

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز با روش سونوشیمی نانوکامپوزیت سولفیدروی - اکسید آهن دوپ شده با یورویوم با عملکرد فتوکاتالیستی بالا در حذف آلاینده آلی رنگی

مقاله پژوهشی

شیرین کلانتری^{1*}، علی شکوه فر²

1- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

2- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

* sh.kalantari@email.kntu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق هدف سنتز نانوکامپوزیتی با خاصیت فتوکاتالیستی بالا و قابلیت جدایش مغناطیسی به ترتیب به منظور تخریب آلاینده آلی و استفاده مجدد است. بدین ترتیب نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم با روش سونوشیمی سنتز شد که روشی آسان و کم هزینه است. فتوکاتالیست بعد از آماده سازی با روش های آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)، طیف نورسنج UV ارزیابی شد. قابلیت جدایش مغناطیسی فتوکاتالیست در حضور آهنربا بررسی شد و درصد بالایی از فتوکاتالیست جذب آهنربا شد، بنابراین قابلیت استفاده مجدد امکان پذیر می باشد. عملکرد فتوکاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت سنتز شده برای تخریب رنگ ردامین بی تحت نور UV-C و مرئی بررسی شد، نتایج بازده تخریب 81٪ و 78٪ به ترتیب در حضور لامپ UV-C بعد از 3h تابش و لامپ مرئی بعد از 1h تابش را نشان داد. به علاوه آزمایش پایداری و استفاده مجدد نشان داد که نانوکامپوزیت همچنان بعد از 3 سیکل ظرفیت فتوکاتالیستی خود را حفظ می کند.

اطلاعات مقاله

دریافت: 1401/03/27

پذیرش: 1401/06/22

کلید واژگان:

نانوکامپوزیت

فتوکاتالیست

دوپنت یورویوم

اکسید آهن

سولفید روی

Sonochemical Synthesis of Eu Doped ZnS-Fe₃O₄ Nanocomposite with Improved Photocatalytic Performance in the Remediation of Dye Organic Pollutant

Shirin Kalantari^{1*}, Ali Shokuhfar²

1- Ph.D. Student, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

2- Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

* sh.kalantari@email.kntu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Dor:

[20.1001.1.24233226.1402.17.1.6.0](https://doi.org/10.1001.1.24233226.1402.17.1.6.0)

Keywords:

Nanocomposite

Photocatalyst

Eu Dopant

Iron Oxide

Zinc Sulfide

Abstract

The purpose of this research is synthesis of nanocomposite with high photocatalyst property and magnetic separation ability in order to degradation of organic pollutants and reusability, respectively. Therefore, Eu doped ZnS - Fe₃O₄ nanocomposite is synthesized via sonochemical method which this method is easy and low cost. The synthesized photocatalyst is investigated with X-ray Diffraction Pattern (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Photoluminescence Spectroscopy (PL), UV-Vis Spectrophotometry. As a consequence of testing the capability of magnetic separation, the high amount of photocatalyst attracted by the magnet guarantees the property of recyclability. Photocatalytic application in presence of synthesized nanocomposite for degradation of Rhodamine-B dye under UV-C and visible lamp is studied and results showed 81% and 78% degradation efficiency under UV-C lamp for 3 hours and visible lamp for 1 hour, respectively. In addition, stability and reuse investigation showed that the nanocomposite still remains its photocatalytic capacity after 3 cycles test.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Shirin Kalantari, Ali Shokuhfar, Sonochemical Synthesis of Eu Doped ZnS-Fe₃O₄ Nanocomposite with Improved Photocatalytic Performance in the Remediation of Dye Organic Pollutant, New Process in Material Engineering, 2023, 17(1), 71-81.

1- مقدمه

سولفید روی (ZnS) یک فتوکاتالیست نیمه‌هادی مهم از گروه II-VI است و به دلیل مورفولوژی غنی در مقیاس نانو، خواص فیزیکی عالی و خواص منحصر به فرد فتوکاتالیستی به گستردگی مطالعه شده است [1-2]. مورفولوژی سولفیدروی در مقیاس نانو نشان داده است که یکی از غنی‌ترین نوع در میان فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی غیر آلی است. ZnS خواص و کاربردهای متنوعی در دستگاه‌های زیستی [3]، دیودهای ساطع کننده نور (LED)، الکترو لومینسانس، نمایشگرهایی با صفحه تخت، پنجره‌های مادون قرمز، حسگرها و لیزرها دارد [4]. نانو ساختارهای سولفیدروی فعالیت فتوکاتالیستی بالایی مانند کاهش نوری¹ CO₂، تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی و شکاف آب برای تولید هیدروژن دارند [5-6]. علاوه بر این، سولفیدروی دارای مزایای زیادی از جمله خواص عالی حمل و نقل (کاهش پراکندگی و ترکیب مجدد حامل‌ها)، نیمه‌هادی ذاتی نوع n، پایداری حرارتی خوب، تحرک الکترونی بالا، غیر سمی، نامحلول در آب و از لحاظ هزینه نسبتاً ارزان است [4].

ZnS به دو شکل کریستالی یک ساختار مکعبی (اسفرا لیت) و دیگری هگزاگونال (ورتز لیت) وجود دارد. گاف نوارهای $3/77 \text{ eV}$ و $3/72 \text{ eV}$ به ترتیب متعلق به ZnS مکعبی و هگزاگونال است [4]. از این رو سولفیدروی مسئول جذب نور UV ($\lambda < 340 \text{ nm}$) برای جدایش الکترون و حفره در حین تابش است. به علاوه در نبود دهنده الکترون تحت تجزیه فتوشیمی به اجزا در حین تابش قرار می‌گیرد [5]؛ بنابراین، تلاش زیادی بر توسعه فتوکاتالیست‌های ZnS مبتنی بر نور مرئی با استفاده از انرژی کمتر اما نور مرئی فراوان تر ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) از طیف خورشید انجام شد [7]. به منظور برداشت مؤثر نور خورشید، فتوکاتالیست‌هایی که باند جذبی در طول موج بالاتری را نشان می‌دهد بسیار مطلوب است [8]. علاوه بر این، یک فتوکاتالیست مبتنی بر نور مرئی نه تنها باید در نور مرئی فعال باشد بلکه باید تحت تابش نور خورشید پایدار باشد. اصلاحات متعددی برای

