

بررسی ریزساختار، خواص نوری و فوتوکاتالیستی اکسید روی سنتز شده به روش احتراق محلولی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شیوا پورعلی^۱، سید مرتضی مسعودپناه^۱، سمیه اعلم‌الهدی^{۱*}، رضوانه امرالهی بیوکی^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

* alamolhoda@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش اکسید روی به روش سنتز احتراق محلولی با استفاده از پیش ماده‌های نیترات روی و سیتریک اسید به عنوان اکسیدکننده و سوخت تهیه شد و اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده ($\phi = ۰/۵, ۱, ۲, ۳$) بر تکامل فازی، ریزساختار، خواص نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی پودرهای سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش سنجی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج بازتابی بررسی شد. پودرهای ZnO تک‌فاز با ساختار ورتزایت به طور مستقیم بدون توجه به مقدار سوخت تشکیل شدند، که از ذرات تراکم یافته با مورفولوژی کروی تشکیل شده‌اند. انرژی شکاف باند پایین اکسید روی محترق شده در $\phi = ۱$ به بلورینگی ضعیف آن نسبت داده شد. پودر اکسید روی به دست آمده در $\phi = ۱$ دارای بالاترین بازده جذب (۱۶٪) و تخریب نوری (۹۸٪) رنگ‌های متیلن بلو در طول ۱۸۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش بود که به سطح ویژه بالاتر آن نسبت داده شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ آذر ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۶ اردیبهشت ۱۴۰۱

صفحه ۳۱ تا صفحه ۴۳

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

اکسید روی، سنتز احتراق محلولی، ساختار ورتزایت، عملکرد فوتوکاتالیستی.

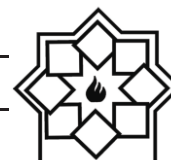
20.1001.1.23222352.1400.10.0.26.9

:DOR

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، کیفیت منابع آب به دلیل افزایش شهرنشینی و گسترش فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی و همچنین تغییرات آب و هوایی به طور جدی مورد تهدید قرار گرفته است. این مشکل به ویژه در مناطق خشک و

رشد روزافزون فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی کنترل نشده در سراسر جهان و تولید پسماندهای مختلف حاوی انواع آلاینده‌های شیمیایی باعث آلودگی منابع طبیعی شده است.



نیمه خشک اکثر نقاط جهان از جمله ایران که آب زیرزمینی تنها منبع موجود است و همچنین با کمبود آب مواجه است، جدی است. موسسه بین‌المللی مدیریت آب^۱ (IWMI) و سازمان غذا و کشاورزی سازمان ملل متحد (FAO) گزارش کرده‌اند که آلودگی آب در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه افزایش یافته است که منجر به تضعیف رشد اقتصادی و تهدید سلامت فیزیکی و زیست‌محیطی تعداد زیادی از مردم شده است. به عنوان مثال، سالانه ۱/۵ میلیون کودک در کشورهای در حال توسعه به دلیل عدم دسترسی به فاضلاب آشامیدنی سالم و مقرون به صرفه جان خود را از دست می‌دهند. مطالعات اخیر نشان داده است که مصرف آب آلوده در کشورهای در حال توسعه علت تقریباً ۸۰٪ از بیماری‌ها و بیش از ۳۳٪ از مرگ و میرها است. بنابراین، شناسایی و تعیین غلظت عناصر در آب آشامیدنی و ارزیابی خطر آن‌ها برای سلامتی انسان بسیار مهم است [۱-۶]. چندین روش فیزیکی و شیمیایی مانند جذب سطحی، تبادل یونی، جداسازی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۲ (AOPs) برای تصفیه آب به کار گرفته شده‌اند. در میان آن‌ها، AOPs به دلیل حذف کامل رنگ، موثر بودن در غلظت پایین و هزینه پایین، مورد توجه هستند. اکسید روی (ZnO) به عنوان یک فوتوکاتالیست فرابنفش به دلیل انرژی شکاف باند وسیع خود (۳/۳۷ eV) انرژی همبستگی تحریک بزرگ (۶۰ meV)، پایداری شیمیایی عالی و هزینه پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۷-۹]. بسته به شرایط سنتز، ZnO می‌تواند به شکل کروی، میله‌ای، صفحه‌ای، دمبل، سوزنی و غیره به دست آید [۱۰]. اکسید روی دارای سه نوع ساختار کریستالی

شامل ورتزایت هگزاگونال، ساختار مخلوط روی مکعبی و سنگ نمک از نوع NaCl است [۱۱]. روش‌های شیمیایی مختلفی مانند هیدروترمال [۱۲]، سولوترمال [۱۳]، سل ژل [۱۴]، هم‌رسوبی [۱۵]، تجزیه حرارتی [۱۶]، حالت جامد [۱۷]، سنتز احتراق محلولی (SCS) [۱۸] برای سنتز پودرهای ZnO نانوساختار مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

SCS به عنوان یک روش ساده، ارزان و کارآمد در زمان و انرژی برای تولید سریع مواد نانوساختار در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹، ۲۰]. SCS براساس واکنش‌های گرمای بین پیش‌سازهای فلزی (مانند نیترات‌ها، کربنات‌ها و سولفات‌ها) به عنوان اکسیدکننده و مواد آلی (مانند اوره، گلیسین و سیتریک اسید و ...) به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیبات به دلیل دمای تجزیه پایین، خالیت بالا، در دسترس بودن و هزینه پایین، سوخت‌های رایج در SCS هستند. در واقع، SCS شامل سه مرحله اصلی است: انحلال پیش‌ماده‌ها در آب به عنوان حلال، ژلاسیون پیش‌ماده به وسیله تبخیر حلال و اشتعال ژل خشک به وسیله گرم کردن بر روی یک صفحه داغ یا کوره [۲۱-۲۳]. محصولات روش احتراق محلولی ویژگی‌های مطلوبی مانند مساحت سطح ویژه بالا، ریز ساختار متخلخل، ساختار بلوری معیوب برای کاربرد به عنوان کاتالیزور را نشان می‌دهند [۲۰، ۲۲].

