

# مقایسه اثر گروه‌های دوپ شده Ag و Eu در عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های احتراقی پایه ZnO با هدف رنگبری در راکتورهای ناپیوسته

لیلا منتظر قائم<sup>۱</sup> | محمد ابراهیم علیا<sup>۲</sup> | بهمن زارع نژاد<sup>۳</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان  
 ۲. استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط‌زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران  
 ۳. دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان

## چکیده

سریع حامل‌های بار ایجاد شده فعالیت فتوکاتالیستی پایین این نیم‌رسانا را موجب می‌گردد. یک استراتژی مؤثر به منظور بهبود عملکرد فتوکاتالیستی این ماده، دوپ کردن آن با گروه‌های مختلف است [۱۲-۱۴]. دوپ کردن این کاتالیست می‌تواند موجب حبس شدن حامل‌های بار ایجاد شده و کاهش بازترکیب آن‌ها و نتیجتاً بهبود عملکرد فتوکاتالیستی در حذف مواد رنگزای آلی از پساب‌ها گردد. [۱۵] یانکینگ زونگ و همکاران [۱۶] گزارش کردند که نانوکاتالیست ZnO دوپ شده با ۱٪ مولی Eu سنتز شده به روش هم رسوبی، عملکرد فتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO خالص در نور فرابنفش از خود نشان می‌دهد. حسین بوزید و همکاران [۱۷] با بررسی اثر دوپنت نقره بر بازدهی رنگبری کاتالیست ZnO دریافتند که نقره می‌تواند عملکرد فتوکاتالیستی اکسید روی را به شکل مطلوبی بهبود بخشد.

در این مقاله اثر دوپنت‌های Ag و Eu بر بازدهی رنگبری ZnO بررسی شده است. ذرات اکسید روی با ۱٪ مولی یوروییوم و ۲٪ وزنی نقره دوپ شدند. عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده به روش احتراقی، با تخریب رنگ ۱۹۴RB مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی ساختار نانوذرات سنتز شده با X-ray diffraction و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت گرفت. برای بررسی میزان رنگبری فتوکاتالیست‌ها از آنالیز UV-Visible استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ذرات اکسید روی دوپ شده با یوروییوم با ۶۲ درصد رنگبری در شصت دقیقه، عملکرد بهتری نسبت به ذرات دوپ شده با نقره، در رنگبری رنگ‌های آزو دارند.

واژگان کلیدی: اثر گروه‌های دوپ شده، نانوفتوکاتالیست، ZnO

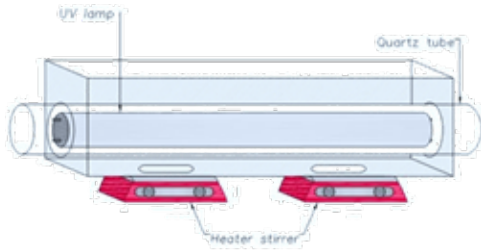
## ۲ بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

برای سنتز نانوفتوکاتالیست‌ها از نمک نیترات روی شش آبه، ( $>98\%$ )، (sigmaaldrich)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و اکسید یوروییوم، ( $>99\%$ ) (Merck)  $Eu_2O_3$  و نیترات نقره،  $AgNO_3$  (Merck) استفاده شده است. در تحقیقاتی که توسط محمد زاده و همکاران انجام شد. بهینه مقدار نقره در اکسید روی جهت فعالیت‌های فتوکاتالیستی در حدود ۰/۲ گرم بود. در این نمونه اتم‌های نقره تا یک درصد مولی در ساختار اکسید روی قرار گرفته و باقی مانده به صورت نقره خالص در اطراف ذرات ZnO رسوب می‌کند. در سنتز احتراقی فتوکاتالیست ZnO دوپ شده با ۱ mol % ۳،۵ نقره، ۰/۲ گرم نیترات نقره و ۵ گرم نیترات روی شش آبه در شش قطره اسید نیتریک و ۲۰ mL آب دیونیزه با مقاومت ۰/۸

