

سنتز نانومیله‌های ZnO به روش هم‌رسوبی و حساس نمودن آن با تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین و کمپلکس قلع آن به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیزور در نور مرئی

سولماز زرگری*، مرضیه یعقوبی بریجانی و رحمت‌اله رحیمی

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۳/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۴/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۵/۰۷

چکیده

در این مقاله، نانومیله‌های اکسید روی پس از بهینه نمودن پارامترهای pH، دما و زمان رفلکس و فرآیند بازپخت به شیوه هم‌رسوبی سنتز گردید. نانومیله‌های حاصل با قطر متوسط ۹۰ nm دارای ساختار کریستالی و رتزیت هگزاگونال می‌باشند. به منظور بهره‌برداری بیشتر ZnO از نور مرئی در واکنش‌های فتوکاتالیزوری، برای اولین بار نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده با ترکیبات پورفیرینی فعال در ناحیه مرئی حساس شدند. فتوکاتالیزورهای حاصله از طریق آنالیزهای FT-IR، DRS، XRD و SEM مورد شناسایی قرار گرفته‌اند. بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات سنتز شده از طریق تخریب نوری آلاینده‌های رنگی متیلن بلو و متیل اورانژ انجام گرفت. نتایج نشان دادند که ZnO حساس شده با پورفیرین قادر به تخریب ۸۹ درصد از آلاینده رنگی متیلن بلو در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی شد. بنابراین ترکیبات پورفیرین در فعال‌سازی فتوکاتالیزور اکسید روی در ناحیه مرئی بسیار موثر می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: پورفیرین، نانومیله‌های اکسید روی، آلاینده آلی، فرآیند فتوکاتالیزوری.

۱- مقدمه

بنابراین تصفیه پساب‌های صنعتی حائز اهمیت فراوان می‌باشد. روش‌های تصفیه قدیمی اکثراً آلاینده‌ها را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کند ولی قادر به تخریب آنها نیستند [۱]. اخیراً فرآیند فتوکاتالیزوری به عنوان یک روش سبز در تصفیه آب از آلاینده‌های آلی و معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲،۳]. در فرآیند فتوکاتالیزوری به روش‌های مختلف، گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل (OH) و اکسیژن آنیون رادیکال (O_2^-) تولید می‌شود [۴]. چنین گونه‌های فعالی خاصیت

سالیانه در جهان انواع گوناگونی از رنگ‌های آلی به پساب‌های حاصل از کارخانجات رنگرزی وارد می‌شود. صنایع رنگرزی که یکی از مصرف‌کنندگان آب به شمار می‌روند، دارای مقدار قابل توجهی پساب هستند و این پساب‌ها حاوی مقادیر قابل توجهی از آلاینده‌های رنگی می‌باشند. وجود مواد سمی در پساب‌های صنعتی، صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست آبی تحمیل می‌نماید.

*عهده‌دار مکاتبات: سولماز زرگری

نشانی: دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، تهران

تلفن: ۰۲۹۰-۷۷۲۴۰۲۹۰، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۴۹۱۲۰۴، پست الکترونیکی: szargari@iust.ac.ir

ترکیبات دیگر نظیر برخی فلزات و بعضی عناصر [۱۷،۱۸] و همچنین حساس سازی با ترکیبات فعال در ناحیه مرئی [۱۹] اشاره نمود. پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها از جمله رنگ های قوی می باشند که به عنوان جاذب قوی نور مرئی مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۰-۲۳]. پورفیرین ها بواسطه دارا بودن نوار سورت قوی در ۴۰۰ nm و چهار نوار Q در محدوده ۷۰۰-۴۰۰ nm در طیف UV-Vis مربوط به خود می توانند طیف وسیعی از نور خورشید را جذب کنند. علاوه این ترکیبات در مقایسه با سایر رنگ ها پایداری قابل ملاحظه ای را در حضور نور دارند [۷]. پورفیرین ها بواسطه جذب قوی نور مرئی بطور وسیعی در سل های خورشیدی حساس شده با رنگ بکار رفته اند [۲۴]. پورفیرین ها در فرآیندهای پرتو درمانی نیز بسیار مورد بررسی قرار گرفته اند [۲۵-۲۸]. در این فرآیند انرژی آزاد شده از پورفیرین پس از تهییج نوری به اکسیژن منتقل شده و اکسیژن یکتایی حاصل می گردد. اکسیژن یکتایی حاصله بسیار فعال بوده و می تواند به عنوان عامل منهدم کننده سلول های سرطانی عمل نماید. نیمه هادی حساس شده با پورفیرین، قادر به تخریب آلاینده ها در نور مرئی بوده اند. به عنوان مثال گزارش شده است که TiO_2 حساس شده با پورفیرین مس (II) قادر به تخریب آلاینده های آلی با بازده مناسب بوده است [۲۹-۳۱]. در تحقیق حاضر، نانومیله های اکسید روی پس از بهینه کردن پارامترهای pH، دما و زمان رفلکس و فرآیند بازپخت، به شیوه همرسوبی سنتز گردید. به منظور بهره برداری بیشتر از نور مرئی، برای اولین بار نیمه هادی های مذکور توسط ترکیبات فعال در ناحیه مرئی تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) و کمپلکس قلع آن (SnTCPP) حساس شد. فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات سنتز شده در تخریب نوری دو آلاینده رنگی متیل اورانژ و متیلن بلو بررسی گردید و مکانیسم فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات مذکور و نقش ترکیبات پورفیرین مورد بحث قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- سنتز نانومیله های ZnO

