

سنتر و بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات ZnO در اثر افزودن ZnWO₄

مهدی امساک^۱، سید علی حسن زاده تبریزی^{۲*}، علی صفار تلوری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشکده شیمی و علوم پایه، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

*مسئول مکاتبات: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۰۴)

چکیده: در این پژوهش فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و نانو کامپوزیت حاصل از ترکیب آن با ZnWO₄ مورد بررسی قرار گرفته است. درصدهای متفاوت استوکیومتری از نانو کامپوزیت ZnO-ZnWO₄ جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی با استفاده از روش میکرومولسیون آب در روغن سنتز شده است. برای مشخصه‌یابی نانو ذرات، از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، و طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش (UV-Vis) استفاده شده است. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانو کامپوزیت ZnO-ZnWO₄ با کریستال‌های نانومتری شکل گرفته است و همچنین نتایج به دست آمده از TEM نشان دهنده توزیع اندازه ذرات در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر است. نتایج نشان می‌دهد که راندمان تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو توسط نانو کامپوزیت ZnO-ZnWO₄ در مقایسه با نانو ذرات ZnO افزایش چشمگیری داشته و بالاترین راندمان تخریب مربوط به نانو کامپوزیت ZnO-30%ZnWO₄ با ۹۶/۵۷٪ است.

واژه‌های کلیدی:

فوتوکاتالیست، نانو کامپوزیت، میکرومولسیون، ZnO-ZnWO₄

۱- مقدمه

آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از صنعتی شدن جوامع یکی از مشکلات پیش روی بشر در قرن حاضر است و برطرف نمودن این مشکل از چالش‌های جوامع علمی به شمار می‌رود. اگرچه امروزه نانو فیلترها به منظور جداسازی آلاینده‌ها گسترش فراوانی یافته‌اند، اما حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی اقدامی مؤثر در جهت حل این معضل به شمار می‌رود. در میان روش‌های حذف

آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از صنعتی شدن جوامع یکی از مشکلات پیش روی بشر در قرن حاضر است و برطرف نمودن این مشکل از چالش‌های جوامع علمی به شمار می‌رود. اگرچه امروزه نانو فیلترها به منظور جداسازی آلاینده‌ها گسترش فراوانی یافته‌اند، اما حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی اقدامی مؤثر در جهت حل این معضل به شمار می‌رود. در میان روش‌های حذف

نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ توسط محققان قبلی با روش‌های مکانوشیمیایی^۱ [۱۰]، سل-ژل [۱۱-۱۲]، ته نشینی [۱۳] و اکسیداسیون حرارتی [۱۴] سنتز شده است. سنتز نانو ذرات به روش میکرومولسیون از دهه ۱۹۸۰ که محلول‌های کلوئیدی از نانو ذرات فلزی تهیه می‌شدند، بسیار مورد توجه بوده است. عموماً یک محلول میکرومولسیون را به صورت یک سیستم پایدار ترمودینامیکی که حداقل از سه جزء (دو مایع غیرقابل حل در هم معمولاً آب و روغن و یک فعال کننده سطح) تشکیل شده است. در حین مخلوط کردن، جوانه‌زنی اتفاق می‌افتد درحالی که لایه‌های فعال کننده سطح به سطح ذرات در حال رشد چسبیده و در نتیجه مانع انباشتگی ذرات می‌شوند. در واقع میکرومولسیون‌های آب در روغن به طور موفقیت آمیز برای تهیه اندازه‌ها و اشکال گوناگون نانو ذرات به کار رفته‌اند. مشخص نیست که چطور چنین الگوهایی اندازه و شکل مواد به دست آمده را کنترل می‌کنند و این مسئله همچنان نیازمند آزمایش‌های بیشتری است. یکی از فاکتورهای مهم سورفکتانت (فعال کننده سطح) استفاده شده در روش میکرومولسیون است [۱۵-۱۸]. با توجه به اهمیت زیاد ZnWO₄ و ZnO به خصوص در حوزه کاتالیست، در این پژوهش نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ برای اولین بار به روش میکرومولسیون سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیستی آن بر روی رنگ متیلن بلو به عنوان مدلی از یک رنگ کاتیونی رایج مصرفی در صنایع نساجی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ در مقایسه با نانوذرات ZnO افزایش یافته است.

۲- مواد و روش انجام

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

در این پژوهش از نمک‌های نیترات روی چهارآبه (Zn(NO₃)₂·4H₂O) و سدیم تنگستات دوآبه (Na₂WO₄·2H₂O) به عنوان پیش ماده‌های فلزی، از

آلی را خواهند داشت. در حضور نور با انرژی بالا، الکترون نور ظرفیت تهیج شده و به نوار هدایت منتقل می‌شود که در نتیجه آن، در نوار ظرفیت حفره‌ای ایجاد می‌شود. حفره‌ها و الکترون‌های ایجاد شده در این فرآیند، در حضور اکسیژن و آب می‌توانند رادیکال‌های هیدروکسیل را به منظور تجزیه ترکیبات آلی، به وجود آورند. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی برای بهبود ساختار فوتوکاتالیست‌ها صورت گرفته است. در این راستا از دوپ کردن فلزاتی مانند آهن، طلا، نقره، پلاتین و... در درصد‌های پایین و جفت کردن دو نیمه هادی با یکدیگر به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شده است [۱-۳].

