

تأثیر زمان پخت بر ریخت شناسی و فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای اکسید روی

تهیه شده در محیط سفیده تخم مرغ

پژمان مولائی*^۱، فرشته رحیمی مقدم^۱^۱گروه پژوهشی مستقل نانو فناوری، گروه فیزیک، واحد مسجد سلیمان، دانشگاه آزاد اسلامی، مسجد سلیمان، ایران**Effect of curing time on morphology and photocatalytic activity of zinc oxide nanostructures prepared in egg white medium**Pezhman Molaei *¹, Fereshteh Rahimi Moghadam¹¹Nanotechnology Research Group, Department of Physics, Masjedsoleiman Branch, Islamic Azad University, Masjedsoleiman, Iran**Abstract**

The use of metal oxide nanostructures as an active material in the photocatalytic process is one of the proposed solutions for the treatment of drinking water and industrial wastewater. In this study, as an inexpensive metal oxide, zinc oxide nanorods were synthesized using a simple sol-gel method in egg white medium. Samples were prepared at an optimum temperature of 600 °C for two periods of 3 and 5 hours to investigate the structural and morphological changes caused by the change in curing time. The samples were characterized by XRD, FESEM, UV-vis, PL measurements. The use of egg white medium caused the control of particle morphology and the production of structural oxygen vacancy defects which were confirmed by FESEM and PL tests, respectively. The photocatalyst test using methylene blue dye also confirmed the positive effect of one-dimensional morphology of nanostructures and the production of structural defects on increasing the photocatalytic efficiency of zinc oxide nanorods, which can be a good option for use in the manufacture of solar water filters and wastewater treatment.

Keywords: Zinc oxide nanorods; Nanorods growth; Sol-gel method; Egg white**Received:** 2022/02/01**Accepted:** 2022/04/21**چکیده**

استفاده از نانو ساختارهای اکسید فلزی به عنوان ماده فعال در فرایند فوتوکاتالیستی یکی از راهکارهای ارائه شده برای تصفیه آب آشامیدنی و فاضلاب های صنعتی است. در این پژوهش نانو میله های اکسید روی به عنوان یک اکسید فلزی ارزان قیمت با استفاده از روش سل ژل ساده در محیط سفیده تخم مرغ سنتز شدند. نمونه ها در دمای بهینه 600 درجه سانتیگراد و دو زمان 3 و 5 ساعت به منظور بررسی تغییرات ساختاری و ریخت شناسی ناشی از تغییر زمان، پخت شدند و با آزمون های پراش پرتویکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیفسنجی مرئی - فرابنفش (UV-vis) و نور تابناکی (PL) مشخصه یابی شدند. استفاده از محیط تخم مرغ باعث کنترل ریخت ذرات و تولید نقص ساختاری کمبود اکسیژن شد که با آزمون های FESEM و PL تأیید شد. همچنین آزمون فوتوکاتالیست با استفاده از رنگ متیلن بلو تأثیر مثبت ریخت یک بعدی نانو ساختارها و تولید نقص ساختاری کمبود اکسیژن بر روی افزایش بازده فوتوکاتالیستی نانو میله های اکسید روی را تأیید کرد که می تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در ساخت فیلترهای تصفیه آب خورشیدی و تصفیه فاضلاب صنعتی باشد.

واژه های کلیدی: نانو میله های اکسید روی، رشد نانو میله ها، روش سل

ژل، سفیده تخم مرغ

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۰۱

* نویسنده مسئول: پژمان مولائی

نشانی: مسجد سلیمان، گروه پژوهشی مستقل نانو فناوری، گروه فیزیک، واحد مسجد سلیمان، دانشگاه آزاد اسلامی