به منظور سنتز نانومیله های اکسید روی، محلول آبی نترات روی شش آبه و هگزامتیلن تترا آمین به حجم و

اکسیدکنندگی قوی داشته و توانایی تخریب آلاینده های آلی را دارند [۵]. در این فرآیند، فتوکاتالیزور نقش اصلی واکنش را بر عهده دارد. فتوکاتالیزورها عمدتاً ترکیبات نیمه رسانا می باشند [۶]. ساختار الکترونی نیمه رسانا شامل یک نوار والانس (VB) پر شده و یک نوار رسانش (CB) خالی می باشد. با تابش نور با انرژی فوتون ($h\nu$) معادل و یا بیشتر از انرژی گاف نیمه رسانا، یک الکترون از نوار والانس به نوار رسانش منتقل می شود. در اثر این تهییج الکترون یک حفره در نوار والانس بر جای می ماند [۷]. حفره تولید شده در نوار والانس نیمه رسانا، بعد از واکنش با آب تولید رادیکال های هیدروکسیل می نماید. از طرف دیگر الکترون موجود در نوار هدایت نیمه رسانا اکسیژن موجود در محیط را به اکسیژن آنیون رادیکال (O_2^-) تبدیل می نماید [۸]. گونه های رادیکالی فعال حاصله قادرند به مولکول های آلی از طریق گرفتن هیدروژن و یا افزایش به پیوند دوگانه حمله کنند و محصولات بی خطر آب و دی اکسید کربن را تولید کنند. فتوکاتالیزورهای متعددی نظیر ZnO ، WO_3 ، CuO و TiO_2 در فرآیندهای فتوکاتالیزوری بکار رفته اند [۹-۱۲]. ZnO یک نیمه هادی با باند گپ وسیع ۳/۲ eV می باشد. این نیمه رسانا دارای ساختار پایدار ورتزیت است [۱۳]. در میان تمام نانوساختارهای یک بعدی، ZnO به علت تحرک بالای الکترون های رسانش و نیز پایداری شیمیایی و گرمایی بالا مورد توجه تحقیقات بسیاری قرار گرفته است [۱۴]. فعالیت فتوکاتالیزوری، الکتریکی، اپتوالکترونیکی و فرآیندهای فتوشیمیایی ZnO بسیار مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. با این وجود پارامترهای گوناگونی نظیر عدم پایداری در محلول تحت تابش نور فرابنفش، باز ترکیب بالای جفت الکترون-حفره تولید شده در این ترکیب و فعالیت آن در محدوده فرابنفش، کاربرد آن را با محدودیت مواجه ساخته است [۷]. از آنجائیکه قسمت اعظم نور خورشید در ناحیه مرئی قرار دارد [۱۶]، اخیراً مهمترین مساله در مورد فتوکاتالیزورها، بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری آنها در ناحیه مرئی می باشد. رویکردهای گوناگونی به منظور فعال نمودن فتوکاتالیزورهای دارای باند گپ وسیع در ناحیه مرئی مورد بررسی قرار گرفته اند که از جمله آنها می توان به دوپ کردن نیمه هادی ها با

۳-۱- بررسی اثر دمای رفلاکس

به منظور بررسی اثر دمای رفلاکس، مخلوط حاصل از محلول آبی نیترات روی شش آب و هگزامتیلن تتراآمین در دو دمای ۷۰ و ۹۵ °C رفلاکس گردید. همانطور که در شکل ۱a دیده می‌شود، نانومیله‌های ZnO با مورفولوژی میله‌ای شکل در دمای رفلاکس ۷۰ °C به صورت خالص بدست نیامدند. بنابراین دمای ۷۰ °C انرژی کافی را در سننتز نانومیله‌های ZnO فراهم نمی‌کند. دمای ۹۵ °C به عنوان دمای بهینه رفلاکس انتخاب شد.

۳-۲- بررسی اثر زمان رفلاکس

به منظور بررسی اثر زمان رفلاکس مخلوط حاصل از محلول آبی نیترات روی شش آب و هگزامتیلن تتراآمین در دمای ۹۵ °C به مدت ۱۸۰، ۵۱۰ و ۱۴۴۰ دقیقه رفلاکس شد. تصاویر ۱b و ۱c مربوط به بررسی اثر زمان رفلاکس می‌باشد. همانطور که در شکل ۱b دیده می‌شود، سایز قطر نانومیله‌های ZnO سننتز شده در مدت زمان رفلاکس ۱۸۰ دقیقه از یکنواختی مناسبی برخوردار نیست. همچنین تصویر ۱c مربوط به زمان رفلاکس ۱۴۴۰ دقیقه می‌باشد که ZnO با مورفولوژی خالص نانومیله، حاصل نشده است. بنابراین مدت زمان بهینه برای رفلاکس، ۵۱۰ دقیقه بدست آمد.