ZnO یک نیمه‌هادی با خواص فوتوکاتالیستی بالا بوده که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی است. ZnO به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است و دارای کاربردهای زیادی نظیر کاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، هدایت‌گرهای شفاف، فیلم‌های نازک بر پایه دستگاه‌های الکترونیکی و الکترونوری و... می‌باشد. ZnO یک نیمه‌هادی نوع n با پهنای باند وسیع ۳/۳ eV است. خواص فوتوکاتالیستی ZnO به وسیله دوپ کردن با اکسید فلزات مختلف بهبود خواهد یافت [۴].

ZnWO₄ به عنوان فیبرهای نوری، حسگر گاز و رطوبت، کاتالیست و... شناخته شده است و همچنین پایداری شیمیایی بالایی دارد. ZnWO₄ نیمه‌هادی نوع n و دارای پهنای باند ۳/۱ eV است و به طور گسترده برای تخریب نوری آلاینده‌های آلی آب تحت تابش نور UV استفاده می‌شود [۵-۶].

با توجه به کاربردهای مختلف مواد نانومتری، روش‌های سنتز مختلفی نیز برای این مواد ابداع و به کار گرفته شده است. روش به کاررفته در سنتز نانو ذرات بسیار مهم است زیرا اندازه، شکل و پایداری ذرات تهیه شده را تعیین می‌کند. همچنین وجود یک ریزساختار ریزدانه با سطح مخصوص بالا می‌تواند باعث بهبود خواص کاتالیستی شود. روش‌های مختلفی برای ساخت پودرهای نانو سایز وجود دارد باید توجه نمود که مواد اولیه اثر قابل توجهی به روی خواص کاربردی ماده خواهد داشت [۷-۹].

جدول (۱): نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصد های مختلف اکسید روی و تنگستات روی

ماده	نانو کامپوزیت های سنتز شده				
	100	90	70	50	0
%ZnO	100	90	70	50	0
%ZnWO ₄	0	10	30	50	100

۲-۳- آنالیزها و تجهیزات مورد استفاده

برای بررسی تشکیل فازها از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل Xpert ساخت شرکت هلند با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده شده است. آنالیز با استفاده از تابش CuK α با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم انجام گرفته و اندازه گام ۰/۰۵ در ۲ ثانیه انتخاب شده است. همچنین برای محاسبه اندازه کریستال ها با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، از رابطه شرر (رابطه (۱)) استفاده شده است.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

در این رابطه d اندازه کریستال ها، λ طول موج، θ زاویه پراش، β پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم می باشد.

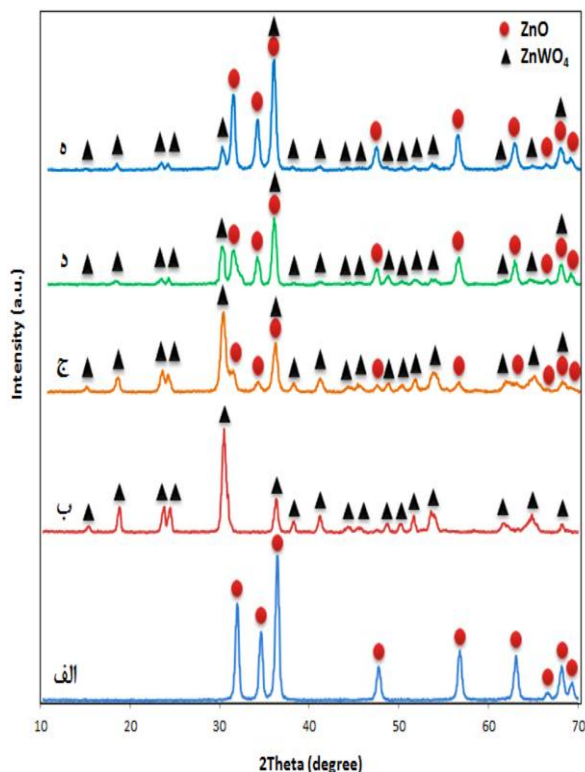
به منظور بررسی مورفولوژی، نحوه تجمع ذرات و اندازه نانو پودرها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با مدل (VEGA/TESCAN Mira 3-XMU) استفاده شده است. ابتدا پودر توسط یک نوارچسب گرافیتی بر روی پایه قرار داده شده و سپس بر روی آن پوششی از طلا اعمال شده و در نهایت از پودرها تصویربرداری شده است. به منظور تعیین اندازه ذرات، شکل مواد نانو ساختار و مورفولوژی دقیق آن ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. در این تحقیق برای اندازه گیری دقیق اندازه نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips مدل CM120 استفاده شد. در دستگاه اسپکتروفوتومتری، نور UV با طول موج مشخص از یک منبع به سلول محلول مورد نظر تابیده می شود و از آن عبور می کند. بسته به غلظت محلول، شدت نوری که به آشکارساز می رسد متغیر خواهد بود. بدین ترتیب می توان غلظت محلول ها را با توجه به

سیکلو هگزان (C₆H₁₂) به عنوان فاز آلی، پلی اتیل لوریل اثر (برنج-۳۵) ((C₂H₄O) C₁₂H₂₆O)) به عنوان سورفکتانت، ۱- بوتانول (CH₃(CH₂)₃OH) به عنوان کمک سورفکتانت و آمونیاک به عنوان عامل رسوب استفاده شد. کلیه مواد ذکر شده از محصولات مرک آلمان استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز نانو کامپوزیت ZnO-ZnWO₄

