

سنتر و مشخصه یابی نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع در محیط آب فوق بحرانی*

مقاله پژوهشی

مرتضی گل محمدی^(۱) هادی نصیری^(۲)

چکیده در این تحقیق امکان نشان دادن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی پایه معدنی بنتونیت در محیط آب فوق بحرانی مورد بررسی قرار گرفته است. فرایند تولید نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع در یک راکتور از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به حجم ۲۰ میلی لیتر انجام شد. دمای سنتر 480°C و مدت زمان آن دو ساعت بود. نانوکامپوزیت تولیدی سپس به منظور تأیید نشانده شدن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی پایه توسط آنالیزهای مختلف نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. هم چنین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوکامپوزیت نیز با استفاده از آنالیز BET تعیین شد. ظهور پیک های مربوط به دی اکسید قلع در طیف XRD نانوکامپوزیت، مؤید سنتر موفق نانوذرات بر روی بنتونیت است. نشسته شدن نانوذرات دی اکسید قلع با اندازه کمتر از ۱۵ نانومتر بر روی صفحات بنتونیت با توجه به تصاویر SEM و TEM تأیید شد. نانوکامپوزیت تولیدی به دلیل داشتن بنتونیت در ساختار خود دارای سطح ویژه $50/316\text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات cm^3/g ۰/۱۳ بود که آن را مستعد استفاده به عنوان کاتالیست در واکنش های مختلف می کند.

واژه های کلیدی آب فوق بحرانی، نانوکامپوزیت، بنتونیت، دی اکسید قلع، مشخصه یابی.

مقدمه

مورد توجه محققان قرار گرفته است. اگر دما و فشار آب به بالاتر از حالت بحرانی خود برسد ($T_c = 374^{\circ}\text{C}$ و $P_c = 221\text{ barg}$) آب فوق بحرانی ایجاد می شود. آب فوق بحرانی خواص متفاوتی نسبت به آب مایع یا بخار آب دارد و این خواص را می توان با تغییر فشار و دما تغییر داد؛ به عنوان مثال، چگالی و ویسکوزیته در شرایط نزدیک به نقطه بحرانی به شدت تغییر می کند [8]. آب فوق بحرانی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود، یک سری مزایای فنی از جمله استفاده از آن به عنوان محیط مناسب برای تولید ذرات و هم چنین طیف وسیعی از واکنش های شیمیایی از جمله واکنش های تخریب مواد شیمیایی سمی، ارتقای نفت سنگین، تولید هیدروژن از طریق گازی سازی زیست توده و غیره ارائه می دهد. یکی از کاربردهای جذاب آب فوق بحرانی، استفاده از آن به عنوان بستری برای تولید نانوذرات مختلف است. سرعت بالای واکنش ها و دوست دار

اکسیدهای فلزی به دلیل کاربردهای فراوان آن ها از جمله استفاده در طیف وسیعی از واکنش های کاتالیستی، جاذب برای جذب انواع آلاینده ها، تصفیه آب و فاضلاب، تولید و ذخیره انرژی و ... بسیار مورد توجه هستند [1]. کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانو می تواند با افزایش سطح ویژه آن موجب بهبود عملکرد ذرات در کاربردهای مختلف شود. در طول دهه های گذشته روش های مختلفی برای تولید نانوذرات ارائه شده است که مهم ترین آنها عبارت اند از روش های شیمیایی نظیر سل-ژل [2]، هم رسوبی [3] و احتراقی [4] روش های فیزیکی نظیر آسیاب توپی [5] و روش های سبز مانند سنتر در حضور عصاره استخراج شده از گیاهان [6]، روش هیدروترمال و هیدروترمال در آب فوق بحرانی [7]. در این بین روش آب فوق بحرانی به دلیل سادگی، سرعت سنتر بالا و استفاده حداقلی از مواد شیمیایی در دهه های اخیر

* تاریخ دریافت مقاله ۱۷/۷/۱۴۰۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۷/۸/۱۴۰۰ می باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند.

Email: golmohammadi@birjandut.ac.ir

(۲) استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند.

