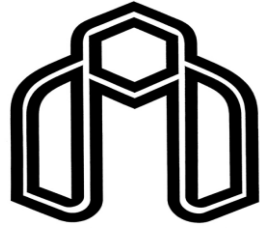


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز نانو ساختار Ag-ZnO و تأثیر کاتالیستی آن بر روی تخریب نوری

رنگدانه

سمیرا برومند

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آذر ۱۳۹۰

تقدیم بہ:

آنکہ علم او، محیط بہ آنچه در پیش رو و آنچه در پشت سر است؛

پدر بزرگوارم، کہ در ہمہ حال ہمراہی ام نمود؛

مادر فداکارم، او کہ دعای خیرش را بدرقہ راہم کرد؛

برادران عزیزم، ہمراہان محظرات تلخ و شیرین زندگی ام؛

استاد ارجمندم کہ اندیشیدن را بہ من آموختند نہ اندیشہ؛

و آنہائی کہ معتقدن بہستی و جودندارد و بر این باورند کہ یارہی خواهند یافت، یارہی خواهند ساخت.

شکر و قدردانی

تخت، حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

دوم سخن، سپاس از پدر و مادر عزیزم که هر چه هستم از آنهاست، عشق و محبتشان امید و اشتیاقم به ادامه راه است و حمایت بی دریغشان

استوارکننده قدم هایم؛ سرخسوخ، در برابرشان خم می کنم، و دست های همیشه گرم و پر مهرشان را می بوسم.

و حال سپاس از مقام مقدس معلم و شکر فراوان از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر عرب و جناب آقای دکتر باقریان که در تهیه

این تحقیق هدایت و راهنمایی این جانب را بر عهده داشتند و همواره با نظرات سازنده خود که از کارهای فرو بسته این پژوهش کشوند.

درود آخر شکر می کنم، از تمامی دوستان و بھکلاسی هایم، که در این دوران، در شادبها و غم هایم، پیوسته همچون خواهران و برادرانم دست

مهربانی و یاری را از من دریغ نکرده اند، از ایشان سپاس گذارم، از حضور کریشان در شادی ها و تلخی های که باهم گذرانیدیم.

چکیده

در این پروژه، نانو ساختار ZnO و ZnO-Ag با مورفولوژی گل شکل به عنوان فتوکاتالیست با موفقیت سنتز شد. ZnO با مورفولوژی گل شکل با یک روش ساده در دمای پایین سنتز گردید. ZnO-Ag با مقادیر مختلفی از نقره، به روش احیاء فتوشیمیایی Ag^+ تهیه شد. ZnO و ZnO-Ag تهیه شده به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه X (XRD)، تفرق انرژی اشعه X (EDX) و اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) مشخصه یابی شدند. فتوکاتالیست‌های تهیه شده جهت تخریب متیل اورانژ به عنوان مدلی از آلاینده‌های آلی تحت تابشدهی اشعه‌ی ماوراء بنفش به کار گرفته شدند. تأثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، مقدار نقره نشانده شده، مدت زمان قرار گرفتن تحت نور ماوراء بنفش طی فرایند سنتز و غیره مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ در محلول آبی نشان داد که ZnO-Ag عملکرد فتوکاتالیستی بهتری را نسبت به ZnO دارد. افزایش خاصیت فتوکاتالیستی با توجه به این واقعیت است که اصلاح سطح ZnO با مقدار مناسب از نقره می‌تواند کارایی جداسازی الکترون و حفره‌ی تولید شده را افزایش دهد.

کلمات کلیدی: تخریب نوری، اکسید روی، احیاء فتوشیمیایی، اکسید روی - نقره، متیل اورانژ

لیست مقاله‌های مستخرج از این پایان نامه که در همایش‌ها ارائه شده است:

۱- هجدهمین سمینار شیمی تجزیه ایران- زاهدان- اردیبهشت ۹۰

Arab Chamjangali. M, Bagherian. Gh, Boromand. S*, "Simple and facile synthesis Of Ag-ZnO with Flower morphology and investigation of its catalytic effect on the photodegradation of methyle orange"

۲- پنجمین کنفرانس ملی روز جهانی محیط زیست- تهران- خرداد ۹۰

Arab Chamjangali. M, Bagherian. Gh, Goudarzi. N, Boromand. S*," Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology as an efficient photocatalyst in the photodegradation of MO as a pollutant azo dye"

۳- پانزدهمین کنگره شیمی ایران- همدان- شهریور ۹۰

Arab Chamjangali. M, Bagherian. Gh, Boromand. S*, Farzaneh. N, "Simultaneous Photocatalytic degradation of a mixture of Methyl orange (MO) and Methylene blue (MB) in water using Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology"

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱- نانو تکنولوژی چیست؟.....	۲
۲-۱- تاریخچه فناوری نانو.....	۲
۳-۱- طبقه بندی نانو مواد.....	۳
۴-۱- نانو ذرات.....	۴
۵-۱- روش های ساخت نانو ذرات.....	۵
۱-۵-۱- فرایندهای بر پایه فاز بخار.....	۵
۲-۵-۱- فرایندهای بر پایه فاز مایع.....	۶
۳-۵-۱- فرآیندهای بر پایه حالت جامد.....	۷
۶-۱- روش های مشخصه یابی نانو ذرات.....	۸
۱-۶-۱- روش های پرتو ایکس.....	۹
۲-۶-۱- میکروسکوپ الکترونی.....	۹
۳-۶-۱- میکروسکوپ پروبی روبشی.....	۱۱
۴-۶-۱- اسپکتروفتومتر UV-VIS.....	۱۲
۷-۱- کاربردهای فناوری نانو.....	۱۲
۸-۱- پساب و انواع آن.....	۱۲
۱-۸-۱- آلاینده های رنگی.....	۱۳
۹-۱- روش های تصفیه پساب های رنگی.....	۱۶
۱-۹-۱- تصفیه فیزیکی.....	۱۶
۲-۹-۱- تصفیه شیمیایی.....	۱۶
۳-۹-۱- روش های زیستی.....	۱۷
۴-۹-۱- روش های اکسیداسیون شیمیایی.....	۱۷
۱۰-۱- فتوکاتالیست های نیمه هادی.....	۲۲
۱-۱۰-۱- موقعیت های لبه باند در نیمه هادی.....	۲۲
۲-۱۰-۱- خم شدن باند نیمه هادی.....	۲۳
۳-۱۰-۱- فرایند انتقال الکترونی بر روی سطح کاتالیست.....	۲۴
۴-۱۰-۱- مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی در حضور نور فرابنفش.....	۲۶
۵-۱۰-۱- بازدهی فرایند فتوکاتالیستی.....	۲۷

۲۸	۱۱-۱- اصلاح سطوح نیمه هادی ها
۲۹	۱-۱۱-۱- اصلاح نیمه هادی با نشاندن فلزات نجیب
۳۰	۲-۱۱-۱- نشاندن حساس کننده‌ها روی سطح نیمه هادی
۳۱	۳-۱۱-۱- جفت نمودن نیمه هادی‌ها با نوار ممنوعه متفاوت
۳۲	۱۲-۱- اکسید روی
۳۴	۱-۱۲-۱- نانو ساختارهای اکسید روی
۳۵	۲-۱۲-۱- سنتز نانو ساختارهای اکسید روی
۳۶	۱۳-۱- نانو ذرات نقره و کاربردهای آن
۳۶	۱-۱۳-۱- روش‌های سنتز نانو ذرات نقره
۳۷	۱۴-۱- سنتز نانو ذرات فلزی به روش فتوشیمیایی
۳۷	۱-۱۴-۱- سنتز نانو ذرات به روش احیاء فوتونی مستقیم
۳۹	۲-۱۴-۱- سنتز نانو ذرات به روش احیاء فوتونی حساس شده
۴۰	۳-۱۴-۱- نشاندن فتوشیمیایی فلزات روی سطح نیمه هادی
۴۱	۱۵-۱- مروری بر کارهای انجام شده ZnO-Ag و بررسی کاربردهای آن
۴۵	فصل دوم: تجربی
۴۶	۱-۲- مواد شیمیایی به کار رفته در پروژه
۴۶	۲-۲- تهیه محلول‌ها
۴۷	۳-۲- دستگاهوری
۴۸	۴-۲- سنتز نانو ساختار ZnO با ساختار گل شکل
۴۹	۵-۲- سنتز نانو ساختار ZnO-Ag
۵۱	۱-۵-۲- سنتز نانو ذرات ZnO-Ag با درصدهای مختلف نقره
۵۱	۲-۵-۲- بررسی اثر زمان تابشدهی طی فرایند سنتز
۵۲	۶-۲- مشخصه‌یابی نانو ساختارهای سنتز شده
۵۲	۱-۶-۲- آنالیز XRD
۵۷	۲-۶-۲- آنالیز SEM
۵۹	۳-۶-۲- آنالیز TEM
۶۰	۵-۶-۲- تعیین درصد نقره با استفاده از جذب اتمی
۶۲	۷-۲- بررسی کارایی نانو ذرات ZnO-Ag در تخریب و رنگبری آلاینده متیل اورانژ
۶۲	۱-۷-۲- رسم طیف جذبی
۶۵	۲-۷-۲- رسم طیف زمانی

۸-۲- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر کارایی فتوکاتالیست در تخریب و رنگبری	۶۷
۱-۸-۲- روش کار در بهینه‌سازی	۶۷
۲-۸-۲- بررسی اثر pH	۶۸
۳-۸-۲- بررسی میزان نقره نیترات به کار برده شده طی فرایند سنتز فتوکاتالیست بر فعالیت فتوکاتالیستی	۷۲
۴-۸-۲- بررسی اثر زمان تابشدهی طی فرایند سنتز فتوکاتالیست بر فعالیت فتوکاتالیستی	۷۶
۵-۸-۲- میزان کاتالیست	۷۹
۶-۸-۲- غلظت اولیه‌ی رنگ	۸۲
۷-۸-۲- اثر هم زدن محلول	۸۵
۸-۸-۲- بررسی اثر اکسیژن محلول	۸۸
۹-۸-۲- شرایط بهینه	۹۱
۱۰-۸-۲- بررسی مزاحمت	۹۱
۱۱-۸-۲- بازیابی فتوکاتالیست	۹۳
۱۲-۸-۲- بررسی کارایی فتوکاتالیست در آب شهر	۹۵
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	۹۸
۱-۳- سنتز فتوکاتالیست	۹۹
۱-۱-۳- اصلاح سطح ZnO	۹۹
۲-۱-۳- سنتز ZnO-Ag	۱۰۰
۲-۳- مکانیسم و کارایی فتوکاتالیست در تخریب متیل اورانژ	۱۰۱
۳-۳- آینده نگری	۱۰۴
مراجع	۱۰۵

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) - تاریخچه فناوری نانو ۳
- جدول (۲-۱) - طبقه بندی نانو مواد بر اساس پارامترهای مختلف ۴
- جدول (۳-۱) - اکسید کننده‌های متداول ۱۸
- جدول (۴-۱) - ترکیبات مورد حمله قرار گرفته توسط OH^\cdot ۱۹
- جدول (۵-۱) - انواع روش‌های سنتز ZnO ۳۵
- جدول (۱-۲) - فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده ۴۶
- جدول (۲-۲) - مشخصات نمونه‌های ZnO-Ag سنتز شده ۵۱
- جدول (۳-۲) - مقایسه‌ی فاصله‌ی بین صفحات نمونه‌های سنتز شده اکسید روی با نمونه استاندارد ۵۵
- جدول (۴-۲) - مقایسه‌ی فاصله‌ی بین صفحات نقره موجود در نمونه‌های سنتز شده با نمونه استاندارد ۵۶
- جدول (۵-۲) - نسبت شدت پیک صفحات I_{111}/I_{101} برای نمونه‌های سنتز شده، با میلی مول‌های متفاوت از نقره نیترا و زمان تابشدهی یکسان ۵۶
- جدول (۶-۲) - نسبت شدت پیک صفحات I_{111}/I_{101} برای نمونه‌های سنتز شده، با زمان‌های تابشدهی متفاوت و میلی مول یکسان از نقره نیترا ۵۶
- جدول (۷-۲) - اندازه‌ی نانو ذرات محاسبه شده‌ی ZnO و Ag از رابطه‌ی شرر در نمونه‌های سنتز شده ۵۷
- جدول (۸-۲) - نتایج جذب اتمی برای تعیین Ag موجود در نمونه‌های مختلف با زمان‌های تابشدهی یکسان ۴۰ دقیقه ۶۱
- جدول (۹-۲) - نتایج جذب اتمی برای تعیین Ag موجود در نمونه‌های مختلف با پیش ماده نقره نیترا یکسان ۰/۹ میلی مول ۶۱
- جدول (۱۰-۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان تخریب MO ۶۹
- جدول (۱۱-۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان رنگبری MO ۷۰
- جدول (۱۲-۲) - نتایج حاصل از بررسی میلی مول‌های مختلف نقره نیترا بر تخریب ۷۳
- جدول (۱۳-۲) - نتایج حاصل از بررسی میلی مول‌های مختلف نقره نیترا بر رنگبری ۷۴
- جدول (۱۴-۲) - اثر میزان زمان تابشدهی طی فرایند سنتز ZnO-Ag بر تخریب ۷۷
- جدول (۱۵-۲) - اثر میزان تابشدهی طی فرایند سنتز ZnO-Ag بر رنگبری ۷۸

-
- جدول (۲-۱۶) - نتایج حاصل از مقدار فتوکاتالیست بر تخریب ۸۰
- جدول (۲-۱۷) - نتایج حاصل از مقدار فتوکاتالیست بر رنگبری ۸۱
- جدول (۲-۱۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر تخریب ۸۳
- جدول (۲-۱۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر رنگبری ۸۴
- جدول (۲-۲۰) - نتایج حاصل از هم زدن محلول بر تخریب ۸۶
- جدول (۲-۲۱) - نتایج حاصل از هم زدن محلول بر رنگبری ۸۶
- جدول (۲-۲۲) - نتایج حاصل از اکسیژن محلول بر تخریب ۸۹
- جدول (۲-۲۳) - نتایج حاصل از اکسیژن محلول بر رنگبری ۸۹
- جدول (۲-۲۴) - نتایج حاصل از اثر یون‌های مزاحم بر تخریب و رنگبری ۹۲
- جدول (۲-۲۵) - نتایج حاصل از فتوکاتالیست بازیابی شده بر تخریب ۹۳
- جدول (۲-۲۶) - نتایج حاصل از فتوکاتالیست بازیابی شده بر رنگبری ۹۴
- جدول (۲-۲۷) - نتایج حاصل از کارایی فتوکاتالیست در آب شهر بر روی تخریب و رنگبری ۹۶

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) - شماتیکی از راکتور CVD ۶
- شکل (۲-۱) - فرایند سنتز نانو ذرات به روش سل-ژل ۷
- شکل (۳-۱) - شماتیک کلی از آسیاب مکانیکی ۸
- شکل (۴-۱) - میکروسکوپ الکترونی SEM ۱۰
- شکل (۵-۱) - انواع شکل‌های سوزن AFM. الف) نوک تخت ب) نوک کروی ج) نوک T شکل د) نوک تیز ۱۱
- شکل (۶-۱) - ساختار گسترده متیل اورانژ ۱۴
- شکل (۷-۱) - موقعیت باند انرژی برای نیمه رساناهای مختلف در $pH=1$ ۲۳
- شکل (۸-۱) - اتصال شاتکی برای نیمه هادی نوع n ۲۴
- شکل (۹-۱) - دسته بندی واکنش‌های فوتونی کاتالیست ۲۵
- شکل (۱۰-۱) - مسیرهای مختلف بازیابی الکترون و حفره در یک نیمه هادی ۲۷
- شکل (۱۱-۱) - الف) تشکیل سد شاتکی در ZnO با نشاندن Ag. ب) فرایند جدایی بارها و مکانیسم فتوکاتالیستی ZnO/Ag تحت نور UV ۳۰
- شکل (۱۲-۱) - فرایند تخریب فتوکاتالیستی توسط نیمه هادی حساس شده با رنگ ۳۱
- شکل (۱۳-۱) - نیمه رسانای کوپل شده با نیمه هادی ۳۲
- شکل (۱۴-۱) - ساختارهای کریستالی اکسید روی الف) ورتزیت هگزاگونالی ب) زینک بلاند ج) نمک طعام ۳۳
- شکل (۱۵-۱) - ساختارهای نانو اکسید روی. الف) نانو صفحه ب) اکسید روی میله، رشد داده شده بر روی Zn کروی و تشکیل ساختار جوجه تیغی ج) رز شکل ۳۴
- شکل (۱۶-۱) - روش احیاء مستقیم فتوشیمیایی ۳۸
- شکل (۱۷-۱) - روش احیاء غیر مستقیم فتوشیمیایی ۳۹
- شکل (۱۸-۱) - الف) احیاء نقره روی سطح نیمه هادی تحت UV. ب) اکسید شدن نانو نقره تحت نور Vis ۴۰
- شکل (۱-۲) - EDX نمونه‌ی آزمایشی ۵۰
- شکل (۲-۲) - طیف‌های XRD نمونه‌های سنتز شده-الف) نمونه ZnO شاهد ب) نمونه ۲ ج) نمونه ۴ د) نمونه ۵ ه) نمونه ۶ ی) نمونه ۸ ۵۳
- شکل (۳-۲) - تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده الف) شاهد ب) نمونه ۲ ج) نمونه ۴ ۵۹
- شکل (۴-۲) - تصاویر TEM نمونه ۴ ۶۰

شکل (۵-۲) - طیف جذبی سیستم واکنش در حضور فتوکاتالیست. شرایط: pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۶۳

شکل (۶-۲) - طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فتوکاتالیست. شرایط: pH=۷/۰، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۶۴

شکل (۷-۲) - تغییرات جذب با زمان در طول موج ۲۷۲ نانومتر. شرایط: pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۶۶

شکل (۸-۲) - تغییرات جذب با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر. شرایط: pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۶۶

شکل (۹-۲) - اثر pH بر میزان تخریب. شرایط: pH=۳/۰-۱/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست(نمونه ۲)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۷۰

شکل (۱۰-۲) - اثر pH بر میزان رنگبری. شرایط: pH=۳/۰-۱۰/۷، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست(نمونه ۲)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۷۱

شکل (۱۱-۲) - ساختار متیل اورانژ در pH های اسیدی و بازی. ۷۱

شکل (۱۲-۲) - اثر میزان نقره نیترات به کار برده شده طی فرایند سنتز بر تخریب، در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۷۴

شکل (۱۳-۲) - اثر میزان نقره نیترات به کار برده شده طی فرایند سنتز بر رنگبری در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۷۵

شکل (۱۴-۲) - اثر میزان تابشدهی بر تخریب طی فرایند سنتز ZnO-Ag در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۷۸

شکل (۱۵-۲) - اثر میزان تابشدهی بر رنگبری طی فرایند سنتز ZnO-Ag در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm ۷۹

شکل (۱۶-۲) - اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر تخریب در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm، میلی گرم های متفاوت از فتوکاتالیست(نمونه ۴) ۸۱

شکل (۱۷-۲) اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر رنگبری در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm، میلی گرم های متفاوت از فتوکاتالیست(نمونه ۴) ۸۲

- شکل (۲-۱۸) - اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر تخریب. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت‌های متفاوت ۸۴
- شکل (۲-۱۹) - اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر رنگبری. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت‌های متفاوت ۸۵
- شکل (۲-۲۰) - اثر هم زدن بر تخریب. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm ۸۷
- شکل (۲-۲۱) - اثر هم زدن بر رنگبری. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm ۸۸
- شکل (۲-۲۲) - اثر اکسیژن محلول بر تخریب. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm ۹۰
- شکل (۲-۲۳) - اثر اکسیژن محلول بر رنگبری. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm ۹۱
- شکل (۲-۲۴) - اثر تعداد دفعات بازیابی فتوکاتالیست بر تخریب در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm ۹۵
- شکل (۲-۲۵) - اثر تعداد دفعات بازیابی فتوکاتالیست بر رنگبری در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: $pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm ۹۵
- شکل (۲-۲۶) - بررسی کارایی فتوکاتالیست در آب شهر. شرایط: $pH=7/0$ ، $100/0$ میلی لیتر محلول $10/0$ ppm متیل اورانژ در آب شهر، $30/0$ mg فتوکاتالیست (نمونه ۴) ۹۷
- شکل (۳-۱) - تصویر شماتیکی از رشد احتمالی اکسید روی با ساختار گل ۱۰۱
- شکل (۳-۲) - مکانیسم شکستن فتوکاتالیستی ساختار رنگ‌های آزو ۱۰۳

فصل اول

مقدمه

۱-۱- نانو تکنولوژی چیست؟

نانو تکنولوژی، ساخت، طراحی ماده یا دستگاه‌ها با کنترل شکل و اندازه آن‌ها در مقیاس نانو می‌باشد (مقیاس نانو ابعاد کمتر از یک میکرومتر، معمولاً حدود ۱ تا ۱۰۰ نانو متر است) [۱]. در حالی که تعاریف زیادی برای فناوری نانو وجود دارد. مجمع ملی نانو تکنولوژی (NNI)^۱ تعریفی را برای فناوری نانو ارائه داده است که در برگیرنده هر سه مفهوم ذیل می‌باشد [۲]:

- ✓ توسعه فناوری و تحقیقات در سطوح اتمی، مولکولی و یا ماکرو مولکولی در مقیاس اندازه‌های ۱ تا ۱۰۰ نانومتر.
- ✓ خلق و استفاده از ساختارها و ابزار و سیستم‌هایی که به خاطر اندازه کوچک یا حد میانه آن‌ها، خواص و عملکرد نوینی دارند.
- ✓ توانایی کنترل یا دست‌کاری در سطوح اتمی

۲-۱- تاریخچه فناوری نانو

از زمان یونان باستان مردم و به خصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بودند که مواد را می‌توان آنقدر به اجزاء کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خرد ناشدنی هستند و این ذرات بنیان مواد را تشکیل می‌دهند، شاید بتوان دموکریتوس^۲ فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علوم نانو دانست چرا که در حدود ۴۰۰ سال قبل از میلاد مسیح او اولین کسی بود که واژه اتم را که به معنی تقسیم نشدنی در زبان یونانی است برای توصیف ذرات سازنده مواد به کار برد.

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فیلیپس فاینمن^۳ مقاله‌ای را درباره قابلیت‌های فناوری نانو در آینده منتشر ساخت. ریچارد فیلیپس فاینمن را به عنوان پایه گذار این علم می‌شناسند. در آن سال در یک مهمانی که توسط انجمن فیزیک آمریکا برگزار شده بود، سخنرانی کرد. عنوان سخنرانی وی «فضای

۱. National Nanotechnology Initiative

۲. Democritus

۳. Richard Phillips Feynman

زیادی در سطوح پایین وجود دارد» بود. سخنرانی او شامل این مطلب بود که می‌توان تمام دایره‌المعارف بریتانیکا را بر روی یک سنجاق نگارش کرد. یعنی ابعاد آن به اندازه ۱/۲۵۰۰۰ ابعاد واقعی کوچک می‌شود. برخی از رویدادهای مهم تاریخی در شکل‌گیری فناوری و علوم نانو به صورت خلاصه در جدول (۱-۱) آورده شده است [۱ و ۲].

جدول (۱-۱) - تاریخچه فناوری نانو [۲]

تاریخ	رویدادهای مهم در زمینه فناوری نانو
۱۸۵۷	مایکل فارادی محلول کلوییدی طلا را کشف کرد.
۱۹۰۵	تشریح رفتار محلول‌های کلوییدی توسط آلبرت انیشتین.
۱۹۳۲	ایجاد لایه‌های اتمی به ضخامت یک مولکول توسط لانگمویر ^۱ .
۱۹۵۹	فاینمن ایده «فضای زیاد در سطوح پایین» را برای کار با مواد در مقیاس نانو مطرح کرد.
۱۹۷۴	برای اولین بار واژه فناوری نانو توسط نوریو تانیگوچی ^۲ بر زبان‌ها جاری شد.
۱۹۸۱	IBM ^۳ دستگاهی اختراع کرد که به کمک آن می‌توان اتم‌ها را تک تک جابه‌جا کرد.
۱۹۸۵	کشف ساختار جدیدی از کربن C ₆₀ .
۱۹۹۰	شرکت IBM توانایی کنترل نحوه قرارگیری اتم‌ها را نمایش گذاشت.
۱۹۹۱	کشف نانو لوله‌های کربنی.
۱۹۹۳	تولید اولین نقاط کوانتومی با کیفیت بالا.
۱۹۹۷	ساخت اولین نانو ترانزیستور.
۲۰۰۰	ساخت اولین موتور DNA.
۲۰۰۱	ساخت یک مدل آزمایشگاهی سلول سوخت با استفاده از نانو لوله.
۲۰۰۲	شلوارهای ضد لک به بازار آمد.
۲۰۰۳	تولید نمونه‌های آزمایشگاهی نانو سلول‌های خورشیدی.
۲۰۰۴	تحقیق و توسعه برای پیشرفت در عرصه فناوری نانو ادامه دارد.

۱-۳ - طبقه بندی نانو مواد

در سال‌های اخیر به علت کارایی بالای نانو مواد که در زمینه‌های مختلف دانش مانند الکترونیک، کاتالیست، سرامیک و ... دارند گسترش قابل توجهی یافته‌اند.

۱. Langmuir

۲. Norio Taniguchi

۳. International Business Machines Corporation

طبقه بندی اصلی ساختارهای مقیاس نانو به صورت زیر می باشد:

نانو ذرات^۱، نانو سیم‌ها (میله‌ها و فیبرها^۲)، نانو لایه‌ها^۳، نانو لوله‌ها^۴، نانو منافذها^۵ [۳].

نانو مواد را می توان بر اساس پارامترهای مختلفی نیز طبقه بندی کرد که به صورت خلاصه در

جدول (۲-۱) آمده است [۳].

جدول (۲-۱) - طبقه بندی نانو مواد بر اساس پارامترهای مختلف [۳]

معیار	طبقه بندی	مثال
ابعاد	ساختارهای یک بعدی کوچکتر از ۱۰۰ نانو متر ساختارهای دو بعدی کوچکتر از ۱۰۰ نانو متر ساختارهای سه بعدی کوچکتر از ۱۰۰ نانو متر	نانو ذرات، نقاط کوانتومی فیبرها، سیم‌ها، لوله‌ها فیلیم‌ها، چند لایه‌ها
ترکیب فازی	جامدهای تک فازی جامدهای چند فازی سیستم‌های چند فازی	ذرات آمورف کامپوزیت‌ها کلوئیدها
فرایند ساخت	واکنش‌های فاز گازی واکنش‌های فاز مایع فرایندهای مکانیکی	رسوب دهی شیمیایی بخار رسوب دهی شیمیایی فرایندهای مکانیکی

۱-۴- نانو ذرات

نانو ذرات متشکل از ده‌ها و هزاران اتم و مولکول می‌باشند که دارای اندازه و ساختارهای مختلفی می‌باشند (آمورف، کروی و...). بیشتر انواع نانو ذرات به صورت پودر خشک و ذرات پراکنده شده در مایع به صورت تجاری در دسترس هستند.

از جمله مواد نانو پودر که از درجه اهمیت بالایی برخوردار هستند می‌توان از نانو ذرات اکسیدهای فلزی همچون اکسید روی (ZnO)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، سیلیکا (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و اکسید آهن (Fe_2O_3) نام برد که دارای کاربردهای متنوعی می‌باشند. از دیگر نانو ذرات

۱. Nanoparticles

۲. Nanowires (rods and fibers)

۳. Nanolayers

۴. Nanotubes

۵. Nanopores

می‌توان به نیمه هادی‌ها نظیر کادمیوم تلوراید (CdTe) و گالیوم آرسنید (GaAs) و فلزاتی مانند نقره (Ag) و طلا (Au) اشاره کرد [۳].

یکی از مهم‌ترین خواص نانو ذرات نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها می‌باشد، یعنی اتم‌های موجود در سطح، کسر بالایی از اتم‌های تشکیل دهنده یک ذره را تشکیل می‌دهند لذا این نسبت به همراه اندازه و شکل تقریباً یکنواخت، باعث ایجاد خواص کاملاً متفاوتی در مقایسه با ذرات درشت‌تر می‌گردد [۴ و ۵].

۱-۵- روش‌های ساخت نانو ذرات

برای تولید نانو ذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً بر پایه حالت بخار، مایع و جامد می‌باشد [۴]. که در ذیل به شرح هر یک پرداخته می‌شود:

۱-۵-۱- فرایندهای بر پایه فاز بخار

روش‌های بر پایه فاز بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند (شکل ۱-۱). مهم‌ترین مزیت این روش، میزان کم آلودگی است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما، محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود. روش‌های رسوب دهی فیزیکی بخار^۱ (PVD)، رسوب دهی شیمیایی بخار^۲ (CVD) و پاشش حرارتی از این دسته روش‌ها هستند [۶]. به اختصار روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار در زیر توضیح داده خواهد شد.

رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD):

فرایندی است که در آن یک یا چند ذره گازی به منظور تشکیل محصولات جامد پایدار بر روی یک سطح داغ واکنش داده و سپس تجزیه می‌شوند.

۱. Physical Vapor Deposition

۲. Chemical Vapor Deposition

مراحل اصلی فرایند CVD عبارتند از:

۱- انتقال ذرات گازی واکنش دهنده به سطح

۲- جذب ذرات بر روی سطح

۳- واکنش ناهمگن بر روی سطح

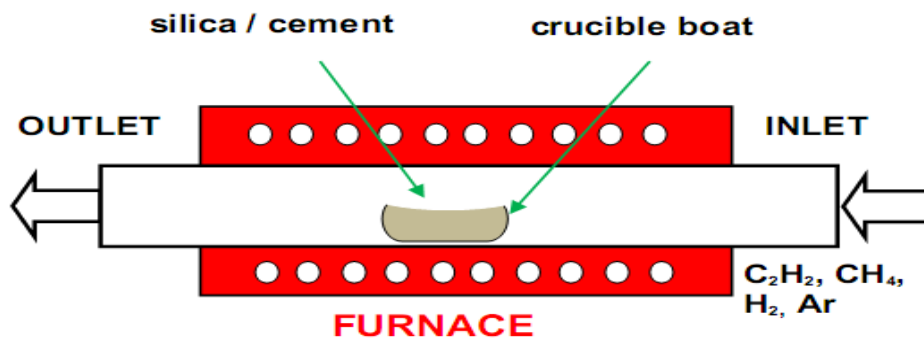
۴- نفوذ سطحی ذرات در مکان‌های رشد یافته

۵- جوانه‌زنی و رشد فیلم

۶- دفع محصولات واکنش گازی و انتقال محصولات واکنش از سطح

روش CVD در مقایسه با روش PVD، برای ایجاد فیلم‌های نازک و پوشش‌های پیچیده‌تر

مناسب‌تر است [۴].



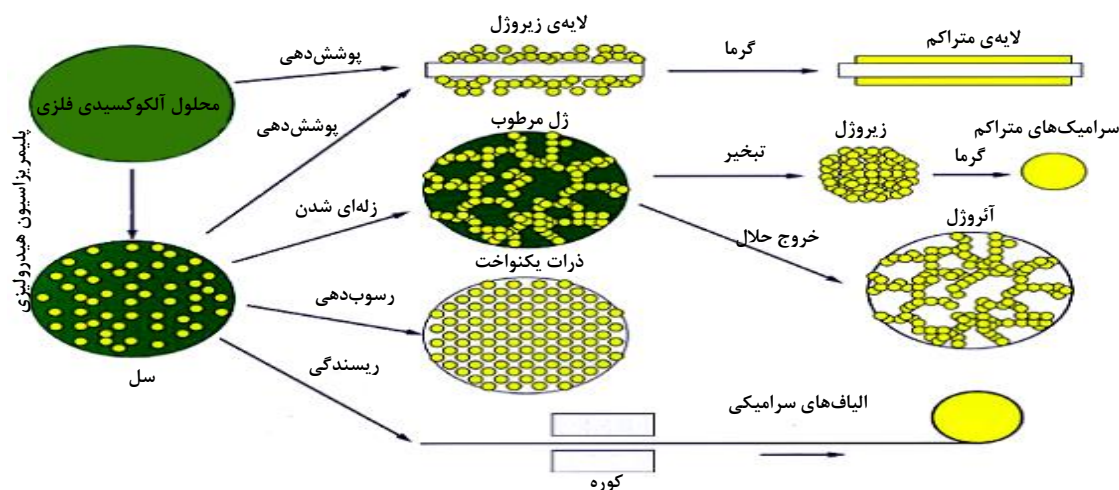
شکل (۱-۱) - شماتیکی از راکتور CVD [۷]

۱-۵-۲- فرایندهای بر پایه فاز مایع

استفاده از روش‌های بر پایه فاز مایع شامل رشد نانو ذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. در این روش‌ها اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد [۶]. روش سل-ژل^۱ از این دسته روش‌ها است. این روش برای تولید

۱. Sol gel

اکسیدهای فلزی و پودرهای سرامیکی همگن و خالص به کار می‌رود. یکی از مزایای این روش کنترل ترکیب و ساختار در سطح مولکولی است [۴ و ۸]. سل‌ها ذرات کلوییدی پراکنده در محلول به ابعاد $10-100\text{nm}$ هستند که به علت کوچکی بیش از حد به وسیله حرکت براونی در محلول به حالت معلق باقی می‌مانند و ژل نیز عبارتست از یک شبکه جامد و به هم پیوسته‌ای با منافذی به ابعاد زیر میکرومتر و زنجیرهای پلیمری که طول متوسط آن‌ها بزرگ‌تر از یک میکرومتر است. در حقیقت فرایند سل-ژل سنتز شبکه معدنی توسط واکنش‌های شیمیائی در محلول و در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی‌شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرایند کریستاله شدن در محلول قرار دارد [۲].



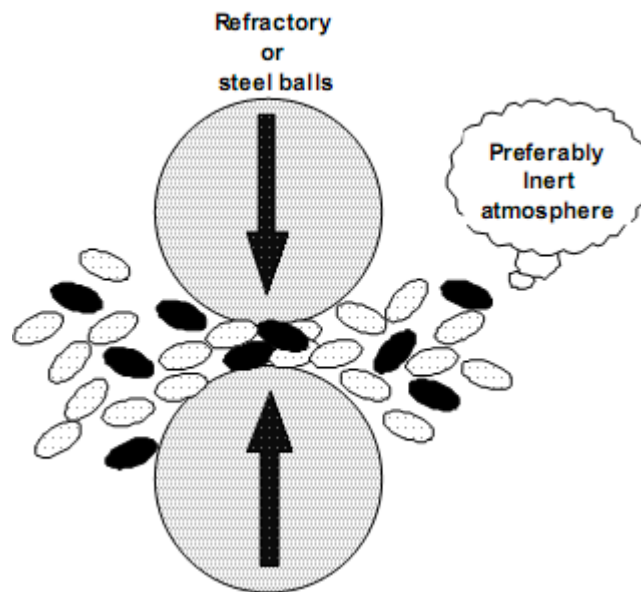
شکل (۱-۲) - فرایند سنتز نانو ذرات به روش سل-ژل [۲ و ۴ و ۸]

۱-۵-۳- فرآیندهای بر پایه حالت جامد

از روش فرایندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانو ذرات استفاده نمود (شکل ۱-۳). خواص نانو ذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. از این روش می‌توان برای تولید نانو ذرات از موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند [۶].

در طی فرایند آسیاب، ذرات پودری خام با اندازه‌ی چند میکرون، تحت تغییر شکل پلاستیک قرار می‌گیرند. برای انجام آسیاب می‌توان از روش‌های لرزشی، مسطح، سایشی و... استفاده کرد. در بین این

روش‌ها، روش سایشی دارای بیشترین قابلیت، برای تولید نانو ذرات است. امروزه روش‌های آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های چند منظوره برای تولید انبوه از ذرات بلوری مانند آلیاژهای آمورف، فلزات نانو بلوری و... محسوب می‌شوند. از معایب این روش برای تولید پودرهای نانو بلوری، آلوده شدن محصولات در محیط آسیا می‌باشد [۴].



شکل (۱-۳) - شماتیک کلی از آسیاب مکانیکی [۱]

۱-۶- روش‌های مشخصه یابی نانو ذرات

پس از فرآیند ساخت و تولید، به ابزارها و تکنیک‌هایی نیاز است تا ثابت شود مواد، ابزار و یا سیستم‌ها را در مقیاس نانو ساخته شده‌اند.

