

سنتر و بررسی خواص نوری و فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی (ZnO) آلاینده شده با Si و Ti

بهزاد کوزه‌گر کالچی^{۱*}، مهدی موسایی^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۰۲، ش.ص ۷۱-۸۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۰۹)

چکیده

در این پژوهش نانوذرات اکسید روی به همراه افزودنی‌های Ti (۱۰ درصد مولی) و Si (۱۰ درصد مولی) به روش سل ژل سنتز شد. خواص نمونه‌ها (SZ, TZ, STZ) در مقایسه با اکسید روی خالص (ZnO=Z) مورد بررسی قرار گرفت. روش‌های SEM, XRD و UV-VIS برای بررسی فازهای کریستالی، مورفولوژی و اندازه ذرات، خواص نوری و فتوکاتالیستی نانوذرات استفاده شده است. خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش و با استفاده از تخریب رنگ متیلن بلو (MB) به-عنوان یکی از آلاینده‌های رنگی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد، تمامی نمونه‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد از فاز کریستالی اکسید روی تشکیل شده است. اندازه ذرات نمونه‌ها در حضور کاتیون فلزی ریزتر گردیده است. بررسی خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها حاکی از حضور مثبت آلاینده‌های فلزی برای بهبود خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها می‌باشد، به گونه‌ای که در نمونه به‌همراه آلاینده همزمان، نسبت به نمونه خالص ZnO و آلاینده جداگانه نمونه‌ها (SZ و TZ)، از بازده فتوکاتالیستی بالاتری برخوردار بوده است.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، آلاینده تیتانیوم/سیلیسیم، تخریب فتوکاتالیستی، خواص نوری.

۱- استادیار و عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی مواد- دانشگاه ملایر- ملایر- ایران

۲- فارغ التحصیل مقطع کارشناسی ارشد- مهندسی مواد- دانشگاه ملایر

*- نویسنده مسئول مقاله: b.kaleji@malayeru.ac.ir

پیشگفتار

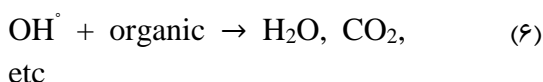
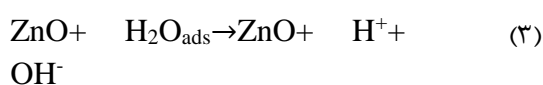
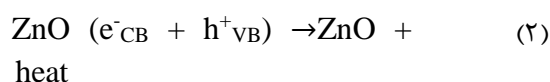
افزایش روز افزون آلاینده‌های گازی و آبی در سال‌های اخیر، منجر به توسعه زمینه‌های مطالعاتی و کاربردی فتوکاتالیست‌ها شده است. فتوکاتالیست‌ها، جزء آن دسته از کاتالیست‌هایی هستند که با تابش نور فعال شده و آلاینده‌های موجود در هوا یا آب را به مواد کم‌ضرر مانند آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌کنند. در طی سالیان دراز چندین نیمه‌هادی با خواص فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به TiO_2 (3.2 eV)، Fe_2O_3 (2.2 eV)، ZrO_2 (5 eV) و ZnO (3.3 eV) اشاره کرد. از میان این فتوکاتالیست‌ها اکسید روی و اکسید تیتانیوم برتری خود را در زمینه تحقیقات، بهینه‌سازی و کاربرد به اثبات رسانده است. دلیل این موفقیت را می‌توان در خصوصیتی چون غیر سمی بودن، سطح ویژه بالا، قیمت ارزان، قابلیت بازیافت، روش‌های مختلف ساخت و پایداری شیمیایی نوری بالای اکسید روی جستجو کرد. همچنین باید این نکته را مد نظر قرار داد که اکسید روی جزء ۵۰ ترکیب شیمیایی قابل دسترس می‌باشد که این امر موجب می‌گردد تا مدت زیادی به وفور و با قیمت مناسب بتوان از آن استفاده کرد [۱ و ۲].

اکسید روی، یک اکسید نیمه رسانا با باند ممنوعه گسترده (حدود ۳/۳ eV) و یک لبه باند هدایت است که تقریباً در سطح یکسان TiO_2 قرار دارد؛ اما میزان تحرک الکترون ZnO بیش‌تر از تحرک الکترون TiO_2 است [۳]. رفتار فتوکاتالیستی اکسید روی، می‌تواند منجر به تولید انواع اکسیژن فعال شود که توانایی تخریب و پروس‌ها را داشته و همچنین قادر به از بین بردن غشای سلول باکتریایی می‌باشد [۴].

هرگاه یک ذره فتوکاتالیست توسط فوتونی با انرژی بیش‌تر از انرژی نوار ممنوعه خود تحریک شود، الکترون-های نوار ظرفیت با جذب این فوتون برانگیخته شده و به نوار هدایت می‌روند و لذا جدایش زوج الکترون-حفره در ذره رخ می‌دهد. در برخورد مولکول‌های اکسیژن هوا با سطح، الکترون‌های آزاد به آن‌ها منتقل شده و رادیکال فعال $\text{O}^{\cdot -}$ ایجاد می‌شود. در این حالت سطح ماده بسیار فعال می‌شود به طوری که می‌تواند در برخورد با مولکول-های آب و جذب اتم هیدروژن، حفره را به آن منتقل کرده و رادیکال آزاد هیدروکسیل $\text{OH}^{\cdot -}$ تولید کند. رادیکال‌های

شدیداً فعال تولید شده، در تماس با مواد و ترکیبات آلی، آن‌ها را اکسید می‌کنند. روابط ۱ تا ۶ اصول واکنش‌های فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد [۵].

برای مثال بیش‌ترین نیمه‌هادی که در تحقیقات مورد استفاده قرار می‌گیرد، اکسید روی است که به عنوان اکسید پایه، اکسیژن و آب به‌عنوان واکنش‌گر مورد استفاده قرار می‌گیرند.