معدنی نظیر بتونیت و کائولن اشاره کرد [14]. در بین این پایه کاتالیست‌ها، بتونیت به دلیل فراوانی، ارزانی و خواص مورفولوژی قابل قبول نظیر سطح ویژه بالا و قابلیت جذب بسیار بالای محلول‌های آبی در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. نانوذرات گوناگون نظیر دی اکسید قلع [15]، اکسید روی [16]، اکسید نقره [17] و غیره به روش‌های مختلف بر روی بتونیت نشانده شده و عملکرد آن‌ها در واکنش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس یافته‌های این محققان استفاده از نانوکامپوزیت شامل نانوذرات اکسید فلزی و بتونیت در مقایسه با نانوذرات به تنهایی موجب بهبود عملکرد کاتالیستی می‌شود و بازیابی کاتالیست‌ها را تسهیل می‌کند. آن‌ها این بهبود عملکرد را به خواص بتونیت نظیر قابلیت جذب سطحی بتونیت و هم‌چنین تخلخل و سطح ویژه بالای آن نسبت می‌دهند. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که اولاً در حین فرایند سنتر، نانوذرات به خوبی در خلل و فرج بنشینند و در نتیجه مکان‌های فعال فراوان با درجه پخش مناسب ایجاد شود و ثانیاً به دلیل خواص جذب سطحی بتونیت، مولکول‌های واکنش‌دهنده در حین انجام واکنش‌های مورد نظر، به خوبی بر روی مکان‌های فعال جذب شوند و احتمال واکنش و در نتیجه کارایی کاتالیست افزایش یابد.

در تحقیق حاضر، نانوذرات دی اکسید قلع در محیط آب فوق‌بحرانی بر روی بتونیت نشانده شدند تا نانوکامپوزیت بتونیت-دی اکسید قلع تولید شود. سپس نانوکامپوزیت ساخته شده، توسط آنالیزهای مشخصه‌یابی شد تا خواص مختلف آن مورد ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

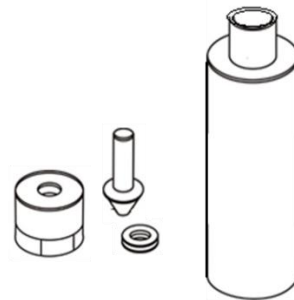
نمک کلراید قلع ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) با خلوص بالای ۹۸ درصد از شرکت مرک تهیه شد. بتونیت اصلاح شده با خلوص بالا از یکی از معادن شهرستان بیرجند خریداری شد. آب دو بار تقطیر شده در تمامی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

محیط‌زیست بودن این روش به دلیل استفاده حداقلی از مواد شیمیایی مهم‌ترین مزایای استفاده از آب فوق‌بحرانی است [9]. در دمای معمولی به دلیل بالا بودن ثابت دی‌الکتریک آب، نمک‌های معدنی به راحتی در آن حل می‌شوند. با افزایش دما ثابت تفکیک آب بالا می‌رود و پیش‌ماده فلزی محلول در آب، آب‌کافت می‌شود که منجر به تولید هیدروکسید فلزی می‌شود. با افزایش بیشتر دما و تغییر حالت آب به آب فوق‌بحرانی به دلیل کاهش شدید ثابت دی‌الکتریک، این نمک‌ها دیگر محلول نمی‌شوند، درجه فوق‌اشباع محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه نرخ هسته‌زایی نیز به شکل قابل توجهی بالا می‌رود. در نهایت نانوذرات اکسید فلزی طی یک واکنش آب‌زدایی به سرعت و به طور مداوم تشکیل می‌شوند. هم‌چنین انجام واکنش‌های شیمیایی در شرایط فوق‌بحرانی امکان تغییر محیط واکنش را از طریق تغییر در خواص حلال با تغییر فشار فراهم می‌کند [10]. افزایش فشار موجب افزایش حلالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و حذف محدودیت‌های انتقال بین فازی می‌شود. علاوه بر این، سیالات فوق‌بحرانی می‌توانند مخلوط‌های تک‌فاز و هم‌گن از واکنش‌دهنده‌ها را تشکیل دهند که هیچ مانعی برای محدود کردن سرعت انتقال جرم ایجاد نمی‌کند و از این طریق سرعت واکنش افزایش می‌یابد [11].

یکی از مشکلات استفاده از نانوذرات در واکنش‌های کاتالیستی ناهم‌گن مختلف پخش شدن آن‌ها در واکنش پس از واکنش و دشواری بازیابی آن‌ها است. برای غلبه بر این مشکل معمولاً نانوذرات را بر روی یک پایه می‌نشانند [12]. موادی برای پایه کاتالیست مناسب هستند که از سطح ویژه، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالایی برخوردار باشند و هم‌چنین قابلیت پراکندگی نانوذرات در سطح زیادی را از خود نشان دهند. علاوه بر این، خواص شیمیایی و فیزیکی سطح پایه می‌تواند بر فعال شدن نانوذرات تأثیر بگذارد و از آن طریق خصوصیات کاتالیست‌های نشانده شده را بهبود دهد [13]. در مطالعات آزمایشگاهی و صنعتی، پایه‌های کاتالیست مختلفی بررسی و استفاده شده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به سیلیکا، آلومینا، تیتانیا و برخی خاک‌های

