



بررسی اثر افزودن نانوذرات Ag بر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO در حذف ردآمین B از محیط زیست

وحید کارگر ده‌بیدی | منصور فربد*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این تحقیق، به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ساختار ZnO ، ابتدا نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO با نسبت (۱۰:۹۰) ساخته شد و اثر افزودن نانوذرات Ag بر این نانوکامپوزیت در تخریب رنگ ردآمین B مورد مطالعه قرار گرفت. محصولات تولید شده به وسیله پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف سنجی انرژی پرتو ایکس پراکنده (EDS) و طیف جذبی UV-vis مشخصه‌یابی شدند. نتایج آنالیز فازی نشان داد که نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO با خلوص بالایی ساخته شده است. با بررسی ریخت نانوکامپوزیت مشخص شد که Fe_2O_3 به صورت ذره با متوسط اندازه قطر ۲۸ nm و ZnO اغلب به شکل نانومیله با متوسط اندازه قطر ۷۲ nm هستند. نتایج آنالیز نوری نشان داد که با اضافه کردن Ag به میزان ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد در نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3-ZnO/Ag ، گاف نوری از ۲/۶۰ eV در Fe_2O_3-ZnO به ترتیب به ۲/۶۰ eV، ۲/۲۲ eV و ۲/۱۲ eV کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش‌های فوتوکاتالیستی نشان داد که با افزودن مقدار نقره به نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO ، عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد، به طوری که نانوکامپوزیت‌های $Fe_2O_3-ZnO/0.5\% Ag$ و $Fe_2O_3-ZnO/1\% Ag$ با تخریب کامل رنگ ردآمین B در مدت زمان ۱۳۵ min بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3-ZnO و $Fe_2O_3-ZnO/0.1\% Ag$ از خود نشان می‌دهند.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، Fe_2O_3-ZnO/Ag ، فوتوکاتالیست، ردآمین B، حذف رنگ.

*farbod_m@scu.ac.ir

آلودگی اکوسیستم‌های آبی دارند و به عنوان مخاطرات اکولوژیکی در آلودگی محیط زیست شناخته می‌شوند [۱]. تهدیدات ناشی از پساب‌های صنعتی باعث شده تا استانداردهای زیست محیطی بین‌المللی در سراسر جهان سختگیرانه‌تر شود که این امر منجر به توسعه سیستم‌ها و روش‌های فن‌آوری برای حذف رنگ‌ها و سایر آلاینده‌های آلی گردیده است. از طرفی روش‌های سنتی برای تصفیه این‌گونه پساب‌ها با توجه به مقدار و نوع آلودگی مورد نظر

۱- مقدمه

محیط زیست و سلامت انسان در حال حاضر توسط بسیاری از آلاینده‌های موجود در آب‌ها تهدید می‌شوند. بنابراین، حذف چنین آلاینده‌های آلی سمی از آب یک مسئله ضروری است. آلاینده‌های رنگی به عنوان حجیم‌ترین آلاینده‌ها، نقش فعالی در

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۲/۱۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۷/۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۲۰

پاییز ۱۴۰۳ | شماره ۳ | سال یازدهم

از طرف دیگر، جایگاه‌های فلزات نجیب (به‌طور دقیق فلزات پلاسماونی Cu، Ag، Au) می‌توانند فوتوالکترون‌های ایجاد شده را به دام انداخته و همچنین جذب نور به وسیله ZnO را با تشدید پلاسماونی سطحی^۲ (SPR) افزایش دهند. هر دو اثر به‌طور مشخص واکنش‌های اکسایش - کاهش را آسان کرده و فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند [۱۷].

نشاندن نانوذرات Ag روی سطح فوتوکاتالیست، دو ویژگی متفاوت دارد: (۱) به‌علت جذب SPR، محدوده جذب نور افزایش می‌یابد. (۲) به‌علت تشکیل اتصال شاتکی در فصل مشترک، که میدان الکتریکی داخلی در پیوندگاه بوجود می‌آورد، بازترکیب کاهش می‌یابد [۱۸].

در تحقیق حاضر، ابتدا نانوکامپوزیت Fe₂O₃-ZnO با نسبت (۱۰:۹۰) ساخته شد. این نسبت به دنبال یک کار تجربی دیگر که چه نسبتی از Fe₂O₃ و ZnO بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را دارد، مشخص گردید. سپس نانوذرات Ag با درصدهای ۰/۱، ۰/۵ و ۱ از پیش ماده نیترا تفرقه به آن افزوده شد و اثر این افزایش در فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت در حذف رنگ رد امین B (RhB) به عنوان یک آلودگی آلی محلول در آب مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد به کار رفته در این تحقیق به شرح زیر می‌باشد: سدیم دی‌هیدروژن فسفات دو آبه (NaH₂PO₄·2H₂O)، کلرید آهن شش آبه (FeCl₃·6H₂O)، نانو ساختار اکسید روی (ZnO)، نیترا تفرقه (AgNO₃)، اتانول و رنگ رد امین B. تمامی این مواد با خلوص آزمایشگاهی، ساخت شرکت مرک بوده و بدون هرگونه خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- سنتز نانوذرات Fe₂O₃

جهت سنتز نانوذرات Fe₂O₃ از روش هیدرولیز اجباری استفاده شد [۱۹]. ابتدا مقدار ۴/۵×۱۰^{-۴} مول NaH₂PO₄·2H₂O (g)

مناسب نیستند. در میان روش‌های شیمیایی متفاوت، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که در آن از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن برای حذف اکثر آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود مورد توجه بیش‌تری واقع شده است [۲]. فرایندهای فوتوکاتالیستی با جذب یک فوتون با انرژی کافی که برابر یا بیش‌تر از انرژی گاف نواری^۱ (E_g) کاتالیست است، فعال می‌شوند [۳]. جذب فوتون‌ها، جفت الکترون-حفره روی سطح کاتالیزور ایجاد می‌کند؛ این زوج‌ها در محیط‌های آبی ایجاد رادیکال‌های مختلف کرده که می‌توانند مواد آلی موجود در محلول‌های آبی را کاهش داده یا اکسید کنند. مزیت اصلی این روش، تبدیل آلاینده‌های آلی به گونه‌های غیرسمی (CO₂, H₂O) و عدم نیاز به فرایندهای جداسازی بیش‌تر است [۱].

