فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۱، بهار ۱۴۰۰

سنتز، شناسایی و بررسی خواص نوری و فوتوکاتالیستی نانو اکسیدهای روی در سه مورفولوژی مختلف میله‌ای، کروی و صفحه‌ای

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نسیبه ملاحسنی

گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

*nmolahasani@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ تیر ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۹ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

نمودار تاوک، گاف انرژی، اکسید روی، کنگورد، فتوکاتالیست.

چکیده:

در تحقیق حاضر سنتز نانو ذرات اکسیدروی فلزی در سه شکل مختلف (کروی، میله‌ای و صفحه‌ای) به روش هیدروترمال صورت گرفت. محصولات نهایی توسط روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM-EDX) و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) مورد شناسایی قرار گرفتند. خواص فوتوکاتالیستی این ذرات بوسیله تخریب رنگدانه کنگورد تحت تابش اشعه فرابنفش بررسی شد. نانوذرات اکسید روی میله‌ای بهترین بازده تخریب را در pH=۸ با میزان تخریب نوری (PD) ۹۷ در طی دو ساعت و در حضور اشعه فرابنفش نشان دادند. گاف انرژی نانو ذرات سنتز شده با روش تاوک (Tauc) محاسبه گردید و ارتباط مقادیر بدست آمده با فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات بررسی شد. نتایج نشان داد که بازده واکنش‌های تخریب رنگ بیشتر وابسته به شکل و اندازه ذرات است و ارتباط کمتری به مقادیر گاف انرژی دارد. مطالعات سنتیکی نشان داد که واکنش‌های فوتوکاتالیستی نانوذرات از مکانیسم درجه یک تبعیت می‌کند.

۱- مقدمه

امروزه محققان در حال تهیه مواد کم هزینه و با کارایی بالا برای توسعه فوتوکاتالیست ها هستند. نیمه هادی‌ها مانند نانوساختارهای ZnO به دلیل خصوصیات منحصر به فردی که دارند از کاندیداهای مناسبی برای کاربردهای کاتالیستی هستند. یکی از ویژگی‌های اصلی نیمه هادی‌ها توانایی تشکیل جفت‌های الکترون- حفره با جذب نور UV-Vis است. از انرژی این حامل‌های بار می توان در واکنش‌های مختلفی مانند واکنش‌های فوتوکاتالیستی استفاده کرد. گونه های آلی و معدنی با الکترون‌های نشر شده از این حامل های بار قابل کاهش می باشند. حفره‌های تشکیل شده

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

همچنین می‌توانند با گرفتن الکترون از سطح مواد، ترکیبات را اکسید کنند. کاتالیزورهای ناهمگن دارای راندمان بالایی در تبدیل آلاینده‌های آلی و معدنی به CO_2 و آب هستند [۳-۱]. از بین بردن رنگ‌ها به روش‌های سنتی معمولاً پرهزینه و ناکارآمد است و فقط آلودگی را به مکان‌های دیگر منتقل می کند. کاهش این آلاینده‌ها با روش‌های سنتی کامل نیست زیرا حلالیت زیاد رنگ‌ها در آب و مقاومت آن‌ها در برابر حذف، باعث کاهش بازده می‌شود [۶-۴]. بنابراین، برای رفع نیازهای آینده محیط زیست، توسعه فتوکاتالیست‌های مؤثر، غیر سمی، سازگار با محیط زیست و پایدار ضروری است. اکسید روی با شکاف باند وسیع (۳/۳۷ الکترون ولت) قدرت تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی را دارد [۸، ۷]. توانایی اکسیدکنندگی ZnO به دلیل تولید، تحرک و جداسازی جفت‌های الکترون- حفره، نقایص نقطه‌ای متعدد مانند جاهای خالی اکسیژن، تولید یون‌های هیدروکسیل و فعالیت نوری تحت اشعه‌های ماوراء بنفش و مرئی است [۱۳-۹]. مکانیسم واکنش‌های فوتوکاتالیستی اکسید روی در زیر نشان داده شده است [۱۴].

$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO\ (e\text{-}CB + h^{+}\nu B)$

$h^{+}\nu B + Dye \rightarrow$ oxidation of Dye molecule

$h^{+}\nu B + H_2O \rightarrow H^{+} + OH$

$h^{+}\nu B + OH^{-} \rightarrow OH$

$eCB^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-}$

$O_2^{-} + Dye \rightarrow Dye — OO^{-}$

$O_2^{-} + HO_2 + H^{+} \rightarrow H_2O_2 + O_2$

$OH^{o} + Dye \rightarrow$ oxidation of Dye molecule

یکی دیگر از مزایای اکسید روی، توانایی سنتز در دماهای پایین در مورفولوژی‌های مختلف است. نانو اکسید روی به دلیل مساحت گسترده‌تر سطح و قابلیت تعلیق در محلول، برای کاربردهای فتوکاتالیستی مناسب است. خاصیت کاتالیزوری این ماده با اندازه، شکل کریستال و مورفولوژی ذره می تواند تحت تأثیر قرار گیرد [۱۹-۱۵]. در این مقاله، نانو اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال و استفاده از سه سورفکتانت مختلف در سه مورفولوژی متفاوت (میله‌ای، کروی و صفحه‌ای) سنتز شده است. کنگورد (CR) به عنوان الگوی یک رنگ آزو برای بررسی خصوصیات فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی مورد استفاده قرار گرفت. کنگورد به دلیل ساختار پیچیده آروماتیک، در برابر تخریب مقاوم است، بنابراین یافتن راه‌هایی برای حذف آن از پساب‌ها بسیار مهم است [۲۰]. رنگ CR یکی از مهمترین آلاینده‌ها در آب صنایع نساجی است. دلیل این امر ساختار پایدار آن است که به راحتی تخریب نمی‌شود. در این مطالعه همچنین محاسبات گاف انرژی ذرات سنتز شده به روش تاوک انجام گرفت و سپس ارتباط مقادیر محاسبه شده و خواص فوتوکاتایستی ذرات بررسی گردید تا مشخص شود که آیا ارتباطی بین این دو وجود دارد یا اینکه خواص فوتوکاتالیستیتحت تاثیر مورفولوزی تغییر می‌نماید. در روش تاوک برای تعیین گاف نوری از محاسبه ثابت جذب α با استفاده از طیف عبوری ذرات استفاده می‌شود (معادله ۱). در این معادله d طول مسیر و T مقدار عبور را نشان می دهد. مقدار T با استفاده از جذب و از طریق معادله ۲ محاسبه می شود. از آنجا که اکسید روی یک نیمه رسانا با گاف گسترده است گاف انرژی اپتیکی از معادله tauce (معادله۳) بدست می‌آید. در این معادله β یک ثابت می باشد. n می تواند