طی واکنش ۱، جفت الکترون-حفره در اثر جذب نور فرابنفش آزاد می‌گردد که این فرآیند به همراه آزاد شدن حرارت می‌باشد (واکنش ۲). در مرحله سوم، سطح نانوذرات اکسید روی با رطوبت موجود در هوا واکنش کرده (مرحله ۳) و H^+ و OH^- آزاد می‌گردد. مراحل ۴ و ۵ مهم‌ترین قسمت برای انجام واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. در طی این مراحل عامل هیدروکسیل‌های آزاد OH^{\cdot} تولید می‌شود (واکنش ۵) که نقش اساسی در تجزیه شدن آلاینده‌ها (واکنش ۶) دارد.

برای سنتز نانوساختارهای ZnO روش‌های شیمیایی و فیزیکی مختلفی وجود دارد. در بین روش‌های شیمیایی، روش‌های هیدروترمال، رسوب از حمام شیمیایی و روش سل-ژل بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. روش سل-ژل به دلیل سادگی و کم هزینه بودن روش نسبت به دیگر روش‌ها بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفته است [۶ و ۷]. آلاینیدن اکسید روی با فلزات واسطه و نجیب از کاربرد و توجه بیشتری برخوردار بوده است. کاتیون‌های فلزی Mn ، La ، Ce ، Eu ، In ، Mg و Al برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی بسیار موثر هستند [۸-۱۷]. مشخص شده است، آلاینیدن توسط کاتیون‌های فلزی با غلظت کم‌تر از ۲

استفاده شده است. از ترکیبات تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS= $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) و تیتانیوم بوتوکساید (TBT= $\text{TiO}_4\text{C}_{16}\text{H}_{36}$) به عنوان مواد تامین کننده کاتیون‌های فلزی Si و Ti استفاده شده است. همچنین برای پایداری سل از منواتانول آمین (MEA= $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) استفاده گردید.

برای تهیه سل اکسید روی، مقدار ۲۰ میلی لیتر اتانول و ۱/۲ میلی لیتر منواتانول آمین با هم مخلوط می‌شوند. سپس مقدار ۲/۴ گرم استات روی به آهستگی اضافه شد و بعد از حلالیت کامل اکسید روی، آب مقطر به عنوان عامل هیدرولیز قطره قطره به محلول اضافه شد. برای جلوگیری از تشکیل رسوب و پایداری سل، به میزان مناسب (یک صدم مول) از اسید نیتریک (HNO_3) به محلول اضافه شد.

در تمامی این مراحل، محلول بر روی همزن قرار دارد و به صورت پیوسته همزدن ادامه دارد تا محلول یکنواخت حاصل گردد. بعد از ۲ ساعت همزدن، سل شیری رنگ حاصل از پیش ماده استاتی اکسید روی، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق پیرسازی شد تا فرآیند هیدرولیز کامل شود. در ادامه به میزان ۱۰ درصد مولی از دو کاتیون فلزی Ti و Si با پیش ماده معرفی شده به طور آهسته در حین همزدن به سل اضافه شده و به مدت ۱ ساعت همزده می‌شود تا سل مورد نظر کاملاً همگن گردد. سل نهایی به دست آمده بر روی همزدن قرار داده شده و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تحت همزدن قرار می‌گیرد تا زله‌ای شدن سل ایجاد شود. در مرحله بعد زله‌های حاصل شده در آن (دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد) قرار داده شده تا کاملاً خشک شده و نهایتاً برای انجام عملیات کلسیناسیون به کوره منتقل شده و در دمای 450°C به مدت ۱ ساعت در اتمسفر معمولی کلسینه گردیده است.

روش‌های مشخصه‌یابی

برای بررسی ساختارهای کریستالی و فازهای تشکیل شده بعد از کلسینه کردن نمونه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips) مجهز به لامپ مس ($\text{Cu-K}\alpha$) با طول موج 0.154 نانومتر استفاده گردید. توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-XL30 Series) با ولتاژ $10-20$ kV بررسی شد.

درصد مولی خواص الکترونی، ساختاری اکسید روی را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۸].

تسنگ و همکاران [۱۹] در مطالعه خودشان، تاثیر درصد کاتیون Ti (۵ و ۱۰ و ۱۵ درصد) بر خواص نوری و ساختاری نانوذرات ZnO را بررسی کردند. در این تحقیق نانوذرات به روش سل-ژل سنتز شدند. نتایج سطح ویژه ذرات حاکی از افزایش آن در حضور آلاینده Ti در شبکه ZnO می‌باشد. افزایش درصد Ti در شبکه اکسید روی، منجر به افزایش باند ممنوعه اکسید روی در نمونه آلاییده شده گردیده است. نتایج حاصل از آنالیز اشعه ایکس در این تحقیق نشان دهنده کم شدن شدت پیک‌ها و افزایش پهنای پیک‌ها گردیده است که نشانگر ریزتر شدن اندازه بلورک در حضور کاتیون Ti می‌باشد.

نعیم و همکاران [۲۰] به بررسی اثر کاتیون فلزی Ti بر خواص نوری نمونه‌ها پرداختند و نتایج حاصل از کار تحقیقاتی حاکی از افزایش باند ممنوعه اکسید روی از $3/4$ به $3/6$ الکترون ولت می‌باشد.

کارهای تحقیقاتی دیگری در زمینه اثر Ti بر خواص الکتریکی و باند ممنوعه اکسید روی انجام شده است (لو و همکاران [۲۱]، پارک و همکاران [۲۲]). در این تحقیقات هم در اثر افزایش Ti به ZnO، باند ممنوعه افزایش یافته است.