به منظور سنتز نانو ذرات به روش میکرومولسیون از سیستم آب/سیکلو هگزان/برنج-۳۵ استفاده شد. سنتز نانو ذرات اکسید روی-تنگستات روی توسط اختلال حجم های مساوی از دو محلول میکرومولسیون انجام گرفت. میکرومولسیون اول شامل محلول آبی نمک های روی و تنگستات به همراه سیکلو هگزان و برنج و میکرومولسیون دوم هم شامل سیکلو هگزان، برنج و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده است، نانو کامپوزیت های با درصد های مختلفی ساخته شد. میکرومولسیون شامل سیکلو هگزان و برنج-۳۵ بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و کاملاً هم زده شده و شفاف شد، سپس به دو قسمت تقسیم شد، در یکی آمونیاک و در دیگری مخلوط آبی نمک های فلزی ریخته شد. دو میکرومولسیون به هم به آرامی به صورت قطره قطره اضافه شد تا فرآورده مورد نظر طی انجام واکنش شیمیایی با هم ترکیب شوند، در نهایت رسوب از پودر های مورد نظر بدست آمد. در پایان به وسیله سانتریفیوژ رسوب از محلول جدا شد، در خشک کن در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۰ ساعت و در نهایت در کوره با دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. برای بررسی تأثیر افزودن تنگستات روی بر روی خواص کامپوزیت از نسبت های استوکیومتری متفاوت پیش ماده های فلزی، استفاده شده است. جدول (۱) نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصد های مختلف اکسید روی و تنگستات روی را نشان می دهد.

مختلف سنتز شد. برای این منظور نمونه‌های با درصد‌های وزنی ۱۰، ۳۰ و ۵۰ تنگستات روی سنتز و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. با توجه به شکل (۱) مشخص است که فاز تنگستات روی به خوبی پیک‌های خود را در نمونه‌ها نشان داده است.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس برای پودرهای سنتز و کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد: (الف): ZnO خالص، (ب): ZnWO₄ خالص، (ج): ZnO-50% ZnWO₄، (د): ZnO-30% ZnWO₄ و (ه): ZnO-10% ZnWO₄

پیک‌های ایجاد شده پهن و کوتاه بوده که حاکی از اندازه کوچک و نانومتری کریستال‌ها است. در مقابل پیک‌های اکسید روی به خوبی خود را نشان داده‌اند که به علت درصد زیادتر آن در نانوکامپوزیت می‌باشد. در حالت خالص که تنها اکسید روی ایجاد شده است پیک‌های با شدت بالاتری مشاهده می‌شود و کریستاله شدن اکسید روی به طور کامل صورت گرفته است که این موضوع در رابطه با تنگستات روی نیز صادق است. اندازه

نمونه شاهد تشخیص داد. پس از آزمایش‌های فوتوکاتالیستی، از روی میزان جذب نور اندازه‌گیری شده، می‌توان غلظت آن را تشخیص داد. دستگاه استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت Optizen مدل 3220UV است.

۲-۴- آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

در این پژوهش از نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ به عنوان فوتوکاتالیست و از محلول متیلن بلو به عنوان مدلی از یک رنگ کاتیونی رایج مصرفی در صنایع نساجی با طول موج حداکثر جذب ۶۶۴ nm مورد استفاده قرار گرفت. رنگ متیلن بلو استفاده شده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی و ساخت کارخانه مرک آلمان بود. در هر آزمایش، مقدار ۱۰ mL از محلول متیلن بلو با غلظت و pH معین (غلظت ۱۰ ppm و pH = ۷) در لوله شیشه‌ای ریخته شد و بعد از اضافه نمودن کاتالیست (به مقدار ۰/۰۱ گرم)، بر روی همزن مغناطیسی تحت تابش لامپ UV (چهار لامپ با توان ۸ وات) قرار گرفت. در طول فرآیند و در فواصل زمانی معین (۱۰ دقیقه)، پس از صاف شدن نمونه‌ها توسط سانتریفیوژ، نمونه برداری انجام شد. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مقدار جذب محلول در طول موج ماکزیمم ترکیب متیلن بلو ($\lambda_{max}=664 \text{ nm}$) تعیین و غلظت آن محاسبه شد. برای تعیین درصد متیلن بلو حذف شده یعنی Removal(%) از رابطه (۲) استفاده شد.

$$\text{Removal}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

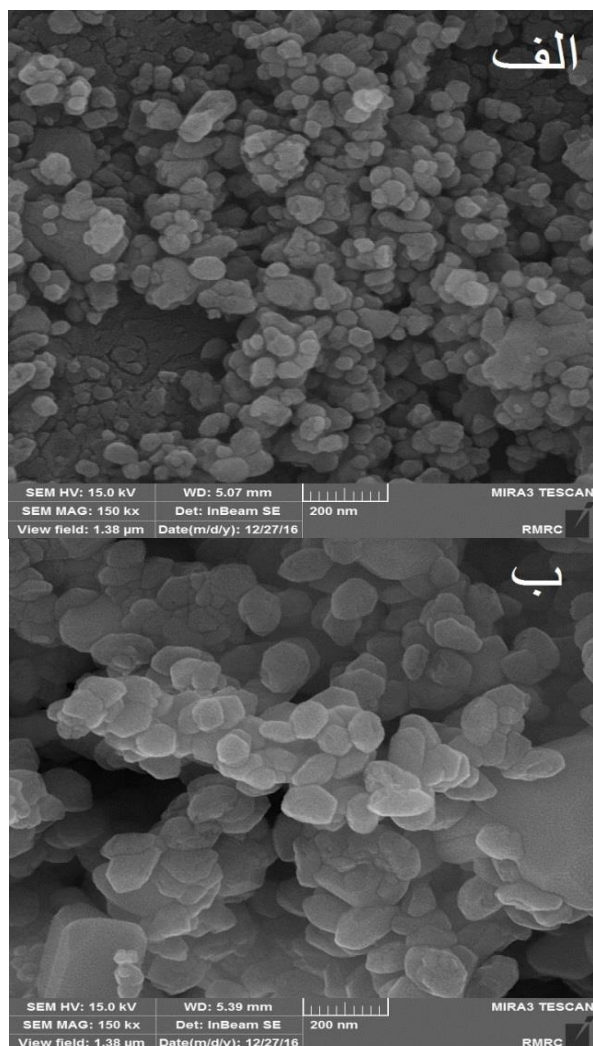
در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت محلول در لحظات مختلف (mg/L) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی نانو ذرات اکسید روی-تنگستات روی سنتز شده