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

اعـداد ۰/۵، ۲، ۱/۵ و ۳ را دارا باشـد کـه بـه ترتیـب نشـان دهنده انتقال غیر مستقیم، مستقیم، ممنـوع غیـر مسـتقیم و ممنوع مستقیم است. اگر منحنی$(\alpha h\nu)^n$ را در مقابل انـرژی فوتون (hν) برای مقـادیر مختلـف n رسـم کنـیم و سـپس نمودار حاصل را تا محور(hν) برون یابی کنیم گـاف انـرژی ذرات بدست می‌آید. بهترین گاف باید بیشترین توافـق را بـا مقدار تجربی داشته باشد [۲۱].

$$\alpha = 1/d \ln (1/T) \quad (۱)$$

$$T = 10^{-A} \quad (۲)$$

$$(\alpha h\nu)^n = \beta (h\nu - Eg) \quad (۳)$$

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد مورد استفاده در آزمایشات از شرکت مرک تهیه شـده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد اسـتفاده قـرار گرفتـه اسـت. لیسـت مـواد مـورد اسـتفاده شـامل کلریـد روی شـش آبـه ($ZnCl_2.6H_2O$)، سـتیل تـری متیـل آمونیـوم بروماید (CTAB)، روی استات $Zn(CH_3COO)_2$، اسید کلریدریک (HCl)، سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، تری اتانول آمـین (TEA)، کنگورد، هیدروکسید پتاسیم (KOH)، هیدروکسـید سدیم (NaOH)،آب دیونایز و اتانول مطلق می باشد.

همچنین جهت شناسایی مواد سـنتزشـده از دسـتگاه پـراش پرتـو ایکـس (XRD diffractometer) مـدل Philips w1800 بـا تیـوپ Cu (λ= 0.154 nm) ، میکروسـکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نوع Philips XL30، اسـپکتروفوتومتر فـرابنفش- مرئـی (UV-Visiblespectrophotometer) از نـوع Varian Cary 100 و لامپ UV-Vis ۸w استفاده گردید.

۲-۲- تهیه نانو اکسیدهای روی میله‌ای، کـروی و صفحه‌ای به روش هیدروترمال

ابتدا ۰/۰۰۰۵ مول نمک کلرید روی شش آبه و ۰/۰۰۱ مول هیدروکسید پتاسیم هر کدام جداگانـه در آب مقطـر بوسـیله هم زدن در دمای اتاق حل شده و پس از افزایش آن‌هـا بـه یکدیگر رسوب سفید آهکی بلافاصله تشکیل گردید. سـپس ۰/۰۰۰۲۵ مول سورفکتانت به مخلوط واکنش در حـال هـم خوردن روی هم زن مغناطیسی اضافه گردیـد. بـرای سـنتز نانو اکسید میلـه‌ای (ZnO-R) از سـورفکتانت سـتیل تـری متیل آمونیوم بروماید، برای نانو اکسـید کـروی (ZnO-Sp) تری اتانول آمین و نانو اکسید صفحه‌ای (ZnO-Sh) سـدیم دو دسیل سولفات استفاده گردید. PHمحیط در ایـن مرحلـه بین ۹-۸ بوده و پس از ادامه هم خوردن مخلوط واکنش بـه مدت ۵ دقیقه، این مخلوط به اتوکلاو ۱۵ میلـی لیتـری کـه مابقی حجم آن با آب مقطر پر شد انتقال یافت و به مدت ۵ ساعت در آون با حرارت۱۲۰°C قرار داده شد. پس از سپری شدن زمان مورد نظر اتوکلاو بـه صـورت طبیعـی در دمـای اتاق سرد شد و محصول واکنش (جامد سفید رنگ) می باشد صاف و با آب دیونایز و اتانول جهـت حـذف ناخالصـی‌هـای احتمالی و مواد واکنش نداده شستشـو داده شـد. سـپس بـه مدت ۵ ساعت در آون در دمـای ۵۰°C خشـک گردیـد. بـا کمک میکروسکوپ روبشی الکترونی شکل ذرات تشـخیص داده شد.

۲-۳- روش انجام آزمایشات فوتوکاتالیستی

در این آزمایشات میزان اثر فوتوکاتالیسـتی نـانو ذرات سـنتز

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

شده در تخریب رنگدانه کنگورد مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایشات، جذب ۱۰۰ میلی لیتر محلول کنگورد ppm ۱۰ در حضور ۰/۰۵ گرم از اکسیدهای روی سنتز شده، در pH=۸ تحت تابش لامپ فرابنفش در طی ۲ ساعت در فواصل زمانی مشخص (۱۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. فاصله لامپ از سطح محلول ۱۰ سانتی متر است. در عین حال حباب‌های حاصل از پمپ هوا نیز از طریق لوله باریکی به درون محلول که توسط همزن مغناطیسی بهم می خورد، وارد گردید. بعد از نمونه‌برداری، سریعاً جاذب به وسیله سانتریفوژ بمدت سه دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه جدا شده و با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش – مرئی میزان حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد در ناحیه ۸۰۰–۲۰۰ نانومتر بررسی شد و کاهش جذب در طول موج ماکزیمم رنگدانه، λ= 496 nm دنبال شد. درصد تخریب رنگدانه در هر یک از نمونه‌های گرفته شده بوسیله فرمول زیر محاسبه می‌گردد:

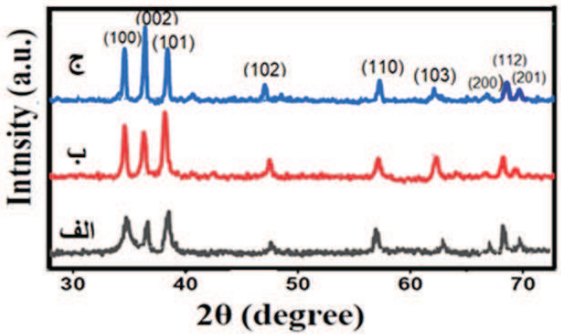
$$\%PD = \frac{(C0 - Ct)}{C0} \times 100 \quad (۴)$$

که در آن C_0 جذب نمونه ppm ۱۰ در لحظه صفر است و C_t جذب نمونه گرفته شده در بازه‌های زمانی مشخص است [۲۲].