مشخصه یابی مواد نانو در واقع، تعیین مشخصات متنوع نانو ساختارها اعم از اندازه ذرات، شکل ذرات (کروی، سوزنی، لوله‌ای، بی‌شکل و غیره)، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص سطحی (زبری، یکنواختی و ...)، خواص مغناطیسی و غیره می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و تکنیک‌هایی استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را از ابعاد نانو به ما بدهد. از آنجا که خواص منحصر به فرد نانو مواد به شدت وابسته به اندازه ذره، ساختار سطحی و برهم‌کنش‌های بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آنهاست، بنابراین، مشخصه یابی نانو مواد در توسعه و کاربردی کردن نانو مواد

بسیار مهم هستند. برخی از روش‌هایی که جهت مشخصه یابی و آنالیز خواص نانو مواد استفاده می‌شود عبارتند از: روش‌های پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی، میکروسکوپ پروپ روبشی، UV-VIS [۹].

۱-۶-۱- روش‌های پرتو ایکس

این روش‌ها شامل دو روش فوتو الکترون پرتو X^۱ (XPS) و پراش اشعه X^۲ (XRD) می‌باشد که روش XRD به اختصار توضیح داده می‌شود.

XRD از طریق پردازش و آنالیز پرتو ایکس بازگشتی از سطح نمونه، اطلاعات ساختاری مانند اندازه و شکل دانه و ترکیب فاز به ما می‌دهد [۱۰]. با استفاده از طیف XRD یک ساختار بلوری می‌توان اندازه تقریبی ذرات تشکیل دهنده بلور را محاسبه کرد، به این منظور می‌توان از معادله شرر^۳ (معادله ۱-۱) استفاده کرد:

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

در این رابطه D اندازه ذرات بلوری بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه X بر حسب نانو متر، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ نیز زاویه پراش بر حسب رادیان می‌باشد [۵].

۱-۶-۲- میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ‌های الکترونی شامل دو نوع زیر است :

الف: میکروسکوپ عبور الکترونی^۴ (TEM)

ب: میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM)

۱. X-ray photoelectron spectroscopy

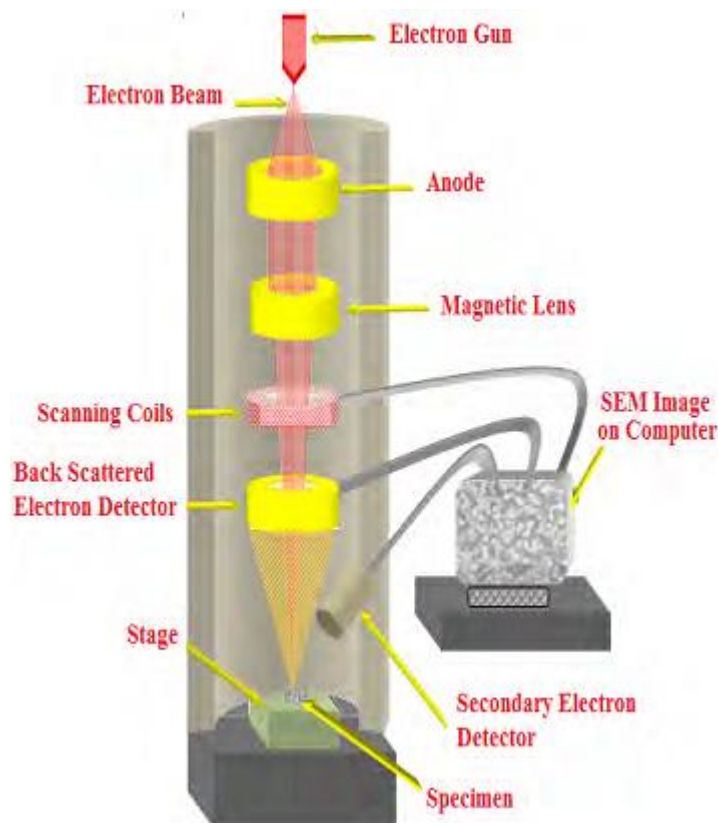
۲. X-Ray Diffraction

۳. Scherrer Equation

۴. Transmission Electron Microscopy

۵. Scanning Electron Microscopy

میکروسکوپ‌های الکترونی از بهترین ابزار برای بررسی اندازه و شکل نانو مواد می‌باشند. TEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس‌برداری از ریزساختار مواد با بزرگنمایی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد کوچک‌تر از ۱ نانومتر را دارد. میکروسکوپ الکترونی عبوری همچنین توانایی آنالیز عنصری، تعیین ساختار و جهت کریستالی اجزایی به کوچکی ۳۰ نانومتر را به صورت کیفی و کمی دارد. SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس‌برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نوع نمونه) را دارد [۶ و ۹]. با استفاده از آنالیز SEM می‌توان اطلاعاتی نظیر شکل، اندازه، ضخامت و غیره از نانو ساختار به دست آورد [۱۰]. در شکل (۴-۱) اجزای مربوط به میکروسکوپ الکترونی SEM نشان شده است.



شکل (۴-۱) - میکروسکوپ الکترونی SEM [۱۰]

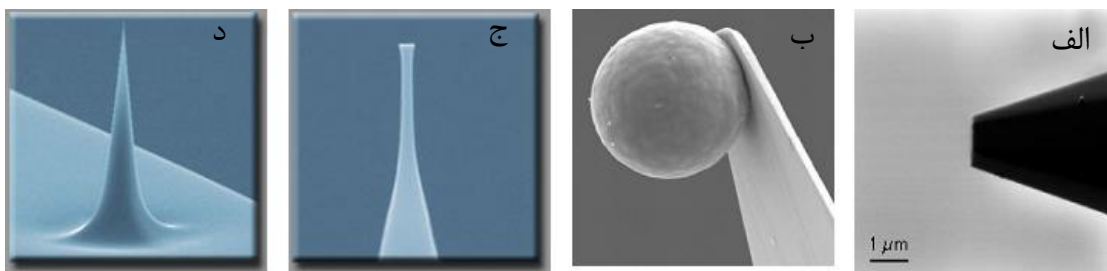
۱-۶-۳- میکروسکوپ پروبی روبشی

دو نوع از مهم‌ترین میکروسکوپ پروپ روبشی عبارتند از:

الف: میکروسکوپ روبشی تونلی^۱ (STM)

ب: میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM)

میکروسکوپ پروپ روبشی برای به دست آوردن تصاویر سه بعدی از نانو مواد بسیار مناسب می‌باشد. این روش علاوه بر پستی و بلندی سطح، می‌تواند امکان تعیین ساختار سطحی، ساختار الکترونیکی، ساختار مغناطیسی و یا هر خاصیت موضعی دیگر را فراهم آورد. میکروسکوپ STM بیشتر برای آنالیز شیمیایی سطوح رسانا استفاده می‌شود. اما نوع میکروسکوپ‌های AFM بستگی به رسانا بودن سطح نمونه ندارد و یکی از کاربردهای بسیار مهم، آن اندازه‌گیری خواص مکانیکی است. اصول کلی کار AFM بدین صورت است که یک سوزن^۳ بسیار ظریف و تیز به نوک یک شیء به نام تیرک^۴ وصل شده است و سر دیگر تیرک به یک بازوی پیزوالکتریک متصل شده است. بسته به مد مورد استفاده‌ی AFM و خاصیت مورد اندازه‌گیری سوزن‌های مختلفی در ساختار دستگاهی AFM به کار می‌رود که در شکل (۱-۵) آورده شده است [۹].



شکل (۱-۵) - انواع شکل‌های سوزن AFM. الف) نوک تخت ب) نوک کروی ج) نوک T شکل د) نوک تیز [۹]

۱. Scanning Tunneling Microscopy

۲. Atomic Force Microscopy

۳. Tip

۴. Cantilever

۱-۶-۴- اسپکتروفتومتر UV-VIS

تغییر رنگ یک روش مفید و قابل استفاده برای بررسی تغییر شیمیایی محلول‌های یون‌های فلزی به نانو ذرات فلزی پراکنده شده است. نانو ذرات پراکنده شده‌ی فلزی عناصر گروه II (Ag, Au) و Cu) دارای یک رنگی از قرمز تا زرد هستند. موقعیت پیک با توجه به اندازه و میزان لخته شدن تغییر می‌کند. پیک جذبی سایر نانو ذرات اغلب در منطقه UV است و شناسایی آن دشوار است [۱۱].

۱-۷- کاربردهای فناوری نانو

در حقیقت کاربرد فناوری نانو از کاربرد عناصر پایه نشأت می‌گیرد. هر کدام از این عناصر پایه، ویژگی‌های خاصی دارند که استفاده از آنها در زمینه‌های مختلف، موجب ایجاد خواص جالبی می‌گردد. از جمله کاربردهای نانو ذرات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱ و ۲]:

- ✓ دارورسانی هدفمند و ساده
- ✓ تجزیه آلاینده‌های محیط زیست و هوا با استفاده نانو کاتالیست‌ها
- ✓ استفاده از نانو ذراتی مانند TiO_2 و ZnO در سلول‌های خورشیدی

۱-۸- پساب و انواع آن

با توسعه شهرها و افزایش جمعیت آنها و گسترش صنایع، روز به روز بر اهمیت کنترل آلودگی محیط زیست افزوده می‌شود. فاضلاب‌ها به عنوان یکی از عوامل آلودگی محیط زیست، حاصل فعالیت‌های انسان و صنایع هستند که بسته به منبع تولید، دارای کیفیت و محتوای متفاوتی از مواد آلی و معدنی محلول و معلق و... می‌باشند. آنها باید قبل از تخلیه به طریق بهداشتی جمع‌آوری، تصفیه و مجدداً به گردش آب در طبیعت برگردانده شوند [۱۲].

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب، معرف‌های شیمیایی هستند. به گونه‌ای که می‌توان گفت،

آب‌های آلوده شیمیایی شامل دو نوع اصلی از آلوده کننده‌ها هستند:

➤ یون‌های فلزات واسطه و سنگین مانند سرب، جیوه، روی، نیکل، کروم و کادمیوم

➤ ترکیبات آلی مانند رنگدانه‌ها

با توجه به توسعه شهرنشینی و صنایع که منجر به افزایش میزان فاضلاب و پساب صنایع تولیدی گردیده است. فلزات سنگین عمدتاً از طریق دفع نادرست و غیربهداشتی فاضلاب شهری و پساب صنعتی وارد محیط زیست می‌گردند. مرگ و میرهای آبیان در اثر تخلیه پساب‌های محتوی فلزات سنگین در دنیا و ایران بی سابقه نیست. وجود فلزات سنگین در غلظت بیش از استاندارد در آب شرب باعث عوارض مختلف نظیر مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی، سنگ کلیه و انواع سرطان می‌گردد. یکی از کارشناسان محیط زیست، آلودگی محیط (مخصوصاً آب) با فلزات سنگین را به عنوان بزرگ‌ترین گناهی که بشر در طبیعت انجام می‌دهد ارزیابی نموده است [۱۳].

۱-۸-۱- آلاینده‌های رنگی

یکی دیگر از عوامل آلوده کننده آب، مواد رنگی (به ویژه صنعتی) می‌باشند که در صنایع مختلف نظیر نساجی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. از دیدگاه شیمی آلی ترکیبات اشباع شده و متشکل از پیوندهای sp^3 بی رنگ هستند، زیرا جذب آن‌ها خارج از منطقه‌ی قابل رؤیت طیف می‌باشد. سیستم‌های اتصالی دوگانه در ترکیبات حاوی گروه‌های $C=O$ ، $N=O$ ، $C=N$ و $C=C$ به ویژه زمانی که این نوع پیوندها با یکدیگر در تبادیل باشند باندهای جذبی کم و بیش به منطقه‌ی قابل رؤیت سوق داده می‌شود و باعث ظهور رنگ می‌شوند [۱۴]. مواد رنگ‌زا را می‌توان به دو طریق مختلف طبقه بندی کرد: ساختار شیمیایی و نوع کاربرد. در طبقه‌بندی بر طبق نوع ساختار شیمیایی، ماده رنگ‌زا بر اساس نوع گروه‌های رنگ‌ساز طبقه بندی می‌شود. در نوع دوم از دسته بندی، مواد رنگ‌زا بر اساس نوع کاربرد و چگونگی به کار گیری در فرآیند رنگ‌رزی، طبقه بندی می‌شوند.

۱-۸-۱-۱- طبقه بندی رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی

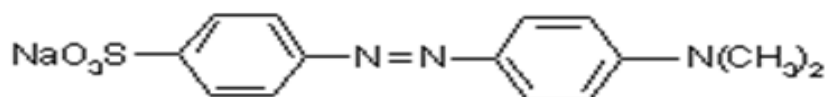
مواد رنگ‌زا بر طبق ساختار شیمیایی، در چندین دسته متفاوت قرار می‌گیرند که این دسته‌ها

عبارتند از:

۱- فتالوسیانین‌ها : گروه مهمی از مواد رنگ‌زا با رنگ‌های مختلف از آبی تا سبز- زرد را شامل می‌شوند.

۲- آنتراکینون‌ها: کروموژن همه مواد رنگ‌زای قرمز طبیعی بر اساس بنیان آنتراکینون می‌باشد. آنتراکینون بعد از مواد رنگ‌زای آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگ‌زا را تشکیل می‌دهند.

۳- آزوها: مواد رنگ‌زای آزو از لحاظ تجاری مهم‌ترین طبقه مواد رنگ‌زا هستند که تقریباً بیش از ۵۰ درصد کل مجموع مواد رنگ‌زای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. به ترکیب‌هایی آزو گفته می‌شود که دارای شکل مولکولی $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ باشند. که در آن R و R' هر کدام می‌توانند آلیفاتیک یا آروماتیک باشند. به دو دلیل این مواد رنگ‌زا دارای اهمیت ویژه‌ای هستند اول اینکه دارای قدرت رنگی بالایی هستند و دوم اینکه از مواد واسطه‌ای ایجاد می‌گردند که فام‌های متنوع رنگ را ایجاد می‌کنند. از مهم‌ترین رنگ‌های آزو می‌توان به متیل اورانژ اشاره کرد که ساختار آن در شکل (۶-۱) آورده شده است.



شکل (۶-۱) - ساختار گسترده متیل اورانژ [۶]

۴- نیترو آریل متان: سیستم کروموفوری رنگ‌های نیتروآریل متان از کربن متصل به سه حلقه آروماتیک تشکیل شده است.

۵- نیترو- نیتروز: گروه نیترو در هر رنگی با هر گونه ساختار شیمیایی می‌تواند وجود داشته باشد، ولی در اغلب رنگ‌های نیترو این عامل به عنوان تنها سیستم رنگ‌زا محسوب می‌شود که به کمک گروه‌های آکسوکروم نظیر هیدروکسیل یا آمینو و در نتیجه رزونانس حاصله بین دو یا چند فرم توتومری، رنگ نهایی ایجاد می‌شود [۱۵].

۱-۸-۱-۲- طبقه بندی مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد

مواد رنگزا بر طبق نوع کاربرد نیز به چندین دسته طبقه بندی می‌شوند.

۱- رنگ‌زاهای اسیدی: رنگینه‌های اسیدی ترکیبات آنیونی هستند که برای رنگ کردن فیبرهای نیتروژن دار مانند ابریشم، پشم، پلی آمیدهای سنتزی به کار می‌رود. نام رنگینه‌های اسیدی به خاطر فرآیند رنگریزی است. محیط رنگریزی این دسته از رنگینه‌ها شامل سولفوریک اسید، فرمیک اسید و استیک اسید می‌باشد. از انواع این رنگ‌ها می‌توان به آبی اسیدی^۱ اشاره کرد.

۲- رنگ‌زاهای مستقیم: این نوع رنگ‌ها معمولاً در حمام رنگریزی خنثی یا کمی قلیایی در نزدیک نقطه جوش با افزایش سدیم کلرید یا سدیم سولفات به کار گرفته می‌شوند. این رنگینه‌ها برای کتان، کاغذ، چرم، پشم ابریشم و نایلون استفاده می‌شوند و همچنین به عنوان شناساگر pH به کار می‌روند. نارنجی مستقیم^۲ از انواع این رنگ‌هاست.

۳- رنگ‌زاهای بازی: یک طبقه از رنگ‌ها با گروه‌های بازی در ساختار شیمیایی می‌باشند. این رنگ‌ها برای رنگریزی فیبرهای اسید دار به کار می‌روند. رنگ‌های بازی عموماً در صنایع کاغذ، صنعت چاپ، صنایع آرایشی و صنایع غذایی به کار برده می‌شود. از انواع شناخته شده رنگ‌زاهای بازی می‌توان مالاکیت سبز^۳ و آبی متیلن^۴ را نام برد.

۴- رنگ‌زاهای دندان‌های: رنگینه‌های دندان‌های رنگینه‌هایی هستند که به طور طبیعی میل ترکیبی به فیبرها ندارند بنابراین دندان‌های یک ترکیب شیمیایی مورد نیاز است تا با فیبر در طول فرآیند رنگریزی پیوند برقرار کند. بسیاری از این رنگ‌ها شامل گروه‌های اسید سولفوریک و اتم فلزی مانند کروم کبالت یا نیکل هستند. برای رنگریزی پشم، ابریشم، نایلون و چرم به کار می‌روند. اریکوکرم سیاه^۵ از انواع این رنگ‌هاست [۱۵].

۱. Acid Blue

۲. Direct Orange

۳. Malachite Green

۴. Methylene Blue

۵. Eriochrome Black

۱-۹- روش‌های تصفیه پساب‌های رنگی [۱۶]

۱- تصفیه فیزیکی

۲- تصفیه شیمیایی

۳- روش‌های زیستی

۴- روش‌های اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs)

۱-۹-۱- تصفیه فیزیکی

تصفیه فیزیکی مقدماتی یا مکانیکی به فرایندهایی اطلاق می‌شود که در آن‌ها از خواص فیزیکی برای جداسازی مواد جامد با اندازه‌های مختلف در فاضلاب استفاده می‌گردد. در این فرایندها با استفاده از اصول حاکم بر عملیات فیزیکی بخش عمده‌ای از آلودگی موجود در پساب، به خصوص ذرات معلق و کلوئیدها مجتمع و جدا می‌شوند. فرایندهایی مانند غربال کردن و ته نشینی در زمره‌ی این روش قرار می‌گیرد [۱۲].

۱-۹-۲- تصفیه شیمیایی

تصفیه شیمیایی فاضلاب بر اساس کاربرد مواد شیمیایی برای حذف و تبدیل مواد آلاینده استوار است. تصفیه شیمیایی به طور عمده در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به کار می‌رود. از مهم‌ترین فرایندهای شیمیایی برای حذف مواد محلول، خنثی سازی، اکسیداسیون، احیا و تعویض یونی و برای حذف مواد نامحلول، انعقاد و لخته سازی و شناور سازی با استفاده از مواد منعقد کننده می‌باشد. از مهم‌ترین معایب تصفیه شیمیایی، افزایش مواد محلول در فاضلاب به دلیل افزودن مواد شیمیایی و هزینه بالای آن‌ها می‌باشد [۱۲].

۱. Advanced Oxidation Processes

۱-۹-۳- روش‌های زیستی^۱

تصفیه زیستی فرایندی است که در آن از میکرو ارگانیسم‌ها (عوامل بیولوژیکی) برای تبدیل و تجزیه مواد آلاینده موجود در فاضلاب استفاده می‌شود.

اهداف عمده تصفیه بیولوژیکی عبارتند از [۱۲]:

۱- لخته سازی و جداسازی مواد جامد کلوییدی غیر قابل ته نشینی

۲- تثبیت و کاهش محتوای مواد آلی

۳- تجزیه مواد مغذی مانند نیتروژن و فسفر

۴- جداسازی ترکیبات آلی نادری که ممکن است سمی نیز باشند.

۵- جداسازی یا کاهش غلظت ترکیبات آلی و غیر آلی موجود

گرچه تصفیه بیولوژیکی فناوری مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست است اکثر رنگ‌های سنتزی دارای ماهیت آروماتیکی پایدار و پیچیده‌ای هستند که در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاومند بدین منظور تحقیقات به سوی یافتن راه‌هایی جهت ترکیب روش‌های زیستی با روش‌های دیگری نظیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، جذب بر روی جامدها (کربن فعال، خاک و غیره) و غیره متمرکز شده است [۱۷].

۱-۹-۴- روش‌های اکسیداسیون شیمیایی

طی فرایند اکسیداسیون، انتقال الکترون از یک ماده به ماده دیگر صورت می‌گیرد، در جدول (

۳-۱) برخی از گونه‌های اکسید کننده متداول آورده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود OH^\cdot از

قدرت اکسیدکنندگی بالایی برخوردار است.

۱. Biological method

جدول (۱-۳) - اکسید کننده‌های متداول [۱۸]

قدرت اکسیدکنندگی (V)	عامل اکسید کننده
۳/۰۳	فلوئور
۲/۸۰	هیدروکسیل رادیکال
۲/۴۲	اکسیژن اتمی
۲/۰۷	اوزون
۱/۷۷	هیدروژن پراکسید
۱/۶۷	پرمنگنات
۱/۵۹	هیپو برم اسید
۱/۵۰	دی کلرو اکسید
۱/۴۹	اسید هیپو کلرو
۱/۴۵	اسید هیپو یدید
۱/۳۶	کلر
۱/۰۹	برم
۰/۵۴	ید

به طور کلی روش‌های اکسیداسیون شیمیایی به دو دسته زیر تقسیم بندی می‌شوند:

الف- روش‌های اکسیداسیون کلاسیک

در این روش یک عامل اکسید کننده به آب حاوی آلاینده اضافه می‌شود و عمل اکسیداسیون صورت می‌گیرد، کلر، پتاسیم پرمنگنات، اکسیژن، هیدروژن پراکسید و اوزون از عامل‌های اکسید کننده متداول مورد استفاده در این روش می‌باشد.

ب- روش‌های اکسیداسیون پیشرفته

به روش‌هایی اطلاق می‌شود که طی آن اکسیداسیون شیمیایی فاز آبی حاوی آلاینده آلی یا معدنی، در حضور رادیکال OH انجام می‌شود. این روش‌ها بر اساس تولید گونه‌های واکنش پذیر مانند •OH استوار هستند. این گونه‌های رادیکالی بسیار ناپایدار بوده و دارای قدرت اکسیداسیون بالایی هستند در نتیجه به صورت غیر انتخابی^۱ به مولکول‌های آلی موجود در آب آلوده حمله کرده و مسیر

۱. Non-selective

اکسیداسیونی را ایجاد به می کند که در نهایت منجر معدنی سازی آلاینده آلی می شود. ترکیباتی که به وسیله OH^\cdot تجزیه می شوند در جدول (۴-۱) آورده شده است [۱۸].

جدول (۴-۱) - ترکیبات مورد حمله قرار گرفته توسط OH^\cdot [۱۸]

ترکیبات	مثال
اسیدها	اسید فرمیک، اسید مالیک، اسید تارتاریک
الکلها	اتانول، اتیلن گلیسول، گلیسرول
آلدهیدها	بنزآلدهید، فرمالدهید، استالدهید
آروماتیکها	بنزن، کلرو فنول، پارا نیترو فنول
آمینها	آنیلین، آمینهای حلقوی، پروپان دی آمید
رنگها	آنتراکینون، دی آزو، مونو آزو
اترها	تتراهیدرو فوران
کتونها	دی هیدروکسیل استون، متیل اتیل کتون

روشهای اکسیداسیون پیشرفته دارای مزایایی در مقایسه با سایر روشها دارند که عبارت هستند از [۱۹ و ۲۰]:

- ✓ مشکل ضایعات دور ریختنی را ندارد.
- ✓ اکثر ترکیبات آلی را به مواد معدنی مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می کند.
- ✓ قابلیت کاربرد برای طیف وسیعی از آلایندهها را دارند.
- ✓ تخریب و تجزیهی آلاینده در درجه حرارت محیط و فشار اتمسفر صورت می گیرد.

۱-۴-۹-۱- انواع روشهای اکسیداسیون پیشرفته

۱- فتولیز:

ساده ترین روش اکسیداسیون پیشرفته فتولیز است. در طی این فرایند آلایندههای رنگی به طور مستقیم نور UV را جذب کرده و برانگیخته می شوند سپس این گونههای برانگیخته به طور

همولیتیک^۱ شکسته شده و گونه‌های رادیکالی را ایجاد می‌کنند. این گونه‌های رادیکالی طی واکنش-های زنجیری محصول نهایی واکنش (محصولات تخریب) را تولید می‌کنند. همچنین طی یک فرایند انتقال الکترون سوپر اکسید رادیکال ($O_2^{\cdot-}$) تولید می‌شود که نقش مهمی در تخریب ترکیبات آروماتیک حلقوی دارد [۲۱].

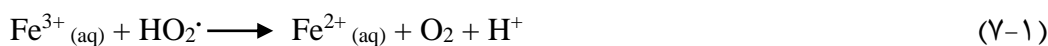
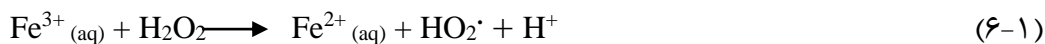


۲- فنتون و فتوفنتون:

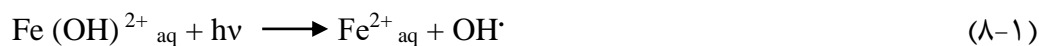
واکنش فنتون و فتوفنتون جزء واکنش‌های همگن^۲ محسوب می‌شوند. فنتون شامل واکنش بین Fe^{2+} و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) در تاریکی طبق معادله‌های زیر می‌باشد.



دو مسیر واکنشی زیر برای Fe^{3+} تولید شده وجود دارد:



واکنشگرهای مورد استفاده در فرایند فتوفنتون شامل Fe^{3+} یا $H_2O_2/UV/Fe^{2+}$ می‌باشد. طبق معادله‌ی زیر واکنش $Fe(OH)^{2+}$ با نور، باعث تولید مجدد یون Fe^{2+} و شروع دوباره چرخه‌ی تولید OH^{\cdot} می‌شود. این امر باعث افزایش کارایی واکنش فتوفنتون نسبت به فنتون می‌شود.



رادیکال هیدروکسیل تولید شده طی دو فرایند فنتون و فتوفنتون به عنوان یک اکسنده‌ی قوی

عمل می‌کند و در واکنش با آلاینده طبق معادله‌ی (۹-۱) آن را تخریب می‌کند [۲۲]:

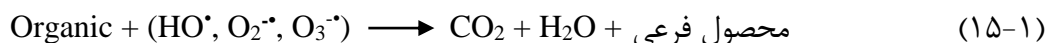
۱. Homolytic

۲. Homogeneous



۳- ازوناسیون و فتوازوناسیون:

در فرایند ازوناسیون با استفاده از ازون، رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود و این رادیکال به ترکیبات آلی حمله می‌کند. ازون یک اکسید کننده قوی است و قابلیت بسیار بالایی برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون - احیا با بسیاری از ترکیبات آلی را دارد. ازون طبق واکنش‌های زیر در محلول آبی، رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند [۱۶ و ۲۳]:



با ترکیب ازون و انرژی UV تشکیل رادیکال هیدروکسیل تسریع می‌گردد:



۴- تخریب فتوکاتالیستی:

تجزیه فتوکاتالیستی به عنوان یک تکنیک برتر برای تخریب رنگ‌های آلی پیشنهاد شده است. این روش در مقایسه با دیگر تکنیک‌های اکسیداسیون پیشرفته مؤثرتر است چون نیم رسانایی که به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود، ارزان است و اکثر آلاینده‌های آلی را به مواد معدنی تجزیه می‌کند. هدف از انجام واکنش فتوکاتالیستی، معدنی سازی کامل و یا تبدیل آن‌ها به موادی با خطر کمتر می‌باشد که با روش‌های بیولوژیکی قابل تخریب نمی‌باشند.

یک فتوکاتالیست ایده آل بایستی دارای ویژگی‌های مطلوبی نظیر: پایداری نوری، سازگاری با محیط زیست از نظر شیمیایی و زیستی، انجام واکنش فتوکاتالیستی در دما و فشار محیط باشد، همچنین در دسترس و ارزان باشد و بتوان آن را روی موادی نظیر کربن فعال، شیشه نشاند [۲۴-۲۶].

۱-۱۰- فتوکاتالیست‌های نیمه هادی

برای تخریب مواد رنگی توسط تکنیک فتوکاتالیستی از نیمه رساناهای مختلفی مانند Cu_2O ، ZnO ، TiO_2 ، Fe_2O_3 ، ZnS ، CdS به عنوان فتوکاتالیست استفاده می‌شود. ساختار الکترونی اتم‌های نیم رسانا در ترکیب‌های شیمیایی، مهم‌ترین دلیل استفاده از آن‌ها در فرایند فتوکاتالیستی است. زیرا این عناصر دارای باند ظرفیت پر شده و باند هدایت خالی از الکترون می‌باشند. باند ظرفیت (VB)^۱ و باند هدایت (CB)^۲ توسط گپ انرژی از هم جدا شده است. هنگامی که یک مولکول نیم رسانا فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از گپ انرژی دریافت کند، الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت برانگیخته می‌شوند و یک حفره در باند ظرفیت و یک الکترون در باند هدایت ایجاد می‌گردد که تشکیل زوج الکترون-حفره لازمی شروع واکنش تخریب فتوکاتالیستی است [۱۱].

۱-۱۰-۱- موقعیت‌های لبه باند^۳ در نیمه هادی

هنگامی که یک فتوکاتالیست (نیم رسانا) در معرض تابشی با انرژی $h\nu$ قرار می‌گیرد الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت ارتقاء می‌یابد و به دنبال آن یک حفره (h^+) در باند ظرفیت ایجاد می‌گردد. توانایی یک نیمه هادی برای انجام یک انتقال الکترونی به اجزای جذب سطحی شده بر روی سطح آن توسط موقعیت‌های نوار انرژی نیمه هادی و پتانسیل احیای ماده جذب سطحی شده بستگی دارد. از نظر ترمودینامیکی برای انتقال یک الکترون یا حفره، سطح پتانسیل مربوط به گونه‌های

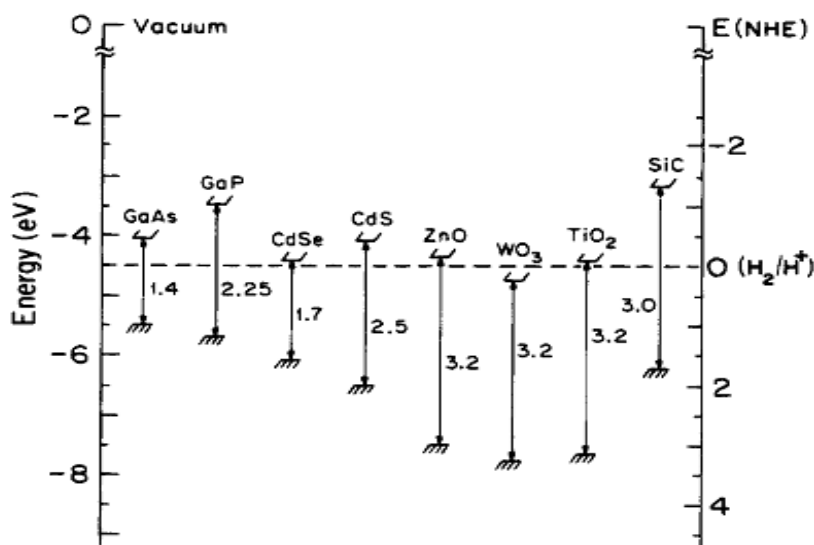
۱. Valence Band

۲. Conduction Band

۳. Band Edge

پذیرنده باید پایین تر یا (مثبت تر) از پتانسیل باند هدایت نیمه هادی و سطح پتانسیل دهنده باید بالاتر (منفی تر) از موقعیت باند ظرفیت نیمه هادی باشد.

موقعیت‌های لبه باند چندین نیمه هادی در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. مقیاس انرژی داخلی در سمت چپ در مقایسه با خلأ و در سمت راست در مقایسه با الکتروود هیدروژن نرمال^۱ (NHE) نشان داده شده است. موقعیت‌های تماس با محلول الکترولیتی در pH=1 به دست آمده‌اند [۱۱ و ۲۷].



شکل (۷-۱) - موقعیت باند انرژی برای نیمه رساناهای مختلف در pH=1 [۲۷ و ۲۵]

۱-۱۰-۲ - خم شدن باند نیمه هادی

تماس بین یک نیمه هادی و فاز دیگر (مثل مایع، گاز یا مایع) عموماً باعث باز آرایی الکترونی و تشکیل یک لایه دوگانه می‌شود [۱۱ و ۲۸]. سیستم‌های فلز-نیمه هادی نمونه خوبی برای نشان دادن لایه‌های بار فضایی، خم شدن باند می‌باشد. در تماس بین یک نیمه هادی و فلز مقدار تابع کار^۲ یکی از عوامل تعیین کننده نوع اتصال و جهت انتقال بار بین آن‌ها می‌باشد [۲۹]. به عنوان مثال هنگامی که فلز دارای تابع کار (Φ_m) بالاتری نسبت به تابع کار نیمه هادی (Φ_s) می‌باشد، موقع اتصال

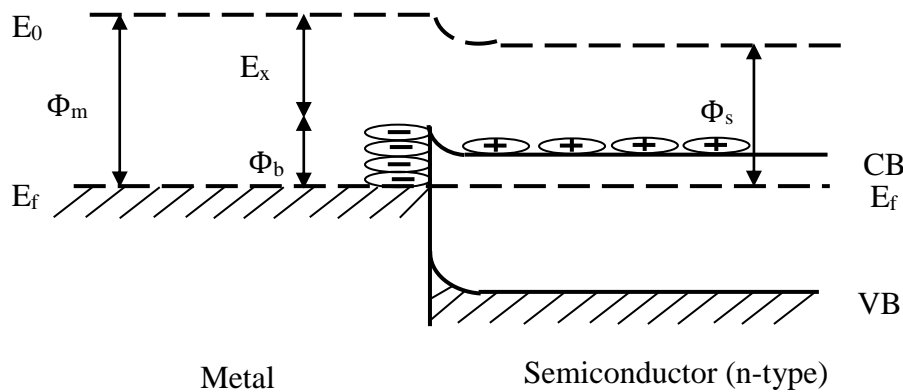
۱. Normal Hydrogen Electrode

۲. Work function

آن‌ها به یکدیگر انتقال الکترون از نیمه هادی به فلز تا زمانی که دو سطح فرمی (سطح فرضی انرژی پتانسیل، برای الکترون در یک جامد کریستالی [۶]) مانند شکل (۸-۱) به خط در آیند اتفاق می‌افتد و تشکیل سطح فرمی (E_f) جدیدی را بدهند. در اثر مهاجرت الکترون از ناحیه سدی سطح فلز بار منفی اضافی و سطح نیمه هادی بار مثبت اضافی پیدا می‌کند. باندهای نیمه هادی به سمت بالا و به طرف سطح خمیده می‌شود. سد ایجاد شده در مرز بین فلز - نیمه هادی سد شاتکی^۱ نامیده می‌شود. بدین صورت سد شاتکی در مرز فلز نیمه هادی می‌تواند به عنوان یک بازدارنده ترکیب الکترون-حفره عمل نماید. ارتفاع سد (Φ_b) بر حسب الکترون ولت به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Phi_b = \Phi_m - E_x \quad (18-1)$$

در اینجا E_x تمایل الکترونی است که از فاصله بین لبه باند هدایت (CB) تا سطح خلا (E_0) به دست می‌آید [۱۱ و ۲۷].



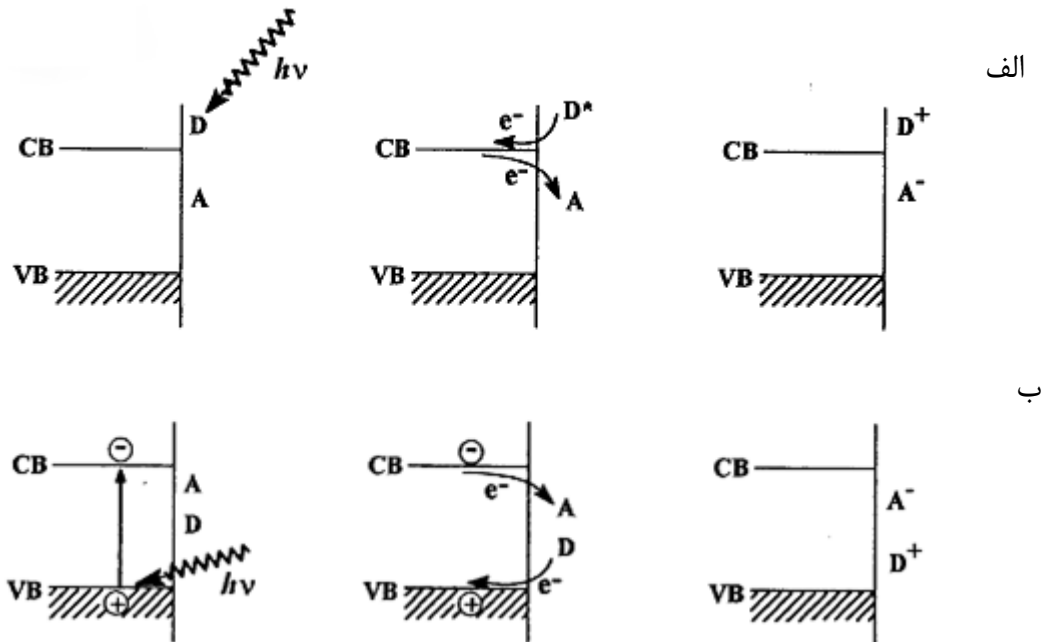
شکل (۸-۱) - اتصال شاتکی برای نیمه هادی نوع n [۱۱ و ۲۷]

۳-۱۰-۱- فرایند انتقال الکترونی بر روی سطح کاتالیست

در حالت برانگیخته الکترونی، مولکول یا نیمه هادی بسیار فعال می‌باشد. انتقال الکترون بین مولکول‌های واقع در سطح کاتالیست و یا بین سطح کاتالیست و یک مولکول جذب شده بر روی سطح

۱. Schottky barrier

آن انجام می‌شود. به صورت مشابه با فرایندهای فتوکاتالیستی، فرایندهای انتقال الکترون در نیمه هادی نیز می‌تواند به دو دسته الف و ب نشان داده شده در شکل (۹-۱) طبقه بندی شود.