کلانتری و همکارانش [۲۴]، نانوذرات اکسید روی را با سوخت سیتریک اسید به روش احتراق محلولی سنتز کردند و اثر pH را بر خواص فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار دادند. نوری و همکارانش [۲۵]، سنتز نانوپودر اکسید روی را با سوخت

² Advanced oxidation processes

^۱ International Water Management Institute



مقدار سوخت مورد مطالعه قرار گرفت.

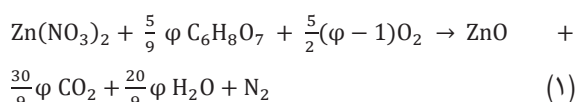
۲- روش انجام پژوهش

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان بوده و بدون خالص سازی بیش تر مورد استفاده قرار گرفتند. از هگزا هیدرات نیترات روی $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (۹۶٪)، سیتريک اسید $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ (۹۹٫۵٪) جهت سنتز اکسید روی و از سدیم هیدروکسید (NaOH)، متیلن بلو $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{S})$ ، و آب مقطر برای آماده سازی محلول ها استفاده شد.

۲-۲- آماده سازی نمونه

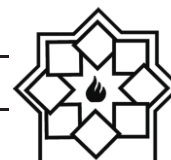
برای سنتز اکسید روی از نیترات روی به عنوان اکسیدکننده و از سوخت سیتريک اسید طبق رابطه (۱) با نسبت های مولی متفاوت (۰/۵، ۱، ۲، ۳) استفاده شد.



نسبت سوخت به اکسند (φ) ، توسط رابطه ی (۲) محاسبه می شود. در اینجا، $\varphi = ۱$ به معنای حالت استوکیومتری است به این معنی که برای اکسیداسیون کامل سوخت نیازی به اکسیژن محیط بیرونی نیست و اجزای واکنش اکسیژن مورد نیاز را تامین می کنند. $\varphi < ۱$ و $\varphi > ۱$ به ترتیب بیانگر شرایط کمبود سوخت و غنی از سوخت است. در شرایط $\varphi = ۱$ احتراق کامل و شدید انجام می شود و گرمای زیادی آزاد می کند. در شرایط $\varphi < ۱$ و $\varphi > ۱$ به معنای زیاد بودن مقدار یک واکنش دهنده در سیستم احتراق است.

$$\varphi = \frac{\text{تمام ظرفیت والانس سوخت}}{\text{تمام ظرفیت والانس اکسند}} \quad (2)$$

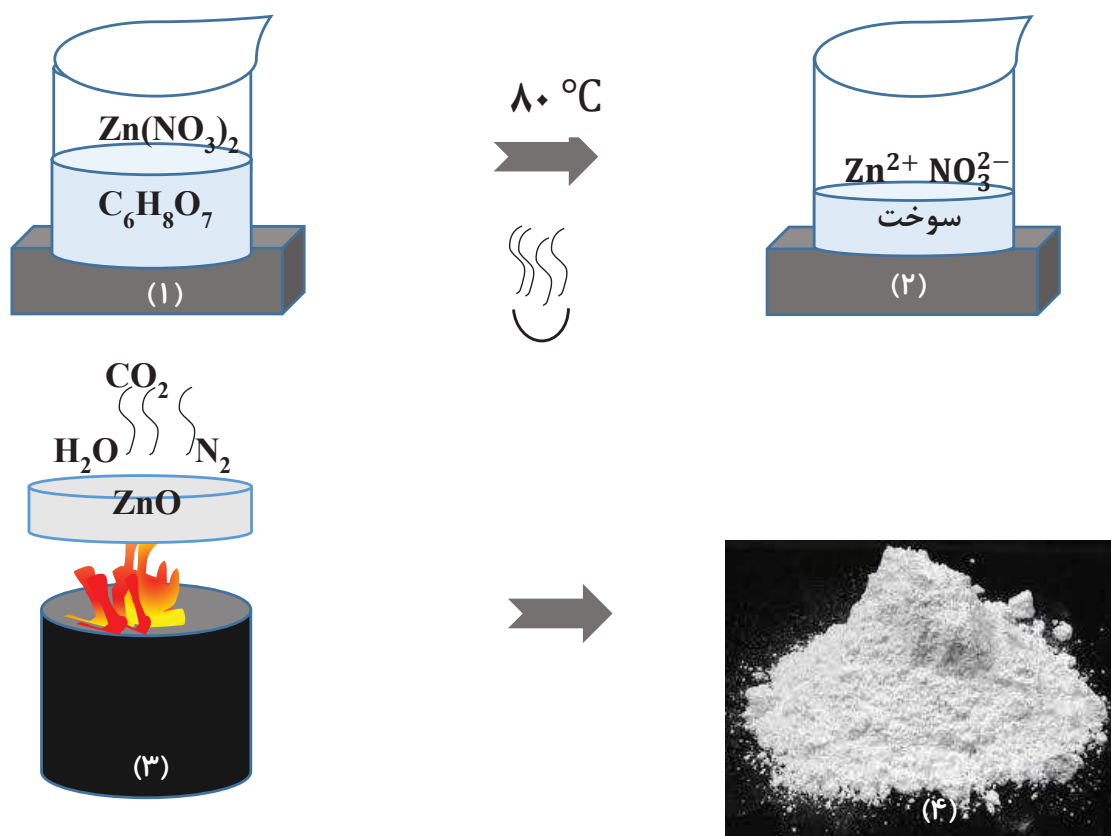
سیتريک اسید به روش احتراق ژل گزارش نموده اند. پودر سنتز شده در این پژوهش آمورف بود و پس از کلسینه کردن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد ذرات پودری متبلور شدند. کومار و همکارانش [۲۶]، نانو ذرات اکسید روی را به روش احتراق محلولی با سوخت سیتريک اسید تهیه کردند و خواص دی الکتریک آن را بررسی کردند. از میان روش های مختلفی که برای سنتز اکسید روی به کار رفته است، روش احتراق محلولی به دلیل ساده، سریع و ارزان بودن و قابلیت تولید محصولات با خلوص، بلورینگی، تخلخل و مساحت سطح بالا دارای مزایایی جهت استفاده در سنتز نانوذرات اکسید روی به عنوان فوتوکاتالیست است. محققان مختلفی به روش احتراق محلولی نانوذرات اکسید روی را جهت حذف رنگدانه های آلی سنتز کرده اند و از مخلوط سوخت های مختلف چون گلايسين با اسید سیتريک و همچنین مخلوط سورفکتانت های کاتیونی و آنیونی با اسید سیتريک با نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده استفاده شده است [۲۷، ۶] ولی در این میان بررسی اثر استفاده از سیتريک اسید به تنهایی به عنوان سوخت و بدون سوخت کمکی با نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده جهت سنتز نانوذرات اکسید روی و بررسی رفتار فوتوکاتالیستی آن ها مورد نیاز است. در این پژوهش پودرهای اکسید روی به روش احتراق محلولی با استفاده از سیتريک اسید (CA) با نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده تهیه شد. سیتريک اسید به عنوان سوخت تعداد مول های بیش تری از گازها را در مقایسه با گلايسين در طول احتراق تولید می کند، که باعث بهبود سطح می شود [۲۸]. در این کار دگرگونی های فازی، ساختار، خواص نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی پودرهای اکسید روی به دست آمده با تغییر