توسعه فتوکاتالیست فعال در نور مرئی انجام شد که می‌تواند به‌طور مؤثر از حداکثر نور خورشید استفاده کند [9]؛ بنابراین، برخی محققین بر روش‌های پر کاربرد یعنی روش‌های بارگذاری یون فلزی، دوپ کردن فلز واسطه، دوپ آنیونی، حساس سازی رنگ، نیمه‌هادی کامپوزیتی و کاشت یون فلزی متمرکز شدند [10]. علاوه بر این، اندازه ذرات، شکل، مساحت سطح، ساختار کریستالی و درجه بلورینگی نیز بر جدایش بار و واکنش‌های سطحی مؤثر است [11]. از این رو، فعالیت فتوکاتالیستی مواد نیمه‌هادی می‌تواند توسط سه فاکتور کلیدی کنترل شود: (1) خاصیت جذب نور (2) نرخ کاهش و اکسایش بسترهای واکنش به ترتیب توسط الکترون و حفره و (3) نرخ ترکیب مجدد الکترون/حفره [12]؛ بنابراین نانو ساختار ZnS با مورفولوژی‌های مختلف توجه قابل ملاحظه‌ای از لحاظ تحقیقات بنیادی و کاربردهای عملی کسب کرده است.

ZnS فتوکاتالیست نیمه‌هادی با گاف عریض مستقیم و پایداری شیمیایی قابل توجه در برابر اکسیداسیون و هیدرولیز است، هنگامی که اندازه ذرات به چند نانومتر کاهش می‌یابد. با این حال، راندمان فتوکاتالیستی آن به دلیل نرخ بالای ترکیب مجدد بار بسیار کم است و در برابر تابش به دلیل خوردگی نوری پایدار نیست. برای رفع این نقص‌ها، مهندسی باند مناسب ضروری است تا از ترکیب مجدد سریع جفت‌های الکترون/حفره و واکنش‌های برگشتی ممانعت شود. چندین راه برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی سولفید روی وجود دارد که به‌طور خلاصه در ادامه بیان می‌شود.

توانایی تنظیم دقیق گاف نواری و مکان‌های لبه باند هدایت/باند ظرفیت در توسعه فتوکاتالیست‌های نور مرئی با اهمیت است. دوپ یون فلزی و غیرفلزی یک سطح دهنده الکترون و یا یک باند ظرفیت جدید ایجاد می‌کند که منجر به باریک شدن گاف نواری می‌شود. علاوه بر این نیمه‌هادی‌های کامپوزیتی توانایی ممانعت از واکنش ترکیب مجدد جفت‌های الکترون/حفره برانگیخته شده با نور را دارند. حامل‌های بار به عیوب سطحی منتقل شده و در نتیجه جدایش بار را منجر می‌شود و از واکنش ترکیب مجدد

بالا، طبیعت مغناطیسی خوب، گاف نواری باریک، فعال در نور مرئی و عملکرد الکتریکی بالقوه را نشان می‌دهد [14]. با در نظر گرفتن محدودیت‌های نانوذرات مغناطیسی، تلاش‌های قابل توجهی برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی با کاهش اندازه ذرات، افزایش مساحت سطح، طراحی هسته-پوسته، ترکیب با سایر مواد نیمه‌رسانا یا با وارد کردن نانوذرات فلزی نجیب صورت گرفته است. به خصوص جاسازی نانوذرات فلزی نجیب مانند نقره (Ag)، طلا (Au)، پلاتین (Pt) و پالادیوم (Pd) به دلیل خواص کاتالیستی و الکترونیکی ویژه آن‌ها ترجیح داده می‌شود [15]. نانوکامپوزیت‌های حاصل با حفظ خواص نیمه‌هادی، پلاسمونیک و مغناطیسی خود برای نشان دادن خواص نوری، کاتالیستی و مغناطیسی بالاتر در مقایسه با تک جز خود استفاده می‌شوند [16]. در مورد فوتوکاتالیست، نانوذرات فلزی نجیب اثر قابل توجهی به دلیل اثر رزونانس پلاسمونیک ویژه سطحی و فیزیوشیمی دارند. همچنین تمایل به تراکم سریع آن در محلول و اندازه ذرات کوچک موجب کاهش در فعالیت فوتوکاتالیستی و استفاده مجدد می‌شود. با وارد کردن نانوذرات فلزات نجیب اثرات محدودیت کوانتونی به همراه رزونانس پلاسمون در عملکرد فوتوکاتالیستی مواد کامپوزیتی با بهبود جذب نور از طریق تغییر مکان VB و CB کمک می‌کنند [14].

در این خصوص، کاربرد فوتوکاتالیست با استفاده از نانو مواد مغناطیسی به همراه فلز نجیب به نظر می‌رسد مطلوب‌ترین راه حل برای تجزیه ترکیبات مضر به محصولات زیست تخریب پذیر غیر سمی و تولید انرژی فوتوکاتالیستی باشد؛ بنابراین مهم‌ترین جنبه استفاده از نانوذرات مغناطیسی در فوتوکاتالیست، سهولت اصلاح سطح، نسبت مساحت سطح به حجم بالا، اندازه بسیار کوچک، جذب نور در ناحیه مرئی، زیست سازگاری عالی و خواص مغناطیسی عالی است [17]. در کل، استفاده از ذرات مغناطیسی در مقیاس نانو در فوتوکاتالیست، به ویژه اکسیدهای آهن مانند مگمایت و مگنتیت به گستردگی مطالعه شده است [14].

جلوگیری می‌شود؛ بنابراین اصلاح فوتوکاتالیست‌های نور مرئی می‌تواند به طور مؤثر منجر به استفاده از بیشترین مقدار نور خورشید با این روش‌ها شود [13].

