

## بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی توسط پلاسما فشار اتمسفری غیر حرارتی

محدثه امانی قدیم<sup>۱</sup>، سیده ندا سیادتی<sup>۱\*</sup>، محسن محمدنژاد<sup>۱</sup> و علیرضا امانی قدیم<sup>۲</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

پست الکترونیکی: n.siadati@azaruniv.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۰۶/۱۴)

### چکیده

در این تحقیق، از پلاسما به عنوان یک روش ساده، خیلی سریع با مصرف انرژی پایین و کارآمد برای اصلاح نانوذرات اکسید روی به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آنها استفاده شده است. اکسید روی از جمله فوتوکاتالیست‌های مؤثر در از بین بردن آلاینده‌های رنگزای آلی به شمار می‌آید. هدف از اصلاح فوتوکاتالیست اکسید روی، کاهش گاف باند و در نتیجه افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی آن در محدوده نور مرئی است. برای تهیه نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با نیتروژن (N doped-ZnO)، نانوذرات اکسید روی در محلول ملامین به عنوان پیش ماده نیتروژن به صورت تعلیق درآمده و سپس تحت تیمار پلاسما غیر حرارتی فشار اتمسفری قرار گرفتند. غلظت‌های متفاوتی از محلول ملامین و زمان‌های مختلفی از پلاسما برای انجام بهینه فرایند آلاینده نیتروژن به ساختار اکسید روی در نظر گرفته شدند. خصوصیات فوتوکاتالیست اکسید روی خالص و اکسید روی آلاینده شده با نیتروژن توسط تحلیل‌های XRD، FESEM، EDX، BET، DRS و PL مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی توسط نانوذرات اکسید روی خالص و نمونه‌های تیمار شده با پلاسما در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده رنگزای متیلن بلو انجام شد. میزان تخریب متیلن بلو توسط اکسید روی خالص، ۷۱/۷ درصد به دست آمد. با اعمال پلاسما به مدت ۵ دقیقه به نانوذرات اکسید روی با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول ملامین، بازده حذف به ۹۰ درصد افزایش یافت. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که اعمال پلاسما موفق به انجام فرایند آلاینده نیتروژن به ساختار اکسید روی و باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن شده است.

واژه‌های کلیدی: پلاسما فشار اتمسفری، تخلیه سد دی الکتریک، فوتوکاتالیست، اکسید روی

### ۱. مقدمه

تخریب محیط زیست می‌شود. صنایع شیمیایی، نساجی، نفت و گاز سالانه میلیاردها تن پساب خطرناک را به آب‌های زیرزمینی وارد می‌کنند که تأثیرات بدی بر حیات موجودات دریایی، انسان و گیاهان می‌گذارند [۱].

آلودگی محیط زیست در حال تبدیل شدن به یک چالش بزرگ برای کشورهای توسعه یافته به دلیل انقلاب صنعتی است که از یک طرف زندگی را تسهیل می‌کند اما از طرف دیگر باعث

الکترونیکی تیتانیوم دی اکسید آلاینده شده با نیتروژن به دلیل پیوند Ti-N است. آنها همچنین به این نتیجه رسیدند که اتم‌های نیتروژن جایگزین مکان‌های اکسیژن شبکه شده‌اند و مخلوط شدن حالت‌های ۲p نیتروژن و حالت ۲p اکسیژن باعث باریک شدن باند گپ می‌شود [۸]. پس از آن، فعالیت فوتوکاتالیستی نانو مواد اکسیدهای فلزی آلاینده شده با غیرفلزات مختلف (مانند نیتروژن، گوگرد، کربن و فسفر) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اثبات شده است که اکسیدهای فلزی آلاینده شده با غیر فلزات نسبت به اکسیدهای فلزی خالص فعالیت فوتوکاتالیستی مناسبی را تحت نور مرئی به نمایش می‌گذارند. در میان غیر فلزات مختلف، نیتروژن رایج‌ترین اتم مورد استفاده برای آلاینده اکسیدهای فلزی است [۹]. کیانکیان چن و همکارانش فیلم تیتانیوم دی اکسید آلاینده شده با نیتروژن را توسط پلاسمای سرد فشار اتمسفری سنتز کردند. با اعمال پلاسمای آرگون و آمونیاک، گاف بلند N-TiO<sub>۲</sub> کاهش یافت. در نتیجه برای فیلم N-TiO<sub>۲</sub> فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به TiO<sub>۲</sub> مشاهده شد [۱۰].

روی اکسید را می‌توان به عنوان یک نیمه رسانای غیر سمی برای کاربردهای مختلف فوتوکاتالیستی معرفی کرد. این نیمه هادی حاوی عناصر بسیار سمی (Cd, Hg, Pb) یا بسیار سمی (As و Se) نیست که با روند جهانی برای محدود کردن مواد سمی سازگار است. بنابراین در این پژوهش، از پلاسمای غیر حرارتی فشار اتمسفری تخلیه سد دی الکتریک (DBD) برای تهیه نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با نیتروژن به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی استفاده شد. از ملامین که مولکول غنی از نیتروژن است به عنوان منبع نیتروژن استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در تخریب آلاینده رنگزای متیلن بلو در محیط آبی ارزیابی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. مواد مورد استفاده