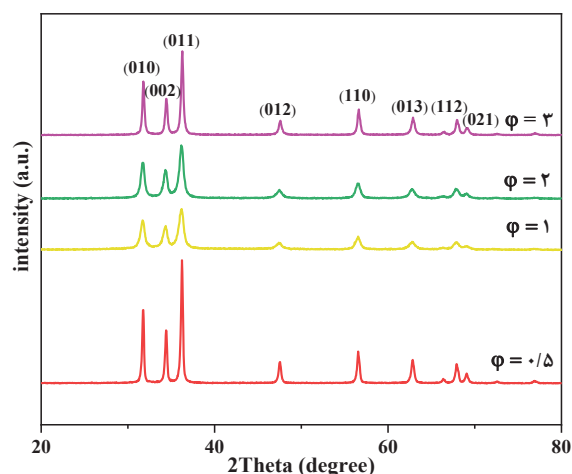
۲-۳- آزمایش فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی کامپوزیت‌ها، ۰/۱ گرم از نمونه‌های نانوکامپوزیت $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ سنتز شده با ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگدانه‌ی متیلن بلو و غلظت ۵ ppm در $\text{pH} = 10$ مورد ارزیابی قرار گرفته است. با استفاده از NaOH ، pH محلول تنظیم گردید. از دو لامپ ۲۵۰ وات به عنوان منبع UV استفاده شد. ابتدا سوسپانسیون به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی برای برقراری تعادل جذب و جذب روی استیرر هم‌زده شد، سپس سوسپانسیون تحت تابش نور مرئی قرار گرفت.

نیتрат روی و سوخت مورد نظر در نسبت مولی از پیش تعیین شده در مقدار مناسبی آب مقطر ریخته‌شده و هم‌زده شد تا حل شود. محلول / مخلوط روی همزن مغناطیسی در دمای تقریبی ۸۰ درجه سانتی‌گراد، حرارت داده شد تا به ژل تبدیل شود. ژل به دست آمده داخل ظرفی که از پیش حرارت داده شده، ریخته شد و احتراق از نقطه‌ای در ژل شروع شده و به علت خود به خودی بودن به بخش‌های دیگر ژل منتشر می‌گردد. پودر سنتز شده، درون هاون کوبیده شد، تا پودری یکنواخت و همگن حاصل شود. در شکل ۱ طرحواره سنتز اکسید روی نمایش داده شده است.



شکل ۱- طرحواره سنتز اکسید روی



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس ZnO سنتز شده با CA

همانطور که در شکل ۲ نشان می‌دهد پهن بودن پیک‌ها به علت کوچک بودن اندازه کریستالیت یا بلورک‌ها می‌باشد. در جدول ۱ مقادیر اندازه بلورک و پارامتر شبکه ارائه شده است. با افزایش مقدار سوخت، اندازه بلورک در نمونه‌ها ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرده است، که می‌تواند به علت افزایش مقدار محصولات گازی باشد که با خروج انرژی گرمایی، سبب سریع سرد شدن نمونه و جلوگیری از رشد ذرات شده اند [۳۰]. در واقع کاهش اندازه ذرات با افزایش نسبت مولی (تا $\phi = 1$) به تعداد مول‌های محصولات گازی آزاد شده بستگی دارد. با افزایش نسبت مولی سوخت به اکسید کننده، حجم بالای گاز خروجی باعث می‌شود آگلومرها متلاشی شوند و حذف انرژی گرمایی توسط این گازها از سیستم مانع رشد ذرات می‌شود، که به نوبه خود نانوذرات با اندازه کوچک‌تر با سطح ویژه بالا تولید می‌کند [۳۱]. اندازه کریستالیت برای $\phi > 1$ با وجود کاهش دمای آدیاباتیک، افزایش می‌یابد، که ممکن است به نرخ احتراق آهسته یا دمای زیاد شعله برای مقدار سوخت بالاتر نسبت داده شود، که زمان کافی برای رشد کریستال را فراهم می‌کند [۳۱، ۳۲].

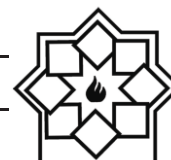
هر ۶۰ دقیقه، ۵-۷ ml از سوسپانسیون نمونه‌برداری شد. برای جداسازی فاز جامد از مایع، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در گریزانه یا سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. غلظت هر محلول مرئی - فرابنفش (UV-Vis) اندازه‌گیری شد.

