



دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز
فصلنامه آلودگی‌های محیطی و توسعه پایدار شهری

دوره ۱، شماره ۲، پیاپی ۲
تابستان ۱۴۰۳، صفحات ۹۶-۸۵

"مقاله پژوهشی"

سنتر نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ بارگذاری شده با نقره به روش تلقیح مایع و بررسی فعالیت نوری آن در حذف یک آلاینده محیط زیست تحت تابش نور مرئی

لیلا آیرملو*

دانش آموخته دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: leilaayramlo@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۲۲، پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۶/۰۶)

چکیده

در این تحقیق ابتدا نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ به روش هم‌رسوبی سنتز شده، سپس نقره با درصدهای مختلف به روش تلقیح مایع بر روی نانوکامپوزیت بارگذاری شده است. فعالیت فوتوکاتالیزوری مواد سنتز شده در حذف یک آلاینده رنگزا (اسید قرمز ۲۷) تحت نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفته است. مشخصه‌یابی مواد با استفاده از روش‌های XRD و SEM-EDX انجام گرفته است. با استفاده از آنالیزهای مذکور اندازه ذرات، فازهای تشکیل دهنده و همچنین مورفولوژی ذرات بدست آمده است. نتایج فعالیت فوتوکاتالیزوری نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ فعالیت بیش‌تری نسبت به نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ در حذف اسید قرمز ۲۷ (AR27) را دارد. بیش‌ترین فعالیت فوتوکاتالیزوری مربوط به نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ با ۵٪ وزنی نقره و دمای کلسیناسیون ۵۰۰°C می‌باشد بطوریکه درصد حذف AR27 تحت تابش نور مرئی به مدت ۵۰ دقیقه ۹۵٪ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ZnO/SnO₂، Ag-ZnO/SnO₂، هم‌رسوبی، تلقیح مایع، فعالیت فوتوکاتالیزوری، اسید قرمز ۲۷

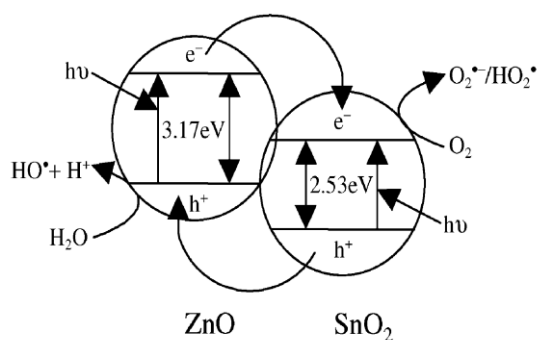
مقدمه

تولید فاضلاب‌های صنعتی و نفوذ آن‌ها به منابع آب و از طرفی محدودیت در منابع آب قابل استفاده در صنعت، کشاورزی و شرب، جوامع بشری را به شدت به استفاده بهینه از این منابع و نیز استفاده مجدد از آب‌های آلوده واداشته است. روش‌های تصفیه بسیاری برای تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. از مهم‌ترین مشکلات روش‌های متداول تصفیه آب، عدم امکان تصفیه آلاینده در غلظت‌های کم و همچنین خواص سمی و مقاوم برخی از آلاینده‌هاست که به سادگی تخریب نشده و در مقابل عوامل بیولوژیک از خود مقاومت نشان می‌دهند (۱ و ۲).

به منظور حل مشکلات فوق، در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی فرآیندهای اکسایش پیشرفته صورت گرفته است. به طور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در برگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آن‌ها با روش‌های مختلف رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید می‌شوند. از آنجایی که رادیکال‌های هیدروکسیل قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند، باعث تجزیه کامل اکثر آلاینده‌ها می‌گردند. یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته که در سال‌های اخیر به منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آب‌های آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده است فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیزوری می‌باشند. فرآیند UV/ZnO یکی از فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیزوری می‌باشد. در این فرآیند اکسید روی به عنوان فوتوکاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد.