۳-۳- بررسی اثر pH محلول

به منظور بررسی اثر pH محلول در سننتز نانومیله‌های اکسید روی، pH مخلوط حاصل از محلول آبی نیترات روی شش آب و هگزامتیلن تتراآمین با آمونیاک به ۱۱ رسانده شد. تصویر ۱d مربوط به اکسید روی تهیه شده با pH محلول ۱۱ است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، اکسید روی با مورفولوژی نانومیله تشکیل نشده است. در pHهای بالای ۷، هیدرولیز با سرعت بیشتری انجام شده و دانه‌ها تمایل به رشد سریع دارند [۱۴]. در نتیجه ذرات تجمع یافته زیادی تشکیل می‌شود. بنابراین pH=۷ که pH طبیعی محلول‌های نیترات روی و هگزامتیلن تتراآمین می‌باشد، به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

مولار برابر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار نیترات روی شش آب با ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار هگزامتیلن تتراآمین مخلوط کرده و سپس رفلاکس گردید. در این مرحله زمان‌های رفلاکس ۱۸۰، ۵۱۰ و ۱۴۴۰ دقیقه و دماهای ۷۰ و ۹۵ °C مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر pH، محلول‌ها با دو pH برابر با ۷ و ۱۱ مورد استفاده قرار گرفتند. بعد از انجام واکنش، محلول در دمای اتاق سرد شده و رسوب اکسید روی، با آب دیونیزه شستشو داده شد. محصول نهایی به رنگ سفید مایل به خاکستری است و در آن در دمای ۵۰ °C خشک شد. رسوب خشک شده در دمای ۴۵۰ °C بازپخت گردید.

۲-۲- سننتز تتراکس (۴-کربوکسی فنیل

پورفیرین) و کمپلکس قلع آن

سننتز پورفیرین TCPP مطابق روش ارائه شده در مقالات قبلی سننتز گردید [۳۲]. به منظور سننتز کمپلکس قلع آن، TCPP را در پیریدین حل کرده و با میزان اضافی از نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به مدت ۶ ساعت رفلاکس گردید. محلول پس از تبخیر حلال و شستشو با آب بدست آمد.

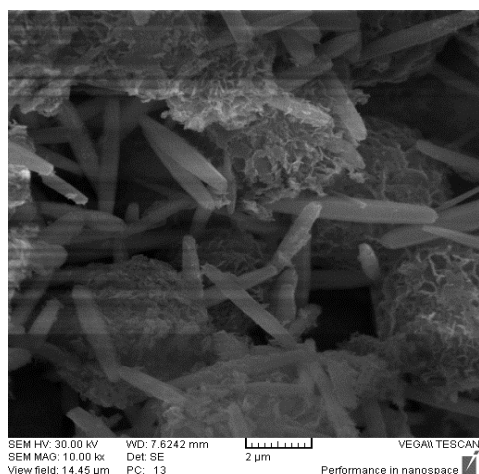
۲-۳- حساس سازی نانومیله‌های ZnO با ترکیبات

پورفیرین

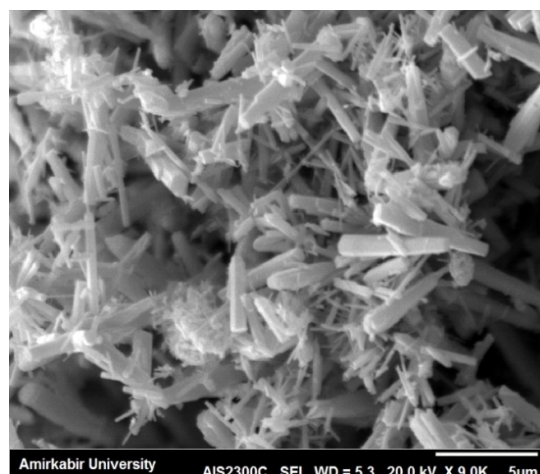
به منظور حساس نمودن نانومیله‌های ZnO با ترکیبات پورفیرین، ZnO و ترکیبات پورفیرین با نسبت ۱ به ۱۰ در حلال DMF رفلاکس شد. پس از شستشو با DMF، محصول سننتز شده بدست می‌آید.

۳- نتایج و بحث

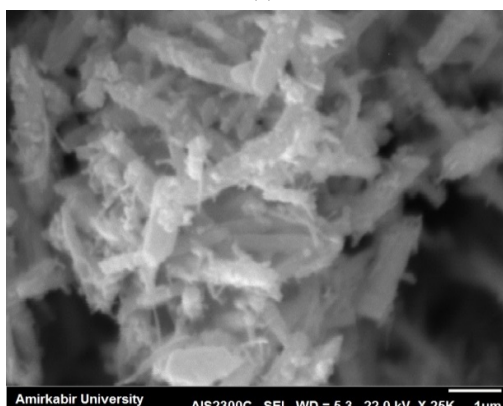
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی اکسید روی‌های سننتز شده را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص نمودند که پارامترهای بهینه در سننتز نانومیله‌های اکسید روی، دمای رفلاکس ۹۵ °C به مدت ۵۱۰ دقیقه می‌باشد. pH محلول ۷ و دمای بازپخت ۴۵۰ °C به مدت ۲۴۰ دقیقه تعیین شد.



