



Original Article

Synthesis and Characterization of Silver-Doped Zinc Oxide Nanoparticles for the Removal of Organo Sulfur Pollutants

Masoomeh Sharbatdaran*, Mehdi Janbazi Roodbali

Physics & Accelerators research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran

Received: 2025-03-21

Revised: 2025-04-29

Accepted: 2025-05-03

Abstract: Zinc oxide nanocatalyst was prepared by sol-gel and hydrothermal techniques and silver nanoparticles were added as a reinforcing phase to the zinc oxide matrix. The chemical state required for the catalytic behavior of the nanoparticles was investigated by various methods. The formation of almost spherical AgZnO nanoparticles during the calcination process and the uniform distribution of dark and light regions corresponding to zinc oxide and silver nanocrystals were confirmed by field emission scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, respectively. X-ray diffraction patterns confirmed the presence of hexagonal ZnO and FCC silver phases and showed larger crystallite sizes with increasing temperature. Also, the prepared nanoparticles maintained thermal and structural stability up to 420 °C and nitrogen adsorption isotherms showed the highest surface area for nanoparticles calcined at 500 °C. The degradation of organic sulfur-containing material, 2-chloroethylphenyl sulfide (2-CEPS) as a model, was carried out in the presence of AgZnO nanoparticles. The amounts of nanoparticles, temperature and time were optimized as 0.05 g, 55 °C and 12 h, respectively. This study highlights the potential of using AgZnO nanocatalysts in the effective removal of organic sulfur-containing pollutants.

Keywords: Zinc Oxide, Nanocatalyst, Degradation, Organo Sulfur Materials

*Corresponding Author: msharbatdaran@aeoi.org.ir

How to Cite This Article:

Sharbatdaran, M., Janbazi Roodbali, M., Synthesis and Characterization of Silver-doped Zinc Oxide Nanoparticles for the Removal of Organo Sulfur Pollutants. *Nanomeghyas*. 2025;12(1): 100-114. DOI: [10.22034/ns.2025.723363](https://doi.org/10.22034/ns.2025.723363)





سنتز و خصوصیت یابی نانوذرات اکسید روی دوپ شده بانقره جهت حذف آلاینده‌های آلی گوگردار

معصومه شربتداران*، مهدی جانبازی رودبالی

گروه پژوهشی پرتوهای یونی، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۰۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۰۱

چکیده: نانوکاتالیست اکسید روی به وسیله تکنیک‌های سل-ژل و هیدروترمال ساخته و نانوذرات نقره به عنوان فاز تقویت کننده به ماتریکس اکسید روی افزوده گردید. حالت شیمیایی مورد نیاز برای رفتار کاتالیستی نانوذرات به روش‌های گوناگون بررسی شد. به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپ الکترونی عبوری به ترتیب تشکیل نانوذرات AgZnO تقریباً کروی در طول فرآیند تکلیس و توزیع یکنواخت مناطق تیره و روشن مربوط به اکسید روی و نانوبلورهای نقره تأیید شد. الگوهای پراش اشعه ایکس حضور فازهای نقره ای ZnO و FCC شش ضلعی را تأیید کردند و با افزایش دما اندازه بلورهای بزرگتر را نشان دادند. هم چنین نانوذرات تهیه شده پایداری حرارتی و ساختاری را تا ۴۲۰ درجه سانتیگراد حفظ کردند و ایزوترم‌های جذب نیتروژن بیشترین مساحت سطح را برای نانوذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد نشان داد. تخریب ماده آلی گوگردار، ۲-کلرواتیل فنیل سولفید (۲-CEPS) به عنوان مدل، در حضور نانوذرات AgZnO انجام شد. مقدار نانو ذره، دما و زمان به ترتیب به صورت ۰/۰۵ گرم، ۵۵ درجه سانتی‌گراد و ۱۲ ساعت بهینه گردید. این مطالعه پتانسیل استفاده از نانوکاتالیست‌های AgZnO را در حذف مؤثر آلاینده‌های آلی گوگردار برجسته می‌کند.

واژگان کلیدی: اکسید روی، نانوکاتالیست، تخریب، ماده آلی گوگردار.

msharbatdaran@aeoi.org.ir

نحوه استناد به این مقاله:

شربتداران، معصومه، جانبازی رودبالی، مهدی. سنتز و خصوصیت‌یابی نانوذرات اکسید روی دوپ شده با نقره جهت حذف آلاینده‌های آلی گوگردار. *نانو مقیاس*، ۱۲(۱)، ۱۰۰-۱۱۴.

DOI: 10.22034/ns.2025.723363



۱- مقدمه

اختیار می‌گذارد، این امکان را فراهم می‌سازد تا از اینگونه ترکیبات به عنوان راه حلی جایگزین بتوان بهره برد. مطالعات و گزارش‌های گوناگون اکسیدهای فلزی همانند اکسید سریم، سیلیسیوم، منیزیم، آهن و دیگر عناصر واسطه با اندازه ذرات زیر میکرون قادر به تبدیل ترکیبات آفت کش سمی به محصولات غیر سمی یا بطور قابل ملاحظه‌ای با سمیت کمتر می‌باشند. انواع مختلفی از واکنش‌ها روی سطح اینچنین اکسیدهای فلزی رخ می‌دهد که شامل اکسایش کاتالیتیکی، جانشینی هسته دوستی، حذف کاتالیتیکی، و هیدرولیز می‌باشند. با این وجود، واکنش‌های رفع آلودگی روی سطوح این جاذب‌ها نسبتاً کند بوده و مقادیر جرمی غیر قابل اغماضی از آلاینده‌ها با وجود حذف از محیط در سطوح آنها بر جای می‌مانند [۱۰].

سیستم کاتالیزوری اکسید روی دوپ شده با نقره یکی از کاتالیست‌های مهم در فرآیندهای شیمیایی و صنعتی به شمار می‌رود. این سیستم به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، به ویژه در واکنش‌های اکسایش و کاهش، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اکسید روی (ZnO) به عنوان یک ماده پایه، دارای خواص نیمه‌هادی و کروم‌سازی بالایی است که امکان جذب و فعال‌سازی مولکول‌های واکنشی را فراهم می‌آورد. دوپ کردن اکسید روی با نقره (Ag) به منظور بهبود عملکرد کاتالیست و افزایش فعالیت آن در واکنش‌های شیمیایی انجام می‌شود. نقره به عنوان یک عنصر کاتالیستی با خاصیت خوب در انتقال الکترون، می‌تواند به طور قابل توجهی نرخ واکنش را افزایش دهد و محصولات جانبی ناخواسته را کاهش دهد [۱۱]. این دوپ کردن معمولاً از طریق روش‌های شیمیایی مختلفی مانند روش رسوب‌دهی بخار، پاشش حرارتی یا روش‌های هیدروترمال انجام می‌شود. اکسید روی دوپ شده با نقره به عنوان یک کاتالیست مؤثر در واکنش‌های حذف ترکیبات اورگانوسولفور به شناخته شده است. ترکیبات اورگانوسولفور به دلیل وجود پیوندهای C-S در

ترکیبات آلی گوگرد دار خانواده وسیعی از ترکیبات شیمیایی را در بر می‌گیرند که از حدود پنجاه سال پیش تاکنون به صورت افزایشی در کشاورزی مدرن و صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. آفت‌کش‌ها در میان مهمترین آلاینده‌های حال حاضر محیطی قرار داشته که سطوح غیر قابل قبولی از باقیمانده‌های محیطی را در سرتاسر جمعیت‌های جهان از خود به جای گذاشته‌اند [۲]. مداخله زیاد این آلاینده‌ها با جوامع نزدیک به دلیل کاربرد گسترده، منجر به هم‌پوشانی با اکوسیستم شده و پایداری جزئی آنها در محیط زیست و احتمال دخیل شدن در زنجیره غذایی، ریسک آلودگی و مسمومیت را از طریق غذا، خاک و آب آلوده افزایش می‌دهند [۳ و ۴].