در تحقیق دیگر [۲۳] تاثیر کاتیون Si بر خواص الکتریکی، ساختاری و فتولومینوسنس نانوذرات ZnO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق حاکی از جایگزینی کاتیون Si در شبکه اکسید روی می‌باشد. در اثر اضافه شدن کاتیون Si، باند ممنوعه نانوذرات آلاییده شده افزایش و اندازه بلورک (کریستال) کاهش یافته است [۲۳].

در این پژوهش، در ابتدا نانوذرات اکسید روی به همراه افزودنی همزمان Ti/Si به روش سل-ژل سنتز شده و در ادامه اثر افزودنی آلاینده‌های فلزی تیتانیوم و سیلیسیم بر خواص ساختاری، رفتار فتوکاتالیستی و خواص نوری نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

سنتز نانوذرات ZnO به همراه آلاینده فلزی

در این تحقیق از استات روی ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$) به عنوان پیش ماده اکسید روی و اتانول به عنوان حلال

ترتیب مربوط به صفحات با اندیس میلر (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) می‌باشند.

این الگو نشان دهنده ساختار وورتزیت هگزاگونالی و بلوری بودن نانوذرات اکسید روی می‌باشد [۲۵]. آلاینده شدن اکسید روی با کاتیون‌های فلزی Ti و Si (نمونه‌های TZ و SZ و STZ)، منجر به تشکیل پیک اضافی دیگر و همچنین فازهای واکنشی دیگر در ساختار وورتزیت اکسید روی نگردیده است که این امر نشان دهنده این مطلب می‌باشد که کاتیون‌های فلزی سیلیسیم و تیتانیوم در ساختار شبکه‌ای هگزاگونالی وورتزیت بصورت جانشینی قرار گرفته است [۲۶ و ۲۷].

تنها تغییرات قابل مشاهده در نمونه‌های پراش اشعه ایکس برای SZ، TZ و STZ، جابجایی جزئی پیک‌ها به سمت زوایای بزرگ‌تر نسبت به نمونه اکسید روی خالص (پیک اصلی اکسید روی در زاویه $36/2^\circ$ درجه و صفحه (۱۰۱)) می‌باشد که علت را می‌توان به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع کاتیون‌های آلاینده ($A = 0/6^\circ$ و Ti^{4+} و $A = 0/34^\circ$ و Si^{4+}) نسبت به Zn^{2+} ($0/68^\circ$) بیان نمود [۲۶-۲۸]. همچنین حضور کاتیون‌های فلزی منجر به کاهش اندازه بلورک نمونه‌ها (افزایش پهنای پیک) و کاهش شدت پیک‌ها گردیده است.

نتایج جدول ۱ بیانگر این مطلب می‌باشد که در اثر اضافه شدن Ti و Si، اندازه بلورک اکسید روی خالص از ۲۳ نانومتر به ۱۳ نانومتر برای نمونه STZ کاهش یافته است.

اندازه بلورک‌ها براساس رابطه دبابی-شرر در جدول ۱ برای نمونه‌ها گزارش شده است. محاسبه اندازه بلورک با فرمول شرر از طریق برنامه Expert High Score حاکی از ریزتر شدن اندازه بلورک در نمونه‌های آلاینده شده دارد. از طرفی با اضافه شدن کاتیون‌های فلزی، شدت پیک‌ها نسبت به ZnO بدون آلاینده کاهش پیدا کرده و پهن‌تر و باعث حذف برخی پیک‌ها شده است که نشان از حضور و جانشینی کاتیون‌ها در ساختار شبکه‌ای اکسید روی بوده که این امر نشان می‌دهد که حضور کاتیون‌های فلزی در واقع از رشد ذرات و کریستالیت‌ها شدن ممانعت کرده و باعث تغییرات در ساختار شبکه فضایی ZnO می‌باشد.

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها با بررسی تجزیه شدن محلول رنگی متیلن بلو (MB=10ppm) تحت تابش نور فرابنفش (Philips, UV lamp = 25 Watt, $\lambda=254$ nm) در حضور نمونه‌ها انجام پذیرفت. برای انجام آزمایش، به مقدار ۰/۱ گرم از نمونه پودری در محلول رنگی قرار داده شده و به مدت ۱ ساعت تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفت. در ادامه ۵ میلی لیتر از محلول برداشته شده و جهت جداسازی نانوذرات از محلول، عملیات سانتریفیوژ انجام شد.

در پایان از محلول جداشده، توسط دستگاه طیف سنجی اسپکتروسکوپی (Varian Cary 50 spectrophotometer) میزان جذب (A_0 و A_t) نمونه‌ها در طول موج ۶۶۴ نانومتر (ماکزیمم جذب متیلن بلو) اندازه‌گیری شد.