۲-۴- شناسه‌ها

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه Philips X'Pert با استفاده از تابش تک‌رنگ $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 0.15418 nm با زاویه گانویومتر ۲۰ تا ۸۰ ثبت شد. جذب نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis در یک اسپکتروفوتومتر VARIO 2600 اندازه‌گیری شد. آنالیز طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-Vis-52550) در ناحیه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر انجام شد. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکتروبی نشر میدانی (MIRA3TESCAN- XMU) آنالیز شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس اکسید روی سنتز شده با سوخت سیتریک اسید (CA) در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده (ϕ) نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در 31.737° ، 34.420° ، 36.225° ، 47.515° ، 56.536° ، 62.836° ، 67.893° ، 69.015° مربوط به صفحات (۰۱۰)، (۰۰۲)، (۰۱۱)، (۰۱۲)، (۱۱۰)، (۰۱۳)، (۱۱۲)، (۰۲۱) با شماره کارت مقایسه و تک‌فاز ورتزایت هگزاگونال شناسایی گردید، که پایدارترین و رایج‌ترین شکل ZnO در شرایط محیطی است [۲۹].



جدول ۱- مقادیر اندازه بلورک، پارامتر شبکه و شکاف باند برای اکسید روی سنتز شده با CA

E_g (eV)	C(Å)	a=b(Å)	D_{XRD} (nm)	ϕ
۳/۱۴	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۴۲	۰/۵
۳/۰۲	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۱۹	۱
۳/۰۴	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۲۱	۲
۳/۰۷	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۳۵	۳

نتیجه ایجاد نانوذراتی با توزیع اندازه باریک شود. در واقع، هنگامی که حجم بالایی از گازها تولید می‌شوند، خوشه‌ها از هم می‌پاشند.

گازها خوشه‌های بزرگ را می‌شکنند و منافذی بین ذرات ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، حذف انرژی گرمایی توسط گازهای خروجی از سیستم مانع رشد ذرات می‌شود [۳۵]. همچنین همانطور که اشاره شد خواص فیزیکی شیمیایی محلول چون ویسکوزیته نیز بر مورفولوژی و اندازه ذرات تاثیرگذار است. با افزایش میزان سیتریک اسید ویسکوزیته محلول افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه سرعت نفوذ یون‌ها در محلول کاهش پیدا کرده و اندازه ذرات کاهش پیدا می‌کند [۳۶، ۳۷].

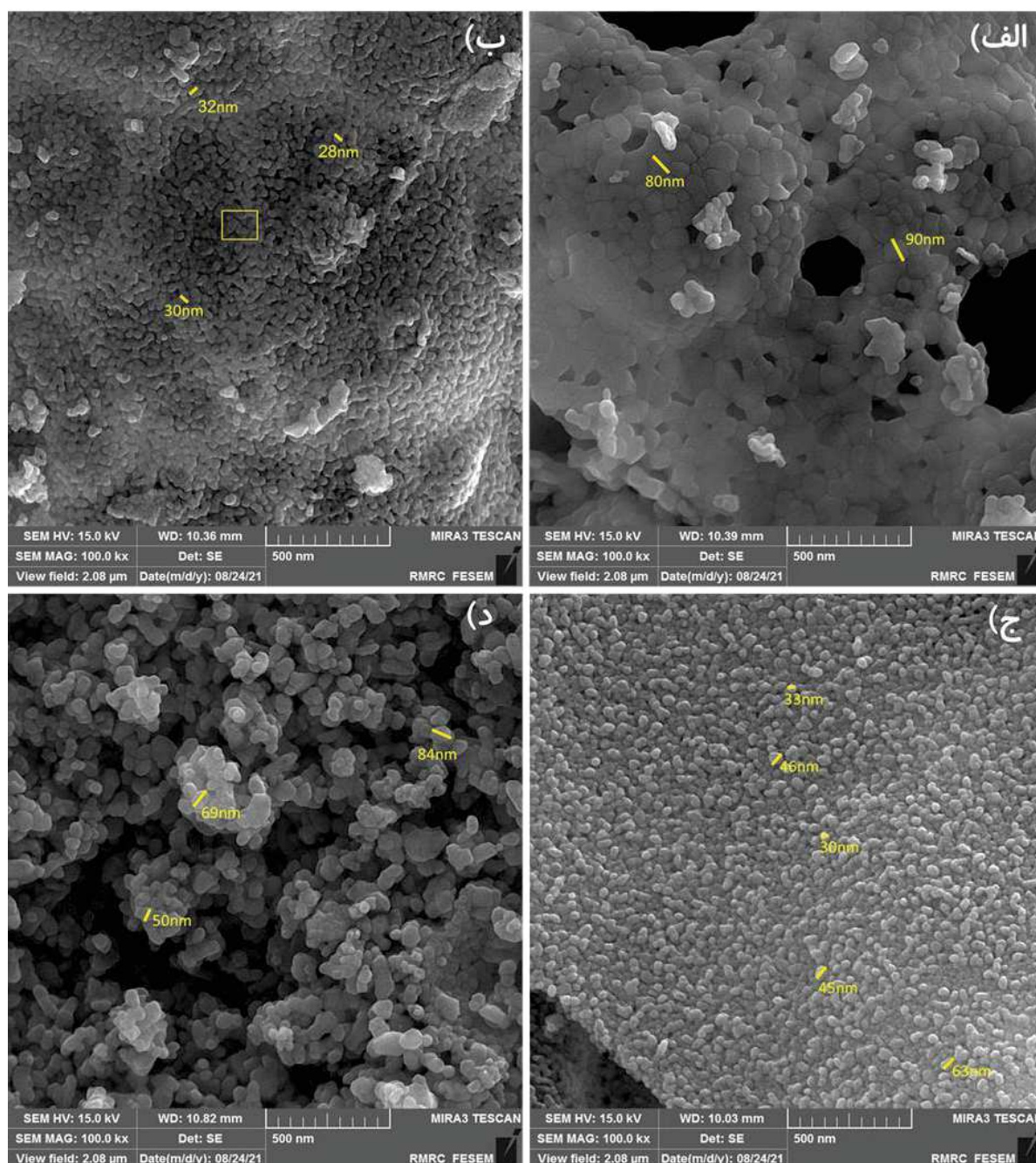
با افزایش میزان سوخت در نمونه $\phi = ۳$ شدت احتراق نیز کاهش پیدا می‌کند که می‌تواند منجر به کاهش سرعت سرد شدن ذرات پودری طی فرایند احتراق و در نتیجه افزایش اندازه ذرات محصول احتراق شود.