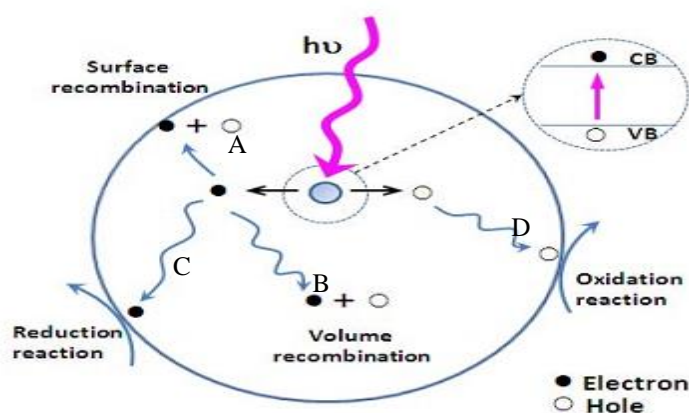
شکل (۹-۱) - دسته بندی واکنش‌های فوتونی کاتالیست [۲۷]

در این طبقه بندی در حالت الف نیمه هادی به عنوان واسطه عمل کرده و الکترون از دهنده به آن منتقل شده و سپس از آن جا به گیرنده منتقل می‌شود. این طرح فرایند انجام گرفته توسط ذرات نیمه هادی حساس شده با رنگدانه‌ها است که یک مورد از کاربرد آن‌ها در پیل‌های خورشیدی برای تولید الکتریسیته می‌باشد. در حالت ب برانگیخته شدن الکترون از نیمه هادی اتفاق می‌افتد و به نوار هدایت آن می‌رود و حفره‌ای در نوار ظرفیت نیمه هادی به جای می‌گذارد. الکترون می‌تواند از نوار هدایت فتوکاتالیست به اوربیتال خالی پذیرنده منتقل شده و به طور هم‌زمان یک الکترون از یک اوربیتال دهنده پر به نوار ظرفیت وارد شود که اغلب فرایندهای فتوکاتالیستی در نیمه هادی‌ها این مسیر را می‌پیمایند [۱۱ و ۲۷].

۱-۱۰-۴- مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی در حضور نور فرابنفش

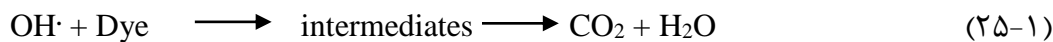
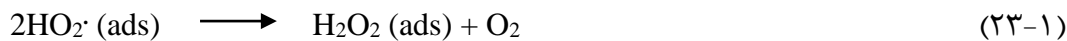
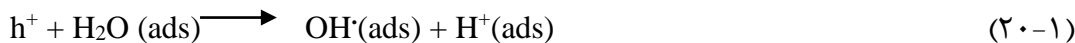
اولین مرحله فرایند تخریب فتوکاتالیستی آلاینده به وسیله‌ی نیمه هادی‌ها، تشکیل جفت الکترون - حفره بر روی نیمه هادی می‌باشد. قسمت بزرگ شده در شکل (۱-۱۰) برانگیخته شدن یک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت توسط نور با انرژی برابر یا بزرگ‌تر از نوار ممنوعه^۱ را نشان می‌دهد. بعد از مرحله برانگیخته شدن، الکترون و حفره‌های ایجاد شده می‌توانند چندین مسیر را طی کنند. شکل (۱-۱۰) مسیرهای مختلفی را که الکترون‌ها و حفره‌ها در آن بازیابی می‌شوند نشان می‌دهد.

در اثر مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌ها به سطح نیمه هادی، الکترون به ذرات مواد آلی یا معدنی جذب شده و یا به حلال منتقل می‌شوند، بدین طریق بر روی سطح نیمه هادی الکترون‌ها می‌توانند ذرات پذیرنده الکترون را احیا کنند (در محلول‌های هوا داده شده معمولاً اکسیژن گونه پذیرنده الکترون می‌باشد) (مسیر C)، در مقابل حفره می‌تواند به سطح مهاجرت کرده به طوری که یک الکترون از ذرات الکترون دهنده با حفره اکسید کننده روی سطح ترکیب می‌شود (مسیر D). بازیابی الکترون و حفره در رقابت با انتقال بار به ذرات جذب شده می‌باشد. بازیابی الکترون و حفره جدا شده می‌تواند در داخل ذرات نیمه هادی (مسیر B) و یا بر روی سطح نیمه هادی (مسیر A) همراه با آزاد شدن گرما انجام شود [۱۱ و ۲۸ و ۳۰].

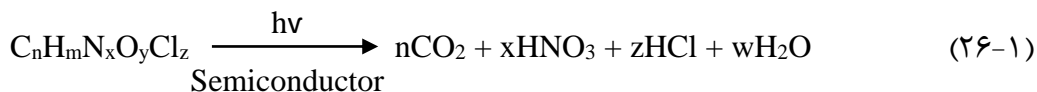


۱. Band Gap

شکل (۱۰-۱) - مسیرهای مختلف بازیابی الکترون و حفره در یک نیمه هادی [۱۱ و ۲۷ و ۲۸ و ۳۰ و ۳۲]
 یکی از کاربردهای مهم نیمه هادی‌ها تخریب مواد آلاینده رنگی طی فرایند فتوکاتالیستی می-
 باشد. معادله‌ی (۱۹-۱) تا معادله‌ی (۲۵-۱) فرایند تولید الکترون-حفره و $\text{OH}\cdot$ و تخریب رنگ مورد
 نظر آورده شده است [۳۱].



به طور کلی مولکول‌های آلاینده آلی در محیط آبی و آلی طی فرایند فتوکاتالیستی زیر، تخریب و به
 مولکول‌های معدنی تبدیل می‌شوند [۲۸]:



۱-۵-۱۰-۱- بازدهی فرایند فتوکاتالیستی

توانایی اندازه‌گیری جذب واقعی نور توسط نیمه هادی به علت پراکندگی نور توسط نیمه هادی
 بسیار دشوار است. در این حال معمولاً فرض می‌شود که همه نور توسط نیمه هادی جذب شده و این
 بازدهی به عنوان بازدهی ظاهری بیان می‌شود. اگر طی فرایند فتوکاتالیستی چندین محصول تشکیل
 شود، بازدهی نسبت به یک محصول ویژه اندازه‌گیری می‌شود. برای تعیین بازدهی یا کارایی
 کوانتومی، باید تمام مسیرهای احتمالی برای الکترون و حفره را در نظر گرفت. بازده کوانتومی ϕ برای
 یک سیستم ایده آل به صورت رابطه ساده زیر داده می‌شود:

$$\phi \propto \frac{k_{\text{CT}}}{k_{\text{CT}} + k_{\text{R}}}$$

(۲۷-۱)

که به صورت مستقیم متناسب با سرعت فرایند انتقال بار (k_{CT}^1) است و به صورت معکوس با سرعت انتقال بار و سرعت ترکیب الکترون و حفره (k_R^2) (در سطح و در داخل نیمه هادی) متناسب است. بدون واکنش باز ترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها کارایی کوانتومی برابر یک خواهد بود و سرعت انتقال بار بستگی به نفوذ حامل‌های بار به سطح به سطح نیمه هادی بستگی خواهد داشت. در سیستم‌های واقعی باز ترکیب اتفاق می‌افتد و غلظت الکترون و حفره در سطح برابر نخواهد بود. به همین دلیل از گیر انداز حامل‌های بار، برای به دام انداختن الکترون و حفره و افزایش بازدهی استفاده می‌شود. واضح است که سرعت باز ترکیب الکترون حفره تعیین کننده بازدهی فعالیت فتوکاتالیستی نیمه هادی می‌باشد. اصلاح سطح نیمه هادی‌ها مانند اضافه کردن فلزات، ترکیب با نیمه هادی‌های دیگر و غیره باعث کاهش سرعت باز ترکیب الکترون و حفره شده و کارایی کوانتومی فرایند فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد که در بخش بعدی توضیح داده خواهد شد [۱۱ و ۲۷ و ۳۳].

۱-۱۱- اصلاح سطوح نیمه هادی‌ها

اصلاح سطوح نیمه هادی‌ها محدودیت کاربرد فتوکاتالیستی آن‌ها را در فرایندهای ویژه از بین برده است. برای اصلاح فتوکاتالیست‌های نیمه هادی دو فاکتور مهم باید مورد توجه قرار گیرد:

➤ جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون و حفره با افزایش جدایی بار که باعث بهبود کارایی فتوکاتالیستی می‌شود.

➤ افزایش ناحیه طول موجی که نیمه هادی به آن حساس بوده و عامل تحریک نیمه هادی می‌باشد (عریض کردن شکاف نوار ممنوعه نیمه هادی تا تحریک در ناحیه مرئی

امکان پذیر گردد).

۱. Charge Transfer

۲. Recombination

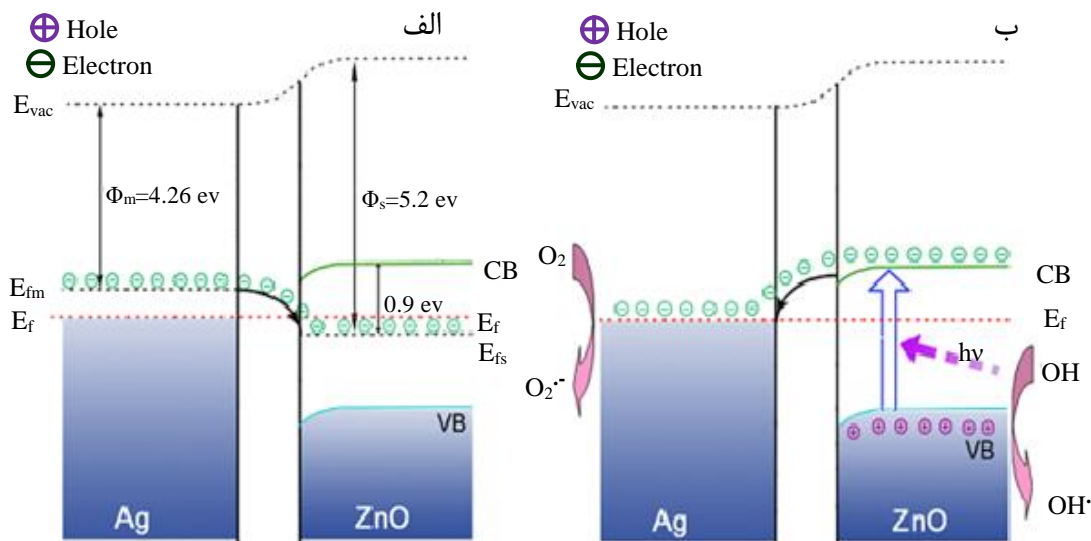
با توجه به فاکتورهای بالا فعالیت متمرکزی برای بهبود سطح فتوکاتالیستی نیمه هادی‌ها انجام گرفته است که این اصلاحات شامل نشاندن فلزات نجیب روی سطح، کوپل کردن نیمه هادی با شکاف نوار ممنوعه متفاوت، کمپلکس کردن سطوح با حساس کننده‌ها، نشاندن یون‌ها و غیره می‌باشد [۱۱] و [۲۷].

۱-۱۱-۱- اصلاح نیمه هادی با نشاندن فلزات نجیب

خواص نیمه هادی در فرایندهای فتوکاتالیستی با اضافه کردن فلزات نجیب تغییر می‌کند. همان طور که در بخش (۱-۱۰-۲) توضیح داده شد با اتصال یک فلز به نیمه هادی بسته به مقدار تابع کار فلز و نیمه هادی یک سد انرژی شاتکی بین سطح تماس نیمه هادی- فلز شکل می‌گیرد. تا زمانی انتقال الکترون از نیمه هادی به فلز صورت می‌گیرد که تعادلی بین دو سیستم به وجود آید. سپس یک سطح فرمی جدید شکل می‌گیرد. برای مثال نشاندن فلز نقره روی سطح نیمه هادی ZnO باعث کاهش باز ترکیب الکترون-حفره می‌شود. همان طور که در شکل (۱-۱۱) دیده می‌شود سطح فرمی ZnO (E_{fs}) پایین‌تر از سطح فرمی Ag (E_{fm}) می‌باشد که باعث انتقال الکترون از Ag به ZnO می‌شود این انتقال تا زمانی که دو سیستم به تعادل برسند و یک سطح فرمی جدید (E_f) شکل گیرد ادامه می‌یابد. سطح باند هدایت ZnO بالاتر از سطح فرمی جدید تشکیل شده می‌باشد. هنگامی که نور با انرژی بیشتر یا برابر نوار ممنوعه اکسید روی برخورد می‌کند باعث ایجاد الکترون و حفره می‌شود. الکترون موجود در باند هدایت به Ag منتقل می‌شود که این فرایند باعث افزایش زمان نیمه عمر الکترون و حفره و در نتیجه افزایش کارایی فتوکاتالیست می‌شود [۲۸ و ۳۴ و ۳۵ و ۳۶].

معمولاً فلز نشانده شده تمام سطح نیمه هادی را نمی‌پوشاند و به صورت خوشه‌های اتمی^۱ روی سطح قرار می‌گیرد، فلزات نجیب همانند Ag، Au، Pt و Rh جهت افزایش خاصیت برخی نیمه هادی، نظیر ZnO و TiO₂ به کار می‌روند [۲۸].

۱. Atomic Clusters



شکل (۱۱-۱) - الف) تشکیل سد شاتکی در ZnO با نشاندن Ag. ب) فرایند جدایی بارها و مکانیسم فتوکاتالیستی ZnO/Ag تحت نور UV [۲۸ و ۳۴ و ۳۵ و ۳۶]

۱-۱۱-۲- نشاندن حساس کننده‌ها روی سطح نیمه هادی

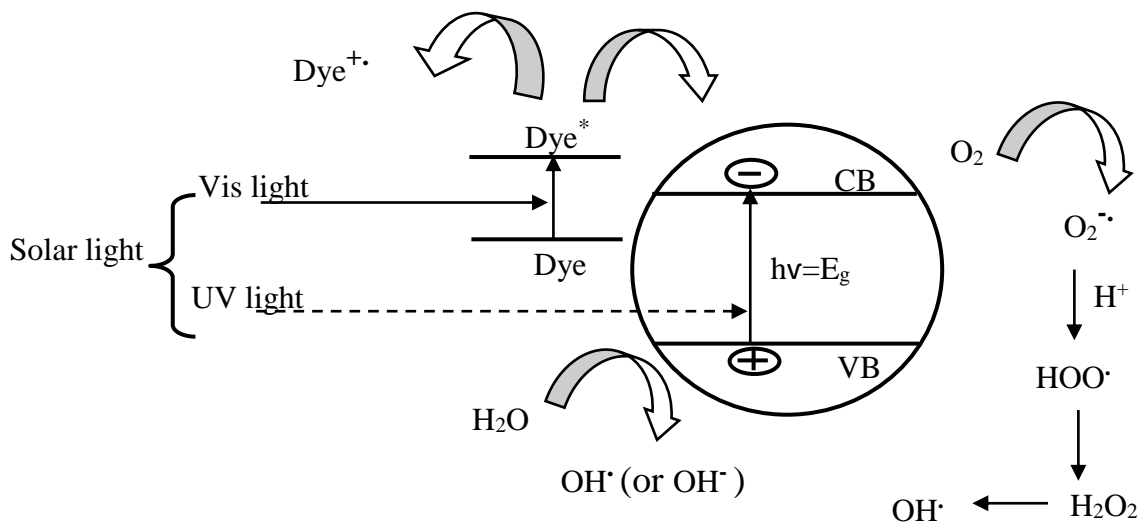
حساس کننده‌های سطوح، رنگ‌های آلی هستند که توسط جذب فیزیکی یا شیمیایی روی نیمه هادی‌هایی مانند TiO_2 ، باعث عریض شدن نوار ممنوعه (افزایش محدوده واکنش طیفی)، جلوگیری از باز ترکیب الکترون-حفره و افزایش بازده می‌شوند [۲۸].

طی این فرایند ابتدا حساس کننده در ناحیه طول موج خودش تحریک شده سپس نیمه هادی از طریق حساس کننده تحریک می‌گردد. تحریک از طریق فرایند انتقال بار از حساس کننده به نیمه هادی صورت می‌گیرد. شکل (۱۲-۱) تحریک و مراحل تزریق بار حساس کننده را نشان می‌دهد [۲۸ و ۳۷].

رنگ‌هایی مانند رودامین $6G^1$ ، رودامین B^2 ، اسید قرمز 44^1 ، متیلن بلو $(MB)^2$ و ... که جذب بالایی در ناحیه مرئی دارند، به طور گسترده به عنوان حساس کننده TiO_2 مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۷].

۱. Rhodamine 6G

۲. Rhodamine B

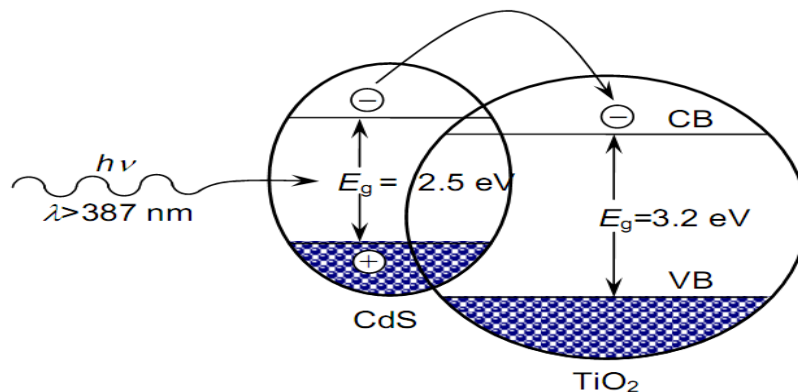


شکل (۱۲-۱) - فرایند تخریب فتوکاتالیستی توسط نیمه هادی حساس شده با رنگ [۳۷]

۱۱-۳- جفت نمودن نیمه هادی‌ها با نوار ممنوعه متفاوت

جفت نمودن نیمه هادی‌ها با نوار ممنوعه متفاوت روش بسیار جالبی برای افزایش بازده فرایند فتوکاتالیستی با افزایش دامنه انرژی مورد نیاز برای تحریک نوری سیستم می‌باشد. شکل (۱۳-۱) فرایند تحریک نوری سیستم فتوکاتالیست CdS/TiO_2 را نشان می‌دهد. انرژی نور تحریک کننده کمتر از آن است که مستقیماً فتوکاتالیست TiO_2 را تحریک نماید، اما برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت CdS به لایه هدایت آن با توجه به انرژی نوار ممنوعه 2.5eV کافی می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود حفره‌ای توسط تحریک نوری در لایه ظرفیت CdS ایجاد شده و الکترون آن از لایه هدایت CdS به لایه هدایت TiO_2 می‌شود. الکترون منتقل شده به TiO_2 باعث افزایش جدایی بار و بازده فرایند فتوکاتالیستی گردیده است [۲۷ و ۲۸ و ۳۷].

۱. Acid Red 44
۲. Methylene Blue



شکل (۱۳-۱) - نیمه رسانای کوپل شده با نیمه هادی [۲۷ و ۲۸]

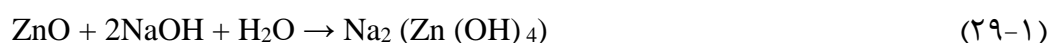
۱۲-۱- اکسید روی

اکسید روی یک ترکیب معدنی با باند گپ $3/2$ الکترون ولت می‌باشد، که در پوسته زمین به صورت کانی وجود دارد. اما بیشتر اکسید روی مورد استفاده به صورت تجاری سنتز می‌شود. این ماده بیشتر به عنوان یک ماده افزودنی به مواد و تولید محصولاتی نظیر سرامیک، سیمان، گریس و غیره به کار می‌رود [۵]. اکسید روی یک ترکیب ترموکرومیک است، طوری که با گرما دادن رنگ آن به زرد تغییر می‌کند و با سرد کردن آن در محیط به رنگ سفید باز می‌گردد، که این امر به خاطر از دست دادن اکسیژن در دمای بالای 800 درجه سلسیوس و تبدیل آن به فرم غیر استوکیومتری $Zn_{(1+X)}O$ ($X=0.00007$) می‌باشد [۳۸].

اکسید روی یک اکسید آمفوپروتیک است، این ماده در آب و اتانول حل نمی‌شود ولی در بعضی از اسیدها نظیر اسید کلریدریک حل می‌شود (تجزیه و تخریب می‌شود):



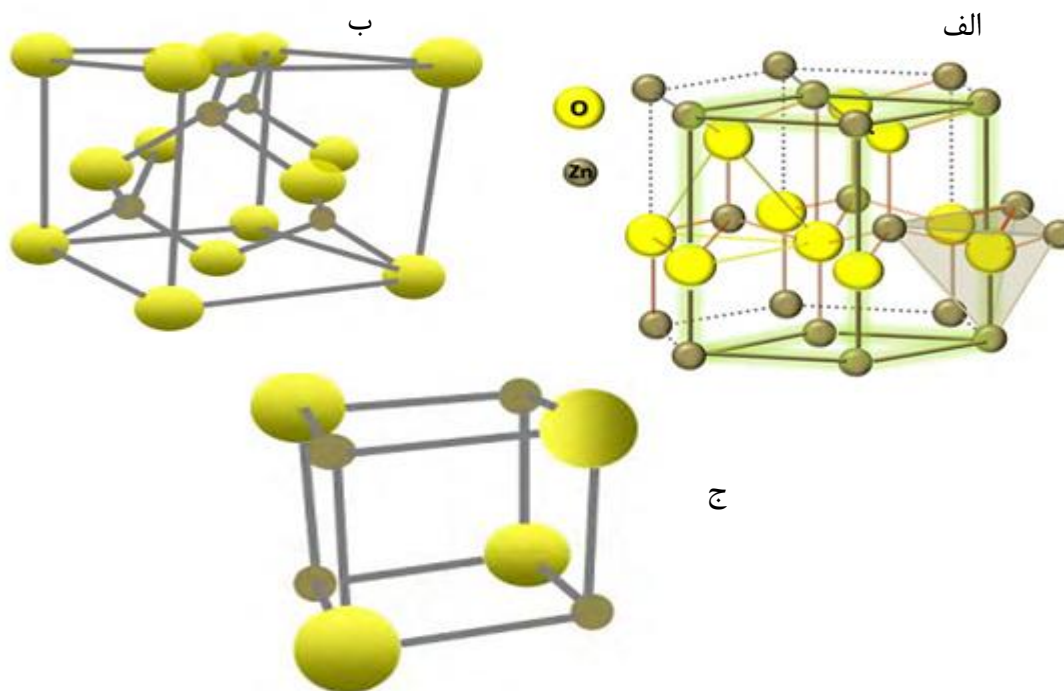
هم چنین در بازها نظیر سدیم هیدروکسید حل می‌شود [۳۸، ۵]:



اکسید روی با هیدروژن سولفید واکنش می‌دهد که از این خصوصیت به صورت تجاری در تولید مواد بو زدا^۱ استفاده می‌شود [۳۸]:



اکسید روی به سه فرم زینک بلاند مکعبی^۲، ورتزیت هگزاگونالی^۳ و بندرت به صورت سنگ نمک^۴ مشاهده می‌شود (شکل ۱-۱۴). ساختار ورتزیت دارای بیشترین پایداری و متعاقباً بیشترین استفاده را دارد. ساختار نمک طعام بیشتر در فشارهای بالا ۱۰ گیگا پاسگال مشاهده می‌شود [۱۰ و ۳۸].



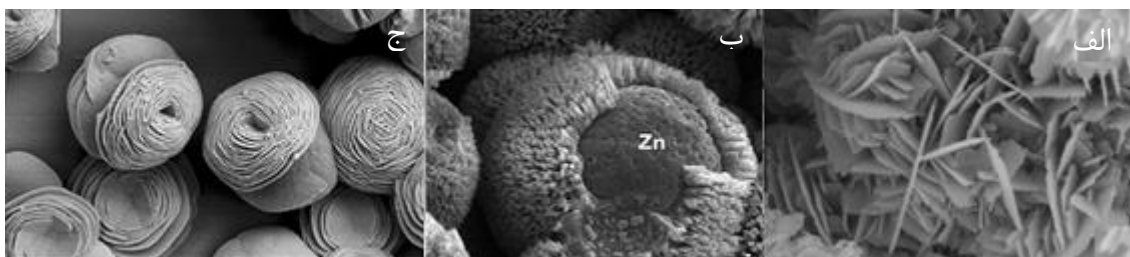
شکل (۱-۱۴) - ساختارهای کریستالی اکسید روی الف) ورتزیت هگزاگونالی ب) زینک بلاند ج) نمک طعام [۱۰]

1. Deodorant
۲. Cubic zincblende
۳. Hexagonal wurtzite
4. Rock salt

ایتن ترکیب دارای ویژگی‌های مطلوبی نظیر باند گپ عریض و غیر سمی بودن می‌باشد، که این ویژگی‌های مطلوب باعث کاربرد بالای آن در تخریب ترکیباتی مانند NO_x ، بو زدایی، سلول‌های خورشیدی، حذف و تخریب آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی، دیودهای لیزری، سنسورها و جاذب نور UV در کرم‌های ضد آفتاب شده است [۳۹ و ۴۰].

۱-۱۲-۱- نانو ساختارهای اکسید روی

امروزه به خاطر وابستگی خواص نانو ذره به ساختار و اندازه آن تلاش‌های فراوانی جهت سنتز ساختارهای متفاوت در اندازه‌های مورد نظر شده است. اکسید روی دارای ساختارهای یک بعدی نظیر نانو سیم‌ها^۱، نانو میله‌ها^۲، ساختارهای دو بعدی نظیر نانو صفحه‌ها^۳ و ساختارهای سه بعدی مانند نانو گل‌ها^۴ می‌باشد. برخی از این نانو ساختارها در شکل ۱-۱۵ آورده شده است.



شکل (۱-۱۵) - ساختارهای نانو اکسید روی. الف) نانو صفحه [۴۱] ب) اکسید روی میله، رشد داده شده بر روی Zn کروی و تشکیل ساختار جوجه تیغی^۵ [۴۲] ج) رز شکل^۶ [۴۳]

در بررسی خواص فتوکاتالیستی نانو ذرات در حذف مواد رنگی، به دلیل اینکه واکنش حذف در سطح تماس بین آلاینده و کاتالیست صورت می‌گیرد، خاصیت فتوکاتالیستی نانو ذره به چگونگی رشد کریستال و صفحات تشکیل شده وابسته است. فرایند حذف در پنج مرحله پخش، نفوذ، جذب، انجام

۱. Nanowires
۲. Nanorods
۳. Nanosheets
۴. Nanoflowers
۵. Urchin-like
۶. Rose-like

واکنش سطحی و نهایتاً واجذب رنگ صورت می‌گیرد هر کدام از این مراحل بر سرعت واکنش سطحی مؤثر است. اکسید روی با ساختار نانو گل به دلیل سطح مقطع زیاد دارای سطح مناسبی جهت نفوذ رنگ و انتقال جرم آن می‌باشد که این خود عاملی جهت افزایش خاصیت فتوکاتالیستی اکسید روی با ساختار نانو گل است [۴۱].

۱-۱۲-۲- سنتز نانو ساختارهای اکسید روی

روش‌های مختلفی جهت سنتز نانو ساختارهای اکسید روی به کار می‌رود، در هر کدام از این روش‌ها با کنترل شرایط، ساختار مورد نظر را می‌توان بدست آورد. خلاصه‌ای از فرایندهای مختلف سنتز و ساختارهای ایجاد شده در جدول (۱-۵) آورده شده است.

جدول (۱-۵) - انواع روش‌های سنتز ZnO

روش آماده سازی	ساختار	مراجع
هیدروترمال ^۱	منشور مانند ^۲ ، مداد مانند ^۳ ، صفحه مانند	۴۴
سل-ژل	فلس شکل ^۴	۴۵
ته نشینی (هم رسوبی) ^۵	کروی ^۶	۴۶
CVD	نانو سیم	۴۷
PVD	چهار پا مانند ^۷	۴۸
آسیاب توپی ^۸	نانو سیم	۴۹

۱. Hydrothermal

۲. Prismatic-like

۳. Pencil-like

۴. Flakes

۵. Precipitation

۶. Spherical

۷. Tetrapod-like

۸. Ball-Milling

۱-۱۳- نانو ذرات نقره و کاربردهای آن

نانو ذرات نقره به دلیل خواص نوری، الکتریکی و حرارتی و شیمیایی ویژه و بالایی که از خود نشان می‌دهند در مصارف کاتالیتیکی، دارویی، الکترونیکی و نوری کاربرد فراوانی دارند و به دلیل جذب پلاسمونیک قوی در ناحیه مرئی و نسبت سطح به حجم بالا فعالیت بیولوژیکی قوی از خود نشان می‌دهند [۵۰].

به طور خلاصه می‌توان کاربردهای نانو ذرات نقره را به صورت زیر تقسیم بندی نمود:

- ۱- استفاده از نانو ذرات نقره به عنوان بیوسنسور.
- ۲- استفاده از خاصیت ضد باکتریال نانو ذرات نقره و کاربرد آن در پوشاک، کفش، رنگ، پانسمان زخم، لوازم خانگی، لوازم آرایشی و پلاستیک.
- ۳- از نانو ذرات نقره به عنوان جوهر رسانا جهت افزایش هدایت گرمایی و الکتریکی استفاده می‌شود [۵۱].

۱-۱۳-۱ روش‌های سنتز نانو ذرات نقره

روش‌های مختلفی جهت سنتز نانو ذرات نقره صورت گرفته است، برخی از این روش‌ها شامل احیا شیمیایی، فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و غیره می‌باشد. استفاده از برخی از روش‌ها مستلزم استفاده از حلال‌های آلی و عامل‌های احیا کننده سمی نظیر N ، N دی متیل فرماید، هیدرازین هیدرات، سدیم بورهیدرید است. مواد ذکر شده دارای واکنش پذیری بالایی می‌باشند که مزاحمت‌های شیمیایی را سبب می‌شوند، از این رو انتظار می‌رود سنتز نانو ذرات نقره به روش فتوشیمیایی که تابش به کار رفته به عنوان عامل احیا کننده به کار برده می‌شود دارای مزاحمت شیمیایی کمتری باشد [۵۲].

۱-۱۴- سنتز نانو ذرات فلزی به روش فتوشیمیایی

سنتز نانو ذرات فلزی به روش فتوشیمیایی برای اولین بار در قرن ۱۸ توسط شولز^۱ مطرح گردید، وی مشاهده کرد که نمک نقره تحت تابش تیره رنگ می‌شود. بعدها روش «فتولیز^۲ نمک نقره نیترات» جهت ساخت فیلم‌های فتوگرافیکی استفاده شد.

روش سنتز ذکر شده دارای مزایایی زیر می‌باشد:

۱- روشی ساده و تمیز است.

۲- دارای کاربردهای متنوعی می‌باشد. به کمک این روش می‌توان نانو ذرات را در محیط‌های مختلفی نظیر شیشه، پلیمر و غیره سنتز نمود.

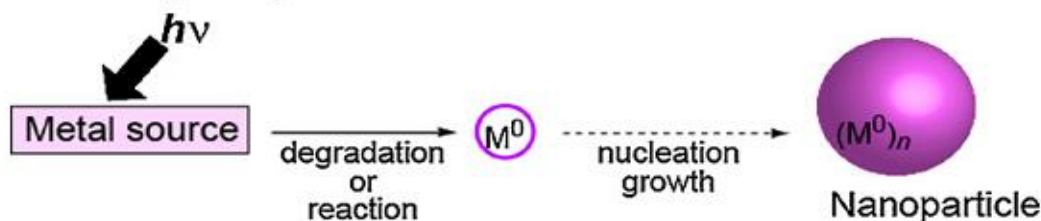
۳- قابلیت تولید عامل‌های احیاء کننده به روش فتوشیمیایی را دارا می‌باشد.

سنتز فتوشیمیایی نانو ذرات فلزی به دو صورت احیاء فوتونی مستقیم و احیاء فوتونی غیر مستقیم صورت می‌گیرد [۵۳].

۱-۱۴-۱- سنتز نانو ذرات به روش احیاء فوتونی مستقیم^۳

این روش تکنیک مهمی در روش سنتز نانو ذرات فلزی می‌باشد. نانو ذره فلزی صفر (M^0) با برانگیختگی مستقیم منبع فلز تشکیل می‌شود (شکل ۱-۱۶). عدم نیاز به عامل احیاء کننده و نشان دادن نانو ذرات فلزی تشکیل شده بر روی شیشه، پلیمر و غیره از جمله مزایای این روش می‌باشد.

1. Direct photolysis



۱. Schulze

۲. Photolysis

۳. Direct photoreduction

شکل (۱-۱۶) - روش احیاء مستقیم فتوشیمیایی [۵۳]

نانو ذرات فلزی مختلفی مانند Ag, Au, Pt, Ni و غیره را می‌توان از روش تابشدهی مستقیم مواد اولیه آن‌ها بدست آورد. به عنوان مثال نمک‌های نقره و طلا جهت سنتز نانو ذرات طلا و نقره و آلدهید فلزات مانند نقره فنیل استالدهید جهت سنتز نانو ذرات نقره استفاده می‌شوند [۵۳]. به طور مختصر روش احیاء مستقیم یون نقره از نمک آن توضیح داده خواهد شد.

احیاء فوتونی مستقیم یون نقره از نمک آن:

هادا اتل^۱ برانگیختگی مستقیم نمک نقره پر کلرات (AgClO₄) در محیط‌های الکلی و آبی را بررسی نمود و مکانیسمی را ارائه داد. بر طبق مکانیسم پیشنهادی Ag⁺ با دریافت الکترون از محیط حلال به Ag⁰ کاهش می‌شود. با بررسی واکنش در محیط‌های آبی و الکلی مختلف مشخص شد که نوع مولکول حلال در بازده کوانتومی مؤثر می‌باشد. طبق نتایج بدست آمده بازده کوانتومی محیط‌های α-الکلی در مقایسه با سایر الکل‌ها افزایش می‌یابد، یکی از دلایل افزایش بازده کوانتومی در محیط‌های الکلی طبق واکنش زیر، کاهش یون نقره توسط گونه‌های رادیکالی مشتق شده از α-الکل‌ها می‌باشد [۵۳]:



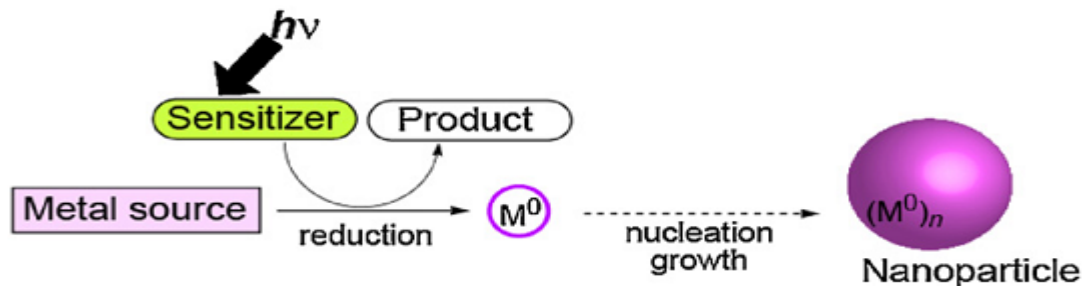
۱. Hada Etel

۱-۱۴-۲- سنتز نانو ذرات به روش احیاء فوتونی حساس شده^۱

روش دیگری برای سنتز فتوشیمیایی، احیاء فوتونی حساس شده می‌باشد. در این روش ابتدا عامل‌های فعال فوتونی توسط تابش دهی حد واسطه‌هایی را تشکیل، سپس این حد واسطه‌ها یون فلز همراه خود را به فلز صفر (M^0) کاهش می‌دهند (شکل ۱-۱۷).

