

## اثر افزودن اسپینل $ZnFe_2O_4$ روی خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات ZnO

پیمان فلک<sup>۱</sup>، سید علی حسن زاده تبریزی<sup>۲\*</sup> و علی صفار تلوری<sup>۳</sup>

- ۱- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
- ۲- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
- ۳- دانشکده شیمی و علوم پایه، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۳/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۵/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۶/۲۱

### چکیده

در این پژوهش فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO با باند گپ ۳/۲ eV و کامپوزیت آن با نیمه‌هادی  $ZnFe_2O_4$  با باند گپ ۱/۹ eV بررسی شده است. همچنین تاثیر افزایش درصد  $ZnFe_2O_4$  به ZnO روی فعالیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت ZnO- $ZnFe_2O_4$  مورد بررسی قرار گرفته است. از روش میکرومولسیون معکوس به عنوان روشی جدید در سنتز نانوذرات استفاده شده و همچنین مقادیر  $ZnO-(10, 30, 50\%) ZnFe_2O_4$  از این نانو کامپوزیت برای بررسی سنتز شده است. برای مشخصه‌یابی نانوذرات از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌نگاری پراکندگی انرژی (EDS)، BET و طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش (UV-Vis) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که روش میکرومولسیون با توانایی کنترل ابعاد ذرات، ذراتی نانومتری با سطح ویژه مناسب  $50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  ایجاد کرده و ذراتی با اندازه ۲۰-۱۰ نانومتر ایجاد نموده که در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نقش مهمی ایفا کرده است. این پژوهش نشان داد که بیشینه فعالیت فوتوکاتالیستی برای نانو کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$  در  $\text{pH}=9$  با مقدار تخریب ۹۷٪ بدست آمده است.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیست، نانو کامپوزیت، میکرومولسیون،  $ZnO-ZnFe_2O_4$ .

### ۱- مقدمه

به صورت کمی و کیفی در حال تغییر هستند و همواره با پیش از ۳۸۰۰۰ ماده شیمیایی موجود در گردش و با بیش از ۳۰۰ ماده جدیدی که هر روز سنتز می‌شوند، ساختار صنعت دچار تنوع می‌شود. در نتیجه، دشواری تصفیه آب را دو چندان می‌کنند. مخصوصاً این موضوع در حالی مطرح است که فقط تعداد کمی از روش‌های اقتصادی و موثر برای تصفیه کودهای دامی و شیرابه‌های زباله‌ها موجود می‌باشد. ترکیبات

اخیراً مشکل محدودیت آب بزرگتر می‌شود که به علت پیشرفت علم و سرعت بالای رشد صنعت است. سرعت بالای رشد صنعت باعث پیامدهایی از جمله: آلودگی محیطی، کاهش آب‌های زیرزمینی، بالا رفتن دمای کره زمین و غیرقابل کنترل بودن آب‌های سطح زمین می‌شود. آلاینده‌ها

\*مهدده‌دار مکانات: سید علی حسن زاده تبریزی

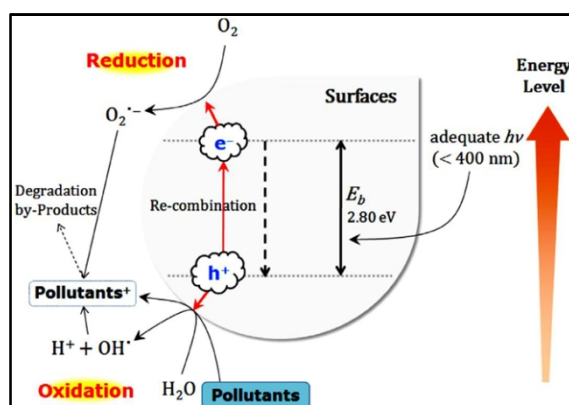
نشانی: نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، مرکز تحقیقات پیشرفته

تلفن: ۰۳۱-۴۲۲۹۱۱۱۱، دورنگار: ۰۳۱-۴۲۲۹۱۱۱۱، پست الکترونیکی: hassanzadeh@pmt.iau.ac.ir

که در دو بعد رشد کرده‌اند توجه‌ها را روی این ماده بیشتر کرده است [۷،۸]. اما در کاربردهای فوتوکاتالیستی مشکل بودن جداسازی فوتوکاتالیست‌ها از آب، مانع از استفاده این روش‌ها به صورت کاربردی می‌شود. جداسازی به روش مغناطیسی، یک تکنیک موثر در خارج ساختن جاذب از آب‌های پسماند با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی است [۵،۶]. فریت روی از جمله مواد اسپینلی مغناطیسی است که ضمن خاصیت مغناطیسی دارای باند گپ باریک است، در نتیجه باعث می‌شود که کامپوزیت تشکیل شده با انرژی کمتری الکترون-حفره تولید کند [۹]. در چند سال اخیر با توجه به خواص مطلوبی که برای اکسید روی و فریت روی ذکر شد، پژوهش‌هایی بر روی کامپوزیت  $ZnO-ZnFe_2O_4$  انجام گرفته است. کامپوزیت نانو ساختار متخلخل سه جزئی  $Ag-ZnO-ZnFe_2O_4$  در سال ۲۰۱۶ توسط شیکویی و همکارانش [۱۰] سنتز شده است که در این پژوهش از فلز گران‌بهای نقره به عنوان یک کاتالیست کمکی برای جلوگیری از دوباره ترکیب شدن الکترون-حفره استفاده شده است. نانوذرات پوسته-هسته مغناطیسی  $ZnFe_2O_4@ZnO$  در سال ۲۰۱۶ توسط سورش کولکارنی و همکارانش [۱۱] به روش هیدروترمال سنتز شده است. همچنین نانوذرات  $ZnO-ZnFe_2O_4$  در سال ۲۰۱۵ توسط جینگ فنگ و همکارانش [۵] با استفاده از روش سنتز احتراقی و سدیم استات (NaAc) به عنوان سوخت، سنتز شده است و از این کامپوزیت به عنوان جاذب رنگ متیلن‌بلو نیز استفاده شده است.