با صنعتی شدن سریع جهان، آلاینده‌های آلی به یک آلاینده اصلی تبدیل شده‌اند که به زوال محیط‌زیست کمک می‌کند. تخریب ناشی از نور چندین ترکیب غیر آلی و آلی سمی توسط نیمه‌هادی‌های فعال فوتوشیمیایی یکی از چالش‌برانگیزترین و جالب‌ترین موضوعات مدیریت محیط‌زیست و انرژی جهانی است. فرآیند فوتوکاتالیستی نوعی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است که به وسیله آن یک ماده نیمه هادی انرژی نور بزرگ‌تر از یا مساوی با گاف نواری خود را جذب می‌کند و باعث برانگیختگی الکترون‌های باند ظرفیت به باند هدایت می‌شود. جفت الکترون و حفره می‌تواند در ادامه رادیکال‌های آزادی مانند هیدروکسیل (OH^\bullet) برای کاهش ترکیبات جذب شده بر سطح فوتوکاتالیست ایجاد می‌کنند. یکی از راه‌حل‌های بالقوه برای استفاده مؤثر، انتقال جذب نیمه‌هادی از ناحیه UV به ناحیه مرئی از طریق امکان برای جذب فوتون‌های بیشتر و استفاده در تجزیه آلاینده‌هاست [13].

با توجه به نگران‌کننده‌ترین مشکل بحران انرژی و آلودگی محیط‌زیست، فوتوکاتالیست ناهمگن به عنوان یک فناوری پیشرفته برای تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی در حال ظهور است. با این حال، استفاده از روش‌های پایدار تولید انرژی فوتوکاتالیستی به دلیل هزینه بالای صنعتی‌سازی، فتو خوردگی، سمیت فوتوکاتالیست‌ها و جداسازی فوتوکاتالیست‌ها پس از تصفیه در مقایسه با جایگزین‌های ناپایدار فعلی محقق نشده است. برای رسیدگی به این چالش‌ها، توسعه نانو مواد مگنتیتی موضوع تحقیقاتی مهمی است. استفاده از نانوکامپوزیت اکسید آهن به عنوان یک ماده فرومغناطیسی به دلیل خواص جدید، زیست سازگاری، طبیعت ارزان و پایدار آن قابل توجه است. فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی مغناطیسی به دلیل بازیافت آسان و در نتیجه جلوگیری از ایجاد آلاینده ثانویه مورد تقاضا هستند. همچنین پایداری شیمیایی و ساختاری

شدند. همچنین حدود 90٪ باکتری E. coli کشته شد. خاصیت فتوکاتالیستی بهبود یافته این نانوکامپوزیت به دلیل گسترده‌گی به سمت ناحیه مرئی، افزایش مساحت سطح و جدایش بار بالا در هتروساختار سه‌تایی است [22].

آلاینده آلی مورد نظر در این تحقیق رنگ ردامین-بی (RhB)، فرمول مولکولی: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ، وزن مولکولی: 479.01 mol^{-1} ، رنگ: بنفش مایل به قرمز) است. RhB یک رنگ پایه از دسته زانتین، غیر فرار، محلول در آب، متانول و اتانول و معمولاً برای رنگرزی منسوجات، کاغذ، صابون، چرم، مواد غذایی و دارو استفاده می‌شود [23].

در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت‌های $ZnS-Fe_3O_4$ دوپ شده با یورویوم (Eu) با روش آسان سونوشیمی سنتز شد. خواص ساختاری و نوری نانوکامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی خواص فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت از آلاینده آلی ردامین-بی استفاده شد، تحت نور UV-C و نور مرئی حذف این رنگ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج، درصد حذف بالایی را در مدت زمان کوتاه نشان داد. بررسی جدایش مغناطیسی با استفاده از آهنربای قوی انجام شد. قابلیت استفاده مجدد از این فتوکاتالیست برای سه سیکل بررسی و نتایج موفقیت‌آمیز بود.

2- مواد و روش تحقیق

2-1- مواد اولیه

آهن کلراید 4 آب ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، آهن کلراید 6 آب ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و محلول آمونیا (26% NH_3) برای سنتز اکسید آهن از شرکت مرک آلمان خریداری شد. به منظور سنتز نانوکامپوزیت دوپ شده، هیدروکلریک اسید (37% HCl) از شرکت امرتات شیمی، سدیم دو سیل سولفات (SDS) از شرکت مرک، سدیم سولفاید (Na_2S) و نیترات روی ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) از شرکت سیگما و نیترات یورویوم ($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) از شرکت آلفا (Alfa Aesar)

در ادامه چندین تحقیق انجام شده بر خاصیت فتوکاتالیستی مواد دوپ شده آمده است.

دانگ دانگ و همکارانش² $g-C_3N_4$ دوپ شده با Eu را سنتز کرده و آزمون فتوکاتالیستی از این نمونه برای حذف رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی انجام دادند و نتایج نشان داد که حضور دوپت فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش داد [18].

در کار تحقیقاتی دیگر استفان و همکارانش³ روش سل-ژل به کمک امواج ماوراصوت برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 - TiO_2 :Eu با درصد متفاوت Eu انجام دادند، عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده برای حذف رنگ ردامین-بی انجام شد و نتایج بازده فتوتخریب خوبی تا 85 درصد حذف در مدت زمان 3h تحت تابش نور مرئی را نشان داد [19].

یوسفی و همکارانش سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده با نقره را به روش سل-ژل پکینی گزارش کرده و خاصیت فتوکاتالیستی آن را برای حذف رنگ متیلن بلو تحت تابش نور UV بررسی کردند. نتایج نشان داد افزودن دوپت نقره باعث بهبود خاصیت فتوکاتالیستی گردیده است [20].