از جمله مزایای این روش به شکل گیری سریع و مؤثر نانو ذرات فلزی اشاره کرد، همچنین انعطاف پذیری طول موج برانگیختگی از دیگر مزایای این روش می‌باشد که به دلیل عدم وابستگی طول موج برانگیختگی به منبع فلز و وابستگی آن به حساس کننده می‌باشد.

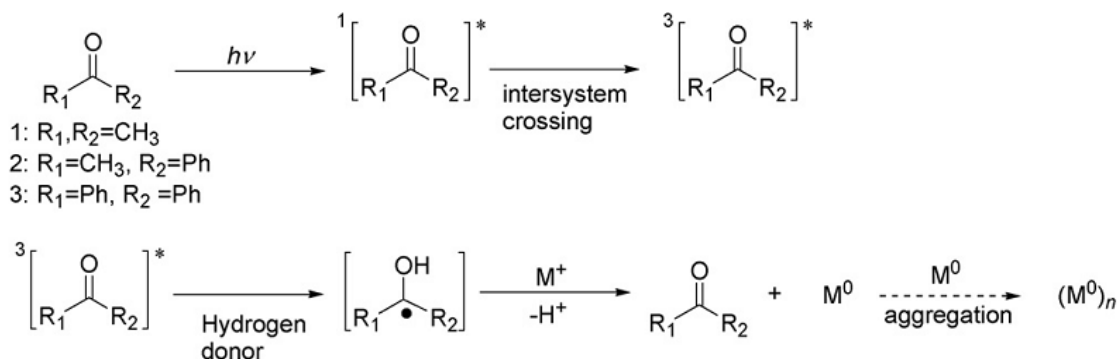
2. Photosensitization



شکل (۱-۱۷) - روش احیاء غیر مستقیم فتوشیمیایی [۵۳]

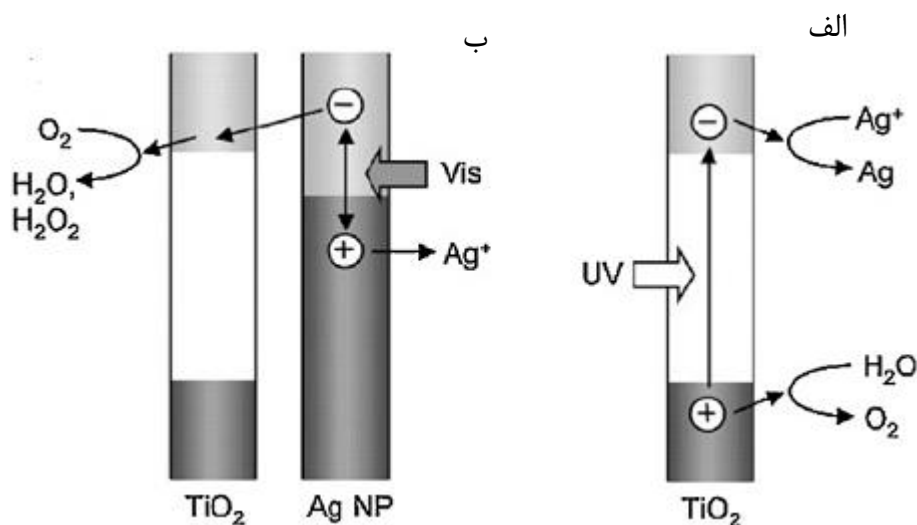
اساس این روش بر پایه تولید رادیکال و الکترون‌های آزاد در محیط می‌باشد. در این روش از حساس کننده‌هایی مانند کتون‌ها، پیریدین، تیونین، بنزوئین و مشتقات آن، کاربازول و ... استفاده می‌شود. واکنش (۱-۳۵) روش تشکیل رادیکال از کتون توسط تابش دهی و تشکیل نانو ذره فلزی را نشان می‌دهد [۵۳].

(۱-۳۵)



۱-۱۴-۳- نشانند فتوشیمیایی فلزات روی سطح نیمه هادی

احیاء شیمیایی فلزات روی سطح نیمه هادی یکی از روش‌های مناسب جهت ساخت کاتالیست فلز- نیمه هادی می‌باشد. در این روش تابش دهی بر روی محلول حاوی یون فلزی، نیمه هادی و روبنده حفره صورت می‌گیرد، همان‌طور که در شکل (۱-۱۸-الف) و معادله‌ی (۱-۳۶) تا (۱-۳۸) مشاهده می‌شود نیمه هادی با جذب فوتون تولید الکترون و حفره می‌کند سپس یون فلزی جذب سطحی شده روی نیمه هادی الکترون تشکیل شده را به دام می‌اندازد و روی سطح کاهش می‌یابد. این فرایند به صورت معکوس یعنی اکسید شدن نانو ذرات نقره در حضور نور مرئی صورت می‌گیرد (شکل ۱-۱۸-ب). از این روش جهت سنتز کاتالیست‌هایی نظیر ZnO-Ag, TiO₂-Au, ZnO-Au و غیره استفاده می‌شود [۵۳]. معادله (۱-۳۶) تا (۱-۳۸) فرایند تشکیل نانو ذرات نقره را نشان می‌دهد [۵۴].



شکل (۱-۱۸-الف) احیاء نقره روی سطح نیمه هادی تحت UV. (ب) اکسید شدن نانو نقره تحت نور Vis [۵۳]

۱-۱۵- مروری بر کارهای انجام شده ZnO-Ag و بررسی کاربردهای آن

در سال ۲۰۰۷ فنگ پنگ^۱ و همکارانش ابتدا ZnO با نانو ساختار برگ مانند^۲، به روش میکروویو سنتز کردند. جهت اصلاح سطح ZnO، نقره به دو روش احیاء شیمیایی و فتوشیمیایی روی سطح آن نشانده شده است. آزمایش‌های حذف و تخریب رنگ متیل‌اورانژ و فنل، بهبود کارایی ZnO-Ag تهیه شده نسبت به ZnO را تأیید کرده است [۵۴].

در سال ۲۰۰۷ جین چنگ دنگ^۳ و همکارانش نانو کامپوزیت ZnO-Ag را سنتز نمودند و کارایی فتوکاتالیستی آن را مورد بررسی قرار دادند. در این پروژه جهت نشانیدن نقره از دو روش احیاء فتوشیمیایی و رسوب‌دهی همگن کئوردینه^۴ روی سطح ZnO تجاری استفاده شده است و کارایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده جهت تخریب نوری متیل‌اورانژ مورد بررسی قرار گرفته است [۵۵].

در سال ۲۰۰۷ کیو زنگ^۵ و همکارانش ZnO-Ag را به روش سالوو ترمال^۶ سنتز و خاصیت فتوکاتالیستی آن را بررسی مورد بررسی قرار دادند. خاصیت فتوکاتالیستی نانو ساختار میله‌ای شکل ZnO سنتز شده با درصد‌های مختلف نقره روی سطح آن مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان دهنده‌ی تخریب نوری بیشتر متیل‌اورانژ توسط ZnO-Ag نسبت به ZnO بوده است [۵۶].

در سال ۲۰۰۷ جین مو^۷ و همکارانش به روش هیدروترمال نانو ساختار ZnO-Ag با درصد‌های مختلف نقره سنتز نمودند. اثر میزان نقره نشانده شده روی سطح ZnO میله‌ای شکل، بر فعالیت فتوکاتالیستی آن با تخریب رنگ رد‌امین B مورد بررسی گرفته است [۵۷].

در سال ۲۰۰۸ بو وانگ^۱ و همکارانش در طی دو مرحله نانو ساختار ZnO-Ag را سنتز نمودند. در مرحله اول به روش تبخیر گرمایی ZnO را با ساختار چهار پا مانند سنتز، و طی مرحله بعدی به

۱. Feng Peng

۲. Leaf-like

۳. Jiancheng Deng

۴. Coordination homogeneous co-precipitation

۵. Qi Zheng

۶. Solvothermal

۷. Jin Mu

روش RF^۲ نقره را روی سطح ZnO نشانده شده است. نتایج آزمایشها در حذف رنگ متیل اورانژ نشان دهنده‌ی کارایی فتوکاتالیستی بیشتر ZnO-Ag نسبت به ZnO بوده است [۵۸].

در سال ۲۰۰۸ یون یان زانگ^۳ و همکارانش نانوکامپوزیت ZnO-Ag را به روش هیدروترمال با درصد‌های مختلفی از Ag سنتز کردند. آنالیز SEM نشان دهنده‌ی ساختار سوزنی شکل ZnO سنتز شده بوده است. بررسی خاصیت فتوکاتالیستی ZnO-Ag سنتز شده بر روی رنگ رد امین B، افزایش درصد تخریب نوری نسبت به ZnO را نشان داده است [۵۹].

در سال ۲۰۰۸ تیان ون چن^۴ و همکارانش تخریب نوری متیل اورانژ را با استفاده از فتوکاتالیست ZnO-Ag مورد بررسی قرار دادند. ZnO-Ag به روش سالوو ترمال با ساختار میله‌ای شکل سنتز شده است. آزمایش‌های مربوط به تخریب نوری متیل اورانژ افزایش کارایی فتوکاتالیست را با نشانیدن فلز نقره روی سطح ZnO نشان داده است [۶۰].

در سال ۲۰۰۸ وایو لو^۵ و همکارانش به بررسی خواص فتوکاتالیستی و آنتی باکتریال ZnO-Ag پرداختند. فتوکاتالیست مورد نظر به روش هیدروترمال تهیه شده است. ZnO-Ag تهیه شده با ساختار گل شکل ZnO، در تخریب نوری اورانژ G^۶ استفاده شده است [۳۵].

در سال ۲۰۱۰ زنگ شیو هو^۷ و همکارانش، ZnO-Ag را جهت بهبود خاصیت فتوکاتالیستی ZnO سنتز نمودند. در این تحقیق ابتدا ZnO به روش رسوب‌دهی شیمیایی در دمای پایین سنتز، سپس جهت تهیه‌ی ZnO-Ag از روش احیاء شیمیایی نقره استفاده شده است. آنالیز SEM نشان

۱. Bo Wang

۲. Radio Frequency magnetron sputtering

۳. Yunyan Zhang

۴. Tianwen Chen

۵. Weiwei Lu

۶. Orange G

۷. Zhengshui Hu

دهنده ساختار ریشه‌ای شکل^۱ ZnO بوده است. تخریب رنگ آزو متیل اورانژ با فتوکاتالیست Ag/ZnO سنتز شده نتایج تخریب بهتری را نسبت به ZnO نشان داده است [۶۱].

در سال ۲۰۱۰ یان زی لی^۲ و همکارانش اثر نقره نشاندن شده روی سطح ZnO بر روی خاصیت فتوکاتالیستی آن مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق نقره را به روش احیاء فتوشیمیایی روی سطح ZnO تجاری نشاندن شده است. بررسی تخریب فتوکاتالیستی کریستال ویولت، اثر افزایشی و سپس کاهش خاصیت فتوکاتالیستی ZnO-Ag را هم‌زمان با افزایش درصد نقره را نشان داده است [۶۲].

در سال ۲۰۱۰ بیفانگ یانگ^۳ و همکارانش ZnO-Ag را سنتز نمودند و خاصیت فتوکاتالیستی آن را در تخریب نوری متیلن بلو مورد بررسی قرار دادند. در ابتدا ZnO با ساختار میله‌ای شکل به روش شیمیایی مرطوب^۴ سنتز، سپس مقادیر مختلفی از فلز نقره به روش احیاء فتوشیمیایی روی سطح ZnO نشاندن شده است. نتایج آزمایش‌های فتوکاتالیستی نشان دهنده‌ی افزایش تخریب نوری متیلن آبی را با نشاندن نقره روی سطح ZnO بوده است [۶۳].

در سال ۲۰۱۰ کواینگ شن وو^۵ و همکارانش خاصیت فتوکاتالیستی نانو ساختار ZnO-Ag مورد آزمایش قرار دادند. در ابتدا به روش سالوو ترمال نانو ساختار ZnO-Ag سنتز شده است. سپس فتوکاتالیست تهیه شده جهت حذف رنگ رد امین B استفاده شده است. که نتایج افزایش میزان تخریب رنگ توسط کاتالیست ZnO-Ag نسبت به ZnO کروی نشان داده است [۶۴].

در سال ۲۰۱۱ شایان گوو^۶ و همکارانش نانو ساختار کروی ZnO-Ag به روش هیدروترمال سنتز و از آن جهت تخریب رنگ اورانژ G استفاده نمودند. در این تحقیق از BSA^۷ به عنوان عامل

۱. Radical-Shaped

۲. Yuanzhi Li

۳. Beifang Yang

۴. Wet chemical route

۵. Qingsheng Wu

۶. Shuyan Gao

۷. Bovine Serum Albumin

کاهنده Ag^+ و عامل کنترل کننده‌ی شکل نانو ساختار، استفاده شده است. نتایج تخریب و رنگبری افزایش خاصیت فتوکاتالیستی را با نشاندن نقره نشان داده است [۳۴].

طبق گزارش‌های حاصله و تحقیق‌های انجام شده گزارشی مبنی بر سنتز نانو ساختار ZnO گل شکل و نشاندن نقره به روش فتوشیمیایی صورت نگرفته است. لذا در این پروژه برای اولین بار این نانو ساختار سنتز، و به روش احیاء فتوشیمیایی، نقره روی آن نشانده می‌شود و خاصیت فتوکاتالیستی آن در حذف رنگ متیل اورانژ مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

فصل دوم

تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی به کار رفته در پروژه

مواد مورد نیاز در این پژوهش دارای درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای بوده و در تهیه‌ی تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد. لیست کلیه مواد مورد استفاده در جدول (۲-۱) آورده شده است.

جدول (۲-۱) - فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول شیمیایی	ماده
مرک ^۱	$(\text{CH}_3\text{COO})\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	روی استات دو آبه
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	$(\text{C}_6\text{N}_9\text{NO})_n$	پلی‌وینیل‌پیرولیدین (PVP)
مرک	AgNO ₃	نقره نیترات
بیدستان ایران	C ₂ H ₅ OH	اتانول
مرک	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	متیل اورانژ
مرک	C ₈ H ₅ KO ₄	پتاسیم هیدروژن فتالات

۲-۲- تهیه محلول‌ها

➤ تهیه‌ی محلول ۰/۱۰ مولار روی استات

جهت تهیه‌ی این محلول ۰/۵۴۸ گرم نمک روی استات دو آبه، به یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی لیتری منتقل شد، و با اضافه کردن اندکی آب مقطر آن را حل کرده و سپس بالن تا خط نشانه به حجم رسانده شد.

➤ تهیه‌ی محلول ۰/۵۰ مولار سدیم هیدروکسید

جهت تهیه‌ی محلول ۰/۵۰ مولار سدیم هیدروکسید، ابتدا محلول مادر ۳/۰۰ سود تهیه گردید. برای ساخت محلول ۳/۰۰ مولار، ۱۲/۰ گرم نمک سدیم هیدروکسید در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی

۱. Merck

لیتری حل و به حجم رسانده شد. به دلیل استاندارد نبودن محلول سود و مهم بودن غلظت سود به کار برده شده، محلول مادر قبل از استفاده با پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد شد و غلظت دقیق آن مشخص گردید. محلول ۰/۵۰ مولار سود با رقیق سازی از محلول مادر تهیه شد.

➤ تهیهی محلول ۱۲/۵ میلی گرم بر لیتر PVP

جهت تهیهی محلول فوق معادل ۳/۱۲۵ گرم از PVP توزین، سپس در یک بالن ۲۵۰/۰ میلی-لیتری با آب مقطر، تا خط نشانه به حجم رسانده شد.

۲-۳- دستگاهوری

➤ جهت ثبت طیفهای ماوراء بنفش- مرئی از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی ریلی^۱ مدل UV-۲۶۱۰ با یک جفت سل کوارتز ۱/۰۰ سانتی متری استفاده شد.

➤ آزمایشهای تخریب و رنگبری فتوکاتالیستی رنگدانه متیل اورانژ در یک فتوراکتور که در آزمایشگاه شیمی تجزیه طراحی و ساخته شد انجام گرفت.

➤ اندازه گیریهای pH به وسیلهی دستگاه pH- متر متر اهم^۲ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل (۳/۰۰ مولار) انجام گرفت.

➤ جهت توزین مواد از ترازوی سارتریوس^۳ مدل S 200 A با دقت ۰/۱ میلی گرم استفاده شد.

➤ همزن مغناطیسی هایدولف^۴ مدل MR Hei-standard برای همزدن مخلوط واکنش استفاده شد

➤ اندازه گیری زمان با یک زمان سنج صورت گرفت.

➤ به منظور خشک کردن نمونه های سنتز شده از آون حرارتی ممرت^۱ مدل UNB 400 استفاده شد.

۱. Rayleigh

۲. Metrohm

۳. Sartorius

۴. Heidolph

- جهت جداسازی نمونه‌ی رسوب از محلول آن، دستگاه سانتریفیوژ بنیامین طب مدل AA-670 استفاده شد.
- طیف‌های پراش پرتو X به وسیله‌ی دستگاه بروکر ای ایکس اس^۲ مدل B8-Advance ثبت شدند.
- جهت بررسی ساختار نمونه‌های سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ (FESEM) هیتاچی^۴ مدل S-4160 استفاده شد.
- جهت تعیین اندازه‌ی نانو ذرات نمونه‌های سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM) فیلیپس^۵ مدل CM120 استفاده گردید.
- برای تخمین مقدار نقره داپ شده روی سطح ZnO در نمونه‌های مختلف سنتز شده از دستگاه جذب اتمی شیمادزو^۶ مدل AA-670 استفاده شد.
- تعیین درصد نقره نمونه‌ی ZnO-Ag به وسیله‌ی دستگاه تفرق انرژی اشعه X (EDX) فیلیپس مدل XL 30 صورت گرفت.

۲-۴- سنتز نانو ساختار ZnO با ساختار گل شکل

سنتز نانو ساختار اکسید روی با تغییر جزئی در روش ارائه شده در مرجع [۶۵] تهیه گردید. جهت سنتز نانو ساختار ZnO، ۲۵/۰ میلی‌لیتر آب مقطر به بشر ۶۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد و در حمام روغن قرار گرفت. با کنترل دما به وسیله دماسنج بعد از رسیدن و ثابت شدن دمای آب در ۶۰ °C، ۲۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول PVP با غلظت ۱۲/۵ ppm اضافه گردید. محلول به مدت یک دقیقه

۱. Memmert

۲. Burker AXS

۳. Field Emission Scanning Electron Microscope

۴. Hitachi

۵. Philips

۶. Shimadzu

۷. Energy-dispersive X-ray spectroscopy

هم خورده شد تا کاملاً یکنواخت شود. سپس به آن ۲۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰۰ مولار روی استات اضافه گردید بعد از همگن شدن محلول، ۲۵/۰ میلی لیتر سود ۰/۵۰ مولار به آن اضافه گردید و محلول به مدت یک ساعت در دمای 60°C حرارت داده شد تا رسوب سفید رنگ ZnO تشکیل شود. بعد از اتمام زمان واکنش، رسوب سفید رنگ به وسیله‌ی سانتریفیوژ جدا و سه مرتبه با آب و اتانول شسته و به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C در آون خشک شد و جهت آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر آنالیز SEM که در بخش (۲-۶-۲) آورده شده است، تشکیل نانو ساختار گل شکل را تأیید کرد.

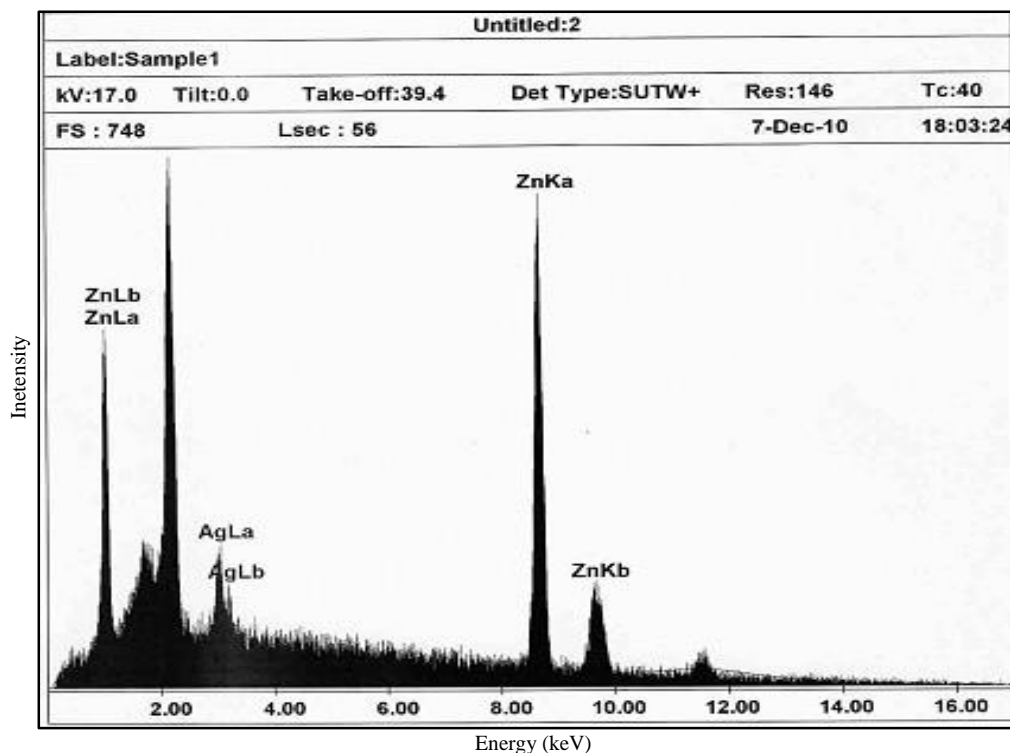
۲-۵- سنتز نانو ساختار ZnO-Ag

سنتز نانو ذرات نقره و نشانیدن آن‌ها روی سطح ZnO به روش فتولیز در فتوراکتور صورت گرفت. در تهیه‌ی نانو ساختار ZnO-Ag به روش فتولیز از روش‌های به کار گرفته شده در مراجع [۵۴ و ۶۶ و ۶۷] کمک گرفته شد و با تغییراتی در روش ارائه شده در آن‌ها نانو ذرات نقره سنتز و روی سطح اکسید روی نشانده شد.

در این روش ابتدا ۲۰/۰ میلی گرم ZnO تهیه شده را توزین نموده و به بشر پیرکس ۲۵۰/۰ میلی لیتر منتقل و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. جهت آماده‌سازی سطح ZnO و از بین بردن ناخالصی‌ها، بشر حاوی مخلوط به وسیله‌ی لامپ بخار جیوه ۴۰۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه تابشدهی شد، سپس میلی مول مشخصی از نمک نقره نیترات به آن اضافه و حجم محلول به ۱۰۰/۰ میلی لیتر رسانده شد. برای انجام و کامل شدن فرایند جذب و واجذب یون نقره و اکسید روی، مخلوط واکنش به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی هم خورده و سپس به مدت ۵ دقیقه گاز نیتروژن از محلول عبور داده شد. ظرف حاوی مخلوط واکنش هم‌زمان با عبور نیتروژن، توسط نور UV به مدت زمان مشخصی تابشدهی شد. بعد از اتمام زمان واکنش، رسوب خاکستری رنگ (مؤید تشکیل نانو ذرات

نقره روی سطح ZnO) به وسیله‌ی سانتریفیوژ جدا، سه مرتبه با آب و اتانول شسته و در دمای 80°C در آون به مدت ۴ ساعت خشک گردید.

جهت بررسی اولیه و اطمینان از نشست شدن نقره روی سطح ZnO، نمونه‌ای به صورت آزمایشی مطابق روش ارائه شده در فوق سنتز شد و مورد آنالیز EDX قرار گرفت. خروجی آنالیز EDX، یک نمودار است که بر اساس دریافت انرژی ایکس از هر سطح انرژی رسم شده است. هر یک از پیک‌های نشان داده شده در این نمودار مختص یک اتم بوده و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر می‌باشند. خطوط نقره در طیف EDX (شکل ۱-۲) مؤید تشکیل نقره روی سطح اکسید روی می‌باشد.



شکل (۱-۲) - EDX نمونه‌ی آزمایشی

پس از انجام آنالیز EDX و اطمینان از تشکیل نقره، در مراحل بعدی پروژه به بررسی اثر مقدار پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان تابشده‌ی طی فرایند سنتز پرداخته شد.

۲-۵-۱- سنتز نانو ذرات ZnO-Ag با درصدهای مختلف نقره

جهت بررسی تأثیر مقدار پیش ماده‌ی نقره نیترات بر درصد نقره‌ی نشست شده روی سطح ZnO، اندازه‌ی نانو ذرات نقره تشکیل شده و همچنین تأثیر آن بر خواص فتوکاتالیستی نمونه‌های مختلفی از ZnO-Ag با درصدهای مختلفی از نقره سنتز شد. بدین منظور مقادیر متفاوتی از پیش ماده نمک نقره نیترات شامل ۰/۳، ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۹ و ۱/۲ میلی مول به هنگام سنتز ZnO-Ag با زمان تابشده‌ی یکسان ۴۰ دقیقه (مطابق روش کار توضیح داده شده در بخش ۲-۵)، به کار برده شد. این نمونه‌ها با شماره‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ در جدول (۲-۲) آورده شده است.

۲-۵-۲- بررسی اثر زمان تابشده‌ی طی فرایند سنتز

به منظور بررسی تأثیر مدت زمان تابشده‌ی طی فرایند سنتز بر درصد نقره‌ی نشست شده بر سطح ZnO، اندازه‌ی نانو ذرات نقره تشکیل شده و همچنین تأثیر آن بر خواص فتوکاتالیستی نمونه‌های مختلفی از ZnO-Ag سنتز شد. بدین منظور نمونه‌هایی از ZnO-Ag با میلی مول‌های یکسان از نقره نیترات (۰/۹ میلی مول) و زمان‌های تابشده‌ی متفاوت شامل ۱۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه مطابق روش توضیح داده شده در بخش (۲-۵) سنتز شد. خلاصه‌ای از شرایطی که در آن نمونه‌های سنتز شده، در جدول (۲-۲) آورده شده است.

جدول (۲-۲) - مشخصات نمونه‌های ZnO-Ag سنتز شده

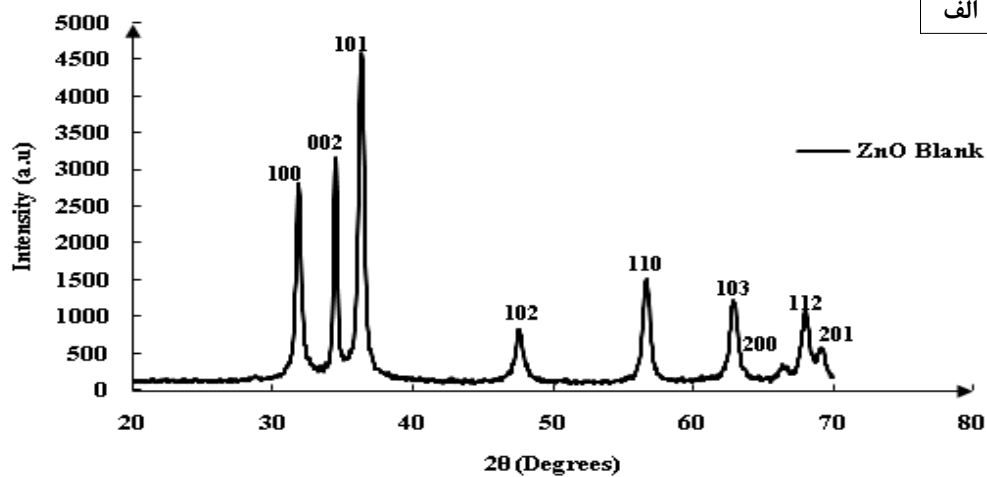
نمونه	میلی مول نقره نیترات	زمان تابشده‌ی (دقیقه)	نمونه	میلی مول نقره نیترات	زمان تابشده‌ی (دقیقه)
۱	۰/۳	۴۰	۶	۰/۹	۱۰
۲	۰/۴۵	۴۰	۷	۰/۹	۶۰
۳	۰/۶	۴۰	۸	۰/۹	۸۰
۴	۰/۹	۴۰	۹	۰/۹	۱۰۰
۵	۱/۲	۴۰	-	-	-

۲-۶- مشخصه‌یابی نانو ساختارهای سنتز شده

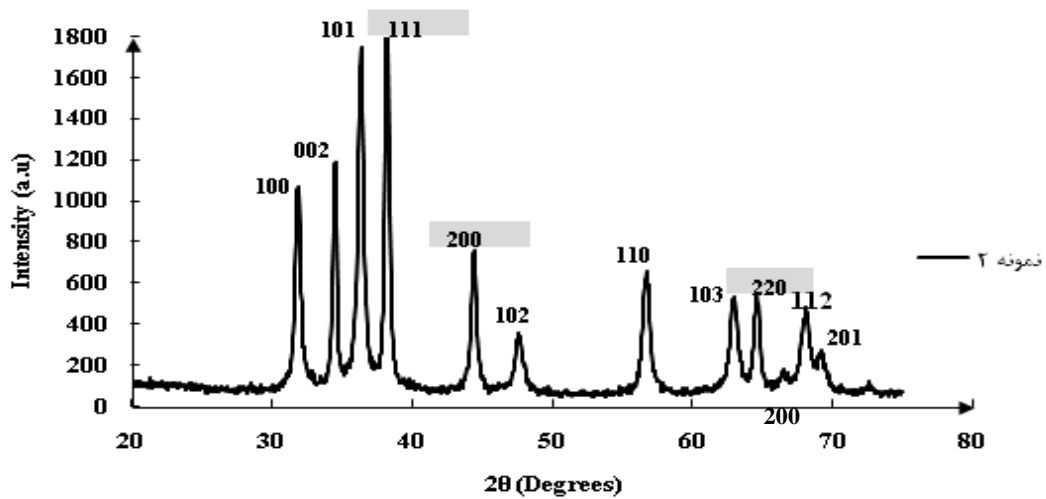
بعد از تهیه‌ی نانو ساختارهای سنتز شده جهت اثبات درستی در روش سنتز و بررسی نانو ساختارهای سنتز شده، نمونه‌ها تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند.

۲-۶-۱- آنالیز XRD

به منظور تأیید تشکیل نانو ذرات اکسید روی و نقره و تخمینی از اندازه‌ی نانو ذرات تشکیل شده طیف XRD نمونه‌های سنتز شده گرفته شد. نتایج آنالیز XRD نمونه‌ی ZnO شاهد، میلی مول‌های مختلف نقره نیترات به کار برده شده و زمان‌های مختلف تابشده‌ی در شکل (۲-۲) آورده شده است.



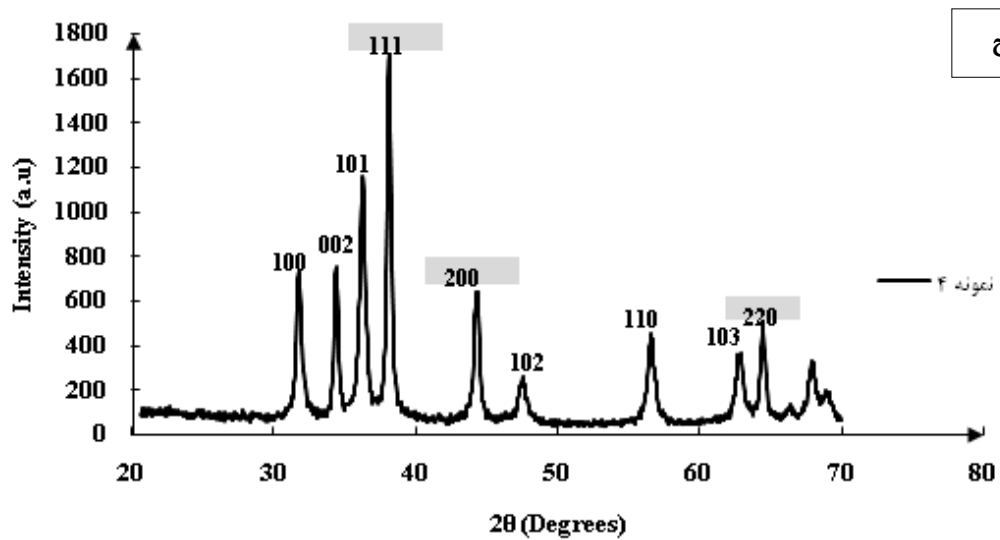
ب

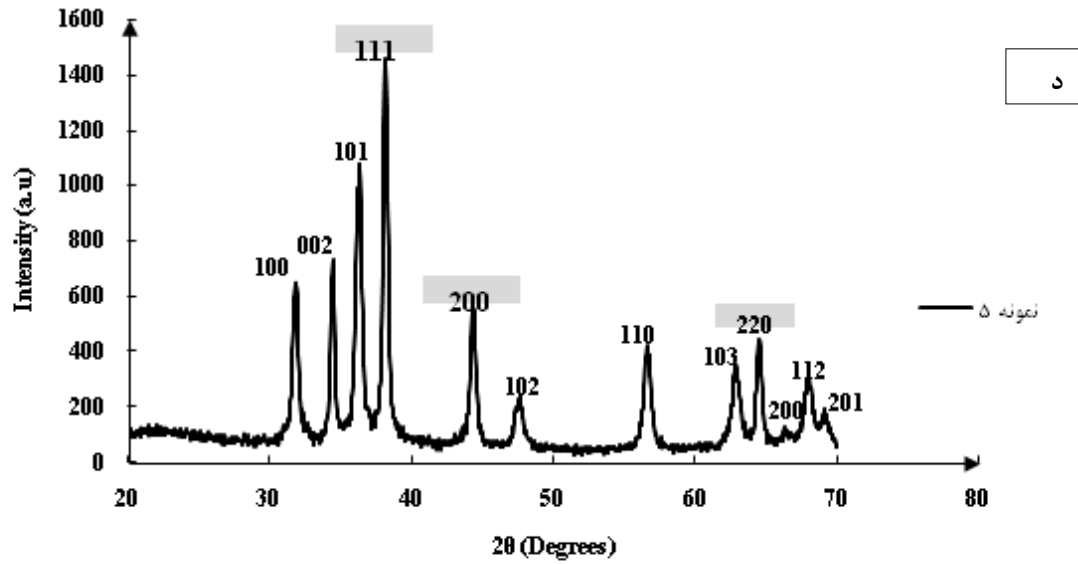


شکل (۲-۲) - طیف‌های XRD نمونه‌های سنتز شده-الف) نمونه ZnO شاهد ب) نمونه ۲ ج) نمونه ۴ د) نمونه ۵

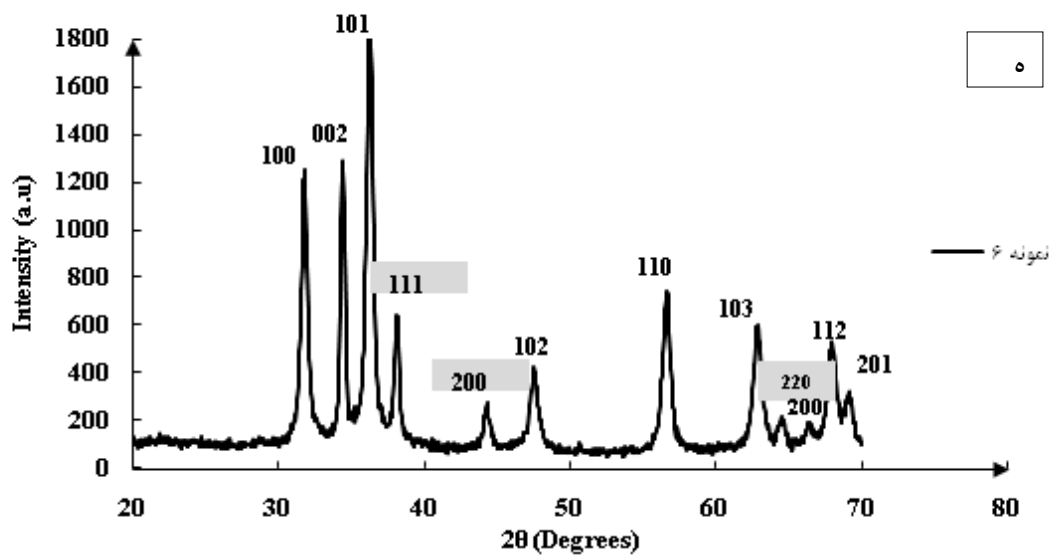
ه) نمونه ۶ ی) نمونه ۸

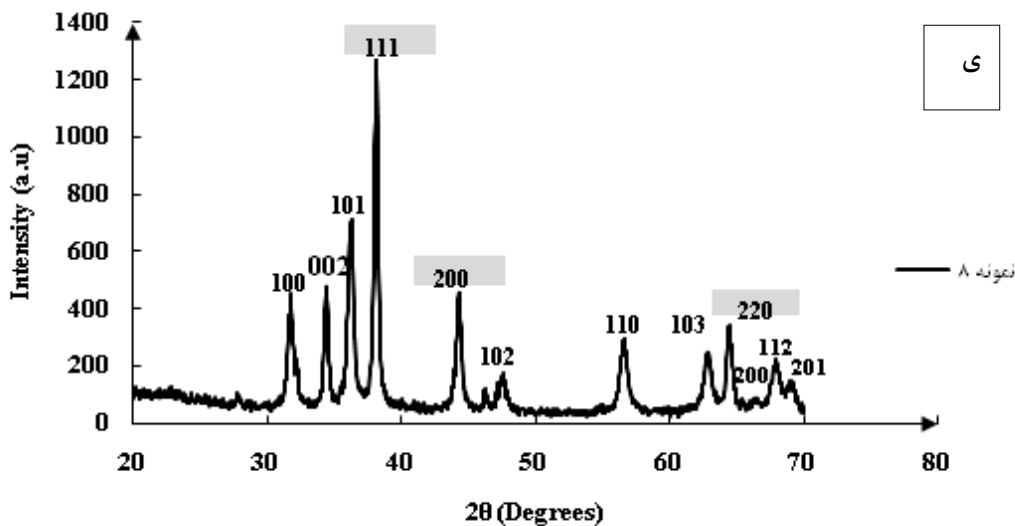
شکل (۲-۲) - ادامه





شکل (۲-۲) - ادامه





به صورت خلاصه نتایج زیر از بررسی طیف‌های ثبت شده بدست آمد:

- ۱- صفحات اصلی (۱۰۱)، (۰۰۲) و (۱۰۰) در طیف‌های XRD تأییدی بر تشکیل بلورهای ZnO و صفحات اصلی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) دلیلی بر تشکیل نانو ذرات نقره می‌باشد.
- ۲- مقایسه‌ی الگوی پراش نمونه‌های سنتز شده با نمونه‌ی الگوی پراش ZnO طبیعی هگزاگونال و مکعبی نقره، مؤید ساختار هگزاگونال اکسید روی و مکعبی نقره در نمونه‌های سنتزی است. جدول (۲-۳) و (۲-۴) مقایسه‌ی نمونه‌های سنتز شده‌ی ZnO و Ag با نمونه‌های استاندارد آن‌ها آورده شده است. در این جدول d فاصله‌ی بین صفحات بر حسب آنگستروم می‌باشد.

