

سنتر نانوذرات اکسید روی دوپ شده توسط نقره به روش سل-ژل پکینی و مشخصه یابی و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آنها

حمیدرضا یوسفی^۱، بابک هاشمی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*عهده دار مکاتبات: hashemib@shirazu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۲۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۰۶

چکیده: اکسید روی (ZnO) نیمه هادی اکسیدی است که خواص فوتوکاتالیستی داشته و قابلیت تجزیه مواد آلی و تصفیه پساب های صنعتی را دارا می باشد. در این تحقیق نانوذرات اکسیدروی دوپ شده با درصدهای متفاوت نقره (Ag) به روش سل-ژل پکینی برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی سنتز گردید. نانو ذرات به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا می توانند خواص فوتوکاتالیستی بهتری از خود نشان دهند. همچنین افزودن فلزات نجیب به نیمه هادی می تواند مانع از باز ترکیبی جفت الکترون - حفره گردد. نمونه های سنتز شده حاوی ۰/۶، ۱/۸، ۳/۱ و ۶/۲ درصد وزنی نقره بودند. نمونه های بدست آمده توسط طیف سنج UV-Vis، پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ گسیل میدانی (FESEM)، و طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) مشخصه یابی گردیدند. در نهایت از نمونه های سنتز شده نسبت به زمان تست فوتوکاتالیستی در برابر متیلن آبی به انجام شد. با توجه به نتایج مشاهده گردید با دوپ نمودن نقره، اندازه ذرات اکسید روی کاهش می یابد همچنین با افزودن نقره به نانوذرات ZnO تا حدود ۱/۸ درصد وزنی کاهش محسوسی در شدت فوتولومینسانس نمونه ها در محدوده فرابنفش ایجاد شده است که نشان دهنده کاهش نرخ باز ترکیبی الکترون-حفره و به دنبال آن افزایش نرخ فوتوکاتالیستی نمونه ها می باشد ولی پس از آن افزایش در شدت فوتولومینسانس نمونه ها مشاهده گردید. تکرارپذیر بودن خصلت رنگبری فوتوکاتالیست سنتز شده بوسیله تکرار سه سیکل فوتوکاتالیستی بر روی نمونه دوپ شده با ۱/۸ درصد وزنی نقره انجام شد، مشاهده گردید که راندمان کاتالیست سنتز شده کاهش چشمگیری نداشته و این نشان دهنده پایداری فوتوکاتالیست سنتز شده است.

واژه های کلیدی:

فوتولومینسانس، فوتوکاتالیست، ZnO، Ag

۱- مقدمه

آلودگی های مضر آلی به محصولات غیر سمی توسط فرایند اکسیداسیون استفاده می شود [۲]. نیمه رساناهایی همچون اکسید روی (ZnO) و اکسید تیتانیم (TiO₂) به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب، ظرفیت اکسیداسیون بالا، سطوح خود تمیز شوندگی، مصارف آرایشی و بهداشتی و در دسترس بودن آنها

در طی دهه های گذشته، مشکلات محیط زیست همچون آلودگی هوا و آب مانعی برای توسعه اقتصادی و سلامت انسان شده است، از اینرو پژوهش هایی اصولی و کاربردی در زمینه تصفیه آلودگی ها در حال انجام است [۱]. برای تصفیه آب های آلوده از کاتالیست های بر پایه نیمه رساناهای اکسیدی به دلیل بهره وری بالا در تبدیل

منجر به تشکیل کمپلکس فلزات یا حتی غیر فلزات می شود. عامل کی لیت کننده همچون اسید سیتریک با افزودن یک پلی الکل مانند اتیلن گلیکل با برقراری ارتباط با کی لیت کننده ها توسط واکنش پلی استریفیکیشن باعث ایجاد واکنشی می شود که حاصل آن تشکیل ژل است. ذرات بدست آمده در این روش عمدتاً کروی یا شبه کروی است و تمایل کمتری به آگلومره شدن دارند [۱۹].

با توجه به اینکه روش تولید نانو ذرات از عوامل موثر بر خصوصیات آنها می باشد و نانو ذرات اکسید روی تاکنون به روش های متفاوت سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفته اند. در این تحقیق سنتز نانو ذرات اکسید روی دوپ شده توسط نقره به روش سل-ژل پکینی برای نخستین بار انجام شد تا تاثیر فرایند تولید و همچنین درصد نقره دوپ شده بر خواص فوتوکاتالیستی نمونه ها مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- سنتز نانوذرات ZnO دوپ شده با Ag

برای سنتز نانوذرات ZnO دوپ شده توسط Ag از زینک استات دی هیدرات (Zn) $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ محصول شرکت مرک به عنوان منبع روی، اتیلن گلیکل $(\text{EG}) (\text{CH}_2\text{OH})_2$ محصول شرکت مرک به عنوان عامل استریفیکیشن و سیتریک اسید $(\text{CA}) (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ محصول شرکت مرک به عنوان عامل کی-لیت کننده و از نیترات نقره $(\text{Ag}) (\text{AgNO}_3)$ بعنوان منبع نقره استفاده گردید.

برای تهیه نانو ذرات ZnO/Ag ابتدا محلول های استات روی با غلظت ۲۰mM تهیه گردید سپس نیترات نقره با درصد های وزنی ۱، ۳، ۵ و ۱۰ نسبت به استات روی به محلول ها اضافه گردید. پس از آن CA و EG با نسبت مولی ۰/۶۶ در دمای ۹۰ °C به محلول افزوده شد. محلول های حاصل به مدت یک ساعت در این دما رفلکس شدند. سپس محلول های بی رنگ بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۲۰°C نگهداری شدند تا به زیروژل تبدیل شوند. آنگاه مخلوط های بدست آمده در دمای ۳۰۰°C تحت

کاربرد وسیعی در زمینه فوتوکاتالیستی داشته اند [۳-۴]. در این بین ZnO به دلیل نسبت حجم به سطح بالا و همچنین خواص نوری، فوتوشیمیایی، کاتالیستی، عمر کاری طولانی و قیمت مناسب تر نسبت به TiO_2 مورد توجه محققین بوده است [۵-۶].

