

سنتز و بررسی نانوکامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO-Ag}$ به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه رنگزای دایرکت یلو

لیلا کیانی^۱، سید علی حسن زاده تبریزی^{۲*}، علی صفار^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳ استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۲/۲۱

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۵/۱۹

رنگزای دایرکت یلو یکی از رنگزاهای موجود در پساب صنایع رنگرزی است که برای محیط زیست خطرات زیادی دارد. هدف از تحقیق حاضر، جذب و تخریب رنگزای دایرکت یلو با استفاده از نانوکامپوزیت سه جزئی $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO-Ag}$ با استفاده از روش فوتوکاتالیستی است. نمونه‌ها با استفاده از روش رسوبی دو مرحله‌ای سنتز شدند و مشخصه‌یابی پودرهای سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های مختلفی مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی مادون قرمز، آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی انجام شد. پراش پرتو ایکس نشان داد با افزایش درصد نقره اندازه کریستال‌های اکسید روی افزایش پیدا می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده نانوذرات کامپوزیتی سنتز شده با ۳ درصد نقره دارای محدوده‌ی اندازه ذرات ۲۰ تا ۳۰۰ نانومتر بود. بررسی طیف جذبی فرابنفش-مرئی پودرهای سنتز شده نشان داد با افزودن اکسید کبالت و نقره فلزی به اکسید روی جذب آن در طیف مرئی افزایش می‌یابد. محاسبه‌ی شکاف انرژی بیانگر آن است که افزایش مقدار نقره باعث کاهش شکاف انرژی نانوکامپوزیت می‌شود. بررسی نوع پودر در فرایند تخریب رنگزای دایرکت یلو نشان داد با افزایش نقره به کامپوزیت اکسید کبالت-اکسید روی باعث افزایش تخریب رنگ از ۷۱ درصد به ۸۹ درصد می‌شود؛ اما با افزایش بیش از حد نقره، نانوذرات نقره به‌عنوان محل تجمع بارهای الکترون‌ها عمل کرده و با جذب حرارت به خود باعث بازترکیب آن‌ها خواهد شد و سینتیک تخریب را کاهش می‌دهد.

مقاله

اکسید روی-اکسید کبالت، نقره، فوتوکاتالیست، شکاف انرژی، رنگزای دایرکت یلو

واژگان کلیدی

Facile Synthesis and Investigation of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO-Ag}$ Nanocomposites as Efficient Photocatalysts for Decomposition of Direct Yellow Dye

L. Kiani¹, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi^{2*}, A. Saffar-Teluri³

1. M.Sc. Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran
2. Associate Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran
3. Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Abstract

Direct yellow is one of the contaminations in the wastewater, which is dangerous for environmental health. In the present study, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO-Ag}$ nanocomposite was synthesized as a photocatalyst using two-stage precipitation method. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy, differential thermal and weight loss analysis, and UV-Vis spectroscopy. XRD patterns showed that the size of ZnO crystallites increase with increasing the silver content. SEM micrographs showed that the size of particles in the sample with 3% silver was in the range of 20-300 nm. UV-Vis absorption spectrum of the prepared powders revealed that absorption in the visible region increases by adding metallic Ag. Calculation of the band gap energy indicated that by increasing the Ag content, the band gap energy of the samples decreases. Investigation of photocatalyst behavior for degradation of direct yellow dye exhibited that by adding 3% Ag to $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ nanocomposite, the degradation efficiency improved from 71% to 89%. However further increase of Ag reduced the degradation kinetics, because Ag nanoparticles act as sites for accumulation of electrons and recombination of electron-hole pair.

Keywords

Zinc Oxide-Cobalt Oxide; Silver; Photocatalyst; Band Gap Energy; Direct Yellow Dye

۱- مقدمه

مهم‌ترین آلودگی‌های امروزه صنایع، رنگ‌های آلی مورد استفاده در صنایع نساجی و رنگرزی هستند. ورود این آلودگی‌ها به درون آب و رها شدن در محیط‌زیست و در آب‌های موجود، در نهایت باعث ورود آن‌ها به خاک و یا محیط‌زیست جانوران دریایی و یا آبی خواهد شد. ورود این عوامل موجب مسموم شدن و یا از بین رفتن بسیاری از جانوران خواهد شد که با آن‌ها در تماس بوده‌اند. در نهایت چرخه محیط‌زیست بر هم خورده و زیان اصلی متوجه زندگی انسان خواهد بود [۱-۳].

یکی از روش‌های مناسب و کارا برای حذف و تخریب رنگ‌های آلی که در چند دهه گذشته توسعه یافته است استفاده از فوتوکاتالیست‌ها است. فوتوکاتالیست‌ها نیمه‌هادی‌های پیشرفته‌ای هستند که با استفاده از مکانیزم‌های جذب نور در ساختار نواری خود می‌توانند باعث ایجاد الکترون و حفره شده و توسط این عوامل باعث واکنش تخریب ساختار رنگ شود. این تکنولوژی پیشرفته می‌تواند در سیستم‌های حفاظت زیست‌محیطی مانند تصفیه هوا، تصفیه آب و بسیاری از موارد دیگر به کار رود [۴].

نیمه‌هادی‌های زیادی دارای شکاف انرژی با انرژی کافی برای انجام فرایندهای فوتوکاتالیستی هستند که با استفاده از این توانایی می‌توان برای واکنش‌های مطلوب برای تخریب و حذف رنگ‌های آلی استفاده نمود. از میان این نیمه‌هادی‌ها می‌توان اکسید تیتانیوم [۵]، اکسید آهن، اکسید روی [۶]، اکسید قلع [۶]، سولفید روی و سولفید کادمیم [۵] را نام برد. همچنین بسیاری از نیمه‌هادی‌های جدید با ساختارهای اسپینلی مانند آلومینات روی [۷] و آلومینات مس [۸] نیز در این مورد استفاده شده‌اند. در این میان نیمه‌هادی اکسید روی با شکاف انرژی معادل ۳.۳۷ الکترون ولت به دلیل خواص خود مانند پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، حساسیت نوری بالا، ماهیت غیر سمی، خواص کاتالیستی و راندمان بالا در تولید الکترون‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۹، ۱۰].

کامپوزیت کردن مواد باعث افزایش کارایی مواد می‌شود؛ اما این افزایش کارایی از جنبه‌های مختلفی مورد بررسی قرار می‌گیرد و از راه‌های مختلفی می‌تواند عملکرد ماده را تغییر دهد. کامپوزیت کردن می‌تواند بسته به نوع مواد و ترکیب‌ها باعث افزایش سطح ویژه، به تعویق افتادن استحاله‌های فازی، افزایش فصل مشترک بین فازها، افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی از طریق جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره و بسیاری از موارد دیگر شود؛ اما از انواع پیشرفته کامپوزیت‌های موجود، نانوکامپوزیت‌ها هستند. این مواد با اختلاط در مقیاس نانو و ایجاد فصل مشترک‌های ریز و بسیار کوچک می‌توانند بسیار از خواص ماکروسکوپیکی مواد را تغییر دهند [۱۱-۱۷]. کامپوزیت کردن اکسید روی با مواد بسیاری مورد تحقیق قرار گرفته است و خواص آن با کامپوزیت کردن با فازهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱، ۱۵-۱۸].

اکسید کبالت دارای شکاف انرژی ۲.۳ الکترون ولت نیز یکی از موادی است که به دلیل خواص فوق‌العاده آن در بسیاری از تحقیقات مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰، ۱۹-۲۱]. این ترکیب نیز دارای خواص فوتوکاتالیستی مناسبی برای از بین بردن ترکیبات آلی است. این ترکیب نیز با مواد دیگر کامپوزیت شده و خواص آن بررسی شده است [۲۲، ۲۳]. یکی از کامپوزیت‌های مهمی که در این خصوص مورد بررسی قرار گرفته است، نانوکامپوزیت اکسید کبالت با اکسید روی است. ترکیب این دو ماده می‌تواند باعث ایجاد اتصال p-n و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در این مواد شود [۲۴]. یکی دیگر از راه‌های افزایش خواص فوتوکاتالیستی در مواد اضافه کردن فلزات نجیب در کنار آن‌ها است. از جمله فلزاتی مانند طلا، پلاتین و نقره می‌توانند باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در مواد شوند که در تحقیقات بسیاری در کنار اکسید روی و دیگر ترکیبات کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۲، ۲۳، ۲۵].