### ۱ مقدمه

مطالعه گسترده‌ای بر عملکرد فتوکاتالیست ZnO در محلول‌های رنگی مختلف انجام شده است. انواع مختلف نانوساختارهای ZnO همچون نانوذرات، فیلم نازک و سایر میکرو/ نانوساختارهای این کاتالیست در تخریب آلاینده‌ای رنگی به کار رفته است. ZnO نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی ۳/۲ eV است [۱-۶]. از اکسید روی به دلیل خصوصیات منحصر به فردی همچون پایداری شیمیایی بالا، فعالیت کاتالیستی بالا، قیمت پایین و غیر سمی بودن، استفاده گسترده‌ای شده است [۷]. روش‌های مختلفی همچون احتراق محلول [۸]، هم رسوبی [۹]، تلقیح هیدروترمال [۱۰]، روش سنتز سبز [۱۱] برای سنتز نانوذرات ZnO مورد استفاده قرار گرفته است. گرچه، بازترکیب



شکل ۲ | نمای شماتیک راکتور ناپیوسته

لامپ (لامپ UV جیوه ۱۵W، OSRAM، تابش در طول موج ۲۵۳/۷ nm) بود. برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست ها از اسپکتروفوتومتر تک پرتویی (UV-Visible) CECIL استفاده شد. به این منظور در هر بازه زمانی، نمونه مورد نظر، سانتریفوژ شده و میزان جذب نور توسط اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شده است. رابطه خطی غلظت رنگ و بازده تخریب رنگ از این طریق محاسبه می شود:

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

مقادیر  $C_0$  و  $C$  به ترتیب، جذب نور رنگ اولیه و در زمان نمونه برداری می باشند. کلیه آزمایشات در دمای ۲۳°C انجام شده اند.

### ۳ نتایج و بحث

#### شناسایی ساختار

نتایج آنالیز XRD نانوذرات در شکل ۳، نشان دهنده فاز ورتزیتی با ساختار هگزاگونال است که متعلق به اکسید روی می باشند. قله های تیز و شاخص ZnO در موقعیت ۳۱/۷ و ۳۴/۶ و ۳۶/۲ و ۴۷/۶ و ۵۶/۷ درجه مربوط به دسته صفحات (۱۰۰) (۰۰۲) (۱۰۱) (۱۰۲) (۱) هستند که با شماره کارت (۰۶۶۴-۰۰۵) مطابقت دارد. به دلیل مقدار اندک دوپنت (زیر ۵٪ وزنی)، در الگوهای XRD تغییری در محل قله ها حاصل نشده و الگوی XRD هر دو نمونه با ساختار کریستالی ZnO مطابقت دارد. در نمونه حاوی نقره به دلیل انحلال اتم های نقره در ساختار شبکه میزبان تا یک درصد مولی، حضور قله خالص نقره به راحتی قابل مشاهده است (در محدوده ۳۸ درجه). این قله را می توان به یون های قرار نگرفته در ساختار اکسید روی نسبت داد و از این نمونه می توان فهمید که تمامی فضای خالی ساختار اکسید روی توسط اتم های نقره اشغال شده است و بیشینه نقره در اثر گازهای احیایی حاصل از احتراق به صورت فلزی در بین ذرات اکسید روی تشکیل شده اند. (شکل ۳)

اهم محلول گردید. ۱/۱۱۵g گلوکز به عنوان سوخت احتراق به محلول فوق افزوده شده و تحت امواج مایکروویو با قدرت ۹۰۰W، احتراق محلول صورت گرفت. در نمونه حاضر با دوپنت یوروپیوم در مقادیر مولی کمتر و تنها در حالت محلول جامد در ساختار میزبان ZnO دارای بازده فتوکاتالیستی مطلوبی است. ZnO دوپ شده با ۱٪ mol Eu نیز با استفاده از ۰/۰۲۱ گرم یوروپیوم اکسید و ۵ گرم نیترات روی شش آبه و به روش احتراقی مشابهی تولید شد.