در این پژوهش از اکسید روی (شرکت تکنان اسپانیا) به عنوان

مطالعات نشان داده است، اکسیدهای فلزی واسطه و کامپوزیت‌های آنها به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان، واکنش‌های فوتوکاتالیستی عالی را برای تخریب آلاینده‌های آلی از خود نشان می‌دهند. TiO<sub>۲</sub>, CeO, SnO<sub>۲</sub>, Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> و ZnO از اکسیدهای فلزی رایج به عنوان فوتوکاتالیست در مقیاس نانو هستند [۲]. اکسید روی (ZnO) یکی از مهم‌ترین نیمه رساناها با گاف باند تقریباً بزرگ و برابر با ۳/۲ eV است، که قابلیت تحریک تحت نور مرئی را ندارد [۳]. گاف بلند گسترده و بازترکیب سریع جفت الکترون-حفره از اصلی‌ترین عواملی هستند که باعث کاهش کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شوند. یکی از راهکارهای افزایش کارایی فوتوکاتالیست‌ها آلاینده (doping) آنها با یک عنصر فلزی یا غیرفلزی است [۴]. آماده‌سازی اکسید فلزی آلاینده شده از طریق فرایند سنتز ساده، در دمای پایین (یا در دمای اتاق)، در مدت زمان کم و بدون تولید محصولات جانبی منجر به آلودگی یک چالش محسوب می‌شود، به‌ویژه برای حذف کارآمد آلاینده‌های آلی. برای غلبه بر این چالش‌ها می‌توان از تیمار پلازما برای اصلاح فوتوکاتالیست‌ها استفاده کرد [۵]. از پلازما اغلب به عنوان حالت چهارم ماده با خصوصیات منحصر به فرد یاد می‌شود. پلازما از چندین گونه برانگیخته مختلف و گونه‌های واکنش‌پذیر متعدد از جمله الکترون‌ها، یون‌ها، رادیکال‌های آزاد، اتم‌ها یا مولکول‌ها در حالت پلایه و برانگیخته و همچنین از تابش‌های الکترومغناطیسی (فوتون UV و نور مرئی) تشکیل شده است [۶]. برخی از مطالعات اخیر تأثیر مثبت و مؤثر پلازما را بر بهبود خواص فوتوکاتالیستی اکسیدهای فلزی نشان داده‌اند. مورالی و همکارانش افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی آلاینده شده با ایندیوم را توسط پلازما بررسی و مقدار بهینه ایندیوم را مشخص کردند. افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی آلاینده شده با ایندیوم به دلیل سرعت پایین بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها عنوان شد که توسط طیف‌نمایی فتولومینسانس مشاهده شد [۷]. برای اولین بار آساهی و همکاران گزارش کردند که آلاینده تیتانیوم دی اکسید با نیتروژن می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی آن را برای تخریب نوری متیلن بلو و استلاندید گازی تحت تابش نور مرئی افزایش دهد. آنها گزارش کردند که تغییر در جذب نور و ساختار

الکتريک شامل دو الکتروود بود که الکتروود بالایی یک قرص از جنس آلومینیوم بود و به عنوان الکتروود ولتاژ بالا در نظر گرفته شد. الکتروود زیرین به شکل یک صفحه تخت مستطیلی از جنس آلومینیوم بود و به زمین (ولتاژ صفر) متصل شد. نمونه مورد نظر که به صورت محلول بود در داخل یک محفظه بسته متشکل از دو درب ظرف کشت پلاستیکی با ضخامت حدودی ۱ میلی‌متر (به صورت روی هم) قرار گرفت. بدین ترتیب ارتفاع حجم محصور شده داخل محفظه ۵ میلی‌متر بود که ۲-۳ میلی‌متر آن توسط محلول اشغال شده و باقی آن با شار گاز آرگون پر شد. به منظور ورود گاز آرگون و خروج مناسب گاز داخل محفظه پلاسما دو سوراخ رو به روی هم برای ورود لوله گاز آرگون و دو سوراخ کوچکتر با زاویه ۳۰ درجه نسبت به سوراخ‌های ورودی برای خروج مناسب گاز داخل محفظه بر روی دی الکتريک بالایی (درب بالایی ظرف کشت) در نظر گرفته شد. تصویر واقعی از پلاسما در شکل ۱ قابل مشاهده است.

#### ۲.۴. تعیین مشخصات الکتريکی پلاسما

در این پژوهش، ولتاژ اعمالی توسط کاوشگر (پروپ) ولتاژ بالا (Pintek HVP, ۳۹ Pro) بر روی الکتروود بالایی اندازه‌گیری و جریان تخلیه توسط کاوشگر جریان (۲۸۷۸ پیرسون)<sup>۲</sup> از روی سیم زمین اندازه‌گیری شد. در ادامه برای ثبت سیگنال‌های ولتاژ و جریان، کاوشگرها به اسیلوسکوپ دیجیتالی چهار کاناله (GW Instek, GDS-۲۳۰۴A) متصل شدند.

#### ۲.۵. طیف‌سنجی گسیل نوری

برای شناسایی گونه‌های شیمیایی و فعال تولید شده در محیط پلاسما از طیف‌سنجی گسیل نوری استفاده شد. دستگاه سنج اوشن اپتیک<sup>۳</sup> طیف مدل HR۲۰۰۰+ES استفاده شد.

فوتوکاتالیست و ملامین (شرکت سیگما-آلدريج آمریکا) به عنوان پیش ماده نیتروژن و رنگینه متیلن بلو (شرکت مرک آلمان) به عنوان آلاینده آزمایشی، استفاده شد.

#### ۲.۲. آماده‌سازی نمونه‌ها جهت اعمال پلاسما

در ابتدا سه محلول ملامین به عنوان پیش ماده نیتروژن با غلظت‌های ۱۰۰۰، ۵۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. برای آماده‌سازی هر نمونه جهت اعمال پلاسما، به مقدار ۱/۰ گرم از اکسید روی داخل ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ملامین مورد نظر در حمام فراصوتی به حالت تعلیق درآمد. نمونه حاوی روی اکسید با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از ملامین با نشان N-ZnO-۱، نمونه حاوی روی اکسید با غلظت ۵۰۰ mg/L از ملامین با نشان N-ZnO-۲ و نمونه حاوی روی اکسید با غلظت ۲۵۰ mg/L از ملامین با نشان N-ZnO-۳ نامگذاری شد. به عنوان مثال چهار نمونه از محلول N-ZnO-۱ برای اعمال چهار زمان مختلف از پلاسما آماده شد. برای محلول‌های N-ZnO-۲ و N-ZnO-۳ نیز به همین صورت برای هر کدام چهار نمونه برای اعمال پلاسما تهیه شد. محلول‌های حاصله حاوی ملامین و اکسید روی داخل ظرف کشت<sup>۱</sup> منتقل شدند و در معرض پلاسماي آرگون با شار ثابت ۳ لیتر بر دقیقه، در مدت زمان‌های مختلف ۱، ۳، ۵ و ۱۵ دقیقه قرار داده شدند. برای سه محلول با غلظت‌های مختلف، این کار تکرار شد. پس از اتمام فرایند اعمال پلاسما، محلول تیمار شده داخل اجاق در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. همچنین لازم به ذکر است هدف از اعمال زمان‌های مختلف پلاسما به غلظت‌های مختلف محلول، به دست آوردن نمونه بهینه از طریق آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی بود.