در سال 2017 بیلال تاهیر و همکارانش⁴ مطالعاتی بر نیمه‌هادی‌های نانوساختار پایه WO_3 دوپ شده با یورویوم با موفولوژی خاص انجام دادند. تمرکز تحقیق بر بهبود عملکرد فتوکاتالیستی فتوکالیست‌های پایه WO_3 با تغییر غلظت یورویوم بود. سنتز نانوساختارها به روش هیدروترمال انجام شد. مواد سنتز شده تخریب بالا محلول‌های رنگی MB، MO و RhB تحت تابش نور مرئی نشان داد که می‌تواند در تجزیه آلاینده‌های صنعتی کاربرد مؤثری داشته باشد [21].

شان‌دیلیا و همکارانش⁵ در سال 2020 هتروساختار Eu^{3+} - $ZnO/Bi_2O_3/GO$ توسط روش رسوب‌دهی تهیه کردند. خاصیت فتوکاتالیستی برای DMP و خاصیت آنتی باکتریال برای E. coli انجام شد. نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی بازده فتوکاتالیستی بسیار خوبی برای فتوتخریب DMP تحت نور مرئی نشان دادند و در عرض 100 دقیقه کاملاً حذف

دمای ثابت هم‌زده شد. در مرحله آخر جداسازی توسط آهن‌بر انجام شد و توسط آب دیونیزه و اتانول شستشو انجام شد و در آون خشک شد. (سنتز طبق مقاله کریمی و همکارانش با مقداری تغییر انجام شد [24]).

4-2- مشخصه‌یابی

نانوکامپوزیت ZnS-Fe₃O₄ دوپ شده با یورویوم با استفاده از روش‌های مختلف مشخصه‌یابی شامل UV-Vis، XRD، PL و FESEM-EDS مورد ارزیابی قرار گرفت. فازهای کریستالی و اندازه بلورک نانوکامپوزیت ZnS-Fe₃O₄ دوپ شده با یورویوم توسط پراش پرتو ایکس با تابش Cu-Kα بررسی شد (Bruker D8 Advance X-Ray). به منظور بررسی خواص نوری نمونه سنتز شده از طیف PL و جذب UV-Vis استفاده شد. آزمون PL با استفاده از دستگاه طیف سنج فتولومینسانس Avaspec 2048 TEC با طول موج تهییج 200 نانومتر انجام شد. طیف جذبی UV-vis فتوکاتالیست با استفاده از طیف نورسنج UV-1100 (220V، 60Hz) در دمای اتاق ثبت شد. بررسی مورفولوژی سطحی و ترکیب فتوکاتالیست به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, MIRA3, TESCAN) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام پذیرفت.

5-2- آزمون فتوکاتالیستی

آزمون فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم با تخریب رنگ ردامین-بی تحت تابش لامپ جیوه‌ای 8 وات UV-C و 200 وات مرئی انجام شد.

این آزمایش در راکتور نوری انجام گرفت، درون راکتور نوری سیستم خنک‌کننده برای نگهداری دمای راکتور در 25 °C تعبیه شد. از همزن مغناطیسی برای یکنواخت نگه‌داشتن محلول آلاینده و فتوکاتالیست در کل مدت زمان فرآیند استفاده شد. در ابتدا 100mg از فتوکاتالیست درون محلول آبی ردامین-بی (10M⁻⁵، 100ml) در بشر پیرکس ریخته شد. محلول حاصل قبل از تابش به مدت 30 دقیقه بر

تهیه شد. از آب دیونیزه و اتانول به‌عنوان حلال و محلول شستشو استفاده شد. آلاینده آلی رنگی در این تحقیق (رنگ ردامین-بی) از شرکت مرک خریداری شد.

2-2- سنتز نانوذرات اکسید آهن

برای تهیه نانوذرات اکسید آهن از روش هم‌رسوبی استفاده شد، به این صورت که در ابتدا محلول‌های آبی دو نمک آهن در هم مخلوط شد و در دمای مشخص به مدت 30 دقیقه بر روی همزن مغناطیسی مخلوط شد، از محلول آمونیا برای قلیایی کردن محیط و رساندن pH محلول به 10 استفاده شد. رنگ محلول از روشن به قهوه‌ای بسیار تیره تغییر یافت. به مدت 120 دقیقه در دمای 80 °C مخلوط حاصل هم‌زده شد. بعد از مدت زمان ذکر شده به منظور جدایش نانوذرات اکسید آهن مگنتیت از آهن‌برای قوی استفاده شد، چندین مرتبه شستشو با آب دیونیزه و جدایش با آهن‌برای انجام شد، در نهایت نانوذرات حاصل در دمای 60 °C خشک شد.

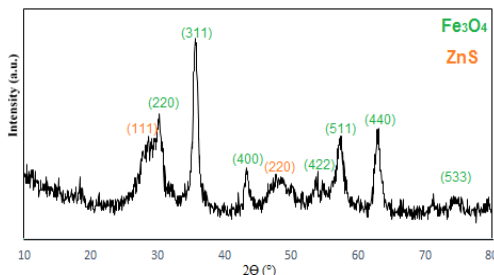
3-2- سنتز نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم

نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم (10 درصد وزنی) به روش سونوشیمی تهیه شد. مرحله اول نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به محلول آبی HCl اضافه شد و به مدت 0/5 h آلتراسونیک شد. سپس نانوذرات جدا و با آب دیونیزه شستشو داده شد. مرحله دوم محلول آبی سدیم دودسیل سولفات تهیه شد و نانوذرات مرحله قبل به آن اضافه و به مدت 20 دقیقه آلتراسونیک شد. در مرحله سوم محلول آبی نیترات روی و نیترات یورویوم به ترتیب با درصد وزنی 90 به 10 تهیه شد، نانوذرات جدا شده مرحله دوم در محلول آبی نیترات روی و نیترات یورویوم افزوده شد و به مدت 0.5h آلتراسونیک شد، مخلوط حاصل به حمام روغن منتقل شد، دمای حمام روغن روی 60 °C نگه داشته شد و محلول آبی سدیم سولفید به محلول واقع در حمام روغن قطره‌قطره اضافه شد. بعد از اتمام افزودن، مخلوط به مدت 2h در حمام روغن با

سولفیدروی و اکسید آهن در نانوکامپوزیت دوپ شده با یورویوم به ترتیب حدود 1 nm و 18 nm محاسبه شد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

این نتایج در آنالیز XRD نانوکامپوزیت اکسید آهن/سولفیدروی سنتز شده توسط مندل و همکارانش⁶ آمده است [28].