برای بررسی تأثیر افزایش درصد وزنی تنگستات روی بر خواص، نانوکامپوزیت اکسید روی-تنگستات روی با درصد‌های

شکل (۳) تصویر FE-SEM گرفته شده از ZnO-30%ZnWO₄ و ZnO کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است نمونه‌ها هیچ‌گونه شکل خاص و منظمی به خود نگرفته و ساختار نامنظمی ایجاد شده است و متراکم و آگلومره شده است و در برخی از نقاط می‌توان ساختار هگزاگونال (شش گوشه) را مشاهده کرد که این موضوع تأییدی بر حضور ZnO در ساختار نانوکامپوزیت می‌باشد.

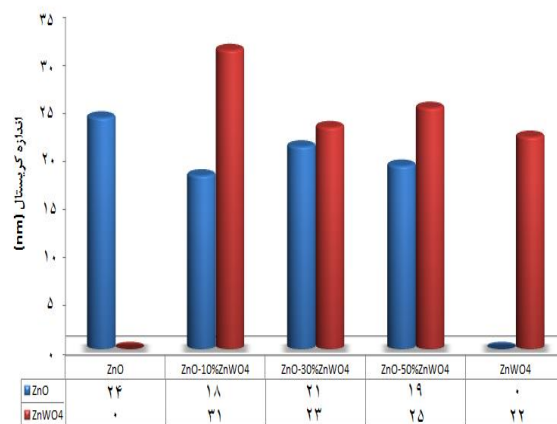


شکل (۳): تصویر FE-SEM مربوط به نانوکامپوزیت ZnO-

30%ZnWO₄ و ZnO کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به

مدت ۲ ساعت: (الف): ZnO و (ب): ZnO-30%ZnWO₄

کریستال‌های پودرهای سنتز شده با درصد مختلف تنگستات روی توسط رابطه شرر محاسبه شده و در شکل (۲) آورده شده است. جهت محاسبه اندازه کریستال‌ها در هرکدام از الگوهای پراش، سه پیک از بلندترین پیک‌ها که با سایر پیک‌ها قابل تفکیک باشد، انتخاب شد و با استفاده از رابطه شرر میانگین اندازه کریستال محاسبه شد. در الگوی پراش مربوط به ZnO از پیک‌ها در زوایای ۳۲/۰۳، ۳۴/۶۴ و ۳۶/۴۴ و در ZnWO₄ از زوایای ۱۹/۱۴، ۳۰/۷۶ و ۳۶/۶۲ استفاده شد و همچنین لازم به ذکر است که در الگوهای پراش مربوط به نمونه‌های ZnO-ZnWO₄ با درصدهای متفاوت زوایای ۳۴/۰۷، ۴۷/۳۶، ۵۶/۲۹ و ۱۸/۷۳، ۳۰/۷۶، ۴۰/۹۶ به ترتیب برای محاسبه اندازه کریستال ZnO و ZnWO₄ مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۲): اندازه کریستال‌های محاسبه شده توسط رابطه شرر برای ترکیبات با درصد مختلف تنگستات روی

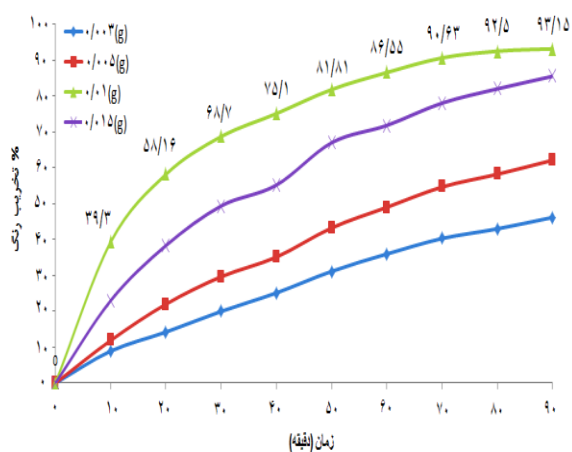
با توجه به شکل (۲) مشخص می‌شود که اندازه کریستال ZnO در نمونه‌های نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ در مقایسه با اندازه کریستال در ZnO خالص، کمتر است که این موضوع نشان می‌دهد که حضور ZnWO₄ مانع از رشد ذرات ZnO شده است. [۱۲]

۳-۲- بررسی مورفولوژی و اندازه دانه نانوکامپوزیت‌ها

۳-۳- بررسی رفتار فوتوکاتالیستی

۳-۳-۱- بررسی مقدار بهینه فوتوکاتالیست

جهت بررسی مقدار بهینه فوتوکاتالیست از نانوکامپوزیت ZnO- $50\%ZnWO_4$ کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد مقادیر ۰/۰۱۵، ۰/۰۱، ۰/۰۰۵، و ۰/۰۰۳ گرم جدا شد و به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ ppm رنگ متیلن بلو با pH=۷ اضافه گردید. ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در محفظه تاریک تحت همزدن قرار گرفت و سپس از لامپ‌های UV به مدت ۹۰ دقیقه جهت تابش به نمونه‌ها استفاده شد. شکل (۵) مقدار تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط وزن‌های متفاوت نانوکامپوزیت ZnO- $50\%ZnWO_4$ را نشان می‌دهد.