جدول (۲-۳) - مقایسه‌ی فاصله‌ی بین صفحات نمونه‌های سنتز شده اکسید روی با نمونه استاندارد

hkl نمونه	d						
	نمونه استاندارد ZnO Card No 36-1451	نمونه شاهد	نمونه ۲	نمونه ۴	نمونه ۵	نمونه ۶	نمونه ۸
100	۲/۸۱۴	۲/۸۰۵	۲/۸۰۸	۲/۸۱۳	۲/۸۱۱	۲/۸۱۵	۲/۸۱۲
002	۲/۶۰۳	۲/۵۹۷	۲/۵۹۹	۲/۶۰۳	۲/۶۰۲	۲/۶۰۵	۲/۶۰۱
101	۲/۴۷۵	۲/۴۶۸	۲/۴۷۱	۲/۴۷۴	۲/۴۷۳	۲/۴۷۶	۲/۴۷۳

جدول (۴-۲) - مقایسه‌ی فاصله‌ی بین صفحات نقره موجود در نمونه‌های سنتز شده با نمونه استاندارد

hkl نمونه	d					
	نمونه استاندارد Ag Card No 04-0783	نمونه ۲	نمونه ۴	نمونه ۵	نمونه ۶	نمونه ۸
111	۲/۳۵۹	۲/۳۵۳	۲/۳۵۷	۲/۳۵۷	۲/۳۵۹	۲/۳۵۶
200	۲/۰۴۴	۲/۰۳۹	۲/۰۴۱	۲/۰۴۱	۲/۰۴۳	۲/۰۴۱

۳- یکسان بودن موقعیت پیک‌های شاخص کریستالی ZnO، در ZnO-Ag و ZnO تنها نشان دهنده‌ی عدم ورود Ag به ساختار کریستالی ZnO می‌باشد.

۴- با افزایش میزان نقره نیترا به کار برده شده و زمان تابشده‌ی طی فرایند سنتز انتظار می‌رود میزان نقره‌ی موجود بر سطح ZnO و نسبت شدت پیک صفحه‌ی (۱۱۱) نقره به (۱۰۱) اکسید روی افزایش یابد. بدین منظور نتایج XRD نمونه‌های ۲، ۴ و ۵ (به ترتیب با پیش ماده‌های نقره نیترا ۰/۴۵، ۰/۹، ۱/۲ و زمان تابشده‌ی یکسان ۴۰ دقیقه) و نمونه‌های ۶، ۴ و ۸ (به ترتیب با زمان‌های تابشده‌ی ۱۰، ۴۰، ۸۰ و پیش ماده‌ی نقره نیترا یکسان ۰/۹) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج جدول (۵-۲) و (۶-۲) همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار پیش ماده‌ی نقره نیترا و زمان تابشده‌ی میزان نقره‌ی موجود در نمونه‌های سنتز شده نیز افزایش می‌یابد.

جدول (۵-۲) - نسبت شدت پیک صفحات I_{111}/I_{101} برای نمونه‌های سنتز شده، با میلی مول‌های متفاوت از نقره نیترا و زمان تابشده‌ی یکسان

نمونه	مقدار نقره نیترا (میلی مول)	زمان تابشده‌ی (دقیقه)	I_{111}/I_{101}
۲	۰/۴۵	۴۰	۱/۲۳
۴	۰/۹	۴۰	۱/۳۵
۵	۱/۲	۴۰	۱/۳۶

جدول (۶-۲) - نسبت شدت پیک صفحات I_{111}/I_{101} برای نمونه‌های سنتز شده، با زمان‌های تابشده‌ی متفاوت و میلی مول یکسان از نقره نیترا

نمونه	مقدار نقره نیترات (میلی مول)	زمان تابشدهی (دقیقه)	I_{111}/I_{101}
۶	۰/۹	۱۰	۰/۳۲۲
۴	۰/۹	۴۰	۱/۳۵
۸	۰/۹	۸۰	۱/۷۸

۵- تحقیق‌های انجام شده نشان می‌دهد مدت زمان تابشدهی و میزان پیش ماده‌ی نقره نیترات طی فرایند سنتز ZnO-Ag می‌تواند بر سایز نانو ذره نقره مؤثر باشد. بدین منظور با استفاده از نتایج XRD و معادله‌ی شرر اندازه‌ی نانو ذرات محاسبه شد. نتایج جدول (۲-۷) نشان می‌دهد مدت زمان تابشدهی تأثیری در اندازه‌ی نانو نقره تشکیل شده ندارد. مقدار پیش ماده‌ی نقره نیترات به کار برده شده نیز تأثیر بسزایی در اندازه‌ی نانو ذرات نقره ندارد.

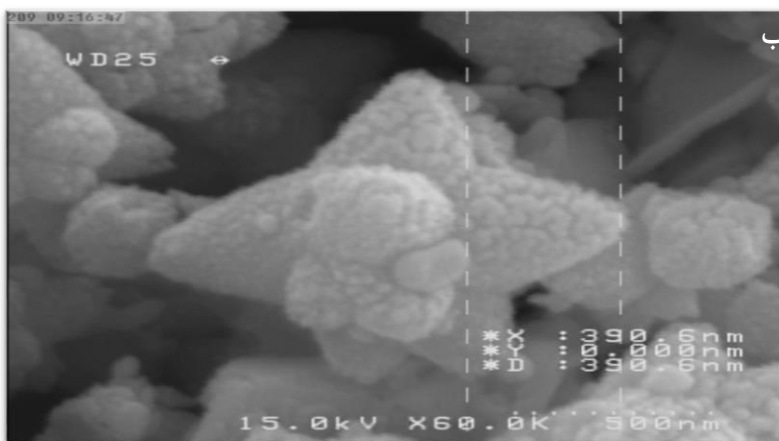
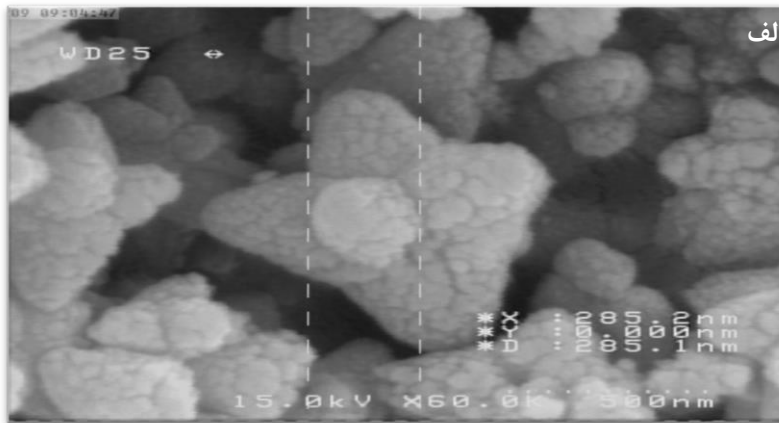
جدول (۲-۷) - اندازه‌ی نانو ذرات محاسبه شده‌ی ZnO و Ag از رابطه‌ی شرر در نمونه‌های سنتز شده

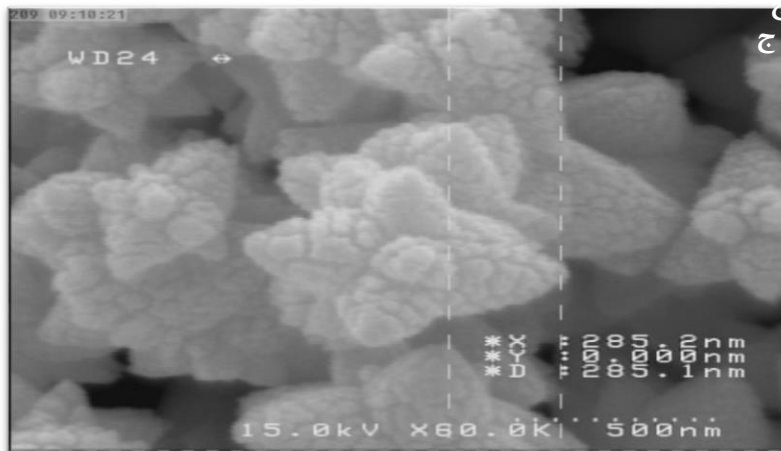
اندازه نانو ذرات Ag (nm)		اندازه نانو ذرات ZnO (nm)			صفحه نمونه
۲۰۰	۱۱۱	۱۰۱	۰۰۲	۱۰۱	
۱۹/۰	۲۴/۰	۱۷/۰	۲۴/۰	۱۹/۰	۲
۱۸/۰	۲۱/۰	۱۷/۰	۲۳/۰	۱۷/۰	۴
۱۹/۰	۲۳/۰	۱۸/۰	۲۲/۰	۲۰/۰	۵
۱۹/۰	۲۱/۰	۱۷/۰	۲۱/۵	۱۸/۰	۶
۱۹/۰	۲۴/۰	۱۸/۰	۲۴/۰	۱۷/۰	۸
-	-	۱۸/۰	۲۴/۰	۱۸/۰	ZnO شاهد
۱۸/۸	۲۲/۶	۱۷/۵	۲۳/۱	۱۸/۱	میانگین اندازه نانو ذرات (nm)

۲-۶-۲- آنالیز SEM

کنترل و بررسی ساختار نانو ذرات به دلیل اثری که در خواص آن‌ها دارد ضروری می‌باشد. تعیین ساختار نمونه‌های سنتز شده‌ی شاهد، ۲ و ۴ به وسیله‌ی آنالیز SEM مؤید تشکیل ساختار گل شکل در هر سه نمونه می‌باشد (شکل ۲-۳). همان‌طور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود استفاده

از روش فتولیز در سنتز نانو ذرات نقره و نشان دادن آن روی سطح ZnO، تغییری در ساختار گل شکل به وجود نیاورده است. میزان نقره به کار برده شده نیز تأثیری در ساختار گل شکل اولیه ZnO ندارد. متوسط طول هر گلبرگ اندازه گیری شده توسط SEM ۳۲۰ نانومتر می باشد.

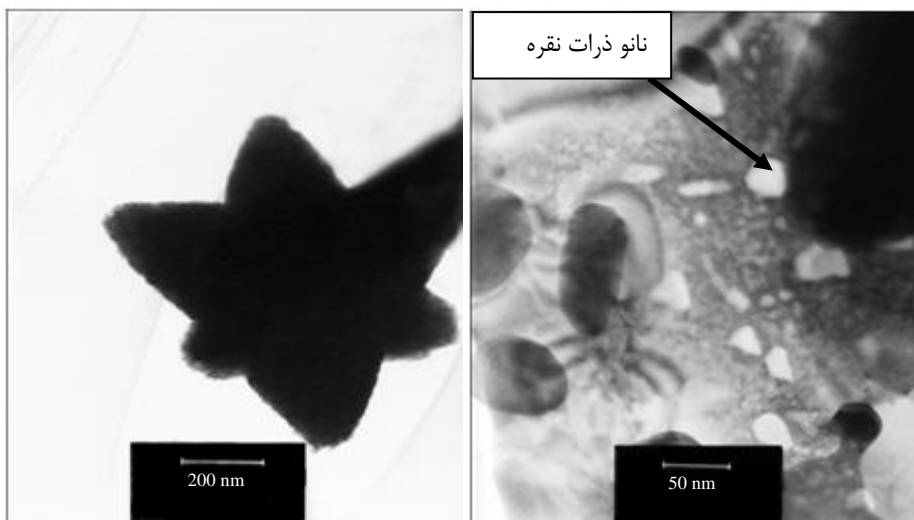


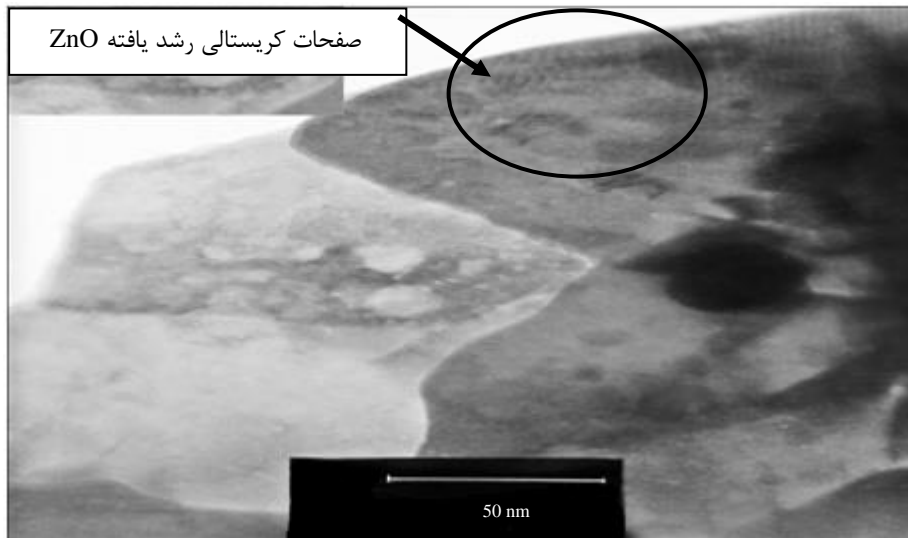


شکل (۳-۲) - تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده الف) شاهد ب) نمونه ۲ ج) نمونه ۴

۳-۶-۲- آنالیز TEM

به این دلیل که خواص منحصر به فرد نانو مواد ناشی از اندازه‌ی کوچک ذرات است تصمیم گرفته شد تخمینی از اندازه نانو ذرات سنتز شده به وسیله‌ی TEM صورت گیرد. بدین منظور نمونه‌ی ۴ مورد آنالیز TEM قرار گرفت. از بررسی آنالیز TEM میانگین قطر نانو ذرات نقره بین ۱۵-۲۳ نانومتر بود، که با نتایج XRD مطابقت دارد. در تصاویر TEM ثبت شده نمونه‌ی ۴ (شکل ۴-۲) علاوه بر مشاهده‌ی ساختار گل شکل، صفحات کریستالی رشد یافته‌ی ZnO نیز به خوبی دیده می‌شود.





شکل (۲-۴) - تصاویر TEM نمونه ۴

۲-۶-۵- تعیین درصد نقره با استفاده از جذب اتمی

مقدار نانو نقره‌ی فلزی تشکیل شده روی سطح ZnO تأثیر بسزایی در خاصیت فتوکاتالیستی دارد. از این رو تعیین نقره در نمونه‌های سنتز شده به وسیله‌ی جذب اتمی و به روش رسم منحنی کالیبراسیون نقره صورت گرفت. روش کار بدین صورت بود که با ساخت یک محلول مادر از نمک نقره نیترات محلول‌های استاندارد ۳، ۷، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر لیتر از نقره ساخته شد (جهت یکسان شدن بافت محلول‌های استاندارد و نمونه‌های سنتز شده یک میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ به محلول‌های استاندارد قبل از به حجم رساندن اضافه شد). دستگاه جذب اتمی شعله‌ای بر روی شرایط توصیه شده به وسیله‌ی شرکت سازنده تنظیم گردید و منحنی کالیبراسیون برای نقره رسم شد. معادل ۱۰/۰ میلی گرم از نمونه‌های ZnO-Ag را توزین و به آن ۱/۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه نموده تا کاملاً حل شود سپس محلول هر نمونه در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر با آب مقطر به حجم رسانده شد و جذب نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون رسم شده غلظت محلول‌ها و با انجام محاسباتی درصد نقره موجود در هر نمونه بدست آمد. نتایج به صورت درصد نقره‌ی موجود در هر نمونه در جدول (۲-۸) و (۲-۹) آورده شده است.

جدول (۸-۲) - نتایج جذب اتمی برای تعیین Ag موجود در نمونه‌های مختلف با زمان‌های تابشدهی یکسان ۴۰ دقیقه

نمونه	مقدار نقره نیترات استفاده شده (میلی مول)	%Ag
۱	۰/۳	۱۶/۷
۲	۰/۴۵	۲۱/۶
۳	۰/۶	۲۳/۲
۴	۰/۹	۲۵/۱
۵	۱/۲	۲۶/۰

جدول (۹-۲) - نتایج جذب اتمی برای تعیین Ag موجود در نمونه‌های مختلف با پیش ماده نقره نیترات یکسان ۰/۹

میلی مول

نمونه	زمان تابشدهی (دقیقه)	%Ag
۶	۱۰	۶/۳
۴	۴۰	۲۵/۱
۷	۶۰	۲۸/۰
۸	۸۰	۳۱/۰
۹	۱۰۰	۳۵/۰

طبق انتظار با افزایش پیش ماده‌ی اولیه‌ی نقره (نمک نیترات) با یک زمان تابشدهی

یکسان افزایش درصد نقره در نمونه‌ها مشاهده می‌شود، همچنین با افزایش زمان تابشدهی میزان نانو

نقره‌ی تشکیل شده (با میلی مول‌های یکسان نیترات) نیز افزایش یافته است.

۷-۲- بررسی کارایی نانو ذرات ZnO-Ag در تخریب و رنگبری آلاینده متیل اورانژ

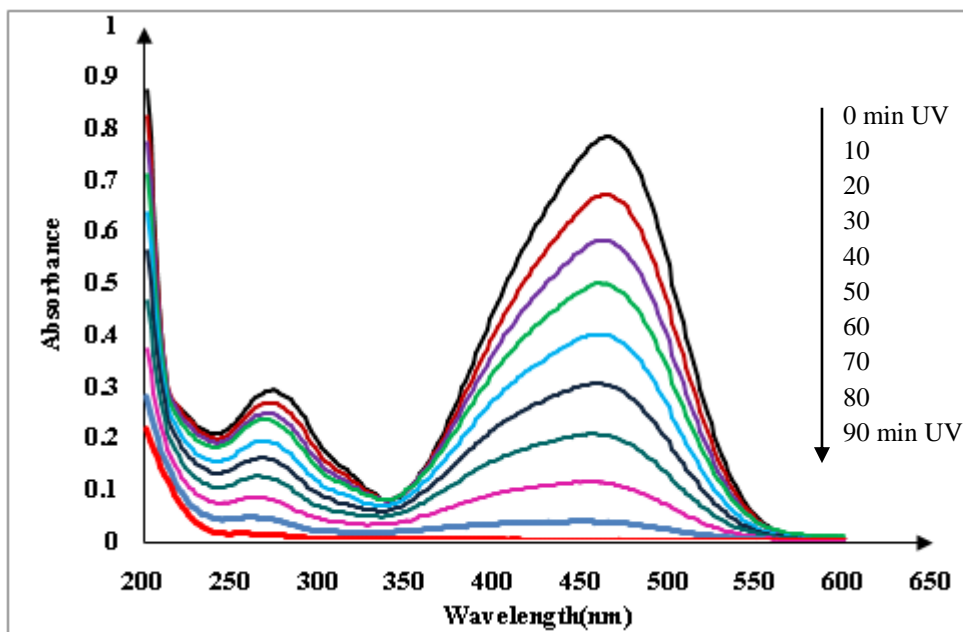
یکی از اهداف اصلی که در این پروژه دنبال شد بررسی خاصیت فتوکاتالیستی نانو ذرات ZnO-Ag سنتز شده در حذف آلاینده‌ای رنگی آزو می‌باشد. لذا رنگ متیل اورانژ به عنوان یک آلاینده انتخاب گردید و میزان خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده‌ی ZnO و ZnO-Ag در تخریب و رنگبری مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۷-۲- رسم طیف جذبی

به منظور بررسی کارایی نانو ذرات ZnO-Ag در رنگبری و تخریب نوری متیل اورانژ تغییرات طیف جذبی مخلوط واکنش در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای بدست آوردن طیف جذبی به صورت زیر عمل شد:

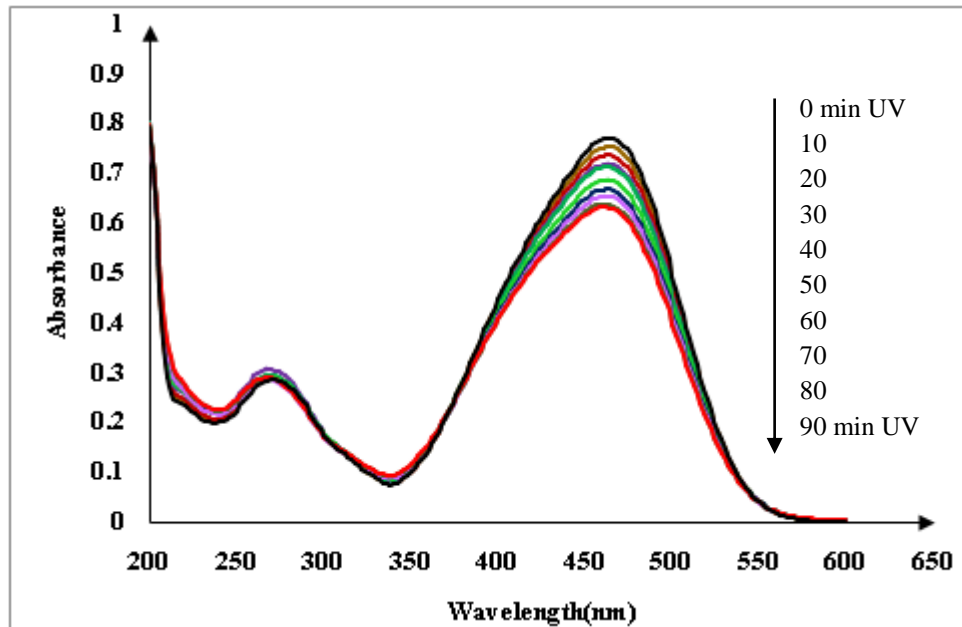
ابتدا ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و با $\text{pH} = 7$ تهیه شد. و به داخل یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید. سپس مقدار ۳۰/۰ میلی گرم از فتوکاتالیست ZnO-Ag (نمونه ۴) به دقت توزین شده و به محلول افزوده شد. محلول برای انجام جذب سطحی، به مدت ۴۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی در تاریکی هم زده شد. پس از اطمینان از تعادل جذب سطحی، ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا ذرات معلق فتوکاتالیست ته نشین شود. سپس محلول به منظور ثبت طیف جذبی، به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و طیف جذبی محلول در محدوده طول موجی ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. پس از ثبت طیف جذبی، محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد و مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار گرفت و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی، حجم‌های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل، پس

از جداسازی فتوکاتالیست، طیف جذبی محلول در ناحیه ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. به این ترتیب ۱۰ طیف جذبی متوالی ثبت گردید که نتایج حاصل در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. برای ثبت طیف جذبی محلول شاهد نیز به همین صورت عمل شد با این تفاوت که فتوکاتالیست به محلول اضافه نگردید. طیف‌های جذبی شاهد نیز در شکل (۲-۶) نشان داده شده است.



شکل (۲-۵) - طیف جذبی سیستم واکنش در حضور فتوکاتالیست. شرایط:

pH=7/0، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm



شکل (۶-۲) - طیف جذبی سیستم واکنش در غیاب فتوکاتالیست. شرایط:

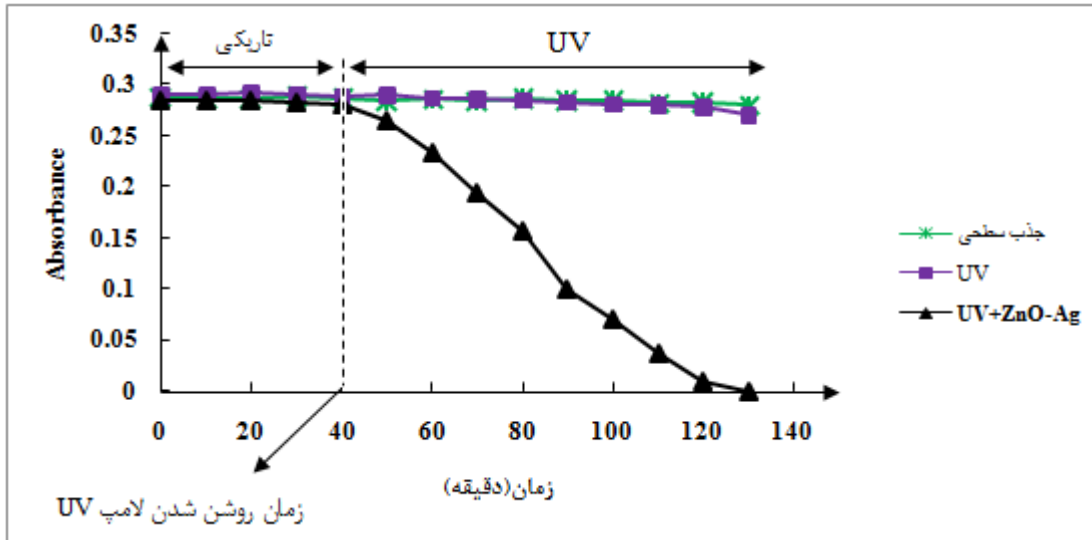
$\text{pH}=7/0$, $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm

در طیف جذبی متیل اورانژ دو باند جذبی در طول موج‌های ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر مشاهده می‌شود. با توجه به ساختار گسترده متیل اورانژ (شکل ۶-۱) باند جذبی ناحیه مرئی در طول موج ۴۶۴ نانومتر به علت وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ و باند جذبی در طول موج ۲۷۲ نانومتر مربوط به وجود حلقه‌های فنیلی در ساختار آن است. بنابراین کاهش در باند جذبی ۴۶۴ نانومتری در اثر شکسته شدن پیوند آزو بوده و در نتیجه یک فرآیند رنگبری است. در حالیکه کاهش جذب در ناحیه ۲۷۲ نانومتر به علت تخریب حلقه‌های فنیلی و معدنی شدن متیل اورانژ است. همان‌گونه که در شکل (۶-۲) مشاهده می‌شود، در غیاب فتوکاتالیست ZnO-Ag سرعت رنگبری (کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر) بسیار کم است و تخریب کامل و یا معدنی شدن (کاهش جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر) تقریباً رخ نمی‌دهد. در حالیکه همان‌گونه در شکل (۵-۲) نشان داده شده است در حضور کاتالیست هر دو فرآیند رنگبری و تخریب تا ۹۰ دقیقه به طور کامل انجام می‌شود که نشان دهنده اثر فتوکاتالیستی نانو ذرات ZnO-Ag می‌باشد. بنابراین می‌توان میزان کاهش مقادیر جذب در طول

موج‌های ۴۶۴ و ۲۷۲ به عنوان معیاری برای دنبال کردن به ترتیب میزان رنگبری و تخریب متیل اورانژ استفاده نمود.

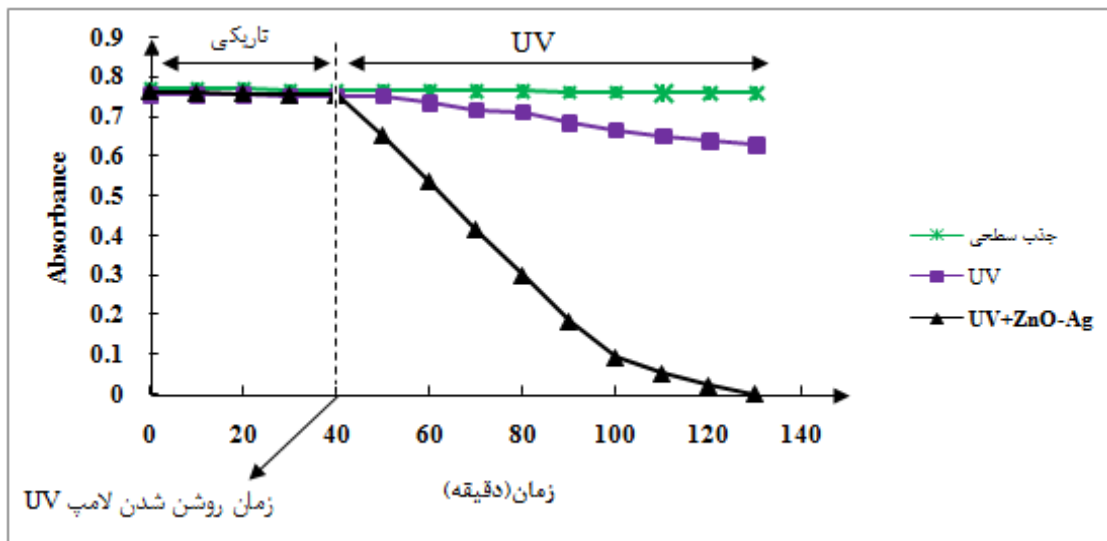
۲-۷-۲- رسم طیف زمانی

برای بررسی بیشتر، جذب مخلوط واکنش با زمان در طول موج‌های ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر در شرایط فقط تاریکی، فقط تابش نور UV و تابش نور UV به همراه کاتالیست دنبال گردید. در شرایط تاریکی هدف بررسی فرآیند جذب سطحی می‌باشد که پس از افزودن ۳۰٪ میلی گرم از کاتالیست ZnO-Ag (نمونه ۴) به ۱۰۰٪ میلی لیتر محلول ۱۰٪ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، روی همزن مغناطیسی در فتوراکتور قرار داده شد. سپس هر ۱۰ دقیقه، ۲٪ میلی لیتر از آن به لوله سانتریفیوژ منتقل و جذب آن اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل‌های (۲-۷) و (۲-۸) بیانگر این است که میزان رنگبری و تخریب متیل اورانژ در اثر واکنش فتوشیمیایی در حضور کاتالیست ZnO-Ag در مدت زمان حدود ۹۰ دقیقه به طور کامل انجام می‌شود، در حالیکه بدون حضور فتوکاتالیست فرآیندهای تخریب و رنگبری تقریباً ناچیز می‌باشند. نمودار جذبی نشان داد که فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی سطح کاتالیست در زمان ۳۰ دقیقه پس از هم زدن مخلوط رنگ و کاتالیست در تاریکی کامل می‌شود؛ لذا در کلیه بررسی‌ها برای اطمینان از کامل شدن تعادل جذب سطحی رنگ، مخلوط رنگ و کاتالیست به مدت ۴۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد.



شکل (۷-۲) - تغییرات جذب با زمان در طول موج ۲۷۲ نانومتر. شرایط:

pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm



شکل (۸-۲) - تغییرات جذب با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر. شرایط:

pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm

۲-۸- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر کارایی فتوکاتالیست در تخریب و رنگبری

بعد از بررسی و اطمینان از کارایی فتوکاتالیست جهت بدست آوردن بهترین شرایط تخریب رنگ به وسیله‌ی فتوکاتالیست تهیه شده، کلیه عوامل مؤثر بر فرایند تخریب و رنگبری مورد بررسی قرار گرفت. برای بهینه کردن متغیرهای مؤثر بر واکنش از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه‌ی پارامترها ثابت در نظر گرفته شد و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده شد. پارامترهای زیر به ترتیب جهت بهینه‌سازی مورد آزمایش قرار گرفتند:

۱- pH

۲- میزان نقره‌ی داپ شده مختلف در فرایند سنتز فتوکاتالیست

۳- بررسی اثر زمان تابشده‌ی طی فرایند سنتز فتوکاتالیست بر فعالیت فتوکاتالیستی

۴- مقدار فتوکاتالیست

۵- غلظت اولیه‌ی رنگ

۶- اثر هم زدن محلول

۷- تأثیر اکسیژن محلول

۲-۸-۱- روش کار در بهینه‌سازی

روش کار کلی به این صورت بود که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ با غلظت معینی که اسیدیته آن در pH مورد نظر تنظیم شده بود به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتر انتقال یافت سپس مقدار معینی فتوکاتالیست ZnO-Ag به محلول رنگ اضافه گردید. بشر حاوی مخلوط واکنش بر روی همزن مغناطیسی درفتوراکتور فتوشیمیایی قرار گرفت و فاصله لامپ UV تا سطح محلول در ۱۲ سانتی متر تنظیم گردید. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴۰ دقیقه در تاریکی (لامپ UV خاموش بود) هم زده شد. پس از گذشت زمان ۴۰ دقیقه کاتالیست موجود در ۲/۰ میلی لیتر محلول به وسیله سانتریفیوژ

جدا شد و جذب آن در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه‌گیری گردید. سپس لامپ UV روشن شد و مطابق قبل جذب محلول رنگ در طول موج‌های مذکور و در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه پس از واکنش اندازه‌گیری گردید. پارامتر کسر تبدیل (X) به عنوان معیاری از میزان رنگبری و تخریب رنگ در نظر گرفته شد. مقدار X از رابطه (۱-۲) محاسبه گردید. در این رابطه C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در هر لحظه می‌باشد و X نیز کسر تبدیل در آن لحظه است.

$$\% X = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (1-2)$$

لازم به ذکر است در بررسی و بهینه‌سازی پارامتر pH از نمونه‌ی ۲ (۰/۴۵ میلی مول پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان تابشده‌ی ۴۰ دقیقه طی فرایند سنتز) به عنوان فتوکاتالیست استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر زمان تابشده‌ی و غلظت پیش ماده نقره نیترات بر روی مشخصه‌یابی ZnO-Ag (مقدار نقره‌ی نشسته شده روی سطح ZnO، اندازه نانو ذرات نقره‌ی تشکیل شده، خاصیت فتوکاتالیستی ZnO-Ag و ...) نمونه‌هایی از نانو ساختار ZnO-Ag با میلی مول‌های نقره نیترات مختلف شامل ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۹، ۱/۲ از نمک نقره نیترات و سپس زمان‌های تابشده‌ی ۱۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه سنتز و مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۸-۲- بررسی اثر pH

علاوه بر اینکه اکسیژن نقش مهمی در تولید گونه‌های اکسید کننده (HO_2^\cdot ، H_2O_2 ، $O_2^{\cdot-}$ ، OH^\cdot) دارد، انتقال حامل‌های بار تولید شده (و بنابراین سرعت کلی فرایند تخریب) در سطح مشترک نیمه هادی/ مایع نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. انتقال حامل‌های بار تا حدی از خواص سطحی نیمه هادی مانند pH، گروه‌های هیدروکسیل سطحی و مولکول‌های باردار جذب سطحی شده تأثیر می‌پذیرند، از این جهت بررسی اثر pH از اهمیت خاصی در فرایند فتوکاتالیستی تخریب رنگ برخوردار است [۶۸].