آنالیز EDX که در شکل ۳ نشان داده شده است و مربوط به آنالیز از ناحیه نمایش داده شده با مربع در نمونه با $\phi = ۱$ (شکل ۲-ب) است، حضور عناصر Zn و O را به ترتیب به میزان ۷۳/۵۱ wt% و ۲۶/۴۹ wt% نشان می‌دهد. همچنین عدم حضور ناخالصی در نمونه‌ی سنتز شده را تایید می‌کند [۳۸].

به منظور بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح نمونه‌های سنتز شده، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. شکل ۲ تصاویر SEM نمونه‌های ZnO، با مقدار سوخت به اکسند متفاوت با استفاده از روش احتراق محلولی را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که تخلخل با افزایش نسبت مولی افزایش می‌یابد.

پودرهای سنتز شده در $\phi = ۰/۵$ عمدتاً از ذرات کروی آگلومره شده نامنظم (~ ۸۰ nm) تشکیل شده‌است، که با افزایش مقدار سوخت تا $\phi = ۱$ اندازه ذرات به ۴۰ nm کاهش می‌یابد، که در مقایسه با نمونه‌های دیگر کم‌تر آگلومره شده‌اند. با این وجود پودرهای ZnO محترق شده در $\phi > ۱$ ذرات کروی بزرگ‌تر (~ ۶۵ nm) هستند [۳۱، ۳۳].

در سنتز احتراقی محلولی مورفولوژی شدیداً به مقدار گرما و حجم گازهای خروجی از سیستم حین فرایند احتراق به شدت وابسته است. مقدار گرما و حجم گازهای خروجی حین احتراق به وسیله نرخ احتراق و خواص فیزیکی شیمیایی محلول پیش سازه‌ها کنترل می‌شود. در $\phi = ۰/۵$ به دلیل بالا بودن دمای آدیاباتیک رشد و تفجوشی ذرات مشاهده می‌شود [۲۰]. حجم بالایی گازهای خروجی عامل مهمی در ایجاد ساختارهای متخلخل است [۳۴]. با افزایش ϕ در نمونه‌های ۱ و ۲ زمان کوتاه احتراق و آزادسازی حجم زیادی از گاز در زمان محدود می‌تواند منجر به سریع سرد شدن ذرات و در

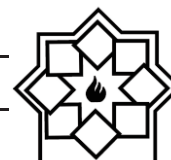


شکل ۳- تصاویر FESEM پودرهای اکسید روی محترق شده با نسبت‌های مولی متفاوت (الف) $\phi = 0.5$ (ب) $\phi = 1$ (ج) $\phi = 2$

(د) $\phi = 3$

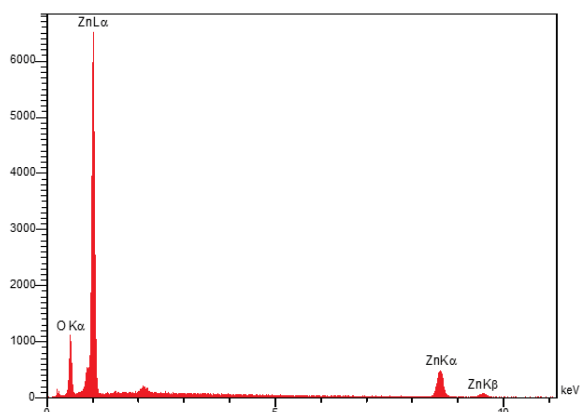
اکسند (φ) متفاوت، افزایش میزان جذب در $400\text{ nm} < \lambda$ به دلیل لبه‌ی جذب ذاتی اکسید روی است [۳۹].

در تمامی طیف‌های بازتاب نفوذی فرابنفش- مرئی (DRS) نمونه‌های اکسید روی سنتز شده با نسبت‌های سوخت به



$$(4) \quad (\%) \text{ بازدهی تخریب} = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100$$

که C_i غلظت اولیه رنگدانه، C غلظت رنگدانه در زمان‌های مختلف تابش است.



شکل ۴- آنالیز EDX از ناحیه تعیین شده در شکل ۲-ب.

مدل لانگمویر-هینشلوود برای فوتوکاتالیست‌های ناهمگن به کار می‌رود و زمانی که غلظت مدل آلودگی پایین باشد، می‌تواند به صورت سینتیک مرتبه اول بیان شود [۴۳].