به منظور بررسی ساختارهای ZnO / ZnO / Ag و ZnO / Eu تصاویر SEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO) ۱۴۵۵VP بررسی شد. الگوهای پراش اشعه X، نمونه های سنتز شده در تابش (Cu-Kα) (λ = ۱,۵۴۰,۵۶ Å) با زاویه شکست θ از ۲ تا ۱۰ درجه انجام شد. متوسط اندازه کریستال (nm) با استفاده از معادله Scherrer محاسبه شد.

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(2\theta)} \quad (1)$$

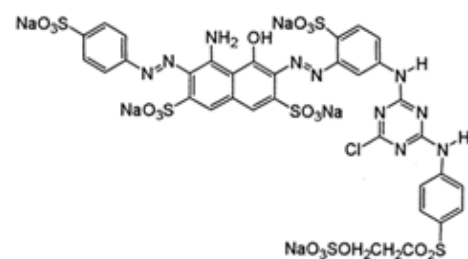
که  $d_{hkl}$  اندازه متوسط کریستال (nm)، λ طول موج تابش Cu-Kα، θ زاویه شکست براگ و β عرض طیف در قله با شدت ماکزیمم و k ثابتی است که معمولاً به آن مقدار ۰/۹ نسبت داده می شود.

### روش آزمایش

#### رنگبری فتوکاتالیستی

برای بررسی میزان رنگبری فتوکاتالیستها، رنگ دی آزو راکتیو بلو ۱۹۴ (λ max = ۶۰۰nm) (Meghmani, India) انتخاب شد. (شکل ۱) در این آزمایش از راکتور فتوکاتالیستی شیشه ای ناپیوسته (۷۸ × ۱۰۰ × ۴۱۵ mm) با پوشش آلومینوم فویل و یک لوله کوانتز با قطر ۲۲ mm و طول ۴۳۰ mm به عنوان محل قرارگیری لامپ در مرکز راکتور، استفاده شده است. (شکل ۲)

منبع تأمین نور برای برانگیختگی الکترون های فتوکاتالیست،



شکل ۱ | ساختار رنگ راکتیو بلو ۱۹۴



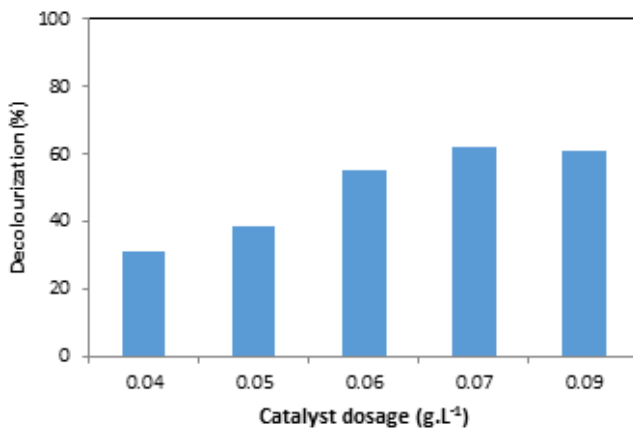
### رنگبری فتوکاتالیستی رنگ RB

رفتار فتوکاتالیستی ZnO/Ag و ZnO/Eu با تخریب محلول آبی رنگ ۱۹۴ RB  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  در زمان واکنش ۸۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش بررسی شد.