#### ۲.۳. پیکربندی پلاسماي تخلیه سد دی الکتريک

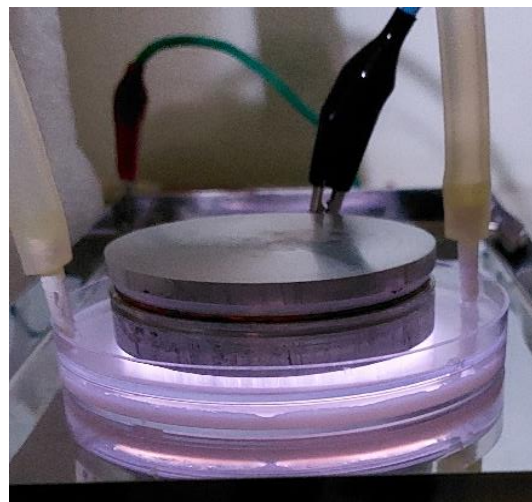
پیکربندی مورد نظر برای پلاسماي تخلیه سد دی

۲. Pearson

۳. Ocean optics

۱. Petri dish

می‌شود. با استفاده از روش جذب سطحی گاز نیتروژن (BET) سطح ویژه فوتوکاتالیست‌ها اندازه‌گیری شد و توزیع اندازه خلل و فرج با استفاده از روش BJH مشاهده شد. تحلیل مذکور توسط دستگاه مدل بل سرب<sup>۳</sup> Belsorp mini ii انجام گرفت. اندازه انرژی گاف طیف نانوذرات با روش طیف سنجی پراکنش انعکاسی (DRS) تعیین و طیف‌های مربوطه توسط دستگاه مدل آوانتس-آواسپک-۲۰۴۸-تکا<sup>۴</sup> انجام شد. برای مطالعه باز ترکیب الکترون-حفره، طیف‌های فوتولومینانس (PL) با طیف سنج مدل وارین کری اکلپس<sup>۵</sup> مشاهده شد.



شکل ۱. تصویر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک مورد استفاده.

## ۲.۷. آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی

از رنگینه متیلن بلو به عنوان رنگ مدل برای محاسبه و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها استفاده شد. ۱٪ گرم از نمونه فوتوکاتالیست مورد نظر به یک میلی‌لیتر از محلول هادر رنگزای متیلن بلو با غلظت ۱۰ mg/L اضافه و محلول به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی محلول به دست آمده در فاصله ۱۰ سانتی‌متری در معرض تابش لامپ فلورسنت قرار داده شد و نمونه برداری از آن در بازه زمانی ۰-۱۵۰ دقیقه (هر ۳۰ دقیقه یکبار) انجام گرفت و با اندازه‌گیری جذب هریک از نمونه‌ها، بازده فوتوکاتالیستی نمونه‌ها محاسبه شد.

## ۳. نتایج و بحث

### ۳.۱. اندازه‌گیری ولتاژ، جریان و توان متوسط

تغییرات ولتاژ بر حسب زمان و نیز تغییرات جریان بر حسب زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس این نمودار ولتاژ قله تا قله اعمالی به اندازه ۱۰ کیلوولت با بسامد ۳۳/۲ کیلوهرتز بود. مشاهده می‌شود که بیشینه جریان تخلیه تقریباً به اندازه ۲۰ میلی‌آمپر قله تا قله بود. جریان تخلیه در هر دوره تناوب نشان دهنده مد استریمری این تخلیه سد دی الکتریک بوده است. با

### ۲.۶. تعیین مشخصات فوتوکاتالیست

برای بررسی الگوی پراش و تعیین ساختار کریستالی نمونه‌ها از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. طیف‌های XRD به دست آمده در این پژوهش توسط دستگاه ریگاکو تیما<sup>۱</sup> تهیه شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FE-SEM) به منظور تعیین ریخت‌شناسی نانو مواد و از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه استفاده شد. روش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به تنهایی به کار نمی‌رود، بلکه دستگاهی است که به همراه میکروسکوپ الکترونی SEM بوده و در حقیقت بخشی از این میکروسکوپ به شمار می‌رود. تصاویر FESEM و نتایج حاصل از EDX با استفاده از دستگاه مدل تسکان<sup>۲</sup> mira<sup>۳</sup> به دست آمد. زمانی که یک گاز و یا بخار به سطح یک جامد برخورد کند بعضی از مولکول‌های آنها به سطح جامد می‌چسبند و بدین ترتیب یک لایه جذب شده از گاز ایجاد می‌شود که به جذب گاز بر روی سطح جامد، جذب سطحی می‌گویند. از بررسی منحنی‌های جذب و واجذب اطلاعات مفیدی در اختیار ما قرار می‌گیرد. بعد از رسم ایزوترم‌های جذب و واجذب منحنی‌های BET و BJH ترسیم

