



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن اورانژ توسط نانوذرات روی-سولفید سنتز شده به روش هیدروترومال

مهران ریاضیان^{۱*}، مریم یوسف پور^۲

۱- گروه فنی و مهندسی، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: در پژوهش اخیر، ساخت، بررسی ویژگی اپتیکی و فتوکاتالیستی نانوذرات روی-سولفید ZnS در فاز بلوری زینک بلند به روش هیدروترومال گزارش شده است. روش اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌ها، یکی از روش‌های مناسب با کارایی بالا برای حذف این رنگ‌هایی با ترکیبات پیچیده الی از پساب‌های نساجی و صنعتی است. عملکرد و فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات متانثر از ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی آنها است. یکی از مهمترین ویژگی‌های تاثیرگذار بر تخریب فتوکاتالیستی نانوذرات، پهنای باند گاف اپتیکی آنهاست که در جذب فوتون‌های تابشی در ناحیه مرئی و فرابنفش و تولید رادیکال‌های آزاد برای تخریب آلاینده‌های پیچیده کربنی عامل مهمی به شمار می‌رود. پهنای گاف اپتیکی مانند سایر خواص نانوذرات متانثر از سه پارامتر هندسی مهم یعنی اندازه، بعد و شکل ذرات بوده و همچنین تابع شیمی سنتز یعنی نوع پیش ماده‌ها و روش ساخت آنها است. هدف از تحقیق حاضر، مطالعه نانو ساختاری نانوذرات سنتز شده روی-سولفید، ویژگی‌های اپتیکی و اثر فتوکاتالیستی آن بر روی تخریب رنگ متیلن اورانژ است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۱۴
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۰/۰۳/۲۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۳۰
تاریخ انتشار: ۱۴۰۰/۰۳/۳۱

روش بررسی: آزمایش تخریب رنگ شامل ۷۰ mg از نانوذرات سنتز شده در ۱۰۰ mL محلول رنگی حاوی ۳/۷۵ ppm رنگ متیلن اورانژ در pH برابر با ۵/۵ است. تمام مراحل آزمایش سه مرتبه تکرار شدند. ویژگی‌های نانو ساختاری و مشخصه یابی نانوذرات سه بعدی روی-سولفید توسط تکنیک‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراکندگی انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، تبدیل فوریه جذب مادون قرمز، طیف نگاری جذب فرابنفش و جذب-واجذب نیتروژن مورد مطالعه واقع شده است.

واژگان کلیدی: نانوذرات روی-سولفید، هیدروترومال، تخریب فتوکاتالیستی، گاف انرژی اپتیکی

یافته‌ها: ویژگی‌های شبکه مانند چگالی، مساحت سطح ویژه، اندازه، کرنش، تنش و دانسیته انرژی تغییر شکل یافته شبکه بلوری با تحلیل مدل‌های مختلف ویلیامسون-هال (Williamson-Hall(W-H)) و هالدر-وگنر (Halder-Wagner(H-W)) مورد بررسی قرار گرفتند. نرخ تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن اورانژ ۱/min (k) ۰/۰۵۲ محاسبه شده و این در حالی است که بعد از ۹۵،۶۰ min درصد رنگ تخریب گردید. میانگین قطر حفرات، مساحت مؤثر سطح S_{BET} و حجم تخلخل کل با استفاده از تحلیل‌های جذب-واجذب نیتروژن، به ترتیب ۲۰/۶۹ mm، ۱۹/۱۲ m²/g و ۰/۰۶۵ m³/g معین شدند. گاف نواری اپتیکی نانوذرات با استفاده از روش تاوک، ۳/۴۷ eV اندازه‌گیری شد. در مقایسه با نانوذرات ZnS ساخته شده به روش هیدروترومال در فاز بلوری ورتزایت (نمونه ۲)، نمونه‌های سنتز شده (نمونه ۱)، دارای کرنش و تنش الاستیک کمتری بوده، اندازه نانوبلورک‌های کوچکتری داشته و فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری نیز دارند.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
m.riazian@toniau.ac.ir

نتیجه‌گیری: سنتز نانوذرات روی-سولفید بدون دوپه فلزی و یا سرمیکی با استفاده از روش هیدروترومال و پیش ماده‌های کلرید روی و تیواستامید در حضور اولییک اسید به شکل موفقیتی به سنتز نانوبلورک‌هایی در فاز بلوری مکعبی زینک بلند ختم شدند. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات با تخریب یا دکلره کردن محلول رنگی متیلن اورانژ تحت تابش نور UV محرز گردید. با مقایسه با نتایج دیگر محققان، بدون اضافه کردن آلاینده فلزی و یا سرمیکی از گاف انرژی اپتیکی مناسبی برخوردار بوده و تخریب فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده دارای سرعت تخریب و کارایی بالاتری هستند. در مقایسه با مطالعات مشابه، نتایج نشان دهنده کاهش گاف نواری اپتیکی از ۳/۸۴ eV به ۳/۴۷ eV بوده و این کاهش سبب افزایش سرعت تخریب فتوکاتالیستی از ۰/۰۳۱ به ۰/۰۵۲ می‌شود. در این پژوهش نشان داده شده با استفاده از نانوذرات روی-سولفید به روش هیدروترومال بدون استفاده از هیچ آلاینده‌ای، پهنای باند گاف اپتیکی کاهش و در پی آن فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

Please cite this article as: Riazian M, Yousefpour M. Photo-degradation of Methylene Orange by zinc-sulfide nanoparticles synthesized via hydrothermal method. Iranian Journal of Health and Environment. 2021;14(1):1-18.

مقدمه

با پیشرفت تکنولوژی و گسترش دانش، استفاده از ترکیبات پیچیده شیمیایی و آلی شتاب گرفته و در کنار این توسعه، معضلات حذف پسماندها و پساب‌های این ترکیبات روز به روز در حال افزایش است. مشکل آلودگی خاک و آب و همچنین اشاعه بیماری‌های نوین شامل بیماری‌های سیستم عصبی و سرطان‌های مرتبط با این ترکیب‌ها، ارمغان جدید توسعه صنعتی است. صنایع نساجی، فرش‌سازی، کاغذ‌سازی، چرم‌سازی و رنگ‌سازی با استفاده از ترکیبات رنگی و آروماتیک سمی در طبیعت بسیار دیر تجزیه و با ماندگاری بالا فعالیت می‌کنند. رنگ آنیونی متیلن اورانژ جزء رده رنگ‌های آزو (دارای پیوند $-N=N-$) و متصل به سیستم آروماتیک بوده و به دلیل یکنواخت شونده‌گی خوب، تثبیت نوری بالا و قیمت مناسب بسیار پرکاربرد است.

حذف پساب‌های رنگی به صورت کلی به دو روش فیزیکی یا شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند. در روش بیولوژیکی که براساس وجود یا عدم وجود اکسیژن به هوازی و بی‌هوازی تقسیم می‌شوند با بکارگیری میکروارگانیسم‌های بیولوژیک به تجزیه و نابودی آلاینده‌ها می‌پردازند. روش‌های فیزیکی مانند ترسیب (رسوب‌گیری و شناور سازی)، جذب بر روی کربن فعال شده، فیلتراسیون اسمز معکوس است. روش شیمیایی نسبت به روش‌های قبلی دارای بازده بیشتر است که با استفاده از مواد شیمیایی، تصفیه پساب‌ها را ممکن می‌سازد و شامل اکسیداسیون احیاء، تعویض یون و خنثی سازی است. روش‌های اکسایشی رنگ زدایی در بسیاری از موارد از یک عامل اکسید کننده مانند H_2O_2 در شرایط مختلفی مانند تابش UV و تریق‌ازون انجام می‌شود. همه روش‌های اشاره شده در عمل دارای محدودیت‌هایی است. یکی از روش‌های کارآمد تجزیه این رنگ‌ها در پسماند صنایع یاد شده، روش اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) است (۱-۴). این روش بر مبنای تخریب فتوکاتالیستی نانوذرات فعال تحت تابش نور مرئی با فرابنفش و تولید رادیکال‌های آزاد حمله کننده به گروه‌های پیچیده کربنی است (۹-۱). نانوساختارهای

نیمه رساناها و فلزات می‌توانند فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات را تغییر و ارتقاء دهند. این عمل با فراهم نمودن جدایش سریع الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده توسط پرتو نور فرابنفش در دو سوی مخالف و به تاخیر انداختن باز ترکیب جفت الکترون-حفره میسر می‌گردد (۴، ۱۴-۱۰). پژوهش‌های متعددی به مطالعه و بررسی اثر آلاینده‌های فلزات در فعالیت فتوکاتالیستی معطوف شده‌اند که نشان دهنده افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نرخ تخریب آلاینده‌های کربنی توسط نانوذرات است (۲۱-۱۵). ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوساختار روی-سولفید شیدا به شیمی سنتز، اندازه و ریخت ذرات، بعد و روش ساخت نانوذرات وابسته است. ابعاد مختلف نانوذرات شامل صفر بعدی که در آشکارسازی و برجسب زنی بیولوژیکی کاربرد دارد و ساختارهای یک بعدی (نانو سیم، نانو ملیه و نانو لوله)، دو بعدی (نانوصفحات) و سه بعدی شامل آرایه‌ای از ساختارهای یک بعدی که کاربردهای بسیار متنوع و برجسته از خواص اپتوالکترونیکی دارند، نمایش می‌دهند (۲۵-۲۲). روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات روی-سولفید مانند نشست الکتروشیمیایی (۲۶)، میکروامولسیون (۲۷)، حلال گرمایی (۲۸)، سل-ژل (۲۹، ۳۰)، هم رسوبی (۳۱، ۳۲)، احتراقی (۳۳)، پایرولیز (۳۴)، فرسب لیزری (۳۵)، رنشت فیزیکی (۳۶) و هیدروترومال (۳۷) گزارش شده است. روش هیدروترومال روشی دارای تنوع و قابلیت کنترل و تنظیم ذرات، پرمحصول، آلودگی و ناخالصی کم، تولید ذرات یک دست و یکنواخت، ارزان و بدون نیاز به عملیات دیگری چون آسیاب کاری و کلسینه سازی است (۴۰-۳۸).