پست الکترونیکی: Pezhman.Molaei@iau.ac.ir

۱. مقدمه

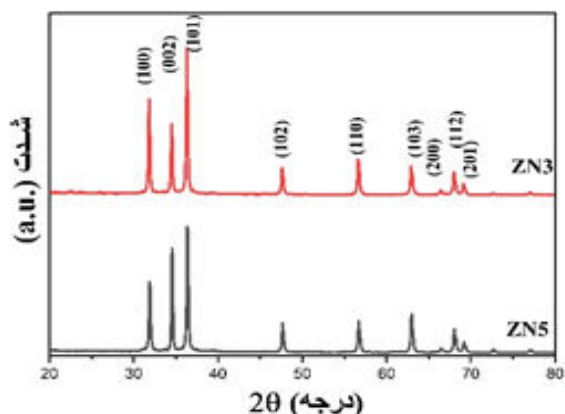
حل مشکل آلودگی‌های محیط زیستی از اولویت‌ها و الزامات یک جامعه صنعتی در حال توسعه است [۱]. از میان راهکارهای مختلف ارائه‌شده در این زمینه، فناوری فوتوکاتالیستی یکی از امیدوارکننده‌ترین راه‌حل‌ها برای چنین مسائلی است که در دو دهه اخیر پژوهش‌های قابل توجهی در مورد آن انجام شده است [۲]. در فرآیندهای فوتوکاتالیستی، انرژی تابیده شده از خورشید توسط یک نیم رسانا جذب شده و با مکانیسم‌های مناسب، آلاینده‌ها را از بین می‌برد [۳]. اکسیدهای فلزی نیم‌رسانا به دلیل خواص ویژه و کاربرد بالقوه آنها در زمینه‌های مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴]. اکسید تیتانیوم به عنوان پرکاربردترین و آزموده‌ترین ماده فوتوکاتالیستی به عنوان یک شاخص برای سنجش بازده فوتوکاتالیستی مواد جدید در نظر گرفته می‌شود [۵]. انتظار می‌رود اکسید روی با داشتن گاف انرژی نزدیک به اکسید تیتانیوم و توانایی تولید پراکسید هیدروژن در محیط آبی بازده فوتوکاتالیستی مشابه آن داشته باشد [۶]. ارزان بودن اکسید روی محققان را بر آن داشته است تا به دنبال راه‌هایی برای جایگزینی اکسید روی به جای اکسید تیتانیوم در کاربردهای فوتوکاتالیستی باشند [۷]. با این حال، بازده فوتوکاتالیستی اکسید روی پایین است و لازم است برای کاربردهای عملی تدبیری برای افزایش آن اندیشیده شود [۸]. عملکرد فوتوکاتالیستی را می‌توان با تغییرات ساختاری، اندازه و ریخت‌شناسی مواد تقویت کرد. بنابراین، بازده فوتوکاتالیستی اکسید روی می‌تواند به طور قابل توجهی با تنظیم اندازه، نقص‌های ساختاری و ریخت‌شناسی بهبود یابد [۹]. چنین تغییراتی با انتخاب روش سنتز و محیط سنتز مناسب قابل تحقق است. مزیت استفاده از نانوساختارهای نیم‌رسانای یک بعدی به دلیل قابلیت انتقال الکترون در آنها در فواصل طولانی است که بیانگر کاهش احتمال بازترکیب الکترون و حفره است و می‌تواند در بهبود