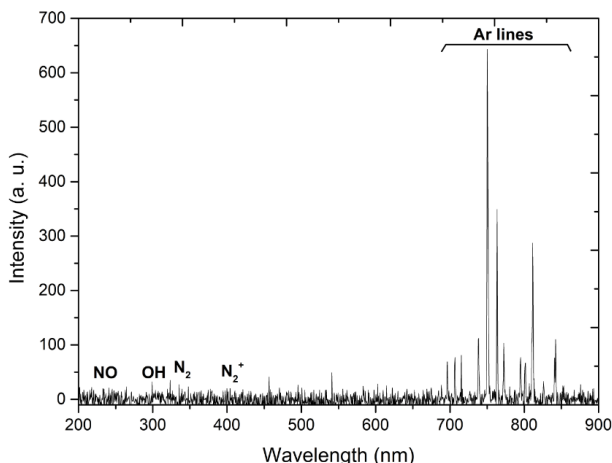
۳. Belsorp mini ii

۴. Avantes-Avaspec-2048-TECA

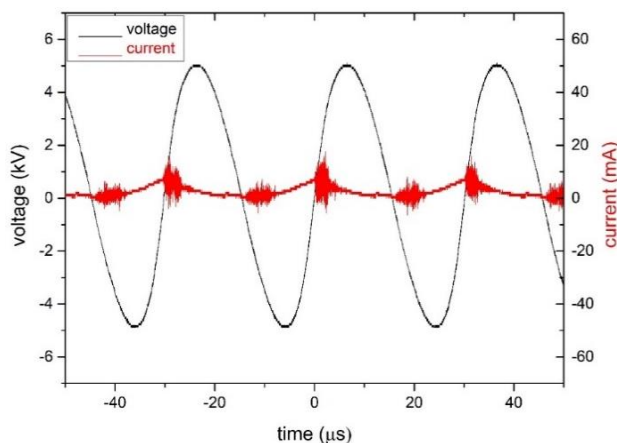
۵. VARIAN CARY ECLIPSE

۱. Rigaku ultima iv

۲. TESCAN



شکل ۳. طیف گسیل نوری پلاسمای آرگون.



شکل ۲. تغییرات ولتاژ و جریان بر حسب زمان.

### ۳.۳. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

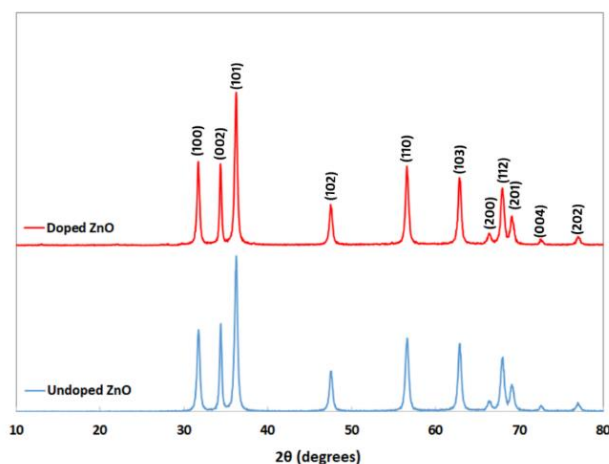
الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید روی و نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده است. این الگو در محدوده ۸۰-۱۰ درجه (بر حسب  $2\theta$ ) ثبت شده است. بر اساس این الگو، قله‌های پراش مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۲) اکسید روی با ساختار کریستالی و رتزیات<sup>۱</sup> شش وجهی است که مطابق با الگوی پراش موجود در کارت استاندارد با شماره JCPDS no. ۳۶-۱۴۵۱ است. در این الگو قله اصلی مربوط به صفحه (۱۰۱) در زاویه  $2\theta = 36/3^\circ$  قرار دارد.

هیچ قله‌ای مربوط به گونه‌های آلاینده شناسایی نشده است و این بدان معناست که نیتروژن به خوبی به شبکه اکسید روی آلاینده شده است و فاز جدیدی نیز شکل نگرفته است. همچنین هیچ گونه قله مربوط به ناخالصی‌های دیگر یا قله مزاحم در طیف XRD مشاهده نمی‌شود. موقعیت قله‌ها قبل و بعد از اعمال پلازما که منجر به آلاینده نیتروژن می‌شود، تغییر نکرده است که می‌توان نتیجه گرفت تغییری در ساختار کریستالی اکسید روی به وجود نیامده است و روش پلازما روشی مناسب برای سنتز نانو ذرات آلاینده شده است.

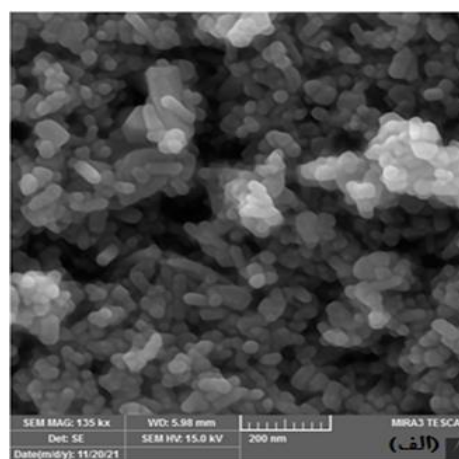
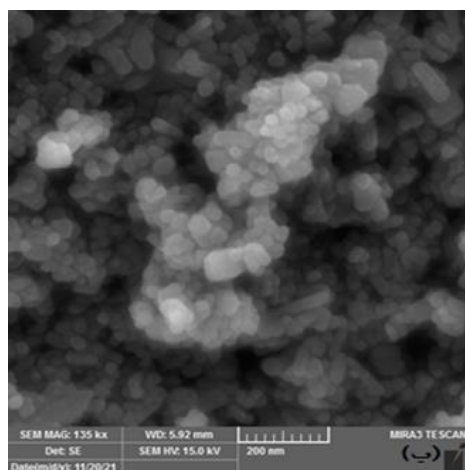
استفاده از نمودار شکل ۲ و رابطه  $P = \frac{\int_0^T VI dt}{T}$ ، توان متوسط در هر دوره تناوب تقریباً ۰/۷۵ وات برآورد شد.