با توجه به تحقیقات پیشین اثر افزودن چندین فلز واسطه تاکنون بر خواص فوتوکاتالیست‌ها بررسی شده است ولی تاکنون بر خواص فوتوکاتالیستی کامپوزیت اکسید روی-اکسید کبالت با حضور نانوذرات نقره انجام نشده است. همچنین برخلاف اینکه تاکنون از فوتوکاتالیست‌ها برای تخریب مواد شیمیایی مختلف استفاده شده است ولی تحقیقات کمی بر جذب و تخریب نوری رنگزای دایرکت یلو متمرکز شده‌اند؛ بنابراین هدف از تحقیق حاضر بررسی اثر افزودن مقادیر مختلف نقره بر خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید روی-اکسید کبالت و نقش آن بر افزایش مکانیزم تخریب رنگزای دایرکت یلو است. در این تحقیق با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، Reflective UV-Vis و TGA به ترتیب اندازه ذره و مورفولوژی، پیوندهای اتمی، اندازه کریستالیت‌ها، خواص نوری و خواص حرارتی نمونه‌های سنتز شده بررسی می‌شود. همچنین اثر پارامترهای pH، درصد کاتالیزور و درصد نقره در نانوکامپوزیت بر جذب و تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت یلو مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق عبارت‌اند از کلرید کبالت (CoCl_2)، استات روی ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، نیترات نقره (AgNO_3)، سدیم بی‌کربنات (NaHCO_3)، آمونیاک (NH_4OH)، اسید هیدروکلریدریک (HCl) و رنگزای دایرکت یلو ($\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$). کلیه مواد استفاده شده از محصولات شرکت مرک آلمان خریداری شد. تمامی مواد بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی و یا فراوری اولیه مورد استفاده قرار گرفت. آب استفاده شده در مراحل سنتز و شستشو، آب دو بار تقطیر بود. در ضمن برای شستشوی رسوبات، اتانول آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز اکسید کبالت

به منظور سنتز اکسید کبالت، ابتدا مقدار ۲۵ میلی لیتر آب درون بشر ریخته شد و سپس به آن مقدار ۳/۳۹ گرم کلرید کبالت اضافه شد و تا انحلال کامل روی همزن مغناطیسی به آن زمان داده شد. محلول سدیم بی کربنات به طور جداگانه با اضافه کردن ۱/۲ گرم سدیم بی کربنات به ۱۵ میلی لیتر آب تهیه شد. بعد از انحلال کامل هر دو محلول در حال چرخش، محلول سدیم بی کربنات به آرامی و به صورت قطره قطره به محلول کلرید کبالت اضافه شد. بعد از اتمام این مرحله pH محلول برابر با ۷ بود. در این مرحله حدود یک ساعت به محلول زمان داده شد و بعد از آن برای مدت ۱ ساعت در حمام یخ قرار داده شد. رسوبات تشکیل شده فیلتر شد و ۳ مرحله با آب شستشو داده شد و به منظور خشک کردن در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰°C قرار گرفت. پس از خشک شدن کامل رسوبات در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد [۲۲].

۲-۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت ZnO-Ag-Co₃O₄

پس از سنتز اکسید اسپینلی کبالت به منظور کامپوزیت سازی آن، اکسید روی به همراه نقره به آن اضافه شد. در این مرحله ابتدا مقادیر استات روی درون ۱۰۰ میلی لیتر آب به همراه نیترات نقره حل شد. پس از انحلال کامل، به آن مقادیر محاسبه شده از اکسید کبالت افزوده شد. سپس در حال هم زدن روی همزن مغناطیسی، به صورت قطره به قطره به آن آمونیاک افزوده شد تا زمانی که pH آن به ۸ برسد. رسوبات تولید شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد و سپس توسط کاغذ صافی فیلتر شد و در آون و در دمای ۹۰°C خشک شد. در نهایت رسوبات خشک شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. نرخ گرمایش کوره ۱۰ درجه بر دقیقه بود. در جدول ۱ مشخصات و درصد اجزاء پودرهای سنتز شده نشان داده شده است. در این تحقیق مقدار اکسید کبالت ثابت در نظر گرفته شد و نسبت مقادیر اکسید روی و نقره به هم متغیر بود به نحوی که جمع درصد وزنی اکسید روی و نقره فلزی در ترکیب به ۹۰ درصد وزنی می رسید [۲۶].

جدول ۱: مشخصات اجزای پودرهای سنتز شده

کد نمونه	درصد وزنی	
	اکسید کبالت	اکسید روی
CoZnAg0.01	۱۰	۸۹
CoZnAg0.03	۱۰	۸۷
CoZnAg0.05	۱۰	۸۵
CoZn	۱۰	۹۰
ZnAg	۰	۹۹

۲-۲-۳- مشخصه یابی

رفتار حرارتی نمونه ها با روش آنالیز حرارتی همزمان TGA مدل Q600 ساخت شرکت TA آمریکا مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی انواع ترکیب های آلی و معدنی از روش طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با دستگاه PerkinElmer FT-IR مدل ۱۶۵۰ استفاده شده است. جهت بررسی نمودن ساختار کریستالی فازهای سنتز شده اکسید کبالت و کامپوزیت های آن با روی و نقره از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل X'pert دارای جریان ۳۰ میلی آمپر و همچنین ولتاژ ۴۰ کیلوولت استفاده گردید. لامپ کاتدی مورد استفاده از جنس فلز مس دارای طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم بود. از رابطه شرر (رابطه ۱) جهت محاسبه اندازه کریستال ها از الگوی پراش پرتو ایکس مورد استفاده قرار گرفت.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه θ زاویه پراش، d اندازه کریستال، λ طول موج لامپ پرتو ایکس، β تمام عرض پیک در نصف ماکزیمم شدت است. آنالیز و بررسی شیمیایی، ترکیب، ویژگی های سطح و مورفولوژی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی شرکت TE-SCAN (مدل MIRA3، کشور جمهوری چک) انجام گرفت. از دستگاه طیفسنجی انعکاسی نفوذی Shimadzu UV 3600 از دستگاه طیفسنجی انعکاسی نفوذی UV-Vis-NIR برای شناسایی ویژگی نوری مواد تولید شده استفاده گردید. طیف جذبی UV-Vis نمونه های تولید شده دارای درصدهای متفاوت اکسید روی و نقره، در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۹۰۰ نانومتر با بهره گیری از طیفسنج، ثبت گردید.

۲-۲-۴- آزمون فوتوکاتالیستی

برای تهیه ی محلول های با غلظت مشخص ابتدا با حل کردن ۵۰ میلی گرم پودر دایرکت یلو محلول مادر تهیه شد. سپس با رقیق کردن آن محلول های با حجم مشخص تهیه شد. برای اندازه گیری غلظت رنگ بعد از انجام عملیات جذب و یا تخریب، نمودار استاندارد از دایرکت یلو تهیه شد و جذب آن ها با دستگاه طیفسنج فرابنفش - مرئی (شرکت Optizen مدل 3220UV، کشور) در طول موج ۳۹۵ نانومتر اندازه گیری شد. تخریب رنگزای دایرکت یلو توسط نمونه های مختلف سنتز شده در pH های مختلف، مقادیر فوتوکاتالیست، نوع کامپوزیت و غلظت های مختلف رنگزای دایرکت یلو مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تخریب پودرها ابتدا در pH های اسیدی، بازی و خنثی در زمان ثابت تخریب رنگ بررسی شد. در مرحله ی بعد با انتخاب pH بهینه به دست آمده، میزان تخریب رنگزای دایرکت یلو بر روی پودرهای با درصد اجزاء متفاوت اندازه گیری شد. بدین منظور میزان ۰/۰۱ گرم از هر نمونه به ۱۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ppm ۱۰ اضافه شده و تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفت. نانو کامپوزیت

ساختاری و تجزیه‌ی هیدروکسید روی تشکیل شده می‌باشد که با پیک گرماگیر در حدود 133°C آغاز می‌شود. پیک گرماگیر موجود در 243°C مربوط به مرحله‌ی تجزیه‌ی هیدروکسید روی و دیگر ترکیبات سنتز شده است [۲۳]. در مرحله‌ی سوم کاهش وزنی معادل ۲۸ درصد بین دمای 200°C تا 400°C صورت گرفته است. همچنین پیک گرمای موجود در 326°C مربوط به تبدیلات فازی حد واسط $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{OH})_y$ به ZnO است. کاهش وزن کلی در حدود ۴۲ درصد به دست آمد و بعد از حدود 350°C هیچ‌گونه کاهش وزن و یا تغییراتی دیده نشد.

۳-۲- طیف‌سنجی FT-IR

نتایج آنالیز FT-IR به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف FT-IR پیک‌های موجود در عدد موج‌های 487 ، 466 ، 447 و 132 cm^{-1} و پیک‌های موجود در 613 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Zn-O [۲۷] و پیک‌های موجود در عدد موج‌های 570 و 673 cm^{-1} مربوط به پیوند Co-O [۲۸] هستند. همان‌طور که مشخص است بعد از کلسیناسیون نمونه‌ها، پیک مربوط به پیوند Zn-O دارای شدت بیشتری شده است که مربوط به

موجود در محلول با استفاده از سانتریفیوژ جدا شده و میزان تخریب آن در دستگاه طیف‌سنج UV-Vis با استفاده از نمودار کالیبراسیون اندازه‌گیری شد. میزان رنگ تخریب شده با استفاده از رابطه (۲) تعیین شد.

