

رسوب‌دهی نوری (Photo-deposition) نقره بر روی نانومیله‌های اکسید روی تشکیل شده بر سطح ورق

روی و مطالعه خواص نوری و فتوکاتالیستی

مسعود خراسانی^۱، هومن پزند^۲، محمد محسن مومنی^{۳*}

۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه پلی‌تکنیک میلان، میلان، ایتالیا

۲ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

امروزه معضلات محیط زیستی از جمله پسماند حاوی رنگ‌زاهای آلی بجای مانده از کارخانجات صنعتی به صورت چالشی جدی در آمده است. این امر منجر به آن شده تا تحقیقات گسترده‌ای در زمینه‌ی تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی صورت گیرد. از همین روی، در این مطالعه سعی بر آن شد تا با قرار دادن ذرات نقره بر روی ذرات ZnO با ریز ساختارهای میله‌ای شکل، ذراتی با خاصیت فتوکاتالیستی مناسب معرفی گردد. در این تحقیق، در ابتدا ذرات ZnO بر روی فویل از جنس فلز روی ساخته شدند و در نهایت با قرار دادن ذرات نقره بر روی آن‌ها با استفاده از روش photo-deposition، ریزساختار، ساختار و همچنین خواص اپتیکی آن‌ها با استفاده از آزمون‌های پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و همچنین آزمون اسپکتروفوتومتری بررسی گردید. نتایج آزمون‌های XRD و SEM نشان داد که ذرات دارای ساختار کریستالی بوده و همچنین دارای ریزساختار میله‌ای شکل هستند. همچنین جهت سنجش میزان عملکرد فتوکاتالیستی ذرات ساخته شده، از آن‌ها جهت تخریب رنگزای متیلن بلو استفاده گردید. نتایج تخریب رنگزا تایید کننده آن بود که قرار گیری ذرات نقره بر روی ذرات ZnO تنها منجر به کاهش چشمگیر در میزان شکاف انرژی ذرات فتوکاتالیست گردید بلکه میزان عملکرد فتوکاتالیستی ذرات به میزان قابل توجهی و تا مقدار ۹۳٪ افزایش یافت درحالی که ذرات ZnO قادر بودند که رنگزای متیلن بلو را تا میزان ۲۶٪ تخریب نمایند.

فتوکاتالیست، Zn-O، میله‌ای شکل، نانو ذرات نقره، تجزیه‌ی

نوری

واژگان کلیدی

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۱/۲۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۴/۲۶

Silver photo-deposition on ZnO Nano rods grown on Zn substrate and study of their optical and photocatalytic properties

M.khorasani¹, H. pazhand², M.M.momeni^{3*}

1 Department of chemical engineering, polytechnic university of milan, milan 80057930150, Italy

2. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran 158754413, Iran

3. Department of chemistry, isfahan university of technology, isfahan 841568311, isfahan, Iran

Abstract

Nowadays, wastewater produced by industries becomes one of the most crucial environmental challenges. Due to significance of water treatment numerous researches have been done to address this issue. In this study, it was tried to present a new method for synthesizing highly photo catalytically active silver nanoparticle decorated zinc oxide nanorods (Ag/ZnO NRs). ZnO nanorods were successfully synthesized on zinc foil through a facile hydrothermal method and then Ag nanoparticles were prepared directly on the surface by photodeposition method. The structural, morphology and optical properties of the as-synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and UV-visible absorption spectroscopy respectively.

The Results showed that the fabricated films have nanorod morphology. UV-visible spectra showed an increase in the visible absorption relative to bare ZnO NRs sample. The photo-catalytic activity of prepared samples was evaluated by analyzing degradation of methylene blue (MB) dye under Xe light illumination and it was observed that Ag nanoparticle decorated ZnO nanorods effectively affected on band gap energy of photo catalysts and showed significantly enhanced photo-catalytic activity for degradation of MB, as compared to bare ZnO NR. According to the obtained results, optimized Ag/ZnO nanoparticles degraded MB to 93% meanwhile amount of degradation by ZnO particles was approximately 23%.

Keywords

Photo catalysts, ZnO NRS, Ag nanoparticles, photo –assisted decomposition.