شکل (1): الگوی XRD نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم.

3-2- مورفولوژی و اندازه ذرات

تصاویر FE-SEM برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده می‌شود. ترکیب شیمیایی و خلوص ذرات سنتز شده توسط آنالیز طیف EDX بررسی می‌شود. در این تحقیق برای بررسی حضور Eu در نانوکامپوزیت سنتز شده آنالیز EDS انجام شد. شکل (2) تصاویر FE-SEM و طیف EDS نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم را نشان می‌دهد. طیف EDS (شکل (2) الف) پیک‌های کوچک مربوط به Eu را به همراه پیک‌های مشخصه Zn، S، Fe و O نشان می‌دهد که سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت دوپ شده با یورویوم را تأیید می‌کند. همچنین عدم حضور ناخالصی هم توسط طیف EDS قابل شناسایی است. تصاویر FE-SEM (شکل (2) ب) ذرات آگلومره شده با مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع اندازه ذرات تا حدودی هموزن را نشان می‌دهد.

روی همزن مغناطیسی برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب بین رنگ و فتوکاتالیست در تاریکی هم‌زده شد. بعد از اتمام این مرحله، محلول تحت تابش نور قرار گرفت و بعد از فاصله زمانی مشخص 30 دقیقه 5 ml از محلول جدا و برای حذف ذرات سانتریفیوژ شد. بعد از سانتریفیوژ محلول رنگی جدا شده از ذرات توسط دستگاه طیف-نورسنج UV تحت آنالیز قرار گرفت. پیک جذبی مشخصه رنگ ردامین-بی 554 nm برای بررسی میزان تخریب رنگ استفاده شد. کل این فرآیند برای دو تابش نور یو وی و مرئی تکرار شد.

بازده تخریب آلاینده با استفاده از معادله زیر (1) محاسبه شد:

$$\%D = 100 * \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \quad (1)$$

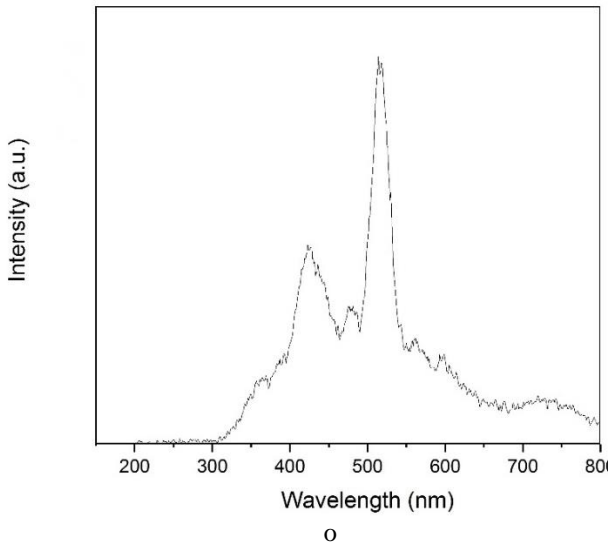
C_0 غلظت اولیه رنگ، C غلظت رنگ بعد از مدت زمان تابش انتخاب شده است [25].

3- نتایج و بحث

3-1- آنالیز فازی

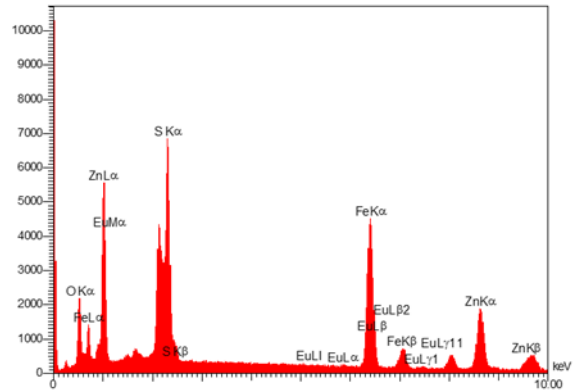
شکل (1) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم را نشان می‌دهد. پیک‌ها مربوط به ساختار مکعبی اکسید آهن مگنتیت (ICDD Card No. 96 - 900 - 2320) و ساختار مکعبی سولفیدروی اسفلرایت (ICDD Card No. 96 - 0089 - 500) هستند. صفحات کریستالی (220)، (311)، (400)، (422)، (511)، (440) و (533) مربوط به فاز مگنتیت و صفحات کریستالی (111) و (220) مربوط به فاز سولفیدروی است. اندازه بلورک ماده با استفاده از معادله دبی شرر محاسبه شد (معادله 2) که در آن D اندازه متوسط بلورک (Å)، K ثابت شرر (0/9)، λ طول موج اشعه ایکس (1/54 Å)، θ زاویه پراش در بالاترین شدت و B پهناي پیک در نصف ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان است [26-27]. اندازه میانگین بلورک

یورویوم مربوط می‌شود؛ بنابراین یون‌های فلزی دوپ شده به‌عنوان مراکز لومینسانس فعال نوری، به‌طور مؤثر لومینسانس ذرات را ایجاد می‌کند، این نتیجه در تحقیقی بر سولفیدروی دوپ شده با مس به دست آمد [29]. همانطور که در شکل (3) مشخص است این نانوکامپوزیت نشر فلئورسانس قوی، پیک نشر متقارن و باریک دارد که نشان‌دهنده‌ی خواص نوری ذاتی آن است.

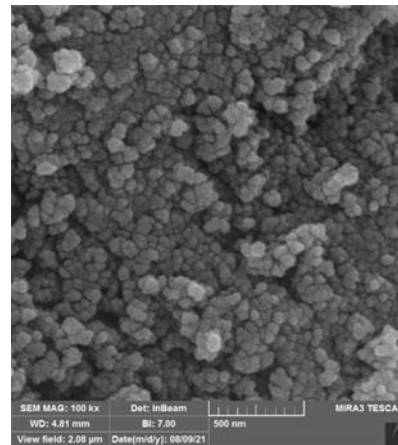


شکل (3): طیف فتولومینسانس در دمای اتاق نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم.