از جمله عوامل موثر در فعالیت فوتوکاتالیستی، سطح است و تکنولوژی نانو می‌تواند سطح زیادی را در اختیار ما قرار دهد [۱۲]. علم و فناوری نانو در بین انقلاب‌های تکنولوژی در تاریخ بشر سریع‌ترین پیشرفت را داشته است. علاقه زیاد به علم مواد در مقیاس نانو که در مقیاس اتمی محدود شده‌اند به این دلیل است که این مواد ویژگی‌های منحصر بفردی از خود نشان می‌دهند که کاربرد بالقوه‌ای در تکنولوژی‌های نسل آینده در زمینه الکترونیک، محاسبات، اپتیک، بیولوژی، مواد

آلی و سموم دفع آفات از هر صنعتی، باعث آلوده شدن آب آشامیدنی و آب رودخانه‌ها می‌شود و باعث انتشار آن در سراسر جهان می‌شود. وسعت آب‌های آلوده، تنوع و غیرقابل تجزیه بودن آن تبدیل به مشکلی شده که چرخه پاک‌سازی طبیعت، نمی‌تواند آن را حل کند. علاوه بر این، در مورد فناوری تصفیه آب برای مواد آلی که غیر قابل تجزیه هستند، خیلی سخت است که آلاینده‌ها را به صورت کامل جدا کنیم [۱].

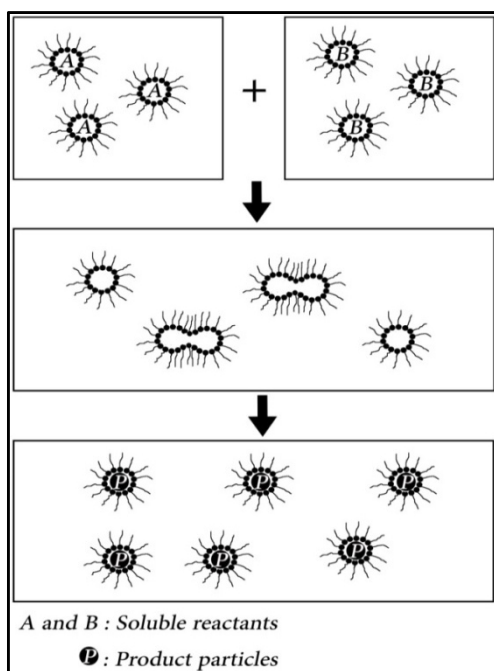


شکل ۱: شماتیکی از نحوه تولید الکترون-حفره و هیدروکسیل‌های رادیکال [۱].

انرژی بالا، توانایی اکسید کردن ترکیبات آلی را خواهند داشت. در حضور نور با انرژی بالا الکترون نوار 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 که در شکل ۱ نشان داده شده است [۱-۴].

در میان نیمه‌هادی‌های مختلف که کاربرد کاتالیستی دارند، اکسید روی ( $ZnO$ ) بدلیل فعالیت خوب فوتوکاتالیستی، سطح مناسب و آماده‌سازی راحت مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۵،۶]. همچنین توانایی سنتز اکسید روی به اشکال گوناگون مانند نانوسیم، نانولوله و نانومیله که در یک بعد رشد کرده‌اند و نانو ساختارهایی مانند روبانی و ورقه‌ای

دلیل نیز می‌تواند به‌عنوان نانوراکتور مورد استفاده قرار گیرند. نانوذرات می‌توانند در داخل نانوراکتورهای مایسلی سنتز شوند. شکل و پخش اندازه ذرات سنتز شده در این نانوراکتورها، به شکل، اندازه و برهمکنش‌های میان مایسل‌های مورد استفاده بستگی دارد. از آنجائیکه معمولا پیش‌ماده‌های اولیه (به‌خصوص در تشکیل نانوذرات معدنی) محلول در آب هستند، از مایسل معکوس جهت سنتز نانوذرات استفاده می‌شود [۱۴].



شکل ۲: شماتیکی از نحوه سنتز نانوذرات به روش میکروامولسیون معکوس [۱۵].

با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که در فرآیندهای فوتوکاتالیستی عواملی مانند سطح، تخلخل، توزیع اندازه ذرات و توزیع اندازه حفرات و غیره موثر می‌باشند. از طرفی این عوامل با روش سنتز نیز تغییر می‌کنند و به شرایط روش تولید بستگی دارند. در این پژوهش از روش میکروامولسیون با توجه به مزایای آن در تولید نانوذرات، استفاده شده است تا تاثیر این روش روی پودرهای تولید شده و در نهایت روی فعالیت فوتوکاتالیستی بررسی گردد. همچنین تاثیر افزایش  $ZnFe_2O_4$  در کامپوزیت

ساختاری، هوافضا، انرژی و غیره دارند. با توجه به کاربردهای مختلف مواد نانومتری، روش‌های سنتز مختلفی نیز برای این مواد ابداع و به کار گرفته شده است. روش به کار رفته در سنتز مواد بسیار مهم است زیرا اندازه، شکل و پایداری ذرات تهیه شده را تعیین می‌کند. مشخصا اثر ریزساختار بر خواص نهایی کامپوزیت بسیار تعیین کننده است، همچنین یک ریزساختار ریزدانه با سطح بالا می‌تواند باعث بهبود خواص کاتالیستی شود. روش‌های مختلفی برای ساخت پودرهای نانو سائز وجود دارد. باید توجه نمود که نوع مواد اولیه اثر قابل توجهی روی خواص کاربردی ماده خواهد داشت. نتایج نشان داده‌اند که پودرهای تولید شده به روش شیمیایی دارای یکنواختی بالایی می‌باشند. به طور کلی روش‌های شیمیایی روش‌های مناسبی برای تولید نانوپودرهای کامپوزیتی پایه سرامیکی با کیفیت بالا می‌باشند. پودرهای تولید شده توسط روش‌های شیمیایی تمایل شدید به آگلومره شدن دارند که این امر به علت سطح ویژه بالای پودرها می‌باشد [۱۳].

از میان روش‌های شیمیایی می‌توان به روش میکروامولسیون اشاره کرد که توانایی بالایی در کنترل ابعاد ذرات دارد. با روش میکروامولسیون می‌توان دامنه وسیعی از فلزات و ترکیبات فلزی مانند فلزهای واسطه و اکسیدهای فلزی را سنتز کرد که شولمن و همکارانش [۱۴] در سال ۱۹۵۹ ارائه کردند. یک محیط میکروامولسیونی با افزودن یک روغن به یک امولسیون معمولی تشکیل می‌شود. در روش میکروامولسیون آب در روغن، با ایجاد مایسل‌های معکوس از رشد ذرات جلوگیری می‌شود. شکل ۲ شماتیکی از روش کلی سنتز به روش میکروامولسیون معکوس را نمایش می‌دهد. به این صورت که دو محلول میکروامولسیون A و B که یکی حامل نمک‌های فلزی و دیگری حامل عامل رسوب‌دهنده است به یکدیگر اضافه شده و از برخورد نانوراکتورها با هم، تلفیق آنها و تبادل مواد بین دو مایسل نانوذرات به وجود می‌آیند.