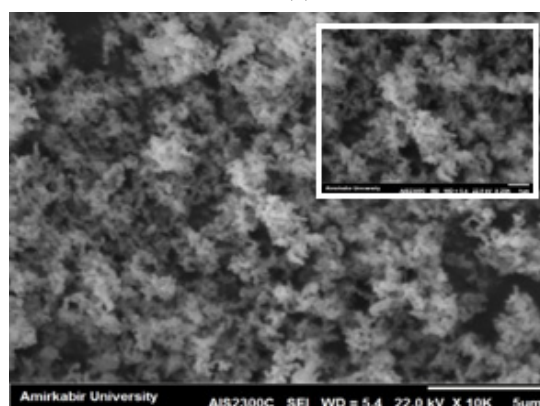
(a)



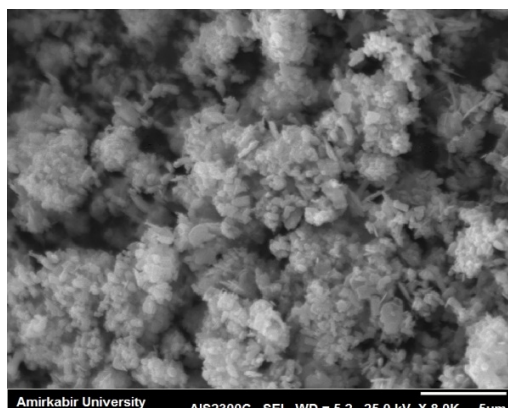
(b)



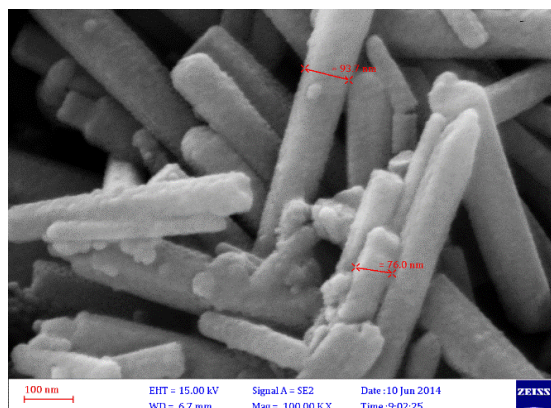
(c)



(d)



(e)



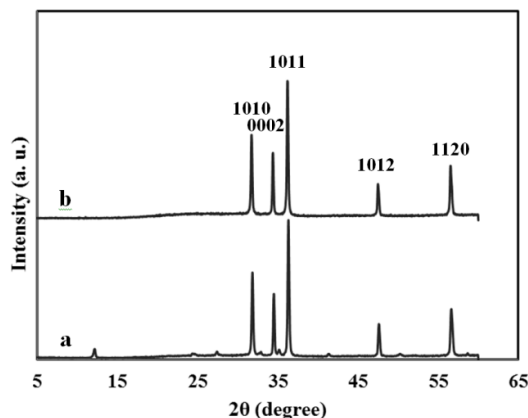
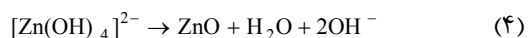
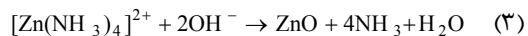
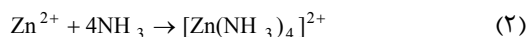
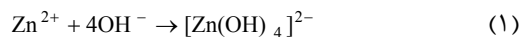
(f)

شکل ۱: تصاویر SEM مربوط به بررسی اثر پارامترهای گوناگون در سنتز نانومیله‌های ZnO. (a) دمای رفلکس 70°C ، (b) زمان رفلکس 180 دقیقه، (c) زمان رفلکس 1440 دقیقه، (d) $\text{pH}=11$ ، (e) اثر غلظت ماده اولیه 0.2 M و (f) اعمال کلیه شرایط بهینه.

و هگزامتیلن تتراآمین با حجم و مولار برابر با هم مخلوط گردید. در این بررسی محلول‌ها با حجم 50 ml و دو غلظت 0.1 و 0.2 مولار تهیه شدند. سپس مخلوط حاصل

۳-۴- بررسی اثر غلظت محلول‌های مواد اولیه
به منظور بررسی اثر غلظت محلول مواد اولیه در سنتز نانومیله‌های اکسید روی، محلول آبی نیترات روی شش آبه

$[Zn(OH)_4]^{2-}$ و $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ در ظرف واکنش تشکیل می‌شود [۳۲]. واکنش‌های مرحله‌ای تشکیل ZnO به صورت زیر است:



شکل ۲: الگوی پراش ZnO سنتز شده، (a) قبل و (b) پس از بازپخت.

۳-۷- شناسایی حساس شده با ترکیبات

پورفیرین

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ترکیبات ZnO، ZnO-TCP و ZnO-SnTCP در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک مشخصه ZnO مربوط به نوار جذبی Zn-O و ارتعاش خمشی Zn-O-ZnO در محدوده $400-500 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌گردد. نوار موجود در 3400 cm^{-1} مربوط به گروه‌های OH و آب جذب سطحی شده بر روی ZnO می‌باشد. در ترکیبات ZnO-TCP و ZnO-SnTCP پیک مشخصه کربونیل در 1604 cm^{-1} دلیل بر حضور ترکیبات پورفیرین در نمونه سنتز شده می‌باشد. نوار موجود در حوالی 1340 cm^{-1} در ترکیبات ZnO-TCP و ZnO-SnTCP مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه کربونیل می‌باشد. نوار موجود در

