



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک  
ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری  
فوتونیک ایران،  
دانشگاه خوارزمی،  
تهران، ایران.  
۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



## رشد و بررسی خواص نوری و فوتوکاتالستی نانوذرات خالص اکسید روی و آلاییده شده با نیکل به روش سل-ژل

سید مهدی سیادتی، سیده ثریا موسوی، سمیه سلمانانی شیک، محمد حسین مجلس آرا

دانشگاه خوارزمی

چکیده - در این پژوهش نانوذرات اکسید روی خالص و اکسید روی آلاییده با نیکل به روش سل-ژل آماده گردید. خواص نوری این نانوذرات توسط دستگاه طیفسنجی فرابنفش-مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. به این ترتیب ویژگی‌های جذبی و عبوری اکسید روی با افزایش میزان آلایش نیکل مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل، آلایش اکسید روی با عنصر نیکل منجر به کاهش گاف انرژی اکسید روی می‌شود اما با افزایش میزان ناخالصی بتدریج گاف انرژی افزایش می‌یابد. در بررسی ریخت شناسی، شکل و اندازه ذرات سنتز شده به کمک میکروسوپ الکترون روبشی ارزیابی شد. همچنین فعالیت فوتوکاتالستی نمونه‌ها بررسی شد و مشاهده شد که با افزایش میزان ناخالصی فعالیت فوتوکاتالستی نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

کلید واژه- اکسید روی- آلایش نیکل- سل-ژل- خواص نوری- فعالیت فوتوکاتالستی

## Growth and Investigation of Optical and Photocatalytic Properties of Pure Zinc and Nickel-Doped Zinc Nanoparticles by sol-gel method

Seyed Mehdi Siadati, \*Seyedeh Soraya Mousavy, Somaieh Salmanani, Mohammad Hossin Majles Ara

salmani@khu.ac.ir

**Abstract-** In this study, ZnO and nickel doped zinc oxide nanoparticles were prepared by sol-gel method. The optical properties of these nanoparticles were studied by uv-visible spectroscopy. In this way, absorption and transmission features of ZnO were studied as a function of increasing nickel amounts. According to the results, doping zinc oxide with nickel decreases its band gap but by increasing the percentage of nickel enhances the band gap drastically. The size and morphology of the synthesized nanoparticles was evaluated by scanning electron microscopy. Photocatalytic activity of the samples was also investigated.

**Keywords:** Nickel doped ZnO; -sol-gel; UV-visible Spectroscopy; photocatalytic activity;

## مقدمه

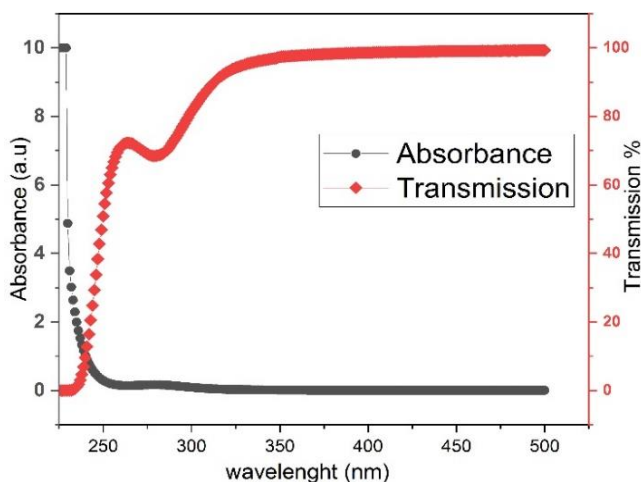
امروزه یکی از روش‌های تخریب آلاینده‌های آبی استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی است. در فرآیند فوتوکاتالیستی از یک کاتالیست حساس به نور استفاده می‌شود. هنگامی که ماده کاتالیست در معرض تابش نور قرار گیرد، باعث بروز یا سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی می‌شود و در نهایت خود بدون تغییر باقی می‌ماند [۱]. کاتالیست در اثر تابش نور تحریک شده و جفت الکترون - حفره تولید می‌شود و هنگامی که در ارتباط با یک آلاینده قرار می‌گیرد با انجام واکنش‌های شیمیایی از قبیل اکسایش و کاهش، بسپارش، هم‌پاری، جایگزین‌سازی باعث جداسازی حامل‌های بار و در نتیجه تخریب آلاینده می‌شود [۲]. اکسید روی از جمله فوتوکاتالیست‌هایی است که در سال‌های اخیرا مورد بررسی قرار گرفته است. این ماده در گروه نیم‌رساناهای II-VI است و کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله دیودها، سنسورها، فوتوکاتالیستی و غیره دارد. اکسید روی دارای گاف انرژی ۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق و انرژی فعال‌سازی اکسایشی ۶۰ میلی‌الکترون ولت است. همچنین خواص اپتیکی و الکترونیکی بی‌نظیری از خود نشان می‌دهد [۳]. اکسید روی از جمله فوتوکاتالیست‌هایی است که در سال‌های اخیرا مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های متعددی برای تغییر گاف انرژی اکسید روی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به جفت کردن یک نیم‌رسانای دیگر به اکسید روی و همچنین آلاینده اکسید روی با عناصر دیگر نظیر یون‌های آنیونی مانند S، C، N و یا استفاده از یون‌های کاتیونی مانند Mn، Al، Ag، Cu، Cd، Ni، Co، Pd اشاره کرد [۴]. در این پژوهش اکسید روی را با درصد‌های مختلفی از Ni آلاینده‌ایم تا تاثیر درصد‌های مختلف آلاینش نیکل را روی تخریب آلاینده‌ها بررسی کنیم.