میکروامولسیون‌ها از لحاظ ترمودینامیکی پایداری دارند و به همین

اول تشکیل شود. همچنین آمونیاک به صورت قطره قطره به محلول دوم اضافه گردیده شد تا میکروامولسیون دوم تشکیل شود. سپس به آرامی میکروامولسیون دوم که حاوی عامل رسوب دهنده (آمونیاک) است به میکروامولسیون اول به صورت قطره قطره اضافه می‌شود. با اضافه کردن میکروامولسیون دوم ذرات رسوب مشاهده شد. این عمل تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که pH=8 شود. لازم به ذکر است که تمامی مراحل در همزن مغناطیسی با سرعت ثابت انجام شده است. رسوبات تشکیل شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق استراحت داده شد تا واکنش‌ها به صورت کامل انجام شود. سپس رسوبات با استفاده از سانتریفیوژ جدا و با اتانول و آب مقطر شست‌وشو داده شد. رسوبات را در داخل آون در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا خشک شوند. نمونه‌های خشک شده را در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  در داخل کوره با اتمسفر هوا به مدت ۲ ساعت قرار داده تا عمل کلسیناسیون انجام شود. برای بررسی تاثیر افزودن فريت روی ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) روی خواص کامپوزیت از نسبت‌های استوکیومتری متفاوت پیش‌ماده‌های فلزی، استفاده شده است تا کامپوزیت‌هایی با درصدهایی که در جدول ۱ نشان داده شده است، سنتز شوند.

### 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 میلی‌آمپر استفاده شده است. آنالیز با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم انجام گرفته و اندازه گام ۰/۰۵ در ۲ ثانیه انتخاب شده است.

جدول ۱: درصد استوکیومتری کامپوزیت‌های سنتز شده.

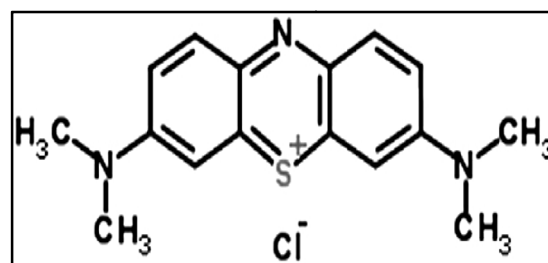
نانو کامپوزیت $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$	
%ZnO	% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

$\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$  به منظور افزایش فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد استفاده شده

در این پژوهش از نیترات آهن سه ظرفیتی نه آبه و نیترات روی چهار آبه به عنوان پیش‌ماده‌های فلزی، سیکلو هگزان (Cyclohexane) به عنوان فاز آلی، پلی اکسی اتیلن لریل اتر (Brij35) به عنوان سورفکتانت، ۱-بوتانول (1-butanol) به عنوان کمک سورفکتانت و آمونیاک به عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده شده و در تمام مراحل از آب مقطر استفاده شده است. به منظور شست‌وشوی رسوبات، از اتانول و آب مقطر نیز استفاده شده است. همچنین از رنگ متیلن بلو به عنوان مدل آلاینده استفاده شده که ساختار شیمیایی آن در شکل ۳ آورده شده است. لازم به ذکر است تمام مواد از شرکت مرک خریداری شده است.



شکل ۳: ساختار رنگ متیلن بلو [۱۶].

### ۲-۲- روش سنتز نانو کامپوزیت‌ها

روند سنتزی که در این پژوهش استفاده شده برای تمامی نمونه‌ها تکرار می‌شود که به صورت زیر می‌باشد:

۱۰۰ ml از سیکلو هگزان با ۵ g سورفکتانت در دمای ( $30^{\circ}\text{C}$ ) روی یک همزن مغناطیسی قرار داده شد و مخلوط شده سپس ۱۰ ml از محلول ۱-بوتانول و ۱۰ ml اتانول به آن اضافه گردید. محلول بدست آمده به دو قسمت تقسیم شده و به یکی از محلول‌ها، ۱۰ ml محلول آبی حاوی نمک‌های فلزی به صورت قطره قطره اضافه گردید تا محلول میکروامولسیون

کل، روند به این صورت است که با اندازه گیری جذب محلول با غلظت های متفاوت در یک طول موج ثابت برای هر ماده، منحنی کالیبراسیون (جذب-غلظت) رسم شده که در شکل ۴ آورده شده است. پس از آزمایش های فوتوکاتالیستی، از روی میزان جذب نور اندازه گیری شده، می توان غلظت آن را تشخیص داد. دستگاه استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت Optizen مدل 3220UV است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

در شکل ۵ آنالیز پراش پرتوایکس مربوط به نمونه های ZnO-30%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، ZnO-10%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> نشان داده شده است. همانطور که شکل ۵ نشان می دهد در تمام درصدهای استوکیومتری نانو کامپوزیت های سنتز شده، فازهای مورد نظر بدون هیچ گونه پیک اضافی تشکیل شده است و با کاهش درصد ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> شدت پیک های مربوط به آن کاهش پیدا کرده است و همینطور با افزایش درصد ZnO شدت پیک های مربوط به آن افزایش پیدا کرده اند به صورتی که در ZnO خالص، شدت پیک ها بسیار افزایش پیدا کرده است. اندازه کریستال ها در جدول ۲ نشان داده شده است که نشان دهنده کاهش اندازه کریستال های ZnO از ۲۵ به ۱۲ nm با افزایش اسپینل ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به مقدار ۵۰٪ است. اثر اسپینل ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> را می توان به این صورت بیان کرد که افزایش اسپینل ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با ساختار مکعبی fcc و قرار گرفتن آن در بین ذرات ZnO با ساختار هگزاگونالی موجب جلوگیری از مکانیزم نفوذ و انتقال جرم در هنگام زینترینگ شده است.

#### ۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل

##### میدانی

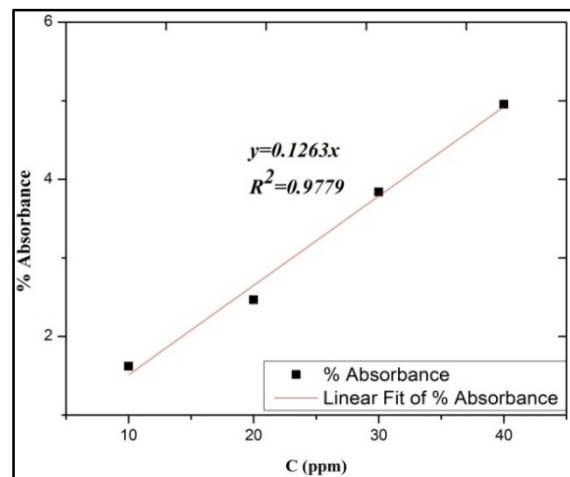
تصاویر FE-SEM نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصدهای

همچنین برای محاسبه اندازه کریستال ها با استفاده از الگوی پراش پرتوایکس، 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،  $\lambda$  طول موج،  $\theta$  زاویه پراش و  $\beta$  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 مدل (VEGA//TESCAN Mira 3-XMU) استفاده شده است. ابتدا پودر توسط یک نوار چسب گرافیتی روی پایه قرار داده شده و سپس روی آن پوششی از طلا اعمال شده و در نهایت از پودرها تصویربرداری شده است. همچنین برای نشان دادن خلوص مواد سنتز شده از آنالیز نقطه ای EDS که تجهیزی در میکروسکوپ الکترون روبشی می باشد، استفاده شده است.



شکل ۴: نمودار استاندارد رنگ متیلن بلو.

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 آشکار ساز می رسد متغیر خواهد بود. بدین ترتیب می توان غلظت محلول ها را با توجه به نمونه شاهد تشخیص داد. در

حل شده و می‌تواند بر روی جوانه‌های بعدی رسوب کنند [۱۸]. این در حالی است که ۹۰٪ از پیش ماده فلزی، روی (Zn) می‌باشد، در نتیجه ذرات کوچک  $Zn(OH)_2$  که در کنار یکدیگر آگلومره شدند طی فرآیند کلسیناسیون می‌توانند تشکیل یک ذره واحد از ZnO را دهند. اما در سنتز نانو کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$ ، به علت وجود ذرات  $Fe(OH)_3$  به مقدار بیشتر در بین ذرات آگلومره شده، طی فرآیند کلسیناسیون این ذرات مانع از بهم پیوستن ذرات  $Zn(OH)_2$  می‌شوند.

### ۳-۳- آنالیز EDS

برای نشان دادن خلوص ماده سنتز شده از آنالیز نقطه‌ای EDS استفاده شده است که مربوط به نانو کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$  است و نتیجه آن در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید پیک‌های ایجاد شده ناشی از طول موج طیف ویژه عناصر Zn، Fe و O است که دلالت بر خالص بودن پودرهای سنتز شده دارد و پیک‌های Au، Al و C ایجاد شده به ترتیب بدلیل پوشش طلا برای بالا بردن کیفیت تصویربرداری، پایه آلومینیمی دستگاه و چسب گرفتاری که برای چسباندن پودرها روی پایه استفاده شده است، می‌باشد.

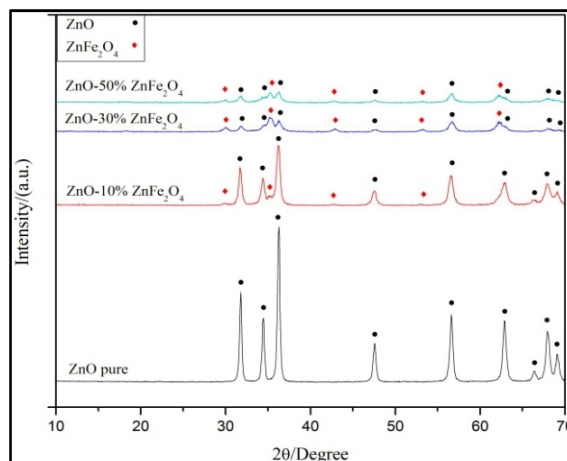
### ۳-۴- بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی

#### ۳-۴-۱- شرایط انجام آزمون‌ها

ابتدا شرایط بهینه تخریب با نانو کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$  بررسی شد سپس تمام نانو کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. (لازم به ذکر است در این بررسی از یک لامپ UV (۴۰۰ W) که در بالای محفظه تخریب آویزان شده است استفاده شد و این محفظه دارای ابعاد  $40 \times 30 \times 20$  cm<sup>3</sup> می‌باشد).

#### ۳-۴-۲- بررسی مقدار بهینه فوتوکاتالیست

در بررسی مقدار بهینه نانو کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$



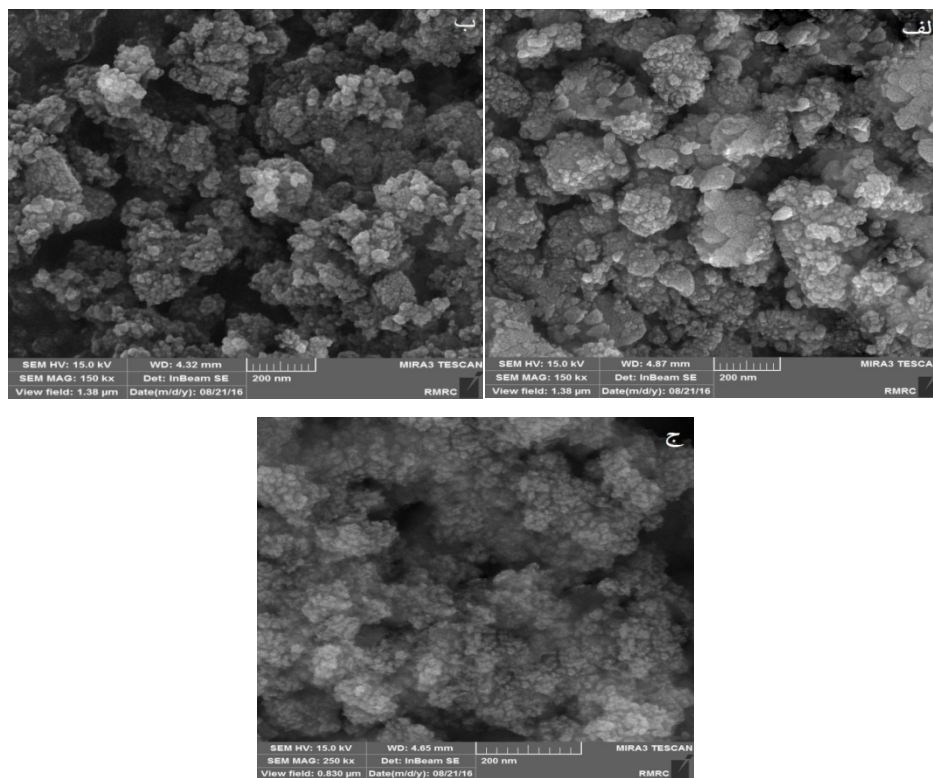
شکل ۵: الگوهای پرتو ایکس نانو کامپوزیت‌های سنتز شده با درصد‌های مختلف استوکیومتری، کلسینه شده در دمای ۴۰۰°C.