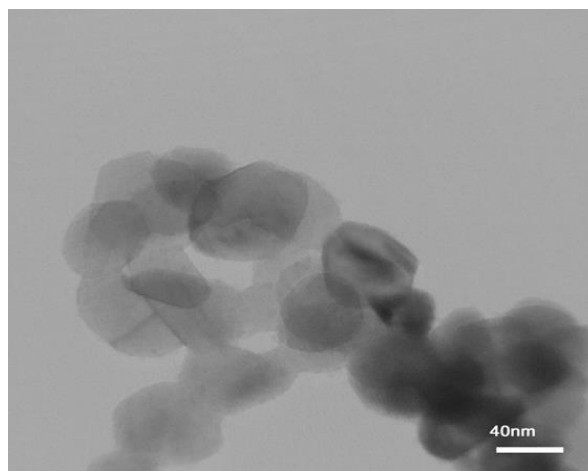


شکل (۵): تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو توسط ZnO- $50\%ZnWO_4$ در وزن‌های مختلف

همان‌طور که از نمودار مشخص است با افزایش زمان، روند تخریب افزایش یافته و مقدار ۰/۰۱ گرم در مقایسه با سایر مقادیر نتیجه بهتری از خود در زمان‌های مختلف نشان داده و پس از گذشت ۷۰ دقیقه سریع‌تر از سایر مقادیر به میزان تخریب بالای ۹۰٪ رسیده است، بنابراین به عنوان مقدار بهینه فوتوکاتالیست انتخاب شد. همچنین قابل مشاهده است که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست، راندمان افزایش یافته ولی در مقادیر بالاتر از ۰/۰۱ گرم، کاهش راندمان مشهود است زیرا با افزایش مقدار

با نگاهی کلی به تصویر FE-SEM می‌توان به این نتیجه رسید که کنترل ذرات توسط سیستم میکرومولسیون انتخابی تا حدودی به آنچه انتظار می‌رفت نزدیک بوده است یعنی سورفکتانت Brij35، تشکیل مایسل‌های کوچک داده و در نتیجه مقدار آب حاوی اتم‌های پیش ماده فلزی کمتری در هر مایسل به دام افتاده و در نهایت ذرات کوچک‌تری از آن‌ها تشکیل شده است. در واقع جذب سطحی سورفکتانت (فعال کننده سطح) بر سطح نانوذره از رشد بیش از حد آن درون یک میکرومولسیون جلوگیری می‌کند لذا میکرومولسیون تا حدودی می‌تواند در محدود کردن اندازه ذرات در حد مورد نیاز به کار رود. در روش میکرومولسیون قطرات آب نقش نانوراکتور را بازی می‌کنند و رسوب‌گذاری در داخل آن‌ها رخ می‌دهد. همچنین می‌توان در تصاویر آگلومره بودن ذرات را مشاهده کرد که می‌توان گفت در مقیاس نانو با افزایش سطح، واکنش‌پذیری و در نتیجه تمایل به آگلومره شدن افزایش می‌یابد و همچنین به دلیل کاهش انرژی سطحی این اتفاق رخ داده است.

شکل (۴) تصویر TEM حاصل از نانوکامپوزیت ZnO- $30\%ZnWO_4$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است توزیع اندازه ذرات بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر است. تصویر گرفته شده تجمعی از نانوذرات را نشان می‌دهد که به یکدیگر چسبیده و به شدت آگلومره هستند.

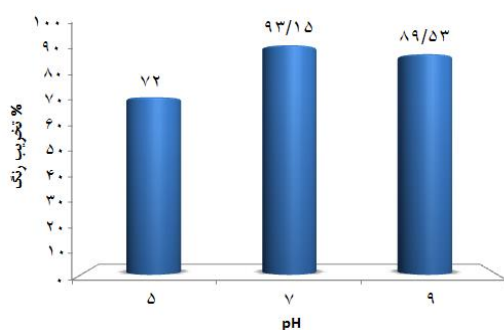


شکل (۴): تصویر TEM نانوکامپوزیت ZnO- $30\%ZnWO_4$ کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت

کاتالیست، به دلیل تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و سوپر اکسید اکسیژن و تجزیه ساختار رنگ با این رادیکال‌ها توجیه می‌شود. با افزایش غلظت رنگ مکان قابل دسترسی کاتالیست جهت اکسیداسیون مولکول رنگ کاهش پیدا می‌کند در نتیجه سرعت تخریب کاهش می‌یابد. می‌توان گفت رنگ‌بری بستگی به میزان OH[•] و O₂^{-•} تولیدی دارد و افزایش غلظت رنگ باعث می‌شود که مولکول رنگ، فوتون منتشرشده از لامپ UV را جذب نموده و مانع از رسیدن آن به کاتالیست می‌شود و در نتیجه رادیکال‌های OH[•] و O₂^{-•} کمتری تولید می‌شود [۱۹-۲۰]. بهترین نتیجه مربوط به تخریب رنگ در غلظت ۱۰ ppm است که در مدت زمان ۹۰ دقیقه ۹۳/۱۵٪ تخریب صورت گرفته است. در نهایت محلول ۱۰ ppm به عنوان محلول با غلظت بهینه انتخاب گردید.