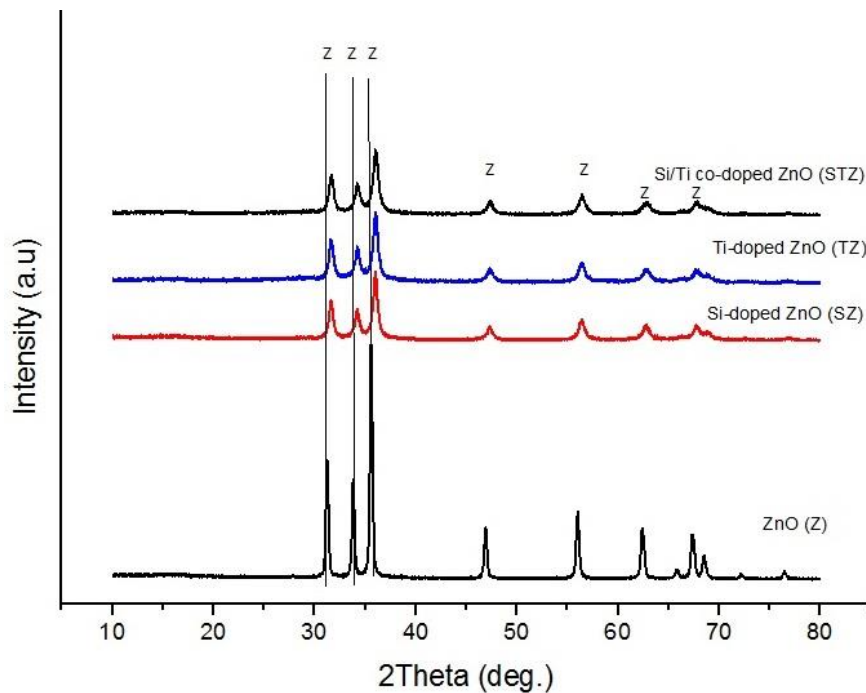
لازم به ذکر می‌باشد که قبل از اندازه‌گیری، محلول شامل نمونه پودری به مدت نیم ساعت در محیط تاریک برای رسیدن به جذب-واجذب تعادلی نگهداری شد. برای محاسبه درصد تجزیه شونده‌گی محلول رنگی از رابطه ۷ استفاده گردید که A_t میزان جذب محلول رنگی MB بعد از یک ساعت تابش فرابنفش در حضور نمونه پودری و A_0 میزان جذب محلول رنگی بعد از اضافه شدن نمونه پودری در محیط تاریک می‌باشد. η درصد تجزیه شدن آلاینده می‌باشد [۲۴].

$$\eta(\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 \quad (7)$$

نتایج و بحث

بررسی الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌ها

شکل ۱ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های اکسید روی (Z) و اکسید روی آلاینده شده با کاتیون‌های فلزی Ti و Si کلسینه شده در دمای $450^\circ C$ را نشان می‌دهد. پیک‌های قابل تشخیص در نمونه اکسید روی خالص (ZnO=Z) کاملا با موقعیت پیک‌های اکسید روی توده‌ای هماهنگی داشته و مطابق با کارت استاندارد آن (JCPDS no. 36-1451) می‌باشد. در این نمونه پیک-های اصلی ZnO در زوایای $31/7^\circ$ ، $34/4^\circ$ ، $36/2^\circ$ ، $47/5^\circ$ ، $56/6^\circ$ ، $62/8^\circ$ ، $66/3^\circ$ و $67/9^\circ$ و $69/1^\circ$ کاملا نمایان بوده که به



شکل ۱- الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه خالص اکسید روی (Z) و آلاینده شده با Ti/Si کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C

جدول ۱- مشخصات پیک اصلی نانوذرات اکسید روی خالص و آلاینده شده با Ti و Si

کد نمونه	زاویه موقعیت پیک (۱۰۱)	اندازه بلورک (نانومتر)
ZnO (Z)	۳۶/۱	۲۳
SZ	۳۶/۱۵	۲۱
TZ	۳۶/۲	۱۸
STZ	۳۶/۲۵	۱۳

بررسی خواص فتوکاتالیستی و نوری نانوذرات

این شکل مشاهده می‌شود، در اثر اضافه شدن کاتیون‌های فلزی به اکسید روی، طیف جذبی نمونه‌های آلاینده شده به سمت طول موج کم‌تر شیفت پیدا می‌کند [۲۹ و ۳۰]. لبه جذب (λ_{edge}) نمونه‌ها با خطوط غیرممتد در میزان جذب صفر برای محاسبه لبه جذب نشان داده شده است. با توجه شکل ۲-الف)، لبه جذب نمونه خالص در حدود ۳۷۵/۷ نانومتر و برای نمونه‌های

خواص نوری نانوذرات اکسید روی و اکسید روی آلاینده شده با کاتیون‌های فلزی با استفاده از طیف سنج UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور مقدار معینی از نمونه‌ها به اتانول اضافه شد و سوسپانسیون حاصل جهت انجام این آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲-الف) طیف جذبی نمونه‌های پودری از ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در

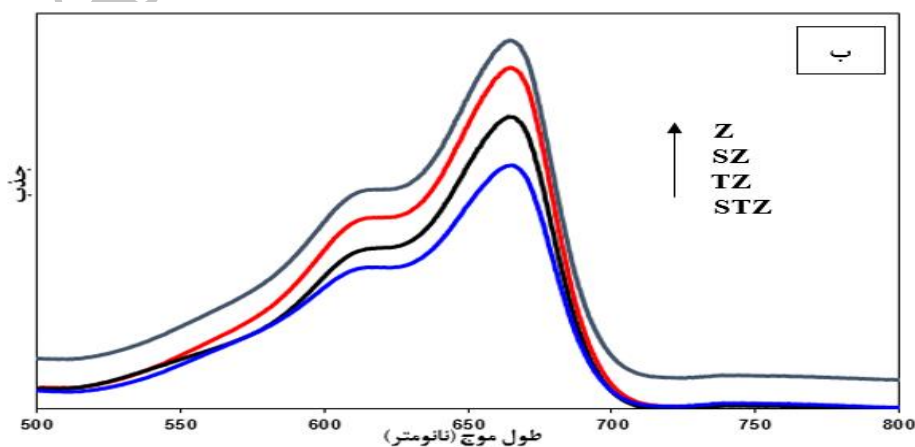
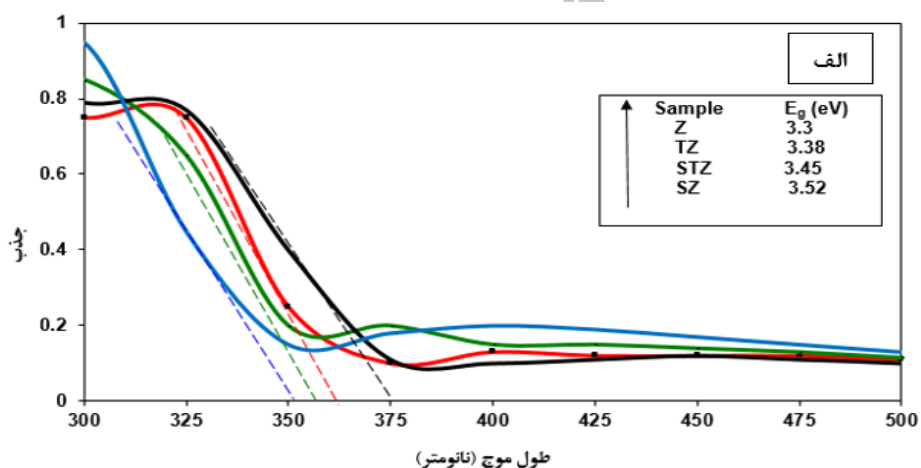
برای نمونه‌های STZ، TZ، SZ و Z به ترتیب برابر با ۰.۸۴٪، ۷۳٪، ۶۶٪ و ۴۶٪ می‌باشد. علت افزایش درصد تجزیه شدن محلول رنگی را می‌توان به اندازه ذرات ریزتر نمونه‌های آلاینده شده نسبت به نمونه خالص دانست. همچنین به دلیل اینکه باند ممنوعه نمونه‌های آلاینده شده نسبت به نمونه خالص اکسید روی ($E_g = 3.3 \text{ eV}$) بیش‌تر (شکل ۳) بوده و ترکیب مجدد الکترون-حفره سخت‌تر می‌باشد، میزان جذب بیش‌تر در محدوده تابش نور فرابنفش داشته و از خواص فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نمونه خالص برخوردار است.

تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ (باند ممنوعه) در شکل ۳ رسم شده است. همان‌گونه که مشخص است، باند ممنوعه نوری نمونه‌های آلاینده شده نسبت به نمونه خالص افزایش داشته است که این امر به دلیل ریزتر شدن اندازه ذرات نمونه‌های آلاینده شده می‌باشد [۳۱]. باند ممنوعه نمونه‌های TZ، STZ و SZ به ترتیب برابر با ۳/۳۸، ۳/۴۵ و ۳/۵۲ الکترون ولت می‌باشد.

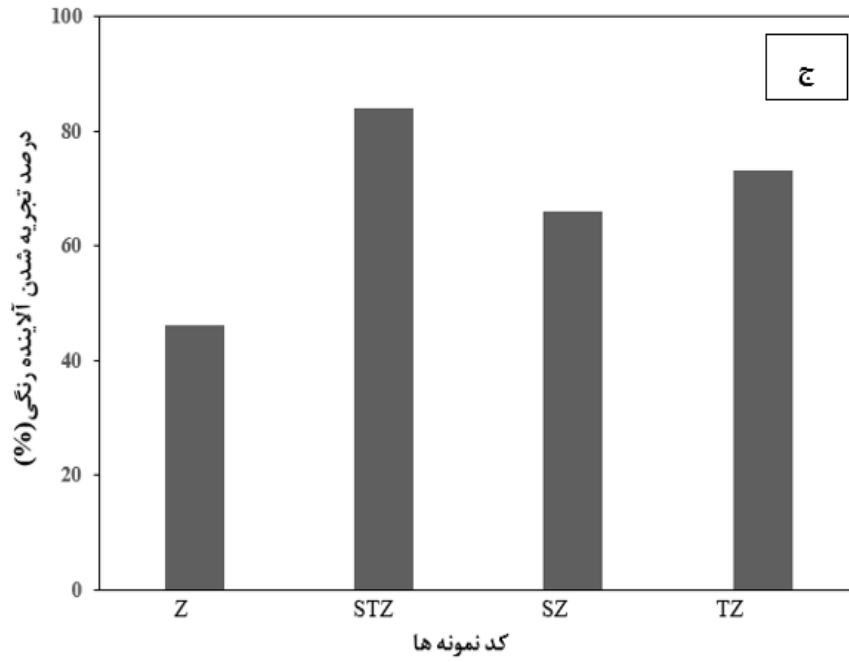
TZ، STZ و SZ به ترتیب برابر با ۳۶۶/۸، ۳۵۹/۴ و ۳۵۲/۳ نانومتر می‌باشد.

نتایج طیف جذبی محلول رنگی MB پس از یک ساعت تابش نور فرابنفش در حضور نمونه‌های پودری در شکل ۲-ب) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، محلول رنگی بعد از جداسازی نمونه‌های پودری توسط سانتریفیوژ، از جذب کمتری نسبت به محلول MB در حضور اکسید روی خالص (Z) برخوردار می‌باشد که این امر بدان معنی می‌باشد که پارامتر A_t برای نمونه‌های آلاینده شده نسبت به نمونه پودر اکسید روی خالص در طول موج ۶۶۴ نانومتر کم‌تر می‌باشد که با توجه به رابطه ۷، نمونه‌های آلاینده شده از درصد تجزیه شدن بالاتر محلول رنگی نسبت به نمونه خالص برخوردارند (شکل ۲-ج).