برای تولید نانوذرات از روش‌های مختلف سنتز و همچنین پیش ماده‌های گوناگون بهره برده می‌شود. این امر به تولید نانوذراتی با آرایش ساختاری و فاز بلوری منحصر به فردی می‌شود که در قالب خودآرایی‌دگی ساختاری در علم نانو شناخته شده است. در بسیاری از پژوهش‌های انجام پذیرفته به منظور کاهش گاف انرژی اپتیکی، از عناصر و اکسیدهای سرامیکی و فلزی بصورت دوپه (آلاینده) بهره برده می‌شود. یون‌های این عناصر می‌توانند در ماتریس خالص نانوذرات ZnS با ایجاد تله (میان گیر) عمل جهش الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار هدایت اپتیکی تسهیل

۸۰ mL که جداره‌های آن از جنس تفلون است انتقال داده می‌شود تا بتواند دما، فشار و زدایش شیمیایی را تحمل کند. واکنش شیمیایی به مدت ۱۰ h در دمای °C ۲۰۰ انجام پذیرفته و نهایتاً محفظه واکنش به صورت سریع به حمام یخ انتقال یافت تا از شکل گیری کمپلکس ZnSO₅ جلوگیری شود. از محتوای درون محفظه تفلونی ژل سفید رنگی تشکیل می‌شود که با سانتریفوژ در ۵۰۰ rpm، ذرات بسیار کوچک آن جمع آوری شده و چندین مرتبه با آب دیونیزه و اتانول بمنظور حذف آلاینده‌ها و ناخالصی‌ها شستشو داده شد. در انتها محصول درون آون با دمای °C ۶۰ به مدت ۲۴ h خشک شد. الگوهای پراش پرتو ایکس به مدل (GBC-MMA 007) و پراش نگار Cu-Kα در طول موج nm ۱۵۴۱۸/۰ با گام ۰/۰۲ درجه و با سرعت /min درجه ۱۰ انجام پذیرفت. میکروسکوپ الکترونی عبوری به مدل (CM10 Philips) برای مطالعه ساختار و مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. میکروسکوپ روبشی اثر میدانی به مدل (S-4160 Hitachi) برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات استفاده شد. تخریب فتوکاتالیستی متیلن اورانژ توسط نانوذرات روی سولفید معیاری از فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات است. برای این منظور محلول استوک (مادر) شامل ۷۰ mg از نانوذرات سنتز شده در ۱۰۰ mL محلول رنگی حاوی ۳/۷۵ ppm رنگ متیلن اورانژ در pH ۵/۵ تهیه و در محفظه‌ای کاملاً تاریک نگهداری شد. نتایج تجربی نشان دادند که نورمرئی تاثیر بسیار ناچیزی روی تخریب فتوکاتالیستی رنگ نامبرده دارد. در تمام مراحل آزمایش دمای محیط فتوراکتور در °C ۲۷±۱ با تهویه کوچکی ثابت نگهداشته شد. به منظور اندازه گیری غلظت رنگ هر ۱۰ min، ۱۰ mL از محلول استوک برداشته شده و در تاریکی به مدت ۵ min عملیات فراصوت شده تا نانوذرات بطور یکنواخت پراکنده شوند و تعادل جذب-واجذب ممکن گردد. سپس در بازه‌های زمانی ۱۰ min محلول مورد نظر تحت تابش دو لامپ جیوه‌ای تولید کننده پرتو فرابنفش در ناحیه UV-C به مشخصات (Philips ۲۵۳/۷nm) و شدت تابش ۳۳/۶ μW/cm³ قرار گرفتند و سپس به مدت ۲ min با دور ۵۰۰ rpm سانتریفوژ شدند بلافاصله با فیلتر میلی پور ۰/۱ μm نانوذرات معلق از محلول جدا شده تا تاثیری را در میزان جذب محلول نشان ندهند.

نموده و در نتیجه نانوذرات فتوکاتالیستی با جذب طول موج‌های بلندتر از ۳۸۵ nm و شیفت از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی، امکان تولید رادیکال‌های آزاد را محقق سازند (۴۱، ۴۲). تحقیق نویسنده و پژوهش‌های انجام شده در سنتز نانوذرات نشان دادند که فاز بلوری زینک بلند نانوذرات ZnS دارای فعالیت فتوکاتالیستی بهتری نسبت به فاز ورتزایت است. در مقایسه با نتایج دیگر محققان، بدون اضافه کردن هیچ ماده آلاینده‌ای (دوپنت) نانوذرات سنتز شده دارای یکنواختی بیشتری در اندازه، مقدار کمتر گاف انرژی اپتیکی و فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر است (۱، ۴۳، ۴۴). Riazian و همکار (نویسندگان مقاله حاضر) به روش هیدروترمال و پیش ماده‌های دی هیدرات استات روی، تیوسمی کاربازید و اتیلن دیامین به سنتز نانوذرات سه بعدی روی سولفید در فاز ورتزایت شش گوشه‌ای و مطالعه خواص آن پرداخته‌اند (۱)، که در این مقاله به منظور تحلیل بهتر، نتایج به دست آمده با آن نمونه (نمونه ۲)، نیز مقایسه می‌گردد. در این تحقیق با روش سنتز هیدروترمال و استفاده از پیش ماده‌های روی کلرید و تیواستامید در حضور اولییک اسید به عنوان عامل گردآورنده به تولید نانوذرات روی سولفید پرداخته و ویژگی‌های نانو ساختاری و فتوکاتالیستی نانوذرات روی سولفید به روش (AOP) برای تخریب یکی از آلاینده‌های پر کاربرد و آروماتیک در صنعت نساجی به نام متیلن اورانژ انجام شده است.

مواد و روش‌ها

پیش ماده‌های کلرید روی با خلوص بیش از ۹۹ درصد، تیواستامید با خلوص بیش از ۹۸ درصد، اتانول با خلوص بیش از ۹۸ درصد، آب دو بار تقطیر شده، اولییک اسید با خلوص ۹۷ درصد و آب دیونیزه در مراحل سنتز به کار برده شدند. در ابتدا اولییک اسید در اتانول با نسبت مولی ۱:۲۰۶ بر روی همزن مغناطیسی حل شده سپس تیواستامید و کلرید روی در آب دیونیزه ۱:۰/۵ حل شده و محلول حاصله مجدداً به محلول اولیه اضافه گردید. محلول نهایی به مدت ۱ h در همزن مغناطیسی همزده شده و سپس ۱۰ min در حمام اولتراسونیک (مدل Sono Swiss در ۴۵ kHz) در اتاق دمای یکنواخت شدند. محلول حاصله به یک اتوکلاو با دیواره فولاد زنگ نزن به محفظه درونی به گنجایش

پراش پرتو ایکس برای تخمین میزان دانسیته نابجایی شبکه هم بکار می‌رود (۴۶، ۴۷). دانسیته نابجایی (δ) شبکه از رابطه $\delta = 1/D^2$ به دست می‌آید که D اندازه بلورک‌ها بر حسب nm است. δ بیانگر میزان نقص بلوری درون ساختار بلور است و به صورت طول خطوط نابجایی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود (۴۸). مقادیر زیاد نابجایی، بسیاری از خواص و ویژگی‌های مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مطالعات نشان داده‌اند که بلورهایی با دانسیته نابجایی زیاد، سخت‌تر هستند. نشان داده شده که کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش دانسیته نابجایی و همچنین کرنش شبکه می‌شود (۴۹). تخمین مساحت سطح ویژه (Specific Surface Area) نانوذرات روی-سولفید نیز با استفاده از تحلیل پراش پرتو ایکس مقدور است. SSA یک مشخصه بسیار مهم برای فتوکاتالیست‌ها و فعالیتشان محسوب می‌شود. این مشخصه، ویژگی‌های مهمی مانند جذب، ناهمگونی کاتالیزورها و واکنش در سطح‌شان را نمایان می‌سازد. دانسیته نانوذرات روی-سولفید از روی داده‌های پرتو ایکس مطابق معادله ۳ قابل محاسبه است (۵۰، ۵۱):

$$D_x = \frac{nM}{N_A a^3} \quad (3)$$

که n تعداد اتم‌ها در سلول واحد، M جرم مولی نمونه، N_A عدد آووگادرو و V حجم سلول اولیه است. مقدار دانسیته نانوذرات سنتز شده از معادله ۳ در جدول ۳ نشان داده شده است. مساحت سطح ویژه و ضریب سطح به حجم S_A/V با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد (۵۲-۵۴). SSA از معادلات ۴ و ۵ به دست می‌آیند:

$$SSA = \frac{SA}{V \times D_x} \quad (4)$$

$$SSA = \frac{6 \times 10^8}{D \times \rho} \quad (5)$$

در نهایت جذب محلول فیلتر شده در طول موج $\lambda_{max} = 465 \text{ nm}$ توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر دیجیتالی (VARIAN, uv-vis50Scan) اندازه گیری شد. اندازه گیری FT-IR به صورت تهیه قرص زمینه KBr با دستگاه (Perkin-Elmer 1600) انجام گردید. تمام داده‌های پراکندگی پرتو ایکس با استفاده از نرم افزارهای X'Pert High Score Plus و Match Crystal Impact (3.8.1.143 64) مورد بررسی قرار گرفتند و همچنین نمودارها و تحلیل‌های محاسباتی با استفاده از نرم افزار Origin Lab 2020 انجام پذیرفته است (۱، ۴۵).