۳-۳-۳- بررسی pH در عملکرد فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی در سه محیط اسیدی، خنثی و بازی از HCl و NaOH ۰/۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد. سه محلول ۱۰ میلی‌لیتر از غلظت ۱۰ ppm رنگ متیلن بلو با pHهای ۵، ۷ و ۹ تهیه گردید و مقدار ۰/۰۱ گرم از نانو کامپوزیت ZnO-50%ZnWO₄ کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به آن‌ها اضافه گردید و به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور UV بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. شکل (۷) نتایج حاصل از این مرحله آزمون را نشان می‌دهد.

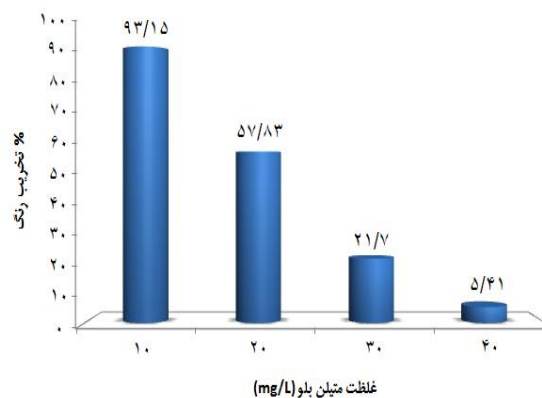


شکل (۷): تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو توسط ۰/۰۱ گرم از ZnO-50%ZnWO₄ در pHهای متفاوت

فوتوکاتالیست الکترون-حفره بیشتر تولید شده در نتیجه فرایند تخریب بیشتر انجام می‌شود ولی در مقادیر بیشتر، با آگلومره شدن ذرات، سطح کاهش یافته و در نتیجه مقدار تخریب نیز کاهش پیدا می‌کند. دلیل آگلومره شدن ذرات را می‌توان در نانو بودن ابعاد آن‌ها بیان کرد چرا که در مقیاس نانو، انرژی سطحی افزایش پیدا می‌کند و اگر در یک محلول با مقدار مشخص، تعداد نانوذرات از یک مقدار بهینه‌ای افزایش پیدا کند انرژی سطح به جای صرف شدن در مسیر بالا بردن فعالیت فوتوکاتالیستی، صرف آگلومره شدن می‌شود.

۳-۳-۲- تعیین غلظت بهینه از محلول آبی متیلن بلو

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده در غلظت‌های مختلف از محلول آلاینده، غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm از محلول ۲۰۰ ppm رنگ متیلن بلو تهیه گردید. مقدار ۰/۰۱ گرم از نانو کامپوزیت ZnO-50%ZnWO₄ کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به داخل ۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام غلظت‌ها اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور UV همزده شد. نتایج حاصل از این آزمون در شکل (۶) نشان داده شده است.



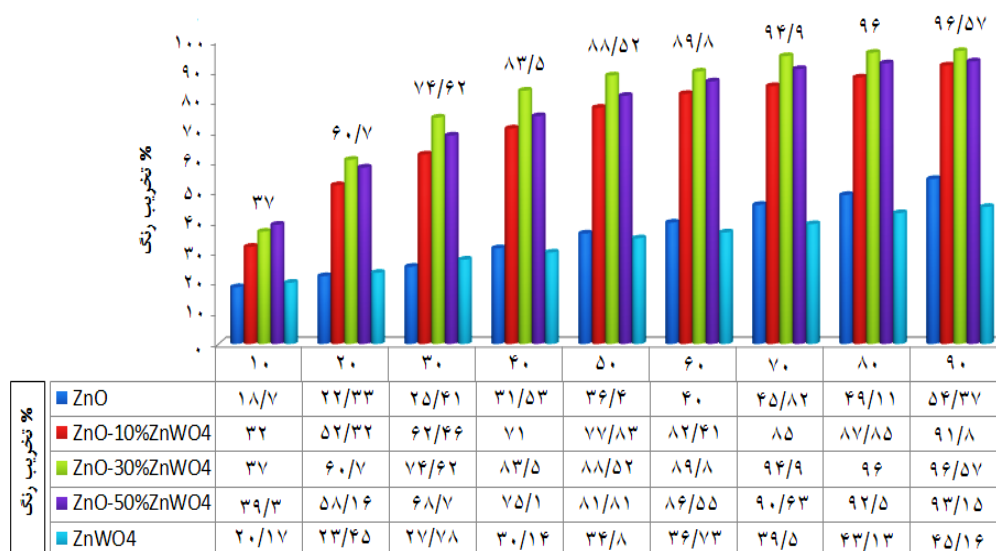
شکل (۶): تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو توسط ۰/۰۱ گرم از ZnO-50%ZnWO₄ در غلظت‌های مختلف

همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش غلظت روندی رو به کاهش دارد. اثر رنگ‌بری توسط