تاکنون اقدامات بسیاری برای خنثی کردن اثرات زیان‌بار ترکیبات فوق انجام گرفته است. اما به دلیل معایبی که به طور عمده شامل مشکلات و آلودگی ناخواسته زیست محیطی می‌شد، جستجو برای روش‌های جدید بدون اثرات جانبی ادامه یافت [۵ و ۶]. گزارشات در طی دو دهه اخیر نشان می‌دهد که فناوری جذب سطحی تا حدودی در این زمینه موفق بوده و به عنوان جایگزینی برای سیستم سم زدایی مایع معرفی گردید [۷]. در این میان غربال‌های ملکولی و اکسیدهای فلزی واسطه با فراهم کردن سطح مورد نیاز و جایگاه‌های فعال جذب، از برترین جاذب‌ها بشمار می‌روند [۸ و ۹]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، روش‌های جدیدی از قبیل جاذب‌های تخریبی، کاتالیست‌ها و نانوفناوری ابداع گردید [۹].

از نقطه نظر شیمی سطح، واکنش‌های جذب سطحی و به دنبال آن تخریب ترکیبات اورگانوسولفور روی سطوح فلزی و اکسید فلزی قابل انجام هستند. مقادیر قابل دسترس انرژی پیوندی، شمار اتم‌های موجود در سطح، و امکان عامل‌دار سازی سطح فلزات و اکسیدهای فلزی که گروه‌های عاملی مناسب و مقادیر کافی از بار سطحی و دانسیته در

نانوذرات از شرکت مرک (آلمان) تهیه گردیدند. از آب دوبار تقطیر در تمامی مراحل سنتز و آزمایش استفاده شده است.

۲-۲- سنتز نانو کاتالیست

به منظور تهیه نانوذرات اکسید روی دوپ شده با نقره، ابتدا ۰/۲ گرم نیترات روی را با نیترات نقره (۲۰ درصد مولی روی) در یک بالن ۵۰ میلی لیتر با آب مقطر به حجم رسانده شد و در دمای نزدیک جوش حلال به مدت ۱ ساعت بهم زده شد. سپس ۰/۴۳۵ گرم پلی وینیل پیرولیدون (پی وی پی) و در یک بالن ۵ میلی لیتری با حلال آب و اتانول با نسبت ۱ به ۴، تهیه شد. ابتدا بطور ناگهانی پی وی پی را به مخلوط نیترات روی و نقره افزوده و بلافاصله به صورت قطره قطره، ۳ میلی لیتر دی اتیلن گلیکول اضافه گردید. سپس، به محلول اجازه داده شد به مدت ۲ ساعت بهم بخورد. پس از آن برای انجام عمل هیدرولیز و تراکم، ۵۰ میلی لیتر محلول سود (۰/۵ مولار) و به صورت قطره قطره به محلول افزوده گردید. پس از ۲ ساعت سل کاملاً پایدار تشکیل شد. سل تشکیل شده به مدت نیم ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در التراسونیک قرار داده شد. سپس سل به مدت ۲۰ ساعت رفلاکس شد. سپس در آن و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت فرآیند هیدرترمال انجام گردید. جهت انجام فرآیند کلسیناسیون ژل خشک تهیه شده در کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت در دماهای گوناگون ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ قرار داده شد. در خاتمه پودر نانوذرات تهیه شده پس از کلسیناسیون خصوصیت‌یابی شد و از نتایج به دست آمده نانوذرات مناسب برای انجام فعالیت‌های جذب و تخریب آلاینده‌های زیست محیطی ذکر شده در طی فرآیندهای کاتالیزگری انتخاب گردید.

۲-۳- واکنش تخریب ماده آلی گوگرد دار

ابتدا یک میلی لیتر محلول آلی گوگرد دار، ۲-کلرو اتیل فیل سولفید (۲-CEPS) با آب به

ساختار خود، معمولاً پایداری بالایی دارند و حذف آن‌ها از محیط زیست چالش‌های زیادی را به همراه دارد. استفاده از کاتالیست‌های مناسب می‌تواند به تسریع این فرآیند کمک کرده و در نهایت به کاهش آلودگی‌های ناشی از این ترکیبات منجر شود. در این سیستم، اکسید روی به عنوان یک بستر مناسب برای جذب ترکیبات اورگانوسولفور عمل می‌کند و نقره به فعال‌سازی واکنش‌های شیمیایی کمک می‌کند. به این ترتیب، استفاده از اکسید روی دوپ شده با نقره به عنوان کاتالیست در حذف ترکیبات اورگانوسولفور، نه تنها روشی مؤثر برای کاهش آلودگی‌ها است، بلکه به توسعه پایدار و حفاظت از محیط زیست نیز کمک می‌کند [۱۲].

در این کار پژوهشی، نانو ذرات اکسید روی با استفاده از تکنیک‌های سل-ژل و هیدروترمال تولید شده و نانوذرات نقره به‌عنوان فاز تقویت‌کننده به آن اضافه شد. علاوه بر این بررسی تأثیر نقره و همچنین گرمادهی پس از روش سنتز، در خواص ساختاری و کاتالیتیکی اکسید روی بررسی گردید. نانو کاتالیست تهیه شده با تکنیک‌های گوناگون شناسایی شد. با توجه به اینکه خواص نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با نقره به شدت به دمای کلسیناسیون بستگی دارد لذا تأثیر دما بر خواص بافتی نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با نقره بررسی شد و سپس تخریب ترکیب آلی گوگرد دار ۲-کلرو اتیل فیل سولفید (۲-CEPS) با استفاده از نانوذرات AgZnO کلسینه شده در دمای بهینه صورت گرفت. شرایط بهینه برای این واکنش در دما، زمان و مقدار کاتالیزگر تعیین شد و نشان داده شد که نانو کاتالیست تهیه شده در حذف ترکیبات مضر آلی گوگرد دار کارایی قابل توجهی دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

نیترات روی و نیترات نقره، پلی وینیل پیرولیدون، هیدروکسید سدیم و دی اتیلن گلیکول برای سنتز

مدل ATI Mattson ، آنالیز گرمایی (TGA-DSC) مدل Rheometric Scientific STA-۱۵۰۰ با سرعت $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ، احیاء برنامه ریزی شده دمایی هیدروژن (H_2 -TPR)، آنالیز سطح به روش (BET) (Quantachrome Nova ۲۲۰۰)، جذب و واجذب نیتروژن (N_2 -Adsorption-Desorption) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