## روش تجربی

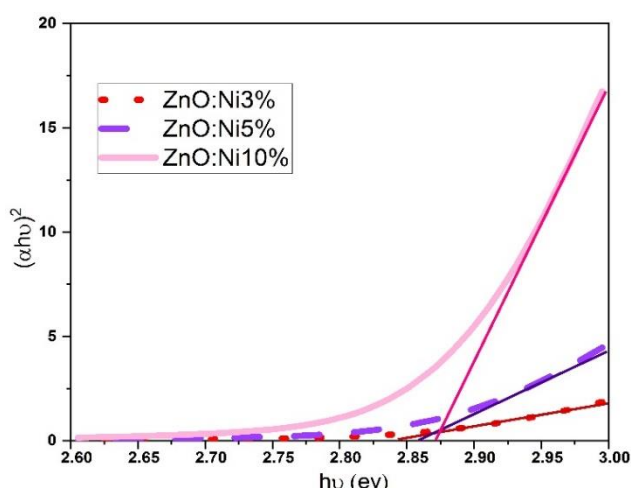
برای تهیه غلظت ۱ مولار اکسید روی به روش سل ژل ابتدا اتانول مرک و تری‌اتانول‌آمین را با نسبت مولی ۲:۵ تری اتانول آمین و زینک استات را با هم مخلوط کردیم، سپس پودر زینک استات شش آبه را به آن اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم تا محلول بی‌رنگ و شفاف حاصل شود. برای تهیه ناخالصی با درصد ناخالصی‌های ۳، ۵، و ۱۰ درصد مقادیر دقیق نیکل نیترات شش آبه را به محلول اضافه می‌کنیم و تا زمانی که محلول سبز رنگ روشنی حاصل شود. سپس به مدت یک ساعت محلول را در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا خشک شود و در نهایت به مدت یک ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد باز پخت کردیم. به این ترتیب چهار نمونه شامل اکسید روی خالص، اکسید روی آلاینده با ۳ درصد و ۵ درصد و ۱۰ درصد نیکل را آماده نمودیم. در این پژوهش تاثیر مقادیر متفاوت ناخالصی نیکل بر رفتار اپتیکی و فوتوکاتالیستی اکسید زوی از جمله شکاف انرژی مستقیم و درصد تخریب آن را با کمک دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی و همچنین مورفولوژی نمونه را توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار دادیم.

## بحث و نتیجه‌گیری

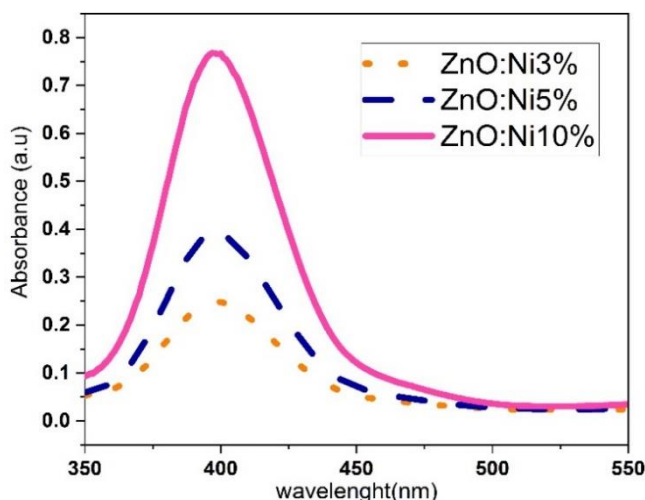
شکل ۱ نمودار جذب و عبور اکسید روی خالص را نشان می‌دهد. بیشینه جذب نیکل اکساید در ناحیه فرابنفش و در



شکل ۱: نمودار جذب و عبور اکسید روی.