روش تولید نانوذرات

برای سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع به روش آب فوق بحرانی، از یک راکتور ناپوسته با حجم ۲۰ میلی لیتر استفاده شد. جنس بدنه راکتور از آلیاژ فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ بود که طرح شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده است. این راکتور از قسمت‌های مختلف شامل محفظه، مخروط آب بندی، کله گی و واشر تشکیل شده است. برای انجام آزمایش‌ها پس از بارگذاری واکنش دهنده‌ها درون محفظه راکتور، مخروط آب بندی بر روی خروجی محفظه قرار داده می شود و روی آن واشر قرار می گیرد. سپس راکتور با محکم کردن کله گی بر روی مخروط، کاملاً آب بندی می شود. برای تولید نانوذرات، ابتدا محلول ۰/۱ مولار کلراید قلع تهیه شد. سپس ۶ میلی لیتر از این محلول به همراه ۱ گرم پودر بنتونیت درون یک بشر ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی یک همزن مغناطیسی تحت اختلاط قرار گرفتند. سپس مخلوط برای انجام واکنش درون راکتور ریخته و درب محفظه راکتور به صورت کامل بسته شد. راکتور حاوی مخلوط فوق به مدت ۲ ساعت درون کوره‌ای با دمای ۴۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از اتمام زمان ذکر شده، مواد داخل راکتور پس از ریخته شدن داخل یک بشر، برای ده دقیقه و با سرعت ۱۰ هزار دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا نانوکامپوزیت تولید شده که درون محلول پخش است، جمع آوری شود. محصول تولید شده سه مرتبه متوالی با آب مقطر شسته شد و مجدد تحت سانتریفیوژ قرار گرفت تا احتمال حضور ناخالصی بر روی سطح ذرات از بین برود. مواد ته نشین شده نهایی روی شیشه ساعت ریخته شد و برای خشک شدن در دمای محیط به آن ۲۴ ساعت زمان داده شد.



شکل ۱ طرح شماتیک راکتور مورد استفاده برای تولید نانوذرات

مشخصه یابی

در این تحقیق برای آزمون پراش اشعه ایکس از دستگاه Philips مدل PW 1800، از زاویه ۵ الی ۷۰ درجه و اشعه Cu (K α) با طول موج ۰۱۵۴۰۶/۱ نانومتر با طول گام ۰/۰۲ استفاده شد. هم چنین بررسی‌های میکروسکوپی توسط میکرو سکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت KYKY مدل EM-3200 در دو بزرگنمایی ۵ و ۱۰ هزار برابر و هم چنین میکروسکوپ الکترونی عبوری با دستگاه LEO 912AB با مقیاس ۱۰۰ نانومتر انجام شدند. دستگاه Quantachrome instruments Nova-2000e برای بررسی میزان مساحت سطح ویژه (آزمون BET) مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون برای پاک سازی سطح نمونه، ابتدا از دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد استفاده شد و سپس در دمای ۱۹۶- درجه سانتی گراد، توسط گاز نیتروژن آزمایش انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج مشخصه یابی نانوکامپوزیت

الگوی XRD بنتونیت و نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع در شکل (۲) نشان داده شده است. باتوجه به الگوی مربوط به بنتونیت خالص، می توان نتیجه گرفت که کوارتز، کریستوبالیت و مونت موریلونیت اجزای اصلی بنتونیت مورد استفاده را تشکیل می دهند [18]. برای نمونه بنتونیت، پیک های پراش واقع شده در حدود ۲۵، ۷، ۲۰ و ۶۲ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۱)، (۱۱۰) و (۰۶۱) مونت موریلونیت است. علاوه بر این، پیک های ظاهر شده در حدود ۲۵، ۲۲، ۲۸ و ۳۲ درجه مربوط به کریستوبالیت با شماره (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۱۰۲) است. پیک مربوط به کوارتز نیز در حدود ۲۷ و ۳۶ درجه با شماره (۰۱۱) و (۲۰۰) قابل مشاهده است. همان طور که در طیف مربوط به نانوکامپوزیت مشخص است علاوه بر این که شدت برخی پیک ها افزایش یافته است (۲۵، ۲۷ و ۶۲ درجه)، برخی پیک های جدید نیز ظاهر شده است (۲۵، ۳۴، ۵۲ و ۵۵ درجه) که مربوط به نانوذرات دی اکسید قلع نشانده شده