به مدت ۵۱۰ دقیقه در دمای 95°C رفلکس گردید. بعد از انجام واکنش رسوب حاصل با آب دیونیزه شستشو داده شد و در آون با دمای 50°C خشک گردید. رسوب خشک شده در دمای 450°C به مدت ۳۰۰ دقیقه بازپخت شد. تصاویر ۱e و ۱f به ترتیب مربوط به ZnO سنتزی با غلظت‌های مواد اولیه ۰/۲ و ۰/۱ مولار می‌باشند. همانگونه که در شکل ۱e دیده می‌شود، با غلظت ۰/۲ مولار از محلول نیترات روی و هگزامتیلن تتراآمین، ZnO با مورفولوژی نانومیله تشکیل نشده است. بنابراین عامل غلظت کلیدی‌ترین پارامتر در کنترل شکل نانومیله‌های ZnO است و حضور غلظت بالای مواد اولیه مانع رشد نانوذرات به شکل میله‌ای می‌شود. در نتیجه غلظت ۰/۱ مولار از مواد اولیه به عنوان غلظت بهینه در سنتز نانومیله‌های ZnO انتخاب شد.

۳-۵- بررسی اثر بازپخت

به منظور بررسی اثر بازپخت بر روی تشکیل نانومیله‌های اکسید روی، سنتز ZnO تحت شرایط بهینه بدست آمده، انجام شد. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس ZnO سنتز شده قبل و بعد از فرآیند بازپخت را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل ۲a مشاهده می‌شود، پیک‌های ضعیفی علاوه بر پیک‌های مربوط به فاز اکسید روی وجود دارد. در شکل ۲b پیک‌های موجود در $47/48$ ، $56/52$ ، $36/2$ ، $34/36$ ، $31/22$ درجه، تشکیل ZnO با ساختار ورتزیت هگزاگونال را تأیید می‌کنند که با کارت استاندارد JCPPS ۳۶-۱۴۵۱ مطابقت دارد. پیک مربوط به ناخالصی در الگوی پراش اشعه ایکس ZnO سنتز شده مشاهده نمی‌شود که دلالت بر خلوص بالای نانوذرات ZnO سنتز شده پس از فرآیند بازپخت دارد.

۳-۶- مکانیسم تشکیل نانومیله‌های ZnO با ساختار

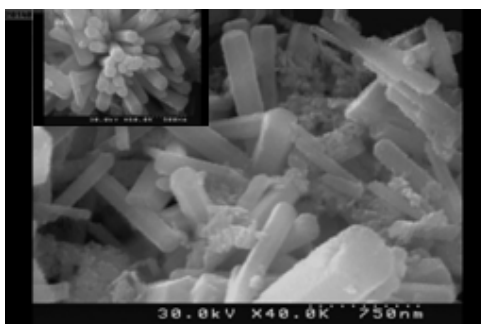
هگزاگونال

در سنتز نانومیله‌های ZnO، محلول آبی نیترات روی و هگزامتیلن تتراآمین به عنوان پیش ماده استفاده شده‌اند. هگزامتیلن تتراآمین در محلول آبی، یون‌های هیدروکسید (OH) و مولکول‌های آمونیاک (NH_3) را تولید می‌نماید. بنابراین با مخلوط نمودن دو پیش ماده اولیه، دو کمپلکس

ZnO-SnTCPP و ZnO-TCPP وجود ندارد. بنابراین عامل دار کردن ZnO با ترکیبات پورفیرین، فاصله بین صفحات کریستالی ZnO را تغییر نداده است و ساختار هگزاگونال ZnO حفظ شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ZnO حساس شده با TCPP و SnTCPP در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر ۵a و ۵b، حضور ترکیبات پورفیرین مورفولوژی نانومیله‌های ZnO را تغییر نداده است.



(a)

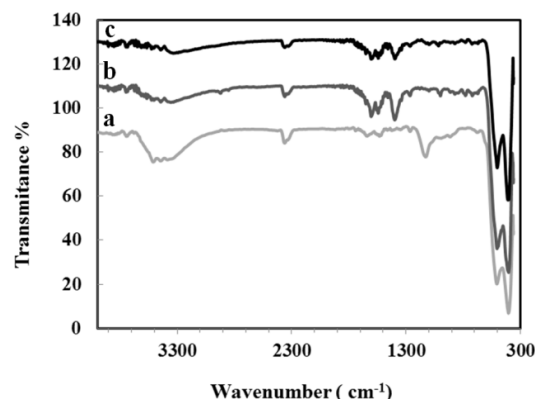


(b)

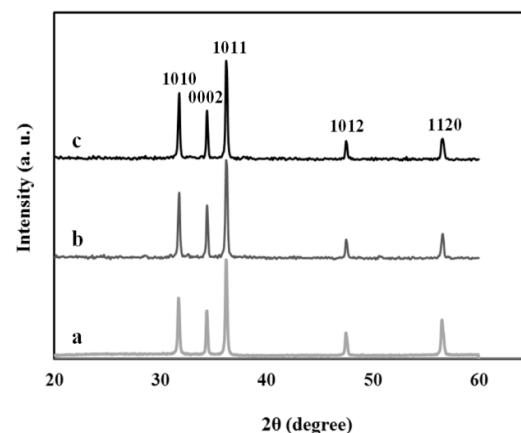
شکل ۵: تصاویر SEM (a) ZnO-TCPP و (b) ZnO-SnTCPP