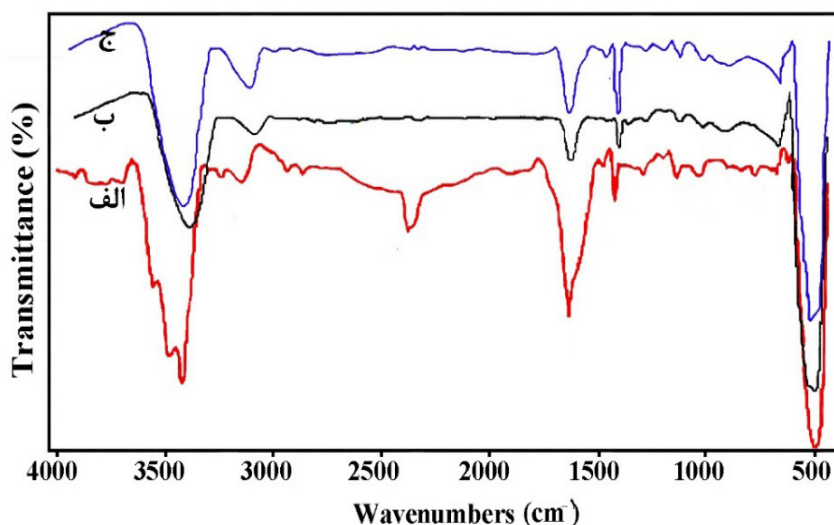
۳-۱- خصوصیت یابی نانو ذرات AgZnO تهیه شده

بررسی ماهیت شیمیایی نمونه های اکسید روی دوپ شده با نقره به وسیله طیف سنجی FT-IR در دمای اتاق انجام شد. همانطور که در شکل ۱، نشان داده شده است، نوارهای موجود در ۴۹۲ و 445 cm^{-1} تشکیل پیوند ارتعاش کششی Zn-O را تأیید می کند. نوارهای موجود در ۱۱۷۸ و 1270 cm^{-1} نشانگر ارتعاشات کششی C=C می باشد که به دلیل وجود درصد ناچیزی از اجزاء آلی در نمونه هاست. همچنین نوارهای حاضر در ۱۳۹۹، ۱۴۵۵ و 1617 cm^{-1} به ترتیب ارتعاش های کششی نامتقارن C=O ، خمشی CH_2 و کششی متقارن C-O را نشان می دهد که

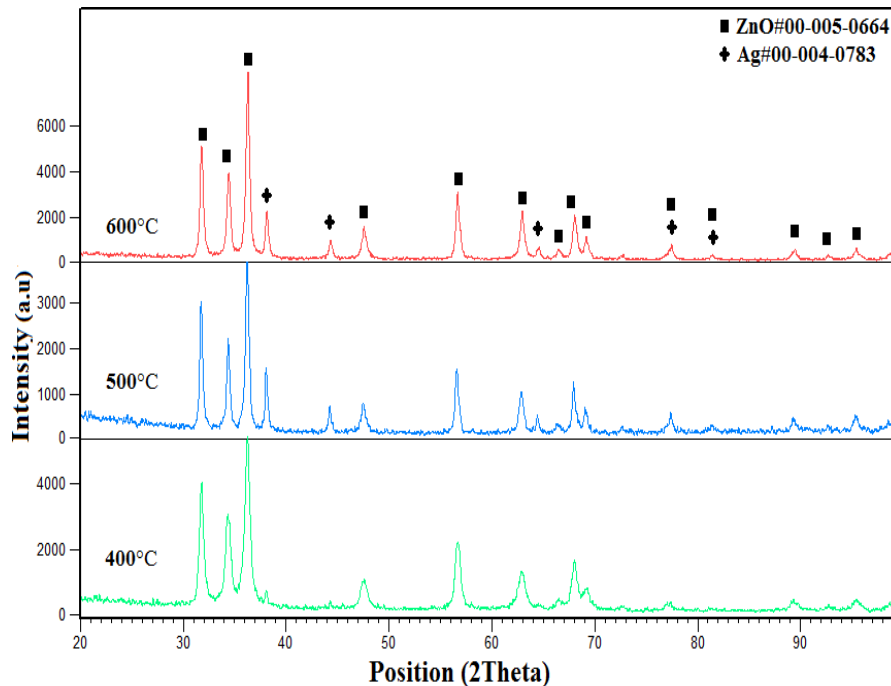
نسبت حجمی ۱:۵ ساخته شد. یک میکرولیتر از این نمونه برداشته شد و ۵ میلی لیتر حلال کلروفرم به آن اضافه گردید. سپس مقادیر ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم از نانو ذرات AgZnO کلسینه شده در ۵۰۰ درجه سانتی گراد به محلول اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۰-۱۲ ساعت و در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی گراد بازروانی و محصول واکنش به وسیله GC و GC-Mass شناسایی شد.

۲-۴- مشخصه یابی

به منظور دستیابی به اطلاعات بیشتر درباره ساختار نانوذرات تهیه شده اکسید روی دوپ شده با نقره و تأثیر آن به همراه دمای کلسیناسیون پس از سنتز نانو ذرات و کلسینه کردن آنها در دمای (۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد)، بررسی های گوناگون با استفاده از دستگاه های میکروسکوپ های الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM, Philips (FESEM) (XL-۳۰)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (TEM, Philips CM ۱۰ HT, ۳۰۰ kV) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips PW-۱۸۰۰ diffractometer with Cu K α radiation) طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)



شکل ۱- طیف های FT-IR. AgZnO کلسینه شده در دماهای الف) ۴۰۰، ب) ۵۰۰ و ج) ۶۰۰ درجه سانتیگراد.