استفاده از ذرات اکسید روی در ابعاد نانو در فرآیند UV/ZnO سرعت آن را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. علم نانو و تولید در مقیاس نانو سبب می‌شود تا بتوانیم پا را فراتر از محدودیت‌های اندازه‌ای که به طور طبیعی موجود است، بگذاریم و درست روی واحدهای ساختاری مواد کار کنیم، جایی که خاصیت مواد مشخص می‌شود و با تغییر در آن واحدها می‌توان تغییرات خواص را ایجاد کرد. با ظهور فناوری نانو، سنتز و استفاده از نانوذرات از مباحث عمده مطرح شده در مجامع علمی است که نوید بخش پیشرفت‌های سریع در تمامی زمینه‌های علمی، صنعتی و حتی نظامی است. تحقیقات گسترده در حوزه نانو تکنولوژی در شاخه‌های گوناگونی در حال انجام است که یکی از آن‌ها سنتز نانوکاتالیزورها می‌باشد. در همین راستا تلاش‌های زیادی برای سنتز و به کارگیری انواع نیمه هادی‌ها به ویژه ZnO و TiO₂ در ابعاد نانو و کاربرد آن‌ها در فرآیندهای اکسایش پیشرفته صورت گرفته است (۳ و ۴). نانوکاتالیزورها به دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد و اندازه مناسب و خصوصیات نوری، الکتریکی و کاتالیزوری وابسته به ساختارشان پتانسیل زیادی جهت مطرح شدن به عنوان کاتالیزورهای تصفیه آب و فاضلاب دارند (۵). این نانوذرات می‌توانند طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی و آنیون‌های معدنی نظیر نیترات‌ها را در محیط‌های آبی تجزیه نموده و به محصولات با سمیت کم‌تر تبدیل نمایند با به طور کامل معدنی نمایند. فوتوکاتالیزور اکسید روی به خاطر اینکه نسبتاً ارزان، غیرسمی و با حفره‌هایی با قدرت ترکیب شونده قوی با اکسیژن است یک

CdS-، CdS-ZnO، TiO₂-CdS، TiO₂-WO₃، SnO₂، TiO₂-Fe₂O₃، TiO₂-ZrO₂، ZnO-ZnS، AgI انجام گرفته است (۹ و ۱۶). مطالعات نشان داده است که کوپل نانوذرات ZnO و SnO₂ نیز بازده فرآیند فوتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد. در واقع با کوپل کردن این دو نیم‌رسانا با سطوح انرژی مختلف می‌توان جداسازی بار را افزایش داد و از عمل ترکیب مجدد الکترون-حفره جلوگیری کرد. در شکل (۱) مکانیسم جدایی بار و واکنش‌های فوتوکاتالیزوری بر روی نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ نشان داده شده است.

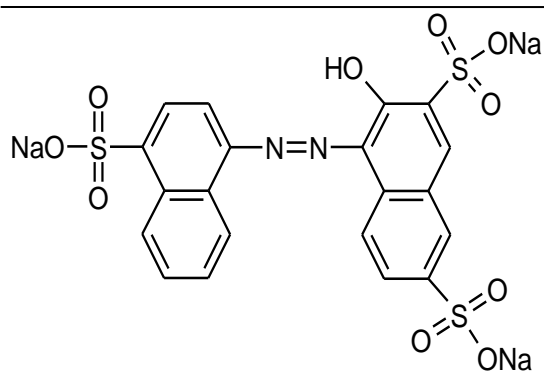


شکل (۱): نحوه انتقال بار در نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ (۱۷)

روش دیگر برای افزایش فعالیت نوری، دوپینگ و یا بارگذاری فلزات بر روی اکسیدهای فلزی می‌باشد. مطالعات بسیاری نشان داده‌اند که حضور فلزات واسطه مانند آهن، نقره و پلاتین عمل انتقال بار و عملکرد فوتوشیمیایی اکسیدهای فلزی را بهبود می‌بخشد (۱۷). نانوذرات نقره دوپینگ شده بر روی ZnO نقش سودمندی را دارند مطالعات حاکی از اینست که نانوذرات نقره هم فعالیت فوتوکاتالیزوری ZnO را افزایش می‌دهند و هم پایداری نوری آن را

فوتوکاتالیزور ایده‌آل به شمار می‌آید. اثبات شده است که اکسید روی در اکسایش فوتوکاتالیزوری مختلف ترکیبات آلی بسیار فعال است و به طور کامل آلاینده‌های محیط زیست را معدنی‌سازی و تخریب می‌کند (۶).

اساس یک فرآیند فوتوکاتالیزوری تشکیل جفت الکترون-حفره است که می‌تواند واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء را بر روی اجزا جذب سطحی شده در سطح فوتوکاتالیزور انجام دهد. ترکیب مجدد حفره‌ها و الکترون‌های تولید شده ناشی از تابش نور، مهم‌ترین عامل محدود کننده‌ای است که کارایی فرآیند فوتوکاتالیزوری را کاهش و مانع از کاربرد عملی این تکنیک در تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. بنابراین در فوتوکاتالیزورهای ناهمگن نیاز به افزایش راندمان جداسازی بار در فوتوکاتالیزور وجود دارد (۷). به نظر می‌رسد اساس تکنیک کوپل اکسیدهای نیم‌رسانای متفاوت، جداسازی هر چه بیش‌تر الکترون - حفره و متعاقب آن فعالیت فوتوکاتالیزوری زیاد باشد. افزایش عمر الکترون-حفره در اکسیدهای کوپل شده در نتیجه انتقال الکترون و حفره مابین دو نیم‌رسانا است به این صورت که الکترون از نیم‌رسانای فعال نوری به نیم‌رسانای غیرفعال نوری و حفره‌ها از نیم‌رسانای غیرفعال نوری به نیم‌رسانای فعال نوری انتقال می‌یابند. در نتیجه فوتوکاتالیزورهای نیم‌رسانای کوپل شده با افزایش جدایی بار و همچنین محدوده پاسخ نوری بیش‌تر، فعالیت فوتوکاتالیزوری بیش‌تری را نشان می‌دهند (۸). تا کنون مطالعات زیادی در ارتباط با فعالیت فوتوکاتالیزوری نیم‌رساناهای کوپل شده نظیر TiO₂-