۳– نتایج و بحث

۳–۱– شناسایی ساختار ذرات بوسیله بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

در شکل ۱ (الف – ج) الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید روی تهیه شده قابل مشاهده است. تمام پیک‌های موجود در این الگو، ساختار هگزاگونال با تبلور بالا را نشان می‌دهد (سیستم کریستالی هگزاگونالی، کارت JCPDS با شماره ۳۶–۱۴۵۱). الگوهای پراش نشان می‌دهد که پیک هایی در 2θهای ۳۱، ۳۴، ۳۵، ۴۷، ۵۶، ۶۲،۶۵، ۶۷، ۶۸، ۷۲و۷۶ وجود دارند که با صفحات [۱۰۰]، [۰۰۲]، [۱۰۱]، [۱۰۲]، [۱۱۰] ، [۱۰۳]، [۲۰۰]، [۱۱۲]، [۲۰۱]، [۰۰۴]و [۲۰۲] در ساختار هگزاگونال مطابقت دارند [۲۳].



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس الف) ZnO-R

ب)ZnO-Sp ج) ZnO-Sh

اختلاف شدت پیک‌ها در شکل نشان می‌دهد که ذرات ZnO ساخته شده توسط TEA، از تبلور و خلوص بالاتری برخوردار هستند. نمونه‌های سنتز شده با SDS در مقایسه با سایر نمونه‌ها به طور معنی‌داری در جهت صفحه [۰۰۲] افزایش رشد و در جهات [۱۰۰] و [۱۰۱] کاهش را نشان می‌دهند که به دلیل تمایل بلور به رشد در صفحات مختلف است [۲۴]. در هیچ یک از الگوهای پراش، قله‌های نشان دهنده ناخالصی‌ها مانند سورفاکتانت‌ها یا سایر اکسیدهای روی دیده نمی‌شود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اکسید روی تهیه شده از خلوص بالایی برخوردار است. با استفاده از داده‌های XRD و با استفاده از پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع (FWHMi) اندازه بلورهای اکسید روی با

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

استفاده از فرمول Debye Scherer (معادله ۵) محاسبه گردید (جدول ۱) [۲۵]:

$$D = K\lambda / \beta Cos\Theta \qquad (۵)$$

در معادله ۵ ، K =۰/۹۴ مقدار ثابت، λ= 1/5406 Å طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش براگ و β پهنای کامل درشدت ماکزیمم است. محاسبه اندازه نشان می‌دهد که اندازه کریستالی بسته به نوع سورفکتانت و شکل اکسید روی از ۲۳ به ۶۸ نانومتر افزایش می‌یابد (جدول ۱). پارامترهای شبکه برای ذرات سنتز شده از معادله ۶ محاسبه گردید:

$$1/d^2_{hkl} = [4\,(h^2+hk+k^2)/3a^2] + [\,l^2/c^2] \qquad (۶)$$

که در اینجا h، k و l شاخص‌های میلر و a و c ثابت‌های شبکه هستند [۲۶].مقادیر بدست آمده در جدول ۱ مشاهده می‌شود. محاسبات برای صفحه ۱۰۱ از نانو اکسید میله‌ای و کروی و ۰۰۲ نانواکسید صفحه‌ای انجام شده است.

۳-۲- تعیین مورفولوژی ذرات بوسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

مورفولوژی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات در شکل ۲ (الف– ج) نشان داده شده است. شکل ۲ –الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانو ذرات اکسید روی ZnO-R را نشان می‌دهد. بر طبق این شکل، مورفولوژی ذرات میله‌ای و حدود اندازه ذرات را می‌توان ۳۸ * ۲۳ نانومتر گزارش نمود. شکل ۲- ب، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ZnO-Sp را نشان می‌دهد.

این تصویر حاکی از مورفولوژی کروی و یکنواختی نسبی اندازه ذرات بوده واندازه ذرات برای این نمونه حدود ۶۰ نانومتر می‌باشد. برای نمونه ZnO-Sh بر اساس تصاویر بدست آمده مورفولوژی صفحه‌ای و اندازه ذرات حدود ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. با توجه به تفاوت مشاهده شده در مورفولوژی‌های بدست آمده، نقش کلیدی سورفاکتانت‌ها در کنترل شکل ذرات و جهت‌گیری کریستال آن‌ها به خوبی استنباط می‌گردد. در فرآیندهای سنتز نانوپودرها، استفاده از سورفکتانت‌ها برای کنترل رشد ذرات به طور فزاینده‌ای معمول است. وجود این ترکیبات نه تنها بر هسته زایی و رشد ذرات بلکه بر انعقاد و لخته شدن ذرات نیز تأثیر می گذارد. روش‌های مبنی بر سورفاکتانت شامل کی‌لیت سازی کاتیون‌های فلزی پیش‌ماده توسط سورفاکتانت‌ها در یک محیط آبی است. CTAB یک سورفاکتانت کاتیونی است و یک کاتیون چهار وجهی (CTA^+) را در محلول آبی تولید می‌کند.

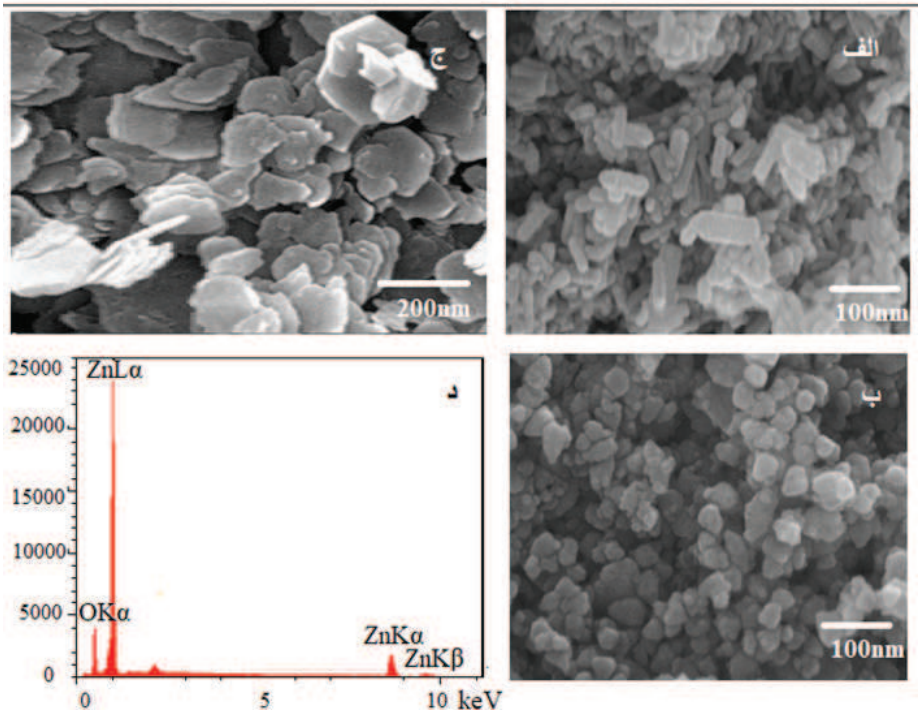
اثر جاذبه متقابل الکترواستاتیک بین CTA^+ و قطعه‌های روی منجر به تشکیل اکسید روی میله‌ای (ZnO-R) می‌شود.