شکل ۳: نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای اکسید روی با درصد‌های مختلف نیکل.



شکل ۲: نمودار جذب اکسید روی با درصد‌های آلیش مختلف نیکل.

کاهش شکاف انرژی شود. افزایش درصد نیکل منجر به تشکیل نیکل اکساید می‌شود که شکاف انرژی بزرگی دارد و در نهایت باعث افزایش گاف انرژی نمونه می‌شود [۶]. همچنین می‌توان فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها را مورد بررسی قرار داد. بدین منظور ابتدا غلظت مشخصی (در این پژوهش ۲۷ ppm) از متیلین بلو (Methylene blue) که به عنوان آلاینده آلی شناخته شده است، را انتخاب می‌کنیم. سپس ۰/۰۵ گرم از فوتوکاتالیست‌های آماده شده را به حجم ثابتی از MB اضافه کرده و در حال هم‌خوردن بر روی همزن مغناطیسی تحت تابش نور مرئی قرار می‌دهیم. درصد تخریب آلاینده توسط فوتوکاتالیست‌ها از معادله ۲ بدست می‌آید.

$$\text{درصد تخریب} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

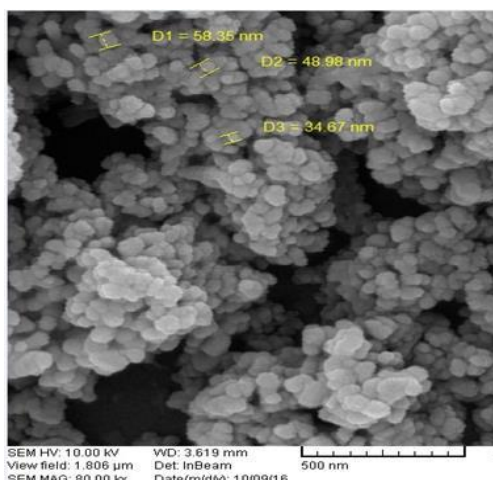
در معادله ۲،  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده آلی و  $C$  غلظت آلاینده در حضور کاتالیست و نور است. در شکل ۴ برای درصد‌های مختلف نیکل و در بازه‌های زمانی مشخص ۳۰، ۶۰، و ۱۲۰ دقیقه، درصد تخریب آن‌ها محاسبه شده است. لامپ مورد استفاده در فرآیند فوتوکاتالیست دارای بیشینه‌ی شدت در طول موج ۴۵۸ است که بیشتر در ناحیه نزدیک به طیف فرابنفش است. باتوجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که بالاترین میزان تخریب توسط اکسید روی صورت گرفته

طول موج ۲۸۰ نانومتر است. شکل ۲ طیف جذبی درصد‌های مختلف آلیش نیکل در اکسید روی را نشان می‌دهد که به کمک دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی انداگیری شده است. مطابق شکل، مشاهده می‌شود که جذب همه‌ی نمونه‌ها در محدوده‌ی طیفی فرابنفش دارای بیشینه بوده و مقدار جذب در ناحیه‌ی مرئی بسیار کم است. ضمن آن که با افزایش آلیش نیکل در ساختار اکسید روی، بیشینه جذب نمونه‌ها نسبت به اکسید روی خالص به سمت طول‌موج‌های بزرگ‌تر جابه‌جا شده و در اصطلاح یک جابجایی قرمز را تجربه کرده است. دلیل این امر را می‌توان به تبادل الکترون بین اکسید روی و یون  $Ni^{2+}$  نسبت داد [۵]. برای اندازه‌گیری تغییرات گاف انرژی با افزایش درصد ناخالصی نیکل می‌توان گاف انرژی را از رابطه تاک (معادله ۱) بدست آورد.