شکل (۲): ساختار مولکولی AR27

- روش تهیه نانوکامپوزیت

نانوکامپوزیت ترکیبی ZnO/SnO₂ به روش هم رسوبی و با استفاده از NaOH به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز گردید. در این روش ابتدا سولفات روی ۷ آبه (ZnSO₄.7H₂O) و کلرید قلع ۵ آبه (SnCl₄.5H₂O) به ترتیب به عنوان پیش ماده روی و پیش ماده قلع با نسبت مولی ۲ به ۱ را در بشرهای ۱۰۰ mL ریخته و در کمترین مقدار آب مقطر حل شد، سپس هر دو محلول به یک بشر ۲۵۰ mL منتقل شده و در حالی که ظرف مورد نظر توسط همزن مغناطیسی هم زده می‌شود، سدیم هیدروکسید ۴ مولار، قطره قطره به آن اضافه گردید، تا بتدریج ذرات ریز رسوب سفید رنگ پدیدار شوند. اضافه کردن سود را تا تشکیل رسوب سفید رنگ و رسیدن pH محلول به ۷ ادامه داده و سپس ماده حاصله به مدت یک ساعت بر روی همزن هم زده می‌شود. محلول حاصله توسط کاغذ صافی صاف شده و برای حذف یون‌های کلراید و سولفات، رسوب توسط آب مقطر چندین بار شستشو داده شد. رسوب حاصله را در آون با دمای ۸۰°C به مدت ۱۵ ساعت قرار داده و

بهبود می‌بخشند (۱۸). فلز نقره برخی خصوصیات منحصر به فرد و بی‌همتایی دارد. مشخص شده است که نقره تأثیر سودمند و مفیدی در فعالیت نوری فوتوکاتالیزورهای نیم‌رسانای نانوکریستالی دارد (۱۹). همچنین به علت تغییر خواص سطح نیم‌رسانا، نظیر افزایش فضا‌های خالی اکسیژن، نقص‌های کریستالی و مساحت سطح ویژه، فعالیت فوتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد. یون‌های نقره به دلیل تأثیرات بدیع و نو بر روی بهبود فعالیت نوری فوتوکاتالیزورها و همچنین خواص ضد باکتری نقره در کارهای تحقیقاتی مورد توجه جدی واقع شده‌اند. این خواص در بسیاری از کاربردهای زیستی، نساجی، مهندسی مواد و غیره در سطح وسیعی مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲۰).

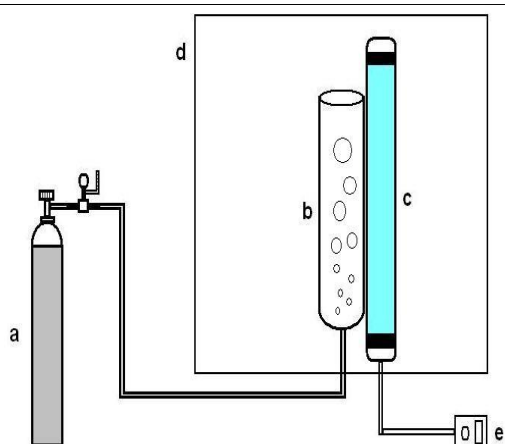
در این تحقیق نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ به روش هم رسوبی و تلقیح مایع تهیه شده و تست فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت سنتز شده تحت تابش نور مرئی در حذف یک آلاینده محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

- مواد مورد استفاده

روی سولفات هفت آبه، قلع کلرید پنج آبه، سدیم هیدروکسید، نقره نترات و اسید قرمز ۱۲۷ (AR27) از شرکت مرک (Merck) تهیه شده است. AR27 به عنوان رنگ در صنایع نساجی و رنگرزی به کار می‌رود و ساختار آن در شکل (۲) ارائه شده است.

¹ C.I. Acid Red 27



شکل (۳): شمای فوتوراکتور مورد استفاده و اجزای آن

جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات سنتزی، ۴۰ mg از فوتوکاتالیزور تهیه شده را وزن کرده و در داخل یک بالن ۱۰۰ mL ریخته و سپس ۵۰ mL به آن آب مقطر اضافه شد. بالن مربوطه را به مدت ۱۵ min تحت امواج التراسونیک قرار داده و سپس ۱۰ mL از محلول مادر AR27 به غلظت ۲۰۰ L⁻¹ mg بدین ترتیب سوسپانسیون مورد آزمایش محتوی ۴۰۰ mg L⁻¹ از AR27 به همراه ۲۰۰ mg L⁻¹ فوتوکاتالیزور خواهد بود. غلظت‌های فوق در تمام آزمایش‌ها ثابت نگه داشته شد. سوسپانسیون تهیه شده در مرحله قبل را وارد فوتوراکتور نموده و به مدت ۳۰ min محلول سوسپانسیون توسط گاز اکسیژن در تاریکی هم زده شد تا تعادل جذب - واجذب برقرار گردد. دبی اکسیژن ورودی به سیستم راکتور در حدود ۰/۸ mL min⁻¹ تنظیم شد. سپس سوسپانسیون را در برابر اشعه نور مرئی قرار داده و در فواصل زمانی مشخص نمونه برداری گردید و پس از جداسازی نانوذرات کاتالیزور توسط سانتریفیوژ

