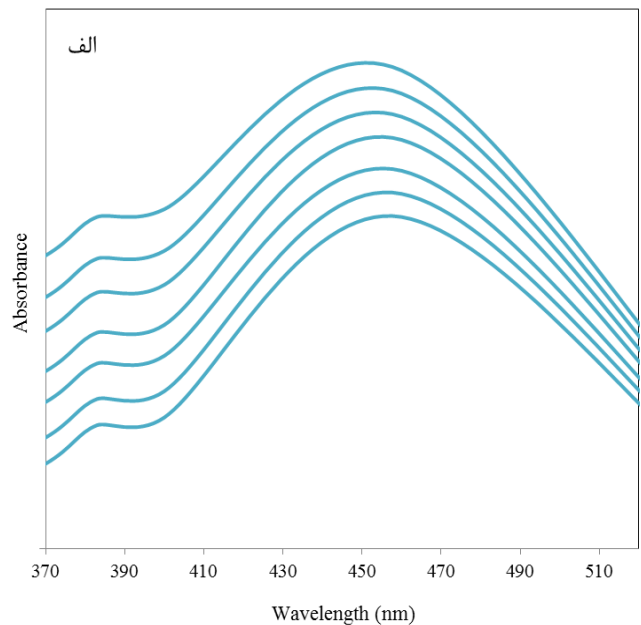
در این تحقیق، به منظور رسیدن به اطلاعات دقیق در مورد ساختار، مورفولوژی و اندازه ذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM- CM 120 Philips) استفاده شده است. شکل ۴ نانوذرات خالص ZnO با ساختار چندوجهی هگزاگونال و اندازه میانگین دانه ۳۰ نانومتر را نشان می دهد. همچنین با توجه به شکل با افزودن ۵ درصد مولی از Al دوپ شده، ساختار ذرات چهار وجهی و مورفولوژی نمونه ها به شکل میله ای تغییر می کند. علت این جابه جایی و تغییر در مورفولوژی، شکل گیری تقابل اکسیدی ما بین ZnO و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می باشد [۲۵].

فرم دوپ نشده ZnO و ذرات TiO<sub>2</sub> طی همین مدت به ترتیب ۲۵ و ۳۵ درصد تخریب را داشته اند. ذرات در مقیاس نانو دارای انحنای زیاد و اتم‌های سطحی بسیار ناپایدار می باشند. بنابراین، این ذرات انرژی سطحی بالایی دارند و به شدت فعال و مستعد برای انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی هستند [۳۱]. دلیل اصلی و تعیین کننده پیدایش خاصیت کاتالیستی در نانومواد، نسبت سطح به حجم بسیار بالای آن‌ها است که هر چه این نسبت بیشتر شود، به دلیل افزایش انرژی سطحی، خاصیت کاتالیستی در نانومواد بیشتر می شود [۳۲]. هنگامی که پرتو نور به سطح پوشش تابیده می شود، الکترون از باند ظرفیت خارج و به باند هدایت می رود. بدین ترتیب یک حفره در باند ظرفیت و یک الکترون در باند هدایت ایجاد می شود. در نتیجه این عمل یون‌های هیدروکسیل (OH) و گونه‌های سوپراکسیدی (O<sub>2</sub>) بوجود می آیند. تولید این عوامل کاهنده و اکسید کننده قوی، سبب نابودی ماده رنگزا بر روی پوشش می شود [۳۳]. پوشش حاوی نانوذرات دوپ شده به علت نقش یون Al<sup>3+</sup> در ممانعت از باز ترکیبی الکترون‌ها و حفره‌ها، بالاترین تخریب را از خود نشان می دهد [۳۴]. تخریب سنتتیکی متیل اورانژ بر روی پوشش آلیکیدی حاوی نانوذرات می تواند با استفاده از معادله سنتتیکی مرتبه اول بیان شود [۳۵].

$$\ln(C_0/C) = Kt$$

(۳)

به طوری که C<sub>0</sub> غلظت اولیه ماده رنگی، C غلظت نهایی ماده رنگی در یک زمان تابش معین و K نرخ ثابت واکنش (min<sup>-1</sup>) می باشد. شکل ۷ رابطه بین Ln(C<sub>0</sub>/C) و زمان تابش را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با توجه مقادیر ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>)، رابطه خطی با تطابق خوب بین معادله سینتیکی مرتبه اول و نتایج تجربی تخریب وجود دارد که بیانگر پیروی فرایند فوتوکاتالیستی از معادله سینتیکی مرتبه اول می باشد. شیب نمودار، ثابت واکنش (K) و میزان فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان می دهد [۳۶]. پوشش حاوی نانوذرات دوپ شده ZnO از میان پوشش‌های رزینی آماده شده دارای بالاترین شیب می باشد. بنابراین از کارایی بالاتری در فرایند تخریب نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار هستند.