۱- مقدمه

امروزه صنایع آلایندگی به مانند کاغذسازی، تولید مواد ضد عفونی کننده، نساجی و غیره مقادیری قابل توجه از آلایندگی‌ها به مانند رنگ‌ها را وارد دریاهای و اقیانوس‌ها می‌کنند و از این طریق منجر به آسیب‌های جدی محیط زیستی می‌گردند. آلایندگی‌های نام برده اغلب به سختی از بین رفته و از این رو نیاز به روش‌هایی نوین برای خارج‌سازی آن‌ها از طبیعت به میزان زیادی احساس می‌گردد [۱-۳]. جهت از میان بردن آلایندگی‌های آلی، از گذشته تاکنون از روش‌های مختلفی نظیر روش‌های بیولوژیکی (Biological) مانند استفاده از میکرو ارگانیسم‌ها (Micro Organism) [۴]، روش‌های فیزیکی مانند استفاده از غشاها [۵] و همچنین استفاده از روش‌های شیمیایی مانند استفاده از مواد تجمیغ کننده (Coagulation Agent) [۶] استفاده شده است که هر کدام دارای معایب و محاسن مختص به خود می‌باشند. از میان روش‌های موجود، امروزه استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا (Photo catalysts) به دلیل محاسن فراوان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷،۸]. از میان فتوکاتالیست‌های شناخته شده، ZnO از جمله ترکیباتی بوده که به دلیل دارا بودن ویژگی‌های ساختاری مطلوب قادر به از میان بردن آلایندگی‌ها و به‌ویژه رنگ‌ها می‌باشد [۹-۱۲]. این فتوکاتالیست دارای ویژگی‌هایی نظیر قیمت ارزان، پایداری فیزیکی و شیمیایی مطلوب و همچنین کاتالیزوری غیر سمی می‌باشد [۱۳]. در کنار محاسن نام برده شده، ZnO دارای معایب جدی نظیر نرخ بالای ترکیب جفت الکترون-حفره^۱ و همچنین شکاف انرژی پهن^۲ (Eg) است. پهنای شکاف انرژی در این ترکیبات منجر به جذب نور در محدوده فرابنفش (UV) شده که تنها ۵٪ از طیف نور خورشید را تشکیل می‌دهد و در مقایسه با نور مرئی که تقریباً ۴۵٪ از طیف نور خورشید را تشکیل می‌دهد مقداری ناچیز است. همچنین این عامل باعث جذب امواج با طول موج‌های کوتاه‌تر و با انرژی بیشتر می‌شود که این امر باعث کاربرد کم این مواد به عنوان فتوکاتالیزور در برابر نور خورشید می‌گردد [۱۴، ۱۵]. جهت بر طرف کردن این مشکل تاکنون از راه حل‌های مختلفی از جمله، استفاده از انواع کامپوزیت‌ها [۱۶، ۱۷]، استفاده از ZnO به همراه عناصر دیگر (دوپ کردن)^۳ عناصر دیگر در ساختار (ZnO) و غیره استفاده شده است [۱۸، ۱۹]. همان‌طور که ذکر شد، استفاده از فتوکاتالیزورها به همراه فلزات دیگر در ساختار آن‌ها (معمولاً فلزاتی به مانند نقره که دارای پتانسیل مثبت هستند) از روش‌های متداول جهت بهبود خواص فتوکاتالیزورها محسوب می‌گردد. سازوکار بهبود عملکرد فتوکاتالیستی در این روش به دو صورت مطرح می‌شود. اول آنکه با اضافه شدن یک فلز نجیب^۴ در ساختار فتوکاتالیزور، با ایجاد ترازهای الکترونی واسط در ساختار فتوکاتالیزور، الکترون‌ها و حفرات در مسیرهای متفاوت قرار گرفته و

از این طریق از ترکیب مجدد آن‌ها جلوگیری می‌شود [۲۰]. دوم آنکه اضافه شدن فلزات نجیب در ساختار فتوکاتالیست‌ها منجر به ایجاد اثر پلاسمونیک رزونانس سطحی^۱ شده و نهایتاً باعث بهبود عملکرد فتوکاتالیستی به صورت چشمگیری می‌گردد [۲۱]. در مطالعه‌ی اخیر، با توجه به مزایای روش دوپ کردن عناصر بر روی ساختار ZnO جهت بر طرف کردن معایب این ذرات در کاربرد فتوکاتالیستی و با الهام از تحقیقات پیشین سعی بر آن شد تا با ساخت فتوکاتالیست‌های میله‌ای شکل ZnO^۲ با استفاده از روش هیدروترمال و سپس قرار دادن ذرات نقره بر روی آن‌ها، از ذرات حاصل، جهت تخریب بهینه‌تر رنگزای متیلن بلو استفاده گردد.

۲- کار آزمایشگاهی

در کار پژوهشی حاضر از اکسیدروی (ZnO)، نمک نقره نترات (AgNO₃)، محلول سدیم هیدرواکسید (NaOH)، آب دیونیزه و همچنین آب مقطر استفاده گردید. کلیه‌ی مواد مورد استفاده با خلوص ۹۹٪ و ساخته شده توسط شرکت مرک^۳ و بدون خلص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۲-۱ نحوه‌ی ساخت نمونه‌های فتوکاتالیست ZnO

جهت ساخت نمونه‌های فتوکاتالیست، در ابتدا فویل مورد استفاده (فویل فلز روی با ضخامت ۰/۱۵ میلی‌متر و میزان خلوص ۹۹/۹٪) توسط کاغذ سمباده (با گرید ۲۰۰۰) و به روش فیزیکی ساییده شد. در ادامه‌ی فرآیند آماده‌سازی سطح، جهت اطمینان از عدم وجود گرد و غبار و ذرات اضافی بر روی سطح، فویل ساییده شده توسط محلول اتانول و آب، شست و شو شد. سپس سطح آماده‌سازی شده درون اتوکلاو حاوی ۸۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۳ گرم سدیم هیدرواکسید قرار گرفت. در گام بعدی، اتوکلاو را درون آون با دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت زمان ۱۶ ساعت قرار داده تا واکنش به صورت کامل انجام گیرد. پس از مدت زمان ذکر شده، فویل روی از محلول خارج شد و برای چندین بار توسط آب دیونیزه مورد شست و شو قرار گرفت. نهایتاً جهت خشک کردن، فویل در مجاورت هوا و در دمای محیطی قرار گرفت. پس از انجام فرآیند مذکور ذرات میله‌ای شکل ZnO بدست آمد.