خواص فوتوکاتالیستی مفید باشد. هندسه نانوساختارهای یک‌بعدی و نسبت ابعادی بزرگتر در این مواد باعث افزایش جذب نور می‌شود [۱۰]. برای تهیه نانوساختارها روش سل ژل [۱۱] به دلیل مزایایی مانند ساده بودن، ارزان بودن و امکان تولید نانوساختارهای با ریخت-شناسی متنوع و در مقیاس بزرگ [۱۲] مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در روش سل ژل، انتخاب ماده قالب (محیط سنتز) بسیار مهم است زیرا ماده قالب بر خواص فیزیکی، نوری و الکتریکی محصول تأثیر گذار است. علاوه بر قالب‌های شیمیایی مختلف مانند مواد پلی‌ال مبتنی بر گلیکول از جمله اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول، پلی اتیلن گلیکول، بوتاندیول و گلیسرین، چند الگوی طبیعی مانند پروتئین‌ها نیز در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. قالب طبیعی سفیده تخم مرغ با مقدار زیادی پروتئین آلبومین به عنوان یک الگوی سبز مقرون به صرفه برای سنتز نانوساختارها مناسب است [۱۳]. در این پژوهش از سفیده تخم مرغ به عنوان قالب طبیعی برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی استفاده شده است. بنابراین یک روش سل ژل آسان، کم هزینه، و با بازده فوتوکاتالیستی بالا برای تهیه نانومیله‌های اکسید روی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر گزارش شده است. شکل‌دهی نانوساختارهای اکسید روی به صورت نانومیله در محیط سفیده تخم مرغ صرفاً با تغییر دما در مقایسه با کارهای پیشین که در آنها غالباً از لایه بذری برای این منظور استفاده شده است از جنبه نوآوری قابل توجه است [۱۴]. نتایج آزمون نورتابناکی کاهش قابل توجه بازترکیب الکترون حفره را تایید می‌کند که می‌تواند به عنوان یک دلیل موجه برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارهای سنتز شده در تخریب بیشتر رنگ شیمیایی متیلن بلو تحت تابش نور خورشید قلمداد شود. نشان داده شده است که فعالیت نوری نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده به طور قابل توجهی در شرایط محیطی افزایش یافته و نویدبخش استفاده برای

(با توان متوسط در حدود ۱۹۰۰ کیلووات ساعت بر مترمربع در مسجد سلیمان) انجام شد. در این آزمایش ۵۰ میلی گرم پودر اکسید روی به کمک حمام فراصوت در ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی رنگ متیلن بلو ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر حل شد. این محلول قبل از قرار گرفتن در معرض نور خورشید، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شدند تا تعادل جذب-وا جذب حاصل شود تا از هرگونه خطای ناشی از جذب اولیه جلوگیری شود. سپس برای سنجش اثر نور در معرض نور خورشید قرار گرفت. در طول تابش نور خورشید، هر ۲۰ دقیقه ۳ میلی لیتر از محلول نمونه برداری شد. در نهایت، غلظت رنگ باقی مانده در محلول برای هر کدام از نمونه‌های قرار گرفته در معرض نور با استفاده از آزمون UV-vis برای ثبت میزان تجزیه رنگ نسبت به زمان تابش بررسی شد.

۳. نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوهای به دست آمده برای نمونه‌های پخت شده در دو زمان متفاوت کاملاً با الگوی XRD فاز شش ضلعی (JCPDS No. 79-206) یکسان است که نشان می‌دهد که تفاوت در زمان پخت بر ساختار بلوری نانوساختارهای اکسید روی تأثیر نمی‌گذارد [۱۵].



شکل ۱- نمودار پراش پرتو ایکس مرتبط به نمونه‌های پخت شده در دو زمان پخت ۳ و ۵ ساعت

کاربرد در تولید فیلتر تصفیه آب خورشیدی و تصفیه فاضلاب صنعتی است.

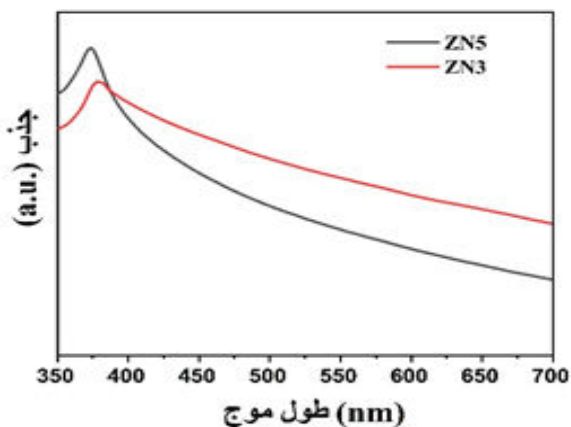
۲. مواد و روش آزمایش

مواد. نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) و گلیسرین (Merck) و گلیسرین ($C_3H_8O_3$ - Sumchun) بدون خالص سازی بیشتر استفاده شد. تخم مرغ از یک مغازه محلی خریداری شد.