استوکیومتری متفاوت که در دمای ۴۰۰°C کلسینه شده‌اند در شکل ۶ آورده شده است. می‌توان گفت نمونه‌ها شکل مخصوصی به خود نگرفته‌اند و شکلی نامنظم دارند. در شکل ۶- الف مشاهده می‌شود که نمونه  $ZnO-10\%ZnFe_2O_4$  دارای توزیع گوناگون و بزرگ از اندازه ذرات است که حدود ۲۵ تا ۴۰ نانومتر می‌باشد. با افزایش اسپینل  $ZnFe_2O_4$ ، اندازه ذرات در نانو کامپوزیت  $ZnO-30\%ZnFe_2O_4$  در شکل ۶ به حدود ۲۰ تا ۴۰ نانومتر کاهش پیدا کرده است و در کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$  شکل ۶- ج توزیع اندازه ذرات به ۱۰ تا ۲۰ نانومتر رسیده است.

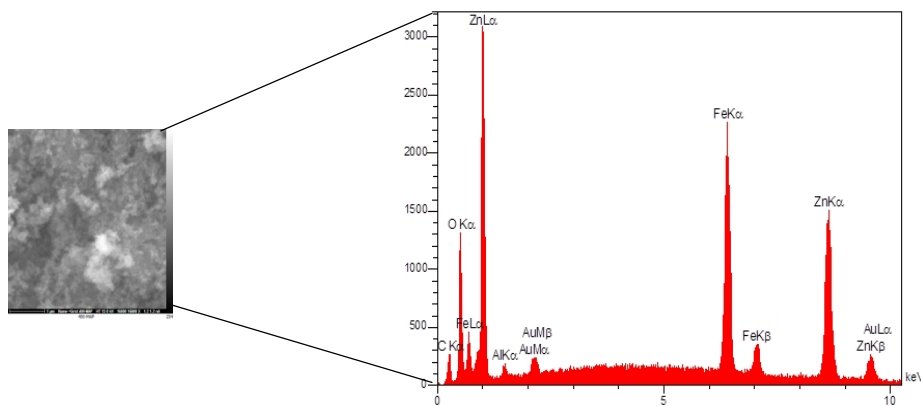
با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و مطالعات دیگر محققان احتمال آن وجود دارد که افزایش فریت روی باعث کوچکتر شدن اندازه ذرات شود و می‌توان کاهش اندازه ذرات را به تاثیر افزایش فاز ثانویه نسبت داد [۱۷]. با توجه به مطالعاتی که روی روش میکرومولسیون انجام گرفته می‌توان افزایش اندازه ذرات را به این صورت توضیح داد: در هنگام سنتز نانو کامپوزیت  $ZnO-10\%ZnFe_2O_4$ ، موقع اضافه کردن میکرومولسیون حاوی عامل رسوب‌دهنده (به انرژی سطحی تشکیل تجمعات آگلومره‌ای می‌دهند و از طرفی ذرات بسیار کوچک به علت اسیدی بودن محیط در صورت قطره‌قطره)، ذرات کوچک تشکیل شده برای کاهش ابتدای اضافه کردن میکرومولسیون حاوی عامل رسوب‌دهنده، دوباره در محلول

جدول ۲: اندازه کریستال‌ها در کامپوزیت‌های با درصد‌های استوکیومتری مختلف کلسینه شده در ۴۰۰°C.

کامپوزیت‌های مختلف اجزای کامپوزیت	سایز کریستال‌ها (nm)			
	50%ZnO 50%ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70%ZnO 30%ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90%ZnO 10%ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100%ZnO 0%ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZnO	۱۲	۱۳	۱۹	۲۵
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۱۵	۱۵	۱۱	۰

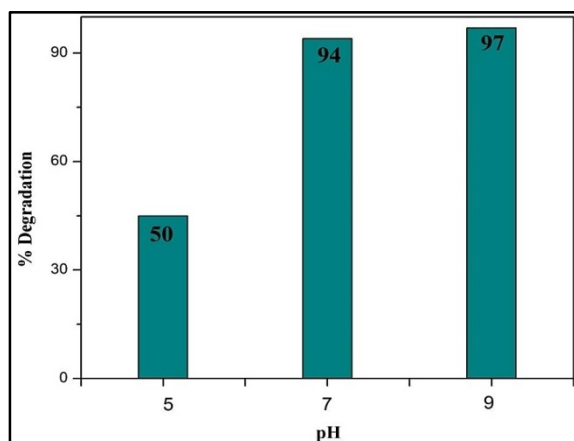


شکل ۶: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های (الف) ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، (ب) ZnO-30%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و (ج) ZnO-10%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



شکل ۷: آنالیز نقطه‌ای EDS برای نمونه ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.





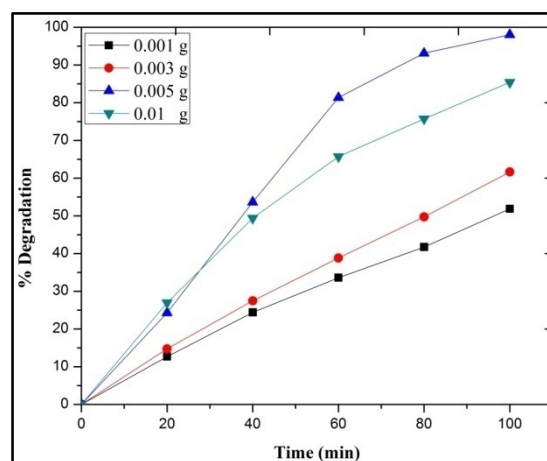
شکل ۹: نتایج تخریب در سه محیط اسیدی، بازی و خنثی در مدت ۱۰۰ دقیقه.