در نهایت ماده حاصله در داخل کروزه ریخته شده و در کوره در دمای ۴۰۰°C کلسینه شد.

در ادامه برای سنتز نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ به روش تلقیح مایع، محلول نیترات نقره با غلظت‌های مختلف به پودر نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ تهیه شده در مرحله قبل افزوده شد و به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول حاصله در دمای ۸۰°C و به مدت ۱۰ ساعت در آون قرار داده و در آخر ماده بدست آمده در کوره در دماهای مورد نظر کلسینه شد. برای بررسی ساختار و مشخصه‌یابی نانوکاتالیزورهای سنتز شده از تکنیک‌های XRD و SEM-EDX استفاده شده است.

- شرح ساختار فوتوراکتور و روش بررسی فعالیت نوری کاتالیزور در حذف آلاینده

بررسی فعالیت نوری کاتالیزور سنتز شده در حذف AR27 در یک سیستم فوتوراکتور ناپیوسته صورت گرفته است.

این سیستم که در شکل (۳) نشان داده شده است، شامل قسمت‌های عمده زیر است:

- ۱- کپسول اکسیژن و مانومتر مخصوص اندازه‌گیری فشار گاز اکسیژن (a)
- ۲- لوله کوارتزی (b)
- ۳- لامپ مرئی با توان ۵۰۰ وات (c)
- ۴- محفظه چوبی (d)
- ۵- منبع تغذیه الکتریکی (e)

الکترون - حفره کاهش می‌یابد. بنابراین در Ag-ZnO/SnO₂ انتقال الکترون مؤثرتری مابین گونه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده جذب سطحی شده و کاتالیزور در مقایسه با ZnO/SnO₂ خالص رخ می‌دهد (۲۱).

از طرف دیگر نتایج شکل (۴) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ سنتز شده در دمای کلسیناسیون ۵۰۰°C بیشترین فعالیت را از خود نشان می‌دهد. درصد حذف AR27 تحت تابش نور مرئی به مدت ۵۰ دقیقه، ۸۹٪ است. همانطوریکه در شکل (۴) مشخص است فعالیت فوتوکاتالیزوری Ag-ZnO/SnO₂ حاوی ۳ wt.٪ نقره با افزایش دمای کلسیناسیون از ۴۰۰ به ۵۰۰°C، افزایش نشان داده و در ادامه با افزایش دمای کلسیناسیون به ۶۰۰°C فعالیت نوری آن کاهش یافته است. احتمالاً تشکیل فازهای اکسیدی از فلز نقره بارگذاری شده در دماهای کلسیناسیون بالا در سطح فوتوکاتالیزور دلیلی بر کاهش فعالیت آن می‌باشد. همچنین فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات ارتباط آشکاری با مساحت سطح ویژه آن‌ها دارد افزایش دمای بیش از حد باعث کاهش سطح ویژه می‌شود که منجر به کاهش فعالیت نوری کاتالیزور می‌گردد. بنابراین یکی از دلایل کاهش فعالیت نوری نانوذرات با افزایش دما می‌تواند کاهش سطح ویژه آن‌ها در نتیجه بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات باشد (۹).

غلظت AR27 با استفاده از جذب نمونه در طول موج ۵۲۲ nm که طول موج حداکثری این آلاینده می‌باشد، و همچنین منحنی کالیبراسیون رسم شده، بدست آمد. از روی غلظت باقیمانده میزان درصد حذف AR27 محاسبه و گزارش گردید.

نتایج و بحث

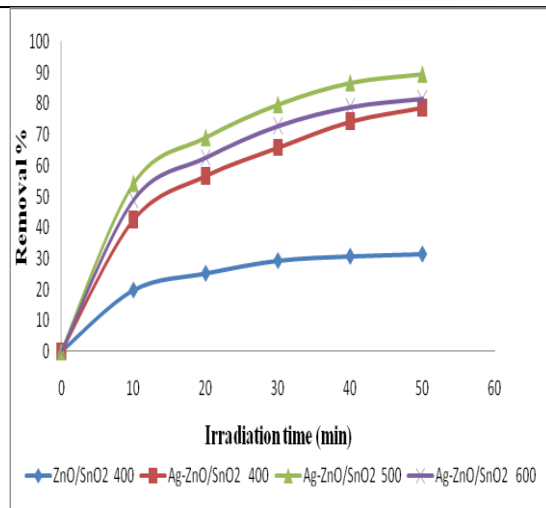
- بررسی فعالیت نوری نانوکاتالیزورهای سنتز شده در حذف آلاینده مدل (AR27)