روش آزمایش. ابتدا ۵ گرم نیترات روی و ۲ میلی لیتر گلیسرول جدر یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن، ۱۰ گرم سفیده تخم مرغ به آرامی به محلول قبل اضافه شد و مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا یک ژل متراکم به دست آید. سپس ژل به دست آمده برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد. سپس پودرهای پف کرده در دو زمان ۳ و ۵ ساعت در دمای ۶۰۰ سانتی گراد و با آهنگ گرمادهی ۳ درجه سانتی گراد در دقیقه پخته شدند و برای استفاده بعدی در ظرف در بسته ذخیره شدند. نمونه‌ها براساس زمان پخت به صورت $ZN3$ و $ZN5$ نام گذاری شدند. **مشخه یابی نمونه‌ها.** داده‌های XRD با دستگاه X'Pert Pro (پرتو $Cu-K\alpha$, $\lambda = 0.1540$ نانومتر) جمع‌آوری شد. ریخت نانوساختارها با میکروسکوپ ZEISS (SIGMA VP) دارای طیف‌سنج EDS ثبت شد. طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش با دستگاه طیف‌سنج مدل Perking-Elmer انجام شد. ویژگی‌های نورتابناکی با طیف‌سنج فلورسانس Perking-Elmer و طول موج تحریک ۳۲۵ نانومتر در دمای اتاق اندازه‌گیری شد.

فعالیت فوتوکاتالیستی. برای اندازه گیری فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی، از روش پایش میزان تجزیه رنگ متیلن بلو با نور خورشید در حضور فوتوکاتالیست اکسید روی استفاده شد. آزمایش در معرض نور طبیعی خورشید

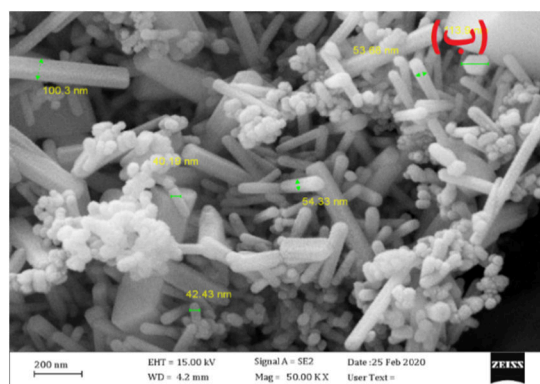
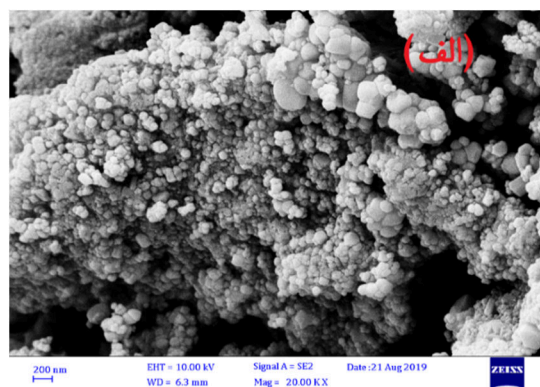
رشد یک بعدی نانو میله‌ها با طول چندین میکرون در شکل ۲ ب قابل مشاهده است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، طیف‌های جذب نانوساختارها در محدوده طول موج ۳۵۰-۷۰۰ نانومتر ترسیم شده است. گاف انرژی نانوساختارها با استفاده از نمودار تاک و برون‌یابی تخمین زده شد [۱۷]. گاف انرژی برای نمونه پخت شده در مدت ۵ ساعت ۲/۵ الکترون ولت و برای نمونه پخت شده در مدت ۵ ساعت ۲/۷۵ الکترون ولت تخمین زده شد. نکته قابل توجه در هر دو مورد کاهش قابل توجه گاف انرژی نانوساختارهای سنتز شده در محیط تخم مرغ نسبت به گاف انرژی نانوساختارهای سنتز شده به روش‌های دیگر در پیشینه پژوهشی (۳/۳۷ الکترون ولت) است [۱۸] که به طور خلاصه به عواملی مانند وجود آلاینش کربن و گوگرد و از همه مهمتر ایجاد نقص‌های اکسیژن در نمونه ارتباط داده شده است. غلظت بالای جای خالی اکسیژن یک تراز ناخالصی در نزدیکی نوار ظرفیت ایجاد می‌کند که کاهش گاف انرژی را به دنبال دارد [۱۹]. افزایش گاف انرژی از ۲/۵ به ۲/۷۵ الکترون ولت را می‌توان به کاهش نقص اکسیژن در اثر افزایش دما نسبت داد.