۲-۲ نحوه‌ی ساخت نمونه‌های فتوکاتالیست Ag/ZnO

در این مرحله، ذرات میله‌ای شکل ZnO به مانند آنچه در قسمت ۱-۲ ذکر شد، ساخته شدند. سپس جهت ساخت نمونه‌های Ag/ZnO، ذرات Ag توسط روش رسوب‌دهی نوری^۱ بر روی ذرات

1-Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)
2-Nano-rod
3-Merck

1-Electron- hole pair
2-Band gap energy
3-Dope
4-Noble metal

فتوکاتالیستی نمونه‌های ساخته شده از آزمون فتوکاتالیستی استفاده شد. این آزمون، با استفاده از رنگزای متیلن بلو و با راکتوری متشکل از یک سیلندر استوانه‌ای و لامپ زنون به عنوان منبع نوری با توان ۲۰۰ وات و در دمای محیطی انجام شد. در ابتدای آزمون فتوکاتالیستی، میزان مشخصی از هریک از نمونه‌های فتوکاتالیست در داخل ظرف محتوی رنگزای متیلن بلو ریخته شد. سپس محلول حاوی متیلن بلو و نمونه‌های فتوکاتالیست در دمای محیطی، به مدت ۲ ساعت و در محیطی تاریک بر روی همزن قرار داده شدند. این امر به جهت اطمینان از انجام جذب- واجذب میان رنگزا و ذرات فتوکاتالیست صورت گرفت. پس از گذشت ۲ ساعت از فرآیند مذکور، محلول در مقابل لامپ زنون قرار گرفت و در طول بازه‌های زمانی مشخص میزان تخریب رنگزا توسط نمونه‌های فتوکاتالیست و با استفاده از آزمون اسپکتروفوتومتری تخمین زده شد (مدت زمان قرار گیری محلول در مقابل لامپ زنون به مدت ۷۰ دقیقه بود).

۳- نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه یابی نمونه‌ها

ریزساختار نمونه‌های Ag/ZnO NRs با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) در ولتاژ ۲۰ kV مورد

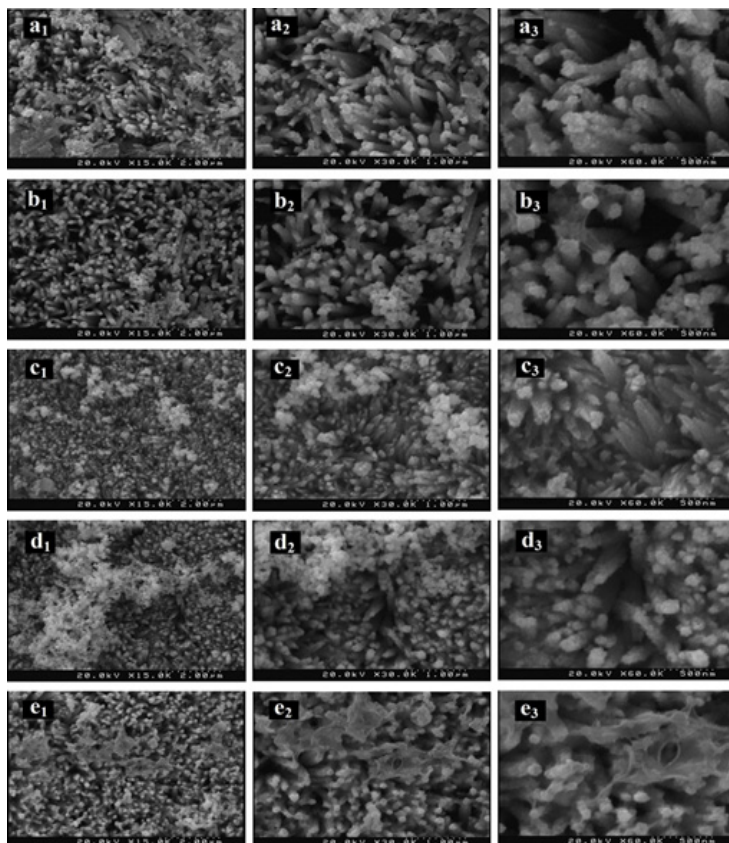
ZnO قرار داده شدند. در ساخت نمونه‌ها با استفاده از این روش، ذرات ZnO بدست آورده شده درون محلول ۰/۰۵ مولار از نمک $AgNO_3$ قرار داده شد. سپس محلول حاصل در مجاورت لامپ جیوه با توان ۴۰۰ وات، در شرایط محیطی و در دوره‌های زمانی متفاوت قرار گرفت. پس از ساخت ذرات ZnO و Ag/ZnO، بازدهی عملکرد آن‌ها با یکدیگر مقایسه گردید.

۲-۳ شناسایی

جهت شناسایی و بررسی ریزساختار نمونه‌ها از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, Hitachi S-4700, Japan) استفاده شد. همچنین جهت شناسایی و بررسی فازهای کریستالی تشکیل شده در نمونه‌ها از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD, Philips Xpert) در دمای محیطی و با زاویه در محدوده 2θ از ۱۰ تا ۸۰ استفاده شد. نهایتاً میزان بیشینه‌ی طول موج جذب شده توسط رنگزا به وسیله‌ی آزمون اسپکتروفوتومتر انتقالی (JASCO V-570) انجام شد.

۲-۴ انجام آزمون فتوکاتالیستی

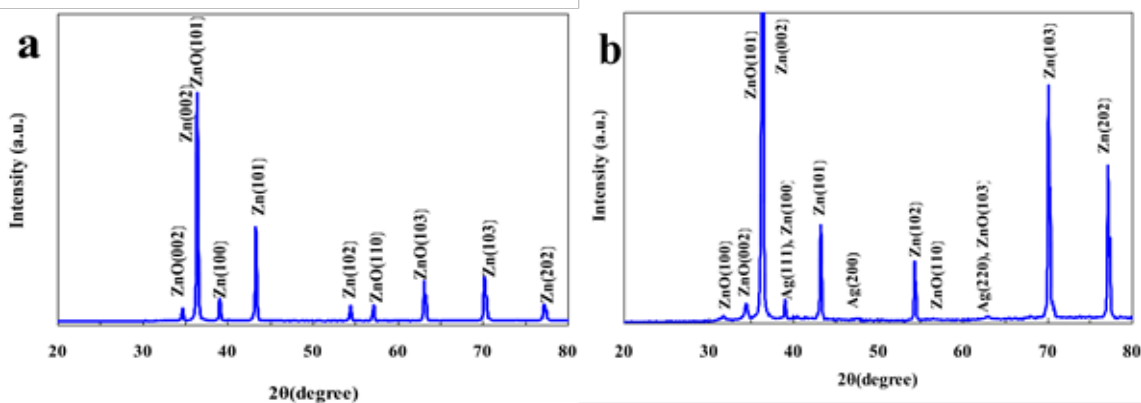
جهت انجام آزمون فتوکاتالیستی و بررسی میزان بازدهی 1-Photo assisted deposition