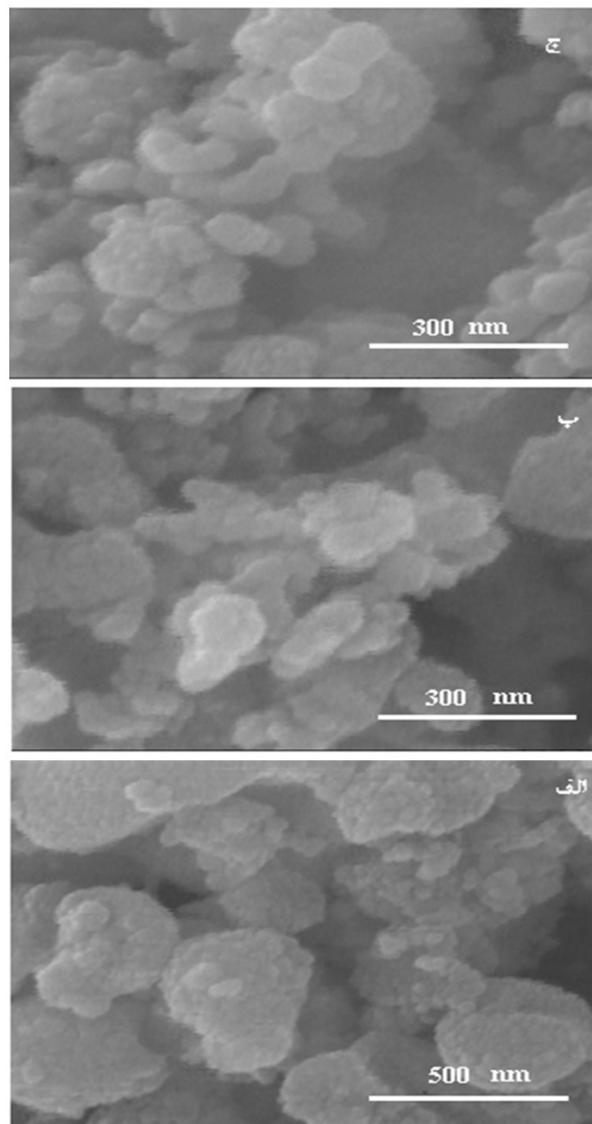


شکل ۲- الگوهای پراش اشعه X نانوذرات AgZnO

که در دماهای مختلف کلسینه شده است را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس در همه دماها تشکیل فازهای ZnO و Ag را تأیید نمود. فاز ZnO در زوایای $31/7263^\circ$ ، $43/3185^\circ$ ، $36/2672^\circ$ ، $67/9343^\circ$ ، $43/7376^\circ$ ، $56/5757^\circ$ ، $62/1713^\circ$ ، $66/4008^\circ$ ، $69/1294^\circ$ ، $77/1440^\circ$ ، $81/2778^\circ$ ، $89/1972^\circ$ ، $92/6086^\circ$ و $95/2282^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۲۰۲)، (۱۰۴)، (۲۰۳)، (۲۱۰) و (۲۱۱) که دارای شبکه بلوری هگزاگونال است، ظاهر می‌شود. فاز ZnO مطابق کامل با کارت استاندارد به شماره ۰۰-۰۰۵-۰۶۶۴ دارد. همچنین فاز Ag در زوایای $38/0986^\circ$ ، $44/2503^\circ$ ، $64/5486^\circ$ ، $77/3599^\circ$ ، $81/1659^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که دارای شبکه FCC است و مطابقت کامل با کارت استاندارد ۰۰-۰۰۴-۰۷۸۶ دارد [۱۴]. همانطور که در شکل نشان داده شده است با افزایش دما شدت پیک‌های مربوط به هر دو فاز ZnO و Ag افزایش یافته همچنین پیک‌ها در تمامی زوایای برای هر دو فاز با افزایش دما باریکتر می‌شوند که نشان‌دهنده افزایش اندازه کریستالی

از عوامل کیفیت دهنده و پیوندهای عرضی پلی وینیل پیرولیدون و دی اتیلن گلیکول ناشی می‌شود. اگر انرژی کلسیناسیون کمتر از میزان انرژی مورد نیاز برای رشد نانوذرات معدنی باشد، ناخالصی‌های کربنی می‌توانند در نمونه‌های نهایی یافت شوند. همچنین ارتعاش‌های 2349 و 2413 cm^{-1} که متعلق به ملکول‌های O-C-O می‌باشند، همراه با دماهی نمونه‌ها محو گردیده‌اند. نوارهای ثبت شده در ناحیه 2924 cm^{-1} در نمونه AgZnO که در 400 درجه کلسینه شده‌اند و به ارتعاش‌های کششی غیر متقارن CH_2 در میان ناخالصی‌ها مربوط است که با اعمال فرآیند گرمادهی تضعیف و گاهی محو گردیده‌اند. سرانجام، نوار پهن در ناحیه 3400 و 3545 cm^{-1} که نشان دهنده حضور ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل سطح و ارتعاشات کششی آب یا رطوبت جذب شده از محیط است که با افزایش دماهای کلسیناسیون از 400 تا 600 این ارتعاشات برای نانوذرات کاهش یافته است [۱۳].

تأثیر دما بر روی اندازه کریستالی و فازهای بدست آمده نانو ذرات AgZnO بررسی شد. شکل ۲، الگوهای پراش اشعه X نانو ذرات AgZnO



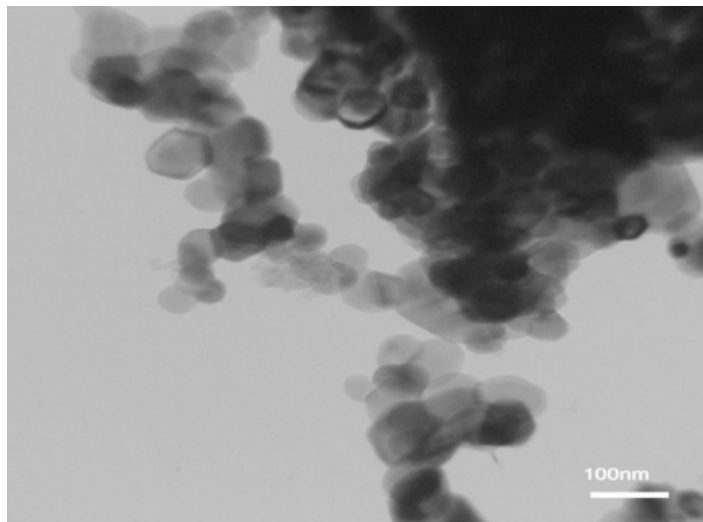
شکل-۳ میکروگراف‌های FESEM نمونه‌های AgZnO کلسینه شده در دماهای (الف) ۴۰۰، (ب) ۵۰۰ و (ج) ۶۰۰ درجه سانتیگراد

علاوه بر آن همگن بودن و توزیع اندازه کم را در پی عمل کلسیناسیون می‌توان مشاهده نمود. حضور برخی ذرات بزرگتر در میکروگراف‌ها را می‌توان به کلوخه شدن و همپوشانی ذرات کوچکتر طی فرآیند سنتز نسبت داد.

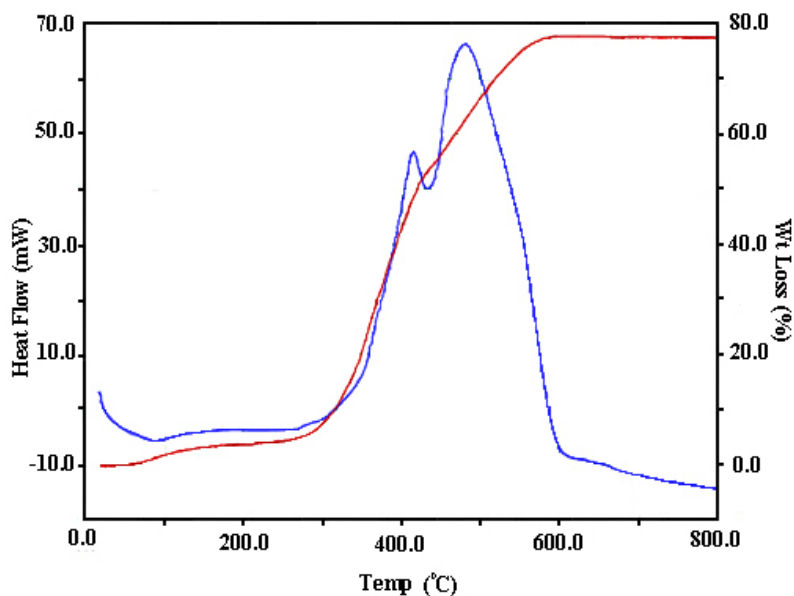
میکروگراف TEM، AgZnO کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۴، آورده شده است. این میکروگراف دانه بندی‌های در مقیاس نانومتری و نیز مورفولوژی دقیقتر شبه کروی و چند ضلعی را تأیید می‌کند. این مطلب گواه بر ماهیت پلی کریستالی نانوذرات می‌باشد. در این میکروگراف هر

با افزایش دماست. اندازه کریستالی ZnO و Ag با استفاده از میانگین گرفتن بلندترین سه پیک، به وسیله رابطه دبای - شرر انجام شد که در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ZnO به ترتیب در حدود ۴۷، ۴۳ و ۷۱ نانومتر و برای Ag به ترتیب در حدود ۵۱، ۳۶ و ۵۲ محاسبه گردید.