جدول ۱- نتایج محاسبات سایز ذرات و پارامترهای شبکه

نمونه	ZnO-R	ZnO-Sp	ZnO-Sh
FWHMi	۰/۲۰۱۸	۰/۲۷۵۵	۰/۲۳۶۲
سایز(نانومتر)	۲۳	۶۸	۳۸
a (Å)	۳/۲۳۶۱	۳/۲۴۰۶	۳/۲۱۱۴
c (Å)	۵/۱۹۷۲	۰/۲۳۴۸	۰/۲۸۵۶

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف)ZnO-R ب)ZnO-Sp ج)ZnO-Sh د)آنالیز EDX نمونه ZnO-R

TEA به عنوان یک سورفاکتانت غیر یونی، با تعامل ضعیف واندرالسی نانو اکسید روی به شکل کروی (ZnO-Sp) را بوجود می‌آورد. از طرف دیگر، SDS به عنوان یک سورفاکتانت آنیونی بر تولید نانو ذرات تأثیر گذاشته و ساختار آن‌ها را صفحه مانند می‌کند [۳۰-۲۷]. نتایج آنالیز عنصری EDX برای اکسیدهای روی سنتز شده (جدول ۲)، وجود روی و اکسیژن را در نسبت‌های استوکیومتری در نمونه‌ها تأیید کرد. بدلیل مشابهت نمودارهای EDX، نمودار مربوط به آنالیز EDX اکسید روی میله‌ای در شکل۲ د آورده شده است.

جدول ۲- نتایج EDX بدست آمده برای نانو ذرات اکسید روی

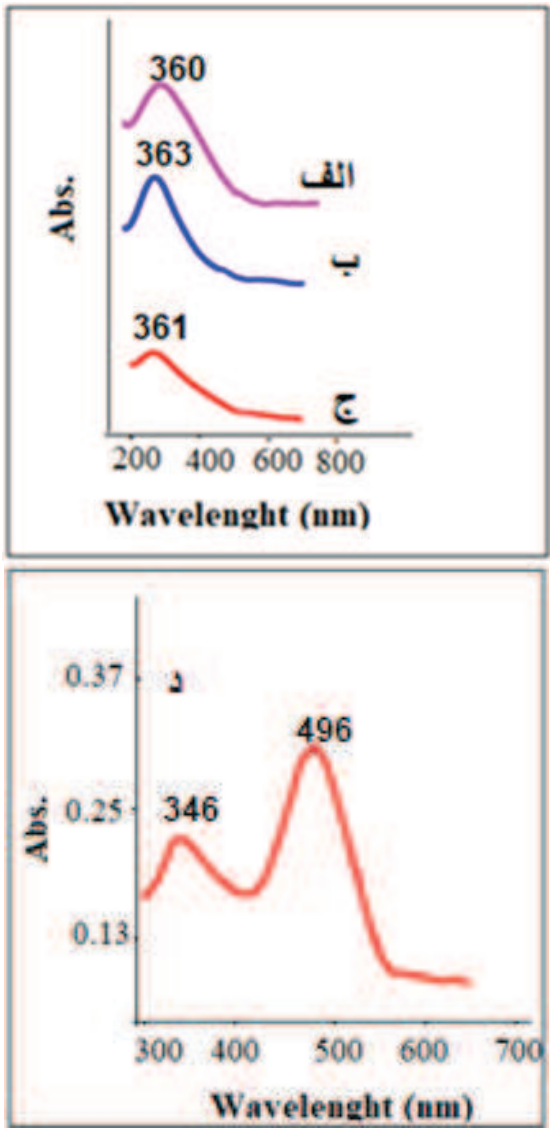
نمونه	Elements	Atomic %	Weight %
اکسید روی میله‌ای Zno-R	Zn	۶۷/۸۶	۸۹/۵۶
	O	۳۲/۱۴	۱۰/۴۴
اکسید روی کروی ZnO-Sp	Zn	۶۷/۵۶	۸۹/۶۸
	O	۳۲/۴۴	۱۰/۶۷
اکسید روی صفحه‌ای ZnO-Sh	Zn	۶۷/۳۲	۸۹/۱۲
	O	۳۲/۶۸	۱۰/۸۸

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

۳-۳- مطالعه طیف‌های فرابنفش- مرئی کاتالیست‌های سنتزشده و محاسبات گاف انرژی

طیف جذبی نانو اکسیدهای روی سنتز شده در شکل ۳ (الف – ج) نشان داده شده است.

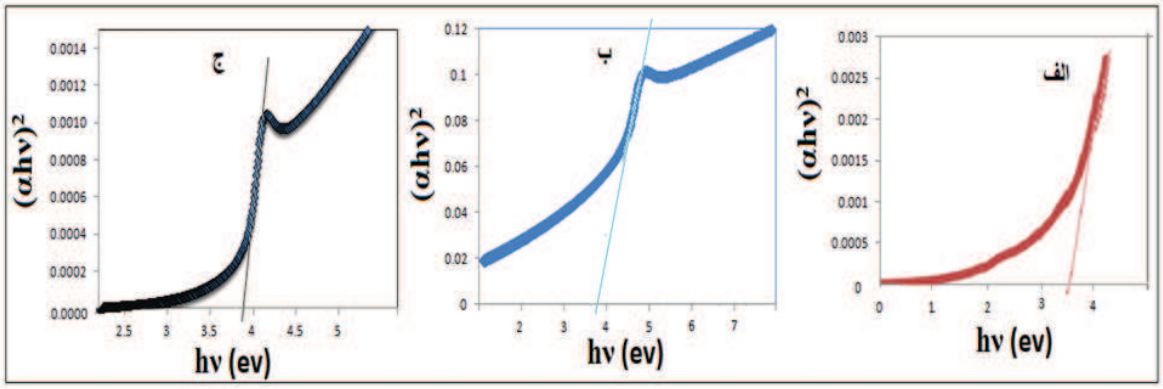


شکل ۳- طیف جذبی UV-Vis الف) ZnO-R ب)ZnO-Sp ج)ZnO-Sh د) طیف جذبی کنگورد.