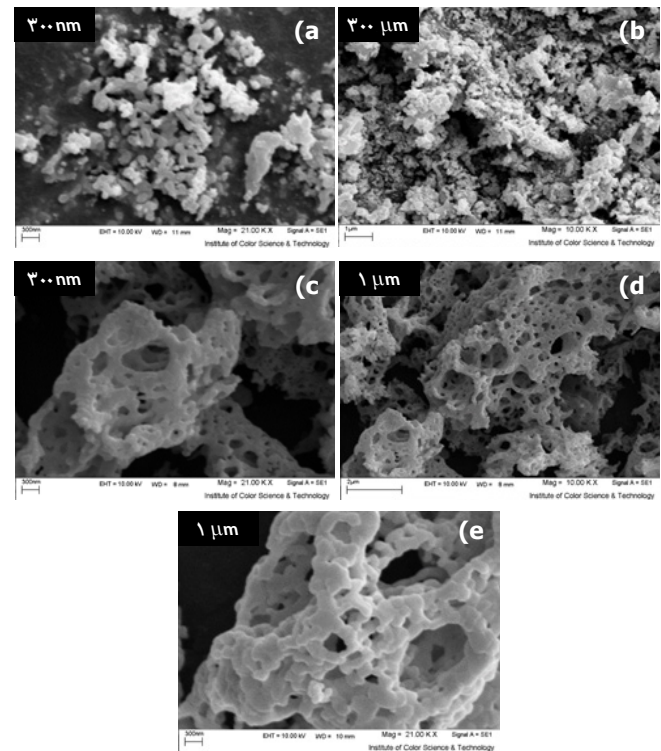
### اثر دوز فتوکاتالیست

بر اساس نتایج تحقیقات محمدرزاده و همکاران، مقدار دوز بهینه کاتالیست ZnO/Ag،  $0.15 \text{ mg.L}^{-1}$  می باشد [۱۸]. برای یافتن مقدار بهینه ZnO/Eu، آزمایش های رنگبری با دوز کاتالیست های مختلف انجام شد.

اثر دوز فتوکاتالیست ۱ mole % Eu در ZnO بر بازدهی رنگبری، در پنج دوز مختلف (از  $0.04 \text{ g.L}^{-1}$  تا  $0.09 \text{ g.L}^{-1}$ ) کاتالیست بررسی شد. شکل ۵ نشان دهنده تغییرات غلظت رنگ در زمان واکنش در طول موج ۶۰۰ nm (ماکزیمم طول موج جذب رنگ ۱۹۴ RB) در دوزهای مختلف کاتالیست است. افزایش مقدار کاتالیست مورد استفاده در واکنش می تواند موجب افزایش سطح فعال کاتالیست شود ولی افزایش مقدار کاتالیست موجود در راکتور موجب پراکندگی نور و کاهش فعالیت فتوکاتالیستی شود [۱۸]. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت کاتالیست از  $0.04 \text{ g.L}^{-1}$  تا  $0.07 \text{ g.L}^{-1}$ ، درصد رنگبری کاتالیست افزایش می یابد و پس از آن با شیب ملایمی شروع به کاهش می نماید. بنابراین کاتالیست با غلظت  $0.07 \text{ g.L}^{-1}$  بهترین عملکرد را نسبت به سایر غلظت ها از خود نشان می دهد. نانوذرات ZnO/Eu در این غلظت، توانستند به ۶۲ درصد رنگبری در زمان ۸۰ دقیقه دست یابند.

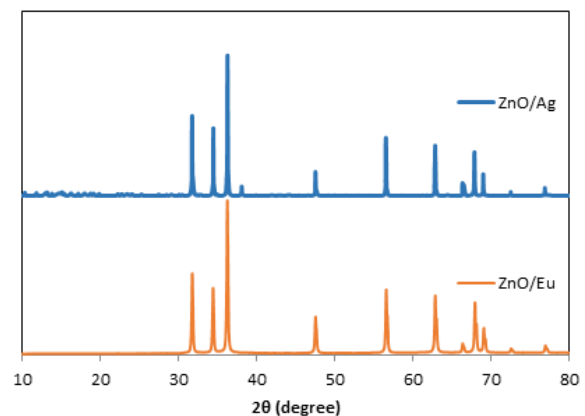


شکل ۵ اثر غلظت فتوکاتالیست ZnO/Ag بر درصد رنگبری (غلظت اولیه رنگ  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  و زمان واکنش ۸۰ دقیقه)