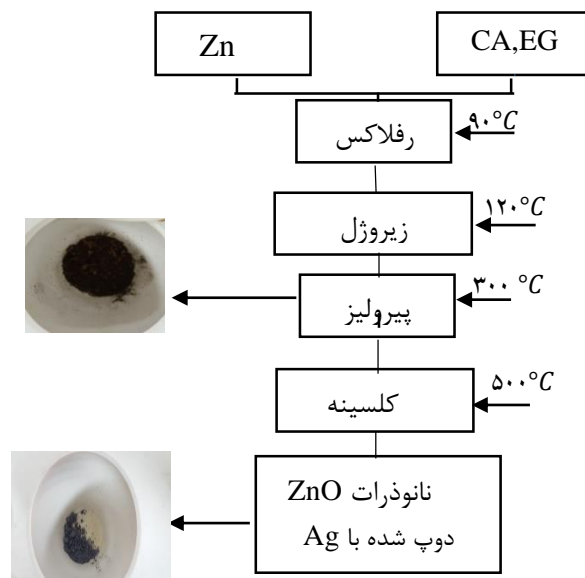
ZnO نیمه رسانا نوع n با انرژی گپ معادل ۳/۳۷eV و انرژی پیوند اکسایتون معادل ۶۰meV است [۷]. یکی از مشکلات عمده نیمه رساناها از جمله ZnO، نرخ بالای بازترکیبی الکترون-حفره است که باعث کاهش نرخ فوتوکاتالیستی می شود. برای اصلاح نرخ بازترکیبی، روش های متعددی از جمله دوپ کردن عناصر به کار برده می شود. به طور کلی دوپنت ها به دو دسته یون های فلزی (فلزات انتقالی و فلزات نجیب) و یون های غیر فلزی تقسیم می شوند [۸]. فلزات نجیبی چون Ag [۹]، Au [۱۰]، Pd [۱۱]، Pt [۱۲]، به عنوان عامل دوپنت مورد استفاده قرار گرفته اند. در بین فلزات نجیب نقره به دلیل پتانسیل کاتالیزوری قابل توجه آن، سمی نبودن و مقرون به صرفه بودن آن نسبت به دیگر فلزات نجیب و همچنین داشتن خاصیت ضد باکتری، انتخاب بسیار خوبی به عنوان دوپنت است [۱۳]. زمانی که که ZnO تحت تابش نور UV قرار می گیرد تهییج الکترون ها از نوار ظرفیت به هدایت اتفاق می افتد و حفره های متناظر با الکترون تهییج یافته در نوار ظرفیت بوجود می آید. الکترون های تهییج یافته تمایل به بازترکیبی با حفره ها را دارند. زمانی که ZnO توسط Ag دوپ می شود، Ag الکترون های برانگیخته شده در ZnO را به دام می اندازد و باعث جدایش الکترون-حفره می شود و حفره ها با پیوندهای سطحی با H_2O یا OH^- رادیکال های هیدروکسیلی (OH) تولید می کنند که این رادیکال ها باعث تجزیه مواد آلی موجود می شود [۱۴]. برای تهیه و سنتز نانو ذرات روش های گوناگونی همانند روش های آبی-حرارتی [۱۵]، حلالی-حرارتی [۱۶]، رسوب دهی از فاز بخار شیمیایی (CVD) [۱۷]، سل-ژل [۱۸] و تجزیه حرارتی [۱۳] گزارش شده است. از میان این روش ها روش سل-ژل پکینی روشی مناسب برای تولید نانو ذرات دوپ شده می باشد. اگرچه روش پکینی برای تهیه لایه های نازک ارائه شد اما بعداً برای سنتز محصولات پودری هم مورد استفاده قرار گرفت. روش پکینی

نمونه‌های حاصل توسط XRD، UV-Vis، SEM و FESEM مشخصه یابی گردیدند و سپس با استفاده از طیف سنج PL خواص فوتولومینسانس آنها مورد بررسی قرار گرفت.

جدول (۱): نسبت وزنی Ag به ZnO

نمونه	نسبت Ag/ZnO	درصد وزنی Ag	درصد اتمی Ag
D1	0.006	0.6	0.45
D3	0.018	1.8	0.76
D5	0.031	3.1	2.32
D10	0.062	6.2	4.68

عملیات پیرولیز قرار گرفته و در نهایت پودرهای قهوه‌ای رنگ حاصل در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت در کوره با نرخ گرمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کلسینه گردیدند تا پودرهای بنفش رنگی بدست آمد. نمونه‌های حاصل با توجه به نسب درصد وزنی Ag/ZnO (جدول ۱) بترتیب D1، D3، D5، D10 نامگذاری گردید شکل (۱) شماتیک مراحل سنتز نانوذرات ZnO دوپ شده با Ag را نشان می‌دهد (این عملیات برای سنتز ZnO به صورت جداگانه بدون اضافه کردن Ag نیز صورت گرفت و نمونه Z نام گذاری گردید).



شکل (۱): مراحل تهیه نانوذرات اکسید روی دوپ شده با نقره

اتاق با طول موج تهیج 325nm و لیزر He-Cd به عنوان منبع تهیج برای بررسی خواص فوتولومینسانس نمونه‌ها بکار گرفته شد.

۲-۳- آزمون فوتوکاتالیست

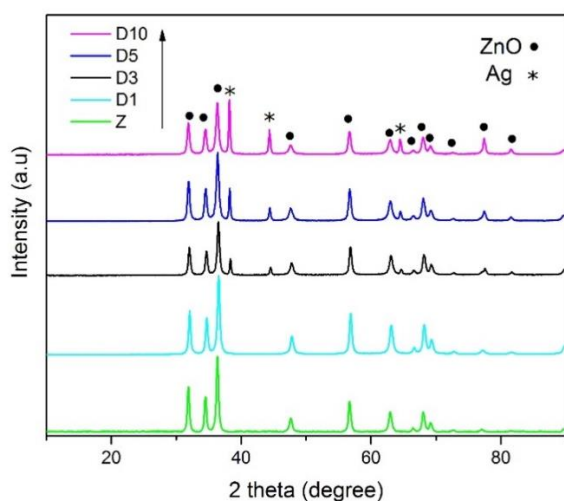
به منظور تعیین خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده، تجزیه متیل بلو (MB) تحت تابش نور UV مورد آزمون قرار گرفت. این آزمون طبق استاندارد ISI10678-2010 تست رنگبری MB انجام شد. بر این اساس 20mg از مواد سنتز شده به 100ml از محلول MB (با غلظت 5ppm) اضافه گردید سپس سوسپانسیون حاصل برای رسیدن به حالت تعادل در جذب و دفع توسط همزن مغناطیسی به مدت 30min در مکان تاریک هم‌زده شد. پس از آن

۲-۲- مشخصه یابی

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه D/max- $\text{D}570$ ، X-ray با استفاده از اشعه $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{nm}$) در 40kV و 10mA انجام شد. برای بررسی خواص نوری از آنالیز طیف-سنجی UV-Vis (Thermo, USA950) و برای بررسی مورفولوژی و ساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (JEM-2100F, JEOL Inc., Japan) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (Zeiss Germany) استفاده شد. همچنین از طیف سنج فوتولومینسانس (PL) در دمای