ارزیابی جذب نوری یک ابزار قوی برای درک رفتار جذب و ساختار نواری مواد است. به منظور بررسی خواص نوری، نمونه فتوکاتالیستی در آب ریخته شد و به مدت 30 دقیقه آلتراسونیک شد، سپس توسط دستگاه طیف-نورسنج UV-vis مورد آنالیز قرار گرفت. شکل (4) (الف) طیف UV-Vis فتوکاتالیست سنتر شده را در بازه طول موج 200-1000 nm در دمای اتاق نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت سنتر شده پیک جذب قوی در 212 nm و شولدر⁷ بین 300 تا 400 nm دارد. پیک جذب در 212 nm ناشی از پرش الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت است [20]. انرژی گاف نواری (E_g) برای نانوکامپوزیت سنتر شده با استفاده از نمودار تاک⁸ محاسبه شد که در شکل (4) (ب) به صورت منحنی $(ahv)^2 - hv$ نشان داده شد. با برون‌یابی قسمت خطی منحنی به محور X انرژی گاف نواری مستقیم به دست آمد [30-31]. انرژی



(الف)



(ب)

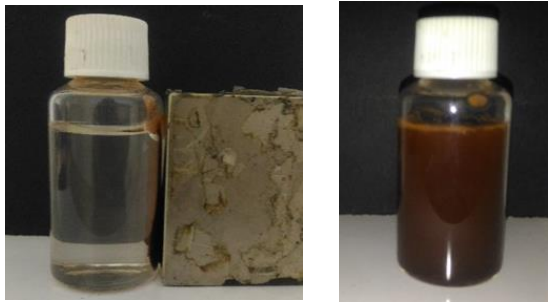
شکل (2): (الف) طیف EDS و (ب) تصویر FE-SEM

نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم.

3-3- بررسی خواص نوری

خواص فتولومینسانس نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم بررسی شد. طیف PL در دمای اتاق نانوکامپوزیت (تهیج شده در 200 nm) در شکل (3) آمده است. در این شکل سه باند لومینسانس در 423، 481 و 514 nm وجود دارد. بیشترین نشر در طول موج‌های 423 و 514 nm ظاهر شد و پیک نشر ضعیفی در طول موج 481 nm پدید آمد. پیک نشر در 423 nm شاهدی بر جاهای خالی سولفور به دلیل ترکیب مجدد الکترون‌ها از حالت کم عمق به جاهای خالی سولفور هستند. پیک نشر در 481 nm مربوط به جاهای خالی روی در شبکه سولفیدروی است. نتایج مشابهی در کار تحقیقاتی مندال و همکارانش مشاهده شد [28]. پیک نشر قوی در 514 nm به نشر انتقالی از سطح انرژی وارد شده توسط اتم

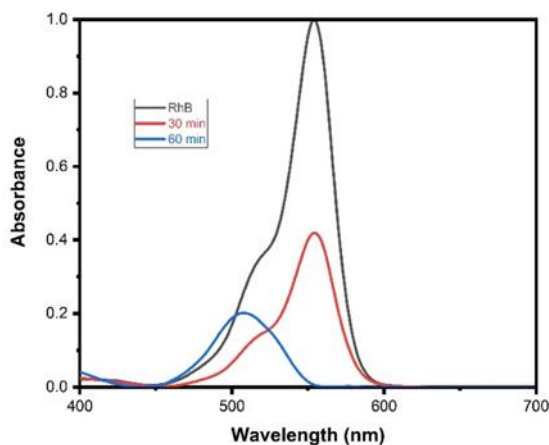
را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود درصد بالایی از نانوذرات مغناطیسی به سمت آهنربا جذب شدند و محلول شفاف نمایان شد.



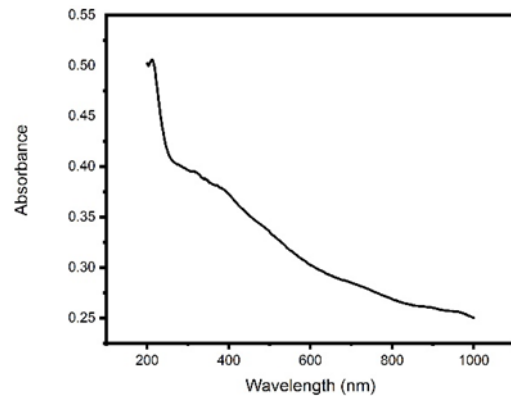
شکل (5): (الف) تصاویر پراکنده شدن فتوکاتالیست در آب و (ب) جدایش فتوکاتالیست توسط آهنربا.

3-5- نتایج آزمایش فتوکاتالیستی

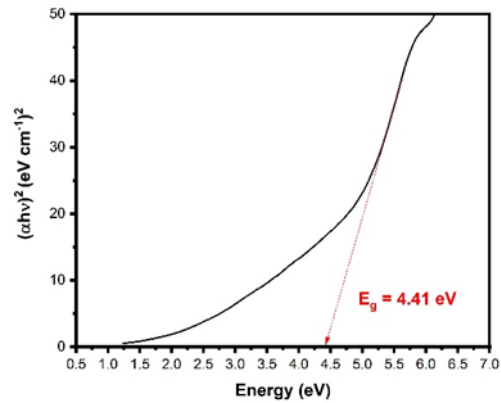
شکل (6) تخریب رنگ ردامین-بی تحت تابش نور مرئی (الف) و نور UV-C (ب) را به ترتیب در مدت زمان 1 و 3h نشان می‌دهد. کاهش پیک جذبی در هر دو نمودار نشان‌دهنده تخریب شدن آلاینده در زمان‌های مختلف است. میزان تخریب رنگ در حضور لامپ UV-C بعد از گذشت 3h، 81 درصد و در حضور لامپ مرئی بعد از 1h، 78 درصد مشاهده شد. نتایج به دست آمده برای نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم در حضور نور مرئی و نور UV-C نشان‌دهنده قابلیت فتوکاتالیستی عالی این ماده در حضور نور خورشید است که در نتیجه کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله صنعت نساجی برای حذف فاضلاب رنگی دارد.