شکل ۳ - نمودار جذب طیف‌سنجی UV-vis مربوط به دو نمونه پخت شده در دو زمان ۳ و ۵ ساعت.

طیف‌سنجی نورتابناکی نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در چهار طول موج ۳۹۰، ۴۱۰، ۴۴۰ و ۴۹۰ نانومتر گسیل نور در این طول موج‌ها را نشان می‌دهد که به ترتیب می‌توان آنها را به گسیل لبه باند در اثر

در نمونه Zn5 در مقایسه با نمونه Zn3، شدت نسبی پیک دارای رشد قابل توجهی است که نشان‌دهنده افزایش نسبت ابعادی است و می‌توان آن را به نقش زمان پخت در فرآیند سنتز نسبت داد. متوسط اندازه ریزبلورک‌های نمونه‌ها با استفاده از فرمول شرر [۱۶] محاسبه شد و به ترتیب ۵۴، ۵۳ نانومتر برای Zn5 و Zn3 بود. که رشد اندک ریزبلورک‌ها با افزایش زمان پخت را نشان داد. نتایج آزمون FESEM در شکل ۲ نشان داده شده است. همانند شکل، تغییر ریخت‌شناسی نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده با زمان پخت قابل توجه است. با افزایش زمان پخت به ۵ ساعت ریخت ذرات از دانه‌ای به نانومیله تغییر کرد که تاثیر قابل توجه زمان پخت بر ریخت‌شناسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. افزایش زمان به وضوح بر ریخت نانوذرات موثر است و باعث تغییر ریخت ذرات از شکل دانه‌ای به نانومیله شده است.



شکل ۲ - تصاویر میکروسکپ روبشی الکترونی گسیل میدانی مرتبط به نمونه‌های پخت شده در دو زمان: الف- پخت در مدت زمان ۳ ساعت و ب- پخت در مدت زمان ۵ ساعت.

در مقایسه با کارهای پژوهشی انجام شده در مورد خواص فوتوکاتالیستی ZnO افزایش قابل ملاحظه ۵ تا ۱۰ برابری ثابت آهنگ بازده فوتوکاتالیستی نانوساختارهای تهیه شده در این پژوهش را نشان می‌دهد [۲۱،۲۲].