یافته‌ها

مشخصه‌یابی نانوذرات روی-سولفید به روش هیدروترومال طرح پراش پرتو ایکس نانوذرات روی-سولفید برای برآورد پهن شدگی، تعیین فاز بلوری، اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطابق شکل ۱، شدت خوب فاز مکعبی زینک بلند است، در حالی که پیک‌های دیگر که نشان دهنده ناخالصی و فازهای نامرتب هستند، وجود ندارد. پرشدت‌ترین پیک‌ها به درستی با شماره کارت JCPDS (2100-77) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) با ثابت‌های شبکه $a = 0.537 \text{ nm}$ مرتبط با فاز زینک بلند (گروه فضایی مکعبی، F-43 m) مطابقت می‌نماید. مشخصات این پیک‌ها شامل 2θ ، شاخص‌های میلر (hkl)، پهن شدگی در نصف بیشینه پیک پراش (Full Width at Half Maximum) و فاصله بین صفحات (d-space) که از رابطه براگ به دست می‌آید ($n\lambda = 2d \sin\theta$) در جدول ۱ خلاصه شده است. ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد از رابطه هندسی شبکه برای سیستم مکعبی که در معادلات ۱ و ۲ تعریف شده، به دست می‌آید:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

$$V = a^3 \quad (2)$$

پیک‌ها ناشی از سهم اندازه بلورک‌ها و سهم کرنش شبکه است. بنابراین پهنای کل پیک به صورت یک رابطه مستقل از عوامل یاد شده در نظر گرفته می‌شود و توسط معادله (W-H) بیان می‌گردد (۱، ۴۵):

$$\beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (9)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (10)$$

β_{hkl} پهن شدگی کل در نیم پهنای بیشینه پیک، λ طول موج پرتو ایکس و ε کرنش شبکه است. معادله فوق، روش تغییرات شکل یکنواخت (Uniform Deformation Method (UDM)) را معرفی می‌کند که مطابق آن کرنش شبکه و تغییر شکل در تمام جهت‌های بلور بصورت یکنواخت در نظر گرفته می‌شود (معادله ۱۰). این مدل ماهیت بلوری و ویژگی‌های مواد را به صورت همسانگرد و مستقل از جهت‌های بلوری در نظر می‌گیرد. مطابق این مدل مقدار $\beta_{hkl} \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ برای پیک‌های مهم پراکندگی پرتو ایکس مطابق نمودار ۱-الف نمایش داده شده است. مقادیر اندازه نانو بلورک‌ها و کرنش کشسان شبکه به ترتیب از مقدار عرض از مبدا و شیب نمودار خطی برازش شده به دست می‌آید. در مدل کرنش تغییر شکل یافته غیریکنواخت (Uniform Deformation Strain model (USDM))، ماهیت بلوری و کرنش شبکه به صورت ناهمسانگرد در نظر گرفته می‌شوند (معادله ۱۴)، بعلاوه رابطه کرنش (σ) و تنش (ε) به صورت رابطه هوک معرفی می‌گردد (معادله ۱۱): که E_{hkl} مدول الاستیک (مدول یانگ) در جهت عمود بر

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_{hkl}} \quad (11)$$

صفحه بلوری (hkl) است. E_{hkl} و انعطاف پذیری الاستیک (Elastic Compliance) S_{ij} برای فاز مکعبی زینک بلند به صورت معادلات ۱۲ و ۱۳ بیان می‌گردد (۵۷):

که D_x دانسیته نانوذرات روی-سولفید در فاز زینک بلند برابر $4/28 \text{ g/cm}^3$ بوده و V حجم نانو بلورک‌های کروی برابر $\frac{4}{3}\pi(\frac{D}{2})^3$ است که D اندازه نانوبلورک‌ها است (۵۴-۵۲). مقادیر محاسبه شده در جدول ۳ نمایش داده شده است. فاصله نزدیک‌ترین همسایه در ساختار زینک بلند برای نانوذرات روی-سولفید از معادله ۶ به دست می‌آید (۵۵) و در جدول ۲ گزارش شده است.

$$R^{ZB} = \frac{\sqrt{3}}{4} a \quad (6)$$

که a ثابت شبکه مکعبی فاز بلوری زینک بلند است. اندازه بلورک‌ها از روی پرشدت‌ترین پیک پراش با استفاده از رابطه شرر-دبای به دست می‌آید (معادله ۷).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

که D اندازه بلور، k فاکتور شکلی مساوی 0.9 ، λ طول موج پرتو ایکس مساوی 0.15418 nm ، θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش بر حسب درجه و β بر حسب رادیان پهن شدگی در نصف بیشینه پیک پراش پرتو ایکس است. محاسبه فوق برای نانوذرات سنتز شده مقدار $33/11 \text{ nm}$ محاسبه شده است. لازم به ذکر است که پهن شدگی پیک به دلیل پهن شدگی دستگاهی سبب افزایش محاسبه اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه می‌گردد (۵۶). به منظور حذف سهم پهن شدگی دستگاهی (β_s) از پهن شدگی اندازه گیری شده (β_m)، پهن شدگی یک نمونه استاندارد (سیلیکون) را در معادله ۸ قرار می‌دهیم.

$$\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2} \quad (8)$$

برای تعیین اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه روش‌های مختلفی شامل روش (W-H) و روش (H-W) به کار برده می‌شوند. مطابق روش (W-H)، طبق معادله ۹ پهن شدگی

فاز زینک بلند روی-سولفید بوده و مقادیر آنها به ترتیب برابر:
 $۲/۱۶ \times ۱۰^{-۱۱} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ و $۷/۱۲ \times ۱۰^{-۱۲}$ ، $۱/۸۵ \times ۱۰^{-۱۱}$ ، $۱/۴۸ \times ۱۰^{-۱۱}$
 است. در این مدل، کرنش شبکه به صورت مقدار تقریبی با
 جمله دوم معادله ۱۰، جایگزین می‌گردد:

$$E_{hkl} = S_{11} - 2S_0 \frac{(hk)^2 + (hl)^2 + (lk)^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (12)$$

$$S_0 = S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \quad (13)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \frac{\sigma \sin \theta}{E_{hkl}} \quad (14)$$

که S_0 ، S_{11} ، S_{12} و S_{44} ثابت‌های انعطاف پذیری الاستیک

جدول ۱- مشخصات پر شدت‌ترین پیک‌های طیف پراش پرتو ایکس*

| 2θ (deg) | hkl | d (nm) | d _o (nm) | β _{hkl} × ۱۰ ^{-۱۱} | E _{hkl} (GPa) |
|----------|-----|--------|---------------------|--------------------------------------|------------------------|
| ۲۹/۰۶۶ | ۱۱۱ | ۰/۳۰۷۴ | ۰/۳۱۰۲ | ۴/۳۳ | ۱۱۵/۷۴۷ |
| ۴۷/۳۴۶ | ۲۲۰ | ۰/۱۹۲۰ | ۰/۱۹۰۴ | ۵/۸۱ | ۹۰/۰۱۵ |
| ۵۶/۰۴۹ | ۳۱۱ | ۰/۱۶۴۰ | ۰/۱۶۲۵ | ۷/۸۱ | ۷۲/۱۲۵ |
| ۶۹/۶۹ | ۴۰۰ | ۰/۱۳۴۹ | ۰/۱۳۴۷ | ۷/۶۱ | ۵۴/۰۰۱ |
| ۷۶/۲۱ | ۳۳۱ | ۰/۱۲۴۸ | ۰/۱۲۳۸ | ۹/۵۲ | ۹۶/۲۳۸ |

*زاویه (2θ)، فاصله بین صفحات (d)، فاصله بین صفحات نمونه مرجع (d_o)، پهن شدگی در نصف بیشینه پیک پراش (β_{hkl})، مدول الاستیک یانگ (E_{hkl}) در جهت عمود بر صفحه بلوری (hkl)

جدول ۲- مشخصات نانوذرات روی-سولفید در فاز بلوری مکعبی زینک بلند*

| V _p (nm ³) | SSA (m ² /g) | SA (nm ²) | SA/V | D _x (g/cm ³) | R ^{ZB} (nm) |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------|-------------------------------------|----------------------|
| ۴۳۳۹۶/۸۳۸ | ۳۲/۱۰۷ | ۵۹۷۱/۶۲۸ | ۰/۱۳۷ | ۴/۲۸۶ | ۰/۲۳۰ |

*حجم نانوبلورک‌ها (V_p)، مساحت سطح (SSA)، سطح ویژه (SA)، ضریب سطح به حجم (SA/V)، دانسیته نانو ذرات (D_x) و فاصله نزدیک‌ترین همسایه (R^{ZB})