$$(5) \quad \ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = -kt$$

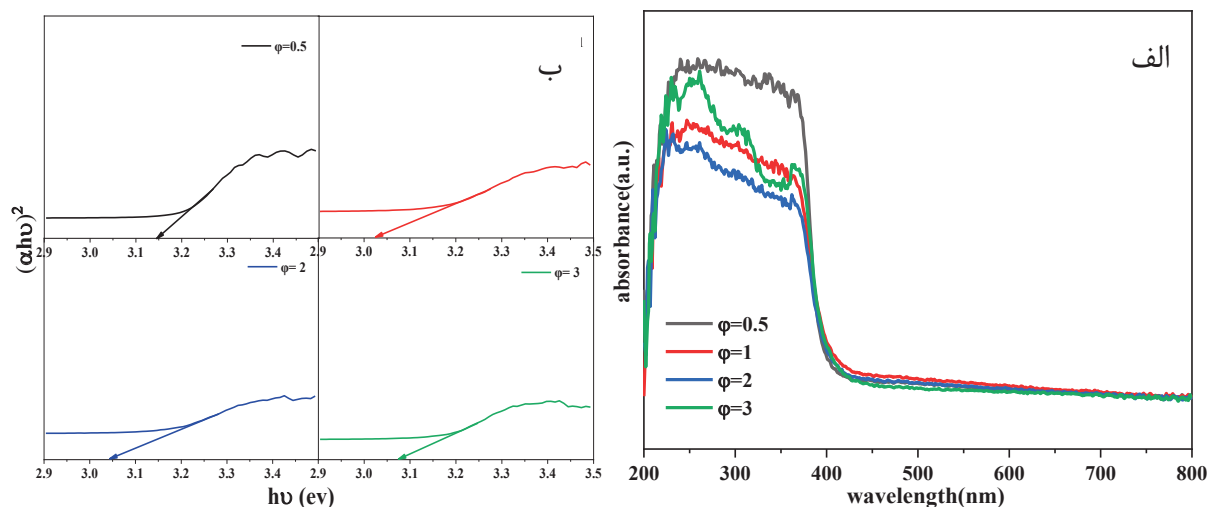
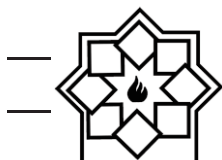
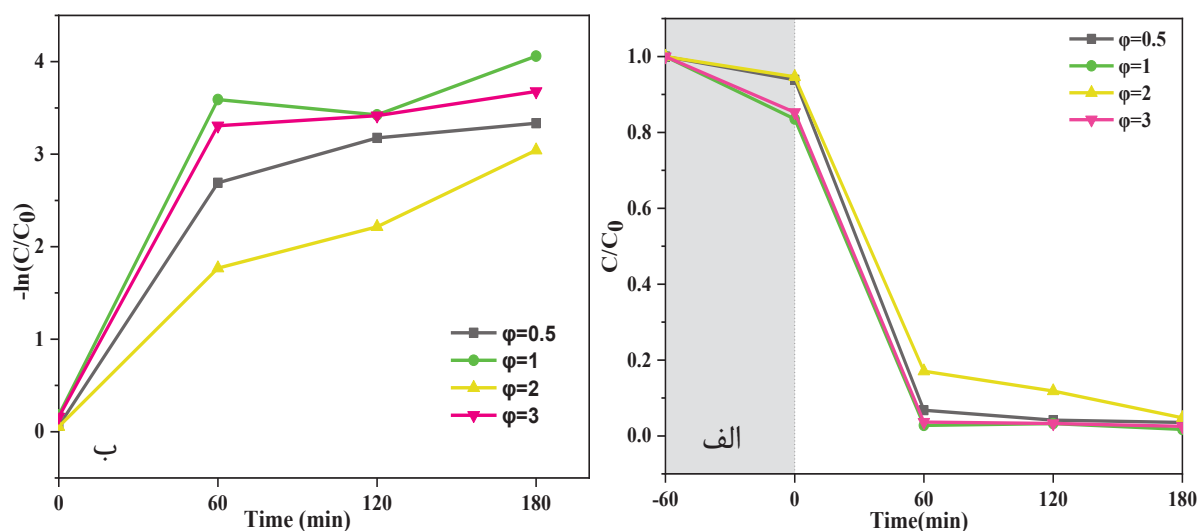
ثابت نرخ واکنش ($k(\text{min}^{-1})$) از رابطه‌ی ۵ قابل محاسبه است. به طور کلی، فرآیند فوتوکاتالیستی براساس اکسایش و یا کاهش رنگدانه‌های آلی استوار است و تبدیل آن‌ها به H_2O و CO_2 به وجود گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسید ($\text{OH}^\cdot$) و آنیون سوپراکسید (O_2^-) وابسته است. گونه‌های فعال به وسیله‌ی واکنش الکترون (e^-)ها و حفره (h^+)های تولید شده به وسیله‌ی تابش نور، با OH^- و O_2 روی سطح کاتالیست تشکیل می‌شوند [۴۳، ۷]. شکل ۶ غلظت نسبی و سرعت واکنش رنگ MB در مقابل زمان تابش در حضور فوتوکاتالیست‌های ZnO در $\text{pH} = 9$ را نشان می‌دهد.

محاسبه‌ی شکاف انرژی نوری (E_g) مستقیم نمونه‌های اکسید روی سنتز شده، از معادله‌ی تاوک (رابطه‌ی ۳) و نمودار تاوک استفاده شده است [۴۰].

$$(3) \quad (ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

که در آن α ضریب جذب، A ثابت ماده و $h\nu$ انرژی با واحد الکترون ولت (eV) است. با برون‌یابی ناحیه‌ی شروع جذب روی محور طولی در نمودار تاوک، شکاف انرژی نوری محاسبه شده است. در شکل ۴ طیف بازتاب نفوذی نمونه‌های سنتز شده با CA نشان داده شده است. در جدول ۱ مقادیر شکاف انرژی محاسبه شده برای CA با نسبت سوخت به اکسنده متفاوت نشان داده شده است. با افزایش مقدار سوخت تا $\varphi = 1$ لبه‌ی جذب به سمت طول موج بالاتر شیف‌ت پیدا کرده است و مقدار شکاف انرژی کاهش می‌یابد. شکاف انرژی تحت‌تاثیر اندازه ذره، بلورینگی، خلوص، تخلخل، شکل و غیره است. در نمونه‌های متخلخل قابلیت جذب نور به دلیل دام افتادن نور درون حفره‌ها بیش‌تر است. این امر باعث افزایش طول مسیر حرکت نور درون ماده و تولید جفت الکترون حفره می‌شود، که در نتیجه سبب افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود. علاوه بر این، شکاف انرژی نمونه‌های با سوخت کمتر به دلیل بلورینگی کمتر پایین‌تر است. عیوب با ایجاد زیرلایه‌هایی بین لایه‌های ظرفیت و هدایت، باعث کاهش شکاف انرژی می‌شوند [۴۱، ۴۲].

عملکرد فوتوکاتالیستی اکسید روی سنتز شده با سوخت سیتریک اسید و نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده، از طریق تخریب رنگدانه‌ی MB تحت نور فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۵). بازدهی تخریب با استفاده از رابطه‌ی ۴ محاسبه شده است.