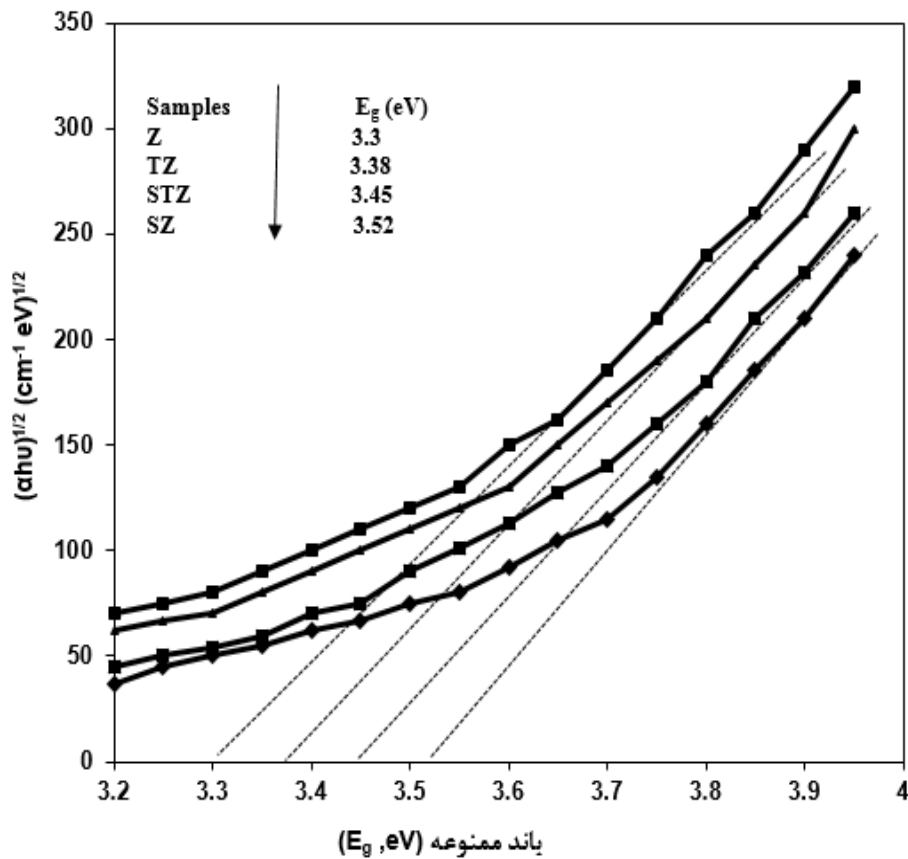
شکل ۲-ج) شکل ستونی درصد تجزیه شدن آلاینده رنگی را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، نمونه آلاینده شده با دو کاتیون بطور همزمان از درصد تجزیه شدن بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر برخوردار می‌باشد. درصد تجزیه شدن آلاینده



شکل ۲-الف: طیف جذبی نمونه‌ها ب: طیف جذبی محلول رنگی MB بعد از یک ساعت تابش نور فرابنفش



ادامه شکل ۲- ج: نمودار ستونی مربوط به درصد تجزیه شدن آلاینده در حضور نمونه‌ها



شکل ۳- باند ممنوعه نمونه‌ها

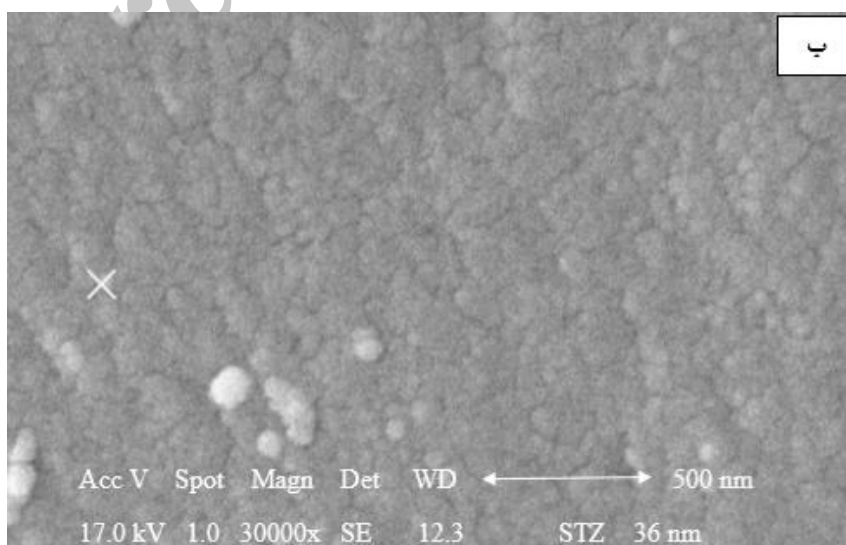
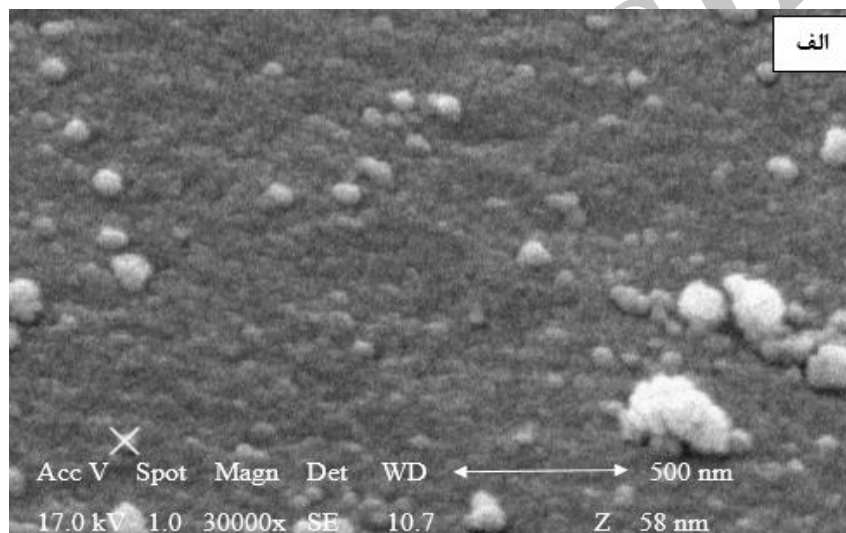
بررسی مورفولوژی نانوذرات

مورفولوژی نانوذرات اکسید روی (Z) و اکسید روی آلاییده شده با Ti و Si (STZ) به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات در شکل ۴ نشان داده شده است.