قله‌های جذب مشاهده شده برای اکسید روی میله‌ای، کروی و صفحه‌ای بترتیب در ۳۶۰، ۳۶۳ و ۳۶۱ نانومتر است که با اکسید روی بالک (۳۷۳ نانومتر) متفاوت است. در همه موارد، شیف آبی در طول موج جذبی مشاهده می‌شود که به وضوح خاصیت کوانتومی نانوذرات را نشان می‌دهد [۳۱]. همچنین، هیچ پیکی در طیف‌ها به جز پیک‌های مشخصه وجود ندارد، که نشان می‌دهد نانو ذرات اکسید روی از خلوص بالایی برخوردار هستند. شکل ۳- د طیف جذبی کنگورد را نشان می‌دهد. با توجه به وابستگی خواص نوری اکسید روی به گاف انرژی گسترده آن، از معادله تاوک tauc (معادله ۳) جهت محاسبات استفاده گردید. محاسبات برای مقدار n=۲ (انتقال مستقیم) انجام گرفته و نمودارهای $(\alpha h\nu)^n$ برحسب hv رسم گردید. با برون‌یابی این نمودارها مقادیر گاف انرژی محاسبه گردید. مقدار تجربی برای اکسید روی برابر با 3/37 ev می‌باشد. طبق نمودارهای رسم شده به روش تاک، مقادیر بدست آمده برای گاف انرژی نانو اکسید روی میله‌ای 3/7 ev است که نسبت به حالت بالک بدلیل اثرات کوانتومی افزایش نشان می دهد (شکل ۴). همچنین بر اساس نتایج بدست آمده مقدار گاف نانو اکسید روی کروی نیز 3/7 ev است که نسبت به نانوذرات میله‌ای تغییری نشان نمی‌دهد. نمودار تاوک مربوط به نانو اکسید روی صفحه‌ای نشان می‌دهد که، گاف انرژی برای این کاتالیست 3/8 ev می‌باشد و نسبت به دو کاتالیست دیگر افزایش یافته است [۳۴-۳۲]. با کوچک‌تر شدن ابعاد ذرات نیمه‌هادی، تعداد اتم‌های قرار گرفته در سطح، افزایش یافته و سبب افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود. با این کار، دسترسی به سایت‌های فعال بیشتر شده و نرخ انتقال حاملین

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]



شکل ۴- نمودارهای محاسبات گاف انرژی الف)ZnO-R ب)ZnO-Sp ج)ZnO-Sh

بار افزایش می‌یابد و همین امر باعث افزایش گاف انرژی در برخی نمونه نسبت به حالت بالک می‌شود.همچنین به نظر می رسد در نمونه اکسید روی صفحه‌ای به دلیل وسعت سطح نمونه و افزایش تعداد حاملین بار، افزایش مقدار گاف نسبت به سایر نمونه‌ها رخ داده است [۳۵].

۳-۴- بررسی‌های خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات

خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده با استفاده از کنگورد بعنوان یک رنگ دی آزو، تحت تابش اشعه ماوراء بنفش(15 - W 254 = λ نانومتر) مورد مطالعه قرار گرفت. فاصله لامپ از سطح محلول ۱۰ سانتی متر است. آزمایشات فوتوکاتالیستی بوسیله ۱۰۰ میلی لیتر محلول کنگورد (ppm) 10 پس از افزودن ۰/۰۵ گرم از کاتالیزورهای اکسید روی (ZnO-R، ZnO-Sp و ZnO-Sh) تحت همزدن انجام شد. طیف UV-Vis از CR را می توان در شکل ۳- د مشاهده کرد. این طیف دارای دو قله در ۳۴۶ و ۴۹۶ نانومتر است که λ ماکزیمم در ۴۹۶ نانومتر واقع شده است. شدت جذب در λmax برای محلول ppm ۱۰ مقدار ۰/۲۸۵ است. پیشرفت آزمایشات کاتالیستی تخریب رنگ با اندازه‌گیری تغییرات میزان جذب نمونه‌ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis درطول موج ماکزیمم یعنی ۴۹۶ نانومتر تعیین شد. همچنین در بررسی‌های انجام گرفته اثر هر یک از دو فاکتور اشعه ماوراء بنفش و کاتالیزور برای تجزیه و تحلیل رفتار فوتوکاتالیستی نانوساختارها بصورت جداگانه نیز مطاله گردید. درصد تخریب رنگدانه درتمام آزمایشات با استفاده از معادله۴ محاسبه شد.

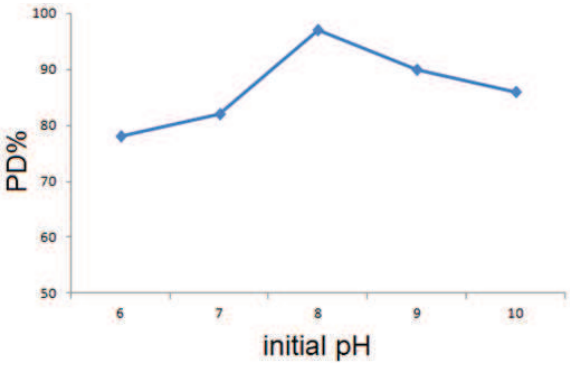
۳-۵- تأثیر pH بر فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات

برای بررسی تأثیر pH اولیه بر توانایی تجزیه نوری کنگورد ازاکسید روی میله‌ای به عنوان یک کاتالیزور منتخب درآزمایشات فوتوکاتالیستی در pH های مختلف (۱۰-۶) استفاده گردید. برای جلوگیری از تجمع رنگدانه از انتخاب pH اسیدی اجتناب شد. با توجه به اینکه pH محلول اولیه ۸ می‌باشد باافزایش قطره قطره محلول NaOH و HCl به ظرف اصلی آزمایش تنظیم pH صورت پذیرفت. سایر شرایط مانند غلظت CR، دما، مقدار کاتالیزورها در طول

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

آزمایش ثابت نگه داشته شدند. شکل ۵ نشان می‌دهد که مقادیر pH بر میزان تخریب CR تأثیر گذاشته است.