شکل ۳ تصاویر SEM، ZnO/Ag (c,d)، ZnO/Eu (a,b) و ZnO (e) خالص

متوسط اندازه شبکه کریستالی ZnO/Eu و ZnO/Ag از معادله scherrer به ترتیب  $40.8 \text{ nm}$  و  $43.6 \text{ nm}$  به دست آمد. این بدان معناست که حضور اتم های نقره تا یک درصد مولی در ساختار شبکه میزبان باعث ایجاد تنش و در نتیجه کرنش بیشتری نسبت به نمونه حاوی یوروپیم شده است تصاویر SEM نشان دهنده ساختار اسفنجی حاصل از خروج گازهای احتراق نانوذرات ZnO و ZnO/Ag است. تصاویر ZnO/Eu نشان دهنده مورفولوژی همگن تر این ماده می باشد (شکل ۴). حفرات موجود در سطح این کاتالیست موجب به دام افتادن مولکول های رنگ شده، موجب بهبود خاصیت فتوکاتالیستی ماده می گردد.

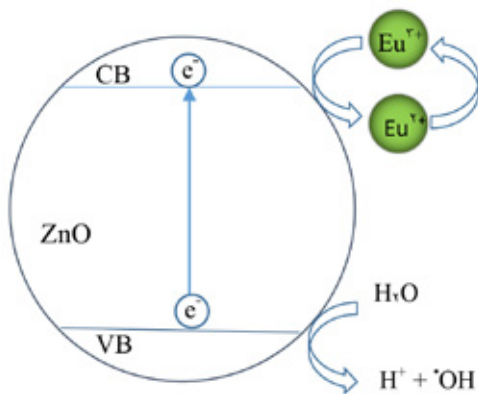


شکل ۴ نتایج XRD نمونه های سنتز شده

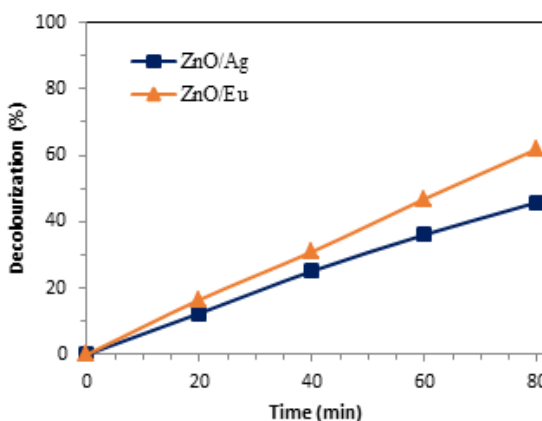
نتایج به دست آمده نشان داد که فتوکاتالیست ZnO/Eu با ۶۲ درصد رنگبری، عملکرد بهتری در رنگ زدایی راکتیو بلو نسبت به ZnO/Ag با ۴۶ درصد رنگبری در زمان ۸۰ دقیقه در نور فرابنفش خواهد داشت (شکل ۷).

#### ۴ نتیجه گیری

نانوذرات ZnO/Eu و ZnO/Ag به روش احتراقی سنتز شدند و الگوی XRD نانوذرات ایجاد شده نشان دهنده قله های ساختار کریستالی هگزاگونال ZnO بودند. هر دو نمونه دارای اندازه کریستال حدود ۴۰ nm می باشند. تصاویر SEM نمونه های سنتز شده، توده های متراکمی ناشی از تجمع شدید نانوذرات را نشان می دهند. نانوذرات ZnO/Eu عملکرد فتوکاتالیستی بهتری نسبت به ZnO/Ag در رنگبری رنگ دی آزو راکتیو بلو نشان دادند.