میکروگراف FESEM تشکیل و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. نقش دمای کلسیناسیون در میکروگراف‌های مربوطه در شکل ۳، نشان داده شده است. افزایش دما به شکل تقریباً کروی و نیز چندضلعی نانوذرات AgZnO منتهی شده است.



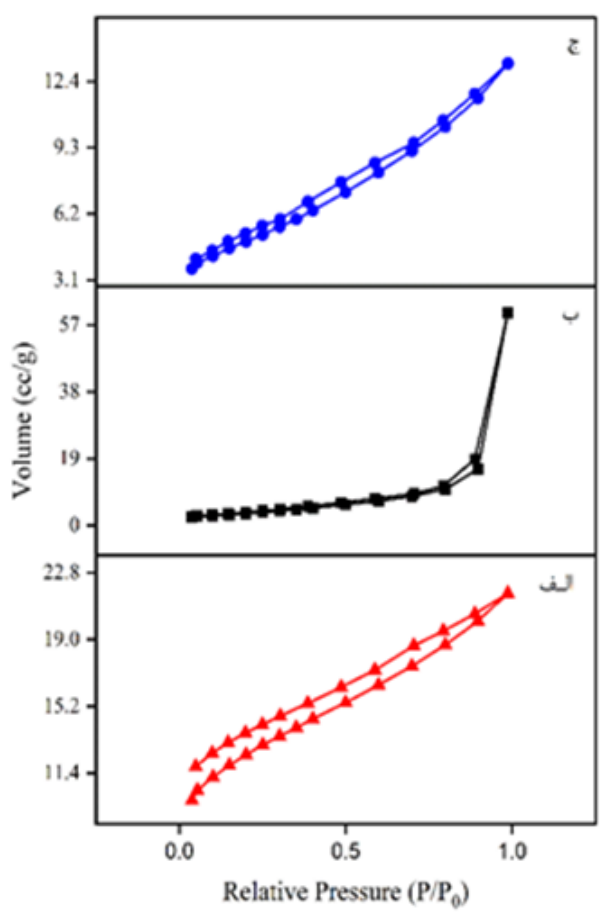
شکل ۴- میکروگراف TEM نمونه AgZnO کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۵- نمودار TGA-DSC نمونه AgZnO

می‌کند و توزیع تقریباً یکنواختی از نواحی تیره و روشن را ارائه می‌دهد. مطالعه اندازه و شکل اذعان دارند که ساختارهای نانوکریستالی با موفقیت پس از فرآیند کلسیناسیون بدست آمده‌اند که با نتایج میکروسکوپی FESEM و XRD مطابقت دارند. پایداری گرمایی و ساختاری نانوذرات تهیه شده به وسیله آنالیزهای توزین گرمایی (TGA) و گرماسنجی

دو ذرات کریستالی ZnO و Ag را می‌توان در نمونه AgZnO مشاهده نمود. بطور منطقی کسر عمده‌ای از نمونه از ZnO تشکیل شده است، درحالی‌که دانه‌های کوچک‌تر و سیاه‌تر کریستال‌های نقره می‌باشند. افزون بر این، سطوح، لبه‌ها و ساختار صاف و همگن نانوذرات در تصاویر مشخص هستند که کیفیت خوب نانوساختارهای تهیه شده را تأیید

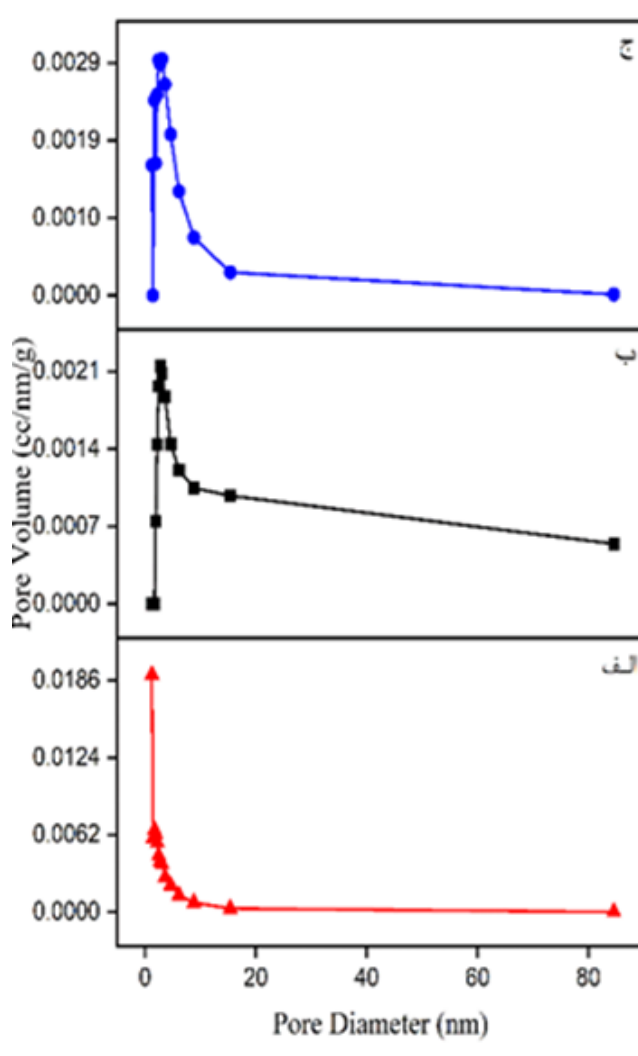


شکل ۶- ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن AgZnO کلسینه شده در دماهای الف) ۴۰۰، ب) ۵۰۰ و ج) ۶۰۰ درجه سانتیگراد

گونه‌های اکسید شده نقره را با درصد کم در نمونه تأیید می‌کند، در پژوهش‌های مشابه نیز گزارش شده است [۱۵]. این نتیجه روشن می‌سازد که علاوه بر بخش اعظم نقره فلزی دوپه شده در نمونه نانوذرات AgZnO، کسر کوچکی از گونه Ag^+ نیز به عنوان حالت شیمیایی موجود است. پیک کوچک اگزوترمیک که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در ترموگرام DSC بدون کاهش وزن در TGA مشاهده می‌شود را می‌توان به تشکیل فاز کریستالی اکسید نقره و روی نسبت داد.

خصوصیات ظرفیت جذب و سطح نانوذرات تهیه شده با توجه به اثرات دماهی پس از سنتز بررسی شدند. ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن در شکل ۶، نشان داده شده‌اند. همانطور که مشخص است، یک ایزوترم مدل سوم طبقه‌بندی توسط سازمان