شکل ۵- اثر تغییر pH اولیه در درصد تخریب کنگورد توسط اکسید روی میله‌ای

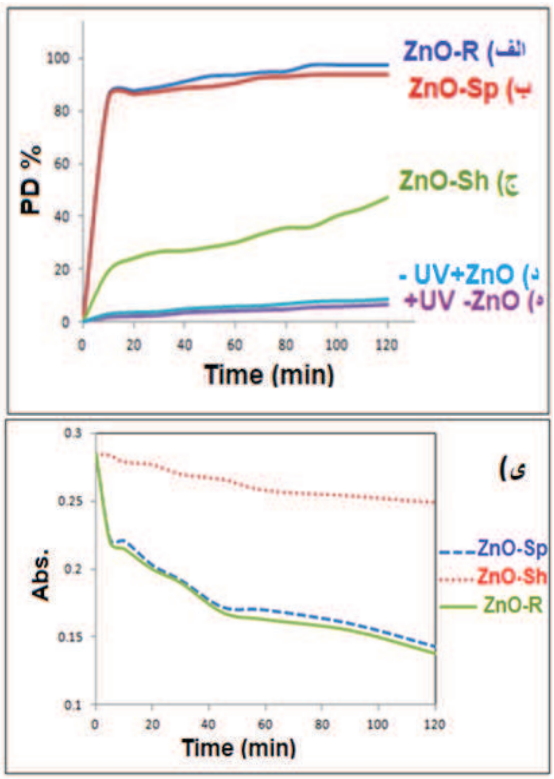
همانطور که مشاهده می‌شود وقتی pH از ۶ به ۸ افزایش یافته، PD٪ از ۷۸ به ۹۷ افزایش می‌یابد و در pH=۱۰ به ۸۳ درصدکاهش یافته است. بنابراین بهترین درصد تخریب در pH = ۸ بدست امد که به عنوان pH انجام آزمایشات تعیین گردید. در واقع تغییر بازده تخریب کنگورد در pH های مختلف را می‌توان با تغییر بار سطح نیمه‌هادی به دلیل pH نقطه ایزوالکتریک (pH= ۹) توضیح داد. کنگورد به عنوان یک رنگ آنیونی به راحتی بر روی سطح نیمه‌هادی در pH کمتری از نقطه صفر (zpc) جذب می‌شود و در pH>zpc دفع می‌گردد. بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی کنگورد در pH<zpc به حداکثر مقدار می‌رسد [۳۶، ۳۷].

۳-۶- بررسی اثرات شکل و گاف انرژی کاتالیست ها بر تخریب نوری کنگورد

کارایی فوتوکاتالیستی اکسید روی میله‌ای، کروی و صفحه ای بر روی نمونه محلول کنگورد در pH = ۸ و در معرض اشعه ماوراء بنفش بررسی شد. جذب محلول بلافاصله قبل از قرار گرفتن در معرض اشعه ماوراء بنفش و در فواصل زمانی تعیین شده با استفاده از طیف سنج فرابنفش - مرئی اندازه گیری شد. شکل ۶ (الف تا ه) درصد تخریب کنگورد (محور Y) را به عنوان تابعی از زمان (محور X) در طول موج ۴۹۶ نانومتر برای سه کاتالیست سنتز شده نشان می‌دهد. همانطور که شکل نشان می‌دهد، بدون وجود کاتالیزور و اشعه ماوراء بنفش، تخریب CR به مقدار کمی انجام شده و میزان تخریب بیش از ۹ درصد در طی دو ساعت نمی‌باشد. نتایج همچنین نشان داد که بالاترین درصد تخریب برای اکسید روی میله‌ای، کروی و صفحه‌ای به ترتیب برابر با ۹۷/۵۷، ۹۳/۶ و ۴۸ در طی دو ساعت است. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد که نانورودهای اکسید روی (در حضور اشعه ماوراء بنفش) در مقایسه با نانوکره‌های اکسید روی دارای خواص فوتوکاتالیستی کمی بهتری هستند و اکسید روی صفحه‌ای بازده کمی در تخریب رنگدانه از خود نشان می‌دهد. علت این نتیجه اینست که بخشی از حذف رنگ توسط کاتالیزورها به دلیل جذب سطحی رنگ صورت می گیرد و بخش اعظمی از آن با خاصیت فوتوکاتالیستی رخ می‌دهد. بنابراین سطح گسترده نانو اکسید روی صفحه‌ای در ابتدای آزمایش از رنگ اشباع شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. شکل ۶- ی نتایج حاصل از تخریب رنگ توسط کاتالیزورها در صورت عدم وجود اشعه ماوراء بنفش را نشان می‌دهد. همانطور که از نتایج به دست می‌آید، درصد حذف رنگ برای کاتالیزور میله‌ای و کاتالیزور کروی در غیاب نور به حدود ۵۰٪ و برای کاتالیزور صفحه‌ای تا ۱۳٪ می‌رسد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]



شکل ۶- نمودار تخریب نوری کنگورد بوسیله الف) ZnO-R در حضور اشعه UV ب)ZnO-Sp در حضور اشعه UV ج)ZnO-Sh در حضور اشعه UV د)ZnO-R در غیاب اشعه UV ه)اشعه UV در غیاب کاتالیست ی)نمودار جذب محلول PPM10 کنگورد توسط کاتالیست‌ها در غیاب اشعه UV

این نتایج نشان دهنده تأثیر جذب سطحی در حذف رنگ است. با این حال، همانطور که در این مطالعه مشاهده می شود، خصوصیات فوتوکاتالیستی اکسید روی می‌تواند تحت تأثیر مورفولوژی آن قرار بگیرد [۴۰-۳۸]. با مقایسه نتایج بدست آمده در این بخش با مقادیر محاسبه گاف انرژی مشخص می‌شود که بهترین بازده تخریب رنگدانه برای اکسید روی میله‌ای با گاف ۳/۷ بدست امده که در مقایسه با بازده ۳۷٪ ذرات صفحه‌ای که باند گپ بزرگتری دارند، نشان دهنده وابسته نبودن PD٪ به مقادیر گاف انرژی است.