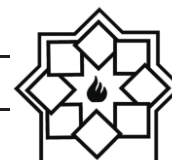
شکل ۵- الف) طیف جذبی (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون اکسید روی سنتز شده با نسبت‌های متفاوت

شکل ۶- الف) نمودار تخریب فوتوکاتالیستی (ب) نمودار سرعت واکنش رنگدانه‌ی MB تحت نور فرابنفش اکسید روی سنتز شده در نسبت‌های سوخت به اکسنده متفاوت.

آن است. پودرهای سنتز شده با سطح ویژه بالاتر مولکول‌های آلی بیش‌تری را در خود جذب می‌کنند و مکان‌های فعال بیش‌تری برای تجزیه را دارا هستند.

بنابراین، فعالیت فتوکاتالیستی به خواص نوری مانند ضریب جذب نور، تعداد الکترون حفره تولید شده، ساختار باند، انرژی شکاف باند و غیره بستگی دارد. علاوه بر این، کارایی

پودرهای ZnO محترق شده ۰/۵، ۱، ۲، ۳ پس از هم‌زدن در تاریکی به مدت ۶۰ دقیقه رنگدانه MB را به ترتیب ۶٪، ۱۶٪، ۵٪ و ۱۴٪ جذب می‌کنند. کم‌ترین تجزیه نوری (۹۵٪) مربوط به ZnO آماده شده در $\phi = 2$ است و برای $\phi = 0.5$ ، $\phi = 1$ ، $\phi = 3$ به ۹۶٪، ۹۸٪ و ۹۷٪ افزایش می‌یابد [۳۳، ۴۴]. میزان بالای تجزیه برای $\phi = 1$ به علت سطح ویژه بالاتر



- water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment. Science of the Total Environment, 2010. 408(11): p. 2378-2386.
- [3]. Organization, W.H., Principles for the Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals-Environmental Health Criteria 210. 1999.
- [4]. Mateo-Sagasta, J., et al., Water pollution from agriculture: a global review. Executive summary. 2017.
- [5]. Hu, Y., et al., Spatial distribution and potential health risk of fluoride in drinking groundwater sources of Huaibei, Anhui Province. Scientific Reports, 2021. 11(1): p. 1-11.
- [6]. Duggal, V., et al., Risk assessment of metals from groundwater in northeast Rajasthan. Journal of the Geological Society of India, 2017. 90(1): p. 77-84.
- [7]. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 81: p. 536-551.
- [8]. Lee, K.M., et al., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. Water Research, 2016. 88: p. 428-448.
- [9]. Klingshirn, C.F., Semiconductor optics. 2012: Springer Science & Business Media.
- [10]. Flores, N.M., et al., Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures. RSC advances, 2014. 4(77): p. 41099-41110.
- [11]. Khaliullin, S.M., et al., Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel (glycine + citric acid). International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2019. 28(4): p. 226-232.
- [12]. Kitsomboonloha, R., et al., Selective growth of zinc oxide nanorods on inkjet printed seed patterns. Journal of Crystal Growth, 2009. 311(8): p. 2352-2358.
- [13]. Rai, P., W.-K. Kwak, and Y.-T. Yu, Solvothermal Synthesis of ZnO Nanostructures and Their Morphology-Dependent Gas-Sensing Properties. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. 5(8): p. 3026-3032.
- [14]. Hasnidawani, J.N., et al., Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. Procedia Chemistry, 2016. 19: p. 211-216.
- [15]. Rosli, N.I.M., et al., Surfactant-free

فوتوکاتالیستی به ظرفیت جذب رنگ‌های مولکولی بر روی سطح کاتالیست، خواص فیزیکوشیمیایی سطح ذره، لیگاند‌های سطحی، مناطق سطحی خاص و غیره مربوط می‌شود [۳۳، ۴۵]. جدول ۲ بازده تجزیه و ثابت نرخ واکنش را نمایش داده است.

جدول ۲- مقادیر ثابت نرخ واکنش و درصد تخریب اکسید روی پس از ۱۸۰ دقیقه زمان تابش

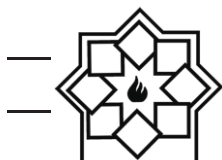
تخریب (%)	K (min ⁻¹)	φ
۹۶	۰,۰۰۷±۰,۰۱۷	۰/۵
۹۸	۰,۰۰۹±۰,۰۱۹	۱
۹۵	۰,۰۰۳±۰,۰۱۶	۲
۹۷	۰,۰۰۸±۰,۰۱۷	۳

۴- نتیجه‌گیری

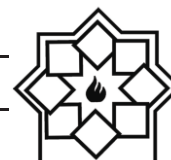
در سنتز احتراق محلولی مورفولوژی شدیداً به مقدار گرما و گاز آزاد شده در حین واکنش وابسته است، به طوری که تداخل با افزایش نسبت مولی افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار سوخت ($\phi = 1$) اندازه کریستالیت اکسید روی با افزایش خروج گازها و تولید نانوذرات کوچک‌تر کاهش می‌یابد و سپس در ($\phi > 1$) به دلیل نرخ احتراق آهسته و یا دمای زیاد شعله افزایش می‌یابد. میزان بالای تجزیه فوتوکاتالیستی ZnO (۹۸٪) برای $\phi = 1$ تحت تابش نور فرابنفش در ۱۸۰ دقیقه زمان تابش به علت سطح ویژه بالاتر آن است. پودرهای سنتز شده با سطح ویژه بالاتر مولکول‌های آلی بیش‌تری را جذب می‌کنند و مکان‌های فعال بیش‌تری برای تجزیه را دارا هستند.