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^n \quad (1)$$

شکل ۳ گاف انرژی محاسبه شده توسط نمودار تاک را نشان می‌دهد. گاف انرژی اکسید روی خالص که به کمک رابطه تاک در حدود ۳/۴ الکترون‌ولت محاسبه کردیم. گاف انرژی اکسید روی با افزودن نیکل به عنوان ناخالصی کاهش می‌یابد اما با افزایش درصد‌های ناخالصی بیشتر بزرگی گاف انرژی افزایش می‌یابد. زیرا در نمونه‌های آلاینده شده با درصد‌های پایین نیکل تراز انرژی ناخالصی در محلی نزدیک تراز هدایت اکسید روی تشکیل می‌شود که می‌تواند باعث

نشان داد که گاف انرژی نمونه‌های آلاینده شده کوچک‌تر از نمونه اکسید روی خالص است. اما با افزایش درصد ناخالصی



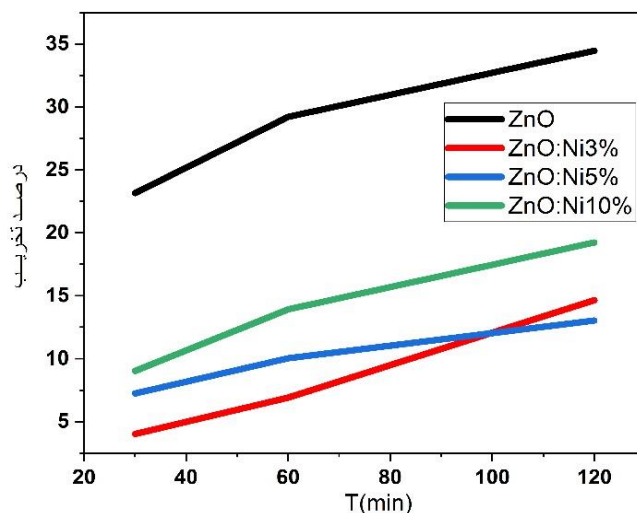
شکل ۵: ریخت‌شناسی اکسید روی آلاینده با نیکل.

مقادیر گاف انرژی به تدریج افزایش می‌یابد. همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های آلاینده شده از نمونه خالص کمتر است و با توجه به افزایش درصد ناخالصی و به تبع آن افزایش گاف انرژی و قابلیت جذب بیشتر طول‌موج تابشی، نمونه با ناخالصی ۱۰٪ بیشترین تخریب و بهترین رفتار فوتوکاتالیستی را از خود نشان می‌دهد.

### مرجع‌ها

- [1] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 536–551, Jan. 2018.
- [2] M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis Heterogeneous Photocatalysis," vol. 93, no. May, pp. 341–357, 2002.
- [3] X. Cai, Y. Cai, Y. Liu, H. Li, F. Zhang, and Y. Wang, "Structural and photocatalytic properties of nickel-doped zinc oxide powders with variable dopant contents," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 9, pp. 1196–1203, Sep. 2013.
- [4] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [5] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. B. Iii, "Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system," vol. 1710, no. 8, pp. 1700–1710, 2015.
- [6] S. C. Das, R. J. Green, J. Podder, T. Z. Regier, G. S. Chang, and A. Moewes, "Band Gap Tuning in ZnO Through Ni Doping via Spray Pyrolysis."

است. همچنین درصد تخریب محاسبه شده برای ناخالصی‌های ۱۰٪، ۵٪، ۳٪ به ترتیب بیشتر است. دلیل این امر را می‌توان به بزرگی شکاف انرژی نمونه‌ها نسبت داد. با توجه این‌که گاف انرژی اکسید روی در ناحیه فرابنفش است بنابراین تحت تابش این لامپ درصد تخریب بالاتری از خود نشان می‌دهد. همچنین به دلیل اینکه گاف



شکل ۴: درصد تخریب MB در حضور اکسید روی با درصد ناخالصی‌های مختلف.

انرژی برای نمونه ۱۰٪ بزرگتر از نمونه ۵٪ و نمونه ۵٪ بزرگتر از نمونه ۳٪ است به این ترتیب به علت افزایش قابلیت جذب تابش طیف لامپ مورد استفاده، میزان تخریب در نمونه‌ها با کاهش اندازه گاف انرژی به تدریج کاهش یافته است. شکل ۵ ریخت‌شناسی نانوذرات اکسید روی آلاینده با نیکل را نشان می‌دهد که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است با توجه به تصویر SEM اندازه متوسط نانو ذرات در نمونه‌های آماده شده حدود ۴۰ نانومتر است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات خالص و آلاینده شده با درصد‌های مختلف نیکل، اکسید روی به روش سل ژل آماده گردید. با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی رفتار اپتیکی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت و بررسی نتایج حاصل از نمودار تاک