در قدم اول به منظور تعیین دمای کلسیناسیون مطلوب در فعالیت نوری کاتالیزور، نقره به روش تلقیح مایع و با مقدار ۳ wt.٪ بر روی ZnO/SnO₂ بارگذاری شده و به مدت ۲ ساعت در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰°C کلسینه شده است. نتایج فعالیت نوری کاتالیزورها در حذف AR27 در شکل (۴) گزارش شده است. بررسی اولیه نمودار نشان می‌دهد که فعالیت نوری ZnO/SnO₂ بارگذاری شده با نقره نسبت به ZnO/SnO₂ خالص (هر دو کلسینه شده در دمای یکسان) به مراتب بیش‌تر است. تاثیر مثبت نقره بارگذاری شده در فعالیت نوری ZnO/SnO₂ به قدرت نقره در به تله انداختن الکترون‌ها نسبت داده می‌شود. همانطوری‌که می‌دانیم فوتوکاتالیزور ZnO/SnO₂ تحت تابش نور تولید جفت الکترون - حفره می‌نماید، ترکیب مجدد جفت الکترون - حفره، سرعت فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری را کاهش می‌دهد. تاثیر مثبت نقره بر فعالیت ZnO/SnO₂ در تخریب AR27 به صورت قدرت نقره برای به تله انداختن الکترون‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد. در ZnO/SnO₂ بارگذاری شده با نقره ترکیب مجدد

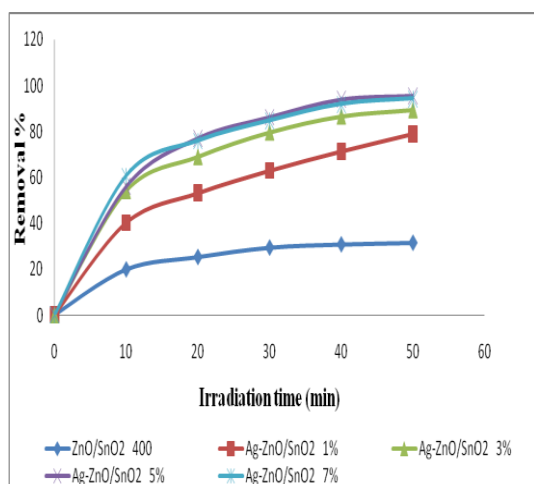
در نتیجه میزان تولید الکترون - حفره کاهش یافته و فعالیت نوری کاتالیزور کاهش می‌یابد (۲۲).

- ترسیب فلز ممکن است مکان‌های فعال موجود در سطح کاتالیزور را که برای واکنش‌های فوتوکاتالیزوری مطلوب می‌باشند اشغال نموده و باعث کاهش فعالیت کاتالیزور شود.

- موقعیت‌های بارگذاری شده با نقره که حاوی بار منفی شده‌اند می‌توانند حفره‌ها را مجدداً جذب نموده و آن‌ها را با الکترون‌ها ترکیب مجدد نمایند در چنین مواقعی موقعیت‌های فلزدار خود به عنوان مراکز ترکیب مجدد عمل می‌نمایند (۲۱).



شکل (۴): تاثیر دمای کلسیناسیون در فعالیت نوری نانو فوتوکاتالیزورهای ZnO/SnO₂ بارگذاری شده با ۳٪ وزنی نقره به روش تلقیح مایع در حذف AR27



شکل (۵): تاثیر درصد وزنی نقره در فعالیت نوری نانو فوتوکاتالیزورهای Ag-ZnO/SnO₂ کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C در حذف AR27

- مشخصه‌یابی نانوکاتالیزورهای سنتز شده

طیف XRD نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ سنتز شده در دمای کلسیناسیون ۵۰۰ °C در شکل (۶) نشان داده شده است. در طیف XRD پیک‌های واقع در ۲θ های ۳۱/۵، ۳۴، ۳۶/۴، ۴۷/۵، ۵۶/۵، ۶۲/۸، ۶۷/۸ و ۶۹ مربوط به نانوذرات ZnO و پیک‌های