آنالیز فرابنفش انعکاسی حالت جامد ترکیب سنتز شده در شکل ۶ آورده شده است. محدوده جذب نور، نقش مهمی را در فرآیند فتوکاتالیزوری به خصوص تخریب نوری آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی بر عهده دارد. همانطور که از نمودارهای ۶b و ۶c مشخص می‌شود، با پورفیرین دار شدن ZnO، میزان جذب نیز به میزان قابل توجهی افزایش داشته است. ترکیبات پورفیرین بواسطه دارا بودن طیف جذبی وسیع و ضریب جذب بالا قادر به جذب بالای نور می‌باشند. نتایج مذکور مشخص می‌کنند که فرآیند حساس سازی با پورفیرین به میزان زیادی بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری ZnO در نور مرئی موثر بوده است.

حوالی 1540 cm^{-1} در این ترکیبات مربوط به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{C}$ موجود در حلقه بنزنی است. در ترکیبات ZnO-TCPP و ZnO-SnTCP، نوار 3400 cm^{-1} کاهش یافته است. زیرا با عامل دار کردن ZnO با ترکیبات TCPP و SnTCPP از طریق برهمکنش تراکمی بین گروه OH موجود در سطح ZnO با گروه COOH ، میزان گروه‌های OH بر روی سطح ZnO کم شده، بنابراین شدت نوار مربوط به OH موجود در سطح ZnO کاهش می‌یابد. الگوی پراش اشعه ایکس اکسید روی سنتز شده و ZnO حساس شده با TCPP و SnTCPP در شکل ۴ نشان داده شده است.



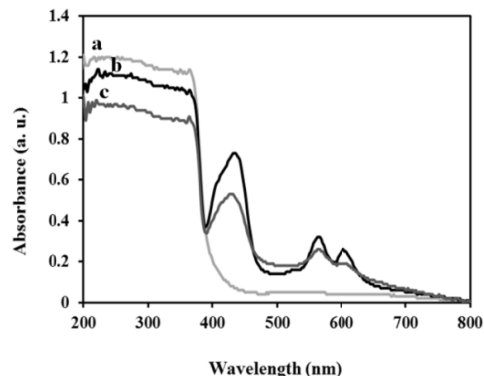
شکل ۳: نمودار FT-IR فتوکاتالیزورهای، ZnO (a)، ZnO-TCPP (b) و ZnO-SnTCPP (c)



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس، ZnO (a)، ZnO-TCPP (b) و ZnO-SnTCPP (c)

همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تغییر قابل ملاحظه‌ای در الگوی پراش اشعه ایکس ترکیبات

مذکور تحت تابش نور پایدار می‌باشند. از سوی دیگر ترکیب ZnO خالص نیز تخریب نوری قابل ملاحظه‌ای نشان نداد. زیرا ZnO با باند گپ 3.2 eV در ناحیه فرابنفش فعالیت فتوکاتالیزوری دارد. با توجه به نتایج فتوکاتالیزوری مشاهده شده در شکل ۵، فتوکاتالیزور ZnO-TCPP قادر به تخریب ۸۹ درصد رنگ متیلن بلو در بازه زمانی ۲۴۰ دقیقه می‌باشد. مکانیسم فرآیند تخریب نوری در ترکیب ZnO-TCPP به این صورت است که ابتدا پورفیرین تحت تابش نور برانگیخته شده و الکترون آن به نوار هدایت نیمه هادی ZnO منتقل می‌شود. الکترون‌ها در این نوار به سطح نیمه هادی انتقال یافته و منجر به تولید O_2^- از مولکول O_2 می‌گردند. حفره‌های باقیمانده در نوار والانس ZnO، منجر به تبدیل H_2O به OH می‌شوند. گونه‌های تولید شده بسیار فعال بوده و منجر به تخریب مولکول‌های آلاینده رنگی می‌گردند.

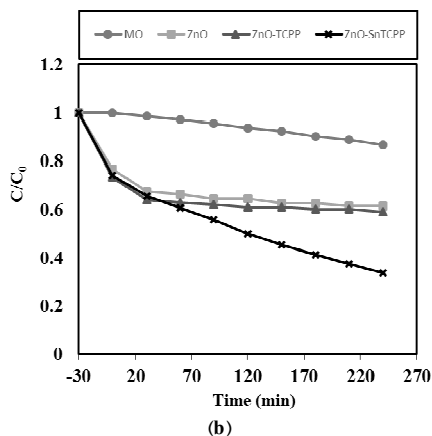
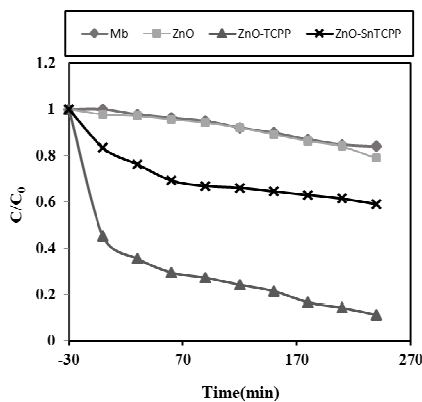


شکل ۶: نمودار فرابنفش انعکاسی حالت جامد، ZnO (a)، ZnO-TCPP (c) و ZnO-SnTCPP (b)

آنالیز فرابنفش انعکاسی حالت جامد مهمترین روش به منظور بررسی عامل دار شدن اکسیدهای فلزی با ترکیبات پورفیرین می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر در شکل ۶، حضور نوار سورت و نوارهای Q در ترکیبات حساس شده با پورفیرین است که حضور پورفیرین را در ترکیبات سنتر شده تأیید می‌کند.