۳- نتایج و بحث

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه اکسید روی خالص (Z) و نمونه‌های دوپ شده D1، D3، D5، D10 را نشان می‌دهد. طبق الگوهای نشان داده شده، دیده می‌شود که نمونه Z دارای شبکه هگزاگونال با پیک‌های پراش 02° به مقادیر $31/870^\circ$ ، $34/509^\circ$ ، $36/336^\circ$ ، $47/607^\circ$ ، $56/658^\circ$ ، $62/966^\circ$ ، $66/457^\circ$ ، $67/994^\circ$ ، $69/189^\circ$ ، $72/643^\circ$ ، $77/008^\circ$ ، $82/215^\circ$ ، $89/654^\circ$ است که به ترتیب مشخص کننده صفحات (100)، (002)، (101)، (102)، (110)، (103)، (200)، (112)، (201)، (004)، (022)، (014)، (023) مطابق با شماره کارت ۷۴-۸۰-JCPDS می‌باشد. همان طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های دوپ شده D3، D5 و D10 علاوه بر پیک های اکسید روی که دارای شبکه هگزاگونال هستند. پیک‌های مربوط به نقره با شبکه مکعبی مرکزدار دیده می‌شود. موقعیت این پیک‌ها در زوایای $38/316^\circ$ ، $44/390^\circ$ ، $64/596^\circ$ ، $77/544^\circ$ ، $81/652^\circ$ که به ترتیب مربوط به صفحات (111)، (200)، (220)، (311) و (222) مطابق با کارت ۰۷۱۸-۸۲-JCPDS می‌باشد است. ثابت شبکه "a" محاسبه شده برای سلول واحد نقره برابر با $4/0671 \text{ \AA}$ است که بسیار نزدیک به ثابت شبکه $4/0773 \text{ \AA}$ گزارش شده است.



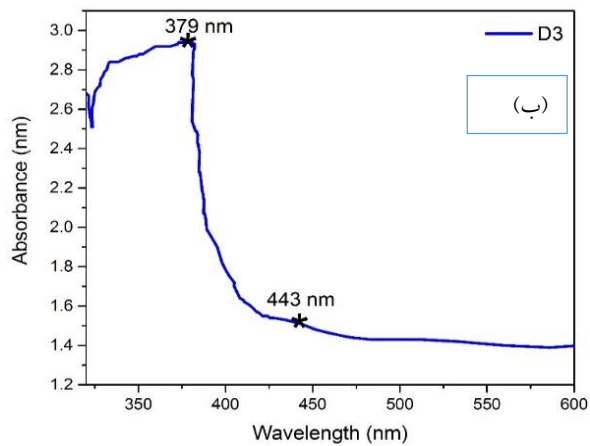
شکل(۲): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده

سوسپانسیون متشکل از MB و فوتوکاتالیست سنتز شده در محفظه‌ای با دمای 25°C تحت نور UV قرار داده شد. منبع نور مورد استفاده شامل دو لامپ UV با توان ۸ وات (ساخت شرکت فیلیس آلمان) و بیشینه شدت تابش در طول موج 365 nm بود. به منظور یکنواختی سوسپانسیون حاصل در طی فرایند فوتوکاتالیستی، سوسپانسیون تحت همزن مغناطیس قرار گرفت. در این پژوهش محاسبه نرخ رنگبری نمونه‌های سنتز شده طبق معادله (۱) انجام شد.

$$\eta = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

در این رابطه η مقدار نرخ رنگبری، C_0 غلظت اولیه محلول و C غلظت نهایی محلول در حضور کاتالیست سنتز شده و تحت تابش نور UV است. برای محاسبه نرخ رنگبری در بازه زمانی مشخص در هر ۳۰ دقیقه ۵ میلی لیتر از سوسپانسیون خارج و به کمک دستگاه سانتریفیوژ (12000 دور بر دقیقه) کاتالیست سنتز شده جدا و غلظت محلول حاصل به کمک طیف سنج UV-Vis تعیین می‌گردد.

برای داشتن یک فوتوکاتالیست کاربردی، پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست ضروری است. به همین منظور تست تکرار پذیری بعد از هر بار تست فوتوکاتالیستی که تحت تابش لامپ UV مورد بررسی قرار می‌گرفت، انجام می‌شد. برای این منظور نمونه‌های سنتز شده که در سوسپانسیون قرار داشتند پس از تابش اشعه UV توسط دستگاه سانتریفیوژ از سوسپانسیون جدا گردیده و با آب دیونیزه شست و شو می‌شدند سپس نمونه‌ها در آون در 70°C خشک گردیده و مجدداً در محلول استاندارد (MB با غلظت 5 ppm) وارد می‌شدند. بعد از ۹۰ دقیقه توسط دستگاه UV-Vis غلظت محلول اندازه‌گیری می‌گردد تا نتایج حاصل با نتایج قبلی مقایسه گردد. این فرایند تا سه بار به طور مشابه انجام گردید.



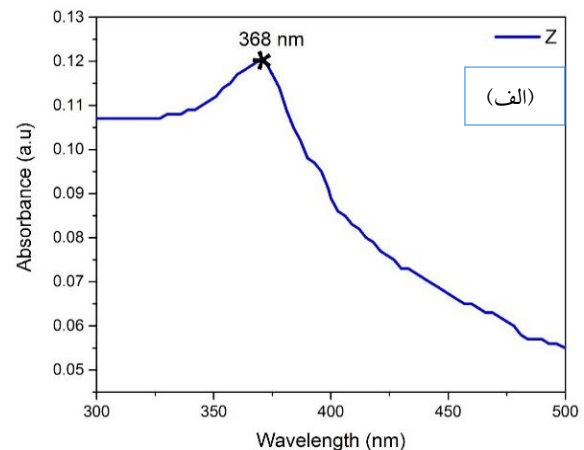
شکل (۳): پیک جذب نمونه: (الف): Z و (ب): D3

در نمونه D3 دو پیک در طول موج های ۳۷۹nm و ۴۴۳nm مشاهده می شود. پیک جذب ۳۷۹nm مربوط به پرش الکترون از نوار ظرفیت به هدایت می باشد و جابجایی آن نسبت به نمونه Z دلالت بر آن دارد که افزودن Ag به عنوان عامل دوپت باعث جا به جایی قرمز پیک و کاهش شکاف باند اکسید شده است. علاوه بر این پیک جذبی دیگر در محدوده ۴۴۳nm ناشی از پدیده جذب پلاسمون سطحی نانو ذرات Ag است که می تواند دلالت بر تشکیل نانو ذرات Ag در سطح نمونه ها داشته باشد. البته تفاوت طول موج جذب مشاهده شده نسبت به طول موج جذب نانو ذرات خالص نقره (۴۰۰ nm) بدلیل مجاورت این ذرات با نانو ذرات اکسید روی می باشد [۲۶].