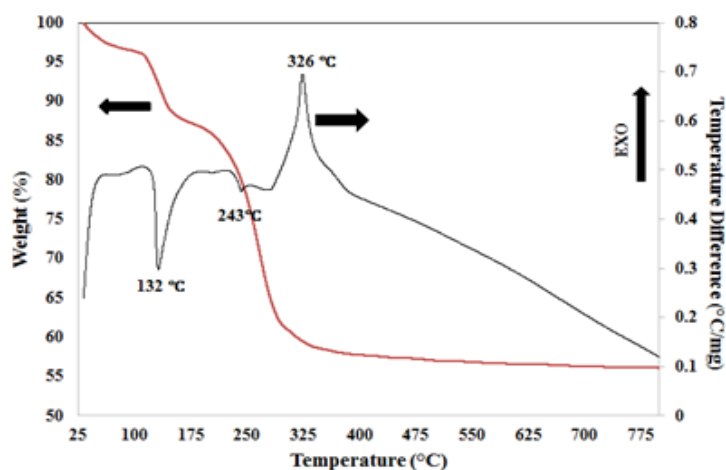
$$C = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

در رابطه‌ی فوق C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی محلول است.

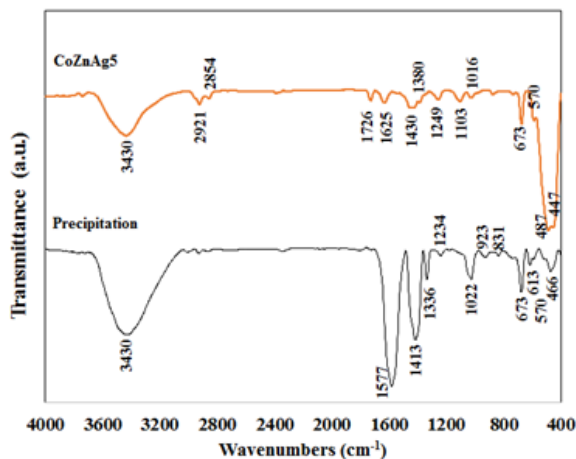
۳- نتایج و بحث

۳-۱- رفتار حرارتی نمونه‌ها

در شکل ۱ آنالیز DTA-TGA از رسوبات خشک شده از نمونه‌ی CoZnAg0.05 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کاهش وزن رسوبات سنتز شده در سه مرحله اتفاق افتاده است. کاهش وزن از دمای اتاق تا حدود 113°C در حدود ۴ درصد وزنی بود که مربوط به رطوبت باقی‌مانده در رسوبات و یا رطوبت جذب‌شده از محیط است. از دمای 113°C تا حدود 200°C کاهش وزن در حدود ۱۰ درصد صورت گرفته است که مربوط به خروج آب



شکل ۱: آنالیز حرارتی رسوبات سنتز شده



شکل ۲: طیف FT-IR از نمونه‌های رسوب و پودر کلسینه شده در دمای 500°C

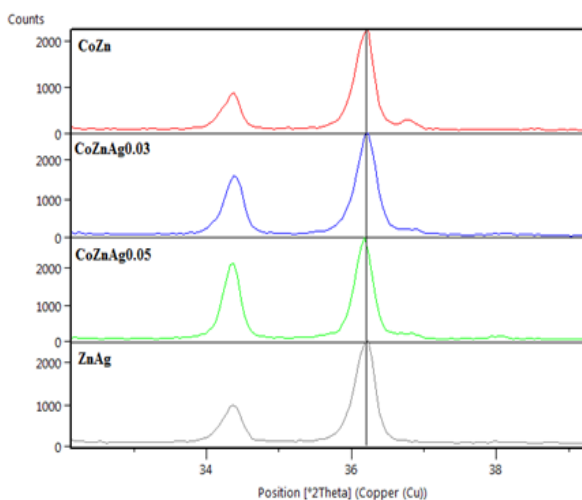
هگزاگونال با ساختار ورتزیت با شماره کارت استاندارد (JCPDS، no. 00-005-0664) دیده می‌شوند که در آن پیک‌های دیده شده در زوایای $36/25$ ، $31/75$ ، $34/44$ و $56/55$ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (101) ، (100) ، (002) و (110) که چهار پیک با بالاترین شدت هستند، می‌باشند. همچنین پیک دیده شده در زاویه $38/13$ درجه مربوط به صفحه (111) از فاز نقره فلزی یا شماره کارت استاندارد (JCPDS، no. 96-110-0137) است که وجود نقره فلزی در سیستم را تأیید می‌کند؛ اما با توجه به مقادیر بسیار کم نقره در سیستم فقط یک پیک کوچک از آن دیده شد. قابل ذکر است که هیچ‌گونه پیکی مبنی بر حضور فاز اضافی در سیستم وجود ندارد.

به دلیل سنتز هم‌زمان اکسید روی و نقره به صورت محلولی از روش‌های شیمیایی احتمال دوپ شدن عناصر در فاز دیگری وجود دارد. به منظور بررسی دوپ شدن نقره در اکسید روی جایجایی پیک‌های اکسید روی بررسی شد. در شکل ۴ تصویر بزرگنمایی شده از پیک موجود در $36/25$ درجه مربوط به اکسید روی نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است می‌توان دید که جایجایی خاصی در شبکه رخ نداده است. با این وجود می‌توان گفت که اتم‌های نقره به صورت جداگانه تشکیل فاز داده و درون شبکه اکسید روی وارد نشده‌اند و یا اینکه به مقدار بسیار کمی وارد شبکه شده است که تأثیرگذار نبوده است که با توجه به اختلاف شعاع اتمی یون نقره (115 pm) و یون روی (74 pm) و اینکه یون نقره از یون روی بسیار بزرگ‌تر است امکان ورود یون نقره به درون شبکه روی و دوپ شدن آن وجود ندارد و یا اینکه به مقدار اندک وارد شبکه می‌شود. این عدم دوپ شدن برای نقره در شبکه TiO_2 نیز گزارش شده است [۳۴]. یکی دیگر از تأثیراتی که اضافه

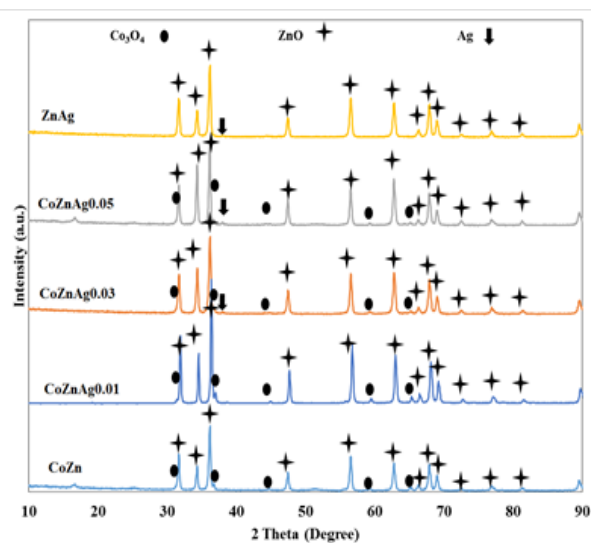
اکسیداسیون روی در طی کلیناسیون و تشکیل پیوندهای بیشتری از آن شده است؛ اما در مورد اکسید کبالت احتمالاً به دلیل درصد کم آن تغییری در شدت آن دیده نشد. همچنین لازم به ذکر است که پیک‌های مربوط به عدد موج‌های 670 cm^{-1} مربوط به یون‌های موجود در مکان‌های اکتاهدرال ساختار اسپینل هستند [۲۸]. باندهای خمشی در عدد موج‌های در حدود 831 و 923 و 1380 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات خمشی یون‌های نیترات هستند [۲۹]. باندهای مشاهده شده در 1016 ، 1022 ، 1413 و 1430 cm^{-1} به دلیل باندهای کششی پیوند C-O است [۳۰]. پیک‌های دیده شده در عدد موج‌های 1336 و 1625 cm^{-1} نیز می‌تواند به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه COO^- مربوط باشد و باند کششی ارتعاشات گروه‌های کربونیل در 1577 cm^{-1} دیده می‌شود [۳۱]. همچنین عدد موج در محدوده 3430 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات متقارن پیوند O-H مربوط به آب ساختاری یا آب جذب شده است [۳۲]. باندهای موجود در عدد موج‌های 2854 و 2921 cm^{-1} نیز احتمالاً به دلیل وجود پیوند C-H است [۳۳].