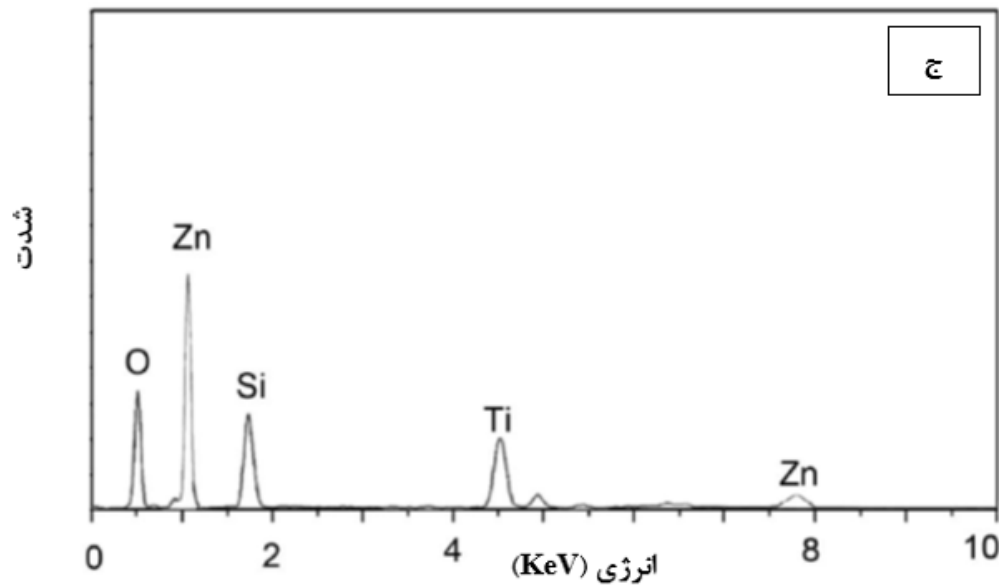
شکل ۴- (الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات اکسید روی خالص را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود، اندازه متوسط نانوذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است. بر طبق این شکل، محدوده اندازه ذرات را می‌توان ۵۰-۷۰ نانومتر گزارش نمود. شکل ۴- (ب)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه با بالاترین درصد تجزیه شونده آلاییده رنگی (STZ) را نشان می‌دهد. این تصویر حاکی از یکنواختی بالای نانوذرات آلاییده شده اکسید روی می‌باشد. اندازه ذرات برای نمونه STZ

کم‌تر از ۴۰ نانومتر می‌باشد. با توجه به این تصاویر مشاهده می‌شود که افزودن آلاینده‌های فلزی تاثیر بسیار خوبی بر کاهش اندازه ذرات نسبت به نمونه خالص داشته است.

آنالیز انرژی تفکیکی اشعه ایکس (EDX) روشی برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه، جهت مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه، براساس دریافت انرژی اشعه ایکس از هر سطح انرژی می‌باشد. شکل ۴- (ج) آنالیز انرژی تفکیکی از نمونه آلاییده شده به دو کاتیون فلزی بطور همزمان (STZ) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حضور سه کاتیون Zn, Ti و Si توسط پیک‌های مشخص شده بر روی شکل توسط این آنالیز کاملاً مشخص گردیده است. با توجه به اینکه عنصر روی به‌عنوان عنصر زمینه اصلی نمونه بوده، از شدت بالاتری برخوردار می‌باشد.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز انرژی تفکیکی (الف) اکسید روی خالص (Z) (ب) اکسید روی آلاییده شده با Si و Ti (STZ)



ادامه شکل ۴- ج) آنالیز انرژی تفکیکی از نمونه STZ

شده با کاتیون‌های فلزی نسبت به نمونه خالص اکسید روی افزایش داشته که منجر به افزایش خواص فتوکاتالیستی نمونه‌های آلاینده شده نسبت به نمونه خالص تحت تابش نور فرابنفش گردیده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با کاتیون‌های فلزی Ti و Si به روش سل-ژل با استفاده از مواد اولیه استات روی، ترکیبات تترااتیل اورتوسیلیکات و تیتانیوم بوتوکساید سنتز شد. ساختار، مورفولوژی، خواص فتوکاتالیستی و نوری نانوذرات با استفاده از تکنیک‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس در تمامی نمونه‌ها حضور فاز وورتزیت اکسید روی را نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات اکسید روی خالص با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی در محدوده ۷۰-۵۰ نانومتر بوده که در حضور آلاینده فلزی (STZ) به ۴۰ نانومتر کاهش یافته است. باند ممنوعه نمونه‌های آلاینده

References:

- 1- V. Parmon, A.V. Emeline, and N. Serpone, "Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis", International. Journal of Photoenergy, Vol. 4, pp. 91-131, 2002.
- 2- M. Andrew, S.L. Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis." Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, Vol. 108.1, pp. 1-35, 1997.
- 3- B. Li, T. Liu, Y. Wang, Z. Wang. "ZnO/graphene oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance", Journal of Colloid Interface Science, Vol. 377, pp. 114-21, 2012.
- 4- Q. Li, S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunet, M.V. Liga, D. Li, "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications" Water Research., Vol. 42, pp. 591-602, 2008.