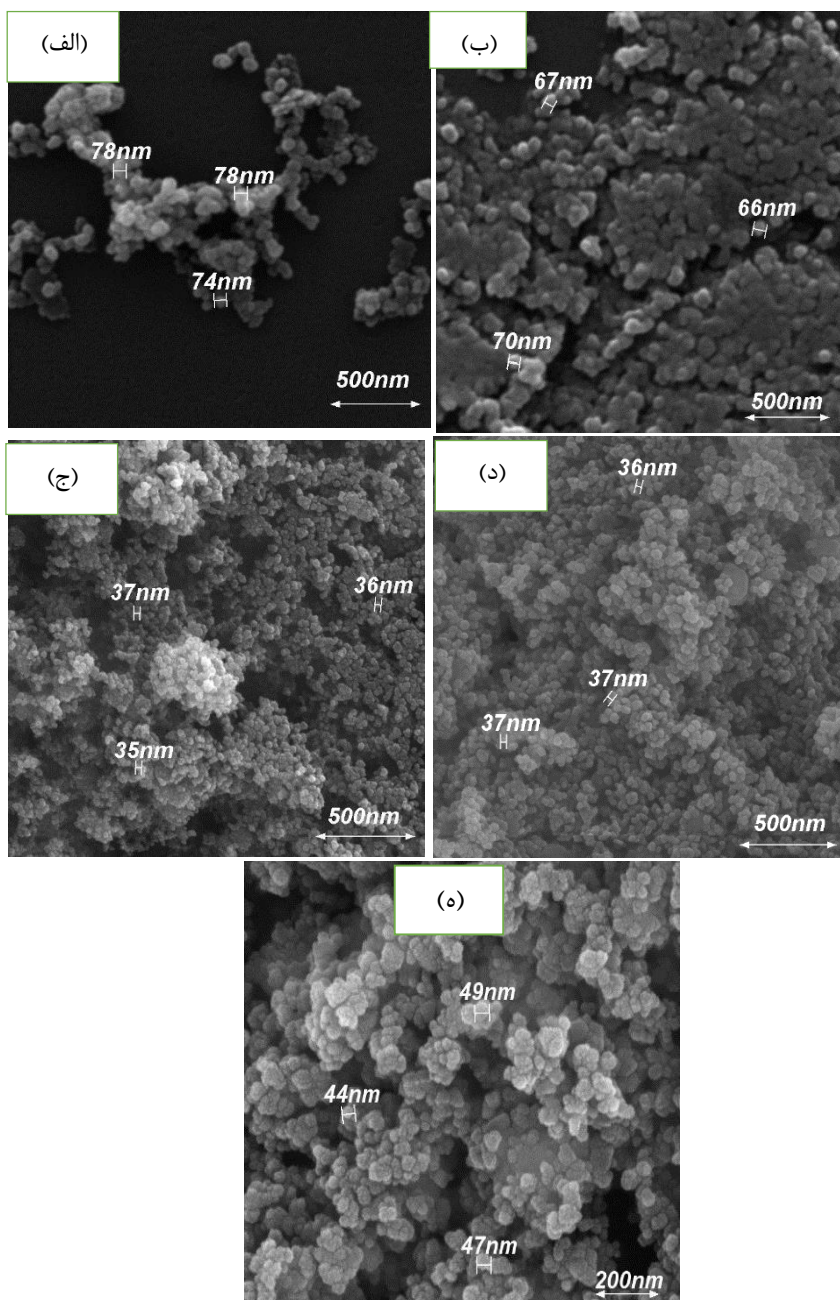
شکل (۴) تصاویر SEM و FESEM نمونه های اکسید روی خالص و دوپ شده را نشان می دهد. مشاهده می شود با افزایش مقدار نقره از ۰/۶ درصد وزنی به ۱/۸ درصد وزنی، قطر نانوذرات کاهش پیدا می کند و از ۱/۸ درصد وزنی تا ۶/۲ درصد وزنی تغییر محسوسی رخ نمی دهد. این کاهش قطر نانوذرات می تواند به دلیل قرار گرفتن یون های نقره درون شبکه اکسید روی و بر روی مرزخانه ها باشد که از رشد بلورها و نانو ذرات جلوگیری نموده و باعث کوچک شدن اندازه بلور و ذرات اکسید گردیده است [۲۷] با افزایش میزان دوپت حلالیت شبکه ZnO به اشباع خود رسیده در نتیجه اتم های نقره مازاد از شبکه خارج شده و تشکیل نانو ذراتی را بر سطح ذرات می دهند. در حالیکه در روش سل-ژل ژو

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود موقعیت پیک های اکسید روی دوپ شده نسبت به پیک های اکسید روی خالص (نمونه Z) کمی جابه جایی به سمت راست پیدا کرده است که نشان دهنده حل شدن اتم های Ag در شبکه اکسید روی می باشد [۲۰-۲۲] و با افزایش مقدار دوپت از ۰/۶ به ۱/۸ درصد وزنی (از D1 به D3) پیک های مربوط به Ag نمایان می شود. ژو و همکارانش [۲۳] نیز نشان داده اند در نانوذرات ZnO سنتز شده به روش سل-ژل، با افزودن ۱ درصد اتمی Ag به ترکیب پیک های Ag ظاهر می شوند اما بجمایی و همکارانش [۲۴] این مقدار را ۲ درصد وزنی گزارش داده اند زمانی که نانوذرات ZnO توسط روش هیدروترمال سنتز شوند. همچنین با توجه به شکل (۲) هیچگونه پیکی مربوط به فاز اکسید نقره مشاهده نمی شود. علاوه بر این با افزایش مقدار نقره، پیک های ZnO نسبت به حالت خالص پهن تر شده اند که طبق قانون شرر [۲۵] نمایانگر کاهش اندازه کریستالی می باشد.

شکل (۳) طیف جذب UV-Vis نمونه های Z و D3 را نشان می دهد، مشاهده می شود نمونه Z دارای پیک جذب در محدوده ۳۶۸nm است که ناشی از پرش الکترون از نوار ظرفیت به هدایت می باشد.