استفاده از نانوبلورهای نیم‌رسانا به عنوان ماده فوتوکاتالیست، یک فن‌آوری سبز در حذف آلودگی‌های آلی و معدنی است [۴]. مواد نیم‌رسانایی مانند TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃ و CdS به عنوان بهترین فوتوکاتالیست‌ها شناخته شده و تاکنون به‌طور گسترده‌ای به کار برده شده‌اند [۵-۹]. گرچه ZnO دارای مزایای زیادی از جمله غیرسمی بودن، راندمان کوانتومی بالا و جذب قوی در ناحیه فرابنفش است، ولی بنا به دلایلی عملکرد فوتوکاتالیستی ایده‌آلی ندارد، از جمله، گاف نواری ZnO پهن است، در نتیجه فقط نور فرابنفش خورشید قادر به ایجاد الکترون-حفره می‌باشد. از دیگر مشکلات ZnO این است که زوج الکترون-حفره در ZnO براحتی بازترکیب می‌شوند که این مورد بازده فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد [۱۰]. از طرفی، فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO به شدت به ریخت نانو ساختار، روش آماده‌سازی، pH، بلورینگی، ترکیبات آلاینده، شدت تابش و ناخالصی‌های افزوده شده، بستگی دارد [۱۱-۱۳]. Fe₂O₃ یک نیم‌رسانای با گاف نواری باریک است که در بین فازهای مختلف اکسید آهن، دارای بیش‌ترین پایداری ترمودینامیکی در شرایط محیطی، قیمت ارزان، مقاومت بالا به فرسایش فوتونی و سازگار با محیط زیست است که معمولاً به‌عنوان فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی به کار می‌رود [۱۴-۱۶]. کامپوزیت کردن نیم‌رسانای ZnO با Fe₂O₃ با شتاب بخشیدن به نرخ جداسازی حامل‌های بار، می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش دهد.

² Surface Plasmon Resonance

¹ Band gap

داده‌های پراش پرتو-ایکس^۳ (XRD) از نمونه‌های پودری بوسیلهٔ دیفرکتومتر PHILIPS PW1730 تابش Cu K α با طول موج $\lambda=1.54056$ و در بازهٔ ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. جهت بررسی اندازه و ریخت ذرات نانوکامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۴ (FESEM)، و همچنین جهت بررسی دقیق عناصر موجود در نانوکامپوزیت‌ها با طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس پراکنده^۵ (EDS) از FESEM- TESCAN- Mira4 استفاده شد. ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفوتومتر GBC-Cintra101 انجام شد.

۲-۶- آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی

تخریب رنگ RhB در محلول آبی تحت تابش UV با کمک فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها، بوسیلهٔ لامپ UV، ۳۲ W (لامپ فرابنفش Osram) که در فاصلهٔ ثابت ۱۰ cm بالای ظرف واکنش قرار دارد، انجام شد. ابتدا آزمایش تاریکی انجام شد که طی آن، ۵۰ ml محلول رنگ RhB با غلظت ۰/۰۱ g/L به همراه ۰/۰۲۵ g از نانوکامپوزیت به مدت ۴۵ min در تاریکی، جهت به تعادل رسیدن مناسب جذب-واجذب مولکول‌های رنگ روی سطح نانوذرات هم زده شدند. آزمایش تاریکی به‌منظور جدا کردن جذب سطحی از فرایند فوتوکاتالیستی لازم است. بعد از آن محلول تحت تابش UV قرار گرفت و در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه نمونه برداری صورت گرفت و میزان تخریب رنگ به کمک اندازه‌گیری طیف UV-vis اندازه‌گیری شد.

بازده تخریب فوتوکاتالیستی با اندازه‌گیری طیف جذب محلول رنگ تعیین می‌شود. بازده تخریب واکنش فوتوکاتالیستی با استفاده از رابطهٔ (۱) محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$Degradation\ Efficiency = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که A_0 غلظت اولیه و A_t ، غلظت رنگ بعد از واکنش فوتوکاتالیستی در بازه‌های زمانی متفاوت (t) است.

۳- نتایج و بحث

در ۱۰۰ ml آب به‌طور کامل حل و سپس به درون یک فلاسک ۱۰۰ ml منتقل و تا دمای ۹۵ °C گرم شد. در ادامه ۱/۸ ml از محلول $FeCl_3$ (۱/۴۸ mol l⁻¹)، قطره قطره به فلاسک اضافه شده و محلول در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۴ h نگه داشته شد. بعد از آن که محلول حاصل به‌طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد، ابتدا محصول بدست‌آمده بوسیلهٔ سانتریفیوژ جمع‌آوری شد، سپس چندین مرتبه با آب یون زدایی شده و الکل شستشو و در دمای ۶۰ °C خشک گردید. در نهایت محصول بدست آمده در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۲ h با نرخ گرمایی ۲ °C/min در اتمسفر هوا حرارت‌دهی شد.

۲-۳- آماده‌سازی نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO

جهت آماده‌سازی نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO ، ابتدا ۰/۰۹ g از ذرات ZnO درون ۹۰ ml آب و ۰/۰۱ g از نانوذرات Fe_2O_3 سنتز شده، درون ۱۰ ml آب به‌طور جداگانه پخش شدند. سپس این دو سوسپانسیون با هم مخلوط شده و به مدت ۲۰ min به شدت هم‌زده شدند. در نهایت محصول بدست‌آمده در دمای ۶۰ °C درون آون خشک گردید.

۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO/Ag

نانوکامپوزیت‌های Fe_2O_3-ZnO/Ag به این روش [۲۰] با اندکی تغییر در مقدار مواد به کار رفته و نحوهٔ جمع‌آوری محصول سنتز شدند. به عنوان نمونه، جهت سنتز نانوکامپوزیت $Fe_2O_3-ZnO/1\% Ag$ ، ابتدا ۰/۰۰۱ g نیترات نقره درون ۳۰ ml اتانول به مدت ۱۵ min به کمک همزن مغناطیسی حل شد. مقدار ۰/۰۹۹ g از نانوکامپوزیت Fe_2O_3-ZnO سنتز شده، به محلول اضافه شده و به مدت ۴۰ دقیقه به خوبی پخش شد. سپس محلول در دمای ۶۰ °C به مدت ۳۰ min به شدت بهم زده شد. بعد از رسیدن به دمای اتاق، محصول بدست آمده چندین مرتبه بوسیلهٔ آب و استون شستشو داده شده و در دمای اتاق خشک گردید.

۲-۵- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

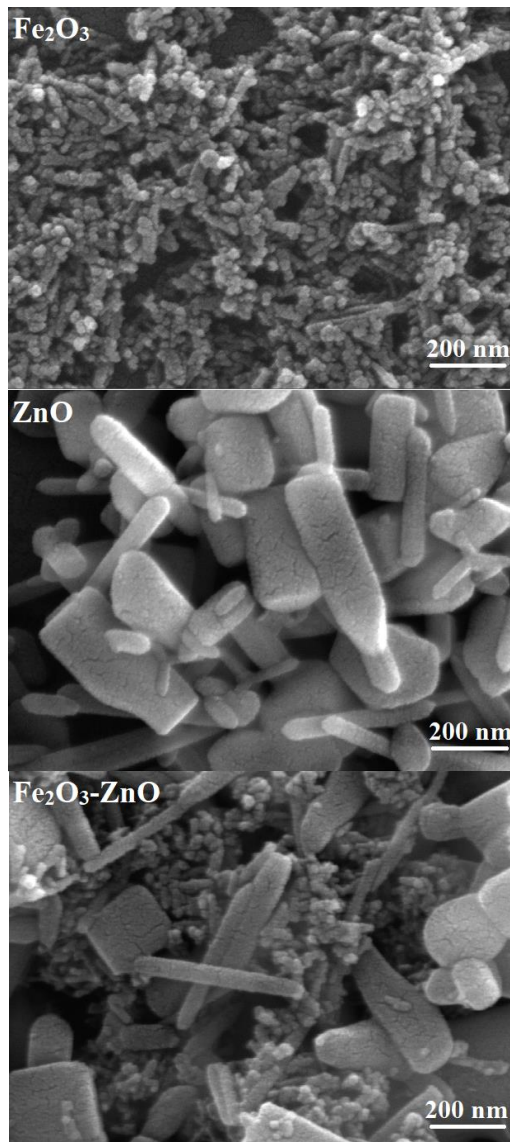
³ X-Ray Diffraction

⁴ Scanning Electron Microscope Field Emission

⁵ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

۳-۱- X-ray و تحلیل ساختاری

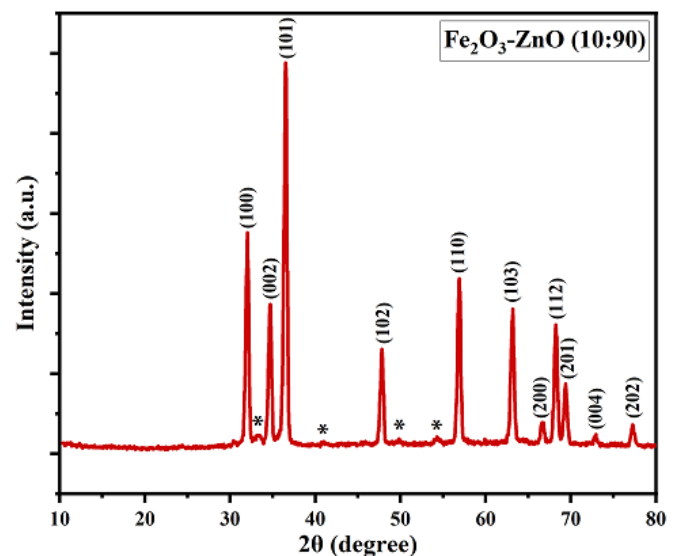
نشان داده شده است. ذرات Fe_2O_3 فاقد شکل مشخص، ولی در ZnO اغلب ذرات به شکل نانومیله هستند. با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر (Digimizer)، متوسط قطر این ذرات مورد بررسی قرار گرفت. متوسط اندازه قطر نانوذرات Fe_2O_3 برابر ۲۸ nm و نانومیله های ZnO برابر ۷۲ nm بدست آمد. همان طور که مشاهده می شود از آنجایی که ذرات Ag بسیار ریز هستند عملاً امکان شناسایی آن ها از تصاویر FESEM وجود ندارد. از طرفی با افزودن ذرات Ag به نانوکامپوزیت Fe_2O_3 -ZnO، ریخت این نانوکامپوزیت بدون تغییر می ماند.



الگوی XRD نانوکامپوزیت Fe_2O_3 -ZnO در شکل ۱ نشان داده شده است. جهت آنالیز فازی Fe_2O_3 ، از کارت استاندارد JCPDS به شماره ۰۶۶۴-۳۳ و برای ZnO از کارت استاندارد JCPDS به شماره ۱۴۵۱-۳۶ استفاده شد. در شکل ۱ شاخص های میلر مربوط به ZnO، و قله های وابسته به Fe_2O_3 با ستاره به کارت های استاندارد مشخص شده اند. تطابق قله ها با کارت های استاندارد و عدم وجود قله اضافی مشخص در الگوی XRD، حاکی از خلوص بالای نانوکامپوزیت است. Fe_2O_3 و ZnO به ترتیب دارای فاز کوراندوم ربوهدرال و هگزاگونال هستند. با استفاده از طول موج اشعه X (λ)، ثابت شرر ($K=0.89$) و پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه^۶ (β : FWHM)، متوسط اندازه بلورکها با کمک رابطه شرر (معادله (۲)) محاسبه گردید [۲۲].

$$D_{cry} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

متوسط اندازه بلورک برای نانوذرات Fe_2O_3 ۲۲ nm و برای نانوساختار ZnO ۲۸ nm بدست آمد.