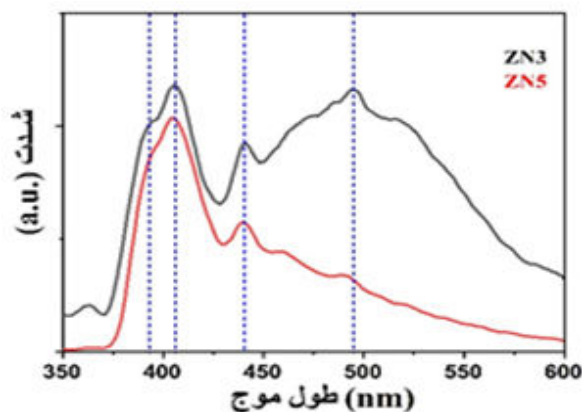
۴. نتیجه گیری

به طور خلاصه، نانوساختارهای اکسید روی به کمک روش سل ژل ساده در محیط سفیده تخم مرغ گلیسرول سنتز شدند. نمونه‌های اکسید روی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در دو زمان ۳ و ۵ ساعت پخت شدند. تصاویر FESEM نشان داد که ریخت‌شناسی نانوساختارهای اکسید روی به زمان پخت وابسته است. افزایش زمان باعث تغییر ریخت از نانوذره به نانو میله می‌شود. آزمون XRD نشان داد شدت پیک صفحه (۰۰۲) با افزایش زمان افزایش یافته است که رشد در جهت محور c را نشان می‌دهد. آزمون نورتابناکی کاهش شدت PL را نشان داد که کاهش نرخ بازترکیب حامل‌های بار و افزایش کارایی فوتوکاتالیست را تأیید کرد. افزایش زمان پخت از طریق دو سازوکار عمده یکی افزایش نسبت ابعادی و مساحت سطحی نانوساختارها و دیگری کاهش نقص‌های بلوری افزایش بازده فوتوکاتالیستی را به دنبال داشت. بنابراین، فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار خوب نانومیله‌های اکسید روی گزینه مناسبی برای کاربرد در ساخت فیلترهای تصفیه آب خورشیدی و تصفیه فاضلاب صنعتی است.

مرجع‌ها

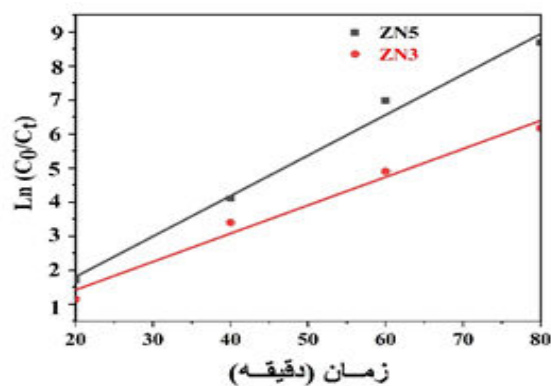
- [1] C. Xu, P. Ravi Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque, S. Marre, Nanostructured materials for photocatalysis, *Chem Soc Rev.* **48** (2019) 3868.
- [2] D. Chen, Z. Wang, T. Ren, H. Ding, W. Yao, R. Zong, Y. Zhu, Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 15300-15307.
- [3] S. Adhikari, R. Gupta, A. Surin, T.S. Kumar, S. Chakraborty, D. Sarkar, G. Madras, Visible light assisted improved photocatalytic activity of combustion synthesized spongy-ZnO towards dye degradation and bacterial inactivation, *RSC Advances*, **6** (2016) 80086.
- [4] J. Gao, Y. Wang, S. Zhou, W. Lin, Y. Kong, A Facile One-Step Synthesis of Fe-Doped g-C3N4 Nanosheets and Their

بازترکیب الکترون - حفره، گسیل مربوط به وجود نقص‌های ساختاری، جای خالی اکسیژن و گسیل عمیق از ترازهای تله‌ای نسبت داد [۱۸]. با افزایش زمان پخت از تعداد نقص‌ها کاسته می‌شود که ضعیف شدن شدت نورتابناکی در نمونه Zn5 آن را تایید می‌کند.



شکل ۴ - نمودار شدت در طیف‌سنجی نورتابناکی مربوط به دو نمونه پخت شده در دو زمان ۳ و ۵ ساعت

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها به صورت نمودار شکل ۵ خلاصه شده است. داده‌های تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با معادله شبه مرتبه اول برازش داده شد که بهترین تناسب را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد [۲۰]. نمونه پخته شده در مدت زمان ۵ ساعت. نمونه Zn5 با ثابت آهن 0.063 بر دقیقه نسبت به نمونه Zn3 با ثابت آهنگ 0.058 بر دقیقه بازده فوتوکاتالیستی بیشتری را نشان داد که می‌توان آن را به تغییر ذرات و کاهش بازترکیب حامل‌های بار نسبت داد.



شکل ۵ - مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی دو نمونه پخت شده در دو زمان ۳ و ۵ ساعت.