انجام دهند زیرا تخریب در فاصله بسیار نزدیک به سطح با توجه به نمودار می توان نتیجه گرفت تخریب در محیط بازی بهتر انجام می شود که دلیل آن را می توان به این صورت بیان کرد که در محیط بازی با اضافه کردن باز ( $\text{OH}^-$ )، به علت واکنش ( $\text{OH}^-$ ) با هیدروژن OH های موجود روی سطح نمونه، ذرات دارای بار منفی می شوند [۱۷] که می توانند رنگ را به خود نزدیک کنند و سریع تر عملیات تخریب را انجام دهند زیرا تخریب در فاصله بسیار نزدیک به سطح انجام می شود. در شکل شماتیک ۱۰-الف تاثیر اضافه کردن اسید را نشان می دهد که باعث مثبت شدن بار سطحی شده و در شکل ۱۰-ب اثر افزودن باز را نشان می دهد که باعث منفی شدن بار سطحی شده است. به همین صورت با وجود این بار سطحی روی ذرات، رنگ های آنیونی و کاتیونی می توانند از طریق پیوند الکترواستاتیکی، جذب سطح نمونه شوند.

### ۳-۴-۴- تعیین غلظت بهینه از محلول آبی متیلن بلو

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیست در غلظت های مختلف از محلول آلاینده، غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm از محلول ۲۰۰ ppm رنگ متیلن بلو تهیه گردید. مقدار ۰/۰۰۵ g از نانو کامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به داخل ۱۰ ml از هر کدام از غلظت ها اضافه گردید و تحت

به عنوان فوتوکاتالیست، هر کدام از مقادیر ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۵ g و ۰/۰۱ به ۱۰ ml محلول ۱۰ ppm رنگ متیلن بلو با pH=۹ اضافه گردید (از ۰/۱ NaOH مولار برای بازی کردن استفاده شد) و ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در محفظه تاریک با لامپ UV خاموش تحت هم زدن قرار گرفت سپس لامپ UV به مدت ۱۰۰ دقیقه روشن شد. نتایج حاصل از تخریب در شکل ۸ آورده شده است.

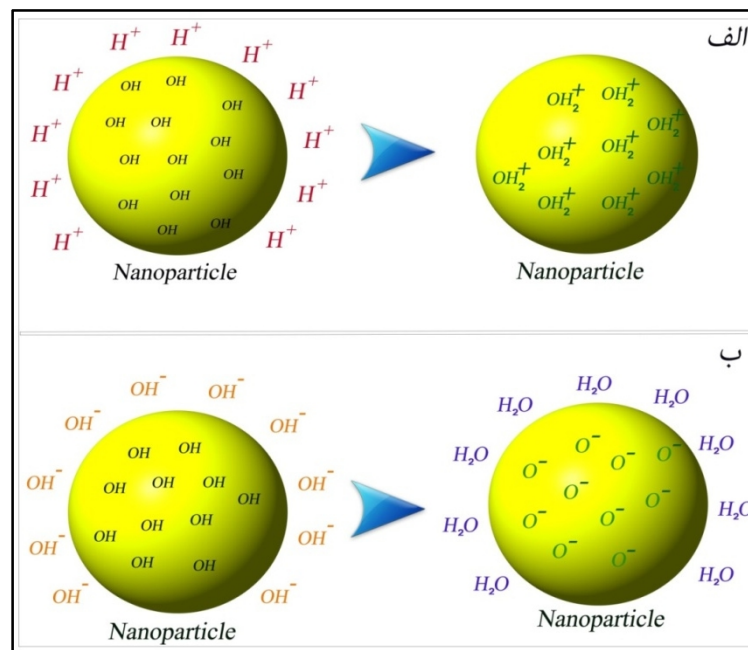


شکل ۸: نتایج حاصل از تخریب، برای وزن های مختلف از فوتوکاتالیست ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

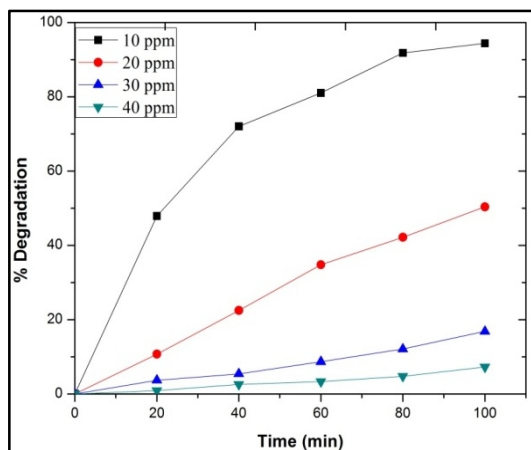
### ۳-۴-۳- بررسی pH در عملکرد فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی در سه محیط اسیدی، خنثی و بازی از NaOH و HCl ۰/۱ مولار برای تنظیم pH استفاده گردید. سه محلول ۱۰ ml از رنگ ۱۰ ppm متیلن بلو با pH های ۵، ۷ و ۹ تهیه گردید و مقدار ۰/۰۰۵ g از نانو کامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به آنها اضافه گردید و با همزن مغناطیسی تحت هم زدن قرار گرفتند که پس از ۱۰۰ دقیقه نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به نمودار می توان نتیجه گرفت تخریب در محیط بازی بهتر انجام می شود که دلیل آن را می توان به این صورت بیان کرد که در محیط بازی با اضافه کردن باز ( $\text{OH}^-$ )، به علت واکنش ( $\text{OH}^-$ ) با هیدروژن OH های موجود روی سطح نمونه، ذرات دارای بار منفی می شوند [۱۷] که می توانند رنگ را به خود نزدیک کنند و سریع تر عملیات تخریب را





شکل ۱۰: شماتیکی از اثر اضافه کردن الف) اسید و ب) باز، روی بار سطحی.



شکل ۱۱: نمودار تخریب نانوکامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در غلظت‌های مختلف از رنگ متیلن بلو.

بهترین عملکرد را نسبت به بقیه کامپوزیت‌ها و همینطور نسبت به ZnO خالص داشته است که دلیل آن را می‌توان به افزایش ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> نسبت داد زیرا فریت روی (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) دارای باند گپ باریک‌تر (۱/۹ eV) نسبت به ZnO (۳/۲ eV) است که منجر به تولید الکترون-حفره بیشتری می‌شود و با انتقال الکترون به سطح ZnO تولید یون سوپر اکسید رادیکال اکسیژن (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) می‌کند و همینطور می‌تواند با حفره تولیدی در سطح فریت روی (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تولید هیدروکسید رادیکال

هم زدن قرار گرفت. بعد از ۱۰۰ دقیقه نتایج حاصل از آزمون در شکل ۱۱ نمایش داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت بهترین نتیجه مربوط به جذب در غلظت ۱۰ ppm است که در مدت ۱۰۰ دقیقه ۹۶٪ تخریب اتفاق افتاده است. در نتیجه ۱۰ ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. می‌دانیم تخریب رنگ توسط رادیکال‌های هیدروکسیل توجه می‌شود که به تابش UV بستگی دارند. پس در تابش UV ثابت، با افزایش مقدار مولکول‌های رنگی مقدار تخریب کاهش می‌یابد زیرا مقدار رادیکال‌ها تغییر نکرده و حتی ممکن است افزایش غلظت رنگ مانع از تابش UV به ذرات و جذب کامل انرژی توسط ذرات شود که باعث کاهش تولید الکترون-حفره و فعالیت فوتوکاتالیستی نیز می‌شود [۱۹].