شکل ۵: طیف جذب UV-VIS پوشش رزینی حاوی نانوذرات (الف) خالص ZnO و (ب) دوپ شده ZnO آغشته به متیل اورانژ

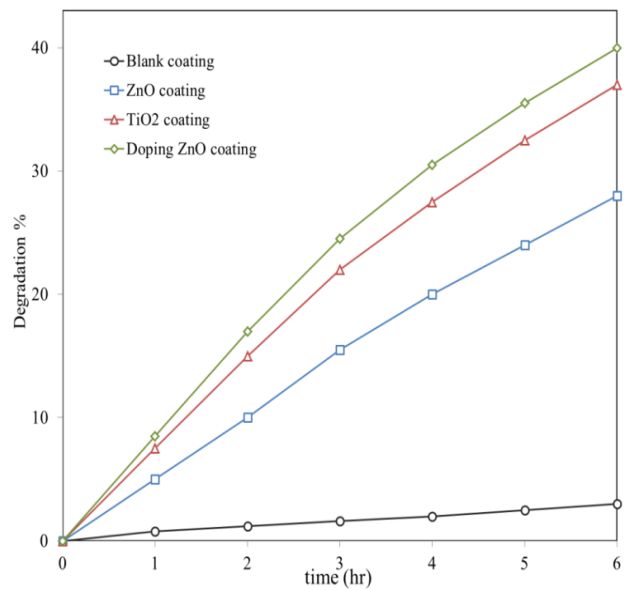
شکل ۶ تخریب نوری متیل اورانژ توسط پوشش‌های رزینی حاوی نانورنگدانه‌های ZnO و TiO<sub>2</sub> را نشان می دهد. همانطور که از این شکل به خوبی می توان دریافت، پوشش حاوی ذرات دوپ شده ZnO تخریب بالاتری داشته است به طوری که که بعد از ۶ ساعت حدود ۴۰ درصد تخریب را به وجود آورده است در حالی که

## ۴- نتیجه گیری

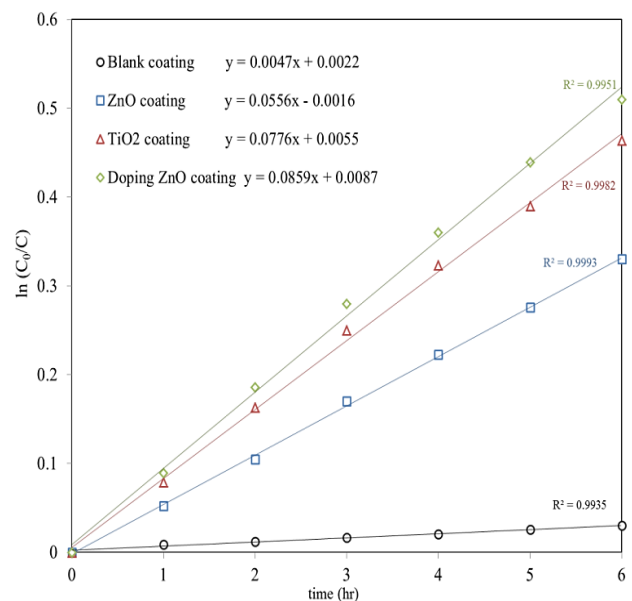
در این تحقیق نانوذرات اصلاح شده ZnO به روش سل ژل جهت بررسی خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش پلیمری از نوع آلکیدی سنتز شد. اصلاح ساختار نواری ذرات با استفاده از فرایند دوپ کردن یون های فلزی آلومینیوم ( $Al^{3+}$ ) صورت گرفت و اثر نانوذرات سنتز شده بر روی ساختار، مورفولوژی و خاصیت فوتوکاتالیستی پوشش آلکیدی بررسی گردید. با توجه به نتایج، مورفولوژی نانوذرات ZnO با دوپ کردن از ساختار هگزاگونال به میله ای تغییر شکل می یابد. فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش های رزینی حاوی نانوذرات اکسیدروی با قرارگیری نمونه ها در معرض متیل اورانژ و پرتو فرابنفش بررسی و با پوشش حاوی نانو ذرات  $TiO_2$  به عنوان نمونه مرجع مقایسه گردید. نتایج نشان داد نمونه دوپ شده نانوذرات ZnO به علت نقش یون  $Al^{3+}$  در ممانعت از باز ترکیبی الکترون ها و حفره ها تخریب بالاتری نسبت به نانوذرات خالص ZnO و  $TiO_2$  داشته است. بررسی توان تخریب فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسیدروی و مقایسه آنها با نمونه های مرجع نشان دهنده ی پتانسیل بالای این ماده برای انجام واکنش های خودتمیزشوندگی می باشد.