### ۳.۲. نتایج طیف سنجی گسیل نوری

طیف‌سنجی گسیل نوری برای شناسایی گونه‌های واکنش‌پذیر برانگیخته تولید شده در پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک آرگون استفاده شد که نمودار آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در نمودار طیف گسیلی، خطوط آرگون غالب هستند. خطوط طیفی آرگون در ۰/۷۱۴/۷، ۰/۷۰۶/۷، ۰/۶۹۶/۵، ۰/۷۲۷/۳، ۰/۷۳۸/۴، ۰/۷۵۰/۴، ۰/۷۵۱/۵، ۰/۷۶۳/۵، ۰/۷۷۲/۴، ۰/۷۹۴/۸، ۰/۸۰۱/۵، ۰/۸۱۱/۵، ۰/۸۲۶/۵ و ۰/۸۴۲ نانومتر مشاهده می‌شوند. خط طیفی  $N_2$  در ۰/۳۳۷/۱ نانومتر و خطوط  $N_2^+$  در ۰/۳۹۱/۴، ۰/۴۲۷/۸ و ۰/۴۷۰/۹ نانومتر شناسایی شده است. خطوط طیفی برای رادیکال OH در محدوده طول موجی ۰/۳۰۶-۰/۳۰۹ نانومتر و رادیکال NO در محدوده طول موجی ۰/۲۸۰-۰/۲۰۰ نانومتر مشاهده می‌شوند. طیف‌های حاصل می‌توانند تشکیل گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن و نیتروژن (RONS) توسط پلازما را تأیید کنند.



شکل ۴. الگوی XRD اکسید روی خالص و اکسید روی آلیایده شده با نیتروژن.



شکل ۵. تصویر FE-SEM از (الف) اکسید روی خالص و (ب) آلیایده شده با نیتروژن.

### ۳.۴. تصاویر FE-SEM نانوذرات

شکل ۵ تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات اکسید روی خالص و آلیایده شده با نیتروژن را نشان می‌دهد. از لحاظ ریخت‌شناسی و اندازه، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در نانوذرات قبل و بعد از آلیایده شدن، مشاهده نمی‌شود.

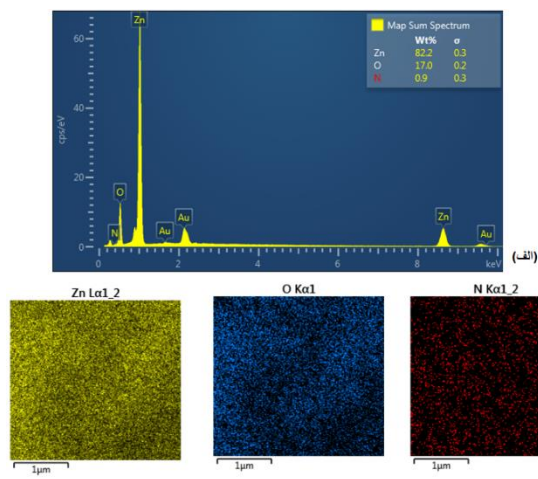
داده‌های مربوط به دو تحلیل عنصری نشان می‌دهد که پس از آلیایدن نیتروژن به ساختار اکسید روی، درصد وزنی اکسیژن به مقدار ۸٪ کاهش یافته و درصد وزنی نیتروژن به همان اندازه افزایش یافته است. این نتایج حاصل از تحلیل عنصری، آلیایدن مناسب نیتروژن به ساختار نانوذرات اکسید روی را توسط پیش ماده نیتروژن و اعمال پلاسما تأیید می‌کند.

نقشه توزیع عناصر روی و اکسیژن برای نانوذرات اکسید روی خالص در شکل ۶. ب نشان داده شده است. همچنین نقشه توزیع عناصر روی، اکسیژن و نیتروژن برای نانوذرات اکسید روی آلیایده شده با نیتروژن در شکل ۷. ب نشان داده شده است. با مقایسه نقشه‌های عنصری اکسیژن مشاهده می‌شود که پراکندگی عنصر اکسیژن پس از فرایند آلیایدن نیتروژن کاهش یافته که عیناً

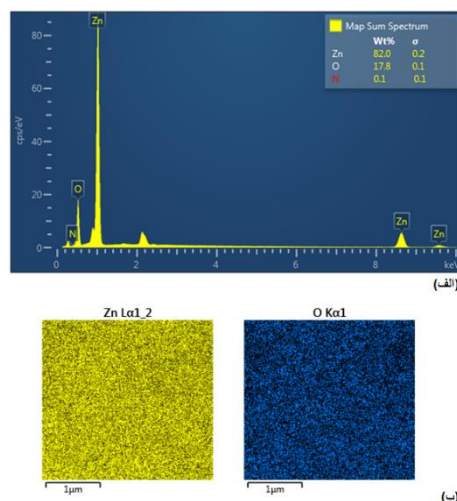
### ۳.۵. نقشه توزیع عنصری اتم‌های سازنده و طیف EDX

#### نانوذرات

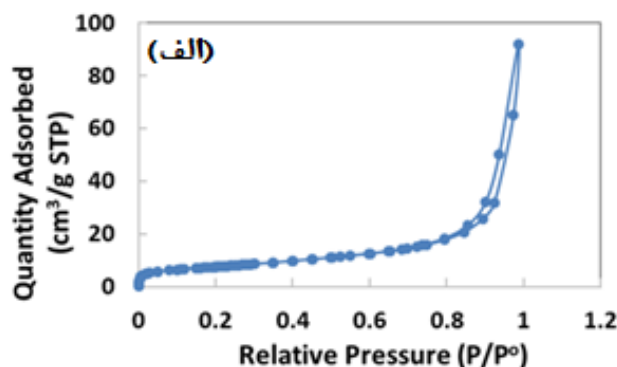
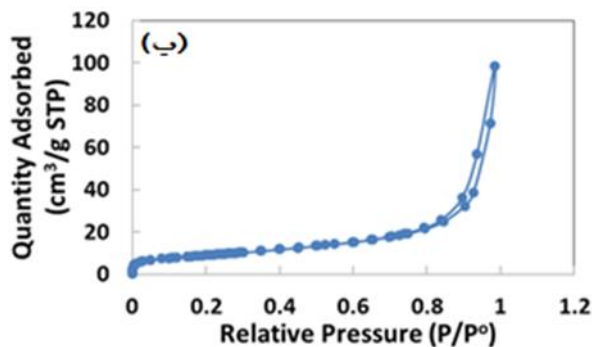
تحلیل عنصری و طیف حاصل از EDX برای نانوذرات اکسید روی خالص و اکسید روی آلیایده شده با نیتروژن به ترتیب در شکل‌های ۶. الف و ۷. الف نشان داده شده است. در این طیف‌ها تمامی عناصر تشکیل دهنده فوتوکاتالیست دیده می‌شود. بررسی