جدول ۳- داده‌های ساختاری، اندازه نانوبلورک و محاسبه پارامترهای شبکه نانوذرات روی-سولفید در فاز بلوری مکعبی زینک بلند

| UDM | | USDM | | | UEDDM | | | SSP method | | | | |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|----------------|--------|------------------------------|----------------|------------------------|--------|------------------------------|----------------|------------------------|
| D (nm) | $\varepsilon \times 10^{-3}$ | D (nm) | $\varepsilon \times 10^{-4}$ | σ (MPa) | D (nm) | $\varepsilon \times 10^{-3}$ | σ (MPa) | u (KJ/M ³) | D (nm) | $\varepsilon \times 10^{-3}$ | σ (MPa) | U (KJ/M ³) |
| 61/399 | 2/045 | 33/762 | 9/010 | 81/021 | 43/635 | 1/495 | 128/038 | 95/730 | 43/60 | 1/42 | 122/032 | 86/960 |

و ۱۶، $\sigma = \sqrt{2}uE$ و $\varepsilon = \sigma/E$ به دست می‌آیند. روش (W-H) پهن شدگی خطی را اساساً همسانگرد تصور کرده و اثرات کرنش را به صورت جابجایی متقارن اتم‌ها از جایگاه‌های ایده آل‌شان در نظر می‌گیرد که این اثرات به نقایص نقطه‌ای، نابجایی‌ها و حفره‌ها در ساختار بلور ختم می‌شود (۵۸). این مدل حوزه‌های پراش را به دلیل سهم میکرو-کرنش به شکل همسانگرد در نظر می‌گیرد. ارزیابی دقیق‌تر از پارامترهای تنش-کرنش، در نظر گرفتن نمودار میانگین تنش-اندازه (SSP) (Size-Strain Plots) است. مطابق روش SSP و معادله ۱۸، به داده‌های پراش که از زوایای بزرگتری به دست می‌آیند، ضریب وزنی کمتر داده می‌شود و در عوض به داده‌هایی که از زوایای کوچکتر و یا میانه به دست می‌آیند، اهمیت بیشتری داده می‌شود. رابطه SSP به صورت زیر بیان می‌گردد.

$$(\beta_{hkl} d_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (18)$$

که k ثابت وابسته به شکل بوده و برای ذرات کروی شکل به صورت $4/3$ در نظر گرفته می‌شود. نمودار ۱-د تغییرات $(\beta_{hkl} d_{hkl} \cos \theta)^2$ برحسب $(d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta)$ را برای پرشدت‌ترین پیک‌های فاز زینک بلند نمایش می‌دهد. اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه به ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه خطی برازش شده داده‌ها به دست می‌آید. در بین مدل‌های اشاره شده، مدل SSP به دلیل پراکندگی کمتر داده‌ها که آن هم ناشی از اهمیت بیشتر

تنش یکنواخت و اندازه بلورک‌ها به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار برازش شده خطی $4 \sin \theta / E_{hkl}$ بر حسب $\beta_{hkl} \cos \theta$ به دست می‌آید (نمودار ۱-ب). میانگین مدول یانگ (\bar{E}_{hkl}) برای فاز آنتاز $123.003 G_{pa}$ برآورد شده است. کرنش یکنواخت از معادله ۱۵ محاسبه می‌گردد.

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{E}_{hkl}} \quad (15)$$

مدل دانسیته انرژی تغییر شکل یافته یکنواخت (Uniform Deformation Energy Density (UEDDM)) برای تعیین دانسیته انرژی تغییر شکل یافته (u)، اندازه بلورک‌ها، کرنش و تنش شبکه به کار برده می‌شود (معادله ۱۷). در بسیاری از موارد، مدل‌های ذکر شده به دلیل در نظر گرفتن ماهیت همسانگرد ویژگی‌های شبکه، ناکامل هستند. با به احتساب در آوردن وابستگی میکرو-کرنش، رابطه همبستگی تنش-کرنش معین می‌گردد. مقدار u از قانون هوک به صورت معادله ۱۶ به دست می‌آید.

$$u = E_{hkl} \frac{\varepsilon^2}{2} \quad (16)$$

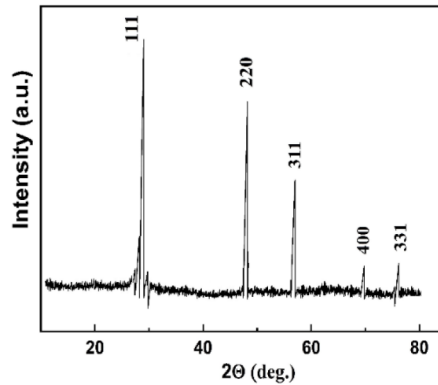
بنابراین معادله ۱۴ به صورت زیر اصلاح می‌گردد.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \sin \theta \left(\frac{2u}{E_{hkl}}\right)^{1/2} \quad (17)$$

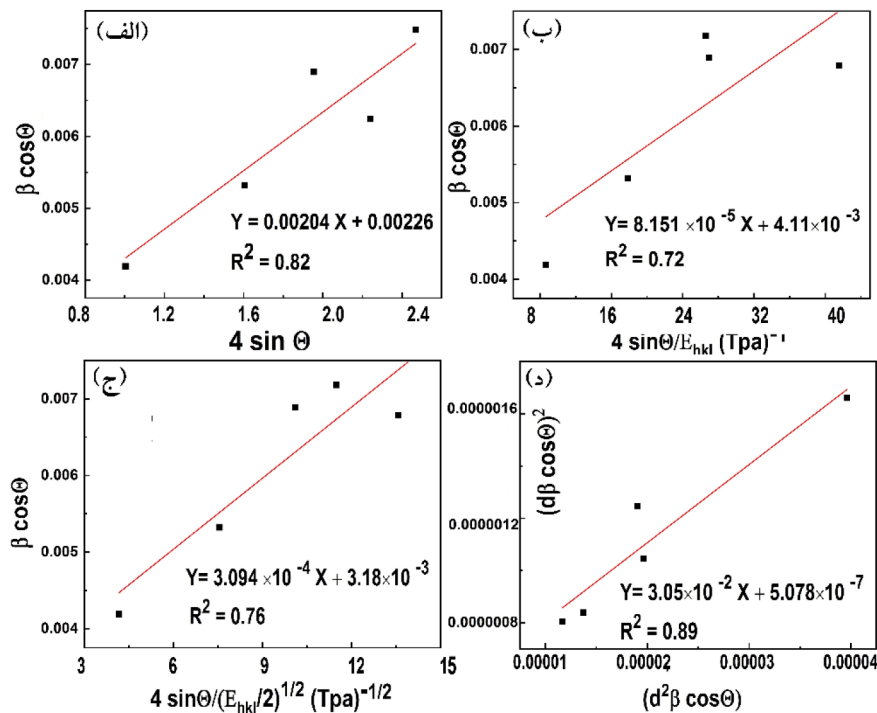
نمودار ۱-ج نمودار $\beta_{hkl} \cos \theta$ بر حسب $(2u/E_{hkl})^{1/2}$ $4 \sin \theta$ را نمایش می‌دهد. مقدار u و اندازه بلورک‌ها به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار برازش شده خطی به دست می‌آید. مقدار (σ) و تنش (ε) به ترتیب از معادلات ۱۵

بزرگتر (۴۳/۳۲ nm) بوده ولی تنش، کرنش و دانسیته انرژی تغییر شکل یافته بیشتری را نسبت به نمونه ساخته شده دارد. دانسیته نابجایی (δ) برای مدل‌های UDEDM، USDAM، UDM و SSP بر حسب (line/m²) به ترتیب $۱۰^{۱۵} \times ۲/۶۵$ ، $۱۰^{۱۵} \times ۸/۷۷$ ، $۱۰^{۱۵} \times ۵/۲۵$ و $۱۰^{۱۵} \times ۵/۲۶$ محاسبه شده است.

داده‌های مرتبط با زوایای پراکندگی کوچکتر است، در نظر گرفته می‌شوند (۵۹). در تمام مدل‌های به کار رفته، پروفایل تنش و کرنش دارای شیب مثبت هستند. این امر نشان دهنده انبساط در سطح بلور در حال شکل‌گیری بوده و شبکه بلوری را تحت تنش تورمی نشان می‌دهد. نمونه ۲ نیز دارای شیب مثبت، اندازه نانوبلورک‌های



شکل ۱- طیف پراش پرتو ایکس فاز بلوری مکعبی روی-سولفید

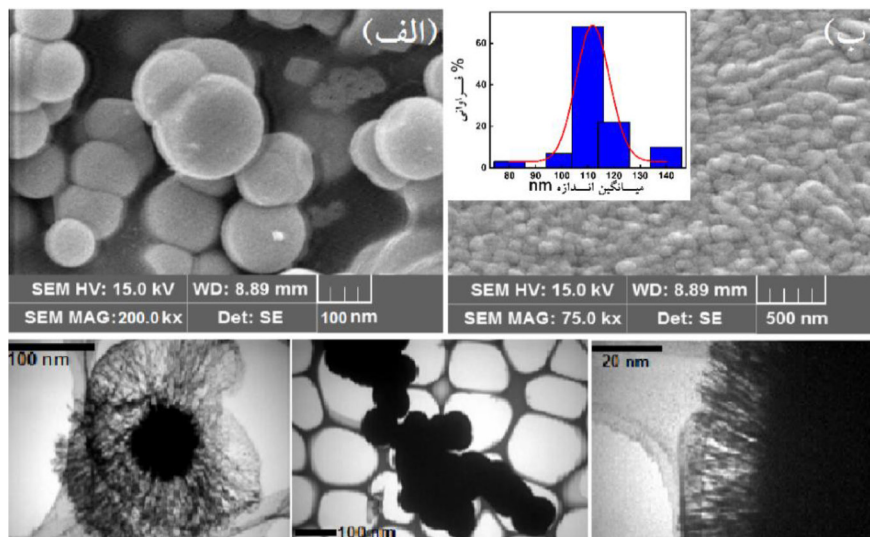


نمودار ۱- نمودار مدل‌های مختلف (W-H) و (H-W) برای محاسبه اندازه نانوبلورک، تنش، کرنش و انرژی تغییر شکل یافته (الف) UDM، (ب) USDAM،

(ج) UDEDM و (د) SSP

را حدود 110 nm نشان می‌دهد. همچنین این تصاویر ساختار سه بعدی کروی ذرات را تایید کرده و وجود نانو سیم‌هایی با توزیع شعاعی در سطوح و به مرکزیت ذرات کروی توپر را محرز می‌دارد. طول میانگین این نانوسیم‌ها حدود 80 nm محاسبه شده است.