۳-۳- پراش پرتو ایکس

در شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده و کلینسینه شده در دمای 500°C در این پژوهش نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌های دارای اکسید کبالت، پیک مبنی بر حضور ساختار اسپینلی اکسید کبالت با شماره کارت استاندارد (JCPDS، no. 00-042-1467) مشاهده می‌شود. پیک‌های مشاهده در زوایای $36/85$ ، $31/27$ ، $65/23$ و $44/81$ درجه مربوط به صفحات (311) ، (220) ، (440) و (400) از فاز اسپینلی است. به دلیل درصد کم این فاز پیک‌های بسیار کوچکی با شدت کم از آن دیده می‌شوند. نتایج FT-IR نیز تأیید کننده تشکیل فاز اسپینلی اکسید کبالت بود. در تمامی نمونه‌ها فاز اکسید روی



شکل ۴: تأثیر مقادیر مختلف نقره بر پیک‌های اکسید روی



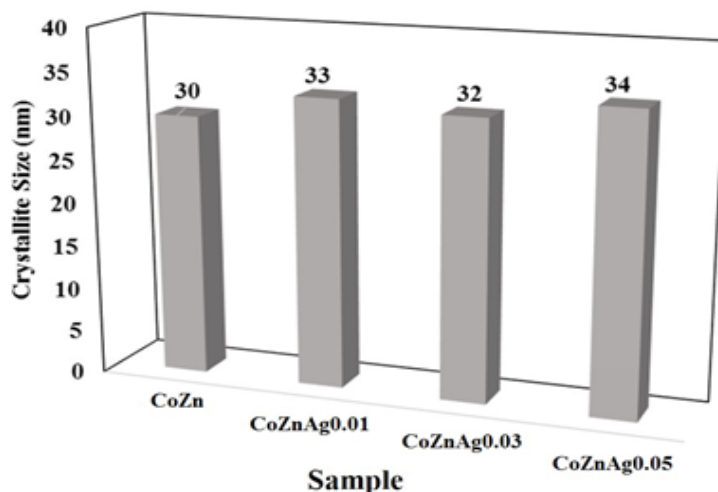
شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده

شکل ۶-ب تصاویر مربوط به نمونه ZnAg را به همراه نتایج حاصل از آنالیز EDS نمونه فوق نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر به دست آمده مشخص است که ذرات اکسید روی به شدت آگلومره شده و دارای اندازه ذرات بسیار بزرگ می‌باشند و شکل و مورفولوژی خاصی ندارند. ذرات نقره به صورت پراکنده بر روی سطح ذرات روی آگلومره شده توزیع شده‌اند. تصاویر مربوط به نمونه CoZnAg0.01 در شکل ۶-ج نشان داده شده‌است. با توجه به تصاویر می‌توان دو نوع مورفولوژی در ذرات سنتز شده مشاهده کرد. یک دسته که به صورت آگلومره‌های بزرگی در کنار ذرات بزرگ دیده می‌شوند. با توجه به تصویر می‌توان دید که ذرات بزرگ آگلومره متشکل از ذرات کوچکی هستند که آن ذرات کوچک دارای یکنواختی مناسبی در اندازه و توزیع اندازه هستند و در برخی از مناطق تصویر ذرات به شدت به هم چسبیده هستند. این فازها در مراحل مختلف سنتز در کنار هم به وجود آمده‌اند. آنالیز EDS آن نیز نشان دهنده وجود عناصر روی، کبالت، نقره و اکسیژن در ترکیب بدون حضور عناصر ناخالصی در آن است. با افزایش درصد نقره تصاویر میکروسکوپی از نمونه CoZnAg0.03 در شکل ۶-د دیده می‌شود. برخلاف نمونه‌های قبلی مشاهده می‌شود که ریزساختاری یک‌دست در تصویر دیده می‌شود. آگلومراسیون پودرها کاهش یافته ولی هنوز هم به صورت آگلومره دیده می‌شود؛ اما آگلومره‌های دیده شده در تصویر به صورت نرم به نظر می‌رسند که در اثر انرژی سطحی بالای ذرات به وجود آمده است. ذرات شکل خاصی نداشته و تقریباً اندازه ذرات آن در محدوده ۳۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. با مقایسه‌ی این نمونه با نمونه دارای ۱ درصد نقره مشاهده می‌شود که اندازه ذرات کوچک‌تر شده و توزیع آنها یکنواخت‌تر شده است. در آنالیز EDS نیز پیک‌های مربوط به عناصر نقره، روی، کبالت و اکسیژن دیده می‌شوند. در شکل

کردن فلزات نجیب می‌تواند در سیستم‌های اکسیدی داشته باشد این است که با افزودن یک فلز نجیب، در هنگام کلسیناسیون می‌تواند نقش کاتالیزور در فرآیند کریستال شدن را داشته باشد و باعث افزایش اندازه کریستال‌های آن شود. برای بررسی این موضوع در شکل ۵ اندازه کریستال‌های اکسید روی محاسبه شده با روش شر نشان داده شده است. در این شکل می‌توان دید که با افزایش میزان نقره به سیستم دو جزیی اندازه کریستال‌های اکسید روی از ۳۰ به ۳۳ نانومتر افزایش می‌یابد. در برخی منابع این رفتار دیده شده است؛ در این منابع دلیل این رفتار عملکرد نقره و فلزات نجیب به‌عنوان یک کاتالیست در هنگام کریستاله شدن اکسید روی بیان شده است [۲۲]. با افزایش بیشتر نقره تاثیر معنی داری بر تغییر اندازه کریستال‌ها مشاهده نشد.

۳-۴- بررسی تصاویر میکروسکوپی

جهت بررسی مورفولوژی و ریزساختار نانوکامپوزیت‌های سنتز شده و همچنین توزیع اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده گردید. در شکل ۶-الف تصاویر FESEM از نانوذرات CoZn به همراه آنالیز EDS آن نشان داده شده‌است. می‌توان در تصاویر مربوط به نمونه CoZn دید که چند نوع مورفولوژی در شکل وجود دارد. همین‌طور اندازه ذرات بسیار متنوع بوده و ذراتی در حدود ۳۰ نانومتر تا حدود ۱ میکرومتر در آن دیده می‌شود. ذرات به صورت آگلومره دیده می‌شوند که ناشی از عدم توزیع مناسب در طول سنتز است. این عامل می‌تواند به دلیل انرژی بالای سطح ذرات باشد چرا که ذرات با سطح ویژه‌ی بالا برای کاهش انرژی سطحی خود تمایل به آگلومره شدن دارند [۳۵] در آنالیز EDS نیز انرژی‌های مربوط به عناصر روی، کبالت و اکسیژن دیده می‌شود.