- 5- D.Y. Goswami, "Engineering of solar photocatalytic detoxification and disinfection process." *Advances in Solar Energy*, Vol. 10, 1995.
- 6- Z. Chen, X.X. Li, N. Chen, H. Wang, G.P. Du, Y.M. Suen. Andy, "Effect of annealing on photoluminescence of blue-emitting ZnO nanoparticles by sol-gel method" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 62, pp. 252–258, 2012.
- 7- N. Prastomo, H. Muto, M. Sakai, A. Matsuda, "Formation and stabilization of tetragonal phase in sol-gel derived ZrO₂ treated with base-hot-water", *Materials Science and Engineering, B*, Vol. 173, pp. 99–104, 2010.
- 8- J. Zhong, S. Muthukumar, Y. Chen, Y. Lu, H.M. Ng, W. Jiang, E.L. Garfunkel, "Ga doped ZnO single-crystal nanotips grown on fused silica by metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letter*, Vol. 83, pp. 3401–3403, 2003.
- 9- C. Ronning, P.X. Gao, Y. Ding, Z.L. Wang, D. Schwen, "Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics", *Applied Physics Letter*, Vol. 84, pp. 783–785, 2004.
- 10- J. Jie, G. Wang, X. Han, Q. Yu, Y. Liao, G. Li, J. Hou, "Indium-doped zinc oxide nanobelts" *Chemical Physics. Letter*, Vol. 387, pp. 466–470, 2004.
- 11- L. Zhu, M. Zhi, Z. Ye, B. Zhao, "Catalyst-free two-step growth of quasiligned ZnMgO nanorods and their properties" *Applied Physics Letter*, Vol. 88, pp. 113106–113113, 2006.
- 12- R.C. Wang, C.P. Liu, J.L. Huang, S.J. Chen, "Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature" *Applied Physics Letter*, Vol. 88, pp. 23111–23113, 2006.
- 13- N. Palomera, M. Balaguera, S.K. Arya, S. Hernández, M.S. Tomar, J.E. Ramírez-Vick, S.P. Singh, "Zinc oxide nanorods modified indium tin oxide surface for amperometric urea biosensor" *Journal of Nanoscience and Nanotechnol*, Vol. 11, pp. 6683–6689, 2011.
- 14- W. Hao, M. Sun, H. Xu, T. Wang, "Al doped ZnO nanogranular film fabricated by layer-by-layer self-assembly method and its application for gas sensors" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, pp. 10649–10653, 2011.
- 15- P.V. Kamat, M. Flumiani, A. Dawson, "Metal-Metal and Metal-Semiconductor Composite Nanoclusters", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 202, pp. 269–279, 2002.
- 16- J.C. Xu, Y.L. Shi, J.E. Huang, B.Wang, H.L. Li, "Doping Metal Ions Only Onto the Catalyst Surface", *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, Vol. 219, pp. 351–355, 2004.
- 17- P. Pandey, R. Kurchania, F.Z. Haque, "Rare Earth Ion (La, Ce, and Eu) Doped ZnO Nanoparticles: Synthesized Via Sol-Gel Method: Application in Dye Sensitized Solar Cells, *Optics and Spectroscopy*, Vol. 119, No. 4, pp. 666–671, 2015.
- 18- M. Ramzan Parra, F.Z. Haque, "Structural and optical properties of polyvinyl pyrrolidone modified ZnO nanorods synthesized through simple hydrothermal process, *Optik*, Vol. 125, pp. 4629–4632, 2014.
- 19- Y.C. Tseng, Y.J. Lin, H.C. Chang, Y.H. Chen, C.J. Liu, Y.Y. Zou, " Effects of Ti content on the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles", *Journal of Luminescence*, Vol. 132, pp. 491–494, 2012.

- 20- M. Naeem, S. Qaseem, I.H. Gul, A. Maqsood, "Study of active surface defects in Ti doped ZnO nanoparticles", J. Appl. Phys. Vol. 107, pp. 124303-124307, 2010.
- 21- J.J. Lu, Y.M. Lu, S.I. Tsai, T.L. Hsiung, H.P. Wang, L.Y. Jang, "Conductivity enhancement and semiconductor-metal transition in Ti-doped ZnO films", Opt. Mater, Vol. 29, pp. 1548-1552, 2007.
- 22- Y.R. Park, K.J. Kim, " Optical and electrical properties of Ti-doped ZnO films: observation of semiconductor-metal transition", Solid State Commun. Vol.123, pp. 147-150, 2002.
- 23- G. Bajpai, T. Srivastava, S. Kumar, P. Shirage, and S. Sen, "Structure, electronic and photoluminescence study of Si doped ZnO nano-particles", Materials Science and Engineering Vol. 149, pp. 1-7, 2016.
- 24- R.W. Baker, Membrane technology and application. Wiley Pub, Chichester, 2004.
- 25- S. Cho, "optical properties of ZnO films grown on sapphire substrates subjected to substrate temperature", J. Korean Phys. Soc. Vol. 49 (3), pp. 985-988, 2006.
- 26- J.J. Lu, Y.M. Lu, S.I. Tsai, T.L. Hsiung, H.P. Wang, L.Y. Jang, "Conductivity enhancement and semiconductor-metal transition in Ti-doped ZnO film", Opt. Mater. Vol. 29, pp. 1548-1552, 2007.
- 27- R. Chowdhury, P. Rees, S. Adhikari, S.P. Wilks. "Electronic structures of silicon doped ZnO, Physica B Condensed Matter, Vol. 405, pp. 1980-1985, 2010.

روش سل ژل"، مجله مواد نوین، دوره ۴، شماره ۱۳، ص ۱-۱۲، ۱۳۹۲.

29- C. Vatankhah, A. Ebadi. "Quantum Size Effects on Effective Mass and Band gap of Semiconductor Quantum Dots" Research Journal of Recent Sciences, Vol. 2, pp. 21-24, 2013.

30- S.M. Soosen, K.C George, "Optical properties of ZnO nanoparticles" SB Academic Review, pp. 57-65, 2009.

31- Y.C. Tseng, Y. Li, H.C. Chang c, Y.H. Chen, C.J. Liu, Y.Y. Zou, "Effects of Ti content on the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles", Journal of Luminescence, Vol. 132, pp. 491-494, 2012.

۲۸- الف. حیدری، م. جعفری و ع. صفار تلوری، "سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت های نانوکریستالی اکسیدروی با سطح ویژه بالا نشانده شده در زمینه سیلیکا- آلومینا به