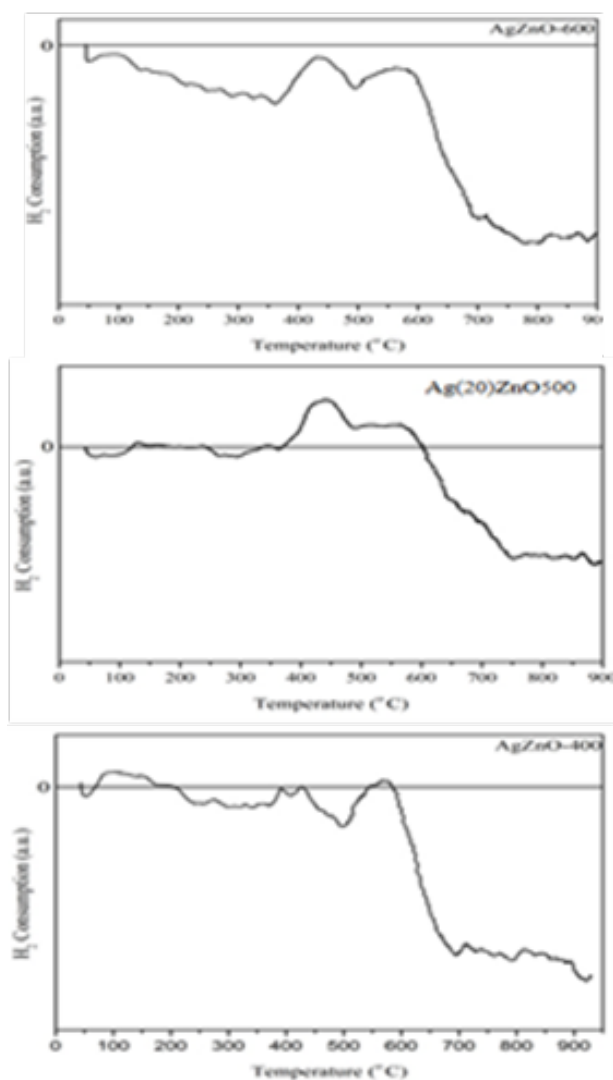
افتراقی (DSC) بررسی شد. همانطور که در شکل ۵، نشان داده شده است، نمودار TGA دو ناحیه کاهش وزن را در دماهای ۶۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و نیز ۲۷۰ تا ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد نمایش می‌دهد. در مجموع حدود ۷۷ درصد کاهش وزن قابل شناسایی است. ناحیه اول به خروج رطوبت جذب شده به صورت فیزیکی و آب بین شبکه مرتبط بوده و حدود ۲/۵ درصد کاهش وزن را نشان می‌دهد. ناحیه دوم در نمودار TGA حدود ۷۲ درصد کاهش وزن را در دومرحله از ۲۷۰ تا ۴۲۰ درجه و همچنین از ۴۲۰ تا ۵۷۰ درجه در ارتباط با پیک‌های شاخص گرمازا منحنی DSC، به تصویر می‌کشد. که مرحله اول ناشی از تخریب حرارتی نیترات نقره و مرحله دوم مربوط به سوختن مواد آلی باقیمانده کمپلکس دهنده و تشکیل پیوندهای عرضی می‌باشند. این مطلب که حضور



شکل ۷- توزیع اندازه ذرات AgZnO کلسینه شده در دماهای الف) ۴۰۰، ب) ۵۰۰ و ج) ۶۰۰ درجه سانتیگراد

تخلخل کمتر و فضای بین مرزبندی دانه ها منجر می گردد. نبود هرگونه ناحیه مسطحی باشیب کم (نزدیک به صفر) در ایزوترمها به جذب چند لایه ای اشاره دارد، در حالیکه شیب بسیار تند در امتداد حلقه تغییر ایزوترم (از جذب به واجذب) در فشار نسبی بالا به خواص چند تخلخلی (دارای حفرات با اندازه های متنوع از میکرو تا میکرو) اشاره دارد [۱۶]. در واقع این الگو می تواند به فضاهای بین مرزی دانه ها در نمونه ها ارتباط داشته باشد. تعداد ملکول های جذب و واجذب شده در فشار نسبی (P/P_0) کم (در حدود ۰/۹۸) برای بررسی مساحت سطح ویژه به وسیله آنالیزهای BET و BJH بکار گرفته می شود. از نتایج

آیوپاک با افزایش دمای کلسیناسیون بدست آمده است که در آن ظرفیت جذب با افزایش دما در دو مرحله ابتدا به تدریج و در ادامه با افزایش شیب نمودار زیاد می گردد و در آن عدم حضور منطقه مسطح یا با شیب کم بیانگر این است که تشکیل ساختار تک لایه ای منتفی گردیده و جذب عمدتاً به صورت چند لایه صورت می گیرد. نمونه AgZnO کلسینه شده در ۵۰۰ درجه سانتیگراد از این مدل تبعیت می کند. ظرفیت جذب در نمونه ها با بالا بردن دما تا ۵۰۰ درجه بیشتر می شود، زیرا فرآیند بلوری شدن اتفاق می افتد. پس از آن در ۶۰۰ درجه کاهش می یابد، زیرا اندازه بلورها زیاد شده که به



شکل ۸- پروفایل های TPR نمونه AgZnO کلسینه شده در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد

می دهد و در نتیجه نسبت سطح به حجم پایین می آید. نمونه AgZnO کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد را به عنوان بهترین مساحت سطح معرفی می کند. نتیجه مشابه برای نانوذرات ZnO نیز گزارش شده است [۱۷].

احیاء پذیری نانوذرات تهیه شده کمک بزرگی به درک بهتر ویژگی های ساختاری بخصوص سطح می کند. این رفتار به وسیله واکنش احیاء با گاز هیدروژن بررسی شد و نتایج پروفایل های آنالیز H_2 -TPR در شکل ۸ نشان داده شده است. AgZnO کلسینه شده در ۴۰۰ درجه دو پیک در اطراف ۹۰ و ۵۷۰ درجه ظاهر می شود که به ترتیب به کاهش گونه

نمودارهای BET و BJH نشان داده شده در شکل ۷ و جدول ۱ بر می آید که کسر عمده ای از قطر حفرات در تمام نمونه های کمتر از ۱۰ نانومتر است. همانطور که در اشکال مذکور نمایش داده شده است، فرآیند گرمادهی یک افزایش را در مقادیر محاسبه شده مساحت سطح آنالیزهای BET و BJH از دمای ۴۰۰ به ۵۰۰ درجه، جایی که بلوری شدن سیستم رخ می دهد، نشان می دهد. در حالیکه این پارامتر برای نمونه گرمادهی شده در ۶۰۰ درجه به شدت افت می کند. اگرچه در ۶۰۰ درجه نمونه ها بطور کامل کریستالی گشته اند، اما افزایش دما فضای بین مرزی را از طریق رشد بیشتر بلورکها کاهش

جدول ۱- خواص بافتی AgZnO تهیه شده

حجم کلی حفره- (nm)ها	میانگین قطر حفرهها (ml/g)	مساحت سطح (m ² /g)	AgZnO (°C)
۱/۲۶	۰/۰۲۷	۳۴/۳۳	۴۰۰
۲/۷۶	۰/۰۹۵	۴۰/۷۲	۵۰۰
۲/۰۷	۰/۰۱۹	۱۵/۸۲	۶۰۰

ساختاری برتر انتخاب شده بودند، به عنوان نانوکاتالیست برای جذب و تخریب آلاینده اورگانو سولفور به نام ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (۲-CEPS)، مورد استفاده قرار گرفتند. در فرآیند تخریب پارامترهای گوناگون مانند زمان واکنش، دما و جرم نانو کاتالیست بررسی شد.