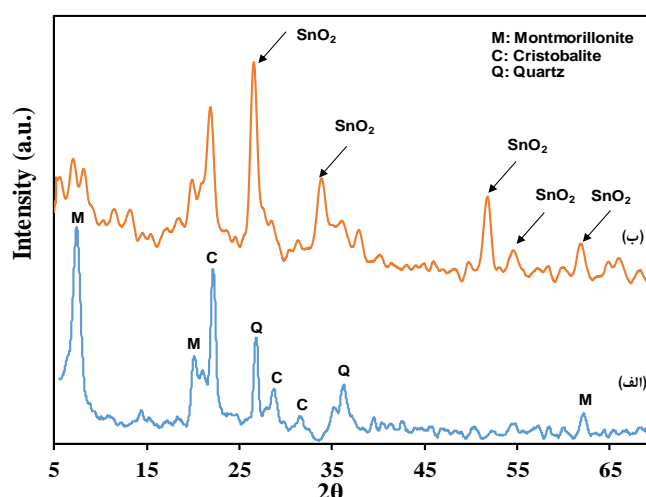
اتفاق افتاده است. احتمال می رود همین مسئله برای ذرات دی اکسید قلع نیز رخ داده باشد. برای بررسی این موضوع تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از این نانوکامپوزیت در شکل (۴) آورده شده است.

در شکل (۴) با توجه به مقیاس تصویر (۱۰۰ نانومتر) و کوچک تر بودن اندازه ذرات موجود، سنتر موفقی ذرات دی اکسید قلع به صورت نانوذرات و نشستن آن بر روی پایه بتونیت در محیط آب فوق بحرانی مشاهده می شود. همچنین در این تصویر با توجه به تفاوت رنگ مشاهده شده، می توان تأیید کرد که فرایند کلوخه ای شدن به منظور کاهش انرژی سطح نانوذرات سنتر شده در ذرات دی اکسید قلع بر روی بستر بتونیت نیز رخ داده است.

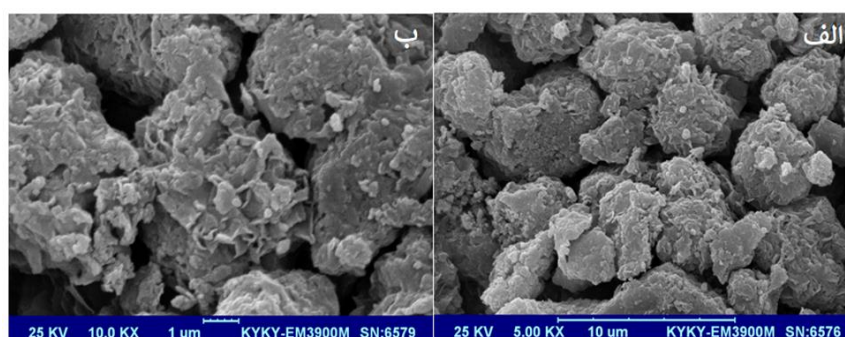
بر روی بتونیت است [6].

مشاهده پیک های مربوط به دی اکسید قلع در طیف مربوط به نانوکامپوزیت، نشان دهنده شدن نانوذرات دی اکسید قلع بر روی بتونیت را به نوبه خود تأیید می کند.

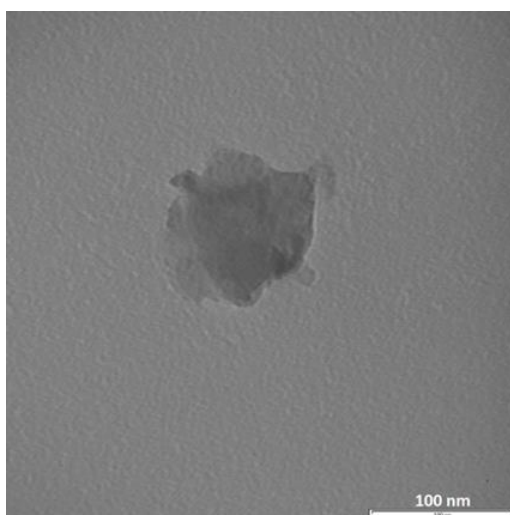
در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت بتونیت-دی اکسید قلع در دو بزرگنمایی ۵ و ۱۰ هزار برابر نشان داده شده اند. همان طور که این تصاویر نشان می دهد، ذرات بزرگ بتونیت با ساختار ورقه ای به عنوان بستر نانوکامپوزیت عمل کرده و بر روی آن نانوذرات دی اکسید قلع به صورت پراکنده قرار گرفته اند. با وجود این که بتونیت اندازه بزرگ تری نسبت به ذرات دی اکسید قلع دارد، فرایند کلوخه ای شدن برای این ذرات