## مراجع

- [1] R. Blossey, "Self-cleaning surfaces virtual realities", Nature Materials, 2, 301-306, 2003.
- [2] S. Niederhausern, M. Bondi, "Self-Cleaning and Antibacterial Ceramic Tile Surface", Journal of the American Ceramic Society, 10, 949-956, 2013.
- [3] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Naira, S. Ramakrishna, "A review on self-cleaning coatings, Journal of Materials Chemistry", 21, 16304-16322, 2011.
- [4] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", Journal of Hazardous Materials B, 11, 2269-2278, 2004.



شکل ۶: تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورانژ توسط پوشش های رزینی حاوی نانوذرات



شکل ۷: مدل سنتیکی تخریب ماده رنگی متیل اورانژ با استفاده پوشش های رزینی حاوی نانوذرات

- photocatalysts”, Applied Catalysis A: General, 375, 1–11, 2010.
- [15] E. Ghouli, M. Kraini, O. Lemine, “Sol–gel synthesis, structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles”, Journal of Electronic Materials, 26, 2614–2621, 2015.
- [16] R. Mahdavi, S. S. Ashraf Talesh, “Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles”, Advanced Powder Technology, 28, 1418–1425, 2017.
- [17] Sh. Pazokifard, M. Esfandeh, M. Mirabedini, Z. Ranjbar, “Investigating the role of surface treated titanium dioxide nanoparticles on self-cleaning behavior of an acrylic facadecoating”, Journal of Coatings Technology and Research, 2, 175–187, 2013.
- [18] Y. Zhou, M. Li, X. Zhong, Zh. Zhu, “Hydrophobic composite coatings with photocatalytic self-cleaning properties by micro/nanoparticles mixed with fluorocarbon resin”, Ceramics International, 41, 5341–5347, 2015.
- [19] H. Fallah Moafi, A. Fallah Shojaie, M. A. Zanjanchi, “Photocatalytic self-cleaning properties of cellulosic fibers modified by nano-sized zinc oxide”, Thin Solid Films, 519, 3641–3646, 2011.
- [20] E. González, A. Bonnefond, C. Barrasa, “Photoactive self-cleaning polymer coatings by TiO<sub>2</sub> nanoparticle Pickering miniemulsion polymerization”, Chemical Engineering Journal, 281, 209–217, 2015.
- [21] X. Lu, G. Yu, Q. Tan, B. Hu, J. Zhang, Q. Dong, “Preparation and characterization of transparent fluorocarbon emulsion doped with antimony tin oxide and TiO<sub>2</sub> as thermal-insulating and self-cleaning coating”, Journal of Coatings Technology and Research, 11, 567–574, 2014.
- [22] M. Safari, M.H. Rostami, M. Alizadeh, S.A. Nakhli, R. Aminzadeh, “Response surface analysis of photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether by core/shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanoparticles”, [5] Ch. Tang, V. Chen, “The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/ UV in an an nular photoreactor”, Water Research, 38, 2775–2781, 2004.
- [6] K. WS, H. PH, “Solar Photocatalytic decolorization of Methylene in water”, Chemosphere, 45, 77–83, 2001.
- [7] L. Xiande, Y. Gang, T. Quan, H. Bonian, J. Zhang, Q. Dong, “Preparation and characterization of transparent Fluorocarbon emulsion doped with antimony tin oxide and TiO<sub>2</sub> as thermal-insulating and self-cleaning coating”, Journal of Coatings Technology and Research, 11, 567–574, 2014.
- [8] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, Z. Li, A. S. Biris, “Polyvinylpyrrolidone-Directed Crystallization of ZnO with Tunable Morphology and Band gap”, Advanced Functional Materials, 17, 3897–3905, 2007.
- [9] S. K. Moosvi, K. Majid, “Synthesis and characterization of PTP/[Fe(CN)<sub>3</sub>(dien)]H<sub>2</sub>O nanocomposite; study of electrical, thermal and photocatalytic properties”, Chemical physics, 478, 110–117, 2016.
- [10] K. P. Raj, K. Sadaiyandi, A. Kennedy, R. Thamizselvi, “Structural, optical, photoluminescence and photocatalytic assessment of Sr-doped ZnO nanoparticles”, Materials Chemistry and Physics, 183, 24–34, 2016.
- [11] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, Progress in Solid State Chemistry, 32, 33–177, 2004.
- [12] R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, “Enhanced nanocatalysts”, Materials Science and Engineering, 73, 1–13, 2012.
- [13] C. Yu, K. Yang, Y. Xie, Q. Fan, J.C. Yu, Q. Shua, C. Wang, “Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability”, Nanoscale, 5, 2142–2151, 2013.
- [14] U.G. Akpan, B.H. Hameed, “The advancements in sol–gel method of doped-TiO<sub>2</sub>