جهت بررسی اثر زمان، واکنش در زمان‌های ۰/۵، ۴، ۸، و ۱۲ ساعت در حضور نانوذرات AgZnO مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۸-الف، نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، فعالیت کاتالیزگر تهیه شده به زمان واکنش وابسته است و ۹۹٪ ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید پس از ۱۲ ساعت تخریب و به ۲-هیدروکسی اتیل فنیل سولفید (۲-HEPS) و فنیل وینیل سولفید (PVS) تبدیل شد که سمیت کمتری دارند. همچنین اثر دما در واکنش تخریب در شکل ۸-ب، نشان داده شده است. نتایج حاصل، آشکار می‌کند که با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتی‌گراد میزان تخریب از ۳۸ به ۹۹/۵ درصد افزایش یافت. بعلاوه مقدار نانو ذرات استفاده شده در واکنش تخریب از ۰/۰۳ تا ۰/۰۵ گرم راندمان تخریب افزایش، اما پس از آن با افزایش نانو ذرات تا ۰/۱ گرم تغییری در راندمان مشاهده نشد (شکل ۸-ج). در نتیجه، نانو کاتالیست AgZnO (کلسینه شده در ۵۰۰ درجه و درصد مولی نقره ۲۰) در شرایط بهینه (۱۲ ساعت، ۵۵ درجه سانتی‌گراد، ۰/۰۵ گرم نانو کاتالیست) قابلیت بالایی در تخریب ۲-CEPS از خود نشان می‌دهد. این شرایط بهینه، امکان استفاده مؤثر از این نانوکاتالیست را برای حذف آلاینده‌های ارگانوسولفور فراهم می‌کند.

نقره اکسید شده در سطح و هیدروژن جذب شده روی سطح و توده ZnO به صورت شیمیایی متعلق است. از آنجاییکه نقره بطور همگن در نمونه دوپه شده است (قابل تأیید با میکروگراف‌های FESEM و TEM) فعالیت‌های کاهشی در سطوح نانوذرات AgZnO که با شانه‌های ضعیفی نمایش داده شده بودند، محو شده‌اند. با توجه به نتایج آنالیز DSC برای AgZnO بلوری شدن تا ۵۷۰ درجه کامل نمی‌گردد. پس نانو ذرات AgZnO کلسینه شده در ۵۰۰ درجه هنوز فعالیت کاهشی در این منطقه از خود نشان می‌دهند. بطور مشابه، پخش نقره احیای جزئی در سطح را منتفی کرده است. اما فرآیند کلسیناسیون در ۵۰۰ درجه گونه اکسید را به نقره فلزی تبدیل کرده و پیک مربوط به گونه اکسید در این نمونه از بین رفته است. در عوض مصرف هیدروژن به دمای بالاتر در حدود ۴۴۰ درجه شیفت پیدا کرد که به فرآیند تبدیل اکسید نقره به نقره فلزی مربوط است. این امر تلویحاً به این حقیقت اشاره دارد که نمونه AgZnO کلسینه شده در ۵۰۰ درجه از ذرات همگن و ریز و نیز کلاسترهای بزرگتر حاوی اکسیدهای نقره که بطور غیر یکنواخت پخش شده‌اند، تشکیل شده است. بطور مشابه برای روند نمونه نانو ذرات AgZnO کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه به شبکه بلور منظم و کامل دست یافته‌اند و هیچ پیک کاهشی نتیجه نشده است [۱۸].

۲-۳- جذب و تخریب آلاینده‌ی آلی گوگرد دار به وسیله

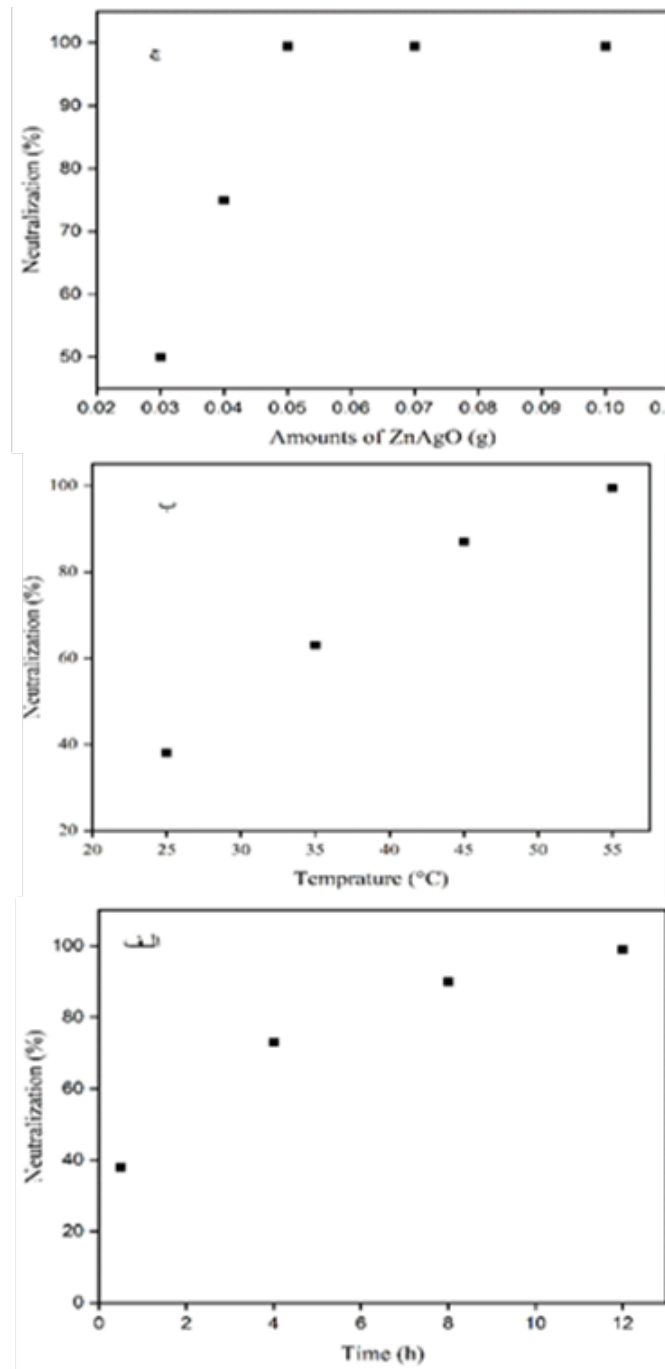
نانوذرات AgZnO

نانو ذرات AgZnO (کلسینه شده در ۵۰۰ درجه و درصد مولی نقره ۲۰)، که پیشتر به دلیل خواص

۴- نتیجه گیری

Zn-O-Zn و Zn-O به وسیله طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریر، تأیید شد. میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، نشان داد که افزایش دما به شکل تقریباً کروی و نیز چندضلعی نانوذرات AgZnO منتهی شده است. علاوه بر آن همگن بودن و توزیع اندازه کم را در طی عمل کلسیناسیون می‌توان

نانوکاتالیست اکسید روی با تکنیک‌های سل-ژل و هیدروترمال ساخته و نانو ذرات نقره به عنوان فاز تقویت کننده با ۲۰ درصد وزنی به ماتریکس اکسید روی افزوده گردید. تشکیل پیوند ارتعاش کششی



شکل ۸- نمودار اثر الف) زمان ، ب) دما و ج) مقدار نانوذرات AgZnO در واکنش تخریب ماده اورگانو سولفور ۲- کلرو اتیل فنیل سولفید (۲-CEPS)