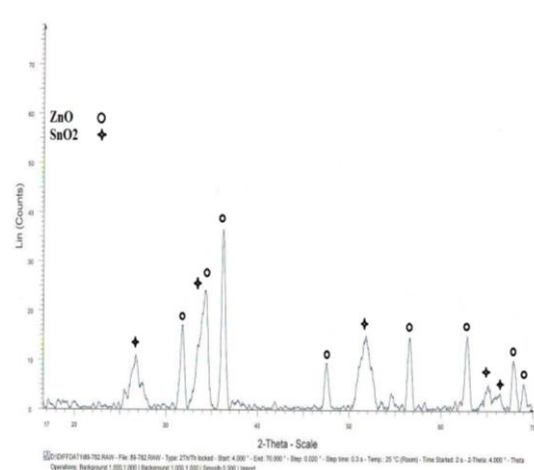
در ادامه به منظور تعیین درصد مطلوب نقره در فعالیت نوری کاتالیزور، نقره به روش تلقیح مایع و با مقدار درصدهای ۱، ۳، ۵ و ۷ wt. بر روی ZnO/SnO₂ بارگذاری شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه شده است. نتایج فعالیت نوری کاتالیزورها در حذف AR27 در شکل (۵) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت حاوی ۵ wt. نقره بیش‌ترین فعالیت را از خود نشان می‌دهد بطوری‌که درصد حذف AR27 تحت تابش نور مرئی به مدت ۵۰ دقیقه در حدود ۹۵٪ می‌باشد. تاثیر مثبت نقره در افزایش فعالیت نوری در بخش قبلی توضیح داده شده است. دلیل کاهش فعالیت در مقادیر بیش‌تر نقره نیز می‌تواند ناشی از موارد زیر باشد:

- پوشش بیش از حد سطح ZnO/SnO₂ باعث کاهش رسیدن میزان نور به سطح فوتوکاتالیزور شده

شده در دمای ۴۰۰°C از مورفولوژی صفحه مانند^۱ برخوردار هستند تولید نانوصفحات ZnO/SnO₂ همچنین توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ به روش هیدرترمال در دمای ۲۰۰°C گزارش شده است. در مقایسه‌ای که این محققین بر روی فعالیت فوتوکاتالیزوری انواع مورفولوژی‌های نانوذرات ZnO/SnO₂ خالص انجام دادند نشان دادند که بیشترین فعالیت فوتوکاتالیزوری مربوط به نانوذرات ZnO/SnO₂ با مورفولوژی صفحه مانند می‌باشد. آنها فعالیت بالای نانوذرات ZnO/SnO₂ با مورفولوژی صفحه مانند را به توانایی بالای نانوصفحات در انتقال الکترون و حفرات تولید شده در داخل کریستال به سطح نسبت دادند (۲۴). در شکل (۷-ب) تصویر SEM نانوذرات ZnO/SnO₂ بارگذاری شده با نقره نشان داده شده است. همانطوریکه از تصاویر مشخص است عمل بارگذاری نقره که همراه با افزایش دما همراه بوده سبب از بین رفتن مورفولوژی صفحه مانند شده است. در این حالت ذرات شکل منظمی نداشته و دمای کلسیناسیون بالا سبب آگلومره شدن ذرات شده است.

به منظور آنالیز عنصری فوتوکاتالیزورهای ترکیبی از تکنیک EDX استفاده می‌شود. طیف EDX برای نمونه Ag-ZnO/SnO₂ حاوی ۵ درصد نقره و کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C در شکل (۸) نشان داده شده است. درطیف EDX پیک‌های مربوط به Sn و Zn حضور این عناصر را در فوتوکاتالیزور مورد نظر تایید می‌کند. همچنین حضور عنصر Ag نیز در این طیف به وضوح نشان داده شده است. آنالیز EDX

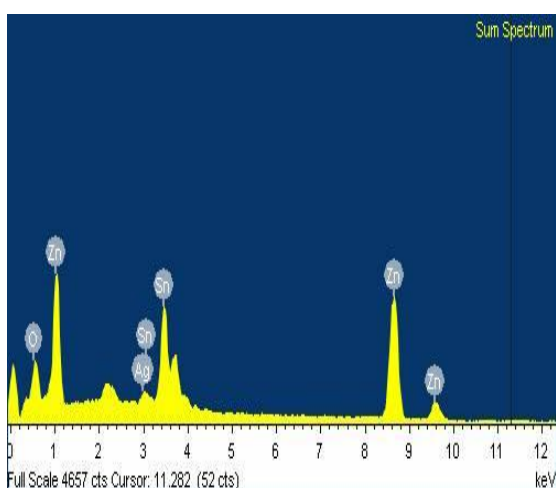
واقع در ۲θهای ۲۶/۵، ۳۳/۵، ۵۲، ۶۴/۸ و ۶۵/۲ مربوط به نانوذرات SnO₂ می‌باشد. در طیف XRD پهنای پیک انعکاس دهنده اندازه کریستالی ذرات و شدت پیک انعکاس دهنده کریستالیت نمونه‌ها است (۲۳). در طیف XRD نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ پیکی مربوط به نقره ظاهر نشده است. دلیل این مسئله توزیع یکنواخت نقره بر روی سطح کاتالیزور، قرار گرفتن آن در سطح و عدم نفوذ آن به درون شبکه ZnO/SnO₂ می‌باشد. اندازه کریستالی ذرات با استفاده از فرمول دبی-شرر برای ZnO و SnO₂ به ترتیب ۱۷ و ۸ نانومتر محاسبه شده است.