گاف نواری به دست آمده با استفاده از این روش 4/41 eV محاسبه شد.



(الف)



(ب)

شکل (4): (الف) طیف UV-vis و (ب) منحنی تاک فتوکاتالیست سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم.

3-4- قابلیت جدایش مغناطیسی

بررسی جدایش مغناطیسی نانوکامپوزیت سنتز شده برای تحقیق جدایش آسان فتوکاتالیست از محلول آلاینده به منظور استفاده مجدد انجام شد. به دلیل حضور نانوذرات مگنتیت، نانوکامپوزیت سنتز شده دارای خاصیت مغناطیسی است که برای بازیافت به وسیله نیروی مغناطیسی کارآمد است. شکل (5) عملکرد جدایش مغناطیسی فتوکاتالیست سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم را نشان می‌دهد. نانوذرات فتوکاتالیست به خوبی در محلول آبی پراکنده شدند (شکل (5) الف). به منظور بازیابی فتوکاتالیست از محلول آبی، آهنربا در مجاورت ظرف قرار گرفت. شکل (5) ب جدایش فتوکاتالیست از محلول آبی

4- نتایج

نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم با روش شیمیایی سنتز شد. آنالیز نانوکامپوزیت با روش‌های مختلف انجام شد. آزمون‌های UV و PL خاصیت نوری فتوکاتالیست را نشان داد. همکاری یورویوم و سولفیدروی باعث خاصیت فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت شد. عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده در حضور نور مرئی در تخریب رنگ ردامین-بی بسیار مؤثر بود. حضور اکسید آهن مگنتیت با عملکرد جدایش مغناطیسی قابلیت بازیابی این نانوکامپوزیت را تضمین کرد.

5- مراجع

[1] M. Nikzad, M. R. Khanlary & S. Rafiee, "Structural, optical and morphological properties of Cu-doped ZnS thin films synthesized by sol-gel method", *Applied Physics A*, vol. 125, 507, pp. 1-9, 2019.

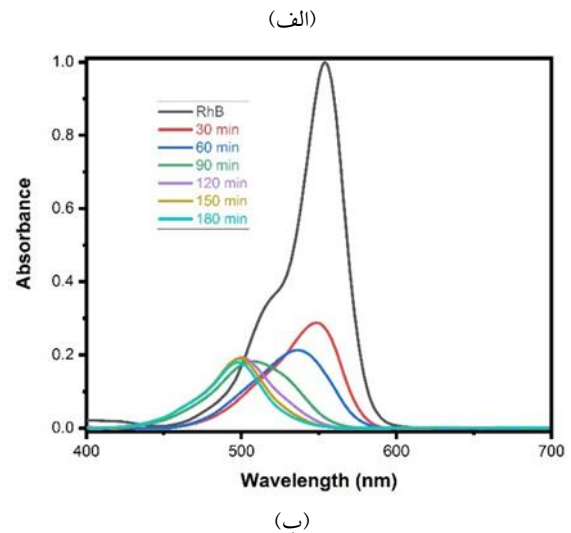
[2] D. Yu, H. Fang, P. Qiu, F. Meng, H. Liu, Sh. Wang, P. Lv, X. Cong, Q. Niu & T. Li, "Improving the Performance of ZnS Photocatalyst in Degrading Organic Pollutants by Constructing Composites with Ag₂O", *Nanomaterials*, vol. 11, 1451, pp. 1-11, 2021.

[3] 1. محقق پور، ف. مضطرزاده، م. ربیعی، س. ح. علوی، م. عاشوری، م. راز و م. ر. تحریری، "سنتز و مشخصه‌یابی نانوکریستال‌های سولفیدروی دوپ شده با منگنر (ZnS:Mn) جهت شناسایی آلودین به‌عنوان جزء بیولوژیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال 8، شماره 4، صفحه 13-21، 1393.

[4] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando & D. Golberg, "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 175-287, 2011.

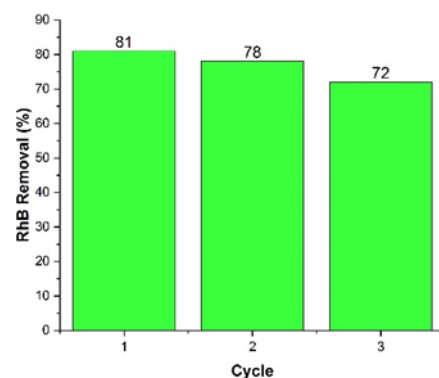
[5] J. Zhu & M. Zäch, "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 14, pp. 260-269, 2009.

[6] S. K. Maji, A. K. Dutta, D. N. Srivastava, P. Paul, A. Mondal & B. Adhikary, "Effective photocatalytic degradation of organic pollutant by ZnS nanocrystals synthesized via thermal decomposition of single-source precursor", *Polyhedron*, vol. 30, pp. 2493-2498, 2011.



شکل (6): کاهش طیف جذب ردامین-بی در حضور نانوکامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم تحت (الف) نور مرئی و (ب) UV-C در زمان‌های متفاوت تابش.

پایداری و استفاده مجدد از فتوکاتالیست سولفید روی-اکسید آهن دوپ شده با یورویوم در تخریب رنگ ردامین-بی بررسی شد. درصد حذف رنگ توسط فتوکاتالیست تحت نور UV-C بعد از سه سیکل استفاده کاهش چندانی نداشت (شکل (7)). این موضوع به این معنی است که فتوکاتالیست می‌تواند حداقل برای سه بار بدون از دست دادن مقدار قابل توجهی از عملکرد خود استفاده مجدد شود و از پایداری خوبی برخوردار باشد.



شکل (7): بررسی استفاده مجدد از فتوکاتالیست در حذف رنگ ردامین-بی بعد از سه سیکل.