شکل ۳: تصاویر FESEM نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های متفاوت، (a) پس از ۲ دقیقه، (b) پس از پنج دقیقه، (c) پس از ۱۰ دقیقه، (d) پس از ۴۰ دقیقه، (e) پس از ۶۰ دقیقه تابش نور

کوچک به یکدیگر و تشکیل ساختار تجمع یافته می‌باشد. ساختار کریستالی، فاز کریستالی و خلوص بلورهای ساخته شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۴ الف نشان‌دهنده منحنی‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده است که در این نمودار، چهار پیک ظاهر شده در زاویه‌های $34/41^\circ$ ، $36/21^\circ$ ، $56/53^\circ$ و $62/74^\circ$ به ترتیب به صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۱۰) و (۱۰۳) در ساختار کریستالی هگزاگونال ZnO مربوط می‌شود. همه‌ی پیک‌های فوق به ساختار کریستالی وورتزیت ZnO (wurtzite) با پارامتر شبکه‌های $a = 3,2498 \text{ \AA}$ و $c = 5,2066 \text{ \AA}$ با JCPDS card no ۳۶-۱۴۵۱ می‌باشد. عدم وجود پیک‌های واقع شده در 20° ، 21° و 27° مربوط به ناخالصی‌های $Zn(OH)_2$ بیانگر خلوص و کیفیت بالای نانومیله‌های ZnO است. وجود پیک‌های بسیار باریک و با شدت بالای مربوط به ZnO حتی با وجود انجام آزمایشات در دمای پایین بیانگر بلورینگی بسیار خوب این نانومیله‌ها است. نمودار XRD نمونه‌های Ag/ZnO که در شکل ۴ ب نشان داده است، علاوه بر پیک‌های قوی مربوط به ZnO، شامل دسته‌ای دیگر از پیک‌های مرتبط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به نانوذرات نقره با شبکه کریستالی fcc و پارامتر شبکه $a = 4,0862 \text{ \AA}$ هستند. وجود این پیک‌ها به وضوح بیانگر رسوبدهی نوری نانو ذرات نقره بر روی نانومیله‌های ZnO است. علاوه بر این شکل‌های ۴ الف و ب به دلیل عدم جابجایی پیک‌های مربوط به ZnO بیانگر این موضوع هستند که نانوذرات نقره بر روی سطح نانومیله‌ها قرار گرفته‌اند و به درون ساختار کریستالی ZnO نفوذ نکرده‌اند. علاوه بر این وجود پیک‌های بسیار بلند و با شدت بالا بیانگر ساختار کاملاً بلوری Ag/ZnO هستند. از طرفی عدم وجود پیک 33° مربوط به اکسید نقره (Ag_2O) بیانگر عدم وجود این ذرات در نمونه است که نشانگر خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده است.

بررسی قرار گرفت. در شکل ۳-۱ ریزساختار فیلم‌های ZnO پس از تجزیه نوری نانوذرات نقره بر روی آنها در بازه‌های زمانی پس از ۵، ۱۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه تابش نور UV با استفاده از روش رسوب‌دهی نوری نشان داده شده است. نمای بالای نانو ساختارهای تشکیل شده با سه بزرگنمایی متفاوت نشان داده شده است (شکل‌های ۳ الف-ج) که این تصاویر بیانگر رسوب‌دهی نانوذرات نقره بر روی نانومیله‌های ZnO با قطر تقریبی بین ۴۰ تا ۸۰ نانومتر هستند. به وضوح مشخص است که در بزرگنمایی‌های بالاتر، نانوذرات نقره به طور کاملاً یکنواخت بر روی همه‌ی سطوح نانومیله‌های اکسیدروی پخش شده‌اند که این موضوع موفقیت در ساخت این نانو ساختارها را بدون آسیب زدن به ریزساختار نانومیله‌ها بیان می‌کند. همچنین به طور میانگین اندازه نانوذرات نقره به اندازه تقریبی ۴۰ نانومتر تخمین زده شد از طرفی با توجه به تصاویر بدست آمده، مشخص شد که در راس میله‌ها شاهد تجمع این نانوذرات هستیم که باعث تشکیل ساختارهای بزرگتری شده است. همانگونه که در شکل ۳ مشخص است با افزایش زمان تابش UV میزان رسوبات نقره بر روی نانومیله‌ها افزایش پیدا می‌کند که در بازه‌ی زمانی ۲ دقیقه‌ی ابتدایی تابش، مقدار بسیار کمی نقره روی نانومیله‌ها رسوب کرده است. با افزایش زمان رسوب‌دهی تا ۱۰ دقیقه اندازه نانوذرات نقره افزایش پیدا می‌کند. پس از ۴۰ دقیقه (۴S) و ۶۰ دقیقه (۵S) تابش نور UV به محلول حاوی یون‌های نقره، در بزرگنمایی‌های بالا شاهد پوشش بیشتر سطوح نانومیله با نانوذرات نقره هستیم که این افزایش مقدار در برخی نقاط باعث ایجاد تجمع، فیلم نازک یا کلوخه بر روی نانومیله‌ها شده است. با افزایش زمان رسوب‌دهی نوری به ۶۰ دقیقه منافذ بین نانومیله‌ها پر شده و با اتصال نانومیله‌ها به یکدیگر شاهد تشکیل ساختاری فیلم شکل هستیم. علاوه بر این، تصاویر با وضوح تصویر بالاتر FESEM هم بیانگر افزایش میزان و اندازه ذرات نقره بر روی نانومیله‌های اکسید روی هستند که این افزایش اندازه نانوذرات نقره ناشی از به هم پیوستن ذرات بسیار