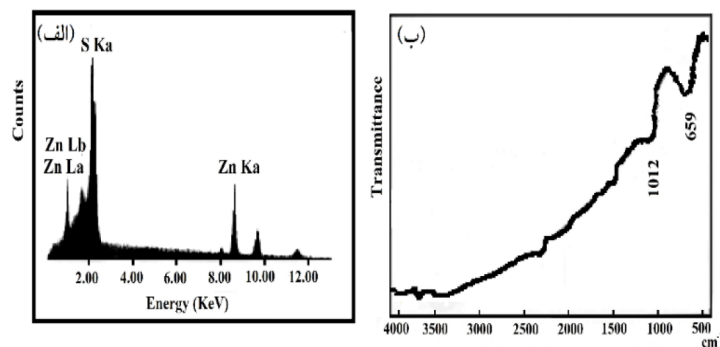
شکل ۲-الف و ب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات سنتز شده را به شکل کره‌هایی سه بعدی نمایش می‌دهد. از هیستوگرام توزیع اندازه ذرات، قطر میانگین نانوذرات 105 nm است. مطابق پایین شکل ۲، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه نانوذرات کلافی شکل



شکل ۲- (الف و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات روی-سولفید با بزرگنمایی متفاوت (همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو کلاف‌های روی-سولفید با پوشش نانو سیم‌هایی با توزیع شعاعی یا بزرگنمایی متفاوت)، تصویر الحاقی (ب) هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات ZnS

نوارهای ضعیفی که در 657 cm^{-1} و 1012 cm^{-1} واقع شده‌اند به ارتعاش پیوند Zn-S نسبت داده می‌شود (۶۰). عدم مشاهده پیک‌های دیگر در ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ دلیلی بر تشکیل نانوساختاری از ZnS، پیشرفت کامل واکنش و خروج اولیک اسید در اثر شستشوی فراوان با اتانول است.

شکل ۳-الف طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X-ray) نانوذرات روی-سولفید را در حضور اتم‌های Zn و S بدون آلاینده‌گی، ناخالصی و یا اتم‌های ناخوانده دیگری نمایش می‌دهد. طیف تبدیل فوریه جذب مادون قرمز (FT-IR) نانوساختار کلافی شکل روی-سولفید در شکل ۳-ب آورده شده است.



شکل ۳- (الف) طیف EDX از نانوذرات روی-سولفید و (ب) طیف FT-IR از نانوذرات روی-سولفید

بحث

_ فعالیت فتوکاتالیستی

تولید جفت الکترون-حفره بعد از جذب فوتون‌های پر انرژی و همچنین تاخیر در بازترکیب آنها چالش اصلی ساخت و طراحی نانوفتوکاتالیست‌ها است. رادیکال‌های تولید شده سوپراکسید و هیدروکسیل به ترکیب‌های کمپلکس رنگی حمله کرده و آنها را به گروه‌های ساده و کوچکتر کربنی تجزیه می‌کنند و این امر سبب رنگ‌زدایی آنها می‌شود (شکل ۴). فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات روی-سولفید به وسیله تخریب رنگ متیلن اورانژ نشان داده می‌شود. مدل سینتیکی (Langmuir- Hinshelwood) به‌طور گسترده در توصیف سینتیک تخریب فتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی به کار می‌رود (۱۵، ۶۱). مطابق این مدل، نرخ واکنش عبارت است از (معادله ۱۹):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (19)$$

که r بر حسب $C \cdot \text{mol/L} \cdot \text{min}$ غلظت تعادلی رنگ یا آلاینده بر حسب mg/L و زمان t بر حسب min و k ثابت نرخ بر حسب $1/\text{min}$ و K ثابت لانگمویر بر حسب L/mol است. این معادله به یک رابطه شبه درجه اول (Pseudo-first order) تقریب زده می‌شود (معادله ۲۰):

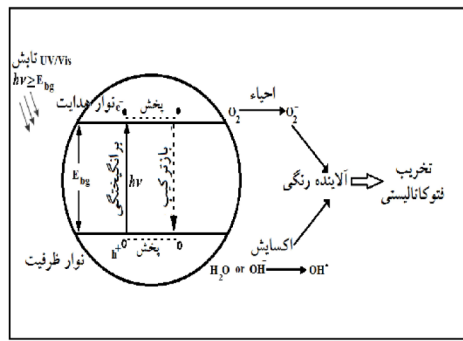
$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (20)$$

معادله ۲۰ را می‌توان به شکل معادله لگاریتمی ساده نمود (معادله ۲۱):

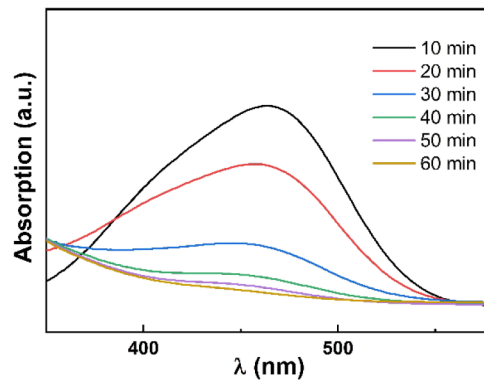
$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (21)$$

که C غلظت رنگ در زمان t بر حسب mg/L ، C_0 غلظت اولیه رنگ در زمان $t = 0$ بر حسب mg/L و k ثابت نرخ جمله شبه درجه اول بر حسب $1/\text{min}$ و t زمان تابش بر حسب min است. نمودار ۲ نمودار وابستگی زمانی جذب رنگ متیلن اورانژ را نمایش می‌دهد. شدت منحنی‌های جذب به تدریج با گذشت زمان به دلیل تخریب فتوکاتالیستی رنگ کاهش می‌یابد (۱۴). نمودار ۳-الف منحنی غلظت نسبی رنگ C/C_0 را نمایش می‌دهد که C غلظت رنگ بعد از زمان تابش و C_0 غلظت اولیه رنگ است. در تصویر الحاقی نمودار ۳-الف درصد حذف رنگ بر حسب زمان تابش نشان داده شده است. غلظت نسبی متیلن اورانژ در محلول آبی در مقیاس لگاریتمی $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش به صورت خطی در نمودار ۳-ب نشان داده شده است (مطابق معادله ۲۱). ضریب همبستگی (R^2) برابر 0.97 نرخ تخریب فتوکاتالیستی $1/\text{min}(k)$ 0.52 محاسبه شده و بعد از 60 ، 95 درصد رنگ تخریب شده است. در مقایسه با این نمونه سنتز شده، نمونه ۲ دارای فعالیت فتوکاتالیستی کمتر $1/\text{min}$ 0.315 است و بعد از سپری شدن مدت زمان تابش به اندازه 60 min حذف رنگ به میزان 80 درصد از غلظت اولیه گزارش شده است.

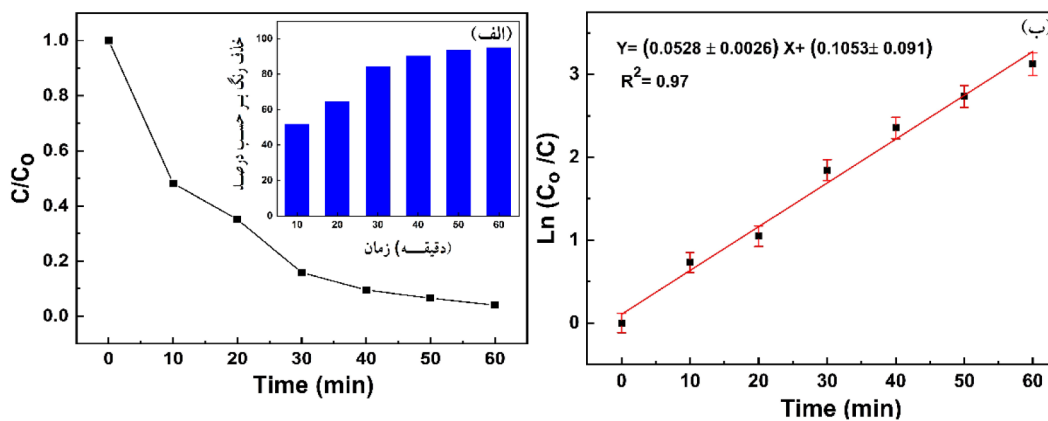
به منظور بررسی ویژگی جذب اپتیکی نانوذرات روی-سولفید، ابتدا نانوذرات توسط فراصوت در مدت 5 min در 45 kHz در آب دیونیزه به شکل یکنواخت پراکنده شدند. شانه پیک جذب برای اندازه گیری لبه جذب اپتیکی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. نمودار ۴-الف طیف جذب UV-Vis نانوذرات را نمایش می‌دهد. مطابق شکل بیشینه جذب مرتبط با انرژی اکسایتون در طول موج $\lambda_{\text{max}} = 314$ nm واقع شده که در مقایسه با نمونه کپه‌ای روی-سولفید که در $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm واقع شده، دستخوش انتقال آبی-آبی (Blue-Shifted) به دلیل اثر اندازه کوانتومی شده است. محاسبات انجام شده، لبه جذب اپتیکی را 3.95 eV نشان می‌دهد.