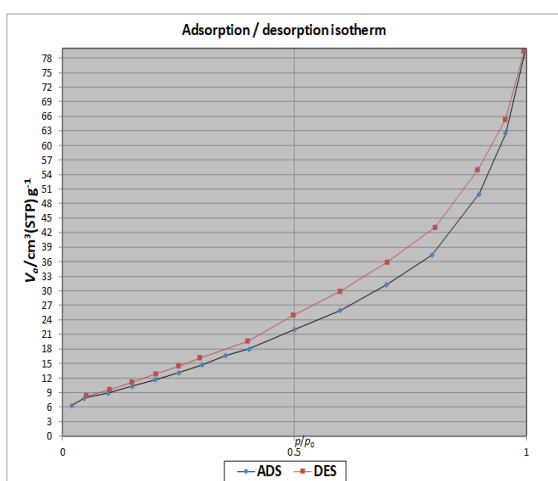
شکل ۲ الگو XRD: (الف) بتونیت خالص، (ب) نانوکامپوزیت بتونیت-دی اکسید قلع



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت بتونیت-دی اکسید قلع: (الف) بزرگنمایی ۵ هزار برابر، (ب) بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع



شکل ۵ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن مربوط به نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع

جدول ۱ خواص تخلخلی نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع تولیدشده در محیط آب فوق بحرانی

مساحت سطح ویژه BET (m ² /g)	اندازه قطر حفرات (nm)	کل حجم حفرات (cm ³ /g)
۵۰/۳۶	۹/۳۰	۰/۱۳

از آنجایی که اولین و مهم‌ترین مرحله در انجام هر واکنش شیمیایی جذب شدن مولکول‌های واکنش‌دهنده بر روی سطح کاتالیست است، استفاده از کاتالیست‌ها با

آنالیز BET به منظور تعیین سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع انجام شد. ایزوترم‌های جذب- واجذب نیتروژن مربوط به این نانوکامپوزیت بنتونیت-دی اکسید قلع در شکل (۵) نشان داده شده است. این ایزوترم برگشت پذیر، دارای یک حلقه هیستریسیس و نسبت به محور فشار نسبی محدب است. بر این اساس این ایزوترم، براساس طبقه بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) در زمره ایزوترم های نوع دوم قرار می‌گیرد [19]. این نوع ایزوترم بیشتر مربوط به مواد غیرمتخلخل یا جاذب‌های ماکرو حفره است. خلاصه نتایج مربوط به این آنالیز در جدول (۱) آورده شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون BET می‌توان گفت که این نانوکامپوزیت قابلیت بالایی برای استفاده به عنوان کاتالیست در طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی به خصوص تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی در محیط آبی دارد؛ چرا که دی اکسید قلع دارای خواص فوتوکاتالیستی بسیار خوبی است و هم‌چنین پایه بنتونیت در محیط آبی متورم می‌شود و خاصیت جذب سطحی بالایی را فراهم خواهد آورد.

نشان‌دهنده نانوذرات دی‌اکسید قلع بر روی یک پایه معدنی یعنی بتونیت در محیط آب فوق‌بحرانی مورد بررسی قرار گرفت. سنتز نانوکامپوزیت بتونیت-دی‌اکسید قلع درون یک راکتور ناپیوسته ۲۰ میلی‌لیتری، در دمای 480°C و در مدت دو ساعت انجام شد. نتایج آنالیزهای مختلف نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان‌دهنده شدن نانوذرات دی‌اکسید قلع بر روی بتونیت را در محیط آب فوق‌بحرانی تأیید کرد. نانوکامپوزیت تولیدی دارای ویژگی‌های کاتالیستی مناسب نظیر اندازه ذرات و توزیع مناسب آن‌ها بر روی پایه و سطح ویژه و حجم حفرات بالا بود. براساس نتایج آنالیز BET نانوکامپوزیت بتونیت-دی‌اکسید قلع به ترتیب دارای سطح ویژه و حجم حفرات به مقدار $50.36\text{ m}^2/\text{g}$ و $0.13\text{ cm}^3/\text{g}$ بود، که آن را یک گزینه مناسب برای استفاده به‌عنوان کاتالیست در انواع واکنش‌های شیمیایی مطرح می‌کند. در مجموع نتایج نشان داد که روش آب فوق‌بحرانی، روشی مناسب و ساده برای تولید و نشان‌دهنده نانوذرات بر روی پایه و تولید نانوکامپوزیت است.