و همکارانش [۲۳] نشان داده اند که افزایش میزان دوپنت Ag باعث افزایش اندازه ذرات ZnO میشوند.



شکل (۴): آنالیز SEM و FESEM از نمونه‌های سنتز شده: (الف): Z، (ب): D1، (ج): D3، (د): D5 و (ه): D10

الکترون-حفره‌های تهییج شده توسط اشعه مرتبط است. همان طور که در شکل (۵) دیده می‌شود نمونه ZnO دارای دو پیک

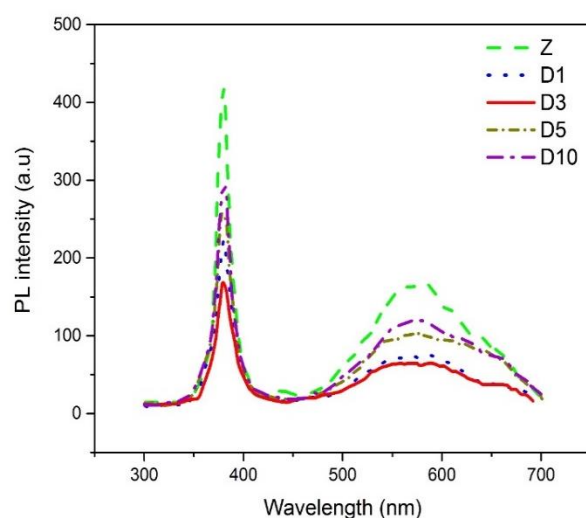
شکل (۵)، نمودار PL نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در فوتوکاتالیست‌های نیم هادی اکتیویته فوتوکاتالیست به طول عمر

الکترون-حفره باشد. تغییرات در ناحیه مرئی می تواند به دلیل کاهش اندازه بلورها و ذرات نانو اکسید روی با افزایش درصد دوپنت تا ۱/۸ درصد و در نتیجه تاثیر آن بر میزان عیوب بلوری باشد که سبب تغییرات نرخ بازتابش در این ناحیه گردیده است. اما با افزایش مقدار دوپنت (Ag) به بیش از ۱/۸ درصد و تشکیل ذرات مستقل نقره بر روی سطح ذرات اکسید و در نتیجه اثر پلاسمون سطحی و همچنین تبادل الکترون بین دو فاز، مجدداً افزایش شدت پیک ها مشاهده می شود [۳۳].

در این ارتباط گزارش های متفاوتی ارائه شده است. بچامی و همکارانش [۲۴] در روش هیدروترمال نشان داده اند که با افزایش Ag تا ۱ درصد وزنی نسر NBE کاهش چشمگیری نسبت به ZnO خالص پیدا می کند اما با افزایش میزان آن شدت پیک در این ناحیه افزایش پیدا می کند. اما در روش سل-ژل ژو و همکارانش [۲۳] گزارش کرده اند که با افزودن ۱ درصد اتمی نقره شدت پیک در ناحیه NBE افزایش می یابد. در روش پیرولیز پاششی نیز، شاهول و همکارانش [۳۳] نشان داده اند که افزایش میزان دوپنت Ag به میزان ۲ درصد وزنی باعث کاهش شدت پیک در این محدوده می شود. بنابراین بنظر میرسد روش تولید نانوذرات می تواند تاثیر گذار بر رفتار آنها باشد.

قابلیت رنگبری فوتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده بوسیله تجزیه متیلن بلو (MB) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل (۶) مشاهده می شود با افزایش زمان تابش اشعه، غلظت MB کاهش می یابد اما این کاهش برای محلول هایی که حاوی نمونه های سنتز شده هستند بیشتر است بنابراین این نتیجه حاصل می شود، که نمونه های سنتز شده خاصیت رنگبری تحت نور UV دارند. رنگبری نمونه D3 با ۱/۸ درصد Ag دارای بیشترین مقدار است ولی پس از آن کاهش می یابد که این موضوع متناسب با نتایج حاصل از آزمون PL می باشد.

نشر، در محدوده UV و مرئی می باشد. پیک نسر UV عمدتاً ناشی از بازترکیبی اکسایتون های آزاد در طی فرایند برخورد اکسایتون-اکسایتون است که اصطلاحاً نسر مجاور لبه باند (NBE) نامیده می شود. نشر در محدوده نور مرئی به دلیل عیوب نقطه ای شبکه مانند تهی جای اکسیژن و اتم های بین نشینی می باشد که به عنوان نسر در سطح عمیق انرژی (DLE) شناخته می شود. در طی فرایند فوتوکاتالیستی، بر اثر تابش اشعه و در نتیجه پخش الکترون ها از نوار ظرفیت به هدایت، تجمع الکترون ها در نوار هدایت رخ می دهد که، تمایل به بازترکیبی الکترون-حفره های بوجود آمده را سبب می شود. به همین دلیل، بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی به ممانعت از بازترکیبی الکترون-حفره بستگی دارد [۲۸-۳۰]. به طور کلی محدوده طیف PL برحسب طول موج را می توان به دو ناحیه تقسیم کرد، ناحیه UV و ناحیه مرئی. هر چه نسبت شدت پیک در ناحیه UV به شدت پیک در ناحیه مرئی بیشتر باشد، به لحاظ خواص فوتوکاتالیستی ماده دارای شرایط مطلوب تر می باشد [۳۱-۳۲].



شکل (۵): نمودار PL نمونه های سنتز شده

همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار دوپنت، شدت پیک ها در هر دو ناحیه کاهش و سپس افزایش یافته است. کاهش شدت پیک ها در ناحیه UV می تواند به دلیل بدام انداختن الکترون های نوار هدایت توسط اتم های نقره و کاهش نرخ بازترکیبی

افزودن نقره به نانو ذرات اکسید روی به دلیل ۱- کاهش شکاف باند و افزایش تعداد الکترون‌های تهییج یافته، ۲- بدام انداختن الکترون‌ها و جلوگیری از بازترکیبی آنها با حفره‌ها و ۳- تأثیری که بر کاهش اندازه ذرات دارد سبب بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات ZnO می‌گردد ولی با افزایش درصد نقره و تشکیل نانو ذرات نقره در سطح ذرات اکسید روی بواسطه اثر پلاسمون سطحی و همچنین ممانعت ذرات نقره قرار گرفته در سطح ذرات اکسید روی در رسیدن اشعه به سطح ذرات اکسید روی، خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها کاهش می‌یابد [۱۴، ۴۰-۳۹].