شکل ۴- طرح واکنش‌های فتوکاتالیستی نانوذرات روی-اکسید



نمودار ۲- طیف جذبی UV-Vis رنگ متیلن اورانژ با حضور نانوذرات روی-سولفید



نمودار ۳- الف) غلظت نسبی متیلن اورانژ در حسب زمان تابش و تصویر الحاقی نشان دهنده درصد تخریب رنگ بر حسب زمان تابش، ب) غلظت نسبی متیلن اورانژ در مقیاس لگاریتمی بر حسب زمان تابش

محدودیت‌های زمانی و تکنیکی انجام نپذیرفت.

– جذب سطحی و اندازه‌گیری تخلخل

ایزوترم بت (Brunauer-Emmett-Teller (BET)) برای تعیین فیزیک سطح و تخلخل نانوذرات روی-سولفید با اندازه‌گیری جذب بر حسب فشار نسبی در تعادل استاتیک انجام پذیرفت. برای این منظور ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین اندازه‌گیری شد. مطابق طبقه‌بندی IUPAC، نمودار ۵-الف ایزوترم جذب نیتروژن نانوذرات را از نوع VI و حلقه پسماند (واجذب) مشابه نوع H2 در محدوده $0.086 < P/P_0 < 0.25$ است. این ایزوترم، تراکم مویبندی را در ناحیه مزو و میکروتخلخل پیش‌بینی کرده و در انسداد در حوالی $P/P_0 \sim 0.25$ را ناشی از مزوتخلخل کوچک می‌داند. پارامترهای تخلخلی شامل میانگین توزیع اندازه حفرات (Burret-Joyner-Halenda (BJH)) $(r_{p,peak})$ ، مساحت موثر سطح S_{BET} و حجم تخلخل کل به ترتیب $2.0/69 \text{ nm}$ ، $19/12 \text{ (m}^2/\text{g)}$ و $0.065 \text{ (m}^3/\text{g)}$ محاسبه شده است. بعلاوه r_m یعنی میانگین قطر تخلخل در توزیع اندازه تخلخل، $34/064 \text{ nm}$ تخمین زده شده است. مطابق ایزوترم جذب-واجذب، حدود ۸۸ درصد تخلخل، به مزوتخلخل تعلق دارد (نمودار ۵-ب و ۵-ج). نمونه ۲ که در فاز بلوری ورتزایت سنتز شده بود دارای مساحت موثر سطح S_{BET} و حجم تخلخل کل به ترتیب $20/80 \text{ (m}^2/\text{g)}$ و $0.072 \text{ (m}^3/\text{g)}$ بوده است. مساحت موثر سطح نانوذرات روی-سولفید با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس طبق معادله $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $32/10$ محاسبه شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد با توجه به نزدیکی ویژگی‌های جذب، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه ۱ بیشتر متاثر از ویژگی‌های نانوساختاری و چیدمان اتم‌ها در فاز بلوری زینک بلند و کاهش باند گاف اپتیکی است. در جدول ۴ نتایج این تحقیق به‌طور خلاصه نشان داده شده است.

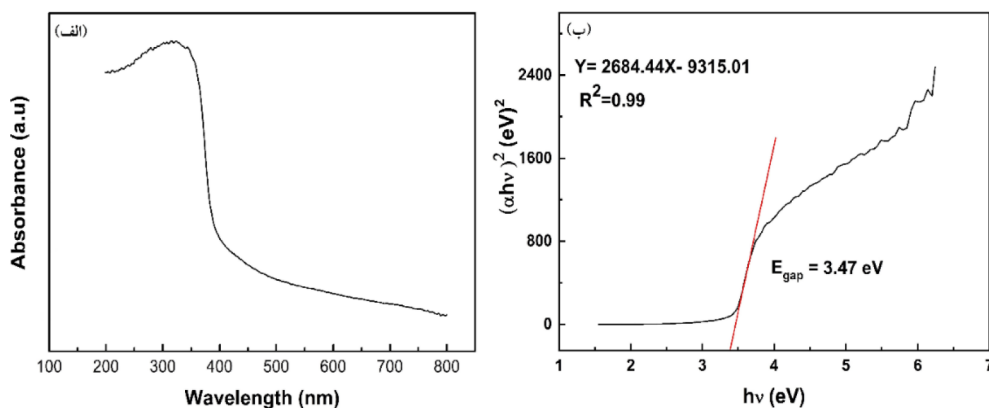
برای بررسی گاف نوار اپتیکی، نخست ضریب جذب اپتیکی $\alpha(\lambda)$ از ضریب خاموشی (Extinction Coefficient) توسط معادله ۲۲ به‌دست آمد (۶۲).

$$\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda) \quad (22)$$

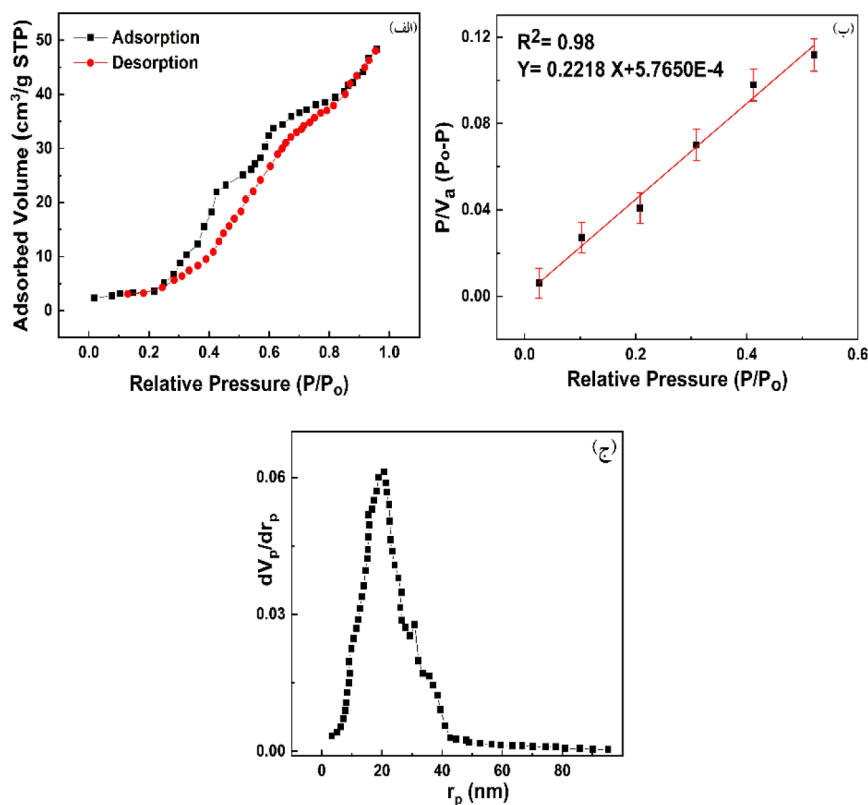
که λ طول موج فوتون تابشی است. گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم E_g نانوذرات روی-سولفید از طریق برازش داده‌های انعکاسی با بکار بردن رابطه تاوک (Tauc) به‌دست می‌آید (۶۳).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (23)$$

α ضریب جذب اپتیکی، $h\nu$ انرژی فوتون تابشی، A ثابت رابطه و E_g گاف نواری اپتیکی بسته به مقدار n (۰/۵ یا ۲) به ترتیب متعلق به گذار مجاز مستقیم و یا غیرمستقیم است (معادله ۲۳). برای نانوذرات روی-سولفید n برابر با ۰/۵ انتخاب شده است. مقدار گاف نواری با برون‌یابی بخش خطی نمودار جذب $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب $h\nu$ انرژی فوتون تابشی مقدار $3/47 \text{ eV}$ به‌دست آمد که از مقدار کپه‌ای ($3/6 \text{ eV}$) کوچکتر است (نمودار ۴-ب). این کاهش به منظور افزایش محدوده جذب برای فعالیت فتوکاتالیستی امری مطلوب به شمار می‌رود زیرا با جذب طول موج‌های بیشتر و یا انرژی پایین‌تر عمل تخریب صورت می‌گیرد. نمونه ۲ تقریباً دارای گاف انرژی اپتیکی مشابه ($3/84 \text{ eV}$) بوده است. با توجه به این برابری، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه حاضر بیشتر متاثر از اندازه کوچکتر و افزایش سطح موثر تماس فوتوآپتیکی است. ارائه یک مدل و ایزوترم جذب تهیه الگویی از غلظت نانوذرات، غلظت رنگ و pH محیط واکنش و تعیین این متغیرها در تخریب رنگ قابل بررسی است که متأسفانه به دلیل



نمودار ۴- الف) طیف جذب اپتیکی بر حسب طول موج، ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون تابشی ($h\nu$) برای نانوذرات روی-سولفید



نمودار ۵- الف) ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن، ب) نمودار BET، ج) نمودار BJH برای نانوذرات روی-سولفید