قابلیت جذب سطحی بالا بسیار مورد توجه است. بتونیت به دلیل داشتن ظرفیت جذب سطحی بالا می‌تواند این مرحله از واکنش را تسریع نماید. همان‌طور که قبلاً ذکر شد یکی از ویژگی‌های مهم آب فوق‌بحرانی این است که در این محیط، محدودیت‌های انتقال جرمی بین فازها از بین می‌رود. این بدان معنا است که هسته‌های اولیه دی‌اکسید قلع تشکیل شده، مقاومت‌های انتقال جرمی بسیار کمی پیش روی خود می‌بینند و به راحتی در خلل و فرج بتونیت نفوذ می‌کند و با نشستن در آن، مکان‌های فعال را فراوان با درجه پخش عالی فراهم می‌آورد. در مقابل در روش‌های متداول دیگر نظیر هیدروترمال در دمای معمولی، وجود مقاومت‌های انتقال جرمی مانعی در برابر پخش مناسب نانوذرات بر روی پایه می‌شود و تعداد مکان‌های فعال کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

باتوجه به خواص خارق‌العاده آب فوق‌بحرانی، استفاده از آن، چه به‌عنوان محیطی سبز برای تولید نانوذرات و چه به‌عنوان بستری برای انجام انواع واکنش‌های شیمیایی مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته است. در این مقاله امکان

مراجع

1. Chavali, M. S., Nikolova, M. P., "Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology", *SN Applied Sciences*, Vol.1, No. 6, pp. 1-30. (2019).
2. Dastan, D., "Effect of Preparation Methods on the Properties of Titania Nanoparticles: Solvothermal Versus Sol-Gel", *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 11, pp. 1-13, (2017).
3. Nkurikiyimfura, I., Wang, Y., Safari, B., Nshingabigwi, E., "Temperature-Dependent Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized Via Coprecipitation Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 846, pp. 156344, (2020).
4. Nasiri, H., Khaki, J. V., Sabzevar, M. H., "Fast Prepared Ni-Al₂O₃ Nanocomposite through Solution Combustion Synthesis", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, No. 8, pp. 1241-1244, (2015).
5. Petrović, S., Rožić, L., Jović, V., Stojadinović, S., Grbić, B., Radić, N., Lamovec, J., Vasilčić, R., "Optimization of a nanoparticle ball milling process parameters using the response surface method", *Advanced Powder Technology*, Vol.29, No. 9, pp. 2129-2139, (2018).

6. Golmohammadi, M., Hassankiadeh, M. N., Zhang, L., "Facile Biosynthesis of SnO₂/ZnO Nanocomposite Using Acroptilon Repens Flower Extract and Evaluation of Their Photocatalytic Activity", *Ceramics International*, Vol.47, No. 20, pp. 29303-29308, (2021)
7. Golmohammadi, M., Rahmati-Abkenar, M., Ghanbari, S., "A Facile Method for the Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water: Optimized Procedure for Cerium Oxide", *Journal of Cluster Science*, In press, (2021).
8. Li, X., Wu, Z., Wang, H., Jin, H., "Numerical Investigation of Heat Transfer Characteristics Between Two Particles and Supercritical Water", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 177, pp. 105327, (2021).
9. Yoko, A., Aida, T., Aoki, N., Hojo, D., Koshimizu, M., Ohara, S., Seong, G., Takami, S., Togashi, T., Tomai, T., "Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles", Elsevier, Amsterdam, pp. 683-689, (2018).
10. Golmohammadi, M., Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of CexZr1-xO2 Using Supercritical Water", *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, Vol.3, No. 4, pp.3-12, (2020).
11. Yang, X., Feng, Y., Xu, J., Jin, J., Liu, Y., Cao, B., "Numerical Study on Transport Properties of the Working Mixtures for Coal Supercritical Water Gasification Based Power Generation Systems", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 162, pp. 114228, (2019).
12. Sankar, M., He, Q., Engel, R. V., Sainna, M. A., Logsdail, A. J., Roldan, A., Willock, D. J., Agarwal, N., Kiely, C. J., Hutchings, G. J., "Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts", *Chemical reviews*, Vol. 120, No. 8, pp. 3890-3938, (2020).
13. Ndolomingo, M. J., Bingwa, N., Meijboom, R., "Review of Supported Metal Nanoparticles: Synthesis Methodologies, Advantages and Application as Catalysts", *Journal of Materials Science*, Vol. 55, No. 15, pp. 6195-6241, (2020).
14. Mehrabadi, B. A., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., Regalbuto, J. R., "A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts", *Advances in catalysis*, Vol. 61, pp. 1-35, (2107).
15. Ranjani, M., Al-Sehemi, A. G., Pannipara, M., Aziz, M. A., Phang, S.-M., Ng, F.-L., "SnO₂ Nanocubes/Bentonite Modified SPEEK Nanocomposite Composite Membrane for High Performance and Durable Direct Methanol Fuel Cells", *Solid State Ionics*, Vol. 353, pp. 115318, (2020).
16. Farias, A. F. F., Torres, S. M., Longo, E., Jaber, M., Fonseca, M. G., Pontes, L. F. B. L., dos Santos, I. M. G., "ZnO/Bentonite Hybrids Obtained by a Simple Method of Synthesis and Applied as Catalyst for Biodiesel Production", Springer, Cham, pp. 1-25, (2021).
17. Ameer, N., Ferouani, G., Belkadi, Z., Bachir, R., Calvino, J. J., Hakkoum, A., "A Novel Approach for the Preparation of Silver Nanoparticles Supported on Titanate Nanotubes and Bentonite-Application in the Synthesis of Heterocyclic Compound Derivatives", *Materials Research Express*, Vol. 6, No.12, pp. 125051, (2019).
18. Zhirong, L., Uddin, M. A., Zhanxue, S., "FT-IR and XRD Analysis of Natural Na-Bentonite and Cu (II)-