شکل ۱: الگوی XRD نانوکامپوزیت Fe_2O_3 -ZnO، شاخص های میلر مربوط به ZnO و پیک های مربوط به Fe_2O_3 با ستاره مشخص شده اند.

۳-۲- FESEM و تحلیل ریخت شناسی

در شکل ۲ تصاویر FESEM ذرات Fe_2O_3 ، ZnO و نانوکامپوزیت های Fe_2O_3 -ZnO/1% Ag و Fe_2O_3 -ZnO

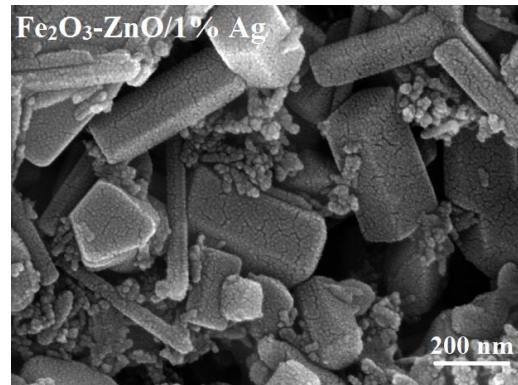
^۶ Full Width at Half Maximum

به علاوه، این قله تیز نانو بودن و توزیع باریک اندازه ذرات را نشان می‌دهد [۲۴]. با توجه به شکل می‌توان دید که نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/Ag}$ در هر دو ناحیه مرئی و فرابنفش دارای جذب هستند. این موضوع می‌تواند نشان دهنده پتانسیل بالای این نانوکامپوزیت‌ها به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب آلودگی‌های مختلف با استفاده از نور خورشید باشد. از طرفی، با افزایش میزان Ag در نانوکامپوزیت‌ها، رفته رفته میزان جذب در ناحیه مرئی بیشتر شده و در نتیجه، فعالیت فوتوکاتالیستی آن برای نور خورشید افزایش می‌یابد [۲۵].

گاف نوری براساس طیف جذب نوری با استفاده از معادله (۳) تعیین می‌شود [۲۶]:

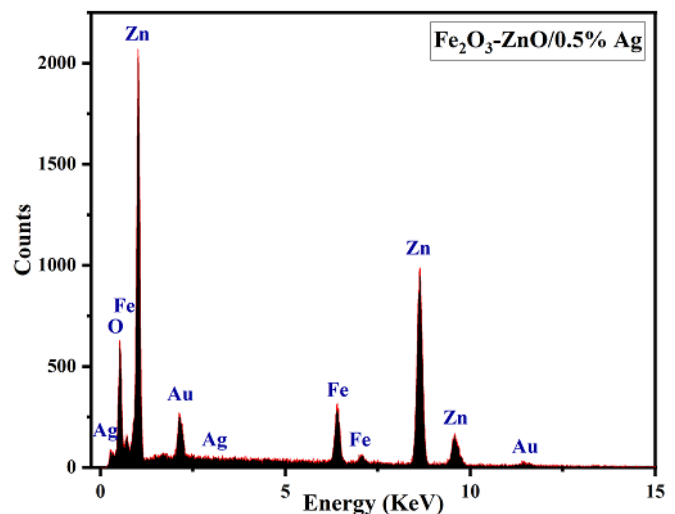
$$(Ahv)^n = B(hv - E_g) \quad (3)$$

که E_g گاف نوری، $h\nu$ انرژی فوتون، A جذب، B ثابت ماده و n برابر ۲ یا $\frac{1}{2}$ به ترتیب برای گذارهای مستقیم و غیرمستقیم است. گاف نوری برای قله جذب با رسم بخش خطی نمودار $(Ahv)^n$ برحسب $h\nu$ به سمت صفر به دست می‌آید. نداشتن رابطه خطی برای $n = \frac{1}{2}$ نشان دهنده مستقیم بودن گذار در این انرژی برای این نانوکامپوزیت‌ها است. با توجه به شکل ۴ ب)، گاف نوری برابر 2.60 eV برای نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/0.1\% Ag}$ و برای نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/0.5\% Ag}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/1\% Ag}$ به ترتیب 2.22 eV و 2.12 eV بدست آمد، در نتیجه با افزایش میزان نقره در نانوکامپوزیت‌ها به تدریج گاف نوری کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند باعث افزایش پتانسیل کاربردی آن‌ها به عنوان فوتوکاتالیست شود.



شکل ۲: تصاویر FESEM ذرات Fe_2O_3 ، ZnO و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/1\% Ag}$

طیف EDS نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/0.5\% Ag}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها تقریباً فاقد هر گونه ناخالصی هستند. نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/0.5\% Ag}$ شامل عناصر Fe ، O ، Zn و Ag است. ضمناً حضور عنصر طلا در طیف EDS، به علت استفاده از پوشش دهی نمونه با طلا در مرحله آماده‌سازی برای تهیه تصاویر FESEM می‌باشد.