در این بررسی روش کار به این صورت بود که، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر که pH آن در pH مورد نظر (محدوده ۳/۰-۱۰/۰) به وسیله سود ۰/۱۰ نرمال یا هیدروکلریدریک اسید ۰/۱۰ نرمال تنظیم شده بود به یک بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید. سپس مقدار ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه‌ی ۲) به آن افزوده شد. این محلول برای انجام فرایند جذب سطحی، به مدت ۴۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و در تاریکی قرار گرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی ۲/۰ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و به سل دستگاه اسپکتروفوتومتر سرریز شد. جذب این محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد. سپس مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم‌های ۲/۰ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۲-۱۰) و (۲-۱۱) و شکل‌های (۲-۹) و (۲-۱۰) نشان داده شده است.

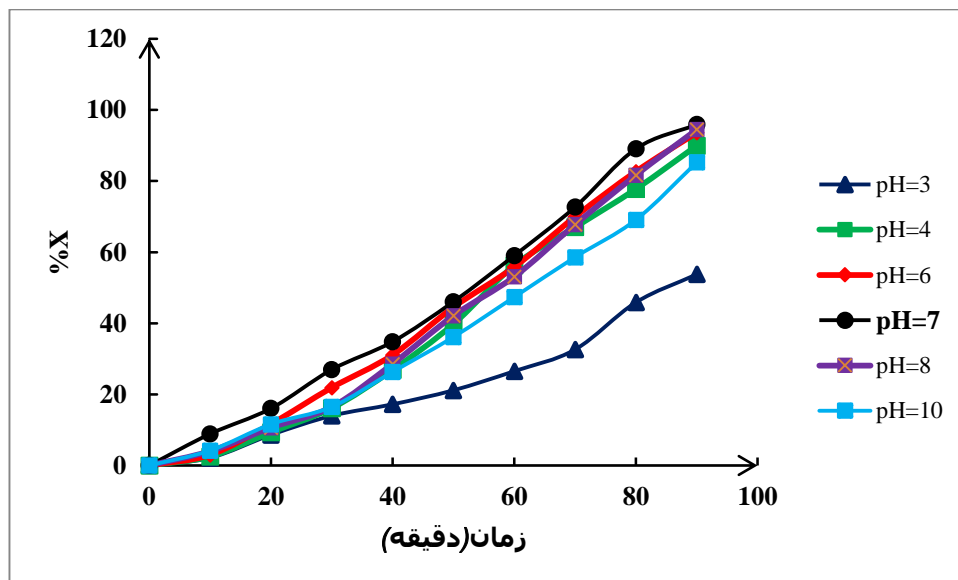
جدول (۲-۱۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان تخریب MO

%X						pH زمان (دقیقه)
۱۰	۸	۷	۶	۴	۳	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۴/۲	۴/۰	۸/۹	۳/۰	۲/۵	۲/۲	۱۰
۱۱/۶	۱۰/۶	۱۶/۰	۱۱/۷	۹/۳	۸/۶	۲۰
۱۸/۶	۱۶/۵	۲۷/۰	۲۱/۹	۱۶/۱	۱۴/۰	۳۰
۲۸/۴	۲۸/۶	۳۴/۸	۳۱/۱	۲۶/۹	۱۷/۲	۴۰
۳۶/۱	۴۲/۱	۴۶/۱	۴۴/۵	۳۹/۸	۲۱/۱	۵۰
۴۷/۴	۵۳/۱	۵۹/۰	۵۵/۸	۵۶/۳	۲۶/۵	۶۰
۵۸/۶	۶۷/۸	۷۲/۷	۷۰/۰	۶۷/۰	۳۲/۶	۷۰

۶۹/۱	۸۱/۷	۸۹/۱	۸۲/۷	۷۷/۸	۴۵/۹	۸۰
۸۵/۳	۹۴/۵	۹۵/۹	۹۳/۶	۹۰/۰	۵۳/۸	۹۰

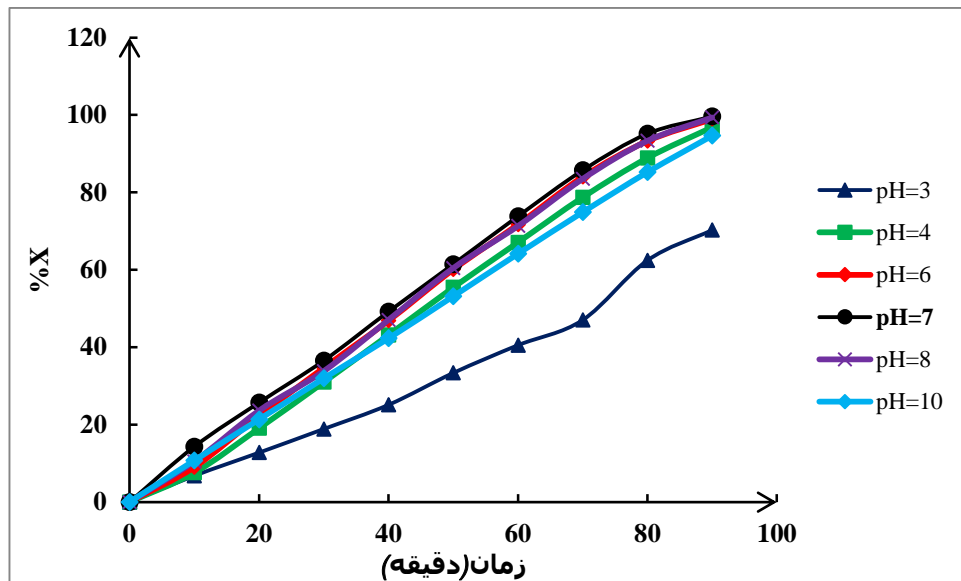
جدول (۱۱-۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان رنگبری MO

%X						pH زمان (دقیقه)
۱۰	۸	۷	۶	۴	۳	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰	۰
۱۰/۷	۱۰/۵	۱۴/۳	۹/۰	۷/۵	۶/۸	۱۰
۲۱/۳	۲۳/۶	۲۵/۷	۲۲/۲	۱۹/۰	۱۲/۷	۲۰
۳۱/۹	۳۳/۸	۳۶/۵	۳۴/۷	۳۱/۰	۱۸/۹	۳۰
۴۲/۳	۴۷/۱	۴۹/۲	۴۶/۸	۴۳/۱	۲۵/۱	۴۰
۵۳/۱	۶۰/۴	۶۱/۴	۶۰/۱	۵۵/۴	۳۳/۳	۵۰
۶۴/۱	۷۱/۳	۷۳/۸	۷۱/۷	۶۷/۱	۴۰/۵	۶۰
۷۴/۹	۸۳/۵	۸۵/۷	۸۴/۰	۷۸/۷	۴۷/۰	۷۰
۸۵/۲	۹۳/۳	۹۵/۱	۹۳/۳	۸۸/۹	۶۲/۴	۸۰
۹۴/۶	۹۹/۳	۱۰۰/۰	۹۸/۹	۹۶/۸	۷۰/۳	۹۰



شکل (۹-۲) - اثر pH بر میزان تخریب. شرایط:

۱۰/۰-۳/۰ pH، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۲)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm



شکل (۱۰-۲) - اثر pH بر میزان رنگبری. شرایط:

۱۰۷/۰-۳/۰ pH، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۲)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm

نتایج تجربی ثبت شده (شکل (۹-۲) و (۱۰-۲) و جداول (۱۰-۲) و (۱۱-۲)) به صورت خلاصه در زیر آورده شده است:

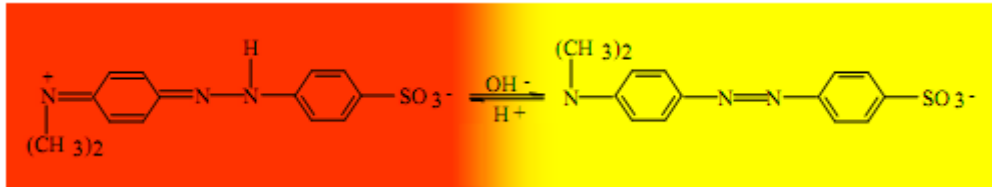
۱- همان طور که نتایج نشان می دهد میزان تخریب و رنگبری در pH خیلی اسیدی (pH=۳) پایین است، دلیل این امر انحلال ZnO در محیط های اسیدی طبق معادله ی زیر می باشد:



۲- $3 < \text{pH} \leq 7$: ZnO دارای نقطه ی بار صفر (نقطه ی بار صفر یا P_{ZC} نقطه ای که دانسیته ی بار الکتریکی سطح برابر صفر می باشد [۶]) برابر ۹ می باشد، لذا سطح ZnO در pH کمتر از ۹ مثبت است [۶۸] از طرف دیگر با توجه به اینکه pK_a متیل اورانژ برابر با ۴ است [۶۹]، لذا در pH های بالاتر از pK_a غلظت فرم آنیونی متیل اورانژ

۱. Point of zero charge

بیشتر از فرم کاتیونی است (شکل ۲-۱۱)، بنابراین با افزایش pH تا ۷ جذب سطحی متیل اورانژ بر روی ZnO افزایش یافته و افزایش تخریب نوری رنگ مشاهده می‌شود.



شکل (۲-۱۱) - ساختار متیل اورانژ در pH های اسیدی و بازی [۲۸]

۳-۷ > pH: در pH های بیشتر از ۷ کاهش در میزان رنگبری و تخریب مشاهده می‌شود.

این امر را به دو دلیل می‌توان توجیه کرد:

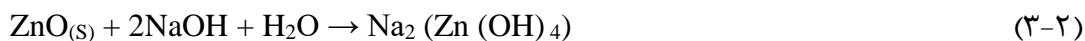
دلیل اول اینکه در pH های بزرگ‌تر از ۷ غلظت OH^- در محلول افزایش یافته و به علت

وجود رقابت بین یون OH^- و فرم آنیونی متیل اورانژ برای جذب سطحی بر روی ZnO،

میزان جذب سطحی MO کاهش یافته و متعاقباً میزان رنگبری و تخریب رنگ نیز

کاهش می‌یابد [۷۰]. دوماً در pH های خیلی بازی (مثلاً $\text{pH}=10$) ZnO، طبق معادله-

ی زیر حل و فعالیت فتوکاتالیستی آن کاهش می‌یابد:



بنابراین با توجه به نتایج، در $\text{pH}=7$ بیشترین میزان تخریب و رنگبری مشاهده شد، لذا $\text{pH}=7$

به عنوان pH بهینه در مطالعات بعدی انتخاب شد.

۲-۸-۳- بررسی میزان نقره نیترات به کار برده شده طی فرایند سنتز

فتوکاتالیست بر فعالیت فتوکاتالیستی

یکی از اهداف مهم در این پروژه بررسی اثر نشان دادن فلز نقره به روش جدید فتولیز بر فعالیت

فتوکاتالیستی ZnO می‌باشد. در این مرحله از پروژه، تخریب نوری رنگ با درصدهای مختلف نقره

مورد آزمایش قرار گرفت.

در این مرحله از پروژه ابتدا نمونه‌های مختلف ZnO-Ag با میلی مول‌های اولیه متفاوت از پیش ماده‌ی نقره نیترات شامل ۰/۳، ۰/۴۵، ۰/۶، ۰/۹ و ۱/۲ میلی مول و زمان تابشده‌ی ۴۰ دقیقه طی فرایند سنتز (نمونه‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب حاوی ۱۶/۷، ۲۱/۶، ۲۳/۲، ۲۵/۱، ۲۶/۰ درصد نقره)، همان‌طور که در بخش (۲-۵-۱) توضیح داده شد سنتز گردید. سپس ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ ppm و pH=۷ تهیه و به بشر ۲۵۰/۰ میلی لیتر منتقل شد و به آن ۲۰/۰ mg از فتوکاتالیست‌های تهیه شده اضافه گردید. مطابق روش کار توضیح داده شده در بخش (۲-۸-۱) جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ اندازه‌گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۱۲) و (۲-۱۳) و شکل‌های (۲-۱۲)، (۲-۱۳) آورده شده است.

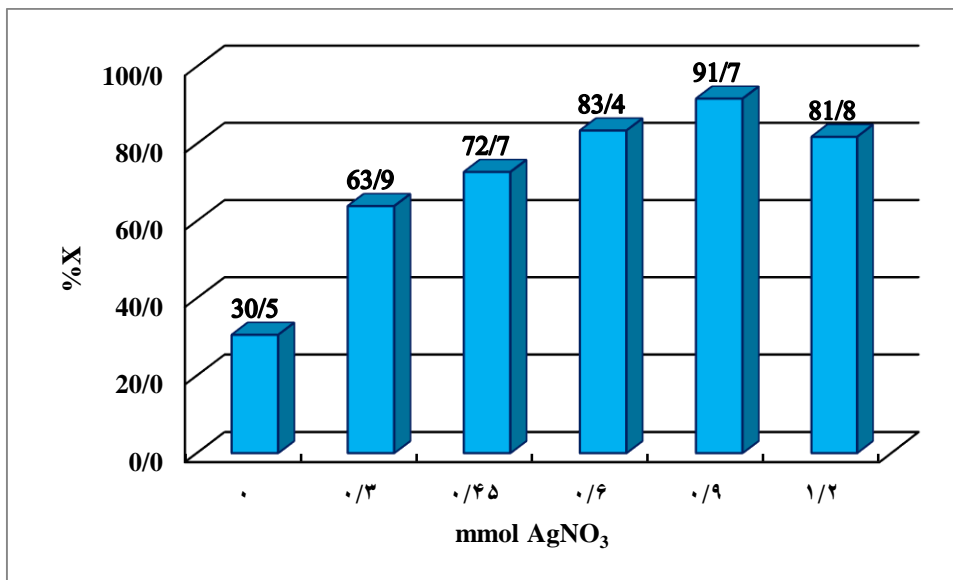
همان‌طور که نتایج داده‌ها نشان می‌دهد با افزایش میزان نقره داپ شده تا ۰/۹ میلی مول از نقره نیترات درصد تخریب و رنگبری افزایش و بعد از این مقدار، تخریب و رنگبری کاهش می‌یابد و بیشترین میزان تخریب و رنگبری مربوط به نمونه ۴ با ۰/۹ میلی مول پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان تابشده‌ی ۴۰ دقیقه طی فرایند سنتز، می‌باشد.

جدول (۲-۱۲) - نتایج حاصل از بررسی میلی مول‌های مختلف نقره نیترات بر تخریب

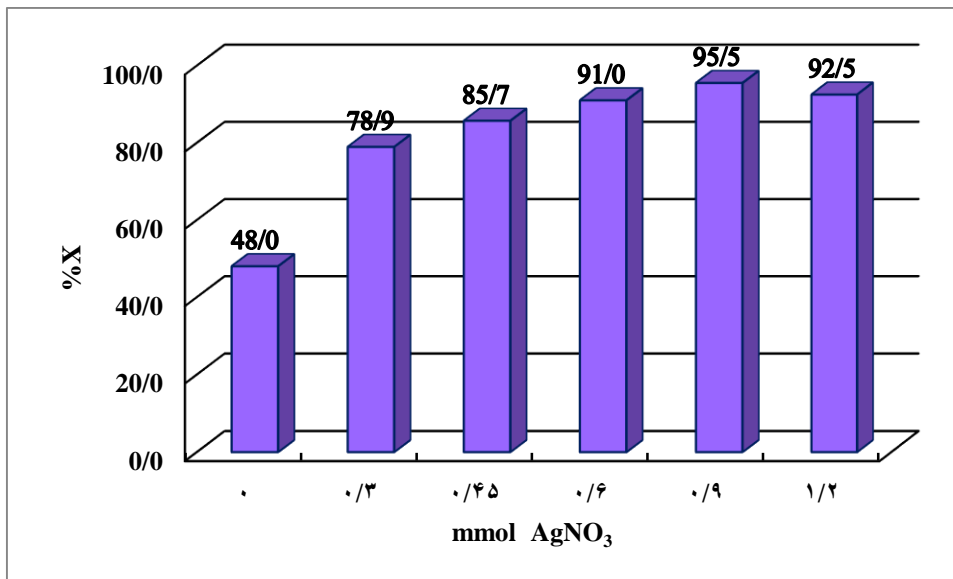
%X						میلی مول نقره نیترات زمان (دقیقه)
۱/۲	۰/۹	۰/۶	۰/۴۵	۰/۳	۰/۰	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۱۱/۰	۱۲/۵	۵/۹	۸/۹	۴/۹	۰/۴	۱۰
۲۱/۳	۲۴/۹	۲۱/۳	۱۶/۰	۱۳/۰	۲/۸	۲۰
۳۱/۲	۳۶/۷	۳۱/۷	۲۰/۵	۲۴/۲	۷/۴	۳۰
۴۲/۲	۵۰/۰	۴۳/۸	۳۴/۸	۳۰/۲	۱۲/۴	۴۰
۵۷/۴	۶۴/۲	۵۷/۲	۴۶/۱	۴۲/۵	۱۸/۱	۵۰
۶۸/۱	۸۰/۴	۶۹/۰	۵۹/۰	۵۶/۱	۲۴/۵	۶۰
۸۱/۸	۹۱/۷	۸۳/۴	۷۲/۷	۶۳/۹	۳۰/۵	۷۰
۹۳/۰	۹۷/۰	۹۲/۸	۸۹/۱	۷۶/۱	۳۸/۷	۸۰
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۸/۳	۹۵/۹	۸۷/۰	۴۷/۲	۹۰

جدول (۲-۱۳) - نتایج حاصل از بررسی میلی مول‌های مختلف نقره نیترات بر رنگبری

%X						میلی مول نقره نیترات زمان (دقیقه)
۱/۲	۰/۹	۰/۶	۰/۴۵	۰/۳	۰/۰	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۱۴/۸	۱۵/۷	۱۲/۴	۱۴/۳	۱۱/۵	۳/۳	۱۰
۳۰/۴	۳۱/۷	۳۰/۶	۲۵/۷	۲۳/۳	۱۰/۵	۲۰
۴۵/۷	۴۳/۷	۴۳/۵	۳۶/۵	۳۵/۴	۱۷/۵	۳۰
۵۹/۸	۵۶/۸	۵۶/۵	۴۹/۲	۴۵/۱	۲۴/۶	۴۰
۷۰/۶	۶۹/۵	۶۹/۴	۶۱/۴	۵۸/۸	۳۲/۸	۵۰
۸۳/۱	۸۲/۲	۸۰/۴	۷۳/۸	۶۹/۴	۴۰/۵	۶۰
۹۲/۵	۹۵/۵	۹۱/۰	۸۵/۷	۷۸/۹	۴۸/۰	۷۰
۹۸/۳	۹۹/۵	۹۶/۶	۹۵/۱	۸۹/۱	۵۷/۱	۸۰
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۶/۰	۶۵/۷	۹۰



شکل (۲-۱۲) - اثر میزان نقره نیترات به کار برده شده طی فرایند سنتز بر تخریب، در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm



شکل (۲-۱۳)- اثر میزان نقره نیترات به کار برده شده طی فرایند سنتز بر رنگبری در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm

همان طور که در بخش (۱-۱۱-۱) توضیح داده شد نقره داپ شده روی سطح نیمه هادی به صورت یک حفره^۱ عمل می کند و مانع از باز ترکیب الکترون- حفره تولید شده در نیمه رسانا می شود. الکترون های به دام انداخته شده در فلز نقره سریع تر می توانند با O₂ موجود در سطح ZnO واکنش داده (معادله ۲-۸) و واکنش فتوکاتالیستی تخریب رنگ را سرعت دهند، همچنین حفره ی تولید شده در باند ظرفیت به راحتی و سریع تر با OH⁻ واکنش داده و تولید هیدروکسیل رادیکال افزایش می یابد. [۳۵ و ۵۶ و ۵۷ و ۵۸ و ۵۹ و ۶۰ و ۶۲ و ۶۳ و ۶۴ و ۷۱ و ۷۲ و ۷۳]. رنج پاسخ دهی نیمه هادی را به نور، به ناحیه ی مرئی نیز افزایش می یابد [۷۱]. نهایتاً عوامل ذکر شده باعث افزایش سرعت فرایند تخریب و رنگبری به صورت هم زمان با افزایش نقره داپ شده می شود.

کاهش فعالیت فتوکاتالیستی ZnO-Ag در غلظت های بالای نقره می تواند نتیجه ی دو عامل زیر

باشد:

۱. Sink

۱- هم‌زمان با افزایش میزان نقره‌ی داپ شده، انباشتگی بیش از حد الکترون در نقره می‌تواند حفره را جذب، و باز ترکیب صورت گیرد، و تبدیل به یک مرکز باز ترکیب الکترون-حفره شود [۳۵ و ۵۸ و ۵۹ و ۶۲ و ۶۳ و ۷۳].

۲- با افزایش میزان نقره‌ی داپ شده، مکان‌های قابل دسترس سطح ZnO جهت انجام واکنش‌های تخریب رنگ کاهش می‌یابد و بخشی از نور UV برخوردی به سطح فتوکاتالیست توسط نقره جذب و کاهشی در تولید حامل‌های بار (e^- , h^+) به وجود می‌آید [۳۵ و ۷۲ و ۵۸].

نتایج حاصله نشان می‌دهد که نمونه ۴ با ۲۵/۱ درصد نقره، بیشترین کارایی فتوکاتالیستی را دارا می‌باشد، به همین دلیل نمونه ۴ با ۰/۹ میلی مول نقره نیترات به عنوان پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان تابشده‌ی ۴۰ دقیقه طی فرایند سنتز، برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

۲-۸-۴- بررسی اثر زمان تابشده‌ی طی فرایند سنتز فتوکاتالیست بر فعالیت فتوکاتالیستی

در مطالعات انجام شده سنتز نانو ذرات به روش فتولیز مشخص شده است که مدت زمان تابشده‌ی می‌تواند بر اندازه و مقدار نانو نقره‌ی تشکیل شده تأثیر بگذارد. آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد با افزایش زمان تابشده‌ی تشکیل نانو ذرات و امکان تجمع آن‌ها افزایش می‌یابد، که باعث بزرگ شدن اندازه‌ی آن‌ها می‌شود [۷۴ و ۷۵ و ۷۶] این تغییر اندازه می‌تواند باعث تغییر خاصیت فتوکاتالیستی نانو ذرات شود.

به منظور بررسی اثر اندازه‌ی نانو ذرات نقره بر خواص فتوکاتالیستی ZnO-Ag، نمونه‌هایی با ۰/۹ میلی مول پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان‌های تابشده‌ی متفاوت ۱۰ دقیقه (نمونه‌ی ۶ حاوی ۶/۳ درصد نقره)، ۴۰ دقیقه (نمونه‌ی ۴ حاوی ۲۵/۱ درصد نقره)، ۶۰ دقیقه (نمونه‌ی ۷ حاوی ۲۸/۰

درصد نقره)، ۸۰ دقیقه (نمونه‌ی ۸ حاوی ۳۱/۰ درصد نقره) و ۱۰۰ دقیقه (نمونه‌ی ۹ حاوی ۳۵/۰ درصد نقره) سنتز و به کار برده شد. به منظور بررسی میزان تخریب و رنگبری، به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ ppm متیل اورانژ با pH=۷ تهیه شده، ۲۰/۰ mg از نمونه‌های ذکر شده اضافه گردید. مطابق روش کار توضیح داده شده در بخش (۱-۸-۲) جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ اندازه‌گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۱۴-۲) و (۱۵-۲) و شکل‌های (۱۴-۲)، (۱۵-۲) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد زمان‌های تابش کم (۱۰ دقیقه) به دلیل اینکه نانو ذرات نقره‌ی کمتری تشکیل می‌شود خاصیت فتوکاتالیستی ZnO-Ag کاهش می‌یابد. زمان‌های تابشدهی بالا (۱۰۰ و ۸۰) با وجود تشکیل نانو ذرات نقره‌ی بیشتر، به دلیل کاهش مکان‌های قابل دسترس سطح ZnO جهت انجام واکنش‌های تخریب رنگ و تبدیل نقره به یک مرکز باز ترکیب الکترون-حفره کاهش فعالیت فتوکاتالیستی مشاهده می‌شود. طبق نتایج حاصل از آزمایش‌های فتوکاتالیستی ZnO-Ag، بیشترین میزان تخریب و رنگبری مربوط به نمونه‌ی ۴ با ۰/۹ میلی مول پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان تابشدهی ۴۰ دقیقه و نمونه‌ی ۷ با ۰/۹ میلی مول پیش ماده‌ی نقره نیترات و زمان تابشدهی ۶۰ دقیقه می‌باشد و کارایی تقریباً یکسانی دارند. به منظور کاهش زمان سنتز، نمونه‌ی ۴ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

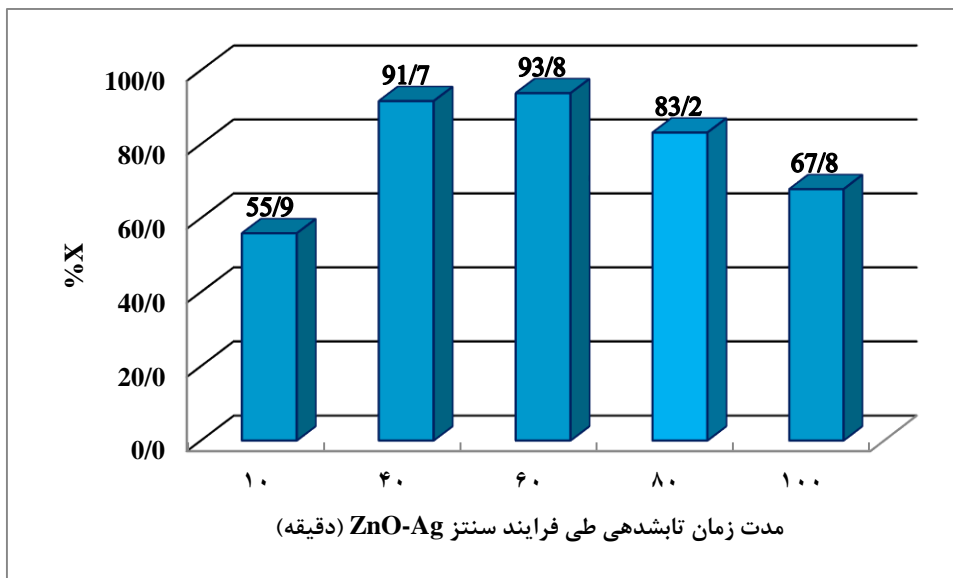
جدول (۱۴-۲) - اثر میزان زمان تابشدهی طی فرایند سنتز ZnO-Ag بر تخریب

%X					زمان تابشدهی (دقیقه)
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۱۰	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۳/۵	۶/۷	۱۵/۵	۱۲/۵	۲/۹	۱۰
۱۱/۷	۱۵/۱	۲۳/۷	۲۴/۹	۹/۷	۲۰
۲۰/۸	۲۴/۲	۳۶/۸	۳۶/۷	۱۷/۶	۳۰
۳۲/۲	۴۲/۸	۵۰/۹	۵۰/۰	۲۶/۲	۴۰
۴۵/۲	۵۵/۱	۶۶/۰	۶۴/۲	۳۴/۴	۵۰
۵۵/۵	۶۸/۸	۸۲/۵	۸۰/۴	۴۵/۵	۶۰

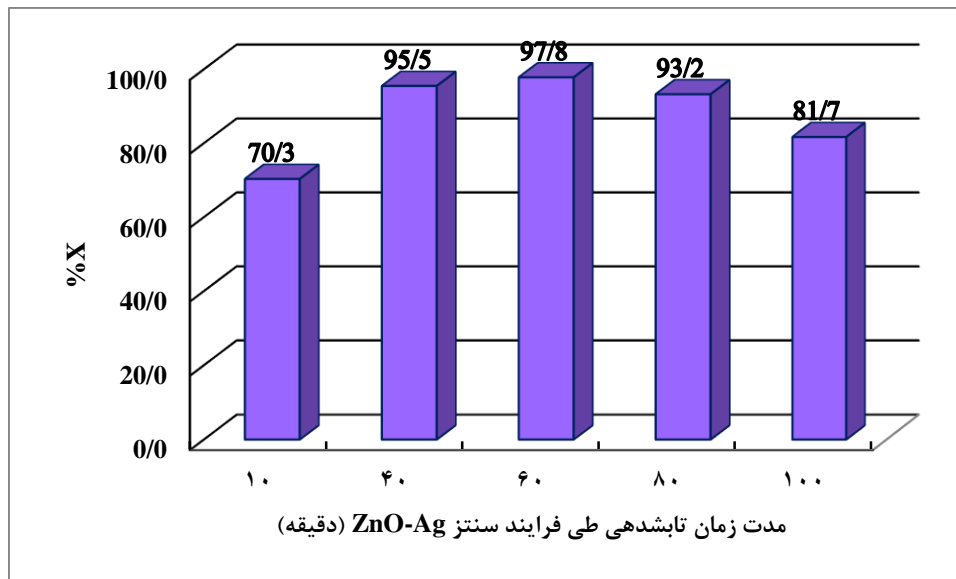
۶۷/۸	۸۳/۲	۹۳/۸	۹۱/۷	۵۵/۹	۷۰
۸۲/۳	۹۳/۰	۱۰۰/۰	۹۷/۰	۶۷/۴	۸۰
۹۰/۵	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۷۵/۵	۹۰

جدول (۲-۱۵) - اثر میزان تابشدهی طی فرایند سنتز ZnO-Ag بر رنگبری

%X					زمان تابشدهی (دقیقه)
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۱۰	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۸/۶	۱۱/۸	۱۶/۸	۱۵/۷	۷/۶	۱۰
۲۱/۲	۲۴/۹	۳۶/۲	۳۱/۷	۱۸/۵	۲۰
۳۳/۶	۳۶/۴	۵۱/۰	۴۳/۷	۲۹/۴	۳۰
۴۶/۲	۵۸/۴	۶۶/۱	۵۶/۸	۳۹/۲	۴۰
۵۸/۲	۷۱/۲	۸۰/۳	۶۹/۵	۴۹/۳	۵۰
۷۰/۶	۸۲/۹	۹۲/۲	۸۲/۲	۶۰/۱	۶۰
۸۱/۷	۹۳/۲	۹۷/۸	۹۵/۵	۷۰/۳	۷۰
۹۰/۹	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۹/۵	۸۰/۱	۸۰
۹۷/۵	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۸۹/۵	۹۰



شکل (۲-۱۴) - اثر میزان تابشدهی بر تخریب طی فرایند سنتز ZnO-Ag در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm



شکل (۲-۱۵) - اثر میزان تابشدهی بر رنگبری طی فرایند سنتز ZnO-Ag در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۲۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm

۲-۸-۵- میزان کاتالیست

اثر مقدار فتوکاتالیست بر تخریب و رنگبری در محدوده‌ی ۵/۰-۳۵/۰ mg از فتوکاتالیست

بررسی و به صورت زیر عمل شد:

۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ با غلظت ۱۰/۰ ppm و pH=۷/۰ تهیه شد و به یک

بشر ۲۵/۰ میلی لیتری منتقل شد. در محدوده‌ی ۵/۰-۳۵/۰ mg از نمونه‌ی ۴ (ZnO-Ag) با پیش

ماده‌ی ۰/۹ میلی مول از نقره نیترات و زمان تابشدهی ۴۰ دقیقه) به آن افزوده شد. مطابق روش کار

توضیح داده شده در بخش (۲-۸-۱) جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ اندازه‌گیری شد و

کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۱۶) و (۲-۱۷) و شکل‌های (۲-۱۶)، (۲-۱۷)،

آورده شده است.

مطالعه‌ی داده‌های حاصل از تخریب و رنگبری، نشان می‌دهد هم‌زمان با افزایش مقدار

کاتالیست به کار برده شده تا ۳۰ mg میزان تخریب و رنگبری افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار

کاتالیست به ۳۵ mg کاهش در تخریب و رنگبری مشاهده می‌شود. علت این امر را می‌توان این‌گونه

توجیه کرد که با افزایش مقدار کاتالیست، سایت‌های فعال در سطح فتوکاتالیست افزایش می‌یابد، به

دنبال آن جذب فوتون و رنگ و در نتیجه تشکیل تعداد هیدروکسیل رادیکال و سوپر اکسید رادیکال افزایش می‌یابد که موجب افزایش تخریب و رنگبری می‌شود [۲۴ و ۷۷ و ۷۸ و ۷۹]. کاهش می‌یابد که در تخریب و رنگبری با افزایش مقدار کاتالیست مشاهده می‌شود نتیجه دو دلیل ذکر شده در زیر باشد:

۱- در غلظت‌های بالای کاتالیست، هم‌زمان با افزایش تمایل به تجمع (بر همکنش ذره-ذره) ذرات جامد کاتالیست، سطح مقطع قابل دسترس برای جذب نور و رنگ کاهش می‌یابد و افتی در سرعت تخریب و رنگبری مشاهده می‌شود.

۲- افزایش مقدار کاتالیست بیشتر از مقدار بهینه، کدر شدن محلول و به دنبال آن کاهش نفوذ نور به داخل محلول را خواهد داشت [۲۴ و ۷۱ و ۷۷ و ۷۸ و ۷۹ و ۸۰].

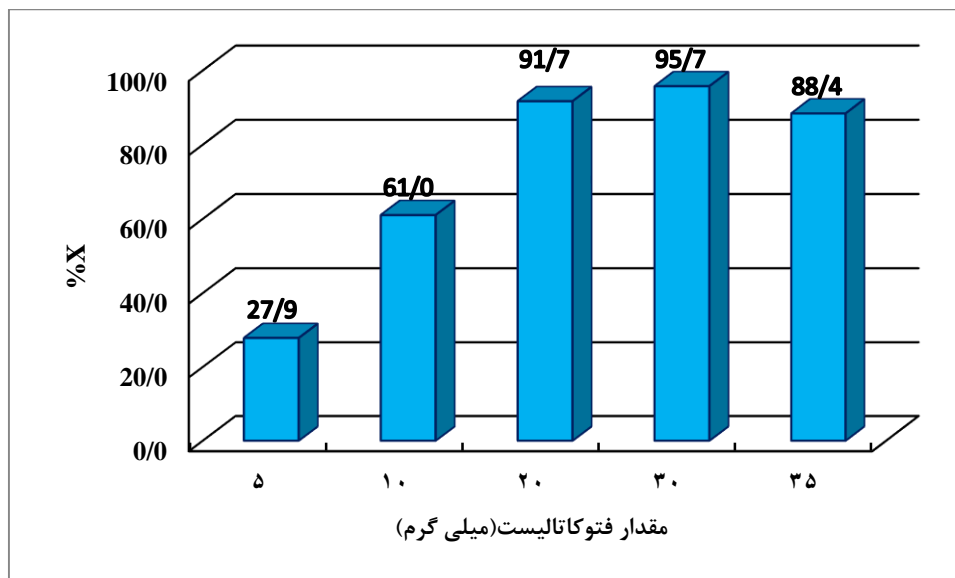
طبق نتایج بدست آمده، بررسی‌های بعدی در حضور ۳۰ mg از فتوکاتالیست انجام گرفت.