- [20] P. Ghasemipour¹, M. Fattahi¹, B. Rasekh and F. Yazdian, Developing the Ternary ZnO Doped MoS₂ Nanostructures Grafted on CNT and Reduced Graphene Oxide (RGO) for Photocatalytic Degradation of Aniline, *Sci. Rep.*, **10** (2020) 4414.
- [21] K. Sahu and A. Kumar Kar, Counterion-Induced Tailoring of Energy Transfer in Hydrothermally Grown Nanostructured ZnO for Photocatalysis, *Cryst. Growth Des.*, **21**, (2021) 3656.
- [22] P Yun-Pei Zhu, Min Li, Ya-Lu Liu, Tie-Zhen Ren, and Zhong-Yong Yuan, Carbon-Doped ZnO Hybridized Homogeneously with Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites for Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014)10963.
- Improved Visible-Light Photocatalytic Performance, *Chem Cat Chem*, **9** (2017) 1708.
- [5] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Lv, Y. Sun, Y. Zhu, Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization, *Langmuir* **29** (2013) 3097.
- [6] N.A.M. Asib, A.N. Afaah, A. Aadila, F.S. Husairi, S.A.H. Alrokayan, H.A. Khan, M.H. Mamat, T. Soga, M. Rusop, Z. Khusaimi, Solution growth of highly crystalline and dense-packed ZnO nanorods on a TiO₂ seed layer with enhanced absorbance properties, *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) SAAC10.
- [7] W. Sangchay, L. Sikong, K. Kooptarmond, Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles, *Procedia Engineering*, **32** (2012) 590.
- [8] X. Pan, M.Q. Yang, Y.J. Xu, Morphology control, defect engineering and photoactivity tuning of ZnO crystals by graphene oxide--a unique 2D macromolecular surfactant, *Phys Chem Chem Phys* **16** (2014) 5589.
- [9] D. Chandra, S. Mridha, D. Basak, A. Bhaumik, Template directed synthesis of mesoporous ZnO having high porosity and enhanced optoelectronic properties, *Chem Commun (Camb)* **14** (2009) 2384.
- [10] S. Biswas, J. Husek, S. Londo, L.R. Baker, Highly Localized Charge Transfer Excitons in Metal Oxide Semiconductors, *Nano Lett* **18** (2018) 1228.
- [11] N. Chauhan, V. Singh, S. Kumar, K. Sirohi, S. Siwatch, Synthesis of nitrogen- and cobalt-doped rod-like mesoporous ZnO nanostructures to study their photocatalytic activity, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **91** (2019) 567.
- [12] N. Kumar, H. Mittal, L. Reddy, P. Nair, J.C. Ngila, V. Parashar, Morphogenesis of ZnO nanostructures: role of acetate (COO⁻) and nitrate (NO₃⁻) ligand donors from zinc salt precursors in synthesis and morphology dependent photocatalytic properties, *RSC Advances* **5** (2015) 38801.
- [13] M. Tahir, N. Mahmood, J. Zhu, A. Mahmood, F.K. Butt, S. Rizwan, I. Aslam, M. Tanveer, F. Idrees, I. Shakir, C. Cao, Y. Hou, One Dimensional Graphitic Carbon Nitrides as Effective Metal-Free Oxygen Reduction Catalysts, *Sci Rep* **5** (2015) 12389.
- [14] J. Song and S. Lim, Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 596.
- [15] P. Molaei and F. Rahimi-Moghadam, Optimized synthesis of ZnO nanostructures by egg-white content ratio manipulation for photocatalytic applications, *Mater. Res. Express*, **6** (2019) 1250.
- [16] B.D. Cullity & S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 2001, p 96-102, ISBN 0-201-61091.
- [17] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, **9**, 23, 6814.
- [18] S. Pramanik, S. Mondal, A. C. Mandal, S. Mukherjee, S. Das, T. Ghosh, R. Nath, M. Ghosh, P. K. Kuiri, Role of oxygen vacancies on the green photoluminescence of microwave-assisted grown ZnO nanorods, *J. Alloys Compd*, **849** (2020) 156684.
- [19] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, and Y. Dai, Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** (2012) 4024.