- [32] Sh. Chaturvedi, P. Dave, N. Shah, "Applications of nano-catalyst in new era", *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 307-325, 2012.
- [33] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, "The Science and Engineering of Materials", sixth ed., Cengage Learning, Boston, 2011.
- [34] D. Chen, Sh. Chen, H. Quan, Zh. Huang, L. Lu, X. Luo, L. Guo, "Synergetic effects of W<sup>6+</sup> doping and Au modification on the photocatalytic performance of mesoporous TiO<sub>2</sub> clusters", *Advanced Powder Technology*, 26, 1590-1596, 2015.
- [35] J.Z. Kong, A.D. Li, X.Y. Li, H.F. Zhai, W.Q. Zhang, Y.P. Gong, H. Li, D. Wu, "Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle", *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 1359-1364, 2010.
- [36] R. Mahdavi, S. S. Ashraf Talesh, "The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method", *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 504-510, 2017.
- Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12, 1447-1453, 2014.
- [23] N. Sapari, "Treatment and reuse of textile wastewater by overland flow", *Journal Desalination*, 106, 179-182, 1996.
- [24] M. Fua, Y. Lia, S. wua, P. Lua, J. Liua, F. Donga, "Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles", *Applied Surface Science*, 258, 1587-1591, 2011.
- [25] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, X. Ding, "Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO prepared by the sol-gel method", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 145803-145807, 2009.
- [26] S.S. Alias, A.B. Ismail, A.A. Mohamad, "Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation", *Journal of Alloys and Compounds*, 499, 231-237, 2010.
- [27] M. Nasir, S. Bagwasi, Y. Jiao, F. Chen, B. Tian, J. Zhang, "Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO<sub>2</sub> prepared through hydrothermal method", *Chemical Engineering Journal*, 236, 388-397, 2014.
- [28] P. Kadam, C. Agashe, S. Mahamuni, "Al-doped ZnO nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, 104, 103501-103504, 2008.
- [29] L.X. Cao, A.M. Huang, F.J. Spiess, S.L. Suib, "Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO<sub>2</sub> photocatalysts", *Journal of Catalysis*, 188, 48-57, 1999.
- [30] R. Slama, J. El Ghoul, K. Omri, A. Houas, L. El Mir, F. Launay, "Effect of Ca-doping on microstructure and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 7939-7946, 2016.
- [31] X. Zhang, Yu Chen, Sh. Zhang, C. Qiu, "High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles", *Separation and Purification Technology*, 172, 236-241, 2017.

# Experimental Investigation of Enhanced Selfcleaning Properties of Alkyd Resin by Modified Zinc Oxide Nanoparticles

R. Mahdavi, S.S. Ashraf Talesh \*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht

**Abstract:** In this research, the efficiency of the self-cleaning property of alkyd resin containing zinc oxide (ZnO) nanoparticles has been investigated. For this purpose, pure and doped ZnO nanoparticles were synthesized by sol-gel method. The structure, morphology and photocatalytic performance of particles were investigated by X-Ray diffraction analysis (XRD), transient electron microscopy (TEM) and UV-VIS spectrophotometer, respectively. The polymeric coating based on the alkyd resin from the type of long oil and white spirit solvent was prepared and was applied on the galvanized sheet by an applicator with a thickness of 100 microns. Hexagonal structure with an average size of 30 nm and rod-like structure with an average size of 50 nm were obtained for pure ZnO nanoparticles and doped ZnO nanoparticles, respectively. According to the results, doped ZnO sample after 6 hours radiation, has had 40 % of degradation. While undoped ZnO form and TiO<sub>2</sub> particles at the same time have created 25 % and 35 % of degradation, respectively. The kinetic investigation of degradation showed that degradation follows well the first order kinetic equation.

**Keywords:** Zinc oxide, Doped nanoparticles, Self-cleaning, Alkyd resin, Methyl orange