شکل (۶): طیف XRD نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ حاوی ۵ درصد نقره و کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C

مورفولوژی نانوذرات ZnO/SnO₂ خالص و بارگذاری شده با نقره بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل (۷-الف) تصویر SEM نانوذرات ZnO/SnO₂ خالص نشان داده شده است. همانطوریکه در تصویر مشخص است نانوذرات ZnO/SnO₂ خالص کلسینه

^۱ Sheetlike

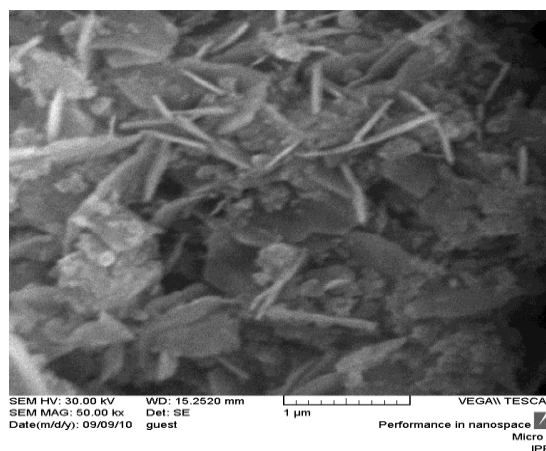


شکل (۸): طیف EDX نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ حاوی ۵ درصد نقره و کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C

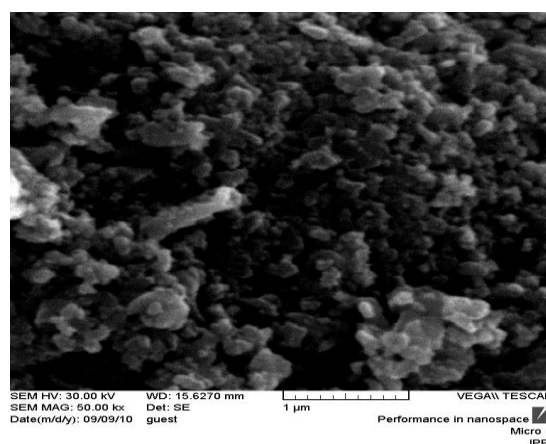
نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ بارگذاری شده با نقره فعالیت فوتوکاتالیزوری بیش-تری نسبت به نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ خالص در حذف AR27 را دارد. بیشترین فعالیت فوتوکاتالیزوری مربوط به نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ در دمای ۵۰۰°C می‌باشد. توزیع یکنواخت نقره بر روی سطح نانوکامپوزیت و عدم نفوذ آن به درون شبکه ZnO/SnO₂ سبب می‌شود که پیکی مربوط به نقره در XRD نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ ظاهر نگردد. تصاویر SEM نیز بیانگر تغییر مورفولوژی نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ در نتیجه بارگذاری با نقره می‌باشد. به نحوی که عمل بارگذاری نقره که همراه با افزایش دما همراه می‌باشد، سبب از بین رفتن مورفولوژی صفحه مانند نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ خالص می‌گردد.

نمونه بارگذاری شده با ۵٪ از Ag مقدار ۴٪ از Ag را نشان می‌دهد اختلاف مقادیر آنالیز شده و مقادیر استفاده شده در سنتزها می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی باشد به عنوان مثال به دلیل ضخامت بالای نمونه در SEM، پرتو الکترونی در قسمت وسیعی از ناحیه مورد نظر نفوذ کرده و مقدار متوسطی را می‌دهد که برای آنالیز ساختارهای ریز چندان مناسب نمی‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل (۷): تصویر SEM نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ خالص کلسینه شده در دمای ۴۰۰°C (الف)، تصویر SEM نانوکامپوزیت Ag-ZnO/SnO₂ حاوی ۵ درصد نقره و کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C (ب)

photocatalysis, Journal of Nanoparticle Research, 1, 439.

[9] Wang, C., Wang, X., Xu, B.Q., Zhao, J., Mai, B., Peng, P., Sheng, G., Fu, J., 2004, Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 168, 47.

[10] Li, Y., Feng, Y., Bai, H., Liu, J., Hu, D., Fan, J., Shen, H., 2023, Enhanced visible-light photocatalytic performance of black TiO₂/SnO₂ nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 960, 170672.

[11] Du, Q., Lin, Y., Cheng, S., Wei, D., Wang, Y., Zhou, Y., 2024, In situ synthesis of three-dimensional flower-like TiO₂/WO₃ heterojunction: Enhanced visible photocatalytic properties and theoretical calculations, Ceramics International, 50, 30605.

[12] Yang, W., Bu, Q., 2024, Microsphere structure enhances the photocatalytic performance of TiO₂-CdS heterojunction, Materials Letters, 367, 136619.