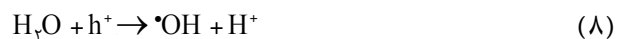
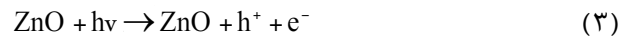
شکل ۴ مکانیزم عملکرد فتوکاتالیست دوپ شده با یوروپیم



شکل ۸ مقایسه اثر دوپنت های نقره و یوروپیم بر بازدهی رنگبری فتوکاتالیست اکسید روی در نور فرابنفش (غلظت اولیه رنگ ۲۰ mg.L<sup>-1</sup>، زمان واکنش ۸۰ دقیقه، غلظت ۰.۰۷ ZnO/Eu g.L<sup>-1</sup> و ۰.۱۵ ZnO/Ag g.L<sup>-1</sup>)

#### مکانیزم عملکرد فتوکاتالیست

با برانگیخته شدن الکترون های ZnO در اثر تابش نور، الکترون ها از نوار رسانش به نوار ظرفیت کاتالیست منتقل شده، به همان تعداد حفره در نوار ظرفیت ایجاد می شود. بازترکیب نامطلوب الکترون حفرات ایجاد شده مانع اکسایش ذرات رنگ شده، بازدهی تخریب را کاهش می دهد. با دوپ کردن یوروپیم و نقره در اکسید روی، الکترون برانگیخته شده اکسید روی به نوار رسانش دوپنت منتقل شده و با کاهش میزان بازترکیب حامل های بار، عملکرد فتوکاتالیست بهبود می یابد. (شکل ۶) رادیکال های هیدروکسیل (\*OH) ایجاد شده ساختار رنگ را تخریب کرده، آنرا به مواد معدنی تبدیل می کنند.



رادیکال های هیدروکسیل و سوپر اکسید تولید شده اکسید کننده مواد آلی رنگزا به شمار می آیند.

اثر فتوکاتالیست ZnO/Ag ۲ W% در راکتور و محلول رنگ مشابه آزمایشات پیشین، در دوز کاتالیست ۰.۱۵ g.L<sup>-1</sup> با تابش نور فرابنفش انجام گرفت.

#### مقایسه عملکرد دوپنت های Ag و Eu

افزودن دوپنت به ساختار نیمرسانا موجب کاهش زمان بازترکیب الکترون حفرات و به تبع آن، بهبود عملکرد فتوکاتالیستی می شود. در این میان پارامترهایی همچون میزان توزیع یکنواخت دوپنت در ساختار میزبان، موقعیت سطح انرژی یون دوپ شده نسبت به سطح انرژی نوارهای رسانش و ظرفیت نیمرسانا و تغییرات مورفولوژی نیمرسانا ناشی از تفاوت دوپنت ها از جمله پارامترهای مؤثر بر میزان بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نیمرسانا به شمار می آیند [۱۹].