### ۳-۴-۵- بررسی نانوکامپوزیت‌ها با درصد‌های مختلف

برای بررسی بهتر فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت‌ها، آزمون تخریب برای ZnO خالص نیز مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱۲ مشخص است که کامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

زمان ۴۰ دقیقه، سریع تر از بقیه نانو کامپوزیت‌ها به تخریب بالای ۹۰٪ رسیده است که در نمودارهای سینتیکی شکل ۱۳-الف و ۱۳-ب کاملاً مشخص است.

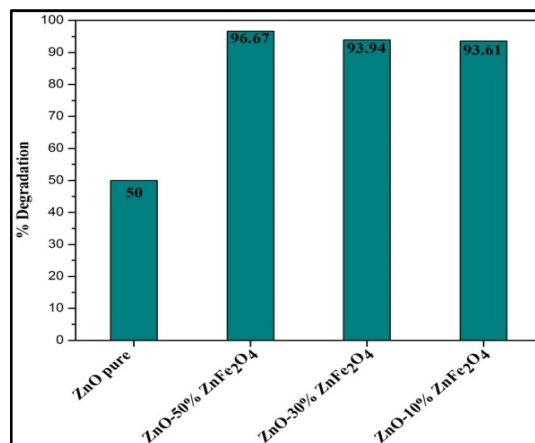
در شکل ۱۳-ج می‌توان با محاسبه شیب نمودارها، ثابت سینتیک هر کدام از کامپوزیت‌ها را محاسبه نمود که اطلاعات مربوط به این نمودار در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ثابت سینتیک برای نانو کامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بیشتر از بقیه نانو کامپوزیت‌ها بدست آمده است.

به صورت کلی می‌توان گفت در یک دمای کلسیناسیون ثابت برای کامپوزیت‌ها، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به دلایل زیر اتفاق می‌افتد:

۱- با توجه به مطالعات دیگر محققان افزودن ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به ZnO باعث کاهش باند گپ می‌شود و دلیل آن ایجاد شدن ترازهای فرعی است که انرژی برای تولید الکترون-حفره را کاهش می‌دهد [۱۹].

۲- افزایش ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> باعث جلوگیری از رشد ذرات ZnO شده، که باعث شده سطح ویژه نانو ذرات در ZnO خالص  $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و لسی در نانو کامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  افزایش پیدا کند. به طور کلی در فرآیندهای کاتالیستی، سطح ویژه از اهمیت زیادی برخوردار است اما در این پژوهش افزایش سطح ویژه به معنای زیاد شدن مکان‌های موجود برای تخریب رنگ و در نتیجه افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشد. همچنین کوچک شدن ذرات باعث انتقال سریع الکترون-حفره به سطح نیز می‌شود در نتیجه از سریع ترکیب شدن آنها جلوگیری می‌شود [۲۰].

۳- با توجه به این که ZnO، نیمه‌هادی از نوع n و اسپینل ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، نیمه‌هادی از نوع p است کامپوزیت کردن این دو فاز تشکیل اتصال p-n را می‌دهد که باعث حرکت الکترون-حفره در خلاف جهت یکدیگر و همچنین افزایش طول عمر الکترون-حفره نیز می‌شود و در نتیجه بازده فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. به این صورت که الکترون‌ها بر روی ZnO تجمع و تولید سوپر اکسید آنیونی O<sub>2</sub><sup>-</sup> را کرده



شکل ۱۲: نمودار تخریب نانو کامپوزیت‌های ZnO-30%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، ZnO-10%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و ZnO خالص در مدت ۱۰۰ دقیقه.

(OH) کند. این رادیکال‌های تولید شده به ساختار رنگ‌ها حمله کرده و موجب تخریب آنها می‌شوند. همچنین با کاهش ابعاد ذرات و رسیدن به مقیاس نانو، مقدار سطح برای جذب فوتون افزایش پیدا می‌کند در نتیجه الکترون-حفره تولیدی بیشتر می‌شود و بازده فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

### ۳-۴-۶- بررسی سینتیک فعالیت فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی سینتیک فعالیت فوتوکاتالیستی، ZnO خالص با بقیه نانو کامپوزیت‌های کلسینه شده در دمای ۴۰۰°C مقایسه شد. در این روش از رابطه ۲ برای بررسی سینتیک استفاده گردید.

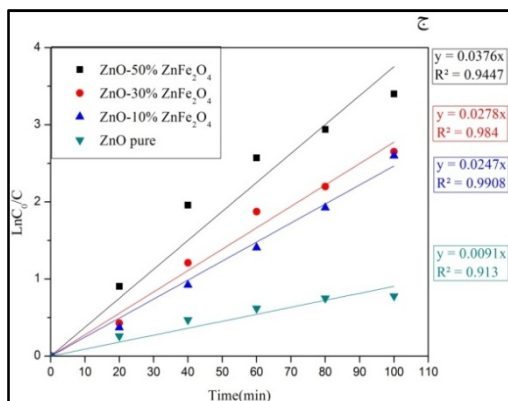
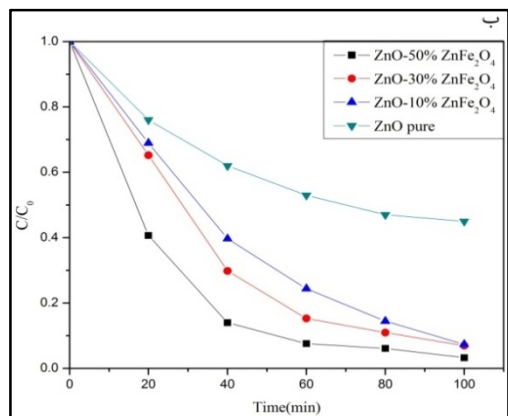
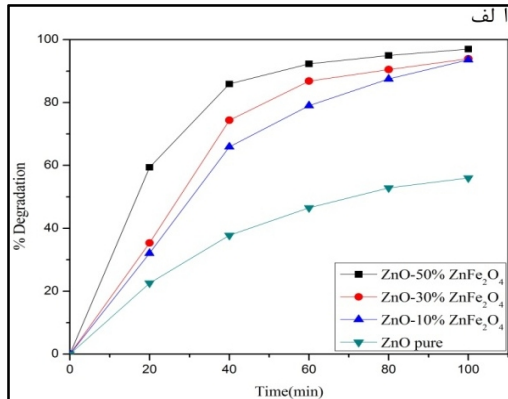
$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (2)$$