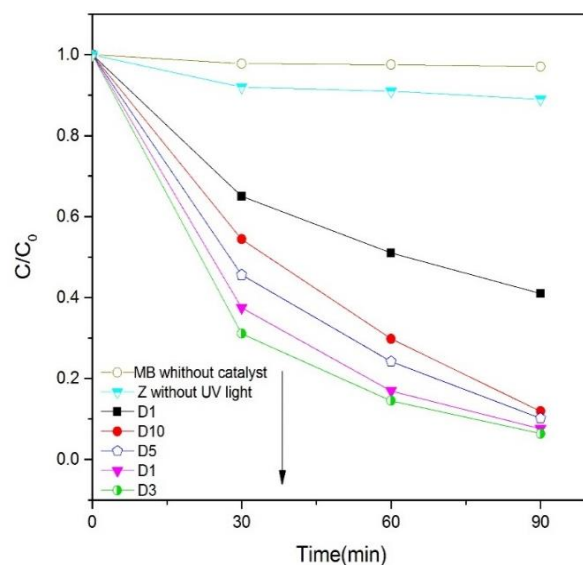
برای مقایسه هر چه بهتر بهره‌وری فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده، آنالیز سینتیکی رنگبری MB تحت کاتالیست‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه سینتیک واکنش از مدل لانگمیر-هینشلوود (رابطه ۶) استفاده می‌شود.

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\kappa KC}{1+KC} \quad (6)$$

در اینجا $(-dc/dt)$ نرخ رنگبری MB، K ثابت نرخ فوتوکاتالیستی، C غلظت و K ضریب جذب MB. زمانی که C خیلی کم باشد آنگاه KC مقدار ناچیزی می‌شود و می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. پس رابطه (۶) را می‌توان به یک معادله سینتیکی درجه اول بسط داد و داریم.

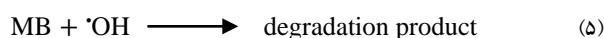
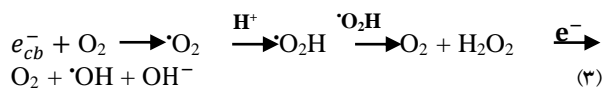
$$\ln \frac{C_0}{C} = \kappa K t = \kappa_{app} t \quad (7)$$

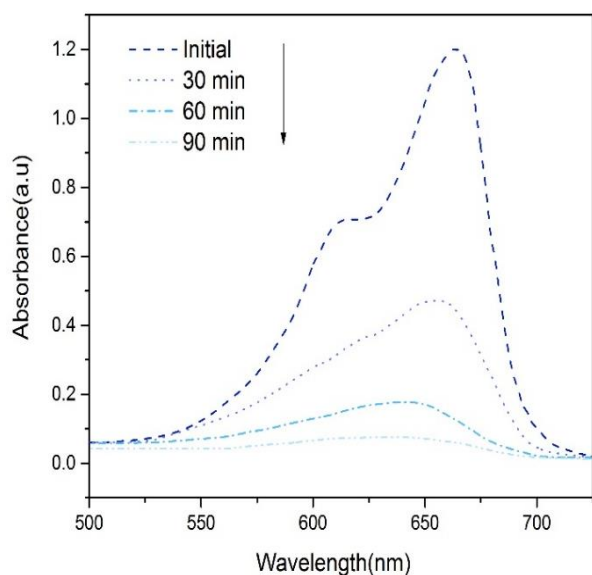
در اینجا C_0 غلظت اولیه و κ_{app} نرخ ثابت فوتوکاتالیستی می‌باشد. شکل (۷) منحنی سینتیک رنگبری MB توسط نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. با به دست آوردن شیب خط از خطوط رسم شده ثابت فوتوکاتالیستی محاسبه گردید با توجه به نتایج بدست آمده (جدول ۲) مشخص است که نمونه D3 دارای ثابت بزرگتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. در روش سنتز هیدروترمال [۲۴]



شکل (۶): نمودار نرخ تجزیه متیلن بلو توسط نمونه‌های مختلف

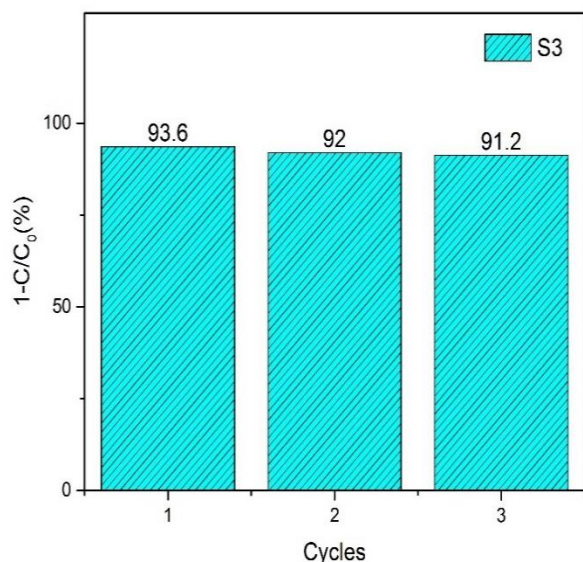
به طور کلی فعالیت فوتوکاتالیستی وابسته به اندازه ذرات و نوع و میزان دوپنت اضافه شده به ماده کاتالیست می‌باشد. در این پژوهش کوچکترین اندازه متوسط ذرات مربوط به نمونه D3 یعنی ۳۲nm می‌باشد در حالیکه این اندازه همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود برای ذرات نمونه Z در حدود ۷۴nm است. هر چه اندازه ذرات ریزتر باشد ذرات نسبت سطح به حجم بالاتری داشته و اشعه UV بیشتری جذب سطح نانو ذرات خواهد شد. بنابراین پخش الکترون‌ها از نوار ظرفیت به هدایت بیشتر شده که به تبع آن تعداد الکترون-حفره بیشتری تولید می‌شود [۳۴-۳۶]. با ایجاد جفت الکترون و حفره واکنش‌های فوتوکاتالیستی طبق روابط زیر انجام می‌شود [۳۷-۳۸].