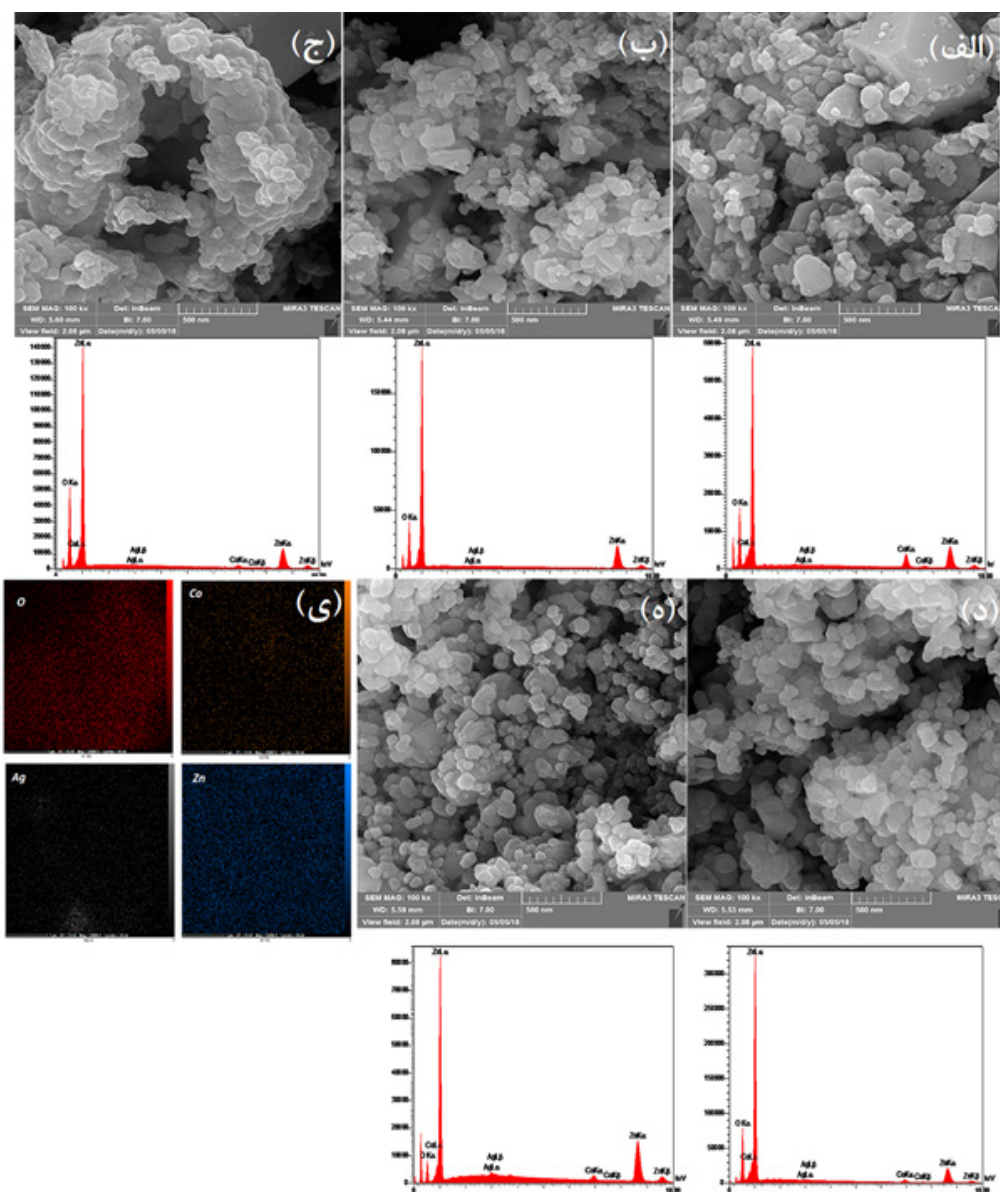


شکل ۵: تغییرات اندازه کریستال اکسید روی با تغییرات درصد نقره

۳-۵- طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی

در شکل ۷ طیف جذبی نمونه‌های سنتز شده در طول موج‌های فرابنفش-مرئی نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محدوده‌ی نور فرابنفش تمامی نمونه‌ها دارای جذب بالایی هستند؛ که به انتقال بار بین نوار ظرفیت و نوار هدایت اکسید روی مربوط می‌شود [۲۹]؛ اما مشاهده می‌شود که در ناحیه طول موج زیر ۴۰۰ نانومتر نمونه‌های حاوی نقره جذب بالاتری دارند که نشان دهنده تأثیر افزایش نقره است. در طول موج‌های بالاتر از ۴۰۰ نانومتر در محدوده‌ی مرئی، نمونه ZnAg دارای کمترین جذب بوده است. دیگر نمونه‌ها دارای جذب بالاتری بودند و بالاترین جذب در نمونه‌ی CoZnAg0.05 دیده می‌شود؛ اما در

۶- نیز تصاویر FESEM نمونه‌ی CoZnAg0.05 به همراه آنالیز EDS نشان داده شده است. در مقایسه با نمونه‌های قبلی می‌توان دید که با افزایش درصد نقره اندازه ذرات کوچکتر شده و توزیع یکنواخت‌تری دارند. میزان آگلومراسیون آن کمتر شده و یا به عبارت دیگر آگلومره‌های کوچک‌تری در آن تشکیل شده‌اند. در آنالیز EDS پیک‌های مربوط به عناصر روی، نقره، کبالت و اکسیژن دیده می‌شوند. همچنین در نقشه عنصری پرتو ایکس آن در شکل ۶-ی، توزیع یکنواخت عناصر در سرتاسر ترکیب بدون تجمع خاصی دیده می‌شود. به طور کلی در تمامی نمونه‌ها مشاهده شد با افزایش درصد نقره اندازه ذرات کاهش یافته و توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر صورت گرفته است.



شکل ۶: تصاویر FESEM به همراه آنالیزهای EDS از نمونه‌های کامپوزیتی سنتز شده (الف) CoZn، (ب) ZnAg، (ج) CoZnAg0.01، (د) CoZnAg0.03، (ه) CoZnAg0.05 و (ی) نقشه عنصری نمونه CoZnAg0.05

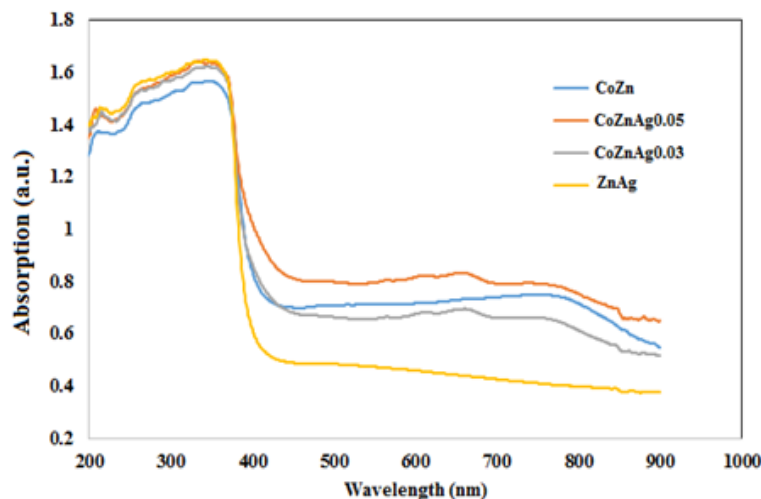
و با رسم مماس آن شکاف انرژی پیدا شد:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

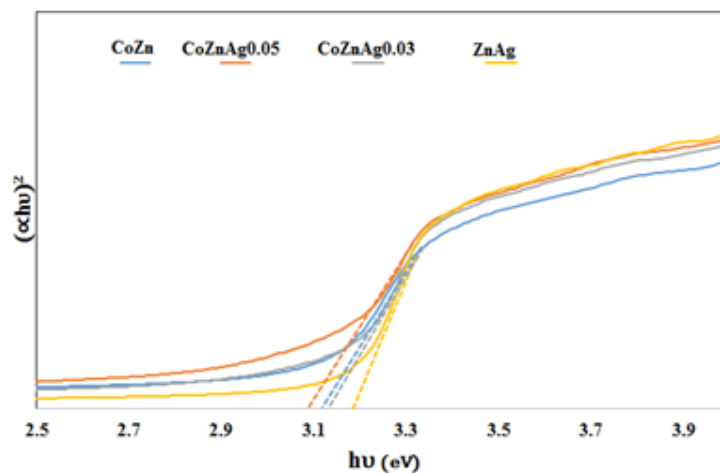
که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس و A جذب است. در شکل ۹ محاسبه‌ی شکاف انرژی نانوذرات نشان داده شده است. شکاف انرژی در فعالیت‌های فوتوکاتالیستی پودرهای سنتز شده بسیار تأثیرگذار است. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود شکاف انرژی نمونه‌های ZnAg ، CoZn ، CoZnAg0.03 و CoZnAg0.05 به ترتیب مقادیر 3.17 ، 3.11 ، 3.14 و 3.10 الکترون ولت به دست آمد. محاسبه‌ی شکاف انرژی نشان می‌دهد که کامپوزیت کردن و اضافه کردن نقره تأثیر بسیار زیادی بر شکاف انرژی نداشته است و تغییرات کوچکی ایجاد کرده است. در نمونه‌های موجود مشاهده شد که با کاهش شکاف انرژی، مقدار جذب پودر نیز افزایش یافته است و این موارد با هم ارتباط مستقیم دارند. از این رو با مهندسی شکاف انرژی، می‌توان مقدار جذب انرژی را در مواد کنترل کرد.

طیف‌های نمونه‌های CoZn ، CoZnAg0.03 و CoZnAg0.05 پیک‌های جذبی در حدود طول‌موج 275 نانومتر دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به باند یون Co^{3+} موجود در مکان‌های تتراهدرال با اکسیژن باشد [۳۱]؛ اما پیک جذبی دیگری در نمونه‌های CoZnAg0.03 و CoZnAg0.05 در طول‌موج 270 نانومتر موجود است که در طیف مربوط به نمونه‌ی CoZn وجود ندارد. این پیک احتمالاً مربوط به نقره است. علاوه بر این افزودن نقره سبب جابجایی اندکی در لبه جذب اکسید روی در نمونه‌های کامپوزیتی به سمت طول‌موج‌های بلندتر می‌شود که این احتمالاً به علت حل شدن به مقدار جزئی نقره در ساختار و همچنین به علت ایجاد عیوب در ساختار می‌باشد. این جابجایی در لبه جذب در هنگام محاسبه شکاف انرژی نمونه‌ها قابل مشاهده می‌باشد که در قسمت بعدی به آن پرداخته می‌شود.

برای بررسی شکاف انرژی نانوذرات کامپوزیتی سنتز شده در این تحقیق، با استفاده از رابطه‌ی (۳) نمودار معروف به تاک رسم شده



شکل ۷: طیف جذبی فرابنفش-مرئی از نمونه‌های سنتز شده



شکل ۸: محاسبه شکاف انرژی پودرهای سنتز شده

وجود گروه‌های سولفونات در ساختار رنگزای دایرکت یلو، در pH های اسیدی بیشتر به سمت سطح پودر جذب شده و تحت فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری قرار گرفته و مقدار تخریب آن افزایش یافته است. برای ادامه‌ی تحقیق pH برابر با ۵ در نظر گرفته شد. به منظور بررسی سینتیک فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت ZnO-Ag-Co₃O₄ که در دمای ۵۰۰ درجه کلسینه شده است به ازای مقادیر ۵ و ۷ و ۹ مقایسه شد. در این روش از رابطه ۴ برای بررسی سینتیک استفاده گردید.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (4)$$

همان‌طور که در نمودار سینتیک تخریب در شکل ۹ ب مشاهده می‌شود، شیب خط مربوط به تخریب در pH برابر با ۵ از مقادیر pH برابر با ۷ و ۹ بیشتر است که به معنی تخریب بیشتر در زمان کمتر است.