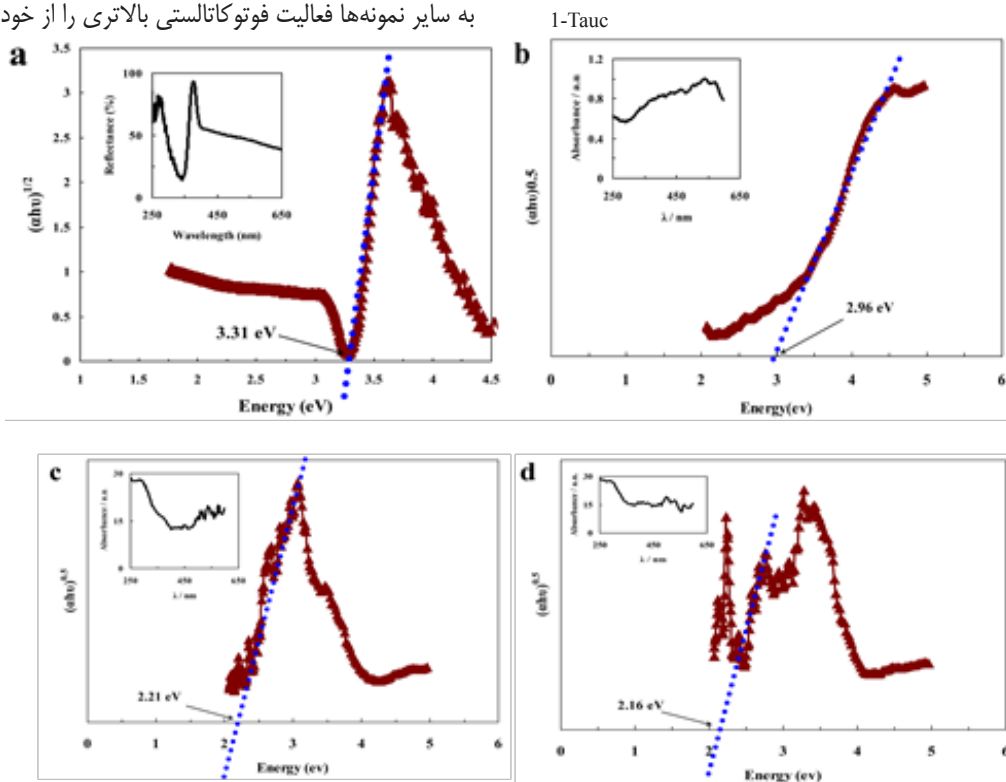
شکل ۴: منحنی XRD نمونه‌های نانومیله‌های (a) نمونه ZnO و (b) نمونه ZnO/Ag

۳-۲ انجام آزمون‌های جذبی

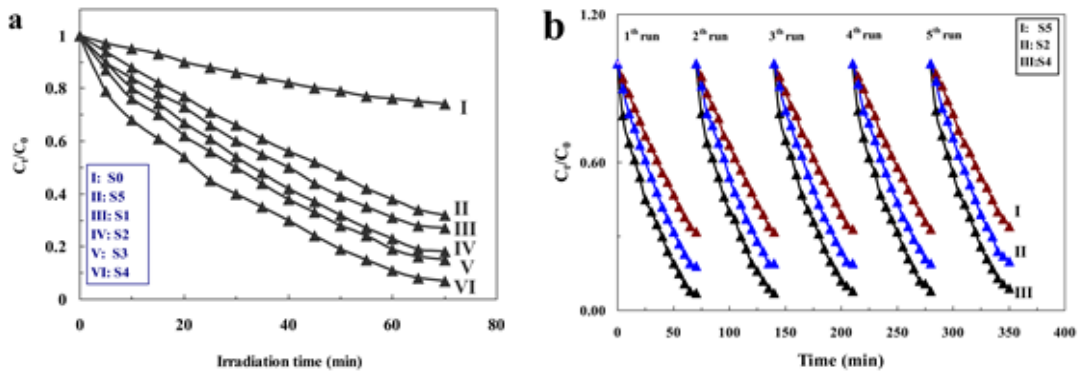
طیف سنجی یو وی- مرئی از نانومیله‌های ZnO و Ag/ZnO در غلظت‌های متفاوت نانوذرات نقره در شکل ۵ نشان داده شده است همچنین نمودار طیف سنجی حاصل از نانومیله‌های ZnO در شکل ۵a نشان داده است. همانگونه که مشخص است ناحیه جذب نوری ذرات به طور عمده در محدوده UV (کمتر از ۴۰۰ نانومتر) قرار دارند. مقدار شکاف انرژی (Band Gap) این نمونه با استفاده از معادله $\lambda = \frac{1240}{E}$ ، به صورت مستقیم $n = 0.5$ و با استفاده از برون‌یابی در قسمت خطی شدن نمودار مقادیر شکاف انرژی تخمین زده شد [۲۲]. نمودار $h\nu$ بر حسب $(ah\nu)^{1/2}$ و جهت محاسبه شکاف انرژی مورد استفاده گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که مقدار شکاف انرژی برابر با مقدار تقریبی ۳.۳۱ eV می‌باشد. این نتایج نشان داد که نانومیله‌های ZnO جذب قوی طیف نوری فرابنفش و جذب ضعیف نور مرئی هستند. سپس با افزودن نانوذرات نقره به ZnO میزان شکاف انرژی کمتر شد و به محدوده‌های جذب نور در طول موج‌های بلندتر منتقل شد به گونه‌ای که برای ZnO تنها از $3.31 \text{ eV} \sim$ به مقادیر $2.96 \text{ eV} \sim$ برای نمونه ۱S، $2.21 \text{ eV} \sim$ و $2.16 \text{ eV} \sim$ برای نمونه ۵S انتقال پیدا کرد. می‌توان نتیجه گرفت که نتایج بدست آمده بیانگر آن است که افزودن نقره به نمونه ZnO باعث کاهش