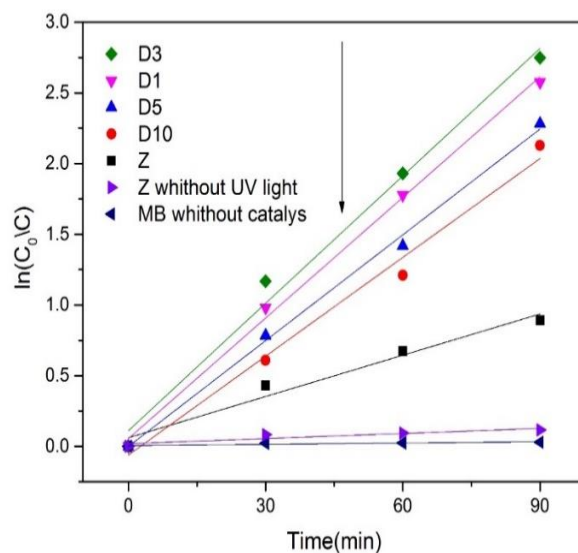
شکل (۸): نمودار جذب اشعه محلول حاوی MB در حضور کاتالیست D3

برای داشتن یک فوتوکاتالیست کاربردی، پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست ضروری است. آزمایش تکرار پذیری و پایداری فوتوکاتالیست برای نمونه D3 انجام شد. همان طور که در شکل (۹) مشاهده می‌گردد، مقدار بازدهی فوتوکاتالیست بعد از هر بار سیکل نسبت به حالت اولیه تغییر چشم گیری نداشته که نشان دهنده پایداری کاتالیست سنتز شده می‌باشد.



شکل (۹): تاثیر تعداد سیکل اعمالی بر روی بازدهی فوتوکاتالیستی نمونه D3

نیز نشان داده شد است که بهترین میزان دوپنت برای افزایش بهره‌وری رنگبری تا ۱ درصد وزنی دوپنت Ag می‌باشد.



شکل (۷): منحنی سینتیک تجزیه MB با زمان برای نمونه‌ها سنتز شده

جدول (۲): محاسبه ثابت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده

Photocatalysts	$K_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2
Z	0.01021	0.98548
D1	0.02843	0.99863
D3	0.03003	0.99496
D5	0.02911	0.99842
D10	0.02911	0.99409

شکل (۸) نمودار جذب اشعه بر حسب طول موج محلول حاوی MB و نمونه D3 تحت تابش نور UV به ازاء زمان های متفاوت را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود MB دارای پیک جذب محسوسی در محدوده ۶۶۴nm می‌باشد که با گذشت زمان در حضور کاتالیست شدت پیک بتدریج کم شده و در نهایت نزدیک به صفر می‌شود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات ZnO دوپ شده با درصدهای متفاوت Ag با موفقیت به روش سل-ژل پکینی سنتز شدند. خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده که از طریق رنگ بری رنگینه آلی متیلن بلو در محدوده UV مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن دوپنت نقره به اکسید روی خالص باعث بهبود خواص رنگبری اکسید روی به ازاء تمام درصدهای نقره گردیده است و بهبود خاصیت رنگبری در نمونه دارای ۱/۸ درصد وزنی نقره بیشترین مقدار را داشت.

این موضوع منطبق با کاهش شدت پیک PL در محدوده UV نمونه‌ها بود. بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها به علت تاثیر افزوده شدن مقدار بهینه‌ای از نقره به اکسید روی بود که باعث کاهش در شکاف باند، اندازه ذرات و نرخ بازترکیبی الکترون-حفره در نمونه گردید. با افزودن مقدار بیش از ۱/۸ درصد وزنی نقره به نانوذرات ZnO، فاز نقره بطور مستقل بر روی سطح ذرات تشکیل گردید که بدلیل اثر پلاسمون سطحی و پوشاندگی سطح اکسید توسط نقره کاهش خاصیت رنگبری و فوتوکاتالیستی مشاهده شد.

۵- مراجع

[۴] پ. فردین قاسمی، ف. باورسی ها و د. سعیده، "ساخت میکروساختار هسته/پوسته/پوسته/پوسته Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ و بررسی خواص ساختاری آن"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال یازدهم، صفحه ۱۴۳-۱۵۰، ۱۳۹۶.

[5] C. Jaramillo Pérez, J. Navío, M. Hidalgo & M. Macías, "High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method", *Catalysis Today*, Vol. 284, pp. 121-128, 2017.

[۶] ح. اعظم، ج. مجید و ت. علی صفار، "سنتز و مشخصه یابی ریزساختاری نانوکامپوزیت سه تایی SiO₂-Al₂O₃-ZnO تولید شده به روش سل-ژل"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره ۳۲، صفحه ۱۶۳-۱۷۲، ۱۳۹۴.

[7] H. Zhai & et al., "Facile one-step synthesis and photoluminescence properties of Ag-ZnO core-shell structure", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 600, pp. 146-150, 2014.

[8] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman & W. M. A. W. Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review", *Journal of Environmental Management*, Vol. 198, pp. 78-94, 2017.

[9] S. Sagadevan, K. Pal, Z. Z. Chowdhury & M. E. Hoque, "Structural, dielectric and optical investigation of chemically synthesized Ag-doped ZnO nanoparticles composites", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1-11, 2017.

[10] V. Mohite & et al., "Photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using Au doped TiO₂ thin films", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 142, pp. 204-211, 2015.

[11] M. Kashif, M. Ali, S. M. U. Ali & U. Hashim, "Sol-gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications", *Ceramics International*, Vol. 39, No. 6, pp. 6461-6466, 2013.

[1] Z. Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan & J. Chen, "Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 126, pp. 298-305, 2012.

[2] P. Tanniratt, T. Wasanapiarnpong, C. Mongkolkachit & P. Sujaridworakun, "Utilization of industrial wastes for preparation of high performance ZnO/diatomite hybrid photocatalyst", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 15, pp. 17605-17609, 2016.

[3] B. Rajbongshi, A. Ramchiary, B. Jha & S. Samdarshi, "Synthesis and characterization of plasmonic visible active Ag/ZnO photocatalyst", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25, No. 7, pp. 2969-2973, 2014.