۳-۶-۲- مقدار فوتوکاتالیست

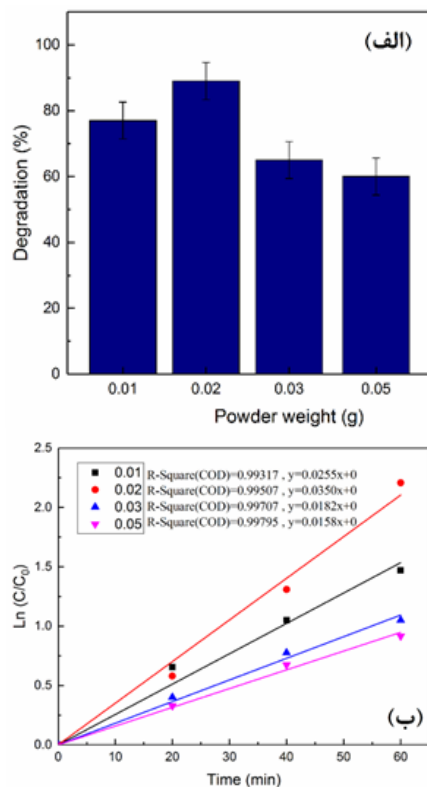
یکی دیگر از عوامل مهم در فعالیت‌های حذف رنگ چه به صورت جذب و چه به صورت فوتوکاتالیستی مقدار پودر استفاده شده است. از طرف دیگر با توجه به هزینه‌های بالای یک سیستم برای تولید و استفاده از پودرهای فعال، ترجیح داده می‌شود مقدار بهینه‌ی یک فوتوکاتالیست مورد بررسی قرار گیرد. بنابراین در این تحقیق اثر

۳-۶-۱- فرایند فوتوکاتالیستی تخریب رنگزای دایرکت یلو

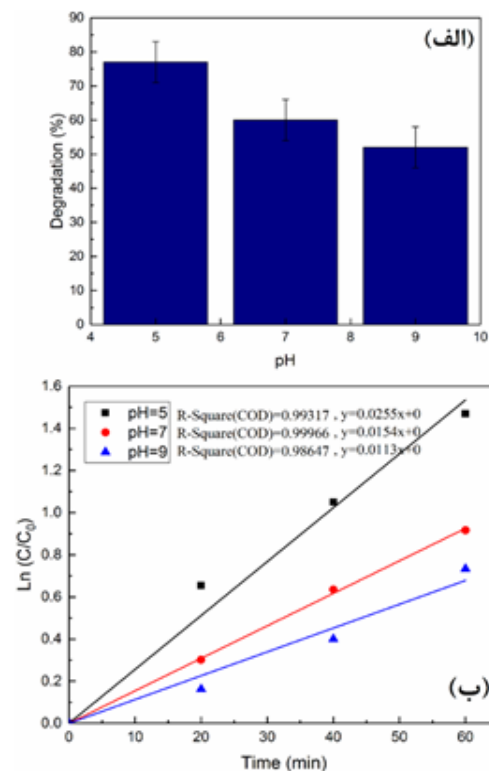
۳-۶-۱-۱- بررسی pH

یکی از مهمترین موارد کنترل کننده محیط در کاربردهای جذب و تخریب، pH است چرا که با تغییرات pH بار سطحی نانوذرات سنتز شده تغییر پیدا می‌کند و بسته به ماهیت رنگ می‌تواند روی کاتالیست جذب و یا از آن دور شود. از آنجا که فعالیت تخریب فوتوکاتالیستی یک فعالیت از ماده است که روی سطح آن رخ می‌دهد، از این رو هرچه تمایل جذب مولکول‌های رنگ به سمت سطح کاتالیست بیشتر باشد می‌توان گفت که می‌توان تخریب بیشتری را انتظار داشت. از این رو در این تحقیق تخریب رنگزای دایرکت یلو در سه pH ۵، ۷ و ۹ در حضور ۰/۰۱ گرم از کامپوزیت CoZnAg0.03 با غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، در زمان ۶۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج تخریب در شکل ۹ الف نشان داده شده است.

همان‌طور که مشخص است در pH برابر با ۵ تخریب رنگزای دایرکت یلو افزایش داشته است. معمولاً با افزایش pH بار سطحی ذرات به سمت بار منفی تمایل پیدا می‌کند. این بدین معنی است در pH های اسیدی بار سطحی نانوذرات مقادیر مثبتی را داراست [۳۲، ۳۱]. از این رو می‌توان گفت با توجه به ساختار آنیونی رنگ و



شکل ۹: ۱۰: تأثیر مقدار پودر فوتوکاتالیست CoZnAg0.03 در (الف) تخریب و (ب) سینتیک تخریب رنگزای دایرکت یلو



شکل ۹: (الف) درصد تخریب و (ب) سینتیک تخریب رنگزای دایرکت یلو در pH های مختلف در حضور نمونه CoZnAg0.03

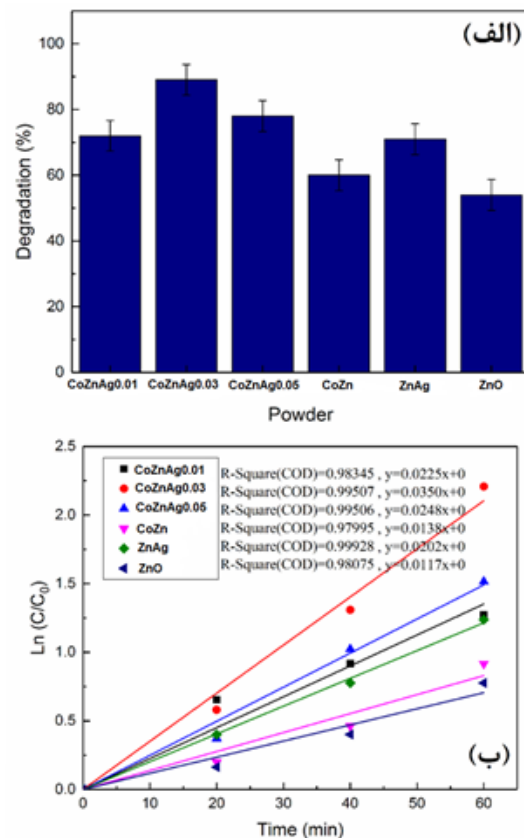
۳-۶-۳- نوع پودر و درصد اجزای کامپوزیت در تخریب رنگ

در این بخش از تحقیق مهمترین عامل مؤثر بر تخریب رنگ یعنی نوع پودر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر اضافه کردن نقره و میزان آن و نیز تأثیر افزودن اکسید کبالت نمونه‌های مختلف در تخریب رنگزای دایرکت یلو با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم، pH برابر با ۵ و زمان ۶۰ دقیقه استفاده شد. در شکل ۱۱ الف میزان تخریب این نمونه‌ها نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه CoZnAg0.03 دارای بیشترین مقدار تخریب در بین نمونه‌ها در شرایط آزمایش بوده‌است؛ اما برای بررسی تأثیر عوامل و اجزا مختلف می‌توان آنها را با هم مورد مقایسه قرار داد. برای مثال در مورد نمونه اکسید روی خالص و نمونه CoZn می‌توان مشاهده کرد که افزودن اکسید کبالت توانسته مقدار فعالیت تخریب رنگ را افزایش دهد. این افزایش از طریق مکانیزم‌های مختلفی می‌تواند اتفاق افتاده باشد افزودن اکسید کبالت می‌تواند از طریق مکانیزم انتقال بار بین نوارهای هدایت دو نیمه‌هادی باعث افزایش فعالیت تخریب شده باشد. از طرف دیگر افزودن ۱۱ درصد اکسید کبالت به سیستم باعث افزایش پخش اکسید روی و با فراهم کردن سطح بستر برای اکسید روی سطح‌فعال را افزایش داده و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شده‌است.