شکل ۷. (الف) تحلیل عنصری و طیف حاصل از EDX و (ب) نقشه توزیع عناصر برای اکسید روی آلاینده شده با نیتروژن.



شکل ۶. (الف) تحلیل عنصری و طیف حاصل از EDX و (ب) نقشه توزیع عناصر برای اکسید روی خالص.



شکل ۸. ایزوترم‌های جذب و واجذب (الف) نانوذرات اکسید روی خالص و (ب) آلاینده شده با نیتروژن.

اکسید روی خالص  $25/68 \text{ m}^2/\text{g}$  و سطح ویژه نانوذرات اکسید روی آلاینده شده با نیتروژن برابر با  $30/66 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد. در فرایندهای فوتوکاتالیستی مساحت سطح کاتالیست عامل بسیار مهمی در افزایش بازده فرایند است؛ زیرا در این حالت سطح بیشتری برای جذب آلاینده و انجام واکنش با رادیکال‌های تولید شده وجود خواهد داشت. بنابراین انتظار می‌رود اعمال پلازما بر سطح نانوذرات اکسید روی از جهت افزایش سطح کاتالیست می‌تواند موجب افزایش بازده فرایند شود.

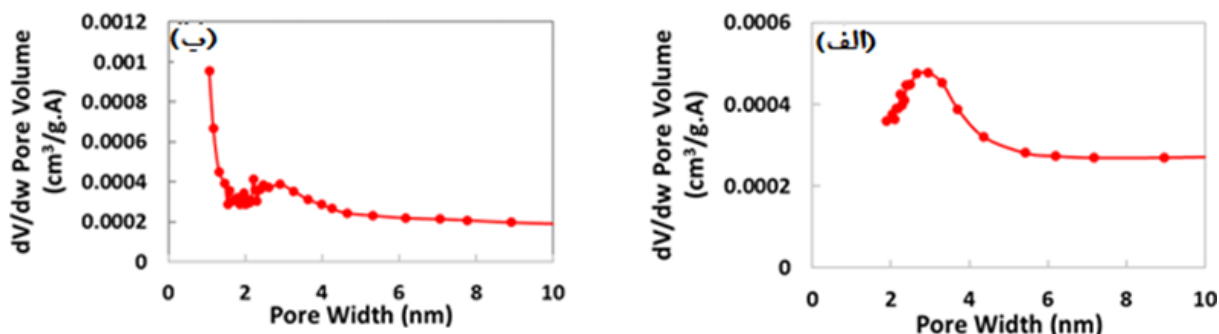
منحنی توزیع اندازه حفره (BJH) در بازه  $10-0$  نانومتر مربوط به نانوذرات اکسید روی خالص و آلاینده شده با نیتروژن در شکل ۹ نشان داده شده است. با مقایسه دو نمودار در بازه نزدیک ۲ تا ۴ نانومتر مشاهده می‌شود،

اشاره به کاهش درصد وزنی اکسیژن دارد. نتیجه به دست آمده مؤید جایگزینی اتم‌های نیتروژن به جای اکسیژن است.

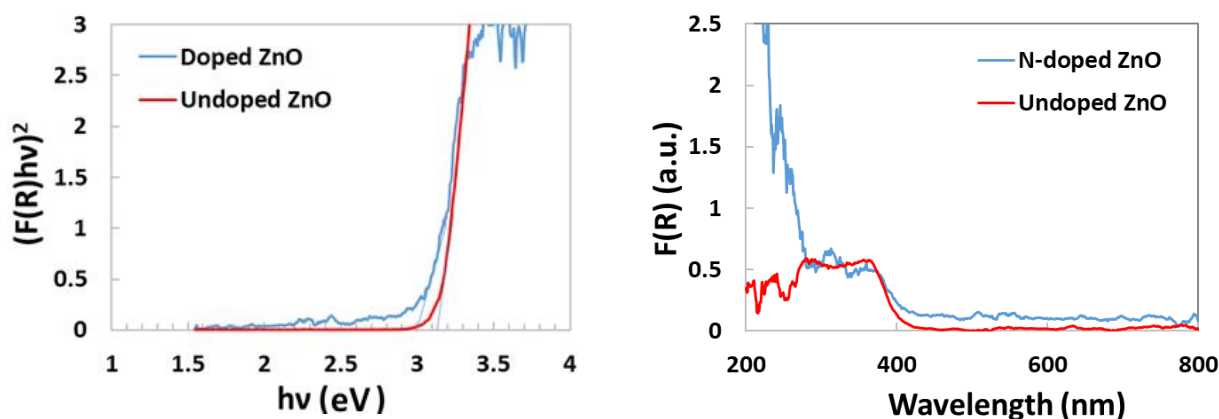
### ۳.۶. بررسی مشخصات سطح نانوذرات با استفاده از

#### روش BET

ایزوترم‌های جذب و واجذب نانوذرات اکسید روی خالص و آلاینده شده با نیتروژن در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق با تقسیم‌بندی آیوپاک (iupac)، هر دو نمونه از نوع ایزوترم IV هستند و نشان‌دهنده ماهیت مزوحفره فوتوکاتالیست هستند. شکل و اندازه ذرات با توجه به اثری که بر روی سطح ویژه پودر دارند، خاصیت فوتوکاتالیستی را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهند. با استفاده از ایزوترم‌های جذب سطح ویژه نانوذرات



شکل ۹. منحنی توزیع اندازه حفره BJH مربوط به نانوذرات اکسید روی خالص (الف) و آلییده شده با نیتروژن (ب)



شکل ۱۱. نمودار TM فوتوکاتالیست‌های اکسید روی خالص و آلییده شده با نیتروژن.