جدول ۴- خلاصه مشخصات ساختاری و ویژگی‌های فتوکاتالیستی نانوذرات روی-سولفید در فاز بلوری مکعبی زینک بلند

| نرخ تخریب فتوکاتالیستی (1/min) | کارایی حذف رنگ متیلن اورانژ پس از 60 min تابش (درصد) | میانگین اندازه نانوذرات (nm) | پهنای گاف اپتیکی (eV) | مساحت موثر سطح S_{BET} (m ² /g) |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------|---|
| ۰/۰۵۲ | ۹۵ | ۱۱۰ | ۳/۴۷ | ۱۹/۱۲ |

نتیجه‌گیری

نتایج تجربی نشان دادند که سنتز نانوذرات روی-سولفید با استفاده از روش هیدروترمال و پیش ماده‌های کلرید روی و تیواستامید در حضور اولییک اسید به شکل موفقی به سنتز نانوبلورک‌هایی در فاز بلوری مکعبی زینک بلند ختم شده است. نکته حائز اهمیت در این تحقیق عدم استفاده از دوپه‌های فلزی و سرامیکی که در بیشتر مواقع در بستر نانوذرات سنتزی برای کاهش گاف انرژی اپتیکی وارد می‌شوند، بوده است. با استفاده از تحلیل پراکندگی پرتو ایکس، دانسیته، مساحت سطح ویژه، ثابت‌های شبکه و فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها در ساختار بلوری زینک بلند نانوذرات روی-سولفید سنتز شده محاسبه شدند با روش‌های مختلف (W-H) و (H-W) به تحلیل اندازه، تنش، کرنش و انرژی تغییر شکل یافته پرداخته شد. از بین روش‌های به کار رفته، روش SSP با پراکندگی داده‌های کمتر، اندازه بلورک‌ها را $43/60 \text{ nm}$ تخمین زده است. نتایج نشان دهنده تنش تورمی یا انبساط بلوری در زمان رشد بوده است. تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری به ترتیب میانگین سایز ذرات کروی شکل را 110 و 105 مشخص نموده و همچنین وجود نانو سیم‌هایی با توزیع شعاعی پیرامون ذرات کروی را نشان دادند. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات با تخریب یا دکلره کردن محلول

رنگی متیلن اورانژ با تابش نور UV بررسی شد و نرخ تخریب فتوکاتالیستی به میزان $0/052 \text{ l/min(k)}$ و میزان تخریب رنگ بعد از 60 min ، 95 درصد محاسبه گردید. در مقایسه با پژوهش‌های مشابه، این تحقیق بدون حضور دوپه‌های فلزی یا سرامیکی موفق به سنتز نانوذرات ZnS در فاز بلوری زینک بلند با گاف انرژی اپتیکی کمتر و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر شده است. گاف نواری اپتیکی نانوذرات با استفاده از تحلیل تاووک، $3/47 \text{ eV}$ اندازه‌گیری شد. تخلخل و اندازه حفرات نانوذرات با استفاده از تحلیل BET و BJH بررسی شده و میانگین قطر حفرات، اندازه تخلخل کل، مساحت موثر سطح مشخص شدند.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن به دلیل حمایت و در اختیار قرار دادن امکانات پژوهشی، اعلام می‌دارند.

References

- Riazian M, Yousefpoor M. Photocatalytic activity, nanostructure and optical properties of 3D ZnS urchin-like via hydrothermal method. *International Journal of Smart and Nano Materials*. 2020;11(1):47-64.
- Somasiri W, Li X-F, Ruan W-Q, Jian C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*. 2008;99(9):3692-99.
- Alshammari AS, Bagabas A, Alarifi N, Altamimi R. Effect of the nature of metal nanoparticles on the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Topics in Catalysis*. 2019;62(7-11):786-94.
- Salimi M, Behbahani M, Sobhi HR, Gholami M, Jafari AJ, Kalantary RR, et al. A new nano-photocatalyst based on Pt and Bi co-doped TiO₂ for efficient visible-light photo degradation of amoxicillin. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(3):1562-68.
- Sobhanardakani S, Zandipak R. Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles: Equilibrium and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment* 2016;9(2):247-58 (in Persian).
- Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic

- degradation of methylene blue using ZnO nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(3):188-95 (in Persian).
7. Naddafi K, Nabizadeh Nodehi R. Removal of reactive blue 29 dye from water by single-wall carbon nanotubes. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):359-68 (in Persian).
 8. Pasand L, Ayati B. Study of reactive blue 171 dye degradation in hybrid system of UV/H₂O₂ & SBAR. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;6(3):393-406 (in Persian).
 9. Hemmati Borji S, Nasserri S, Nabizadeh Nodehi R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):369-80 (in Persian).
 10. Riazian M. Electrical properties and enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanorods doped with SiO₂. *South African Journal of Chemistry*. 2017;70:189-99.
 11. Balgude SD, Sethi YA, Kale BB, Amalnerkar DP, Adhyapak PV. ZnO decorated Sn₃O₄ nanosheet nano-heterostructure: a stable photocatalyst for water splitting and dye degradation under natural sunlight. *RSC Advances*. 2019;9(18):10289-96.
 12. Abbasi A, Ahmadi Golsefidi M, Mohammad Beigi M, Sadri N, Abroudi M. Facile fabrication of Co₃O₄ nanostructures as an effective photocatalyst for degradation and removal of organic contaminants. *Journal of Nanostructures*. 2018;8(1):89-96.
 13. Gholipour MR, Dinh C-T, Béland F, Do T-O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *Nanoscale*. 2015;7(18):8187-208.
 14. Poorarjmand S, Kargar Razi M, Mahjoob AR, Khosravi M. Photocatalytic degradation of Congo Red dye by using nano ZnO and Ni-Co-ZnO nanocomposites. *Journal of Nanoanalysis*. 2018;5(2):99-105.
 15. Samadi S, Khalili E, Allahgholi Ghasri MR. Degradation of methyl red under visible light using N,F-TiO₂/SiO₂/rGO nanocomposite. *Journal of Electronic Materials*. 2019;48(12):7836-45.
 16. Zein R, Alghoraibi I. Influence of bath temperature and deposition time on topographical and optical properties of nanoparticles ZnS thin films synthesized by a chemical bath deposition method. *Journal of Nanomaterials*. 2019;2019.
 17. Yin L, Zhang D, Wang D, Kong X, Huang J, Wang F, et al. Size dependent photocatalytic activity of ZnS nanostructures prepared by a facile precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*. 2016;208:15-21.
 18. Dutková E, Daneu N, Lukáčová Bujňáková Z, Baláž M, Kováč J, Baláž P. Mechanochemical synthesis and characterization of CuInS₂/ZnS nanocrystals. *Molecules*. 2019;24(6):1031.
 19. Tambe YB, Kothari S. Oxidative photodegradation of evans blue dye using N-doped zinc oxide. *International Journal of Science and Research*. 2016;5(8):1847-51.
 20. Wu X, Fang S, Zheng Y, Sun J, Lv K. Thiourea-modified TiO₂ nanorods with enhanced photocatalytic activity. *Molecules*. 2016;21(2):181.
 21. Chekuri RD, Tirukkovalluri SR. Synthesis of cobalt doped titania nano material assisted by gemini surfactant: Characterization and application in degradation of Acid Red under visible light irradiation. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2017;24:183-95.
 22. Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*. 2012;57(4):724-803.
 23. Wang X, Huang H, Liang B, Liu Z, Chen D, Shen G. ZnS nanostructures: synthesis, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2013;38(1):57-90.
 24. Li C, Shen G, Zhang R, Wu D, Zou C, Ling T, et al. Zn nanosheets coated with a ZnS subnanometer layer for effective and durable CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7(4):1418-23.
 25. Shehzad K, Xu Y, Gao C, Duan X. Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 2016;45(20):5541-88.
 26. Altiokka B. Effects of inhibitor on ZnS thin films fabricated by electrodeposition. *Journal of Electronic Materials*. 2019;48(4):2398-403.