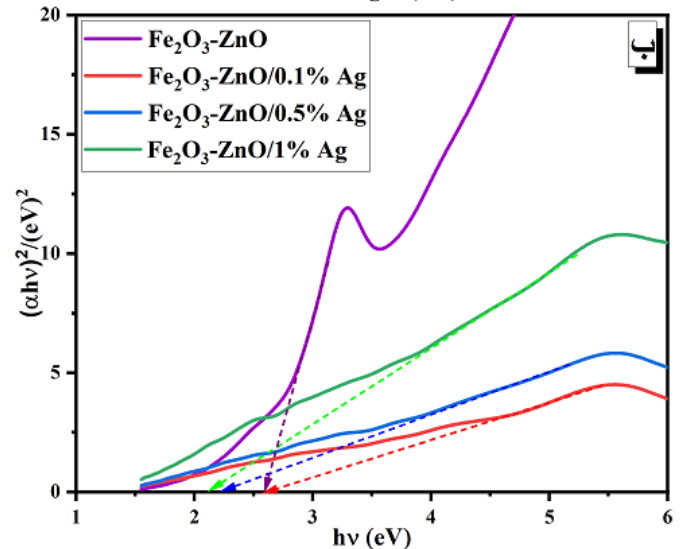
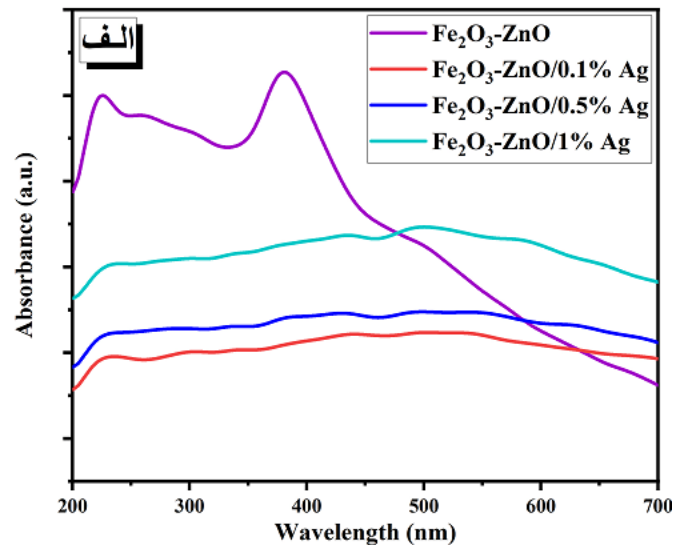
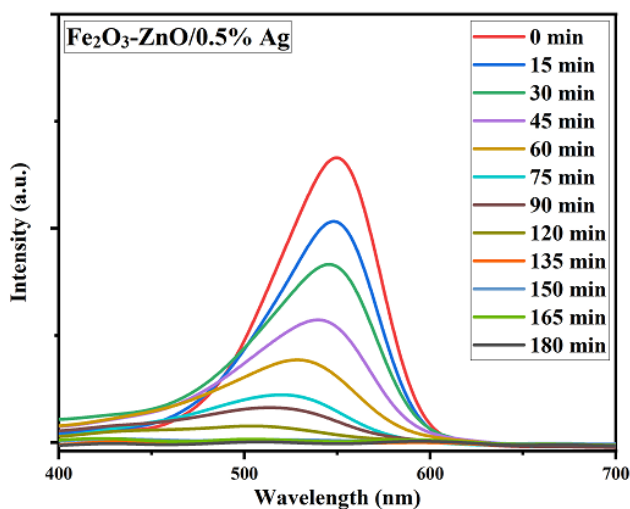
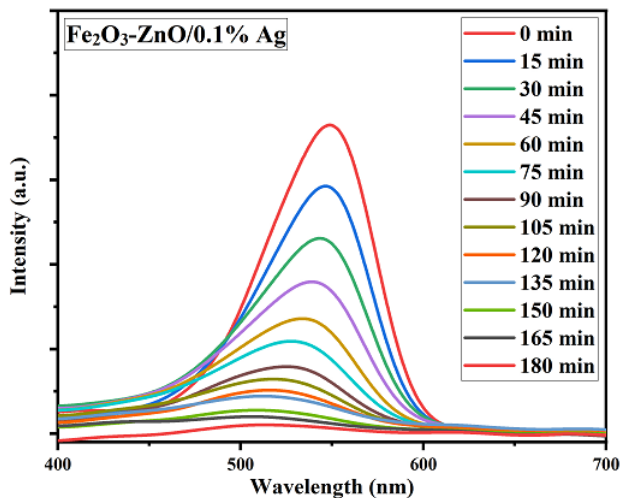
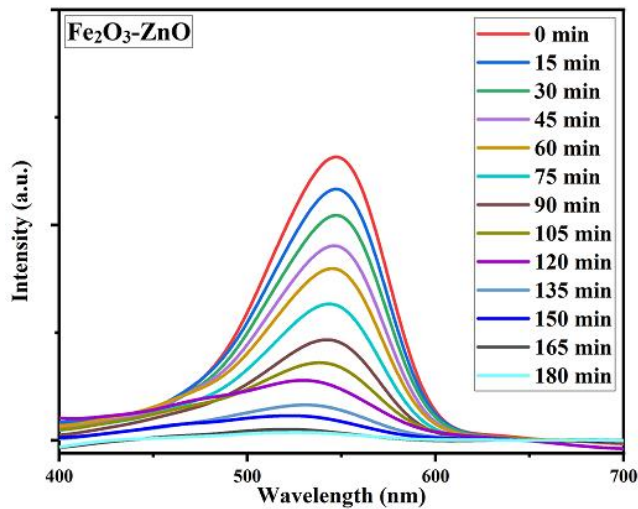


شکل ۳: طیف سنجی انرژی پرتو ایکس پراکنده (EDS) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/0.5\% Ag}$

۳-۳- ویژگی‌های نوری

طیف جذب UV-vis در دمای اتاق نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/Ag}$ در شکل ۴ الف) نشان داده شده است. نانوکامپوزیت‌ها با غلظت $0.01 \text{ g}/10 \text{ ml}$ در آب پخش شده و سپس برای اندازه‌گیری UV-vis به کار برده شدند. در نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ قله جذب مشخصه ZnO در طول موج 381 nm به گاف-نواری جذب ذاتی ZnO به علت انتقال از نوار ظرفیت به نوار رسانش نسبت داده می‌شود [۲۳].

را RhB رنگ (۱۰۰٪) تخریب کامل $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/1\% \text{ Ag}$ تحت ۱۳۵ min تابش انجام داده‌اند. به علاوه، با مقایسه و بررسی نتایج نمودار C/C_0 ، می‌توان به وضوح دید که با افزایش میزان نقره در نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$ میزان تخریب RhB بیشتر می‌شود. به عبارتی، عملکرد فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد.