در نمونه ZnAg مشاهده می‌شود فعالیت فوتوکاتالیستی به ۷۱ درصد افزایش داشته‌است. افزودن نقره به اکسید روی از طریق جلوگیری از بازترکیب الکترون حفرات می‌تواند باعث افزایش فعالیت سیستم شود. با مقایسه‌ی این نمونه و نمونه CoZn تأثیر افزودن بیشتر نقره در سیستم مشخص می‌شود. با افزودن نقره به سیستم CoZn و ساخت کامپوزیت سه‌جزئی مشاهده می‌شود که فعالیت سیستم افزایش بیشتری داشته تا در نمونه CoZnAg0.03 به بیشترین مقدار خود می‌رسد و با افزایش بیشتر از آن فعالیت آن کمتر شده است. با توجه به اندازه ذرات ریزتر و شکاف انرژی کوچک‌تر نمونه CoZnAg0.05 انتظار می‌رفت که بالاترین تخریب را داشته‌باشد؛ اما عوامل احتمالی دیگری همچون مقدار زیاد نقره نیز می‌تواند فعالیت سیستم را تحت تأثیر خود قرار دهد و مانع از انجام واکنش‌های تخریبی در سطح شود. افزایش زیاد نقره از طریق مکانیزم‌های مختلفی می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش دهد. با افزایش بیش از حد نقره در سطح، باعث پوشاندن سطح کاتالیست توسط نقره و ممانعت از جذب نور و جذب رنگ‌های آلی در سطح کاتالیست می‌شود و در نهایت افت راندمان را ایجاد می‌کند [۳۱]؛ اما در طیف جذبی

مقادیر مختلفی از پودر CoZnAg0.03 در تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت یلو با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه در نظر گرفته‌شد. نتایج این بررسی در شکل ۱۰ الف نشان داده شده است.

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پودر CoZnAg0.03 از ۰/۰۱ به ۰/۰۲ مقدار تخریب از ۷۷ درصد به ۸۹ درصد افزایش پیدا می‌کند اما با ادامه‌ی روند افزایش پودر تخریب روند کاهشی داشته‌است. بررسی سینتیک تخریب رنگ در نمودار ۱۰ ب نیز مطابقت زیادی با روند تخریب دارد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پودر کاتالیست تا ۰/۰۲ گرم شیب خط نمودار تخریب افزایش داشته است اما بعد از آن روند کاهشی داشته‌است. هنگامی که مقدار پودر فوتوکاتالیست و یا جاذب افزایش پیدا می‌کند می‌تواند مقدار رنگ بیشتری را به سمت سطح خود جذب کرده و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شود؛ اما با افزایش مقدار آن از حدی بیشتر به علت بالا رفتن غلظت آن احتمال بهم چسبیدن درون محیط وجود دارد. با بهم چسبیدن ذرات عملاً قسمت‌های زیادی از سطح‌فعال ذرات از کار افتاده و باعث کاهش راندمان فعالیت آن خواهد شد. این موضوع در تحقیقات بسیاری نیز دیده شده‌است [۳۳].

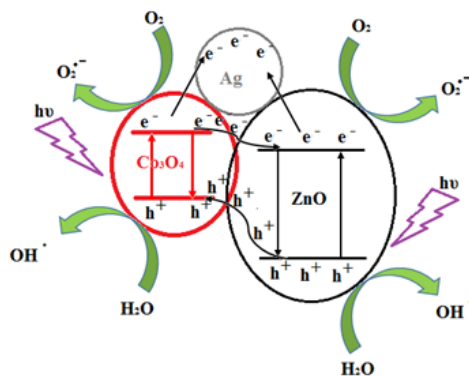


شکل ۱۱: تأثیر نوع پودر بر (الف) میزان تخریب و (ب) سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت یلو

۵ و به مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج این آزمایش در شکل ۱۲ الف نشان داده شده‌است. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت رنگ کارایی کاتالیست در تخریب رنگ کاهش پیدا کرده‌است. این موضوع نیز می‌تواند دلایل مختلفی داشته باشد. پوشیده شدن سطح کاتالیست توسط رنگ به میزان زیاد می‌تواند باعث جلوگیری از رسیدن نور به کاتالیست شده و کاهش شدت نور رسیده به سطح کاتالیست می‌تواند باعث کاهش عملکرد آن شود. از طرفی در غلظت‌های بالا خود رنگ نور را جذب می‌کند و از رسیدن آن به سطح جلوگیری می‌کند. به طور کلی غلظت بهینه برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت یلو در شرایط آزمایش غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. بررسی سینتیک تخریب در شکل ۱۲ ب نشان می‌دهد با افزایش غلظت رنگ شیب خط سینتیک تخریب کاهش می‌یابد و نشان‌دهنده کاهش سرعت تخریب رنگ با افزایش غلظت رنگ است.

۳-۶-۴- مکانیزم تخریب

مکانیزم عملکرد نانو کامپوزیت اکسید کبالت-اکسید روی-نقره سنتز شده در این تحقیق در شکل ۱۳ نشان داده شده‌است. در صورتی که اکسید کبالت و اکسید روی تحت تابش نور قرار گیرند الکترون‌های لایه ظرفیت آنها انرژی لازم برای پرش به نوار رسانش را کسب کرده و به لایه رسانش منتقل می‌شوند و در لایه ظرفیت یک جای خالی بر جای خواهند گذاشت. با توجه به تمایل ترمودینامیکی الکترون‌ها به انتقال به سطوح با انرژی مثبت، الکترون‌های تولید شده در نوار رسانش اکسید کبالت به نوار رسانش اکسید روی انتقال پیدا می‌کند. حفره‌ها مسیر برعکس خواهند داشت و از نوار ظرفیت اکسید روی به نوار ظرفیت اکسید کبالت منتقل خواهند شد. نقره نیز می‌تواند الکترون‌های ایجاد شده در نوارهای رسانش را به سوی خود جذب کند و آنها را به محیط پیرامون انتقال دهد. مجموع این فرایندها باعث جلوگیری از بازترکیب الکترون حفره‌ها و در نهایت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی خواهد شد.

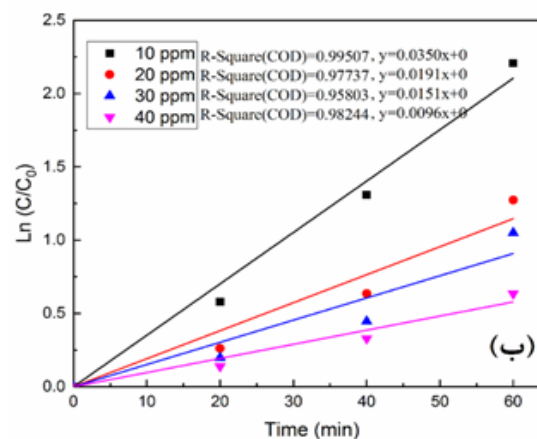
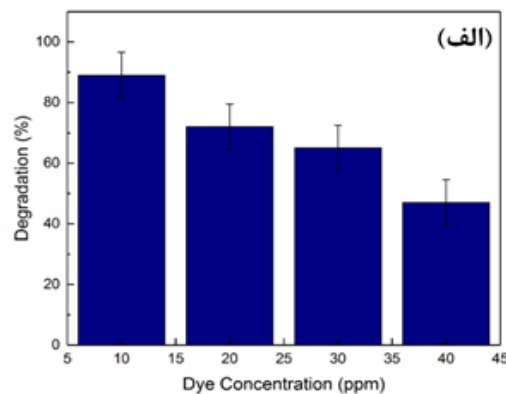


شکل ۱۳: مکانیزم فعالیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO-Ag}$

مشاهده شد که نمونه‌ی CoZnAg0.05 دارای بیشترین مقدار جذب در طیف مرئی و مقدار جذب برابری در محدوده‌ی طیف فرابنفش بود. پس این موضوع نمی‌تواند دلیل اصلی افت راندمان این نمونه باشد. از طرف دیگر بیان شده با افزایش درصد فلزات روی اکسیدهای فوتوکاتالیست و مقدار بیش از حد آنها می‌تواند به‌عنوان محل‌های تجمع بار الکترون عمل کرده و باعث جذب حفرات به وجود آمده به سمت خود شده و باعث افزایش بازترکیب الکترون حفرات شوند [۳۱، ۳۲]. به طور کلی بهترین نمونه در این قسمت CoZnAg0.03 با میزان کارایی تخریب ۸۹ درصد بود. نمودار تخریب در شکل ۱۱ ب نیز نشان داد افزودن نقره تا یک مقدار باعث افزایش سینتیک تخریب شده و بعد از آن با اضافه شدن بیشتر مقدار نقره باعث کاهش سینتیک تخریب و در حقیقت افت سرعت فرایند تخریب شده است.