شکل ۱۰. طیف جذبی DRS فوتوکاتالیست‌های اکسید روی خالص و آلییده شده با نیتروژن.

شدن نیتروژن به شبکه اکسید روی، لبه جذبی تا حدودی به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است. این بدین معنی است که تغییراتی در انرژی باند گپ رخ داده است.

انرژی باند گپ ( $E_g$ ) فوتوکاتالیست‌های ZnO و N-doped ZnO در نمودار تاک موت<sup>۱</sup> شکل ۱۱ که از طیف جذبی UV-vis مشتق شده، قابل برآورد است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که آلییدن نیتروژن به ساختار اکسید روی باعث کاهش انرژی باند گپ نانوذرات می‌شود. باریک شدن باند گپ می‌تواند به مخلوط شدن حالت‌های ۲p اکسیژن و ۲p نیتروژن جایگزین شده یا این که به تشکیل نوار باریک ۲p نیتروژن مجزا روی باند ظرفیت ۲p اکسیژن نسبت داده شود [۹]. بنابراین، انرژی کمتری برای تولید حامل‌های بار (الکترون‌های برانگیخته شده و حفره‌ها) تحت تابش نور مورد نیاز است. پس باند گپ کوچک‌تر

توزیع حفره‌ها در نمونه اکسید روی آلییده شده با نیتروژن نامنظم و غیر یکنواخت است. این موضوع می‌تواند بیانگر آلییدن نیتروژن به ساختار اکسید روی باشد.

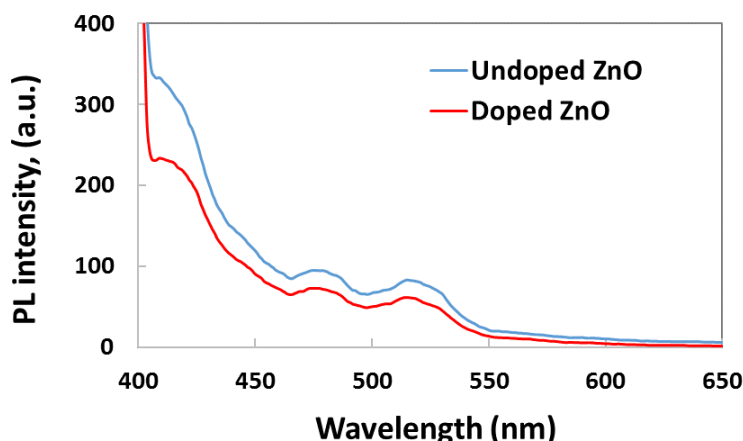
### ۳.۷. طیف‌های DRS نانوذرات

از عوامل کلیدی در کنترل واکنش فوتوکاتالیستی، جذب نور توسط مواد و همچنین مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌های ناشی از نور هستند که به ویژگی‌های ساختاری الکترونیکی مواد مربوط می‌شوند. به منظور بررسی بیشتر اثر آلییدن نیتروژن به ساختار اکسید روی، تحلیل DRS انجام گرفت. خواص جذب نور نانوذرات ZnO و نانوذرات N-Doped ZnO در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

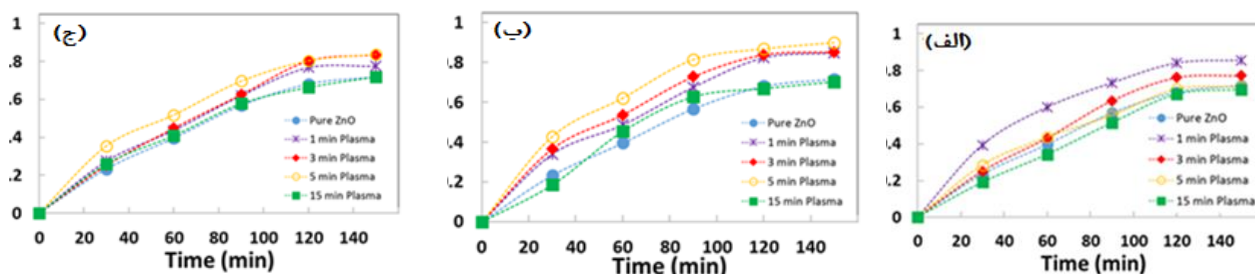
همانطوری که مشاهده می‌شود در اثر اعمال پلاسما و اضافه

۱. (TM) Tauc-Mott





شکل ۱۲. طیف PL مربوط به نانوذرات اکسید روی خالص و آلیبده شده با نیتروژن.



شکل ۱۳. مقایسه فرایند حذف رنگ MB تحت لامپ فلورسنت در حضور ZnO خالص و (الف) نمونه‌های ۱-N-ZnO آلیبده شده، (ب) نمونه‌های ۲-N-ZnO آلیبده شده و (ج) نمونه‌های ۳-N-ZnO آلیبده شده با اعمال زمان‌های مختلف از پلاسما.

کاهش سرعت بازترکیبی آنها و در نتیجه باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی می‌شود.