Loaded Na-Bentonite", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 79, No. 5, pp.1013-1016, (2011).

19. Donohue, M., Aranovich G., "Classification of Gibbs Adsorption Isotherms", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 76, pp. 137-152, (1998).

Synthesis and Characterization of Bentonite-SnO₂ Nanocomposite in Supercritical Water Environment

Morteza Golmohammadi¹ Hadi Nasiri²

1. Introduction

Metal oxides are very popular due to their many applications, including catalyst for a wide range of catalytic reactions, adsorbents for adsorption of various pollutants, water and wastewater treatment, energy production and storage, and etc. Reducing particle size to nanoscale can improve particles performance in various applications by increasing their specific surface area. Over the past decades, various methods for the production of nanoparticles have been implemented, including chemical methods such as sol-gel, co-precipitation and combustion. Green methods like synthesis in the presence of plants' extracts, and hydrothermal methods in supercritical water. Among these methods, supercritical water has been considered by researchers in recent decades due to its simplicity, high synthesis rate and minimal use of chemicals.

If the temperature and pressure of the water exceed its critical state ($T_c = 374$ °C and $P_c = 221$ barg), it becomes a supercritical fluid. Supercritical water has different properties than liquid water or steam. These properties can be differed by changing pressure and temperature. For example, density and viscosity change near the critical point, intensely. Due to its unique properties, supercritical water has a number of technical advantages. it uses as a suitable environment for the production of nanoparticles, as well as a wide range of chemical reactions, for example reactions for the destruction of toxic chemicals, upgrading of heavy oil, hydrogen production by biomass gasification, and etc. One of the attractive applications of supercritical water is its use as a medium for the production of various nanoparticles. The high reaction rates and environmental friendliness are the most important advantages of using supercritical water.

One of the challenges of using nanoparticles in different heterogeneous catalytic reactions is their dispersion in the reaction medium and the difficulty of recovering them. To overcome this problem, nanoparticles are usually immobilized on a support. Materials are suitable for catalyst support that possess a large surface area, high chemical and physical stability. In addition, the chemical and physical properties of the support's surface can affect the performance of nanoparticles and thereby improve the properties of the supported catalysts. In laboratory and industrial studies, various catalyst supports have been

studied and used, the most important are silica, alumina, titania and some mineral soils like bentonite and kaolin.

Among these supports, bentonite has attracted many attentions in recent years due to its abundance, cheapness and satisfactory morphological properties. Various nanoparticles such as tin dioxide, zinc oxide, silver oxide, and etc. have been immobilized on bentonite by different methods. Moreover, their performance in different reactions has been investigated. According to the researchers, the use of nanocomposites including metal oxide nanoparticles and bentonite compared to solitary nanoparticles improves catalytic performance and facilitates the recovery of catalysts. They attribute this performance improvement to the properties of bentonite.