۳-۶-۴- غلظت رنگ

غلظت رنگ نیز در فعالیت‌های فوتوکاتالیستی عامل مهمی به شمار می‌آید. در این تحقیق برای بررسی این عامل تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت یلو در غلظت‌های مختلف در حضور ۰/۰۲ گرم از کاتالیست CoZnAg0.03 در pH برابر با



شکل ۱۲: تأثیر غلظت رنگزای دایرکت یلو در (الف) میزان تخریب و (ب) سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی آن در حضور CoZnAg0.03

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت سه جزئی اکسید کبالت-اکسید روی-نقره به صورت دو مرحله‌ای سنتز شد و در تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای دایرکت یلو مورد استفاده قرار گرفت. در آنالیز حرارتی رسوب خشک شده دیده شد که تقریباً بعد از دمای 400°C تغییراتی در نمونه رخ نمی‌دهد و تا این دما ترکیبات آلی و فرار از نمونه خارج خواهند شد. پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تشکیل فازهای اکسید کبالت، اکسید روی و نقره در کنار هم بود. همچنین نشان داده شد که با افزایش درصد نقره اندازه کریستال‌های اکسید روی افزایش پیدا می‌کنند؛ که به دلیل نقش کاتالیستی نقره برای کریستال شدن اکسید روی بود. در تصاویر میکروسکوپی پودرهای سنتز شده نشان داده شد با افزایش درصد نقره، اندازه ذرات کاهش یافته و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر شد. همچنین در آنالیز EDS آن‌ها ناخالصی مشاهده نشد. در تصاویر مربوط به نانوذرات با ۳ درصد نقره اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۲۰۰ نانومتر مشاهده شد. بررسی طیف جذبی فرابنفش- مرئی پودرهای سنتز شده نشان داد با افزودن اکسید کبالت و نقره فلزی به اکسید روی جذب آن در طیف مرئی افزایش می‌یابد. همچنین محاسبه شکاف انرژی نشان داد که کم‌ترین شکاف انرژی مربوط به نمونه $\text{CoZnAg}0.05$ به مقدار $3/10$ الکترون ولت بود. نتایج تخریب نشان داد در محیط اسیدی تخریب رنگزای دایرکت یلو در حضور کامپوزیت اکسید کبالت-اکسید روی-نقره مقدار بالاتری بود؛ که احتمالاً به دلیل افزایش بار مثبت سطح کامپوزیت و جذب بیشتر رنگزای آنیونی دایرکت یلو بود. بررسی نوع پودر در فرایند تخریب رنگزای دایرکت یلو نشان داد با افزایش نقره به کامپوزیت اکسید کبالت-اکسید روی تخریب رنگ افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش بیش از حد نقره، نانوذرات نقره به‌عنوان محل تجمع بارهای الکترون‌ها عمل کرده و با جذب حفرات به خود باعث بازترکیب آن‌ها خواهد شد و سینتیک تخریب را کاهش می‌دهد. مقادیر بهینه رنگزای دایرکت یلو در زمان ۶۰ دقیقه، با استفاده از $0.2/0$ گرم از کامپوزیت $\text{CoZnAg}0.03$ در pH برابر با ۵ و غلظت رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر به میزان ۸۹ درصد به دست آمد.

۵- مراجع

- [1] Daneshvar, N., D. Salari, and A.R. Khataee, 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, 2004. 162(2-3): p. 317-322.
- [2] Barka, N., M. Abdennouri, and M.E. Makhfouk, Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011. 42(2): p. 320-326.
- [3] Paprocki, A., et al., Ozonation of azo dye acid black 1 under the suppression effect by chloride ion. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. 21(3): p. 452-460.
- [4] Nakata, K. and A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. 13(3): p. 169-189.
- [5] Jang, J.S., et al., A composite photocatalyst of CdS nanoparticles deposited on TiO₂ nanosheets. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2006. 6(11): p. 3642-3646.
- [6] Podporska-Carroll, J., et al., Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst. Journal of hazardous materials, 2017. 324: p. 39-47.
- [7] Chaudhary, A., A. Mohammad, and S.M. Mobin, Facile synthesis of phase pure ZnAl₂O₄ nanoparticles for effective photocatalytic degradation of organic dyes. Materials Science and Engineering: B, 2018. 227: p. 136-144.
- [8] Yanyan, J., et al., CuAl₂O₄ powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation. Journal of sol-gel science and technology, 2007. 42(1): p. 41-45.
- [9] Faisal, M., et al., SnO₂ doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. 397: p. 19-25.
- [10] Jana, T., A. Pal, and K. Chatterjee, Magnetic and photocatalytic study of Co₃O₄-ZnO nanocomposite. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 653: p. 338-344.
- [11] Chen, Q.-Y., et al., Catalytic oxidation of dichloromethane over Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 127: p. 159-166.
- [12] Pascariu, P., et al., Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO-SnO₂ electrospun ceramic nanofibers. Ceramics International, 2016. 42(6): p. 6775-6781.
- [13] Goodarzi, M., et al., CaFe₂O₄-ZnO magnetic nanostructures: photo-degradation of toxic azo-dyes under UV irradiation. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. 28(17): p. 12823-12838.
- [14] Feng, J., et al., Synthesis of magnetic ZnO/ZnFe₂O₄ by a microwave combustion method, and its high rate of adsorption of methylene blue. Journal of colloid and interface science, 2015. 438: p. 318-322.
- [15] Lin, C.-C. and Y.-J. Chiang, Feasibility of using a rotating packed bed in preparing coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts. Jour-

- nal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012. 18(4): p. 1233-1236.
- [16] Heidary, A., et al., Synthesis and Microstructural Characterization of Al₂O₃-SiO₂-ZnO Composite. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2015. 45(12): p. 1764-1768.
- [17] Falak, P., S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, and A. Saffar-Teluri, Synthesis, characterization, and magnetic properties of ZnO-Zn-Fe₂O₄ nanoparticles with high photocatalytic activity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. 441: p. 98-104.
- [18] Chou, C.-M., et al., Growth of Cu-doped ZnO nanowires or ZnO-CuO nanowires on the same brass foil with high performance photocatalytic activity and stability. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. 201: p. 18-25.
- [19] Ren, Q., et al., 1D-Co₃O₄, 2D-Co₃O₄, 3D-Co₃O₄ for catalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today*, 2019. 332: p. 160-167.
- [20] LI, H.-j., et al., Effect of preparation parameters on the catalytic performance of hydrothermally synthesized Co₃O₄ in the decomposition of N₂O. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018. 46(6): p. 717-724.
- [21] Suhong, L., et al., Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO₂-Co₃O₄ catalysts. *Journal of Rare Earths*, 2017. 35(9): p. 867-874.
- [22] Fageria, P., S. Gangopadhyay, and S. Pande, Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *Rsc Advances*, 2014. 4(48): p. 24962-24972.
- [23] Rahmani, F., M. Haghghi, and P. Estifae, Synthesis and characterization of Pt/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst used for toluene abatement from waste gas streams at low temperature: Conventional vs. plasma-ultrasound hybrid synthesis methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014. 185: p. 213-223.
- [24] Liu, N. and Z. Li, Bimetal-organic frameworks derived carbon doped ZnO/Co₃O₄ heterojunction as visible-light stabilized photocatalysts. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018. 79: p. 24-31.
- [25] Bharathi, R.N. and S. Sankar, Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nd-Doped CeO₂ Nanoparticles Codoped with Transition Metal Elements (Cu, Zn, Cr). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018: p. 1-13.
- [26] Karunakaran, C., V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of sol-gel synthesized ZnO and Ag-ZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2011. 14(2): p. 133-138.
- [27] Top, A. and H. Çetinkaya, Zinc oxide and zinc hydroxide formation via aqueous precipitation: Effect of the preparation route and lysozyme addition. *Materials Chemistry and Physics*, 2015. 167: p. 77-87.
- [28] Saeed, M., et al., Ag-Co₃O₄: Synthesis, characterization and evaluation of its photo-catalytic activity towards degradation of rhodamine B dye in aqueous medium. *Chinese journal of chemical engineering*, 2018. 26(6): p. 1264-1269.
- [29] Akhtar, K., et al., Synthesis and characterization of ZnO nanostructures with varying morphology. *Bulletin of Materials Science*, 2017. 40(3): p. 459-466.
- [30] Mihaiu, S., et al., Thermal study on the synthesis of the doped ZnO to be used in TCO films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016. 124(1): p. 71-80.
- [31] Mesaros, A., et al., Synthesis, structural and morphological characteristics, magnetic and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 2014. 40(2): p. 2835-2846.
- [32] Tangboriboon, N., R. Kunanuruksapong, and A. Sirivat, Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Materials Science-Poland*, 2012. 30(4): p. 313-322.
- [33] Chen, Y., et al., Self-assembled Co₃O₄ porous nanostructures and their photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. 336(1-3): p. 64-68.
- [34] Gao, X., B. Zhou, and R. Yuan, Doping a metal (Ag, Al, Mn, Ni and Zn) on TiO₂ nanotubes and its effect on Rhodamine B photocatalytic oxidation. *Environmental Engineering Research*, 2015. 20(4): p. 329-335.
- [35] Pournajaf, R., S. Hassanzadeh-Tabrizi, and M. Ghashang, Effect of surfactants on the synthesis of Al₂O₃-CeO₂ nanocomposite using a reverse microemulsion method. *Ceramics International*, 2014. 40(3): p. 4933-4937.