۳-۳-۴- بررسی نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف

به منظور بررسی بهتر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها، آزمون تخریب توسط ZnO و ZnWO₄ خالص و سایر نانوکامپوزیت‌ها که تمامی آن‌ها در ۵۰۰، درجه سانتی‌گراد کلسینه شده‌اند انجام شد و فعالیت آن‌ها با یکدیگر مقایسه گردید. این آزمون با در نظر گرفتن شرایط بهینه pH=۷، غلظت ۱۰ ppm، ۰/۰۱ گرم نانوکامپوزیت و به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. همان‌طور که در شکل (۸) مشخص است، کامپوزیت ZnO-ZnWO₄ 30% کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با میزان ۹۶/۵۷٪ تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو بهترین عملکرد را نسبت به بقیه کامپوزیت‌ها و همین‌طور ZnO و ZnWO₄ خالص داشته است.

pH نقش مهمی را در رابطه با پسماندهای نساجی و در مکانیزم‌های واکنش بازی می‌کند که می‌تواند به تخریب رنگ‌ها کمک کند. این نقش می‌تواند شامل حمله رادیکال هیدروکسیل، اکسیداسیون مستقیم توسط حفره مثبت و کاهش مستقیم باند هدایت توسط الکترون باشد [۱۹-۲۰]. همان‌طور که مشخص است میزان حذف رنگ از pH ۵ تا ۷ نرخ افزایشی داشته و از pH ۷ تا ۹ این میزان افزایش چشم‌گیر نبوده بلکه با مقداری کاهش روبرو شده است. حال با توجه به نتایج به دست آمده و همچنین برای اقتصادی بودن شرایط و اینکه pH پساب صنایع نساجی تقریباً ۸ بوده و نزدیک به pH خنثی است، pH مناسب برای رنگ‌بری در سیستم فوتوکاتالیستی ZnO-ZnWO₄ برابر با ۷ در نظر گرفته شد [۲۱].



شکل (۸): تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو در pH خنثی به مدت ۹۰ دقیقه توسط ۰/۰۱ گرم توسط کامپوزیت‌های کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد

انتقال بار سطحی به بسترهای جذب گردد. فعالیت نوری افزایش یافته نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ به سبب اتصال بین ذرات ZnO و ZnWO₄ می‌باشد که باعث سهولت در جدایی جفت الکترون-حفره می‌شود. با افزایش مقدار ZnWO₄ به دلیل افزایش اتصال بین ذرات، فعالیت نوری نسبت به ZnO خالص افزایش می‌یابد [۱۱].

هنگامی که نانوکامپوزیت ZnO-ZnWO₄ در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد، الکترون‌ها می‌توانند از نوار رسانش ZnO به نوار رسانش ZnWO₄ منتقل شوند. مشابه با این موضوع، انتقال حفره می‌تواند از نوار ظرفیت ZnWO₄ به نوار ظرفیت ZnO اتفاق بیفتد. جدایی شارژ مؤثر (الکترون-حفره) می‌تواند باعث افزایش طول عمر حامل‌های بار و همچنین افزایش بهره‌وری از

- [4] Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz & M. Ferif, "Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals application in photocatalysis", *Applied Surface Science*, Vol. 349, pp. 855-863, 2015.
- [5] Gao, H. Fan, X. Zhang & L. Song, "Template-free hydrothermal synthesis and high photocatalytic activity of ZnWO₄ nanorods", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 177, pp. 1126-1132, 2012.
- [6] J. Ke, C. Niu, J. Zhang & G. Zeng, "Significantly enhanced visible light photocatalytic activity and surface plasmon resonance mechanism of Ag/AgCl/ZnWO₄ composite", *Journal of Molecular Catalysis A*, Vol. 395, pp. 276-282, 2014.
- [7] R. Ebrahimi & O. Torabi, "Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al₂O₃/B₄C powder", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 514, pp. 54-59, 2012.
- [8] S. A. Hassanzadeh Tabrizi & E. Taheri, "Synthesis of high surface area Al₂O₃-CeO₂ composite nanopowder via inverse co-precipitation method", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 1251-1257, 2011.
- [9] S. Supakanapitak, V. Boonamnuyvitaya & S. Jarudilokkul, "Synthesis of nanocrystalline CeO₂ particles by different emulsion methods", *Materials Characterization*, Vol. 67, pp. 83-92, 2012.
- [10] Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki & M. Saunders, "Mechanochemical synthesis of nanoparticulate ZnO-ZnWO₄ powders and their photocatalytic activity", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 139-144, 2009.
- [11] Hamrouni, N. Mousa, A. D. Paola, F. Parrino, A. Houas & L. Palmisano, "Characterization and photoactivity of coupled ZnO-ZnWO₄ catalysts prepared by a sol-gel method", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 154, pp. 379-385, 2014.
- [12] Hamrouni, N. Moussa, A. D. Paola, L. Palmisano, A. Houas & F. Parrino, "Photocatalytic activity of binary and ternary SnO₂-ZnO-ZnWO₄ nanocomposites", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 309, pp. 47-54, 2015.

۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش به شرح زیر است:

- ۱- نانوکامپوزیت اکسید روی-تنگستات روی در سیستم سیکلوهاگزان، آب، ۱-بوتانول و سورفکتانت بریج-۳۵ با استفاده از روش میکرومولسیون سنتز شد.
- ۲- با توجه به نتایج XRD و FE-SEM می توان مشاهده کرد که با افزایش درصد وزنی ZnWO₄ در نانوکامپوزیت، اندازه ذرات کوچک تر شده و حضور ZnWO₄ مانع از رشد ذرات و به خصوص ذرات اکسید روی شده است.
- ۳- با مشاهده تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری می توان به این نتیجه رسید که توزیع اندازه ذرات در نانوکامپوزیت سنتز شده اکسید روی-تنگستات روی در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر می باشد.
- ۴- نتایج حاصل از تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو به عنوان مدلی از رنگ های کاتیونی نشان داد که از بین نمونه های کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد، نمونه ZnO-ZnWO₄ 30% بیشترین میزان تخریب فوتوکاتالیستی معادل ۹۶/۵۷٪ را از خود نشان داد و فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO در اثر افزودن ZnWO₄ در تخریب رنگ متیلن بلو به صورت قابل توجهی افزایش یافت.

۵- مراجع

- [1] Fujishima, T. N. Rao & D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, Vol. 1, pp. 1-21, 2000.
- [2] S. K. Lee, S. McIntyre & A. Mills, "Visible illustration of the direct lateral and remote photocatalytic destruction of soot by titania", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Vol. 162, pp. 203-206, 2004.
- [3] K. I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe & K. Hashimoto, "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Vol. 134, pp. 139-142, 2000.

[۲۱] ز. مطلق، ر. درویشی، ق. خرم‌آبادی، ح. گودینی و م. فروغی، "بررسی عوامل موثر بر رنگ‌بری متیلن بلو با استفاده از پرتودهی فرابنفش در حضور کاتالیست تثبیت شده"، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی ایلام، شماره اول، ص ص ۴۶-۳۶، فروردین ۱۳۹۲.

۶- پی نوشت

[1] Mechanochemical

[13] M. V. Arularasu & R. Sundaram, "Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnWO₄-ZnO composites and their humidity sensing performance", *Sensing and Bio-Sensing Research*, Vol. 11, pp. 20-25, 2016.

[14] Huang, T. Lin, K. Chu, Y. Yang & J. Lin, "Field emission properties of zinc oxide/zinc tungstate (ZnO/ZnWO₄) composite nanorods", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 289-292, 2013.

[۱۵] م. کرباسی، ع. نعمتی و م. حسینی زری، "سنتر نانوذررات TiO₂ به روش میکروامولسیون و بررسی تغییرات ریزساختاری ذرات در حین کلسیناسیون"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، ص ص ۵۰-۴۳، ۱۳۹۰.

[16] C. Tojo, M. D. Dios & F. Barroso, "Surfactant Effects on Microemulsion-Based Nanoparticle Synthesis", *Materials*, Vol. 4, pp. 55-72, 2011.

[۱۷] ۱. خلیلی فرد، ع. حسن زاده تبریزی و م. نصر اصفهانی، "اثر pH بر خواص جذبی نانوذررات اکسید روی-اکسید کادمیوم برای حذف متیلن بلو و متیل اورانژ"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال یازدهم، شماره ۱، ص ص ۴۲-۳۱، بهار ۱۳۹۶.

[۱۸] ش. شجاعی و ع. حسن زاده تبریزی، "بررسی خواص لومینسنت CaSnO₃:Sr²⁺ تهیه شده توسط روش میکروامولسیون با استفاده از فعال کننده سطحی تریتون X-100"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره ۲، ص ص ۱۲۳-۱۱۷، تابستان ۱۳۹۴.

[۱۹] ز. مطلق، ق. خرم‌آبادی، ح. گودینی و ر. چشمه سلطانی، "بررسی کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی نانوذررات ZnO بر روی رنگ‌بری متیلن بلو و حذف COD از فاضلاب سینتتیک"، فصلنامه علمی-پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان، شماره ۵، ص ص ۶۱-۵۱، زمستان ۱۳۹۱.

[20] I. K. Konstantinou & T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, pp. 1-14, 2004.

Synthesis and study of photocatalytic properties of ZnO nanoparticles by the addition of ZnWO₄

Mehdi Emsaki¹, Seyed Ali Hassanzadeh-Tabrizi², *, Ali Saffar-Teluri³

1- MSc Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

2- Associate Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

3- Assistant Professor, Department of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

*Corresponding Author: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

Abstract

In this research, photocatalytic activity of ZnO and the nanocomposite resulting from its combination with ZnWO₄ have been investigated. Different stoichiometric percentages of ZnO-ZnWO₄ nanocomposite were synthesized using water in oil microemulsion method to study the photocatalytic properties. To characterize nanoparticles, X-ray diffraction (XRD), field-scattering electron microscopy (FE-SEM), transmitted electron microscopy (TEM), and ultraviolet and ultraviolet absorption spectroscopy (UV-Vis) have been used. X-ray diffraction results showed that ZnO-ZnWO₄ nanocomposite was formed with nanoscale crystals and the results of TEM showed the particle size distribution of the samples was in the range of 40 to 60 nm. The results showed that the photocatalytic degradation efficiency of methylene blue by ZnO-ZnWO₄ nanocomposite compared to ZnO nanoparticles was significantly increased and the highest degradation efficiency was related to the ZnO-30% ZnWO₄ nanocomposite with 96.57%.

Keywords:

Photocatalysis, Nanocomposite, Microemulsion, ZnO-ZnWO₄.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mehdi Emsaki, Seyed Ali Hassanzadeh-Tabrizi, Ali Saffar-Teluri, Synthesis and study of photocatalytic properties of ZnO nanoparticles by the addition of ZnWO₄, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(4), 31-41.