مشاهده نمود. همچنین میکروگراف میکروسکوپ الکترونی عبوری دانه بندی‌های در مقیاس نانومتری و نیز مورفولوژی دقیقتر شبه کروی و چند ضلعی را در نانو ذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد، تأیید میکند و توزیع تقریباً یکنواختی از نواحی تیره و روشن را ارائه می‌دهد که به ترتیب مربوط به نانو ذرات اکسید روی و نانو کریستال‌های نقره می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات AgZnO، در همه دماها فازهای شبکه بلوری هگزاگونال ZnO و شبکه FCC نقره را نشان داد. به علاوه با افزایش دما شدت پیک‌های مربوط به هر دو فاز Ag و ZnO افزایش یافته همچنین پیک‌ها در تمامی زوایای برای هر دو فاز با افزایش دما باریکتر می‌شوند که نشان‌دهنده افزایش اندازه کریستالی با افزایش دماست. اندازه کریستالی ZnO و Ag در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد برای ZnO به ترتیب در حدود ۴۳، ۴۷ و ۷۱ نانومتر و برای Ag به ترتیب در حدود ۵۱، ۳۶ و ۵۲ محاسبه گردید. ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن یک ایزوترم مدل سوم طبقه بندی توسط سازمان آیوپاک با افزایش دمای کلسیناسیون را نشان داد که در آن ظرفیت جذب با افزایش دما در دو مرحله ابتدا به تدریج و در ادامه با افزایش شیب نمودار زیاد می‌گردد. ظرفیت جذب در نمونه‌ها با بالا بردن دما تا ۵۰۰ درجه به دلیل تشکیل فرآیند بلوری شدن بیشتر می‌شود و در ۶۰۰ درجه کاهش می‌یابد، زیرا اندازه بلورها زیاد شده که به تخلخل کمتر و فضای بین مرزبندی دانه‌ها منجر می‌گردد. بررسی مساحت سطح ویژه نشان داد که کسر عمده‌ای از قطر حفرات در تمام نمونه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر است و فرآیند گرمادهی یک افزایش را در مقادیر محاسبه شده از دمای ۴۰۰ به ۵۰۰ درجه، جایی که بلوری شدن سیستم رخ می‌دهد، نشان می‌دهد. در حالیکه این پارامتر برای نمونه گرمادهی شده در ۶۰۰ درجه به شدت افت می‌کند. اگرچه در ۶۰۰ درجه نمونه‌ها بطور کامل کریستالی گشته‌اند، اما افزایش دما فضای بین مرزی را از طریق رشد بیشتر بلورک‌ها کاهش می‌دهد و در نتیجه نسبت

سطح به حجم پایین می‌آید. نانو ذرات مذکور تا دمای ۲۷۰ درجه سانتیگراد پایداری گرمایی و ساختاری نشان دادند. احیاء پذیری نانو ذرات تهیه شده بهترین نمونه جهت انجام واکنش‌های تخریب را، نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد معرفی کرد. نانو کاتالیست AgZnO در شرایط بهینه (۱۲ ساعت، ۵۵ درجه سانتیگراد، ۰/۰۵ گرم نانو کاتالیست) قابلیت بالایی در تخریب ۲-CEPS از خود نشان داد. این شرایط بهینه، امکان استفاده مؤثر از این نانو کاتالیست را برای حذف آلاینده‌های آلی گوگردار فراهم می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

نویسندگان این مقاله بدین وسیله اعلام می‌دارند که در ارتباط با انجام، تحلیل، نگارش و انتشار این پژوهش، هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، شخصی، علمی یا سازمانی وجود ندارد.

مراجع

- [1] C. Padron-Sanz, R. Halko, Z. Sosa-Ferrera, J. J. Santana-Rodriguez, "Combination of microwave assisted micellar extraction and liquid chromatography for the determination of organophosphorous pesticides in soil samples", *J Chromatogr. A*, 1078, 13-21, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.005>
- [2] P. Pal, A. Kioka, "Micro and nanobubbles enhanced ozonation technology: Asynergistic approach for pesticides removal chemicals", *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf*, 24, e70133, 2025. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70133>
- [3] Y. Pauku, A. Michalkova, J. Leszczynski, "Adsorption of dimethyl methylphosphonate and trimethyl phosphate on calcium oxide: an ab initio study", *Struct. Chem.*, 19, 307-320, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11224-008-9287-x>
- [4] H. Y. Shen, Y. Zhu, X. E. Wen, Y. M. Zhuang, "Preparation

- [12] E. S. Hadi, K. K. Jasim, "Role of Ag/ZnO nanoparticles for removal of pollutants from aqueous solutions: characterization and environmental applications", *J. Nanostruct.*, 15, 32-42, 2025.
- [13] S. Kumaresan, K. Vallalperuman, S. Sathishkumar, "A novel one-step synthesis of Ag-doped ZnO nanoparticles for high performance photo-catalytic applications", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28, 5872-5879, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6260-0>
- [14] O. A. Yildirim, H. E. Unalan, C. Durucan, "Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, 766-773, 2013. <https://doi.org/10.1111/jace.12218>
- [15] R. Georgekutty, M. K. Seery, S. C. Pillai, "A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism", *J. Phys. Chem. C.*; 112, 13563-13570, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp802729a>
- [16] X. Wei, W. Wang, C. Chen, "ZnO: Er, Yb, Gd Particles Designed for Magnetic-fluorescent imaging and near-infrared light triggered photodynamic therapy", *J. Phys. Chem. C.*, 117, 23716-23729, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp4071696>
- [17] M. Sharbatdaran, M. Janbazi, "Effect of temperature on the structure, catalyst and magnetic properties of un-doped zinc oxide nanoparticles: experimental and DFT calculation", *RSC Adv.*14, 31153-31164, 2025. <https://doi.org/10.1039/D4RA04252B>
- [18] L. Mo, A. H. Wan, X. Zheng, C. T. Yeh, "Selective production of hydrogen from partial oxidation of methanol over supported silver catalysts prepared by method of redox coprecipitation", *Catal. Today*, 148, 124-129, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.002>
- of Fe₃O₄-C18 nano-magnetic composite materials and their cleanup properties for organophosphorous pesticides", *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 2227-2237, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1082-1>
- [5] P. W. Bartram, G. W. Wagner, "Decontamination method for toxic chemical agents", US Patent, No 6, 537, 382, 2003.
- [6] G. W. Wagner, O. Koper, B. E. Lucas, S. Decker, K. J. Klabunde, "Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD", *J. Phys. Chem. B.*; 104, 5118-5123, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp000101j>
- [7] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, M. A. Barakat, "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 193-194, 24-34, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>
- [8] G. W. Wagner, P. W. Bartram, "Reactions of VX, HD, and Their Simulants with NaY and AgY Zeolites. Desulfurization of VX on AgY", *Langmuir*, 15, 8113-8118, 1999. <https://doi.org/10.1021/la990716b>
- [9] K. Dastafkan, M. Sadeghi, A. Obeydavi, "Manganese dioxide nanoparticles-silver-Y zeolite as a nanocomposite catalyst for the decontamination reactions of O, S-diethyl methyl phosphonothiolate", *J. Environ. Sci. Tech.*, 12, 905-918, 2014. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0701-1>
- [10] G. K. Prasad, P. Ramacharyulu, B. Singh "Nanomaterials based decontaminants against chemical warfare agents", *J. Sci. Ind. Res.*, 70, 91-104, 2011.
- [11] A. Hussain, S. H. Fiaz, A. Almohammed, A. Waqar, "Optimizing photocatalytic performance with Ag-doped ZnO nanoparticles: Synthesis and characterization", *Heliyon*, 10, e35725, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35725>