شکاف انرژی در نمونه‌ها می‌شود و نانومیله‌های Ag/ZnO در هر دو محدوده مرئی و UV فعال هستند و می‌توانند امواج‌های موجود در این محدوده را جذب نمایند.

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با استفاده از آزمون تخریب رنگزای متیلن بلو ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$) ارزیابی شد. در این شرایط میزان جذب نور نمونه‌ها در بازه‌های زمانی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از داده‌های بدست آمده، نرخ تخریب رنگزا بر حسب تغییرات شدت جذب در طول موج بیشینه (λ_{max}) تعیین گردید. در ابتدا رنگزای متیلن بلو بدون استفاده از کاتالیست مورد تابش قرار گرفت تا از عدم تخریب بدون فوتوکاتالیست اطمینان حاصل شود. نتایج بدست آمده نشان داد که غلظت رنگزا بدون تغییر باقی‌مانده است که بیانگر عدم تخریب متیلن بلو بدون حضور فوتوکاتالیست بود. نتایج آزمایش‌های فوتوکاتالیستی نشان دادند که تخریب متیلن بلو در حضور Ag/ZnO به طور چشمگیری افزایش پیدا کرد. در شکل ۶a میزان تخریب متیلن بلو تحت تابش نور در حضور نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. در این آزمایشات مشخص شد که همه نمونه‌های Ag/ZnO در مقایسه با ZnO دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری هستند و همانگونه که در شکل ۶ مشخص است نمونه‌ی Ag/ZnO که مدت ۴۰ دقیقه در معرض لامپ UV جهت رسوب‌دهی قرار گرفته است (۴S) نسبت به سایر نمونه‌ها فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری را از خود نشان داده

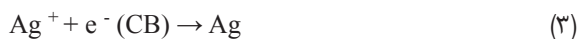
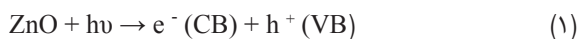


شکل ۵: نمودار $h\nu$ بر حسب $(ah\nu)^{1/2}$ استفاده شده برای محاسبه مقدار شکاف باند نمونه‌های مختلف: (a) نمونه ZnO خالص (S۰)، (b) نمونه ZnO/Ag پس از دو دقیقه (S۱)، (c) نمونه ZnO/Ag پس از ۱۰ دقیقه (S۳)، (d) نمونه ZnO/Ag پس از ۶۰ دقیقه (S۵) (نمودارهای داخلی نشان دهنده‌ی نمودارهای جذبی مربوط به نمونه‌ها است)



شکل ۶: (a) تخریب فتوکاتالیستی رنگزای متیلن بلو در مجاوت نمونه‌های مختلف تحت تابش نور زنون، (b) میزان پایداری در عملکرد نمونه‌های فتوکاتالیست

تحت تابش نور مرئی به نانوذرات نقره، این نانوذرات می‌توانند در طول موج‌های حدود ۴۰۵ نانومتر با جذب نور و طی مکانیسم رزونانس پلاسمونیک سطحی جفت الکترون-حفره فراهم کنند (اثر SPR). این الکترون‌ها نیز می‌توانند به باند رسانش اکسید روی منتقل شوند. الکترون‌های برانگیخته شده توسط مولکول‌های اکسیژن جذب می‌شوند و آنیون‌های رادیکالی O_2^- ایجاد می‌کنند که طی واکنش‌های توضیح داده شده می‌توانند خاصیت فتوکاتالیستی بالاتری از خود نشان دهد با کاهش مقدار شکاف انرژی در ذرات، فتوکاتالیست‌ها قابلیت آن را دارند که نور با انرژی کمتر و طول موج بلند تر را جذب نمایند. به دلیل اینکه باند رسانش ZnO از سطح انرژی فرمی Ag/ZnO بالاتر است این امکان وجود دارد که الکترون‌ها از ZnO به نانوذرات نقره منتقل شوند. به همین دلیل نانوذرات نقره این امکان را دارند که الکترون‌های ایجاد شده را به دام انداخته و از ترکیب شدن مجدد آنها با حفره جلوگیری نمایند. این الکترون‌ها رادیکال‌های آنیون سوپراکسید را به وجود می‌آورند و این در حالی است که حفره‌های موجود در باند ظرفیت می‌توانند با واکنش دادن با مولکول‌ها آب رادیکال‌ها هیدروکسیل را تشکیل دهند [۲۳-۲۵]. رادیکال‌های آنیون سوپراکسید و هیدروکسیل هر دو دلیل تخریب رنگزای متیلن بلو هستند (شکل ۷). واکنش‌های موجود در تخریب رنگ رنگزا را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