[13] Qiu, T., Chen, G., 2024, Degradation of naphthalene and anthracene using the CdS/ZnO with enhanced photocatalytic activities, Environmental Technology & Innovation, 36, 103741.

[14] Chankhanittha, T., Watcharakitti, J., Piyavarakorn, V., Johnson, B., Bushby, R.J., Chuaicham, C., Sasaki, K., Nijpanich, S., Nakajima, H., Chanlek, N., Nanan, S., 2023, ZnO/ZnS photocatalyst from thermal treatment of ZnS: Influence of calcination temperature on development of heterojunction structure and photocatalytic performance, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 179, 111393.

[15] Aguirre-Cortés, J.M., Munguía-Ubierna, Á., Moral-Rodríguez, A., Pérez-Cadenas, A.F., Carrasco-Marín, F., Bailón-García, E., 2024, Size-miniaturization of TiO₂-ZrO₂ coupled semiconductors to develop highly efficient visible-driven photocatalysts for the degradation of drugs in wastewater, Applied Surface Science, 670, 160609.

[16] Suliman, Z.A., Mecha, A.C., Mwasiagi, J.I., 2024, Effect of TiO₂/Fe₂O₃ nanopowder synthesis method on visible light

تعارض منافع

نویسنده هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام ندارد.

منابع

[1] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2003, Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157, 111.

[2] Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2004, Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 168, 39.

[3] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2004, Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162, 317.

[4] Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., Rasoulifard, M.H. and Khataee, A.R., 2005, Immobilization of TiO₂ nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye C.I. Direct Red 23, Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 40, 1605.

[5] Daneshvar, N., Rasoulifard, M.H., Khataee, A.R., Hosseinzadeh, F., 2007, Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder, Journal of Hazardous Materials, 143, 95.

[6] Obare, S.O., Meyer, G.J., 2004, Nanostructured materials for environmental remediation of organic contaminants in water, Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 39, 2549.

[7] Peng, F., Zhu, H., Wang, H., Yu, H., 2007, Preparation of Ag-sensitized ZnO and its photocatalytic performance under simulated solar light, Korean Journal of Chemical Engineering, 24, 1022.

[8] Beydoun, D., Amal, R., Low, G., McEvoy, S., 1999, Role of nanoparticles in

photocatalytic degradation of reactive blue dye, *Heliyon*, 10, e29648.

[17] Zhang, M., An, T., Hu, X., Wang, C., Sheng, G., Fu, J., 2004, Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO–SnO₂ coupled oxide, *Applied Catalysis A: General*, 260, 215.

[18] Sant, P.A., Kamat, P.V., 2002, Interparticle electron transfer between size-quantized CdS and TiO₂ semiconductor nanoclusters, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 198.

[19] Kuo, C.Y., Lin, H.Y., 2004, Effect of coupled semiconductor system treating aqueous 4-nitrophenol, *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39, 2113.

[20] Gouvea, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Duran, N., Peralta-Zamora, P., 2000, Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye and kraft effluent by Ag-doped ZnO, *Chemosphere*, 40, 427.

[21] Coleman, H.M., Chiang, K., Amal, R., 2005, Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water, *Chemical Engineering Journal*, 113, 65.

[22] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33.

[23] Kontapakdee, K., Panpranot, J., Prasertdam, P., 2007, Effect of Ag addition on the properties of Pd-Ag/TiO₂ catalysts containing different TiO₂ crystalline phases, *Catalysis Communications*, 8, 2166.

[24] Wang, W.W., Zhu, Y.J., Yang, L.X., 2007, ZnO-SnO₂ hollow spheres and hierarchical nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties, *Advanced Functional Materials*, 17, 59.

“Research article”

Synthesis of ZnO/SnO₂ nanocomposite loaded with silver via liquid impregnation method and investigation of its photocatalytic activity in removing an environmental pollutant under visible light irradiation

Leila Airemlou*

Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

*Corresponding author: leilaayramlo@yahoo.com

(Received: 12 August 2024, Accepted: 27 August 2024)

Abstract

In this research, ZnO/SnO₂ nanocomposite was first synthesized using the co-precipitation method, followed by the loading of silver at different percentages onto the nanocomposite via the liquid impregnation method. The photocatalytic activity of the synthesized materials in the removal of a dye pollutant (C.I. Acid Red 27) was evaluated under visible light. Material characterization was conducted using XRD and SEM-EDX methods. Through these analyses, the particle size, constituent phases, and morphology of the particles were determined. The photocatalytic activity results showed that the Ag-ZnO/SnO₂ nanocomposite exhibited higher activity than the ZnO/SnO₂ nanocomposite in pollutant removal. The highest photocatalytic activity was observed in the Ag-ZnO/SnO₂ nanocomposite with 5% wt. silver and a calcination temperature of 500°C, achieving a 95% removal of Acid Red 27 after 50 min of irradiation.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: ZnO/SnO₂, Ag-ZnO/SnO₂, Co-precipitation, Liquid impregnation, Photocatalytic activity, C.I. Acid Red 27