- syntheses of inorganic nanoparticles”, *Chemical reviews*, Vol. 104, No. 9, pp. 3893-3946, 2004.
- [20] J. Wang & et al., “Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ZnO core/shell nanoparticles”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 75, pp. 66-71, 2016.
- [21] H. Bouzid, M. Faisal, F. A. Harraz, S. A. Al Sayari & A. A. Ismail, “Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity”, *Catalysis Today*, Vol. 252, pp. 20-26, 2015.
- [22] P. S. S. Kumar, A. Manivel & S. Anandan, “Synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of acid red 88 in aqueous environment”, *Water Science and Technology*, Vol. 59, No. 7, pp. 1423-1430, 2009.
- [23] L. Xu, G. Zheng, L. Zhao & S. Pei, “Two different mechanisms on UV emission enhancement in Ag-doped ZnO thin films”, *Journal of Luminescence*, Vol. 158, pp. 396-400, 2015.
- [24] O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar & S. Sayadi, “Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity”, *Applied Surface Science*, Vol. 347, pp. 414-420, 2015.
- [25] G. Guerguerian & et al., “ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications”, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 50, pp. 505401, 2011.
- [26] T. Hirakawa & P. V. Kamat, “Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 11, pp. 3928-3934, 2005.
- [27] S. T. Kuo, W. H. Tuan, J. Shieh & S. F. Wang, “Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO”, *Journal of the European*
- [12] B. Banerjee, V. Amoli, A. Maurya, A. K. Sinha & A. Bhaumik, “Green synthesis of Pt-doped TiO₂ nanocrystals with exposed (001) facets and mesoscopic void space for photo-splitting of water under solar irradiation”, *Nanoscale*, Vol. 7, No. 23, pp. 10504-10512, 2015.
- [13] R. Saravanan & et al., “ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light”, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 33, No. 4, pp. 2235-2244, 2013.
- [14] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan & M. Shanthi, “Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UV-A light”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 22, pp. 83-91, 2014.
- [15] W. Lu, G. Liu, S. Gao, S. Xing & J. Wang, “Tyrosine-assisted preparation of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance and synergistic antibacterial activities”, *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 44, pp. 445711, 2008.
- [16] Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng & K. Wei, “Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis”, *Inorganic chemistry*, Vol. 46, No. 17, pp. 6980-6986, 2007.
- [17] Q. Simon & et al., “Plasma-assisted synthesis of Ag/ZnO nanocomposites: First example of photo-induced H₂ production and sensing”, *International journal of hydrogen energy*, Vol. 36, No. 24, pp. 15527-15537, 2011.
- [18] S. A. Ansari, M. M. Khan, J. Lee & M. H. Cho, “Highly visible light active Ag@ZnO nanocomposites synthesized by gel-combustion route”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 4, pp. 1602-1607, 2014.
- [19] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko & C. J. O'Connor, “Recent advances in the liquid-phase

- [36] Y. Li & et al., "Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of nanostructured AgI/TiO₂ photocatalyst", *Langmuir*, Vol. 24, No. 15, pp. 8351-8357, 2008.
- [37] S. Gao, X. Jia, S. Yang, Z. Li & K. Jiang, "Hierarchical Ag/ZnO micro/nanostructure: green synthesis and enhanced photocatalytic performance", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 184, No. 4, pp. 764-769, 2011.
- [38] M. Raula, M. H. Rashid, T. K. Paira, E. Dinda & T. K. Mandal, "Ascorbate-assisted growth of hierarchical ZnO nanostructures: sphere, spindle, and flower and their catalytic properties", *Langmuir*, Vol. 26, No. 11, pp. 8769-8782, 2010.
- [39] F. Xu, Y. Zhang, Y. Sun, Y. Shi, Z. Wen & Z. Li, "Silver nanoparticles coated zinc oxide nanorods array as superhydrophobic substrate for the amplified SERS effect", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 20, pp. 9977-9983, 2011.
- [40] J. Xie & Q. Wu, "One-pot synthesis of ZnO/Ag nanospheres with enhanced photocatalytic activity", *Materials Letters*, Vol. 64, No. 3, pp. 389-392, 2010.
- [28] C. Karunakaran, V. Rajeswari & P. Gomathisankar, "Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO", *Solid State Sciences*, Vol. 13, No. 5, pp. 923-928, 2011.
- [29] M. Koleva, A. O. Dikovska, N. Nedyalkov, P. Atanasov & I. Bliznakova, "Enhancement of ZnO photoluminescence by laser nanostructuring of Ag underlayer", *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 23, pp. 9181-9185, 2012.
- [30] C. Ren & et al, "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance", *Journal of Hazardous materials*, Vol. 182, No. 1-3, pp. 123-129, 2010.
- [31] K. Tam & et al., "Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 42, pp. 20865-20871, 2006.
- [32] C. Gu, J. Li, J. Lian & G. Zheng, "Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on In₂O₃: Sn (ITO)-coated glass", *Applied surface science*, Vol. 253, No. 17, pp. 7011-7015, 2007.
- [33] M. S. Hameed, J. J. Prince, N. R. Babu & A. Arunachalam, "Effect of silver doping on optical properties of nanoflower ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28, No. 12, pp. 8675-8683, 2017.
- [34] X. Yang, Y. Wang, L. Xu, X. Yu & Y. Guo, "Silver and indium oxide codoped TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 30, pp. 11481-11489, 2008.
- [35] G. Tian, K. Pan, H. Fu, L. Jing & W. Zhou, "Enhanced photocatalytic activity of S-doped TiO₂-ZrO₂ nanoparticles under visible-light irradiation", *Journal of hazardous materials*, Vol. 166, No. 2, pp. 939-944, 2009.

۶- پی نوشت

- [1] Near Band Edge

Synthesis of Ag doped ZnO nanoparticles by Pechini sol-gel method and investigation of their photocatalytic properties

Hamid Reza Yousefi¹, Babak Hashemi^{2*}

1- M.Sc. Student, Materials Department, Shiraz University, Shiraz, Iran

2- Associate Professor, Materials group, Shiraz University, Shiraz, Iran

*Corresponding author: hashemib@shirazu.ac.ir

Abstract

Zinc oxide is a semiconductor which has photo-catalyst properties and could be used for degradation of organic materials. In this research silver doped zinc oxide nanoparticles were synthesized using Pechini sol-gel method in order to investigate its photo-catalyst properties. Nanoparticles show good photo-catalyst properties due to high surface area to volume ratio and adding of noble metals to semiconductor decreases recombination of electron-hole. Samples with different weight percentages of silver (0.6, 1.8, 3.1 and 6.2) were synthesized. Samples were characterized by UV-Visible spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Energy-Dispersive X-ray spectroscopy and Photo luminescence Spectroscopy. Photo-catalyst properties of samples were analyzed by degradation of methylene blue. Results showed that Ag doping decreased the particle size of samples and the sample containing 1.8% Ag had maximum rate in degradation of methylene blue solution and this was coincidence with PL results. Adding of Ag to ZnO decreased recombination rate of electron-hole in oxide and therefore increased photo-catalyst properties of samples or degradation rate of solutions. To confirm the decolorization repeatability of the synthesized samples, three photocatalytic cycles were performed on the sample containing 1.8wt% of silver. It was observed that the decolorization efficiency of sample was not significantly reduced, and it is indicate that the synthesized catalyst is stable and functional.

Keywords: Ag, ZnO, photo-catalyst, Pechini sol-gel method.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Hamid Reza Yousefi, Babak Hashemi, Synthesis of Ag doped ZnO nanoparticles by Pechini sol-gel method and investigation of their photocatalytic properties, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2019, 12(4), 67-79.