2. Materials and Method

Tin (II) chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) with high purity of 98% was prepared by Merck. High purity modified bentonite was purchased from one of the mines of Birjand, South Khorasan province. Double distilled water was used in all experiments.

A batch reactor with capacity of 20 ml was used to synthesize bentonite-tin dioxide nanocomposite. In order to synthesize nanoparticles, a solution of 0.1 M tin (II) chloride was first prepared. Then 6 ml of this solution together with 1 g of bentonite powder was poured into a beaker and mixed for 15 minutes on a magnetic stirrer. The reactor was loaded with mixture and placed in a furnace with temperature of 480 °C for 2 h. After reaction time, the reactor was removed from the furnace, submerged in cold water and the precipitated nanoparticles were separated from the solution by using a high speed centrifugation. Afterward, the nanoparticles were washed three times with distilled water to eliminate any impurities on the surface of the nanoparticles. The final precipitates were dried at the room temperature for 24 hours.

3. Results and Discussion

The XRD pattern of bentonite and bentonite-tin dioxide nanocomposites is shown in Fig. 1. According to the pattern of pure bentonite, it can be concluded that quartz, cristobalite and montmorillonite are the main components of the bentonite.

¹Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Mining, Civil and Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. Email: golmohammadi@birjandut.ac.ir

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Mechanics and Materials Engineering Faculty, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

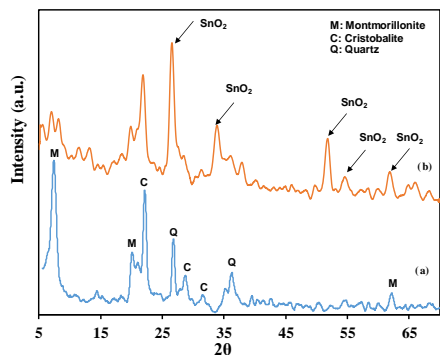


Figure. 1- XRD pattern of: (a) pure bentonite, (b) bentonite-tin dioxide nanocomposite.

Fig. 2 shows SEM images of bentonite-tin dioxide nanocomposites at two magnifications of 5000 and 10000.

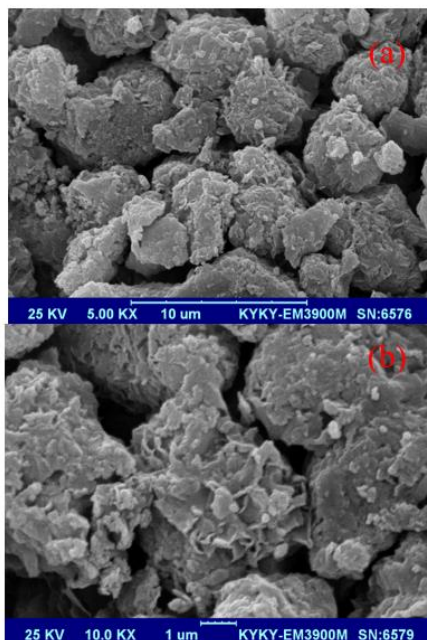


Figure. 2- SEM images of bentonite-tin dioxide nanocomposite: (A) 5x magnification, (b) 10,000x magnification.

From these images, large bentonite particles with a sheet structure act as a nanocomposite support on which tin dioxide nanoparticles were dispersed. TEM image of the nanocomposite is displayed in Fig. 3. In this figure, due to the image scale (100 nm) and the smaller tin dioxide nanoparticle size, the successful synthesis of tin dioxide nanoparticles and their immobilization on a bentonite support in the supercritical water environment is observed.

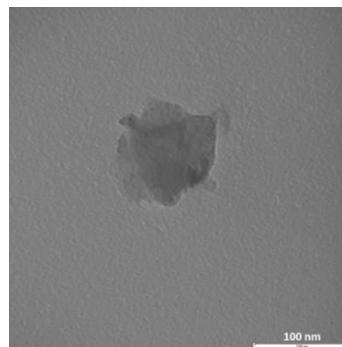


Figure. 3- TEM images of bentonite-tin dioxide nanocomposite.

4- Conclusion

In this paper, the possibility of synthesizing bentonite-tin dioxide nanocomposite in supercritical water environment was investigated. The results of various analyses such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) confirmed the immobilization of tin dioxide nanoparticles on bentonite in the supercritical water medium. The synthesized nanocomposite had suitable catalytic properties such as proper particle size and high specific surface area and pore volume. Overall, the results showed that the supercritical water method is a suitable and simple method for synthesizing of various nanoparticles and nanocomposites.