جدول (۲-۱۶) - نتایج حاصل از مقدار فتوکاتالیست بر تخریب

%X					میلی گرم کاتالیست زمان (دقیقه)
۳۵	۳۰	۲۰	۱۰	۵	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۶/۶	۷/۱	۱۲/۵	۳/۷	۲/۱	۱۰
۱۸/۹	۱۷/۰	۲۴/۹	۹/۸	۵/۲	۲۰
۳۱/۲	۲۹/۱	۳۶/۷	۱۷/۶	۹/۱	۳۰
۴۴/۹	۴۴/۰	۵۰/۰	۲۶/۱	۱۳/۶	۴۰
۵۹/۷	۶۳/۳	۶۲/۸	۳۶/۶	۱۸/۸	۵۰
۷۵/۱	۸۳/۳	۸۰/۴	۴۷/۸	۲۳/۳	۶۰
۸۸/۴	۹۵/۷	۹۱/۷	۶۱/۰	۲۷/۹	۷۰
۹۵/۶	۹۸/۹	۹۷/۰	۷۵/۶	۳۲/۸	۸۰
۹۷/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۸۸/۸	۳۷/۳	۹۰

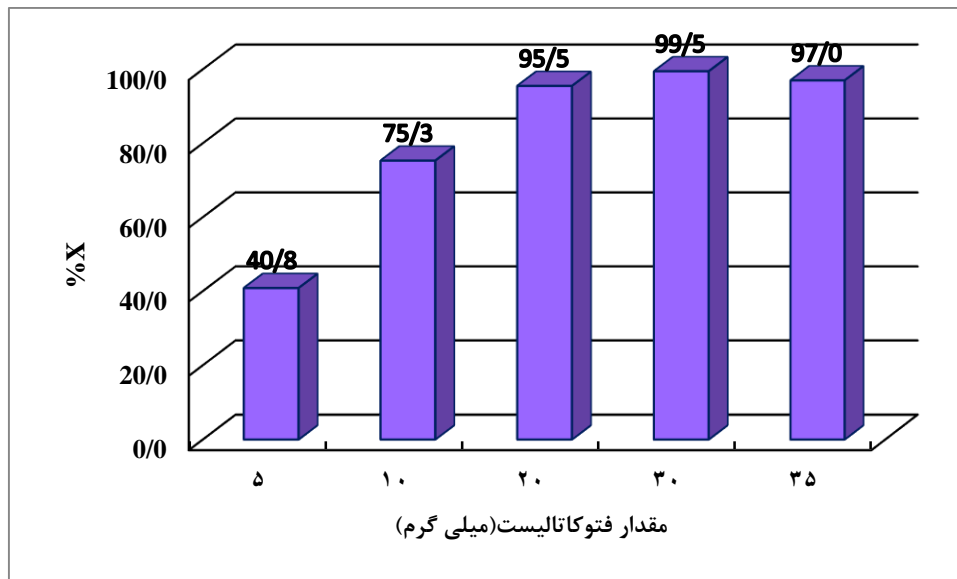
جدول (۲-۱۷) - نتایج حاصل از مقدار فتوکاتالیست بر رنگبری

%X					میلی گرم کاتالیست زمان (دقیقه)
۳۵	۳۰	۲۰	۱۰	۵	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۱۷/۰	۱۳/۵	۱۵/۷	۷/۵	۵/۷	۱۰
۳۳/۸	۲۸/۰	۳۱/۷	۱۷/۰	۱۱/۵	۲۰
۴۹/۰	۴۳/۲	۴۳/۷	۲۷/۸	۱۷/۶	۳۰
۶۳/۳	۶۱/۲	۵۶/۸	۳۸/۱	۲۳/۵	۴۰
۷۵/۸	۷۶/۹	۶۹/۵	۵۰/۷	۲۹/۸	۵۰
۹۰/۳	۹۱/۶	۸۲/۲	۶۲/۸	۳۵/۷	۶۰
۹۷/۰	۹۹/۵	۹۵/۵	۷۵/۳	۴۰/۸	۷۰
۹۹/۰	۱۰۰/۰	۹۹/۵	۸۷/۴	۴۶/۸	۸۰
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۶/۱	۵۲/۳	۹۰



شکل (۲-۱۶) - اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر تخریب در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط:

pH=۷/۰، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm، میلی گرم‌های متفاوت از فتوکاتالیست (نمونه ۴)



شکل (۲-۱۷) اثر مقدار گرم فتوکاتالیست بر رنگبری در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط:

pH=۷/۰، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm، میلی گرم‌های متفاوت از فتوکاتالیست (نمونه ۴)

۲-۸-۶- غلظت اولیه‌ی رنگ

یکی از پارامترهای مهم که می‌تواند بر میزان تخریب و رنگبری تأثیر بگذارد غلظت اولیه‌ی رنگ است. آزمایش‌های مربوط به این مرحله، با انجام فرایند تخریب و رنگبری در محدوده‌ی ۲۰-۵ ppm از متیل اورانژ، در شرایط بهینه‌ی بدست آمده در مراحل قبل انجام شد. همانند روش کار در مراحل قبل، ۱۰۰/۰ ml محلول متیل اورانژ در محدوده‌ی غلظتی ۲۰/۰-۵/۰ ppm با pH=۷ تهیه و به یک بشر ۲۵۰/۰ ml منتقل شد، سپس به آن ۳۰ mg از کاتالیست افزوده شد. مطابق روش کار توضیح داده شده در بخش (۲-۸-۱) جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ اندازه‌گیری شد و کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۱۸) و (۲-۱۹) و شکل‌های (۲-۱۸)، (۲-۱۹)، آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ متیل اورانژ میزان تخریب و رنگبری کاهش می‌یابد. در توجیه این پدیده می‌توان دو دلیل زیر را ذکر کرد:

۱- در غلظت‌های بالای رنگ، به دلیل جذب بالای مولکول‌های رنگ روی سطح

فتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال برای جذب OH^- و O_2 و تولید OH^\bullet و O_2^\bullet که

اکسید کننده‌های اصلی طی فرایند فتوکاتالیستی هستند کاهش می‌یابد.

۲- با پررنگ شدن محلول نیز، با جذب بیشتر نور ورودی به محلول توسط مولکول‌های

رنگ، کاهش در میزان نور جذب شده توسط فتوکاتالیست به وجود می‌آید که باعث

کاهش انجام واکنش‌های تخریب فتوکاتالیستی می‌شود [۷۱ و ۸۰ و ۸۱].

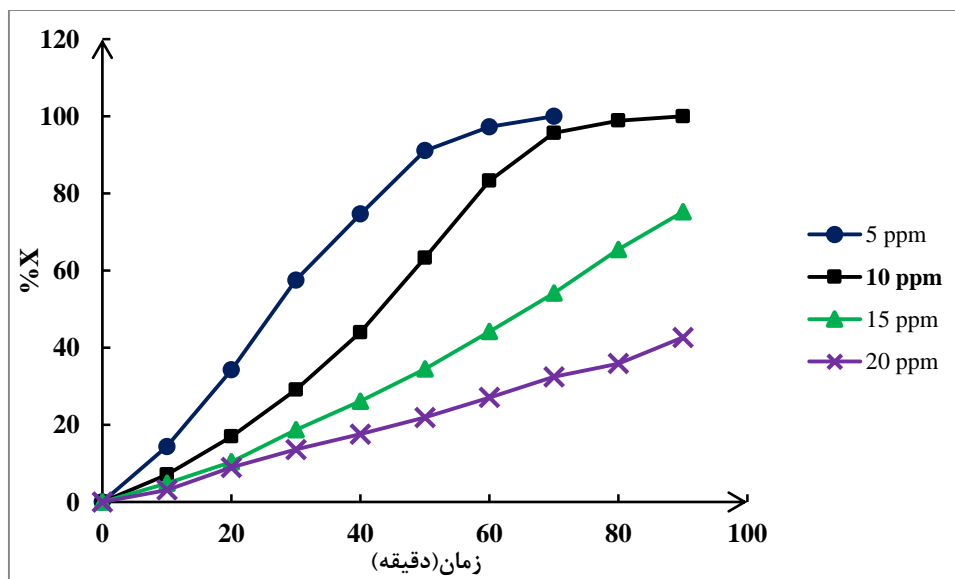
طبق نتایج حاصله، غلظت ۱۰/۰ ppm رنگ برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر تخریب

%X				
۲۰	۱۵	۱۰	۵	غلظت (ppm) زمان (دقیقه)
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۳/۱	۴/۹	۷/۱	۱۴/۴	۱۰
۹/۰	۱۰/۴	۱۷/۰	۳۴/۲	۲۰
۱۳/۶	۱۸/۸	۲۹/۱	۵۷/۵	۳۰
۱۷/۶	۲۶/۲	۴۴/۰	۷۴/۷	۴۰
۲۱/۹	۳۴/۵	۶۳/۳	۹۱/۱	۵۰
۲۷/۱	۴۴/۲	۸۳/۳	۹۷/۳	۶۰
۳۲/۵	۵۴/۲	۹۵/۷	۱۰۰/۰	۷۰
۳۵/۹	۶۵/۵	۹۸/۹	۱۰۰/۰	۸۰
۴۲/۷	۷۵/۲	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۰

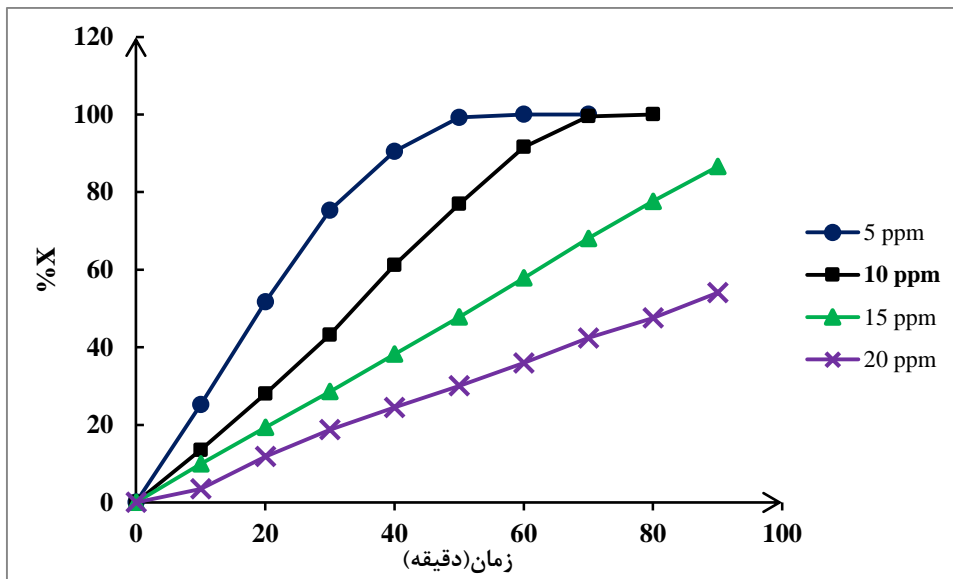
جدول (۲-۱۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر رنگبری

%X				غلظت (ppm) زمان (دقیقه)
۲۰	۱۵	۱۰	۵	
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۳/۵	۹/۹	۱۳/۵	۲۵/۲	۱۰
۱۱/۸	۱۹/۳	۲۸/۰	۵۱/۷	۲۰
۱۸/۷	۲۸/۵	۴۳/۲	۷۵/۳	۳۰
۲۴/۵	۳۸/۲	۶۱/۲	۹۰/۵	۴۰
۳۰/۱	۴۷/۸	۷۶/۹	۹۹/۲	۵۰
۳۵/۹	۵۷/۹	۹۱/۶	۱۰۰/۰	۶۰
۴۲/۴	۶۸/۰	۹۹/۵	۱۰۰/۰	۷۰
۴۷/۵	۷۷/۶	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۸۰
۵۴/۱	۸۶/۶	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۰



شکل (۲-۱۸) - اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر تخریب. شرایط:

۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت‌های متفاوت، pH=۷/۰



شکل (۲-۱۹) - اثر غلظت اولیه‌ی رنگ بر رنگبری. شرایط:

$pH=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت‌های متفاوت

۲-۸-۷- اثر هم زدن محلول

در این مرحله از پروژه اثر هم خوردن محلول بر واکنش تخریب فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور $100/0$ ml محلول $10/0$ ppm از متیل اورانژ با $pH=7$ تهیه و به یک بشر $250/0$ ml منتقل شد، مقدار $30/0$ mg فتوکاتالیست به آن اضافه گردید. محلول به مدت ۴۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفت با این تفاوت که این بار مخلوط بر روی همزن مغناطیسی قرار نگرفت. پس از اطمینان از اتمام جذب سطحی $2/0$ میلی لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شده و به منظور جداسازی ذرات فتوکاتالیست، به مدت ۵ دقیقه با سرعت 3000 دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد. جذب این محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و محلول به مخلوط اصلی بر گردانده شد سپس مخلوط واکنش در داخل فتوراکتور قرار داده شد و لامپ UV روشن گردید. در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فتوشیمیایی حجم‌های $2/0$ میلی لیتری از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل پس از جداسازی فتوکاتالیست، جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴

نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جداول (۲۰-۲) و (۲۱-۲) و شکل‌های (۲۰-۲) و (۲۱-۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد در اثر هم خوردن محلول میزان تخریب و رنگبری افزایش یافته است. در واقع با هم خوردن محلول میزان تعداد برخوردها و سطح تماس بین رنگ و فتوکاتالیست زیاد می‌شود. هم‌چنین درصد اکسیژن ورودی به محلول و غلظت آن داخل محلول افزایش می‌یابد. همان‌طور که در معادله‌ی (۲-۴) و (۲-۵) مشاهده می‌شود اکسیژن موجود در محلول با به دام انداختن الکترون اولاً از باز ترکیب آن با حفره جلوگیری، ثانیاً تولید O_2^- می‌کند و نهایتاً تولید OH^\cdot می‌کند که سبب افزایش سرعت تخریب و رنگبری می‌شود [۸۲].



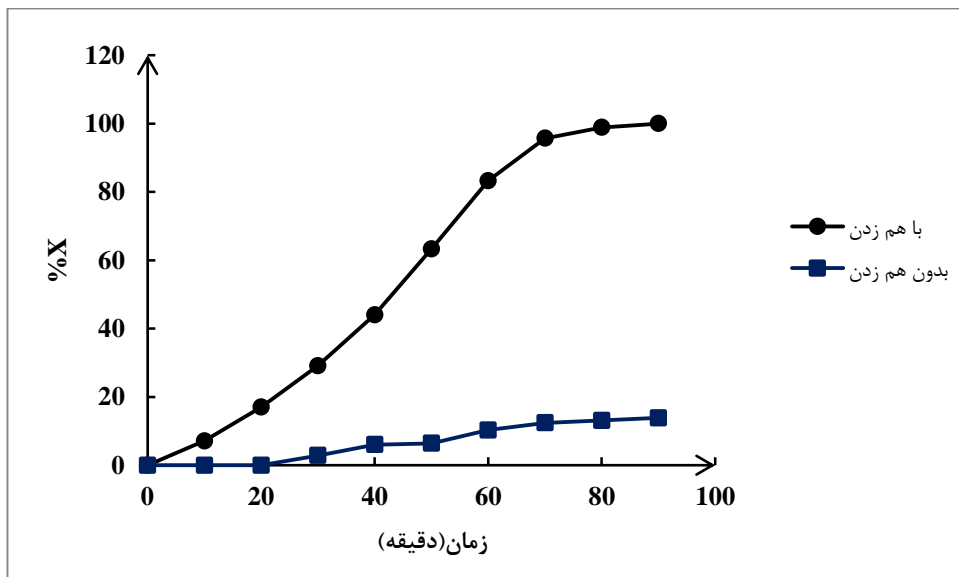
جدول (۲۰-۲) - نتایج حاصل از هم زدن محلول بر تخریب

%X		
بدون هم زدن	با هم زدن	اثر هم خوردن زمان (دقیقه)
۰/۰	۰/۰	۰
۰/۰	۷/۱	۱۰
۰/۰	۱۷/۰	۲۰
۲/۸	۲۹/۱	۳۰
۶/۰	۴۴/۰	۴۰
۶/۴	۶۳/۳	۵۰
۱۰/۳	۸۳/۳	۶۰
۱۲/۴	۹۵/۷	۷۰
۱۳/۱	۹۸/۹	۸۰
۱۳/۸	۱۰۰/۰	۹۰

جدول (۲۱-۲) - نتایج حاصل از هم زدن محلول بر رنگبری

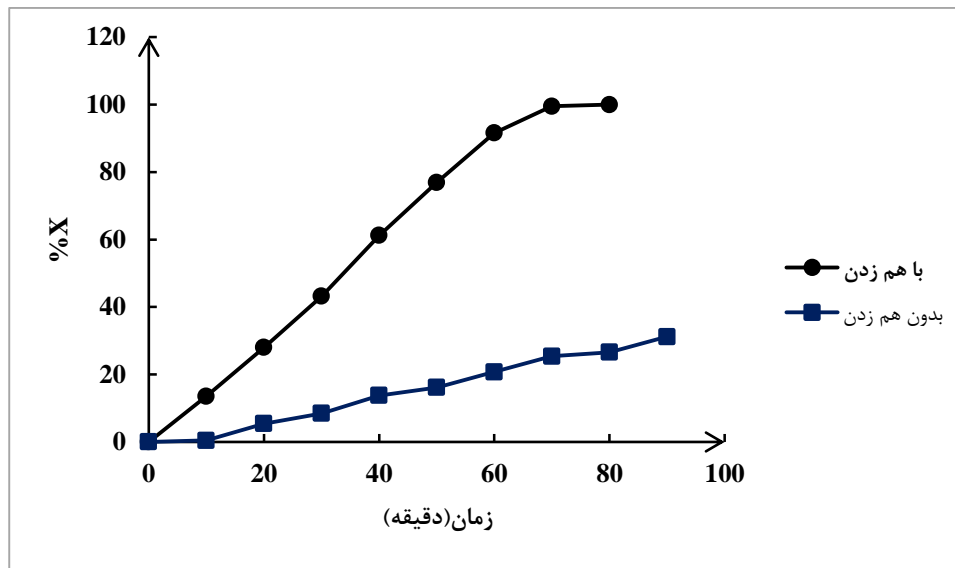
%X		
بدون هم زدن	با هم زدن	اثر هم خوردن زمان (دقیقه)

۰/۰	۰/۰	۰
۰/۰	۱۳/۵	۱۰
۵/۴	۲۸/۰	۲۰
۸/۵	۴۳/۲	۳۰
۱۳/۷	۶۱/۲	۴۰
۱۶/۱	۷۶/۹	۵۰
۲۰/۷	۹۱/۶	۶۰
۲۵/۴	۹۹/۵	۷۰
۲۶/۶	۱۰۰/۰	۸۰
۳۱/۲	۱۰۰/۰	۹۰



شکل (۲۰-۲) - اثر هم زدن بر تخریب. شرایط:

۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm، pH=۷/۰



شکل (۲-۲۱) - اثر هم زدن بر رنگبری. شرایط:

$\text{pH}=7/0$ ، $30/0$ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، $100/0$ میلی لیتر متیل اورانژ $10/0$ ppm

در طی واکنش‌های تخریب فتوکاتالیستی، عوامل اکسندۀ نقش مهم و اصلی را در تخریب و رنگبری رنگ بر عهده دارند. یکی از عوامل اکسندۀ O_2 موجود در سطح فتوکاتالیست می‌باشد. جهت بررسی میزان تأثیر O_2 طی فرایند تخریب و رنگبری، آزمایش (۲-۸-۷) در شرایط بهینه انجام شد.

۲-۸-۸- بررسی اثر اکسیژن محلول

برای تأیید نقش اکسیژن به عنوان یک عامل اکسندۀ در تخریب و رنگبری آزمایش‌های مربوطه در جو اتمسفر و جو نیتروژن در شرایط بهینه صورت گرفت. همانند روش کار در مراحل قبل، $100/0$ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت $10/0$ ppm و $\text{pH}=7$ تهیه و به یک بشر $250/0$ ml منتقل شد، سپس به آن $30/0$ mg از کاتالیست افزوده شد. سپس به مدت ۳ دقیقه گاز نیتروژن به منظور خروج اکسیژن، از داخل محلول عبور داده شد سپس مطابق روش کار توضیح داده شده در بخش (۲-۸-۱) جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که دمیده شدن گاز تا پایان واکنش فتوشیمیایی ادامه یافت و کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۲۲) و (۲-۲۳) و شکل‌های (۲-۲۲)، (۲-۲۳)، آورده شده است. از نتایج بدست آمده می‌توان استنباط کرد

که در شرایط معمولی جو اتمسفر به دلیل وجود اکسیژن داخل محلول، درصد تخریب و رنگبری افزایش می‌یابد. اکسیژن طبق معادله‌ی (۲-۴) و (۲-۵) که در بخش (۲-۸-۶) آورده شده است، تولید فرم‌های فعال اکسنده می‌کند که می‌توانند در واکنش تخریب نوری رنگ شرکت کنند.

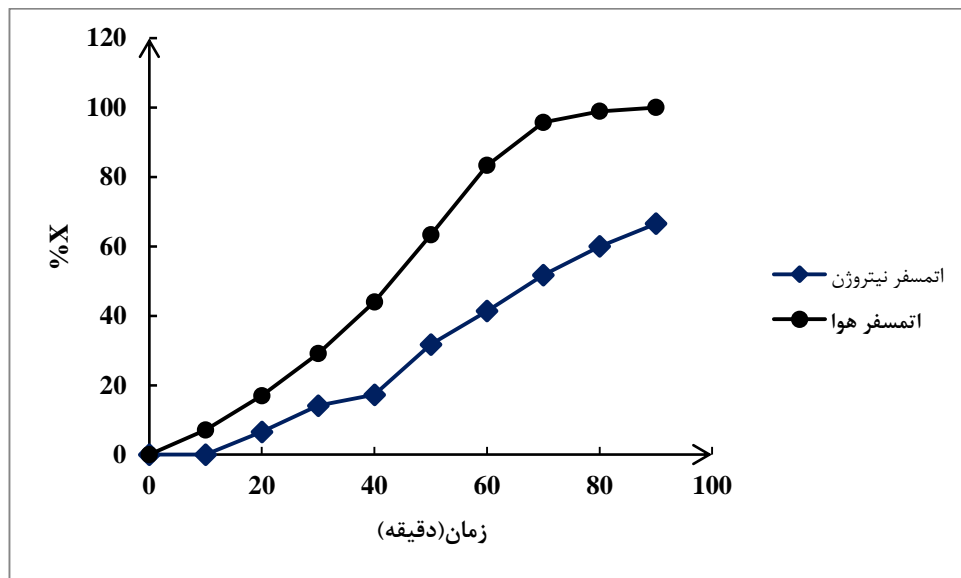
جدول (۲-۲۲) - نتایج حاصل از اکسیژن محلول بر تخریب

%X		
اتم‌سفر نیتروژن	اتم‌سفر هوا	اتم‌سفر زمان (دقیقه)
۰/۰	۰/۰	۰
۰/۰	۷/۱	۱۰
۶/۶	۱۷/۰	۲۰
۱۴/۱	۲۹/۱	۳۰
۱۷/۲	۴۴/۰	۴۰
۳۱/۷	۶۳/۳	۵۰
۴۱/۴	۸۳/۳	۶۰
۵۱/۷	۹۵/۷	۷۰
۶۰/۰	۹۸/۹	۸۰
۶۶/۶	۱۰۰/۰	۹۰

جدول (۲-۲۳) - نتایج حاصل از اکسیژن محلول بر رنگبری

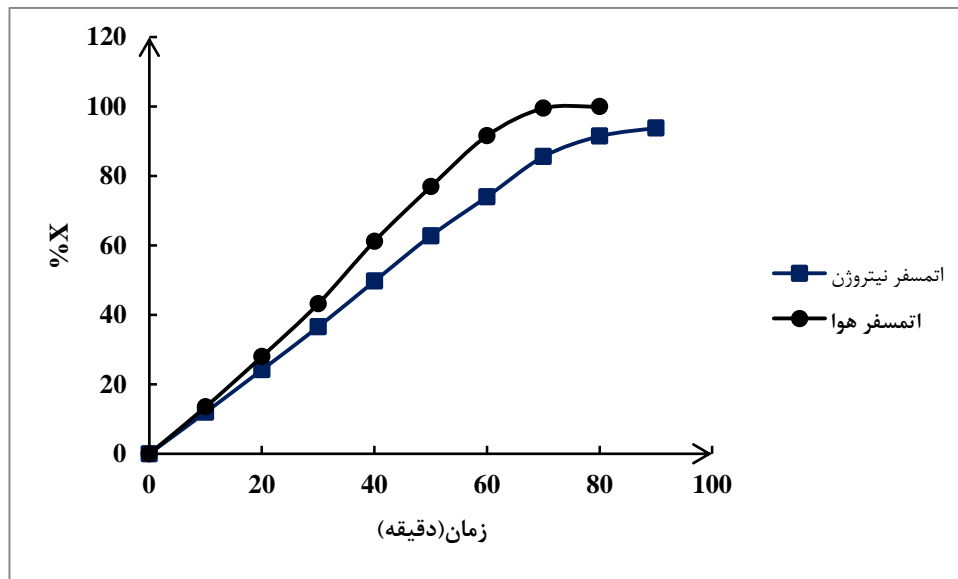
%X

اتمسفِر نیترُوژن	اتمسفِر هوا	اتمسفِر زمان (دقیقه)
۰/۰	۰/۰	۰
۱۲/۰	۱۳/۵	۱۰
۲۴/۲	۲۸/۰	۲۰
۳۶/۵	۴۳/۲	۳۰
۴۹/۷	۶۱/۲	۴۰
۶۲/۸	۷۶/۹	۵۰
۷۴/۰	۹۱/۶	۶۰
۸۵/۶	۹۹/۵	۷۰
۹۱/۵	۱۰۰/۰	۸۰
۹۳/۸	۱۰۰/۰	۹۰



شکل (۲-۲۲) - اثر اکسیژن محلول بر تخریب. شرایط:

pH=7/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm



شکل (۲-۲۳) - اثر اکسیژن محلول بر رنگبری. شرایط:

pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست (نمونه ۴)، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm

۲-۸-۹- شرایط بهینه

با توجه به شرایط بدست آمده از بررسی و پارامترهای مؤثر بر راندمان واکنش فتوکاتالیستی

تخریب رنگ، شرایط بهینه‌ی زیر گزارش می‌شود:

- ✓ pH محلول رنگ متیل اورانژ ۷
- ✓ پیش ماده‌ی اولیه‌ی نقره نیترات ۰/۹ میلی مول طی فرایند سنتز
- ✓ زمان تابشده‌ی ۴۰ دقیقه طی فرایند سنتز
- ✓ مقدار فتوکاتالیست ۳۰/۰ میلی گرم
- ✓ غلظت اولیه‌ی رنگ ۱۰/۰ ppm
- ✓ هم زدن محلول در اتمسفر هوای معمولی

۲-۸-۱۰- بررسی مزاحمت

وجود یون‌های معدنی در پساب‌های رنگی نساجی متداول است. در رنگرزی به صورت قابل

ملاحظه‌ای از مواد شیمیایی مانند سود، آمونیاک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و غیره استفاده

می‌شود [۶]. از این جهت شناخت و بررسی ترکیبات آلی و غیر آلی موجود در فاضلاب‌ها و تأثیر آن‌ها بر عملکرد سیستم فتوکاتالیستی ضروری می‌باشد.

به این منظور به صورت زیر عمل شد: ابتدا تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست و در غیاب هر گونه یون دیگر در شرایط بهینه برای ۵ بار تکراری اندازه‌گیری شد و میانگین و انحراف استاندارد (s) درصد تخریب و رنگبری محاسبه گردید. سپس میزان درصد تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست و غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر یون مزاحم اندازه‌گیری گردید. اگر در حضور یون مزاحم درصد تخریب و رنگبری کمتر از $\pm 3S$ تغییر می‌کرد، مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد در غیر این صورت مزاحم محسوب می‌شد و غلظت آن کاهش داده می‌شد تا اثر مزاحمت از بین برود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۴) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که اکثر یون‌های موجود در آب حتی در غلظت‌های بالا مزاحمتی در تخریب و رنگبری متیل اورانژ به وسیله کاتالیست ندارند. از بین آنیون انتخاب شده، Cl^- بیشترین تأثیر بازدارندگی را در فرایند تخریب داشته است. اثر خواص بازدارندگی این یون ناشی از خواص گیراندازی رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده طبق معادله‌های (۲-۷) و (۲-۸) می‌باشد [۶۸ و ۸۳].



هم‌چنین یون Mg^{2+} با جذب بر روی رنگ متیل اورانژ، مانع از قرار گرفتن رنگ بر روی سطح

فتوکاتالیست می‌شود و راندمان تخریب کاهش می‌یابد.

جدول (۲-۲۴) - نتایج حاصل از اثر یون‌های مزاحم بر تخریب و رنگبری

غلظت مجاز گونه‌ی مزاحم برای تخریب (ppm)	غلظت مجاز گونه‌ی مزاحم برای رنگبری (ppm)	نوع گونه‌ی مورد بررسی
۱۰۰۰	۱۰۰۰	SO_4^{2-}, NO_3^-

۱۰۰	۵۰۰	Ca ²⁺
۴۰۰	۴۰۰	Mg ²⁺
۵۰	۵۰	Cl ⁻

۲-۸-۱۱- بازیابی فتوکاتالیست

کاتالیزور به ماده‌ای گفته می‌شود که با شرکت در یک واکنش شیمیایی باعث سرعت بخشیدن به آن می‌شود بدون آن که خود دستخوش تغییرات شیمیایی شود [۶]. به همین دلیل کاتالیزورها می‌توانند بارها مورد استفاده قرار گیرند، که از لحاظ اقتصادی به صرفه است. در این مرحله از پروژه به منظور بررسی کارایی فتوکاتالیست تهیه شده، فتوکاتالیست مورد استفاده در فرایند تخریب رنگ به وسیله‌ی سانتریفیوژ جمع آوری و پنج مرتبه با آب و اتانول (نسبت حجمی ۵۰/۵۰) و در نهایت دو مرتبه با آب مقطر شسته شد. رسوب جمع آوری شده در دمای محیط خشک و برای استفاده‌ی مجدد در واکنش تخریب مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی میزان کارایی فتوکاتالیست جمع آوری شده در واکنش تخریب همانند بخش (۲-۸-۱) عمل شد با این تفاوت که فتوکاتالیست مورد استفاده در هر آزمایش، از نمونه‌های جمع آوری شده در آزمایش قبل می‌باشد. نتایج حاصل از تخریب رنگ، ثابت ماندن کارایی فتوکاتالیست در سه بار استفاده مجدد و کاهش کارایی آن در چهارمین بازیابی بود. نتایج بدست آمده در جدول (۲-۲۵) و ((۲-۲۶) و شکل (۲-۲۴) و (۲-۲۵) گزارش شده است.

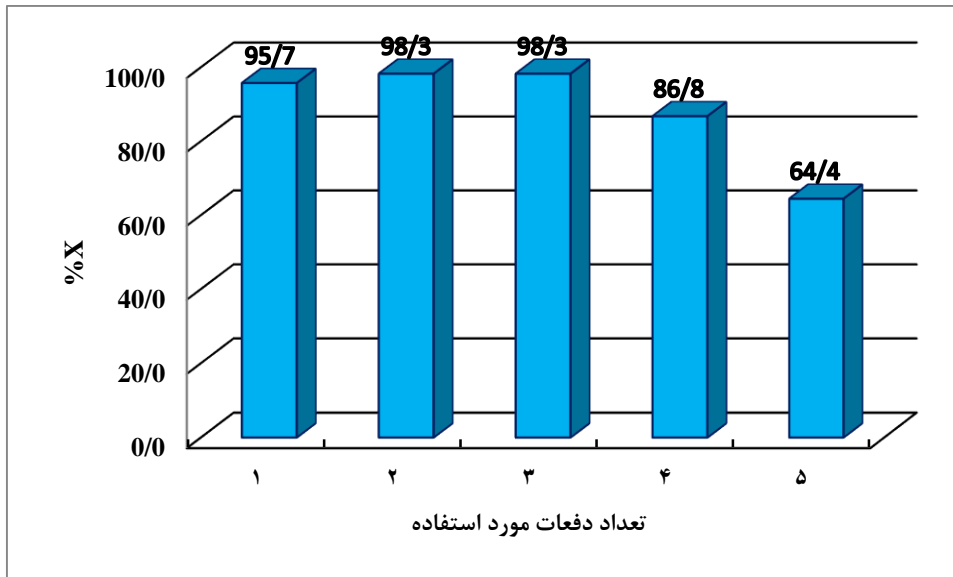
جدول (۲-۲۵) - نتایج حاصل از فتوکاتالیست بازیابی شده بر تخریب

%X					
بازیابی زمان (دقیقه)	اولین بار استفاده	اولین بازیابی	دومین بازیابی	سومین بازیابی	چهارمین بازیابی
۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰
۱۰	۷/۱	۱۰/۴	۱۱/۱	۷/۴	۷/۷
۲۰	۱۷/۰	۲۴/۰	۲۴/۰	۲۴/۳	۱۵/۸
۳۰	۲۹/۱	۳۹/۶	۳۸/۲	۳۶/۴	۲۵/۰
۴۰	۴۴/۰	۵۶/۳	۵۳/۵	۴۷/۸	۳۵/۵
۵۰	۶۳/۳	۷۳/۶	۷۱/۲	۶۳/۲	۴۴/۷

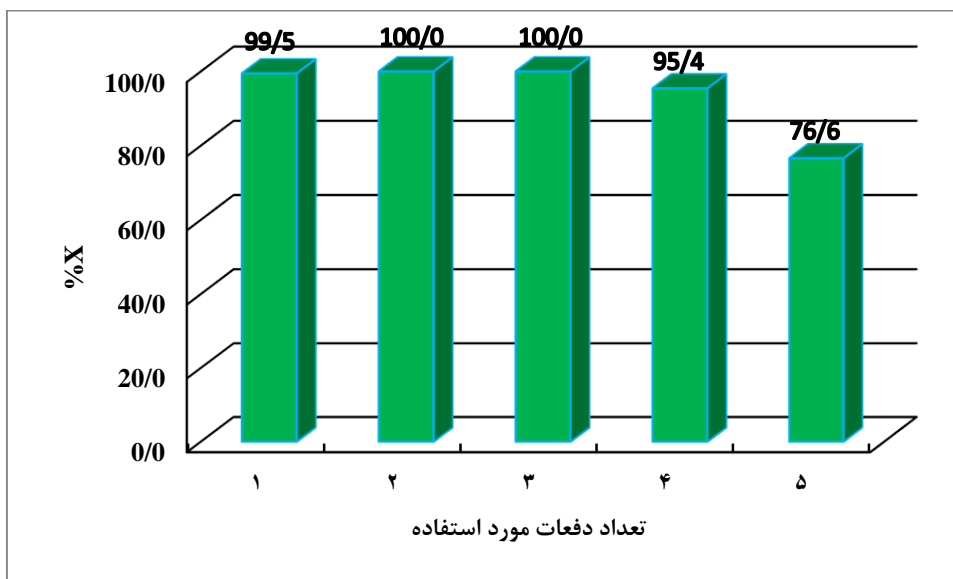
۵۵/۳	۷۳/۹	۸۷/۸	۹۰/۶	۸۳/۳	۶۰
۶۴/۴	۸۶/۸	۹۸/۳	۹۸/۳	۹۵/۷	۷۰
۷۴/۶	۹۶/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۸/۹	۸۰
۸۴/۹	۹۹/۳	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۰

جدول (۲-۲۶) - نتایج حاصل از فتوکاتالیست بازیابی شده بر رنگبری

%X					
چهارمین بازیابی	سومین بازیابی	دومین بازیابی	اولین بازیابی	اولین بار استفاده	بازیابی زمان (دقیقه)
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۱۲/۰	۱۳/۲	۱۸/۹	۱۸/۷	۱۳/۵	۱۰
۲۴/۵	۳۶/۷	۳۶/۸	۳۷/۰	۲۸/۰	۲۰
۳۶/۳	۵۰/۶	۵۳/۷	۵۴/۸	۴۳/۲	۳۰
۴۸/۰	۶۳/۲	۶۸/۹	۷۱/۴	۶۱/۲	۴۰
۵۸/۰	۷۵/۶	۸۴/۴	۸۶/۳	۷۶/۹	۵۰
۶۸/۰	۸۶/۶	۹۵/۹	۹۷/۳	۹۱/۶	۶۰
۷۶/۶	۹۵/۴	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۹/۵	۷۰
۸۵/۸	۹۹/۴	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۸۰
۹۳/۶	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۹۰



شکل (۲-۲۴) - اثر تعداد دفعات بازیابی فتوکاتالیست بر تخریب در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm.



شکل (۲-۲۵) - اثر تعداد دفعات بازیابی فتوکاتالیست بر رنگبری در زمان ۷۰ دقیقه بعد از روشن شدن لامپ UV. شرایط: pH=۷/۰، ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، ۱۰۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ ۱۰/۰ ppm.

۲-۸-۱۲- بررسی کارایی فتوکاتالیست در آب شهر

ترکیبات پسابها با یکدیگر متفاوت می‌باشد، و شامل انواع کاتیون و آنیون به صورت هم‌زمان

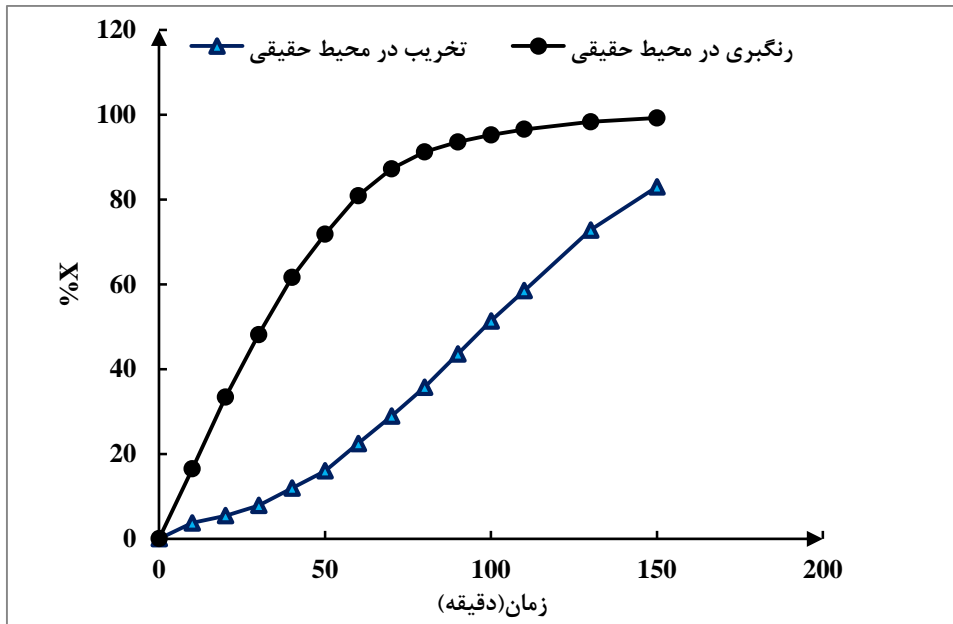
می‌باشند، بنابراین لازم است کارایی فتوکاتالیست در محیط حقیقی نیز بررسی شود. نمونه‌ی آب شهر

نیز به دلیل وجود برخی از این یون‌ها می‌تواند به عنوان نمونه‌ی حقیقی در نظر گرفته شود. به منظور بررسی کارایی فتوکاتالیست در تخریب متیل اورانژ در آب شهر به صورت زیر عمل شد:

میزان تخریب و رنگبری در ۱۰۰/۰ میلی لیتر آب شهر حاوی غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $\text{pH}=7$ حاوی ۳۰/۰ میلی گرم فتوکاتالیست، مطابق روش کار ارائه شده در بخش (۱-۸-۲) عمل شد. جذب محلول در طول موج‌های ۲۷۲ و ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار کسر تبدیل X محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۲۷) و شکل (۲-۲۶) آورده شده است. نتایج کاهش کارایی فتوکاتالیست در آب شهر را نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از وجود یون کلر در آب شهر باشد.