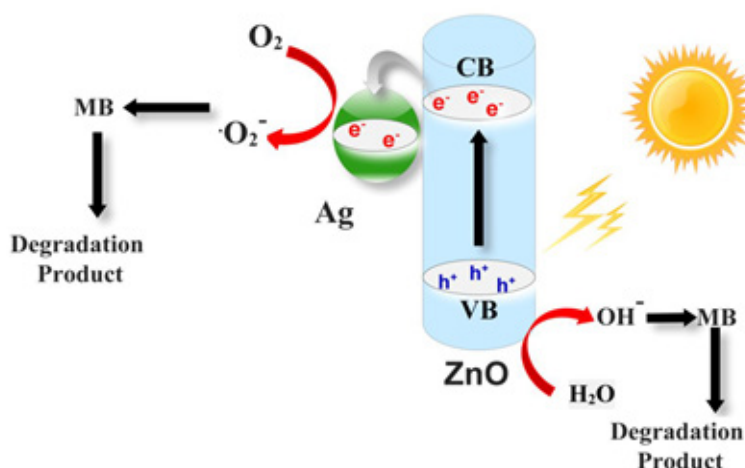


1-Fermi level

است. مشخصاً می‌توان مشاهده کرد که نمونه S۴ تا میزان ۹۳٪ از رنگزای متیلن بلو را در مدت ۷۰ دقیقه تابش نور تخریب کرده است، این در حالی است که میزان تخریب برای نمونه ZnO مدت زمان مشابه فقط ۲۶٪ بوده است. علاوه بر میزان تخریب رنگ، پایداری عملکرد نمونه‌ها پارامتری بسیار مهم در زمینه تولید و استفاده مجدد فتوکاتالیست‌ها می‌باشد. برای بررسی پایداری نمونه‌های متفاوت، آزمایشات فتوکاتالیستی برای هر نمونه ۵ مرتبه تحت شرایط یکسان انجام شد (شکل ۶ب). پیش از انجام هر آزمایش، فتوکاتالیست با آب مقطر شستشو داده شد. در مقایسه با فتوکاتالیست‌های مرسوم که به فرم پودر هستند و نانومواد در محلول پخش می‌شوند، نمونه‌ها مورد استفاده در این آزمایش راحت‌تر و بدون استفاده از سانتریفیوژ کردن قابل جداسازی و تمیز کردن هستند. همانگونه که در شکل ۶ب نشان داده شده است، پس از ۵ مرتبه تکرار آزمایش این فتوکاتالیست‌ها علائم غیر فعال شدن از خود نشان ندادند و عملکرد بسیار پایداری داشتند. این ویژگی بسیار بازر نمونه‌ها شرایط را برای بزرگ کردن مقیاس تولید و انتقال به صنایع فراهم می‌نماید.

فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر نمونه‌های Ag/ZnO را می‌توان با چندین عامل مرتبط دانست:

- ۱- مقدار رسوب نقره تشکیل شده بر روی سطح نانومیله‌های ZnO
 - ۲- ساختار یک بعدی نانومیله‌ها و توانایی بالاتر در جذب نور در طول موج‌های مربوط به نور مرئی در مقایسه با ZnO تنها.
- در توضیح افزایش بازدهی نوری Ag/ZnO می‌توان گفت که با افزودن نقره به نانومیله‌های ZnO، در ساختارهای این مواد ترازهای واسط ایجاد شده که این امر منجر به جلوگیری از ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره می‌گردد. همچنین آزمایشات جذبی نمونه‌ها نشان داد که با افزودن نقره به ذرات اکسید روی میزان شکاف انرژی در ذرات کاهش یافت که این می‌تواند متاثر از خاصیت رزونانس پلاسمونیک سطحی در ذرات باشد. همچنین



شکل ۷: شماتیک فرایند تخریب رنگزای متیلن بلو با فتوکاتالیست نانومیله‌های Ag/ZnO

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانومیله‌های ZnO به دلیل مقرون به صرفه بودن و همچنین به دلیل عدم نیاز روش هیدروترمال به دماهای بالا و فتوکاتالیست جهت تسریع واکنش، بر روی فویل و با استفاده از روش هیدروترمال با موفقیت سنتز شدند. سپس جهت تشکیل ذرات Ag/ZnO نانوذرات نقره با روش رسوب‌دهی نوری بر روی نانومیله‌های ZnO تشکیل و با استفاده از آزمون‌های FE-SEM، XRD و UV-Vis مشخصه‌یابی شدند. نتایج حاصل از XRD بیانگر وجود نانو ذرات نقره برای سطح نانومیله‌ها ZnO بودند. همچنین داده‌های اسپکتروفوتومتری نشان دادند که با افزوده شدن نقره، شکاف انرژی در ساختار Ag/ZnO نسبت به ZnO کاهش چشمگیری داشته است. فعالیت فتوکاتالیست‌های موجود برای تخریب رنگزای متیلن بلو در مجاورت لامپ زنون مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج حاکی از فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر Ag/ZnO در مقایسه با ZnO بودند. به گونه‌ای که تخریب رنگزای متیلن بلو در مجاورت نمونه‌ی بهینه شده‌ی Ag/ZnO تا بیش از ۹۳٪ و برای نمونه‌ی ZnO تا ۲۳٪ تخریب گردید. با توجه‌ی به نتایج کلی تحقیق حاصل مشخص شد که فرایند مورد استفاده قرار گرفته در تحقیق، یک روش ساده ارزان قیمت و با قابلیت تکرار بسیار خوب بود که امکان صنعتی شدن نمونه‌ها را فراهم می‌سازد.