مراجع

- [1]. WHO, G., Human exposure assessment. 2000.
- [2]. Rossiter, H.M., et al., Chemical drinking



- combustion route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011. 72(4): p. 290-293.
- [27]. Vahdat Vasei, H., Masoudpanah, S.M., Kamrani Pouya, V., Photocatalytic activity of solution combustion synthesized ZnO powders by using a mixture of DTAB and citric acid fuels, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 151, 109895.
- [28]. Bai, D.S., V.R. Kumar, and R.P. Suvarna, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by solution combustion method: DC Conductivity studies. *Indian J. Adv. Chem. Sci*, 2017. 5(3): p. 137-141.
- [29]. Yu, W., D. Xu, and T. Peng, Enhanced photocatalytic activity of gC_3N_4 for selective CO_2 reduction to CH_3OH via facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. 3(39): p. 19936-19947.
- [30]. Pourgolmohammad, B., S. Masoudpanah, and M. Aboutalebi, Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Ceramics International*, 2017. 43(11): p. 8262-8268.
- [31]. Naveen, C., M. Dinesha, and H. Jayanna, Effect of fuel to oxidant molar ratio on structural and DC electrical conductivity of ZnO nanoparticles prepared by simple solution combustion method. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013. 29(10): p. 898-902.
- [32]. Naderi, P., S. Masoudpanah, and S. Alamolhoda, Magnetic properties of $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ nanoparticles synthesized by solution combustion method. *Applied Physics A*, 2017. 123(11): p. 1-8.
- [33]. Bolaghi, Z.K., M. Hasheminasari, and S. Masoudpanah, Solution combustion synthesis of ZnO powders using mixture of fuels in closed system. *Ceramics International*, 2018. 44(11): p. 12684-12690.
- [34]. Manukyan, K.V., et al., Ultrasmall $\alpha-Fe_2O_3$ superparamagnetic nanoparticles with high magnetization prepared by template-assisted combustion process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(29): p. 16264-16271.
- [35]. Javadi, S., S. Masoudpanah, and A. Zakeri, Conventional versus microwave combustion synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016. 79(1): p. 176-183.
- [36]. modelling of the thermophysical properties of precipitation synthesis, growth mechanism and photocatalytic studies of ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 2015. 160: p. 259-262.
- [16]. Baskoutas, S., et al., Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate. *Thin Solid Films*, 2007. 515(24): p. 8461-8464.
- [17]. Shi, Y., et al., Solid-State Synthesis of ZnO Nanostructures for Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiencies up to 6.46%. *Advanced Materials*, 2013. 25(32): p. 4413-4419.
- [18]. Vasei, H.V., et al., Photocatalytic properties of solution combustion synthesized ZnO powders using mixture of CTAB and glycine and citric acid fuels. *Advanced Powder Technology*, 2019. 30(2): p. 284-291.
- [19]. Wen, W. and J.-M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. *RSC Advances*, 2014. 4(101): p. 58090-58100.
- [20]. Varma, A., et al., Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical reviews*, 2016. 116(23): p. 14493-14586.
- [21]. Rajeshwar, K. and N.R. De Tacconi, Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, 2009. 38(7): p. 1984-1998.
- [22]. Li, F.-t., et al., Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale*, 2015. 7(42): p. 17590-17610.
- [23]. Deganello, F. and A.K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2018. 64(2): p. 23-61.
- [24]. Bolaghi, Z.K., S. Masoudpanah, and M. Hasheminasari, Photocatalytic properties of ZnO powders synthesized by conventional and microwave-assisted solution combustion method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018. 86(3): p. 711-718.
- [25]. Riahi-Noori, N., et al., Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2008. 9(3): p. 246-249.
- [26]. Kumar, V., et al., Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline zinc oxide prepared by a citric acid-based



- citric acid aqueous solutions density and viscosity, A. I. Simion, C. G. Grigoraş, L. G. Gavrilă, *Annals. Food Science and Technology* 2014, 15(1): p. 193-202.
- [37]. P. Ahmadi, S. Alamolhoda, S. M. Mirkazemi, Phase Formation, Microstructure and Magnetic Properties of BiFeO₃ Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method Using Different Solvents, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017. 13 (3), p. 195-201
- [38]. Prabhu, S., et al., Facile construction of djembe-like ZnO and its composite with g-C₃N₄ as a visible-light-driven heterojunction photocatalyst for the degradation of organic dyes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020. 106: p. 104754.
- [39]. Zheng, W., et al., PEG induced tunable morphology and band gap of ZnO. *Materials Letters*, 2017. 201: p. 85-88.
- [40]. Tripathy, N., et al., Mesoporous ZnO nanoclusters as an ultra-active photocatalyst. *Ceramics International*, 2016. 42(8): p. 9519-9526.
- [41]. Suwanboon, S., et al., Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods. *Ceramics International*, 2014. 40(1): p. 975-983.
- [42]. Verma, D., A. Kole, and P. Kumbhakar, Red shift of the band-edge photoluminescence emission and effects of annealing and capping agent on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 625: p. 122-130.
- [43]. Nagaraju, G., et al., Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles: synthesis via solution combustion method. *Materials Today: Proceedings*, 2017. 4(11): p. 11700-11705.
- [44]. Vasei, H.V., S. Masoudpanah, and M. Habibollahzadeh, Different morphologies of ZnO via solution combustion synthesis: The role of fuel. *Materials Research Bulletin*, 2020. 125: p. 110784.
- [45]. Srivastava, V.C., Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(50): p. 17790-17799.

Photocatalytic Performance of Zinc Oxide Particles Prepared by Solution Combustion Route

Sh. Poorali¹, S. M. Masoudpanah¹, S. Alamolhoda^{1*}, R. Amrollahi²

¹ School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

² Department of Physics, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran 16846-13114, Iran

* alamolhoda@iust.ac.ir

Abstract: In this research zinc oxide particles prepared by solution combustion synthesis using zinc nitrate as oxidant and citric acid as fuel. The effect of citric acid to oxidant ratio (0.5, 1, 2 and 3) on phase formation, microstructure, optical properties and photocatalytic performance of the powders were studied using XRD, SEM and DRS techniques. Single phase ZnO particles by wurtzite structure was formed in all samples with nearly spherical morphology. Low band gap energy of the samples prepared by fuel to oxidant ratio of 1 might be due to its low crystallinity. The highest absorption efficiency (16%) and photodegradation of methylene blue in this sample (98%) during 180 min under UV-irradiation could be due to its high specific surface area.

Keywords: Zinc oxide, Solution Combustion Synthesis, Wurtzite Structure, Photocatalytic Performance.