۳-۷- مطالعه سینتیک واکنشهای فوتوکاتالیستی انجام شده

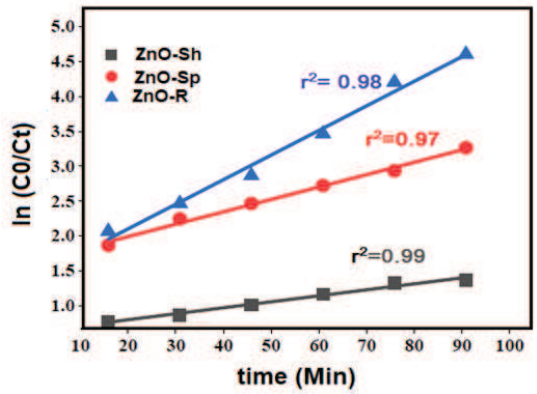
مدل لانگمویر- هانشل وود (معادله ۷) برای بررسی سینتیک واکنشه‌ای فوتوکاتالیستی انجام شده بین نانو ذرات و کنگورد استفاده گردید [۴۱]:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \qquad (۷)$$

در این معادله r، C، t، k و K به ترتیب سرعت اکسید شدن، غلظت، زمان واکنش، ثابت سرعت و ضریب واکنش است. وقتی که غلظت اولیه (C0) کوچک باشد می‌توان معادله را بصورت یک معادله درجه یک ساده کرد (معادله ۸).

$$Ln\left(\frac{C0}{Ct}\right) = kKt = Kapp.t \qquad (۸)$$

در اینجا Kapp ثابت سرعت واکنش، C0 غلظت اولیه کنگورد و Ct غلظت کنگورد در زمان t است. با رسم نمودار ln(C0/Ct) بر حسب زمان تابش، خطوطی با میانگین r^2=۰/۹۸ بوجود می‌آید که نشان می‌دهد تخریب رنگدانه بوسیله کاتالیست‌های سنتز شده از مدل لانگمویر و سینتیک درجه یک تبعیت میکند (شکل ۷).



شکل ۷- نمودار سینتیک تخریب رنگدانه توسط نانو ذرات سنتز شده

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، سنتز نـانوذرات اکسـید روی در شـکل‌هـای کروی، میله‌ای وصفحه‌ای برای اهداف فوتوکاتالیستی انجام شـد. انالیزهـای انجـام شـده بـا FESEM-EDAX، XRD و UV-Vis نشان‌دهنده انـدازه نـانومتر، شـکل و خواص نوری مناسب برای استفاده در این زمینه است. درصد تخریب کنگورد در معرض اشعه مـاوراء بـنفش توسـط نـانو اکسید روی میله‌ای ۹۷/۵۷ درصد، نانو اکسید کروی ۹۳/۶۸ درصد و نانو اکسید روی صفحه‌ای ۴۸ درصد بدست آمد که بیشترین مقدار برای اکسید روی میله‌ای در pH= ۸ اسـت. نتایج حاصل از حذف رنگ و مقایسه آن‌ها بـا مقـادیر گـاف انرژی نشان می‌دهد کـه در حضـور کاتـالیزور و نـور مـاوراء بنفش، بیشترین تخریب را ذرات میله‌ای اکسید روی با گاف انرژی ۳/۷ و کمترین درصد تخریـب را ذرات صـفحه‌ای بـا گاف ۳/۸ ب نشان می‌دهند بنابراین به نظر مـی‌رسـد بـازده واکنش‌های فوتوکاتالیستی انجام شده به مقادیر گاف انرژی وابسته نبوده و تنها به شکل ذرات بستگی دارد. بررسی‌هـای سینیتیکی تبعیت واکنش‌ها از سینتیک درجه یک طبق مدل لانگمویر- هانشل وود را تایید می‌کند. همچنین با توجه بـه سایر نتایج بدست آمده می‌توان دریافـت کـه PD٪ بـه pH بستگی دارد.

۵- قدردانی

نویسنده به دلیل تشویق و حمایت‌هـای مـالی واحـد تهـران شرق از این پـروژه داخلـی، از معاونـت پژوهشـی و ریاسـت دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرقی و همچنین پرسـنل محترم آزمایشگاه تشکر می‌نماید.

مراجع

[1] N.S. Lewis, "Research opportunities to advance solar energy utilization", Science, Vol. 351, pp. 1920 –1921, 2016.

[2] A. Eslami, S. Nasseri, B. Yadollahi, A. Mesdaghinia, F. Vaezi, "Kinetics and Photo-degradation Study of Aqueous Methyl tert-Butyl Ether Using Zinc Oxide: The Effect of Particle Size", Journal Chemical and Technology Biotechnology, Vol. 83, pp. 1447-1453, 2008.

[3] N. Laouedj, A. Bekka, "ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution", Journal of Chemical Engineering & Process Technology, Vol. 2, pp. 2- 9, 2011.

[4] C.I. Pearce, J.R. loyd, J.T. Guthrie, "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review", Dyes and Pigments, Vol. 58, pp. 179-196, 2003.

[5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam,"Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", Bioresour Technology, Vol. 77, pp. 247–255, 2001.

[6] Y.H. Leung, A.M. Ching, "Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis", Materials Horizons - Royal Society of Chemistry, Vol. 1, pp. 400-406, 2014.

[7] M. Miyauchi. A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films", Chemistry of Materials, Vol. 14(6), pp. 2812-6, 2002.

[8] A. Ravanbakhsh, F. Rashchi, M. Heydarzadeh Sohi, R. Khayyam Nekouei, M. Mortazavi Samarin, "Synthesis and characterization of

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

porous zinc oxide nano-flakes film in alkaline media", Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, Vol. 51, pp. 32-42, 2018.

[9] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M.S. Chiha, "Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives", Chemical Engineering Journal, Vol. 158, pp. 550-555, 2010.

[10] V. Kandavelu, H. Kastien, K.R. Thampi, "Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO_2 and ZnO catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 48(2), pp. 101-111, 2004 .

[11] A. Abdel Aal, S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, "Sol–Gel and Thermally Evaporated Nanostructured Thin ZnO Films for Photocatalytic Degradation of Trichlorophenol", Nanoscale Research Letters, Vol. 4(7), pp. 627-634, 2009.

[12] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, "Degradation of textile dye by solar light using TiO_2 and ZnO photocatalysts", Journal of Environmental Science and Health, Vol. 34(9), pp. 1829-38, 1999.

[13] I. Udom, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, A.F. Hepp, D.Y. Goswami, "one dimential ZnO nanostructures", Materials Science in Semiconductor Processing, Process, Vol. 16, pp. 2070-2083, 2013.

[14] N. Smirnova, Y. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobetz, I. Kolbasova, O. Linyucheva, "Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver and gold nanoparticles", International Journal of Photoenergy, Vol. 1, pp. 1205-8, 2006.

[15] M. Bagheri, A.R. Mahjoub, B. Mehri, "Enhanced photocatalytic degradation of congo red by solvothermally synthesized $CuInSe_2$–ZnO nanocomposites", Royal Society of Chemistry Advances, Vol. 4, pp. 21757-21764, 2014.