که در این رابطه k ثابت سینتیک، t زمان بر حسب دقیقه، C<sub>0</sub> و C به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

در شکل ۱۳-الف، ب و ج نمودارهای مربوط به بررسی سینتیک آورده شده است که همانطور که مشخص است کامپوزیت ZnO-50%ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> کلسینه شده در ۴۰۰°C دارای بهترین عملکرد بوده است، به این صورت که بعد از

جدول ۳: مقایسه ضرایب همبستگی و ثابت سرعت برای کامپوزیت‌های  $\text{ZnO-50\%ZnFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{ZnO-30\%ZnFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{ZnO-10\%ZnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{ZnO}$  خالص کلسینه شده در دمای  $400^\circ\text{C}$ .

نمونه	$\text{ZnO-50\%ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnO-30\%ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnO-10\%ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnO}$
$R^2$	/	/	/	/
k	/	/	/	/



شکل ۱۳: نمودارهای (الف) درصد تخریب رنگ، (ب) نسبت  $C/C_0$  بر حسب زمان و (ج)  $\text{Ln}C_0/C$  بر حسب زمان.

و حفرات بر روی اسپینل  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  قرار می‌گیرند و رادیکال  $\text{OH}^-$  را تولید می‌کنند این رادیکال‌ها به ساختار رنگ حمله‌ور و آنها را از بین می‌برند [۲۱].  
۴- ابعاد نانومتری ذرات، سطح وسیعی را ایجاد کرده که باعث دریافت فوتون‌های بیشتر و در نتیجه تولید الکترون-حفره بیشتر می‌شود و از سوی دیگر سطح زیاد باعث افزایش سطح تماس با آلاینده‌ها می‌شود که بازده فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- در این پژوهش نانو کامپوزیت فریت روی-اکسید روی به روش میکرومولسیون سنتز شد که اندازه آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود. این نشان‌دهنده قابل کنترل بودن روش میکرومولسیون و سیستم پیشنهادی است که توانسته مایسل‌هایی با اندازه‌های یکنواخت و پایدار تشکیل دهد که در نهایت باعث ایجاد نانوذرات می‌شود.

- با توجه به نتایج XRD و FESEM برای نانو کامپوزیت‌ها در دمای ثابت می‌توان مشاهده کرد که حضور فاز ثانویه  $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$  باعث جلوگیری از افزایش اندازه کریستال و اندازه ذرات شده است. در نتایج حاصل از XRD، اندازه کریستال‌های  $\text{ZnO}$  از ۲۵ نانومتر در  $\text{ZnO}$  خالص به ۱۲ نانومتر در نانو کامپوزیت  $\text{ZnO-50\%ZnFe}_2\text{O}_4$  کاهش پیدا کرده است و در تصاویر FESEM اندازه ذرات نانو کامپوزیت  $\text{ZnO-10\%ZnFe}_2\text{O}_4$  از محدوده ۴۰-۲۵ nm به ۲۰-۱۰ nm در نانو کامپوزیت  $\text{ZnO-50\%ZnFe}_2\text{O}_4$  کاهش پیدا کرده است.

- [8] S. Safa, A. Masoudi Nejad, *Journal of Advanced Materials and Processing*, **2**, 2014, 19.
- [9] Y. Hou, X. Li, Q. Zhao, G. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental*, **142-143**, 2013, 80.
- [10] S. Wu, X. Shen, G. Zhu, H. Zhou, Z. Ji, K. Chen, A. Yuan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **184**, 2016, 328.
- [11] D.S. Kulkarni, S. Kumbar, S.G. Menon, K.S. Choudhari, C. Santhosh, *Materials Research Bulletin*, **77**, 2016, 70.
- [12] S. Bhattacharjee, *Journal of Controlled Release*, **235**, 2016, 337.
- [13] M.A.L. Quintela, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 2003, 137.
- [14] M.A. Malik, M.Y. Wani, M.A. Hashim, *Arabian Journal of Chemistry*, **5**, 2012, 397.
- [15] L. Qin, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, DOI: 10.1081/E-ESCS-120023694.
- [16] M. Ghaedi, S. Heidarpour, S.N. Kokhdan, R. Sahraie, A. Daneshfar, B. Brazesh, *Powder Technology*, **228**, 2012, 18.
- [17] J. Qin, Y. Xue, X. Zhang, R.Liu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Materials Research Society, DOI: 10.1557/opl.2014.329.
- [18] G. Granataa, F. Pagnanellia, D.N. Hamane, *Applied Surface Science*, **331**, 2015, 463.
- [19] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**, 2004, 1.
- [۲۰] داوود قرایلو، "نانوکاتالیست‌های پیشرفته"، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۸، ۱۳۹۳، ۴۲-۳۱.
- [21] L. Suna, R. Shao, L. Tang, Z. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **564**, 2013, 55.

- همچنین مشاهده شد که با افزایش مقدار  $ZnFe_2O_4$  فعالیت فوتوکاتالیستی نیز افزایش پیدا کرده است که بهترین عملکرد، مربوط به کامپوزیت  $ZnO-50\%ZnFe_2O_4$  با مقدار تخریب ۹۷٪ است که در مقایسه با  $ZnO$  خالص با تخریب ۵۰٪ از فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری برخوردار بوده است.

## مراجع

- [1] S.Y. Lee, S. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 2013, 1761.
- [2] M.T. Qamara, M. Aslama, M.I. Iqbal Ismail, N. Salah, A. Hameed, *Chemical Engineering Journal*, **283**, 2016, 656.
- [3] L.V. Bora, R.K. Mewada, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **76**, 2017, 1393.
- [4] R.K. Nath, M.F. Zain, M. Jamil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62**, 2016, 1184.
- [5] J. Feng, Y. Wang, L. Zou, B. Li, X. He, Y. Ren, Y. Lv, Z. Fan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **438**, 2015, 318.
- [6] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **106**, 2013, 247.
- [7] Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, Y. Chen, *Separation and Purification Technology*, **62**, 2008, 727.