27. Charinpanitkul T, Chanagul A, Dutta J, Rungsardthong U, Tanthapanichakoon W. Effects of cosurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005;6(3-4):266-71.
28. Yu L, Ruan H, Zheng Y, Li D. A facile solvothermal method to produce ZnS quantum dots-decorated graphene nanosheets with superior photoactivity. *Nanotechnology*. 2013;24(37):375601.
29. Tounsi A, Talantikite-Touati D, Khalfi R, Merzouk H, Haddad H, editors. Optical and structural properties of ZnS: La thin films elaborated by sol-gel method. *Proceedings of the Third International Symposium on Materials and Sustainable Development*; 2017; New York, Springer International Publishing.
30. Goktas A, Tumbul A, Aslan F. A new approach to growth of chemically depositable different ZnS nanostructures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019;90(3):487-97.
31. Parthasarathy G, Saroja M, Venkatachalam M, Gowthaman P, Evanjelene V. Synthesis of nanoparticles from Aloe vera extract review paper. *International Journal of Intercultural Relations*. 2016;2:1570-5.
32. Shanmugam N, Cholan S, Kannadasan N, Sathishkumar K, Viruthagiri G. Effect of polyvinylpyrrolidone as capping agent on Ce³⁺ doped flowerlike ZnS nanostructure. *Solid State Sciences*. 2014;28:55-60.
33. Varma A, Mukasyan AS, Rogachev AS, Manukyan KV. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*. 2016;116(23):14493-586.
34. Hrubaru M, Onwudiwe DC, Hosten E. Synthesis and properties of ZnS nanoparticles by solvothermal and pyrolysis routes using the Zn dithiocarbamate complex as novel single source precursor. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2016;37(1):37-47.
35. Jdraque M, Evtushenko AB, Ávila-Brandé D, López-Arias M, Loriot V, Shukhov YG, et al. Co-doped ZnS clusters and nanostructures produced by pulsed laser ablation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(10):5416-23.
36. Palve AM. Deposition of zinc sulfide thin films from zinc (ii) thiosemicarbazones as single molecular precursors using aerosol assisted chemical vapor deposition technique. *Frontiers in Materials*. 2019;6:46.
37. Sabaghi V, Davar F, Fereshteh Z. ZnS nanoparticles prepared via simple reflux and hydrothermal method: Optical and photocatalytic properties. *Ceramics International*. 2018;44(7):7545-56.
38. Zhang YC, Wang GY, Hu XY, Shi QF, Qiao T, Yang Y. Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor. *Journal of Crystal Growth*. 284(3-4):554-60.
39. Zhang YC, Du ZN, Li KW, Zhang M. Size-controlled hydrothermal synthesis of SnS₂ nanoparticles with high performance in visible light-driven photocatalytic degradation of aqueous methyl orange. *Separation and Purification Technology*. 2011;81(1):101-107.
40. Zhang YC, Tang JY, Hu XY. Controllable synthesis and magnetic properties of pure hematite and maghemite nanocrystals from a molecular precursor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;462(1-2):24-28.
41. Abbasi M, Rafique U, Murtaza G, Ashraf MA. Synthesis, characterisation and photocatalytic performance of ZnS coupled Ag₂S nanoparticles: A remediation model for environmental pollutants. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018;11(6):827-37.
42. Li Q, Meng H, Zhou P, Zheng Y, Wang J, Yu J, et al. Zn_{1-x}Cd_xS Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity. *ACS Catalysis*. 2013;3(5):882-89.
43. Yin L, Zhang D, Ma J, Kong X, Huang J, Zhang H, et al. Facile synthesis and characterization of ZnS nano/microcrystallites with enhanced photocatalytic activity. *Powder Technology*. 2016;301:1085-91.
44. Dai L, Lesyuk R, Karpulevich A, Torche A, Bester G, Klinke C. From wurtzite nanoplatelets to zinc blende nanorods: Simultaneous control of shape and phase in ultrathin ZnS nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019;10(14):3828-35.
45. Zolfaghari A, Riazian M, Ashjari M. Preparation and photodeposition of Fe-S/TiO₂@PEG nanoparticles for methylene blue and Evans blue. *Research on*

- Chemical Intermediates. 2021;47(5):1809-28.
46. Subbaiah YV, Prathap P, Reddy KR. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation. *Applied Surface Science*. 2006;253(5):2409-15.
47. Velumani S, Mathew X, Sebastian P, Narayandass SK, Mangalaraj D. Structural and optical properties of hot wall deposited CdSe thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003;76(3):347-58.
48. Aghazadeh M, Aghazadeh F. Green chemistry method with XRD analyzes and absorption of TiO₂ nanoparticles modified with use of choline chloride. *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*. 2018;7(2):97-108.
49. Theivasanthi T, Alagar M. Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles XRD analyses: an insight. 2013:arXiv;1307.1091.
50. Mote V, Purushotham Y, Dole B. Structural, morphological and optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals. *Cerâmica*. 2013;59:395-400.
51. Bandas C, Lazau C, Dabici A, Sfarloaga P, Vaszilcsin N, Tiponut V, et al. Structural and morphological characterization of nanosized TiO₂ particles prepared by sol-gel method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2011;13(2-4):399-404.
52. Zhang J, Xiao X, Nan J. Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with an adjustable crystalline structure. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1-3):617-22.
53. Ungár T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*. 2004;51(8):777-81.
54. Wu X-L, Ma E. Dislocations in nanocrystalline grains. *Applied Physics Letters*. 2006;88(23):231911.
55. Mattila T, Zunger A. Predicted bond length variation in wurtzite and zinc-blende InGa_N and AlGa_N alloys. *Journal of Applied Physics*. 1999;85(1):160-67.
56. Al-Tabbakh AA, Karatepe N, Al-Zubaidi AB, Benchaabane A, Mahmood NB. Crystallite size and lattice strain of lithiated spinel material for rechargeable battery by X-ray diffraction peak-broadening analysis. *International Journal of Energy Research*. 2019;43(5):1903-11.
57. Wei D, Jin-Fan S, Ping W, Cheng L, Zhi-Wen L, Xiao-Ming T. Phase transition and elastic properties of zinc sulfide under high pressure from first principles calculations. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2011;66(10-11):656-60.
58. Fell CR, Qian D, Carroll KJ, Chi M, Jones JL, Meng YS. Correlation between oxygen vacancy, microstrain, and cation distribution in lithium-excess layered oxides during the first electrochemical cycle. *Chemistry of Materials*. 2013;25(9):1621-29.
59. Rajesh Kumar B, Hymavathi B. X-ray peak profile analysis of solid-state sintered alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson–Hall and size-strain plot methods. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2017;5(2):94-103.
60. Rojas-Hernandez A, Mendoza-Pena K, Troyo-Vega E, Perez-Hernandez C, Munguia-Rodriguez S, Mendivilreynoso T, et al. ZnS nanoparticles synthesized through chemical aggregation using polyethyleneimine that works as both a stabilizer and a complexing agent. *Chalcogenide Letters*. 2017;14(1):25-30.
61. Yang G-J, Li C-J, Huang X-C, Li C-X, Wang Y-Y. Influence of silver doping on photocatalytic activity of liquid-flame-sprayed-nanostructured TiO₂ coating. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2007;16(5-6):881-85.
62. Motevalizadeh L, Heidary Z, Abrishami ME. Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods. *Bulletin of Materials Science*. 2014;37(3):397-405.
63. Mote V, Purushotham Y, Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 2012;6(1):6.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Photo-degradation of Methylene Orange by zinc-sulfide nanoparticles synthesized via hydrothermal method

Mehran Riazian^{1,*}, Maryam Yousefpoor²

1- Department of Engineering, Faculty of Science, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran

2- Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 03 April 2020

Revised: 16 June 2021

Accepted: 20 June 2021

Published: 21 June 2021

Keywords: Zinc sulfide nanoparticles, Hydrothermal, Photodegradation, Optical band gap

***Corresponding Author:**

m.riazian@toniau.ac.ir

ABSTRACT

Background and Objective: In the present research, the synthesis and characterization of ZnS nanoparticles in zinc blend crystallite phase via hydrothermal method were reported. Advanced oxidation processes using nanophotocatalysts are one of the most efficient methods for removing the dyes with complex organic compounds from textile and industrial wastewaters. The photocatalytic performance of nanoparticles is drastically affected by their structural and optical properties. One of the most important features affecting the photocatalytic degradation of nanoparticles is their optical bandgap width, which is an important factor in the radiant photons in the visible and UV region and the production of active radicals to destroy the complex carbon pollutants. The optical bandgap width, like other properties of nanoparticles is affected by three important geometric parameters, including particle size, dimension and shape. It is also a function of synthetic chemistry, i.e. the precursors and the fabrication methods. The aim of the present study was to investigate the nanostructure of zinc-sulfide synthesized nanoparticles, optical properties and photocatalytic effect on the degradation of Methylene Orange dye.

Materials and Methods: The experiment of degradation of dye consisted of 70 mg of synthesized nanoparticles in 100 mL of dye solution containing 3.75 ppm of Methylene Orange dye at pH = 5.5. The experimental steps were repeated three times. Nanostructure characterization of three-dimension ZnS nanoparticles was specified by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared, ultraviolet-visible spectroscopy and N₂ adsorption-desorption.

Results: The lattice characteristics such as density, specific surface area, size, strain, stress and deformation energy density are specified using Williamson-Hall (W-H) and Halder-Wagner (H-W) analysis. The photocatalytic degradation rate (k) of Methylene Orange was calculated to be 0.052 1/min, whilst after 60 minutes about 95% of the dye was photodegraded. The N₂ adsorption-desorption calculations determined the mean pore diameter, specific surface area (SBET) and total porosity volume as 20.69 nm, 19.12 m²/g and 0.065 m³/g, respectively. The bandgap of fabrication ZnS has been evaluated from the Tauc's equation to be 3.47 eV. Compared with ZnS nanoparticles made by the hydrothermal method in the wurtzite crystallite phase (sample 2), the synthesized sample (sample 1) shows less lattice strain and stress, less crystallite size and also revealed the higher photocatalytic activity.

Conclusion: The pure zinc-sulfide nanoparticles without metal or ceramic dopants in the cubic zinc-blend crystallite phase are synthesized using the hydrothermal method. The precursors used in the synthesis of zinc-sulfide nanoparticles include zinc chloride and thioacetamide in the presence of oleic acid as a collecting agent. High photocatalytic activity of ZnS nanoparticles was confirmed by the degradation or dechlorination of Methylene Orange solution under UV light irradiation. Compared to similar studies, the results show that reducing the optical bandgap from 3.84 eV to 3.47 eV increases the degradation rate from 0.031 to 0.052. In this study, it was shown that synthesized zinc-sulfide nanoparticles by hydrothermal method, was able to decrease optical gap bandwidth and subsequently increased photocatalytic activity.

Please cite this article as: Riazian M, Yousefpoor M. Photo-degradation of Methylene Orange by zinc-sulfide nanoparticles synthesized via hydrothermal method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(1):1-18.