۳-۸- فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات

به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری، فرآیند تخریب نوری دو آلاینده رنگی متیل اورانژ و متیلن بلو با غلظت 10 ppm در حضور فتوکاتالیزورهای مذکور با غلظت 0.16 g l^{-1} تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. لامپ مورد استفاده به منظور تامین نور مرئی، LED با توان 5 W بود. روش کار به این صورت است که سوسپانسیون‌های تهیه شده بر روی همزن مغناطیسی در معرض تابش نور مرئی قرار گرفتند. به منظور سنجش میزان رنگ جذب شده بر روی کاتالیزور و همچنین ایجاد تعادل جذب-واجذب بین رنگ و کاتالیزور، سوسپانسیون به مدت 30 دقیقه در تاریکی همزده می‌شود. پس از این مرحله نوردهی آغاز می‌شود و در فواصل زمانی 30 دقیقه از سوسپانسیون‌ها نمونه‌برداری شده و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری می‌شود. نتایج فتوکاتالیزوری ترکیبات در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، متیل اورانژ و متیلن بلو در عدم حضور فتوکاتالیزور و تحت تابش نور مرئی، تخریب قابل توجهی نداشته‌اند. بنابراین ترکیبات



شکل ۷: تخریب نوری، (a) متیلن بلو و (b) متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیزورهای سنتر شده (MB: متیلن بلو، MO: متیل اورانژ).

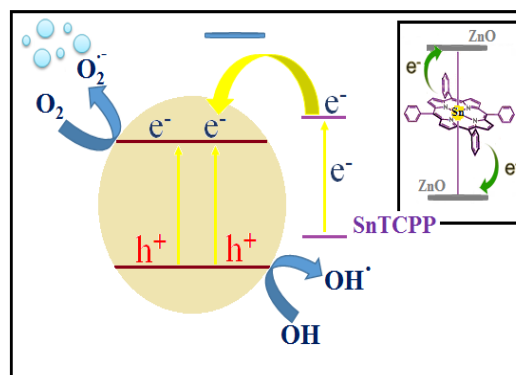
تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل پورفیرین) و کمپلکس قلع آن حساس شد. فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات جدید سنتز شده تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. در ترکیب ZnO-TCPP، ترکیب پورفیرین به عنوان جاذب نور و عامل تزریق الکترون به نیمه هادی ZnO عمل می‌نماید. این ترکیب بواسطه نوارهای قوی در طیف UV-Vis، قادر به جذب قوی نور می‌باشد. پورفیرین در حضور نور برانگیخته شده و الکترون تهییج شده آن به نوار هدایت نیمه هادی ZnO منتقل می‌شود. نتایج فتوکاتالیزوری نشان داد که در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه از تابش نور ۸۹ درصد از رنگ متیلن بلو توسط فتوکاتالیزور ZnO-TCPP تخریب گردید. نکته قابل توجه در فرآیند فتوکاتالیزوری ZnO-TCPP، میزان جذب بالای رنگ متیلن بلو بر روی فتوکاتالیزور می‌باشد. بواسطه فرآیند جذب، رنگ در مجاورت فتوکاتالیزور قرار گرفته و در نتیجه فرآیند تخریب با بازده بیشتری انجام می‌گیرد. در ترکیب ZnO-SnTCPP، به عنوان عامل تزریق الکترون و کانالی جهت انتقال الکترون عمل می‌نماید. حضور اتصالات لیگاند محوری در فرآیند انتقال الکترون از فلز موجود در مرکز حلقه پورفیرین به نیمه هادی ZnO بسیار موثر است.

مراجع

- [1] S.N. Hussain, N.D. Heras, H.M. Asghar, N.W. Brown, E.P. Roberts, *Water Research*, **54**, 2014, 170.
- [2] R. Rahimi, E.H. Fard, S. Saadati, M. Rabbani, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **62**, 2012, 351.
- [3] R.C. Pawar, C.S Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 2014, 57.
- [4] T. Lv, L. Pan, X. Liu, Z. Sun, *Catalysis Science Technology*, **2**, 2012, 2297.
- [5] F. Hashemzadeh, R. Rahimi, A. Ghaffarnejad, *Ceramics International*, **40**, 2014, 9817.
- [6] E. Hong, D. Kim, J.H. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2014, 3869.
- [7] W. Sun, J. Li, G. Mele, Z. Zhang, F. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **366**, 2013, 84.
- [8] B.G. Kwon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **199**, 2008, 112.
- [9] M. Rabbani, R. Rahimi, M. Bozorgpour, J. Shokraiyani, S. Safalou-Moghaddam, *Materials Letters*, **119**, 2014, 39.
- [10] H. Zhang, J. Yang, D. Li, W. Guo, Q. Qin, L. Zhu, W. Zheng, *Applied Surface Science*, **305**, 2014, 274.
- [11] Q. Amar, M. Saquib, M. Muneer, *Desalination*, **186**, 2005, 255.
- [12] N. Ueno, T. Maruo, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Materials Letters*, **64**, 2010, 513.