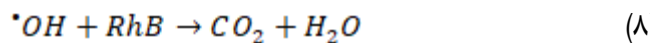
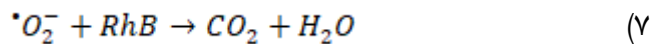
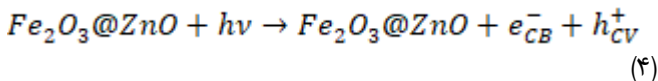


شکل ۴: الف) طیف UV-vis و ب) محاسبه گاف نوری نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$

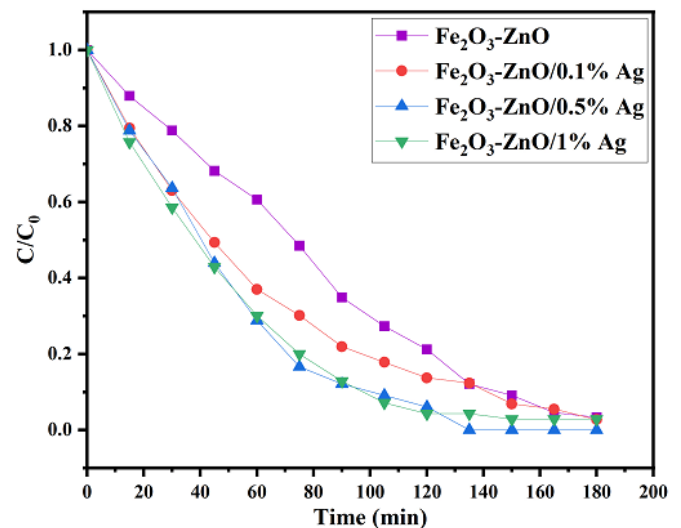
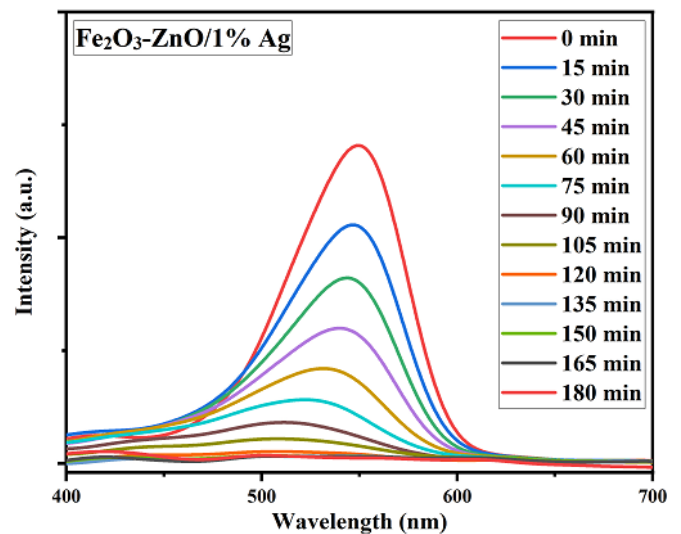
۳-۴- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

شکل ۵ طیف جذب وابسته به زمان تابش محلول RhB بعد از تخریب فوتونی با فوتوکاتالیست به همراه خلاصه نتایج C/C_0 برای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$ را نشان می‌دهد. C_0 غلظت اولیه و C غلظت در زمان‌های بعدی است. با افزایش طول مدت تابش، شدت قله جذب مشخصه RhB به تدریج کاهش می‌یابد، در نتیجه چنین گفته می‌شود که رنگ RhB به تدریج بوسیله نانوکامپوزیت‌ها تخریب فوتونی شده است. برای نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/0.1\% \text{ Ag}$ بعد از گذشت ۱۸۰ min تقریباً ۱۰۰٪ رنگ RhB حاصل شده است. این در حالی است که نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/0.5\% \text{ Ag}$

نظر را به دام اندخته و از بازترکیب آن‌ها با حفره‌ها جلوگیری کند. این الکترون‌های جفت نشده در نوار رسانش می‌توانند رادیکال‌های آنیون سوپراکسید تولید کنند این در حالی است که حفره‌های موجود در نوار ظرفیت^۸ (VB) می‌تواند با H₂O واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید کنند، و در نهایت رنگ RhB تخریب می‌شود. واکنش‌ها می‌توانند به صورتی که در ادامه می‌آیند خلاصه شوند [۲۸]:



به‌علاوه، افزودن Fe₂O₃ و Ag به روش‌های متفاوتی بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی نیم‌رسانای ZnO تأثیر می‌گذارد: (۱) فلز نجیب Ag رزونانس پلاسمون سطحی را افزایش داده که منجر به افزایش ظرفیت جذب در محدوده نور مرئی می‌شود، (۲) ایجاد پیوندگاه شاتکی در سطح مشترک نانوساختار ZnO/Ag، جدایی حامل‌های بار را افزایش داده و نرخ زمانی بازترکیب را کاهش می‌دهد، (۳) با افزوده شدن Fe₂O₃/Ag به نیم‌رسانای ZnO، حجم جایگاه‌های خالی اکسیژن در نیم‌رسانا افزایش می‌یابد، در نتیجه الکترون‌های ایجاد شده می‌توانند به دام بیفتند [۲۹، ۳۰]. با توجه به شکل ۵ ملاحظه می‌شود که میزان تخریب رنگ بعد از ۱۸۰ دقیقه برای همه نمونه‌ها کم و بیش یکسان است ولی حضور نقره در کامپوزیت باعث تخریب سریع‌تر رنگ شده است. مثلاً بعد از ۶۰ دقیقه، نمونه بدون نقره حدود ۴۰ درصد رنگ را تخریب نموده ولی در همین مدت نمونه‌های حاوی ۰/۵ و ۱ درصد نقره حدود ۷۰ درصد رنگ را تخریب کرده‌اند.