[16] Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, "Comparison of Dye Photodegradation and its Coupling with Light-to-Electricity Conversion over TiO_2 and ZnO", Langmuir, Vol. 26(1), pp. 591-597, 2010.

[17] P.E. de Jongh, E.A. Meulenkamp. D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, "Charge Carrier Dynamics in Illuminated, Particulate ZnO Electrodes", The Journal of Physical Chemistry, Vol. B.104 (32), pp. 7686-7693, 2000.

[18] Y. Cui, C.M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using nanowire blocks", Science, Vol. 29, pp. 851-853, 2001.

[19] P. Sukanta, M. Sourav, M. Jayanta, M. Ratul, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles using Moringa Oleifera Leaf Extract: Investigation of Photocatalytic and Antibacterial Activity", International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, pp. 111-119, 2018 .

[20] R. Ramakrishnan, S. Kalaivani, J. Amala, J. Infant, T. Sivakumar, "Photocatalytic activity of multielement doped TiO_2 in the degradation of congo red", Applied Surface Science, Surf. Sci., Vol. 258, pp. 2515–2521, 2012.

[21] G.A. Abdub, B.D. Francis, C. Hendrik, "Effect of Mn doping on the structural and optical properties of sol-gel derived ZnO nanoparticles", Central European Journal of Physics, Vol. 10, pp. 478-484, 2011.

[22] S. Aghabeygi, Z. Sharifi, N. Molahasani, "enhanced photocatalytic property of nano ZrO_2@SnO_2 NPs for photodegradation of an azo dye", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 12, pp. 1-8, 2017.

[23] S. Aghdasi, M. Shokri, "Photocatalytic

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

degradation of ciprofloxacin in the presence of synthesized ZnO nanocatalyst: The effect of operational parameters", Iranian Journal of catalysis, Vol. 6, pp. 481-487, 2016.

[24] E.M.P. Steinmiller, K.S. Choi, "Anodic Construction of Lamellar Structured ZnO Films Using Basic Media via Interfacial Surfactant Templating", Langmuir, Vol. 23, pp. 12710–12715, 2007.

[25] K. Zare, N. Molahasani, N. Farhadyar, M.S. Sadjadi, "Enhanced Blue Green Emission of ZnO Nanorods Grown by Hydrothermal Method", Journal of Nano Research, Vol. 21, pp. 43-49, 2013 .

[26] A.S. Hassanien, A.A. Aklcd, A.H. Sáaedi, "Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, and morphology of $Bi_xZn_{1-x}O$ nanoparticles prepared by sol–gel technique", Crystal Engineering Compounds, Vol. 20, pp. 1716-1730, 2018.

[27] H. Usui, "The effect of surfactants on the morphology and optical properties of precipitated wurtzite ZnO", Matterial Letters, Vol. 63, pp. 1489-1492, 2009.

[28] S. Lv, C. Wang, T. Zhou, S. Jing, Y. Wu, C. Zhao, "In situ synthesis of ZnO nanostructures on a zinc substrate assisted with mixed cationic/anionic surfactants", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 477, pp. 364-369, 2009.

[29] Y. Ni, G. Wu, X. Zhang, X. Cao, G. Hu, A. Tao, Z. Yang, X. Wei, "Hydrothermal preparation, characterization and property research of flowerlike ZnO nanocrystals built up by nanoflakes", Materials Research Bulletin, Vol. 43, pp. 2919-2928, 2008.

[30] U.M. Maiti, S. Nandy, S. Karan, B. Mallik, "Chattopadhyay, K.K.; Enhanced optical and field emission properties of CTAB-assisted hydro-thermal grown ZnO nanorods", Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 7266-7271, 2008.

[31] M.K. Debanath, S. Karmakar, "Biogenic ZnO nanoparticles: a study of blueshift of optical band gap and photocatalytic degradation of reactive yellow 186 dye under direct sunlight", Material Letters, Vol. 111, pp. 116–119, 2013.

[32] Z. Sun, et al. "Multifunctional fbrous silica composite with high optical sensing performance and efective removal ability toward Hg^{2+} ions", journal of Materials Chemistry, Vol. 3, pp. 3201–3210, 2015.

[33] L. Wu, Y. Liu, L. Zhang, L. Zhao, "A green-chemical synthetic route to fabricate a lamellar-structured $Co/Co(OH)_2$ nanocomposite exhibiting a high removal ability for organic dye", Dalton Trans, Vol. 43, pp. 5593–5400, 2014.

[34] J. Hu, X. Wang, L. Liu, L. Wu, "A facile and general fabrication method for organic silica hollow spheres and their excellent adsorption properties for heavy metal ions", journal of Materials Chemistry, Vol. A. 2, pp. 19771–19777, 2014.

[35] R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, "mechanical Properties and Photocatalytic Reactions of Zinc Oxide Nanoparticles in the Cement Environment", Materials Science and Engineering: Reports, Vol. 73, pp. 1–13, 2012.

[36] B. Swarnalatha, Y. Anjaneyulu, "Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2, 6-dinitrophenol in aqueous TiO_2 suspension", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 223, pp. 161-167, 2004 .

[37] C.E. Bonancea, G.M. Do Nascimento, M.L. De Souza, M.L.A. Temperini, P. Corio, "Photodegradation of Congo red in aqueous solution on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 69, pp. 3-7, 2006.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]

[38] J. Talat- Mehrabada, M. Partovib, F. Arjomandi Rada, R. Khalilnezhad, "Nitrogen doped TiO_2 for efficient visible light photocatalytic dye degradation", Iranian Journal of Catalysis, Vol. 9(3), pp. 233-239, 2019.

[39] H.R. Pouretedal, M. Fallahgar, F. Sotoudeh Pourhasan, M. Nasiri, "Taguchi optimization of photodegradation of yellow water of trinitrotoluene production catalyzed by nanoparticles TiO 2/N under visible light", Iranian Journal of Catalysis, Vol. 7, pp.317-326, 2017.

[40] F. Soori, A. Nezamzadeh-Ejhieh, "Photodegradation and antibacterial properties of zeolite cerium oxide nanocomposite", journal of molecular liquids, Vol. 255, pp. 250–256, 2018.

[41] D. Ramírez-Ortega, A.M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González, R. Arroyo, "Semiconducting properties of ZnO/TiO_2 composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity", Electrochimica Acta, Vol. 140, pp. 541-549, 2014

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.4.9]