## مراجع

- [1] E.S. Jang, J.H. Won, S.J. Hwang, J.H. Choy, "Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity", *Advanced Materials*, vol. 18, no. 24, pp. 3309-3312, 2006.
- [2] T.J. Sun, J.S. Qiu, C.Liang, "Controllable Fabrication and Photocatalytic Activity of ZnO Nanobelt Arrays", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 3, pp. 715-721, 2007.
- [3] C.H. Ye, Y. Bando, G.Z. Shen, "Thickness dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets" *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 31, pp. 15146-15151, 2006.
- [4] J.G. Yu, X.X. Yu, "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres", *Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 13, pp. 4902-4907, 2008.
- [5] Z.W. Deng, M. Chen, G.X. Gu, L.M.Wu, "A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property", *The journal of physical chemistry B*, vol. 112, no. 1, pp. 16-22, 2007.
- [6] F. Lu, W.P. Cai, Y.G.Zhang, "ZnO Hierarchical Micro/Nanoarchitectures: Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance", *Advanced Functional Material*, vol. 18, no. 7, pp. 1047-1056, 2008.
- [7] N.Elamin, A.Elsanousi, "Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity", *Journal of Applied and Industrial Sciences*, vol. 1, no. 1, pp. 35-32, 2013.
- [8] R. Kumar, Ahmad Umar, G. Kumar, M.S. Akhtar, Yao Wang, S.H. Kim, "Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye", *Ceramics International*, vol. 41, no.6, pp. 7773-7782, 2015.
- [9] M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guermazi, "Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method, A Review", *Superlattices and Microstructures*, vol. 85, Pages 7-23, 2015.
- [10] Adrian Mihail Motoc, Ioan Albert Tudor, Mirela Petriceanu, Viorel Badilita, Elena Palomo del Barrio, Prasanta Jana, Vanessa Fierro, Alain Celzard, Radu Robert Piticescu, "In-situ synthesis and attachment of colloidal ZnO nanoparticles inside porous carbon structures" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 161, pp. 219-227, 2015.
- [11] P.C. Nethravathi, G.S. Shruthi, D. Suresh, Udayabhanu, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, "Garcinia xanthochymus mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: Photoluminescence, photocatalytic and antioxidant activity studies", *Ceramics International*, vol. 41, no. 7, pp. 8680-8687, 2015.
- [12] M. Anpo, P. V. Kamat, environmentally benign photocatalysts, application of titanium oxide-based materials, 2010.
- [12] M.M. Hossain. B-Ch Ku, J.R. Hahn, "Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: Application to methylene blue dye decomposition", *Applied Surface Science*, In Press, Available online 3 February 2015.
- [13] M. Faisal Ahmed A. Ibrahim Farid A. Harraz Houcine Bouzid M.S. Al-Assiri Adel A. Ismail, "SnO<sub>2</sub> doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 397, pp. 19-25, 2015.
- [14] A. Omid, A. Habibi-Yangjeh, M. Pirhashemi, "Application of ultrasonic irradiation method for preparation of ZnO nanostructures doped with Sb<sup>3+</sup> ions as a highly efficient photocatalyst", *Applied Surface Science*, vol. 276, pp. 468-475.
- [16] Y.Zong, Z.Li, X.Wang, J.Ma, Y.Men, "Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles", *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 10375-10382, 2014.
- [17] H.Bouzid, M. Faisal, F.A. Harraz, S.A. Al-Sayari, A. A. Ismail, "Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity", *Catalysis Today*, vol. 525, pp. 20-26, 2015.

- [18] S. Mohammadzadeh, M.E. Olya, A.M. Arabi, A. Shariati, M.R. KhosraviNikou, "Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study", Journal of environmental science, vol. 35, no. 1, pp. 194-207, 2015.
- [19] Y. Nian Tan, C. Leng Wong, A.R.Mohamed, "An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO<sub>2</sub> in the Degradation of Organic Pollutants: A Review", ISRN Materials Science, vol. 2011, Article ID 261219, 18

# Performance Comparison of Ag and Eu Dopants to Improve Decolourization Efficiency of ZnO Combustion Synthesized Photocatalyst

L.Montazerghaem<sup>1</sup> | M.E.Olya<sup>2\*</sup> | B.Zarenezhad<sup>1</sup>

1.School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

2.Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

## Abstract

The effect of Ag and Eu particles on photocatalytic performance of ZnO was evaluated for degradation of Reactive blue 194(RB 194). 1 mol% Eu and 2 w% Ag doped ZnO nanoparticles have been synthesized via microwave assisted solution combustion method. According to the obtained results in a batch nanophotocatalytic reactor (under UV irradiation), ZnO/Eu was more effective than ZnO/Ag for dye removal of the azo dyes.

## Keywords

Nanophotocatalyst, Dopant effect, ZnO