شکل ۵: طیف جذب وابسته به زمان محلول RhB پس از تجزیه نوری محلول RhB، به همراه نمودار C/C₀ برحسب مدت زمان تابش برای نانوکامپوزیت Fe₂O₃-ZnO و نانوکامپوزیت‌های Fe₂O₃-ZnO/Ag

سازوکار فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های Fe₂O₃-ZnO/Ag را با توجه به شکل ۶ می‌توان به صورتی که در ادامه می‌آید، بیان کرد [۲۷]. وقتی نیم‌رسانای ZnO فوتون‌هایی با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی با شکاف باند خود جذب می‌کند، الکترون‌ها به نوار هدایت می‌روند و تعداد مساوی حفره در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. از آنجایی که سطح انرژی فرمی Fe₂O₃ همواره از نیم‌رسانای ZnO کم‌تر است، بنابراین الکترون‌ها می‌توانند از نیم‌رسانای ZnO عبور کرده و به سمت Fe₂O₃ بروند، زیرا سطح انرژی نوار رسانش^۷ (CB) ZnO از سطح فرمی Fe₂O₃ بیش‌تر است. بنابراین Fe₂O₃ می‌تواند الکترون‌های مورد

^۸ Valence Band

^۷ Conduction Band

۱۸۰ و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/0.5\% \text{ Ag}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/1\% \text{ Ag}$ تخریب کامل (۱۰۰٪) صورت گرفت، در نتیجه افزایش میزان نقره در نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$ عملکرد فوتوکاتالیستی را سریع تر کرده است.

مراجع

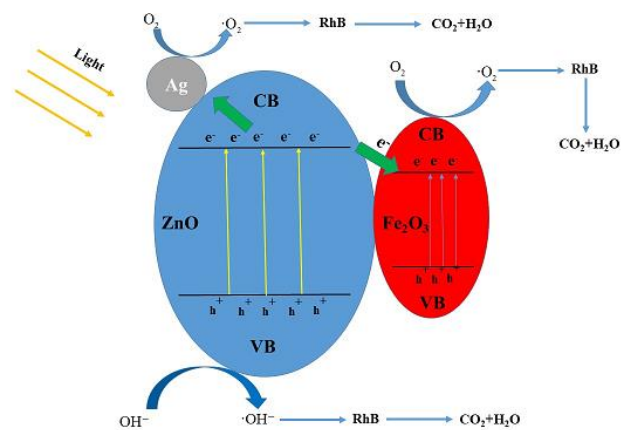
[1] Dutta S, Adhikary S, Bhattacharya S, Roy D, Chatterjee S, Chakraborty A, et al. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*. 2024;353:120103.

[2] Su R, Zhu Y, Gao B, Li Q. Progress on mechanism and efficacy of heterogeneous photocatalysis coupled oxidant activation as an advanced oxidation process for water decontamination. *Water Research*. 2024:121119.

[3] Khan I, Liu W, Zada A, Raziq F, Ali S, Shah MIA, et al. Recent progress in emerging materials and hybrid nanocomposites for peroxydisulfate and peroxydisulfate activation towards solar light-driven photocatalytic degradation of emerging pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024;499:215466.

[4] Lanjwani MF, Tuzen M, Khuhawar MY, Saleh TA. Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: a review. *Inorganic Chemistry Communications*. 2024;159:111613.

[5] Thakur N, Thakur N, Kumar A, Thakur VK, Kalia S, Arya V, et al. A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase



شکل ۶: سازوکار فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، ابتدا نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ساخته شده، سپس نانوذرات Ag به آن اضافه شد. نتایج آنالیز فازی نشان داد که نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ با خلوص بالایی ساخته شده است. در این نانوکامپوزیت، Fe_2O_3 دارای فاز کوراندوم ریمبوهدرال و ZnO دارای فاز هگزگونال است. متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر برای نانوذرات Fe_2O_3 ، ۲۲ nm و برای نانوساختار ZnO، ۲۸ nm بدست آمد. با بررسی ریخت نانوکامپوزیت مشخص شد که ذرات Fe_2O_3 فاقد شکل مشخص با متوسط اندازه قطر ۲۸ nm، ولی در ZnO اغلب ذرات به شکل نانومیله با متوسط اندازه قطر ۷۲ nm هستند. نتایج آنالیز عنصری وجود عنصر Ag را در نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$ تایید کرد. نتایج آنالیز نوری نشان داد که نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{Ag}$ در هر دو ناحیه مرئی و فرابنفش دارای جذب هستند. از طرفی، با افزایش میزان Ag در نانوکامپوزیت ها، رفته رفته میزان جذب در ناحیه مرئی بیش تر می شود. گاف نوری برابر ۲/۶۰ eV برای نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/0.1\% \text{ Ag}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/0.5\% \text{ Ag}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/1\% \text{ Ag}$ به ترتیب ۲/۲۲ eV و ۲/۱۲ eV بدست آمد. در نتیجه با افزایش میزان نقره در نانوکامپوزیت ها به تدریج گاف نوری کاهش می یابد. در نهایت فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت ها در تخریب رنگ RhB تحت تابش UV مورد مطالعه قرار گرفت. نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/0.1\% \text{ Ag}$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ بعد از گذشت ۱۸۰ min