جدول (۲-۲۷) - نتایج حاصل از کارایی فتوکاتالیست در آب شهر بر روی تخریب و رنگبری

%X		
رنگبری	تخریب	زمان (دقیقه)
۰/۰	۰/۰	۰
۱۶/۴	۳/۷	۱۰
۳۳/۴	۵/۴	۲۰
۴۸/۱	۷/۸	۳۰
۶۱/۶	۱۱/۹	۴۰
۷۱/۸	۱۶/۰	۵۰
۸۰/۹	۲۲/۴	۶۰
۸۷/۲	۲۸/۹	۷۰
۹۱/۲	۳۵/۷	۸۰
۹۳/۵	۴۳/۵	۹۰



شکل (۲-۲۶) - بررسی کارایی فتوکاتالیست در آب شهر. شرایط:

pH=۷/۰، ۱۰۰/۱ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ ppm متیل اورانژ در آب شهر، ۳۰/۰ mg فتوکاتالیست (نمونه ۴)

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

امروزه جهت تخریب آلاینده‌هایی که به روش‌های سنتی تخریب نمی‌شوند از روش‌های AOPs استفاده می‌شود. رنگ‌های آزو یکی از بزرگ‌ترین گروه‌های رنگ‌های سنتز می‌باشند که ۷۰٪ از کل رنگ‌های تجاری را تشکیل می‌دهند. وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار این ترکیبات، آن‌ها را در برابر روش‌های تخریب سنتی مقاوم می‌سازد [۸۴].

در این پروژه یک فرایند تخریب فتوکاتالیستی با استفاده از ZnO و ZnO-Ag به عنوان فتوکاتالیست، برای تخریب رنگ متیل اورانژ (به عنوان مدلی از رنگ‌های آزوی زیست تخریب ناپذیر) ارائه شده است.

۳-۱-۳ سنتز فتوکاتالیست

۳-۱-۱-۱ اصلاح سطح ZnO

استفاده از نیمه رسانای ZnO به عنوان فتوکاتالیست در فرایندهای APOs به دلیل پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، غیر سمی بودن و غیره افزایش یافته است [۸۵]. همچنین زمان باز ترکیب حامل‌های بار تشکیل شده بسیار کوتاه و در حد نانو ثانیه می‌باشد در حالیکه زمان ترکیب الکترون با گونه‌های اکسنده در حد چند میلی ثانیه است که این امر باعث کاهش کارایی کوانتومی می‌شود [۲۸ و ۳۳]. تحقیقات زیادی نشان داده است که فعالیت فتوکاتالیستی ZnO با نشان دادن آنیون، کاتیون، غیر فلزات و فلزاتی نظیر Ag، Au و Pt بهبود می‌یابد. در بین فلزات ذکر شده نقره به دلیل ایجاد سد پتانسیل به نام سد شاتکی کاربرد ویژه‌ای دارد و در واقع فلز نقره مانند یک چاهک عمل می‌کند و به کمک آن الکترون‌ها از باند هدایت ZnO به سطح فرمی جدید ایجاد شده بین نیمه هادی و فلز که سطح پایین‌تری نسبت به آن دارد انتقال می‌یابند. بدین ترتیب از باز ترکیب حامل‌های بار جلوگیری و عمر آن‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی دیگر الکترون به دام انداخته شده در فلز نقره سریع‌تر با O₂ موجود در سطح ZnO واکنش داده و سرعت فرایند تخریب افزایش می‌یابد [۲۴ و ۳۵ و ۵۶ و ۵۷ و ۵۸].

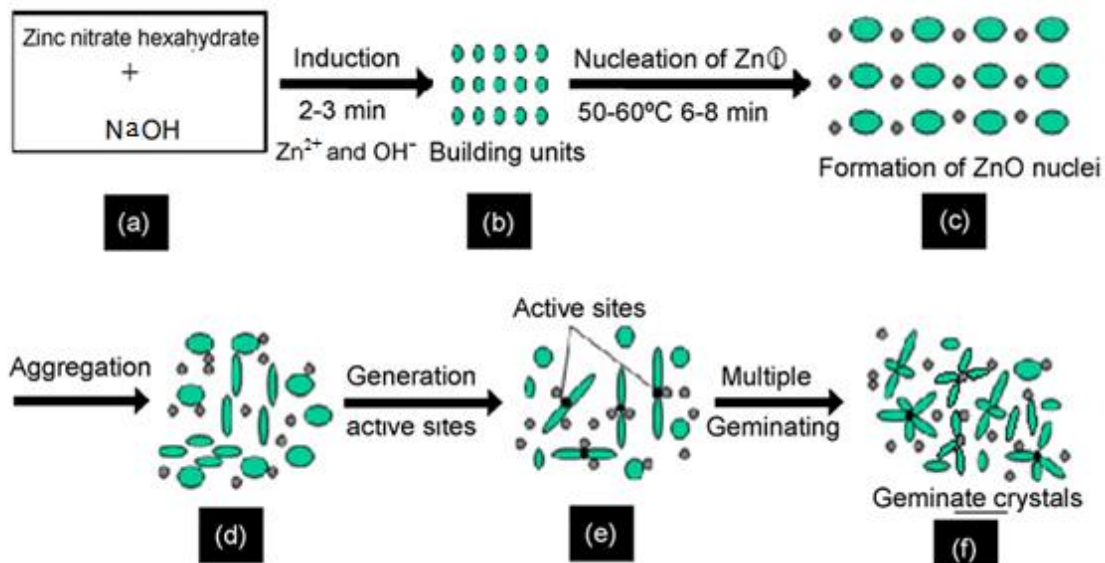
۳-۱-۲- سنتز ZnO-Ag

روش هم رسوبی به دلیل ساده و ارزان بودن یکی از روش‌های مرسوم در تولید نانو مواد می‌باشد [۶۵]. روش‌های هم رسوبی شامل هسته زایی، رشد، انعقاد و یا فرایند لخته شدن می‌باشد که در این روش هسته زایی و رشد مراحل تعیین کننده‌ی اندازه‌ی نانو ذره و ساختار آن می‌باشد، در این بین سرعت اضافه کردن مواد واکنش دهنده و سرعت هم خوردن محلول نیز می‌تواند مؤثر باشد [۸۶].

نانو ذرات فلزی را می‌توان به دو روش فیزیکی و شیمیایی سنتز نمود. روش‌های شیمیایی امروزه نسبت به روش‌های فیزیکی از دیدگاه همگن بودن (هم اندازه بودن ذرات) ترجیح داده می‌شوند. روش احیاء فتوشیمیایی از روش‌های ساده با مزاحمت شیمیایی کمتر امروزه در سنتز نانو ذرات فلزی کاربرد ویژه‌ای دارد [۱۱].

در این پروژه از استات روی دو آبه به عنوان پیش‌ماده‌ی ZnO گل شکل و از سدیم هیدروکسید نیز به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. PVP به کار برده شده نیز علاوه بر جلوگیری از تجمع نانو ذرات در حال رشد، رشد انتخابی صفحات کریستالی را در جهت‌های معین کنترل می‌کند. شکل (۳-۱) مکانیسم احتمالی رشد ZnO با ساختار گل شکل را نشان می‌دهد.

پس از سنتز ZnO، نانو ذرات نقره به روش ساده‌ی احیاء فتوشیمیایی روی سطح ZnO نشانده شدند. آنالیزهای مربوط به SEM (شکل ۲-۳) مؤید تغییر نکردن ساختار گل شکل ZnO بعد از نشاندن نقره به روش احیاء فتوشیمیایی بود. با استفاده از آنالیز XRD و TEM سائز نانو ذرات محاسبه شد. میانگین اندازه‌ی نانو ذرات محاسبه شده به وسیله‌ی معادله‌ی شرر (جدول ۲-۷)، برای صفحات اصلی ZnO و Ag در ابعاد نانو متری می‌باشد.



شکل (۳-۱) - تصویر شماتیکی از رشد احتمالی اکسید روی با ساختار گل [۸۷]

۳-۲- مکانیسم و کارایی فتوکاتالیست در تخریب متیل اورانژ

واکنش‌های فتوکاتالیستی هتروژن از یکسری واکنش‌های متوالی پیچیده تشکیل شده است. پیرکانامی^۱ در سال ۲۰۰۲ پیشنهاد کرد که واکنش‌های فتوکاتالیستی هتروژن، از پنج مرحله‌ی زیر تشکیل شده است [۸۸]:

۱- انتشار واکنش دهنده‌ها به سطح

۲- جذب واکنش دهنده‌ها بر روی سطح

۳- انجام واکنش در سطح

۴- واجذب محصولات از سطح

۵- انتشار محصولات از سطح

در این پروژه کارایی ZnO-Ag سنتز شده در تخریب و رنگبری متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور طیف جذبی متیل اورانژ در بخش (۲-۷-۱) ثبت و در شرایط‌های مختلف حضور و عدم حضور ZnO-Ag به عنوان فتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شکل‌های (۲-۵) و (۲-۶)

۱. Pirkanniemi

نشان داد که فرایندهای تخریب (کاهش جذب در طول موج ۲۷۲ نانومتر) و رنگبری (کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر) به طور کامل پیش می‌رود، در حالی که بدون حضور فتوکاتالیست این واکنش‌ها به طور جزئی صورت می‌گیرد.

شرایط محیطی مؤثر در سرعت و درصد تخریب و رنگبری واکنش نظیر pH، غلظت اولیه رنگ،

مقدار فتوکاتالیست و غیره مورد بررسی قرار گرفتند و شرایط بهینه‌ی زیر حاصل شد:

✓ pH محلول رنگ متیل اورانژ ۷

✓ پیش ماده‌ی اولیه‌ی نقره نیترات ۰/۹ میلی مول

✓ زمان تابشده‌ی ۴۰ دقیقه طی فرایند سنتز

✓ مقدار فتوکاتالیست ۳۰/۰ میلی گرم

✓ غلظت اولیه‌ی رنگ ۱۰/۰ ppm

✓ هم زدن محلول در اتمسفر هوا

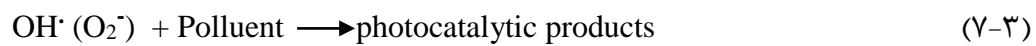
طبق نتایج حاصله، نشانیدن نقره باعث افزایش کارایی ZnO می‌شود و میزان تخریب و رنگبری افزایش می‌یابد.

همانطور که در بخش (۱-۱۱-۱) توضیح داده شد، سطح فرمی ZnO پایین‌تر از سطح فرمی Ag می‌باشد که باعث انتقال الکترون از Ag به ZnO می‌شود (معادله‌ی ۱-۳) این انتقال تا زمانی که دو سیستم به تعادل برسند و یک سطح فرمی جدید (E_f) شکل گیرد ادامه می‌یابد.



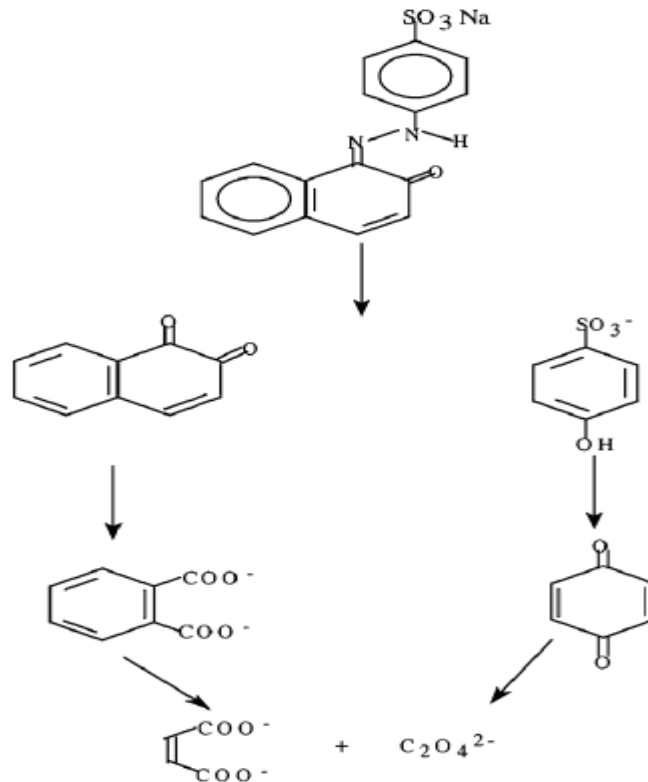
سطح باند هدایت ZnO بالاتر از سطح فرمی جدید تشکیل شده می‌باشد، هنگامی که نور با انرژی بیشتر یا برابر نوار ممنوعه اکسید روی برخورد می‌کند باعث ایجاد الکترون و حفره می‌شود، الکترون موجود در باند هدایت به Ag منتقل می‌شود که این فرایند باعث افزایش زمان نیمه عمر الکترون و حفره و در نتیجه افزایش کارایی فتوکاتالیست می‌شود.

به طور کلی می‌توان مکانیسم فرایندهای تخریب و رنگبری متیل اورانژ در حضور ZnO-Ag را به صورت زیر نشان داد [۵۸]:



نمایش شماتیکی نیز از شکستن رنگ‌های آزو حاوی حلقه‌های آروماتیک (مانند متیل اورانژ)،

در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) - مکانیسم شکستن فتوکاتالیستی ساختار رنگ‌های آزو [۳۱]

۳-۳- آینده نگری

افزایش روزافزون آلاینده‌های و خطرات زیست محیطی ناشی از آن‌ها، نیاز به تحقیقات بیشتر در زمینه‌ی AOPs و ایجاد روش‌های نوین که از نظر زمان و اقتصادی به صرفه است را ایجاد می‌کند.

❖ به کار گیری ZnO-Ag سنتز شده در واکنش‌هایی نظیر فریدل کرافتست به عنوان کاتالیست.

❖ بررسی کارایی فتوکاتالیستی ZnO-Ag در حذف یون‌های فلزات سنگین مانند کروم و جیوه و مواد آلی مانند فنول.

❖ کوپل کردن سیستم‌های فتوکاتالیستی با سیستم‌هایی نظیر سونوشیمی

❖ احیاء فتوشیمیایی هم‌زمان دو فلز مانند Ag به همراه Pt و یا Au بر روی ZnO و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن

❖ بررسی کارایی فتوکاتالیستی ZnO-Ag سنتز شده در حذف رنگ‌های دیگر (آزو و غیر آزو) به صورت هم‌زمان و منفرد

❖ بررسی خواص الکتریکی و نوری ZnO-Ag و کارایی آن در سلول‌های خورشیدی رنگینه

مراجع

- [1]. Dutta, J.; Hofmann, H., (2003), "Nanomaterials", **Swiss Federal Institute of Technology**, pp 1-260.
- [2]. www.nano.ir
- [3]. Luther(ed.), w., (2004), "Industrial Applications Of Nanomaterials Chances-And Risk", **Future Technologies Division**, 54, pp 1-112.
- [4]. حبیب نژاد کورایم، م. ۱۳۸۶، "نانو مواد (تعاریف، خواص، روشهای تولید و کاربردها)"، ویرایش اول، انتشارات تهران فراندیش، صص ۱-۴۶
- [5]. Behera, O., Bachelor of Technology Dissertation, "Synthesis and Characterization of ZnO nanoparticles of various sizes and Applications in Biological systems", National Institute of Technology, Rourkela.
- [6]. www.wikipedia.org
- [7]. Mudimela, P. R., (2010), Doctoral Dissertation, "CVD Synthesis of Carbon Nanomaterials", Aalto.
- [8]. Donglan, (2005), Doctoral Dissertation, "Effect of Water on the Electrochromic Properties of CeO₂-TiO₂, WO₃ and Nb₂O₅:Mo Sol-gel Layers and Devices Prepared with them ", Saarlandes.
- [9]. آشنایی با تجهیزات فناوری نانو: اندازه گیری و تعیین مشخصات، فضای جهانی، ستاد توسعه فناوری نانو، آبان ۱۳۸۴.
- [10]. Alvi, N. u. H., (2011), Doctoral Dissertation, "Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes (LEDs) ", Linköping.
- [11]. صلواتی نیاسری، م. ۱۳۸۸، "نانو کاتالیست"، ویرایش اول، انتشارات علم و دانش، تهران، صص ۱۲-۱۹۸.
- [12]. آیتی، ب.؛ گنجی دوست، ح.؛ دلنواز، م. ۱۳۸۹، "کاربرد راکتورهای بیو فیلمی با بستر متحرک (MBBR)"، ویرایش اول، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ص ۱.

[13]. Khayatzadeh, J.; Abbasi, E. "The Effects of Heavy Metals on Aquatic Animals", in 1st International Applied Geological Congress, Islamic Azad University - Mashad Branch, Iran, Islamic Azad University - Mashad Branch, Iran, 2010; pp 688-694.

[14]. صلواتی نیاسری، م.؛ سبحانی، ا.، ۱۳۸۸، "نانو رنگدانه"، ویرایش اول، انتشارات علم و دانش، تهران، ص ۱۵.

[15]. Herbst, W; Hunger, k., 2003, "Industrial Dyes Production, Properties, Applications", Publisher Wiley-VCH, Germany, pp 2-290.

[16]. Erol, F., (2008), Doctor of Philosophy Dissertation, "Advance Oxidation Techniques for the Removal of Refractory Organics from Textile Wastewaters ", Middle East Technical.

[17]. Harrelkas, F.; Paulo, A.; Alves, M. M.; El Khadir, L.; Zahraa, O.; Pons, M. N.; van der Zee, F. P., (2008), "Photocatalytic and Combined Anaerobic-photocatalytic Treatment of Textile Dyes", **Chemosphere**, 11, 72, pp 1816-1822.

[18]. Ricciardi, I. M., (2006), Doctor of Philosophy Dissertation, " Wastewater Treatment by high Efficiency Heterogeneous Photo-Fenton Process ", Salerno.

[19]. Mahmoodi, N. M.; Arami, M., (2006), "Bulk Phase Degradation of Acid Red 14 by Nanophotocatalysis using Immobilized Titanium(IV) Oxide Nanoparticles", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 1, 182, pp 60-66.

[20]. هاشمی، س. م.؛ بدیعی، خ.؛ اکبرزاه، ا.، " رنگبری پساب های رنگی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی پوشش پلیمری"، ششمین همایش سراسری علوم پایه پژوهشگران جوان، دانشگاه فردوسی مشهد.

[21]. da Silva, C. u. G.; Faria, J. L. Ì. s., (2003), "Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Azo Dye in Aqueous Solution by UV Irradiation", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 1-3, 155, pp 133-143.

[22]. Augugliaro, V.; Litter, M.; Palmisano, L.; Soria, J., (2006), "The Combination of Heterogeneous Photocatalysis with Chemical and Physical Operations: A Tool for Improving the Photoprocess Performance", **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 4, 7, pp 127-144.

- [23]. Esplugas, S.; Gimenez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; RodrÄlguez, M., (2002), "Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation", **Water Research**, 4, 36, pp 1034-1042.
- [24]. Akpan, U. G.; Hameed, B. H., (2009), "Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes using TiO₂-based Photocatalysts: A review", **Journal of Hazardous Materials**, 2-3, 170, pp 520-529.
- [25]. Colmenares, J. C.; Luque, R.; Campelo, J. M.; Colmenares, F.; Karpi ski, Z.; Romero, A. A., (2009), "Nanostructured Photocatalysts and their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: an Overview", **Materials**, 4, 2, pp 2228-2258.
- [26]. Rajeshwar, K.; C.R.Chenthamarakshan; Scott Goeringer; Djukic, M., (2001), "Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation", **Pure And Applied Chemistry**, 12, 73, pp 1849–1860.
- [27]. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr, J. T., (1995), "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", **Chemical Reviews**, 3, 95, pp 735-758.
- [28]. Song, L., (2009), Doctoral Dissertation, "Structural Design, Characterization, and Property Investigation of Iron Oxide Nanoparticles with Visible Light Photoactivity ", Paul Verlaine-Metz, Northeastern
- [29]. Harzallah, G.; Remram, M., (2011), "Theoretical optimization of the Characteristics of ZnO Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors", **Chinese. Optics. Letters.**, 10, 9, p 100401(5pp).
- [30]. Gaya, U. I.; Abdullah, A. H., (2008), "Heterogeneous photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A review of Fundamentals, Progress and Problems", **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 1, 9, pp 1-12.
- [31]. Rauf, M. A.; Ashraf, S. S., (2009), "Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution", **Chemical Engineering Journal**, 1-3, 151, pp 10-18.
- [32]. Zheng, Z., (2009), Doctor of Philosophy, "Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications ", Queensland

- [33]. Lee, S.-H., (2004), Doctor Of Philosophy Dissertation, "Photocatalytic NanoComposites Based On TiO₂ and Carbon NanoTubes", Florida
- [34]. Gao, S.; Jia, X.; Yang, S.; Li, Z.; Jiang, K., (2011), "Hierarchical Ag/ZnO micro/nanostructure: Green Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance", **Journal of Solid State Chemistry**, 4, 184, pp 764-769.
- [35]. Weiwei, L.; Guosheng, L.; Shuyan, G.; Shantao, X.; Jianji, W., (2008), "Tyrosine-assisted preparation of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance and synergistic antibacterial activities", **Nanotechnology**, 44, 19, p 445711(1-10).
- [36]. Lu, W.; Gao, S.; Wang, J., (2008), "One-Pot Synthesis of Ag/ZnO Self-Assembled 3D Hollow Microspheres with Enhanced Photocatalytic Performance", **The Journal of Physical Chemistry C**, 43, 112, pp 16792-16800.
- [37]. Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A. M.; Gohar, N. D., (2009), "Strategies of Making TiO₂ and ZnO Visible Light Active", **Journal of Hazardous Materials**, 2-3, 170, pp 560-569.
- [38]. Behera, J. K., Master Of Science, "Synthesis And Characterization Of ZnO Nano-Particles ", National Institute of Technology, Rourkela
- [39]. خاتمیان، م.; حلاجی، ز.، " کپسوله کردن نانو ذرات اکسید روی درون زئولیت HZSM-5 و شناسایی آن "، مجموعه مقالات پانزدهمین همایش انجمن بلور شناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه فردوسی مشهد
- [40]. Rubio-Garcia, J., (2010), Doctoral Dissertation, "Strategies to Yield Water Dispersible ZnO NPs Synthesized by an Organometallic Approach", Toulouse III - Paul Sabatier
- [41]. Li, B.; Wang, Y., (2010), "Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of Flower-like ZnO Hierarchical Microstructures", **The Journal of Physical Chemistry C**, 2, 114, pp 890-896.
- [42]. Gu, Z.; Paranthaman, M. P.; Xu, J.; Pan, Z. W., (2009), "Aligned ZnO Nanorod Arrays Grown Directly on Zinc Foils and Zinc Spheres by a Low-Temperature Oxidization Method", **ACS Nano**, 2, 3, pp 273-278.

- [43]. Duan, J.; Liu, X.; Han, Q.; Wang, X., (2011), "Controlled Morphologies and Optical Properties of ZnO Films and Their Photocatalytic Activities", **Journal of Alloys and Compounds**, 37, 509, pp 9255-9263.
- [44]. Xu, H.; Wang, H.; Zhang, Y.; He, W.; Zhu, M.; Wang, B.; Yan, H., (2004), "Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Powders with Controllable Morphology", **Ceramics International**, 1, 30, pp 93-97.
- [45]. Yahya, N.; Daud, H.; Tajuddin², N. A.; Daud¹, H. M.; Shafie, A.; Puspitasari, P.; , (2010), "Application of ZnO Nanoparticles EM Wave Detector Prepared by Sol-gel and Self-Combustion Techniques ", **Nano Research**, 11, pp 25-34.
- [46]. Hsieh, C. H., (2007), "Spherical Zinc Oxide nano Particles from Zinc Acetate in the Precipitation Method", **Journal of the Chinese Chemical Society**, 1, 54, pp 31-34.
- [47]. Xiang, B.; Wang, P.; Zhang, X.; Shadi. A. Dayeh; Aplin, D. P. R.; Soci, C.; Yu, D.; Wang, D., (2007), "Rational Synthesis of p-type Zinc Oxide Nanowire Arrays using Simple Chemical Vapor Deposition", **NANO LETTERS**, 2, 7, pp 323-328.
- [48]. Yongming, T.; Peng, Z.; Wei, L.; Xiayi, Y.; Ke, Q.; Baoing, W., (2009), "Synthesis of Tetrapodlike Zinc Oxide Nanostructures by Inductive Heating", **Electron Device Letters, IEEE**, 12, 30, pp 1260-1262.
- [49]. Glushenkov, A.; Chen, Y., (2006), "Synthesis Of ZnO Nanowire Using Ball-Milling And Annealing Method", **MATERIALS FORUM**, 30, pp 1-6.
- [50]. Spadaro, D.; Barletta, E.; Barreca, F.; Curro, G.; Neri, F., (2010), "Synthesis of PMA Stabilized Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Process under a Two-step UV Irradiation", **Applied Surface Science**, 12, 256, pp 3812-3816.
- [51]. Oldenburg, S. J., "Silver Nanoparticles: Properties and Applications", **www.Sigma-Aldrich.com**.
- [52]. Xu, G.-n.; Qiao, X.-l.; Qiu, X.-l.; Chen, J.-g., (2008), "Preparation and Characterization of Stable Monodisperse Silver Nanoparticles via Photoreduction", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 1-3, 320, pp 222-226.
- [53]. Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; Majima, T., (2009), "Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism", **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 1, 10, pp 33-56.

- [54]. Peng, F.; Zhu, H.; Wang, H.; Yu, H., (2007), "Preparation of Ag-Sensitized ZnO and Its Photocatalytic Performance Under Simulated Solar Light", **Korean Journal of Chemical Engineering**, 6, 24, pp 1022-1026.
- [55]. Zhou, G.; Deng, J., (2007), "Preparation and Photocatalytic Performance of Ag/ZnO Nano-Composites", **Materials Science in Semiconductor Processing**, 2-3, 10, pp 90-96.
- [56]. Zheng, Y.; Zheng, L.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q.; Wei, K., (2007), "Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis", **Inorganic Chemistry**, 17, 46, pp 6980-6986.
- [57]. Zhang, Y.; Mu, J., (2007), "One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites", **Journal of Colloid and Interface Science**, 2, 309, pp 478-484.
- [58]. Tian, T.; Ying, L.; Yi, L.; Bo, W.; Xuemei, S.; Er, L.; Hao, W.; Hui, Y., (2008), "Two-step Preparation of Ag/Tetrapod-like ZnO with Photocatalytic Activity by Thermal Evaporation and Sputtering", **Materials Chemistry and Physics**, 2-3, 111, pp 305-308.
- [59]. Jian, X.; Yonggang, C.; Yunyan, Z.; Shiyu, M.; Yi, Q.; Chengtian, X., (2008), "Effect of Silver Ions on the Structure of ZnO and Photocatalytic Performance of Ag/ZnO Composites", **Applied Surface Science**, 5, Part 1, 255, pp 1996-1999.
- [60]. Chen, T.; Zheng, Y.; Lin, J.-M.; Chen, G., (2008), "Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry", **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, 7, 19, pp 997-1003.
- [61]. Song, C.; Lin, Y.; Wang, D.; Hu, Z., (2010), "Facile Synthesis of Ag/ZnO Microstructures with Enhanced Photocatalytic Activity", **Materials Letters**, 14, 64, pp 1595-1597.
- [62]. Xie, W.; Li, Y.; Sun, W.; Huang, J.; Xie, H.; Zhao, X., (2010), "Surface Modification of ZnO with Ag Improves its Photocatalytic Efficiency and Photostability", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2-3, 216, pp 149-155.

- [63]. Ren, C.; Yang, B.; Wu, M.; Xu, J.; Fu, Z.; Lv, Y.; Guo, T.; Zhao, Y.; Zhu, C., (2010), "Synthesis of Ag/ZnO Nanorods Array with Enhanced Photocatalytic Performance", **Journal of Hazardous Materials**, 1-3, 182, pp 123-129.
- [64]. Xie, J.; Wu, Q., (2010), "One-pot Synthesis of ZnO/Ag Nanospheres with Enhanced Photocatalytic Activity", **Materials Letters**, 3, 64, pp 389-392.
- [65]. Krishnan, D.; Pradeep, T., (2009), "Precursor-controlled Synthesis of Hierarchical ZnO Nanostructures, using Oligoaniline-coated Au Nanoparticle Seeds", **Journal of Crystal Growth**, 15, 311, pp 3889-3897.
- [66]. Anandan, S.; Sathish Kumar, P.; Pugazhenthiran, N.; Madhavan, J.; Maruthamuthu, P., (2008), "Effect of loaded Silver Nanoparticles on TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Acid Red 88", **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 8, 92, pp 929-937.
- [67]. Tan, T. T. Y.; Yip, C. K.; Beydoun, D.; Amal, R., (2003), "Effects of Nano-Ag Particles Loading on TiO₂ Photocatalytic Reduction of Selenate Ions", **Chemical Engineering Journal**, 1-3, 95, pp 179-186.
- [68]. Mai, F. D.; Chen, C. C.; Chen, J. L.; Liu, S. C., (2008), "Photodegradation of Methyl Green Using Visible Irradiation in ZnO Suspensions: Determination of the Reaction Pathway and Identification of Intermediates by a High-performance Liquid Chromatography-photodiode Array-electrospray Ionization-mass Spectrometry Method", **Journal of Chromatography A**, 1-2, 1189, pp 355-365.
- [69]. "Merck Index ", (1990-1991), pp 852
- [70]. Daneshvar, N.; Aber, S.; Seyed Dorraji, M. S.; Khataee, A. R.; Rasoulifard, M. H., (2007), "Photocatalytic Degradation of the Insecticide Diazinon in the Presence of Prepared Nanocrystalline ZnO Powders under Irradiation of UV-C Light", **Separation and Purification Technology**, 1, 58, pp 91-98.
- [71]. Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Brown, R.; Hashib, M. A., "Influence of Parameters On the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review", **Journal of Environmental Management**, 3, 92, pp 311-330.
- [72]. Xin, B.; Jing, L.; Ren, Z.; Wang, B.; Fu, H., (2005), "Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂", **The Journal of Physical Chemistry B**, 7, 109, pp 2805-2809.

- [73]. Liqiang, J.; Dejun, W.; Baiqi, W.; Shudan, L.; Baifu, X.; Honggang, F.; Jiazhong, S., (2006), "Effects of Noble Metal Modification on Surface Oxygen Composition, Charge Separation and Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 1-2, 244, pp 193-200.
- [74]. Huang, H. H.; Ni, X. P.; Loy, G. L.; Chew, C. H.; Tan, K. L.; Loh, F. C.; Deng, J. F.; Xu, G. Q., (1996), "Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinylpyrrolidone)", **Langmuir**, 4, 12, pp 909-912.
- [75]. Photiphitak, C.; Rakkwamsuk, P.; Muthitamongkol, P.; Sae-Kung, C.; Thanachayanont, C.; , (2011), "Effect of Silver Nanoparticle Size on Efficiency Enhancement of Dye-sensitized Solar Cells (DSC) ", **International Journal of Photoenergy**, 2011, pp1-8.
- [76]. Photiphitak, C.; Rakkwamsuk, P.; Muthitamongkol, P.; Sae-Kung, C.; Thanachayanont, C., (2010), "Effect of Silver Nanoparticles Size Prepared by Photoreduction Method on Optical Absorption Spectra of TiO₂/Ag/N719 Dye Composite Films", **World Academy of science, Engineering and technology**, pp 67-70.
- [77]. Huang, M.; Xu, C.; Wu, Z.; Huang, Y.; Lin, J.; Wu, J., (2008), "Photocatalytic Discolorization of Methyl Orange Solution by Pt Modified TiO₂ Loaded on Natural Zeolite", **Dyes and Pigments**, 2, 77, pp 327-334.
- [78]. Yang, L.-Y.; Dong, S.-Y.; Sun, J.-H.; Feng, J.-L.; Wu, Q.-H.; Sun, S.-P., (2010), "Microwave-assisted Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of a Dumbbell-shaped ZnO Photocatalyst", **Journal of Hazardous Materials**, 1-3, 179, pp 438-443.
- [79]. Sun, J.; Wang, X.; Sun, J.; Sun, R.; Sun, S.; Qiao, L., (2006), "Photocatalytic Degradation and Kinetics of Orange G using Nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC Photocatalyst", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 1-2, 260, pp 241-246.
- [80]. Wang, J.; Xie, Y.; Zhang, Z.; Li, J.; Chen, X.; Zhang, L.; Xu, R.; Zhang, X., (2009), "Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Er³⁺:YAlO₃/ZnO Composite under Solar Light", **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 3, 93, pp 355-361.
- [81]. Jiang, Y.; Sun, Y.; Liu, H.; Zhu, F.; Yin, H., (2008), "Solar Photocatalytic Decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an Aqueous Suspension of TiO₂-ZnO", **Dyes and Pigments**, 1, 78, pp 77-83.

- [82]. Ma, C.-M.; Ku, Y., (2006), "Photocatalytic Oxidation of Gaseous Trichloroethylene by UV/TiO", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 2, 89, pp 293-301.
- [83]. Rauf, M. A.; Bukallah, S. B.; Hamadi, A.; Sulaiman, A.; Hammadi, F., (2007), "The Effect of Operational Parameters on the Photoinduced Decoloration of Dyes using a Hybrid Catalyst V₂O₅/TiO₂", **Chemical Engineering Journal**, 1-3, 129, pp 167-172.
- [84]. Abo-Farha, S. A., (2010), "Photocatalytic Degradation of Monoazo and Diazo Dyes in Wastewater on Nanometer-Sized TiO₂ ", **American Science**, pp 130-142.
- [85]. Georgekutty, R.; Seery, M. K.; Pillai, S. C., (2008), "A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism", **The Journal of Physical Chemistry C**, 35, 112, pp 13563-13570.
- [86]. BrianL.Cushing; VladimirL.Kolesnichenko; CharlesJ.O'Connor, (2004), "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", **Chemical Reviews.**, 104, p 3893–3946.
- [87]. Ahsanulhaq, Q.; Kim, S. H.; Kim, J. H.; Hahn, Y. B., (2008), "Structural Properties and Growth Mechanism of Flower-like ZnO Structures Obtained by Simple Solution Method", **Materials Research Bulletin**, 12, 43, pp 3483-3489.
- [88]. Al-Rasheed, R. A., (2005), "Water Treatment By Heterogeneous Potocatalysis An Overview ", in 4th SWCC Acquired Experience Symposium, Jeddah.

Abstract

In this project, ZnO and ZnO-Ag nano-structures with the flower morphology as a photocatalyst were successfully prepared. ZnO with flower morphology was prepared via a simple solution route at the low-temperature. ZnO-Ag with different of Ag loadings was prepared by photoreduction of Ag^+ on the surface ZnO. The obtained ZnO-Ag and ZnO were characterized with TEM, XRD, SEM, EDX and AAS. The prepared photocatalysts were applied in photocatalytic degradation of methyl orange as model of organic pollutant under the UV irradiation. The effects of various parameters such as pH, amounts of load Ag, UV exposed time during synthesis and etc were investigated. The results of the photocatalytic degradation of methyl orange (MO) in aqueous solution indicated that the ZnO-Ag photocatalyst exhibited better photocatalytic performance than ZnO. The enhancement of photocatalytic activity is due to the fact that the modification of ZnO with an appropriate amount of Ag can increase the separation efficiency of photogenerated electrons and holes.

Keywords: Photo degradation, ZnO, Potoreduction, ZnO-Ag, Methyl Orange



Shahrood University of Technology

**Synthesis of Ag-ZnO nano structure and its catalytic effect on the
photo degradation on dye**

Samira Boroumand

Supervisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

Advisor:

Dr. Ghadam Ali Bagherian

December 2011