[۱۳] صاحبعلی منافی، علی‌اصغر روحانی، سید حسین بدیعی و امیر صالحی، "نپه و سنتز نانوساختارهای ZnO با استفاده از فرآیند ژلاسیون و

در ترکیب ZnO-SnTCPP، بواسطه وجود دو لیگاند محوری کلر در SnTCPP.Cl₂، اتصال بین ZnO و SnTCPP از طریق برهمکنش بین لیگاند کلر در SnTCPP.Cl₂ با گروه‌های OH موجود در سطح ZnO برقرار می‌گردد (شکل ۸). وجود این اتصال و همچنین فلز مرکزی در انتقال الکترون از پورفیرین به نیمه هادی ZnO بسیار مهم است. انتقال الکترونی مذکور تاثیر بسزایی در تخریب نوری آلاینده‌ها داشته است. در این ترکیب الکترون برانگیخته در پورفیرین از طریق اتصالات محوری به نیمه هادی ZnO منتقل شده و SnTCPP به عنوان کانالی در این انتقال الکترون عمل می‌نماید. نکته قابل توجه در تخریب متیلن بلو، کارایی بیشتر فتوکاتالیزور ZnO-TCPP می‌باشد. همانطور که از نمودارهای تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌های رنگی مشاهده می‌شود، جذب رنگ متیلن بلو بر روی فتوکاتالیزور ZnO-TCPP بسیار زیاد می‌باشد. بنابراین رنگ در تماس بیشتر با فتوکاتالیزور بوده و کارایی تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد.



شکل ۸: مکانیسم تخریب نوری آلاینده رنگی در حضور ZnO حساس شده با ترکیبات پورفیرین.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، نانومیله‌های ZnO با ساختار ورتزیت هگزگونال و قطر متوسط میله‌های ۹۰ nm به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. در روش سنتز، پارامترهای گوناگونی نظیر pH، دما و زمان رفلکس و بازپخت مورد بررسی قرار گرفت. ZnO بواسطه باند گپ وسیع در ناحیه فرابنفش فعال است. به منظور بهره‌برداری بهینه از نور خورشید، نیمه هادی مذکور برای اولین بار با دو ترکیب

- [22] G.E. Zervaki, M.S. Roy, M.K. Panda, P.A. Angaridis, E. Chrissos, G.D. Sharma, *Inorg. Chem.*, **52**, 2013, 9813.
- [23] S. Karthikeyan, J. Yong-Lee, *Journal of Physical Chemistry A*, **117**, 2013, 10973.
- [24] B. DiStasio, C. Frochot, D. Dumas, P. Even, J. Zwier, A. Muller, J. Didelon, F. Guillemin, M. Viriot, M. Barberi-Heyob, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **40**, 2005, 1111.
- [25] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, R.K. Pandey, *Chemical Society Review*, **40**, 2011, 340.
- [26] X. Liang, X. Li, L. Jing, X. Yue, Z. Dai, *Biomaterials*, **35**, 2014, 6379.
- [27] B.A. Cohen, M. Bergkvist, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **121**, 2013, 67.
- [28] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Petrier, *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 2010, 593.
- [29] J. Shi, X. Yan, H. Cui, X. Zong, M. Fu, S. Chen, L. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **356**, 2012, 53.
- [30] W. Sun, J. Li, G. Yao, M. Jiang, F. Zhang, *Catalysis Communications*, **16**, 2011, 90.
- [31] R. Rahimi, M. Mahjoub-Moghaddas, S. Zargari, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **65**, 2013, 420.
- [32] A. Qurashi, M. Faiz, N. Tabet, M.W. Alam, *Superlattices and Microstructures*, **50**, 2011, 173.
- بررسی ریزساختارهای آن، مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی، شماره ۱، ۱۳۸۸، ۲۶-۲۱.
- [14] S. Chakraborty, C.S. Tiwary, A.K. Kole, P. Kumbhakar, K. Chattopadhyay, *Materials Letters*, **91**, 2013, 379.
- [15] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Science and Engineering C*, **33**, 2013, 91.
- [16] C. Ren, B. Yang, M. Wu, J. Xu, Z. Fu, Y. Lv, T. Guo, Y. Zhao, C. Zhu, *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 2010, 123.
- [17] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, *Chemical Engineering Journal*, **229**, 2013, 225.
- [18] D. Chen, D. Yang, J. Geng, J. Zhu, Z. Jiang, *Applied Surface Science*, **255**, 2008, 2879.
- [19] A. Uetomo, M. Kozaki, S. Suzuki, K.I. Yamanaka, O. Ito, K. Okada, *Journal of American Chemical Society*, **133**, 2011, 13276.
- [20] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Khaja-Nazeeruddin, M. Gratzel, *Nature Chemistry*, **6**, 2014.
- [21] M.J. Griffith, K. Sunahara, P. Wagner, K. Wagner, G.G. Wallace, D.L. Officer, A. Furube, R. Katoh, S. Mori, A.J. Mozer, *Chemical Communication*, **48**, 2012, 4145.