- [13] Farbod M, Jafarpour E. Fabrication of different ZnO nanostructures and investigation of morphology dependence of their photocatalytic properties. *Materials Letters*. 2012;85:47-9.
- [14] Liu G, Deng Q, Wang H, Ng DH, Kong M, Cai W, et al. Micro/nanostructured α -Fe₂O₃ spheres: synthesis, characterization, and structurally enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(19):9704-13.
- [15] Zhu J, Yin Z, Yang D, Sun T, Yu H, Hoster HE, et al. Hierarchical hollow spheres composed of ultrathin Fe₂O₃ nanosheets for lithium storage and photocatalytic water oxidation. *Energy & Environmental Science*. 2013;6(3):987-93.
- [16] Zhang G-Y, Feng Y, Xu Y-Y, Gao D-Z, Sun Y-Q. Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocatalytic property. *Materials research bulletin*. 2012;47(3):625-30.
- [17] Wang Y, Fang H-B, Zheng Y-Z, Ye R, Tao X, Chen J-F. Controllable assembly of well-defined monodisperse Au nanoparticles on hierarchical ZnO microspheres for enhanced visible-light-driven photocatalytic and antibacterial activity. *Nanoscale*. 2015;7(45):19118-28.
- [18] Jadhav J, Biswas S. Surface plasmon enhanced near-UV emission in monodispersed ZnO: Ag core-shell type nanoparticles synthesized by a wet chemical method. *Superlattices and Microstructures*. 2016;91:8-21.
- [19] Zhang S, Wu W, Xiao X, Zhou J, Ren F, Jiang C. Preparation and characterization of spindle-like Fe₃O₄ mesoporous nanoparticles. *Nanoscale research letters*. 2011;6:1-9.
- and rutile TiO₂ nanoparticles. *Science of The Total Environment*. 2024:169815.
- [6] Riazian M, Yekrangisendi A. Synthesis of ZnS nanoparticles via a sonochemical method: photocatalytic activity and optical properties. *Physical Chemistry Research*. 2023;11(3):575-87.
- [7] Bhapkar AR, Bham S. A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024:112553.
- [8] Abbaspoor M, Aliannezhadi M, Tehrani FS. High-performance photocatalytic WO₃ nanoparticles for treatment of acidic wastewater. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2023;105(2):565-76.
- [9] Jie L, Gao X, Cao X, Wu S, Long X, Ma Q, et al. A review of CdS photocatalytic nanomaterials: Morphology, synthesis methods, and applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024;176:108288.
- [10] Kadhim MJ, Mahdi MA, Selman AM, Al-Ani SJ, Hassan JJ, Ahmed NM. The most important parameters that affect the photocatalytic activity of ZnO nanostructures against organic dyes: a review. *Iran J Catal*. 2023;13(1):1-21.
- [11] Xu L, Hu Y-L, Pelligra C, Chen C-H, Jin L, Huang H, et al. ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity. *Chemistry of Materials*. 2009;21(13):2875-85.
- [12] Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*. 2016;88:428-48.

solvothermal process. *Nanoscience Nanotechnology Int J.* 2012;2(4):24-9.

[27] Sabry RS, Aziz WJ, Rahmah MI. Enhanced photocatalytic activity of Ag and Fe₂O₃ co-doped ZnO nanostructure under visible light irradiation. *Materials Technology.* 2020;35(6):326-34.

[28] Kuriakose S, Choudhary V, Satpati B, Mohapatra S. Facile synthesis of Ag–ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2014;16(33):17560-8.

[29] Rawat J, Rana S, Srivastava R, Misra RDK. Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core. *Materials Science and Engineering: C.* 2007;27(3):540-5.

[30] Chen Y, Tse WH, Chen L, Zhang J. Ag nanoparticles-decorated ZnO nanorod array on a mechanical flexible substrate with enhanced optical and antimicrobial properties. *Nanoscale Research Letters.* 2015;10:1-8.

[20] Chidambaram S, Pari B, Kasi N, Muthusamy S. ZnO/Ag heterostructures embedded in Fe₃O₄ nanoparticles for magnetically recoverable photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds.* 2016;665:404-10.

[21] Anjaneyulu RB, Mohan BS, Naidu GP, Muralikrishna R. Visible light enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ternary nanocomposite, MoO₃/Fe₂O₃/rGO. *Journal of Asian Ceramic Societies.* 2018;6(3):183-95.

[22] Anand GT, Kennedy LJ, Vijaya JJ, Kaviyaran K, Sukumar M. Structural, optical and magnetic characterization of Zn_{1-x}Ni_xAl₂O₄ (0 ≤ x ≤ 5) spinel nanostructures synthesized by microwave combustion technique. *Ceramics International.* 2015;41(1):603-15.

[23] Zak AK, Abrishami ME, Majid WA, Yousefi R, Hosseini S. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method. *Ceramics International.* 2011;37(1):393-8.

[24] Zak AK, Razali R, Majid WA, Darroudi M. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International journal of nanomedicine.* 2011:1399-403.

[25] Aponiene K, Luksiene Z. Effective combination of LED-based visible light, photosensitizer and photocatalyst to combat Gram (–) bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* 2015;142:257-63.

[26] Anandan K, Rajendran V. Structural, optical and magnetic properties of well-dispersed NiO nanoparticles synthesized by CTAB assisted



Investigating the effect of adding Ag nanoparticles on the photocatalytic activity of Fe₂O₃-ZnO nanocomposite in removing Rhodamine B from the environment

V. Kargar Dehbidi, M. Farbod*

Department of physics, Faculty of science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz

Abstract: In this research, in order to improve the photocatalytic performance of ZnO nanostructure, Fe₂O₃-ZnO nanocomposite with a ratio (10:90) was made first, and the effect of adding Ag nanoparticles to this nanocomposite on the degradation of rhodamine B was studied. The produced products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and UV-vis absorption spectrum. The results of phase analysis showed that Fe₂O₃-ZnO nanocomposite was prepared with high purity. Analyzing the morphology of the nanocomposite, it was found that Fe₂O₃ is in the form of particles with an average diameter of 28 nm, and ZnO is often in the form of nanorods with an average diameter of 72 nm. The results of optical analysis showed that by adding 0.1, 0.5 and 1% Ag in Fe₂O₃-ZnO/Ag nanocomposites, the optical gap from 2.60 eV in Fe₂O₃-ZnO to 2.60 eV, respectively 2.22 and 2.12 eV decreases. The results of the photocatalytic experiments showed that by adding silver to the Fe₂O₃-ZnO nanocomposite, the photocatalytic performance increases, so that the Fe₂O₃-ZnO/0.5% Ag and Fe₂O₃-ZnO/1%Ag nanocomposites are the best with the complete degradation of rhodamine B dye in 135 min. They show better photocatalytic performance compared to Fe₂O₃-ZnO and Fe₂O₃-ZnO/0.1% Ag nanocomposites.

Keywords: Nanocomposite, Fe₂O₃-ZnO/Ag, Photocatalyst, Rhodamine B, Dye removing.