۵- مراجع

- [1] M.M Momeni, "Fabrication of copper decorated tungsten oxide-titanium oxide nanotubes by photochemical deposition technique and their photocatalytic application under visible light." *Applied Surface Science* 357 (2015), 160-166.
- [2] N.J.Peill, L. Bourne, and M.R. Hoffmann. "Iron (III)-doped Q-sized TiO₂ coatings in a fiber-optic cable photochemical reactor." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997), 221-228.
- [3] M.M. Momeniand, Y. Ghayeb. "Preparation of cobalt coated TiO₂ and WO₃-TiO₂ nanotube films via photo-assisted deposition with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination." *Ceramics International* 42 (2016), 7014-7022.
- [4] M.Jahurul, D.Amaranatha Reddy, R.Ma, Y. Kim, T.K. Kim, "Reduced-graphene-oxide-wrapped BiOI-AgI heterostructured nanocomposite as a high-performance photocatalyst for dye degradation under solar light irradiation". *Solid State Sciences*. 61 (2016), 32-39.
- [5] C.C.Wang, J.R.Li, X.L.Lv, Y.Q. Zhang, and G.Guo, "Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks". *Energy & Environmental Science*. 7 (2014), 2831-2867.
- [6] B.Merzouk, B. Gourich, K.madani, Ch.vial, A.Sekki, "Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study". *Desalination*. 272 (2011), 246-253.
- [7] R. Salimi, A.A. Sabbagh Alvani, N. Naseri, S. F. Du, and Dirk Poelman. "Visible-enhanced photocatalytic performance of CuWO₄/WO₃ hetero-structures: incorporation of plasmonic Ag nanostructures." *New Journal of Chemistry* 42, (2018), 11109-11116.
- [8] H. Sameie, , A.A. Sabbagh Alvani, N. Naseri, F. Rosei, G. Mul, and B. T. Mei. "Photocatalytic activity of ZnV₂O₇/reduced graphene oxide nanocomposite: from theory to experiment." *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), H353.

- [9] C.Yan, and D.Xue. "Solution growth of nano-to microscopic ZnO on Zn." *Journal of crystal growth* 310(2008), 1836-1840.
- [10] J.H.Yang, J. H. Zheng, H. J. Zhai, L. L. Yang, J. H. Lang, and M. Gao. "Growth mechanism and optical properties of ZnO nanosheets by the hydrothermal method on Si substrates." *Journal of alloys and compounds* 481(2009), 628-631.
- [11] J.C.Sin, S.Mun. Lam, K. Teong Lee, and A. R. Mohamed. "Photocatalytic performance of novel samarium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures under visible light irradiation for 2, 4-dichlorophenol degradation." *Journal of colloid and interface science* 401 (2013), 40-49.
- [12] B.Pare, S. B. Jonnalagadda, H. Tomar, P. Singh, and V. W. Bhagwat. "ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation." *Desalination* 232 (2008), 80-90.
- [13] D.Zhang, and F. Zeng. "Synthesis of an Ag-ZnO nanocomposite catalyst for visible light-assisted degradation of a textile dye in aqueous solution." *Research on Chemical Intermediates* 36 (2010), 1055-1063.
- [14] S.Y. Sawant, J.Y. Kim, T. H. Han, S.A. Ansari, and M.H. Cho. "Electrochemically active biofilm-assisted biogenic synthesis of an Ag-decorated ZnO@C core-shell ternary plasmonic photocatalyst with enhanced visible-photocatalytic activity." *New Journal of Chemistry* 42(2018), 1995-2005.
- [15] H.Liu, H. Liu, J. Yang, H. Zhai, X.Liu, and H. Jia. "Microwave-assisted one-pot synthesis of Ag decorated flower-like ZnO composites photocatalysts for dye degradation and NO removal." *Ceramics International* 45 (2019), 20133-20140.
- [16] G.R.Dillip, A.N.Banerjee, V. C. Anitha, S. W. Joo, B. K. Min, S. Y. Sawant, and M. H. Cho. "Anchoring Mechanism of ZnO Nanoparticles on Graphitic Carbon Nanofiber Surfaces through a Modified Co-Precipitation Method to Improve Interfacial Contact and Photocatalytic Performance." *ChemPhysChem* 16 (2015), 3214-3232.
- [17] S.Y.Sawant and M.H.Cho. "Facile electrochemical assisted synthesis of ZnO/graphene nanosheets with enhanced photocatalytic activity." *RSC advances* 5 (2015), 97788-97797.
- [18] P. Fageria, S. Gangopadhyay, and S. Pande. "Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light." *Rsc Advances* 4(2014), 24962-24972.
- [19] S.Cho, J.W. Jang, J. Kim, J. S. Lee, Wonyong Choi, and Kun-Hong Lee. "Three-dimensional type II ZnO/ZnSe heterostructures and their visible light photocatalytic activities." *Langmuir* 27 (2011), 10243-10250.
- [20] Zarezadeh, Somayeh, Aziz Habibi-Yangjeh, and Mitra Mousavi. "BiOBr and AgBr co-modified ZnO photocatalyst: a novel nanocomposite with pnn heterojunctions for highly effective photocatalytic removal of organic contaminants." *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* 379 (2019): 11-23.
- [21] Vignesh, Shanmugam, et al. "Highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial performance of PVP capped Cd: Ag: ZnO photocatalyst nanocomposites." *Applied Surface Science* 479 (2019): 914-929.
- [22] Hosny, N. Mohammed. "Synthesis, characterization and optical band gap of NiO nanoparticles derived from anthranilic acid precursors via a thermal decomposition route." *Polyhedron* 30 (2011): 470-476.
- [23], X. D. Zhou, X. H. Xiao, J. X. Xu, G. X. Cai, F. Ren, and C. Z. Jiang. "Mechanism of the enhancement and quenching of ZnO photoluminescence by ZnO-Ag coupling." *EPL (Europhysics Letters)* 93 (2011): 57009.
- [24] S.Bikash, and B. K. Sarma. "Fabrication of Ag/ZnO heterostructure and the role of surface coverage of ZnO microrods by Ag nanoparticles on the photophysical and photocatalytic properties of the metal-semiconductor system." *Applied Surface Science* 410 (2017): 557-565.
- [25] Z.Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan, and J. Chen. "Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance." *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (2012): 298-305.