- Biosystems", *Plasmonics*, vol. 2, pp. 107–118, 2007.
- [17] H. Zhao, L. Zhang, X. Gu, Sh. Li, B. Li, H. Wang, J. Yang & J. Liu, "Fe₂O₃-AgBr nonwoven cloth with hierarchical nanostructures as efficient and easily recyclable macroscale photocatalysts", *RSC Advances*, vol. 5, pp. 10951–10959, 2015.
- [18] X. Dongdong, L. Xiaoni, L. Juan & H. Langhuan, "Synthesis and photocatalytic performance of europium-doped graphitic carbon nitride", *Journal of Rare Earths*, vol. 31, No. 11, pp. 1085-1091, 2013.
- [19] M. Stefan, C. Leostean, O. Pana, D. Toloman, A. Popa, I. Perhaita, M. Senila, O. Marincas & L. B. Tudoran, "Magnetic recoverable Fe₃O₄-TiO₂-Eu composite nanoparticles with enhanced photocatalytic activity", *Applied Surface Science*, vol. 390, pp. 248–259, 2016.
- [20] ح. یوسفی و ب. هاشمی، "سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده توسط نقره به روش سل-ژل پکینی و مشخصه یابی و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن‌ها"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال 12، شماره 4، صفحه 67–79، 1397.
- [21] M. B. Tahir, G. Nabi, N.R. Khalid & M. Rafique, "Role of europium on WO₃ performance under visible-light for photocatalytic activity", *Ceramics International*, vol. 44, pp. 5705-5709, 2018.
- [22] P. Shandilya, A. Sudhaik, P. Raizada, A. Hosseini-Bandegharai, P. Singh, A. Rahmani-Sani, V. Thakur & A. K. Saini, "Synthesis of Eu³⁺-doped ZnO/Bi₂O₃ heterojunction photocatalyst on graphene oxide sheets for visible light-assisted degradation of 2,4-dimethyl phenol and bacteria killing", *Solid State Sciences*, vol. 102, pp. 106164-106172, 2020.
- [23] G. Mancuso, M. Langone, M. Laezza & G. Andreottola, "Decolourization of Rhodamine B: A swirling jet-induced cavitation combined with NaOCl", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 32, pp. 18–30, 2016.
- [24] H. Karimi, H. R. Rajabi & L. Kavoshi, "Application of decorated magnetic nanophotocatalysts for efficient photodegradation of organic dye: A comparison study on photocatalytic activity of magnetic zinc sulfide and graphene quantum dots", *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 397, pp. 112534-112543, 2020.
- [7] N. Bao, L. Shen, T. Takata, & Kazunari Domen, "Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light", *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 110–117, 2008.
- [8] K. Maeda, N. Nishimura & K. Domen, "A precursor route to prepare tantalum (V) nitride nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light", *Applied Catalysis A: General*, vol. 370, pp. 88–92, 2009.
- [9] N. S. Karan, D. D. Sarma, R. M. Kadam & N. Pradhan, "Doping Transition Metal (Mn or Cu) Ions in Semiconductor Nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 2863-2866, 2010.
- [10] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung & K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 401–425, 2007.
- [11] A. Kudo & Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 253–278, 2009.
- [12] N. Soltani, E. Saion, W. M. M. Yunus, M. Erfani, M. Navasery, Gh. Bahmanrokh & K. Rezaee, "Enhancement of visible light photocatalytic activity of ZnS and CdS nanoparticles based on organic and inorganic coating", *Applied Surface Science*, vol. 290, pp. 440–447, 2014.
- [13] G. J. Lee & J. J. Wu, "Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications— A review", *Powder Technology*, vol. 318, pp. 8-22, 2017.
- [14] P. Mishra, S. Patnaik & K. Parida, "An overview of recent progresses on noble metal modified magnetic Fe₃O₄ for photocatalytic pollutant degradation and H₂ evolution", *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, pp. 916-941, 2019.
- [15] J. L. Lopes, K. L. Marques, A. V. Girão, E. Pereira & T. Trindade, "Functionalized magnetite particles for adsorption of colloidal noble metal nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 475, pp. 96–103, 2016.
- [16] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed & M. A. El-Sayed, "Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to

6- پی نوشت

- [1] Photoreduction
- [2] Dongdong et al
- [3] Stefan et al
- [4] Bilal Tahir et al
- [5] Shandilya et al
- [6] Mondal et al
- [7] Shoulder
- [8] Tauc Plot

[25] H. R. Pouretedal, A. Norozi, M. H. Keshavarz & A. Semnani, "Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 674–681, 2009.

[26] N. Aini, S. Rachman, A. Maunatin & A. Syarifah, "Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Silver Doped TiO₂ Photocatalyst", *International Conference on Biology and Applied Science (ICOBAS)*, 050017, pp.1-6, 2019.

[27] S. Rashidi Dafeh, P. Iranmanesh & P. Salarizadeh, "Fabrication, optimization, and characterization of ultra-small superparamagnetic Fe₃O₄ and biocompatible Fe₃O₄@ZnS core/shell magnetic nanoparticles: Ready for biomedicine applications", *Materials Science & Engineering C*, vol. 98, pp. 205-212, 2019.

[28] D. K. Mondal, G. Phukan, N. Paul & J. P. Borah, "Improved self heating and optical properties of bifunctional Fe₃O₄/ZnS nanocomposites for magnetic hyperthermia application", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 528, pp. 167809-167816, 2021.

[29] S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain & H. Manuspiya, "Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder", *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 299-304, 2012.

[30] G. Palanisamy, K. Bhuvaneswari, A. Chinnadurai, G. Bharathi & T. Pazhanivel, "Magnetically recoverable multifunctional ZnS/Ag/CoFe₂O₄ nanocomposite for sunlight driven photocatalytic dye degradation and bactericidal application", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 138, pp. 109231, 2020.

[31] K. Patel, M. P. Deshpande & S. H. Chaki, "Effect of Ag on structural, optical and luminescence properties of ZnS nanoparticles synthesized by microwave-assisted chemical route", *Applied Physics A*, vol. 123, pp. 367-372, 2017.