### ۳.۹. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه ZnO خالص و نمونه‌های N-doped ZnO (نمونه‌های آلیبده شده با نیتروژن توسط اعمال پلاسما) تحت لامپ فلورسنت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی متیلن بلو با غلظت ۱۰ mg/L و فوتوکاتالیست با غلظت ۲۰۰ mg/L در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از لامپ قرار گرفت و در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه نمونه‌برداری انجام و با اندازه‌گیری جذب هریک از نمونه‌ها بازده فوتوکاتالیستی نمونه‌ها محاسبه شد. شکل ۱۳ بیانگر فرایند آزمون فوتوکاتالیستی برای نمونه‌های ۱-N-ZnO، ۲-N-ZnO و ۳-N-ZnO است که قبلاً نمونه‌ها تحت اعمال چهار زمان

نانوذرات آلیبده‌شده با نیتروژن توسط پلاسما باعث گسترش جذب نور شده و بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات را تحت تابش نور مرئی ترویج می‌دهد.

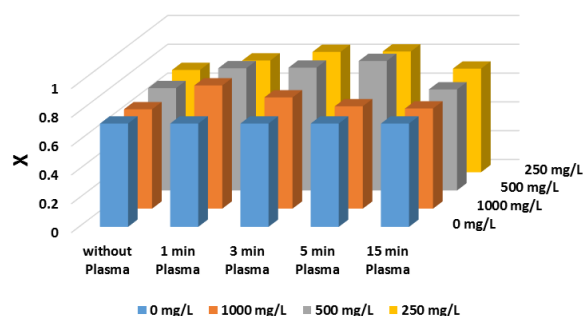
### ۳.۸. طیف PL نانوذرات

طیف‌های نشر PL به منظور بررسی روند بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره برای نمونه‌های ZnO خالص و اکسید روی آلیبده‌شده با نیتروژن در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مشابه با اکسید روی خالص، نمونه آلیبده‌شده نیز دو قله در نواحی ۵۰۰-۴۶۰ و ۵۴۰-۵۰۰ نانومتر دارد. البته شدت نشر PL برای N-doped ZnO کمتر از اکسید روی خالص است، که نشان می‌دهد آلیبیدن نیتروژن می‌تواند به طور مؤثری از بازترکیب الکترون‌های برانگیخته و حفره‌ها جلوگیری کند. به طور کلی آلیبیدن نیتروژن به فوتوکاتالیست اکسید روی باعث جداسازی مؤثر حامل‌های بار و

فرایند آلاییدن نیتروژن به خوبی انجام شده است. این نمونه به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد و تمامی تحلیل‌های انجام شده در بخش‌های ۳.۳ تا ۸.۳ مربوط به این نمونه و نمونه اکسید روی خالص است. همچنین با توجه به نمودارها مشاهده می‌شود که با اعمال پلاسما به نانوذرات طی مدت زمان ۱۵ دقیقه، هر سه نمونه به میزان تقریباً ۷۰ درصد از متیلن بلو را حذف کردند که این میزان تقریباً برابر با میزان درصد حذف رنگ اکسید روی خالص بود. در نتیجه اعمال زمان بیشتری از پلاسما تأثیری در بهبود کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات نداشته و فرایند آلاییدن نیتروژن صورت نگرفته است.

شکل ۱۴ به صورت سه بعدی درصد حذف متیلن بلو را بر حسب زمان‌های مختلف اعمال پلاسما نشان می‌دهد. نانوذرات اکسید روی بدون اضافه کردن ملامین به عنوان پیش ماده نیتروژن (۰ mg/L) همانند بقیه نمونه‌ها تحت اعمال چهار زمان مختلف پلاسما قرار داده و سپس خشک شد و آزمون فوتوکاتالیستی نمونه‌ها انجام گرفت. با توجه به نتایج آزمون فوتوکاتالیستی برای این نمونه‌ها مشاهده شد که درصد حذف رنگ متیلن بلو ۷۱/۷ درصد است که تغییری در میزان حذف رنگ نسبت به اکسید روی خالص بدون اعمال پلاسما ایجاد نشد. در نتیجه اعمال زمان‌های مختلف پلاسما به نانوذرات اکسید روی بدون پیش ماده نیتروژن تأثیری در بهبود خواص فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات نداشته و فرایند آلاییدن نیتروژن صورت نمی‌گیرد. همچنین با توجه به شکل می‌توان دریافت که اعمال پلاسما به مدت ۵ دقیقه به نانوذرات اکسید روی حاوی فوتوکاتالیستی تحت لامپ فلورسنت می‌شود.

در حالت کلی می‌توان نتیجه گرفت که پلاسما گاز آرگون همراه با پیش ماده نیتروژن منجر به انجام فرایند آلاییدن نیتروژن به ساختار اکسید روی می‌شود و اثرات مثبتی در حذف رنگینه متیلن بلو دارد. دلیل افزایش بازده حذف در حضور نانوذرات اکسید روی آلاییده شده را می‌توان به سه عامل نسبت داد. عامل اول افزایش سطح کاتالیست در اثر اعمال پلاسما است. همانطور که نتایج تحلیل BET مشخص کرد مساحت سطح نانوذرات



شکل ۱۴. نمودار سه بعدی میزان حذف رنگ MB بر حسب غلظت‌های مختلف از ملامین و زمان‌های مختلف از اعمال پلاسما.

مختلف پلاسما قرار داده شد. محور عمودی نمودارها بیانگر بازده تخریب رنگ متیلن بلو است که این بازده تخریب با استفاده از رابطه  $X = \frac{C_0 - C}{C_0}$  محاسبه می‌شود. محور افقی بیانگر مدت زمان تابش نور در فرایند فوتوکاتالیستی است. در ابتدا آزمون فوتوکاتالیستی برای نمونه ZnO خالص انجام گرفت و مشاهده شد که اکسید روی خالص (بدون ملامین و بدون اعمال پلاسما)، به میزان ۷۱/۷ درصد از متیلن بلو را تحت لامپ فلورسنت حذف می‌کند. در ادامه با توجه به نتایج آزمون‌های فوتوکاتالیستی برای تمامی نمونه‌ها (که این نتایج در نمودارها نیز قابل مشاهده است)، به نمونه‌هایی که بیشترین میزان حذف متیلن بلو را دارند، اشاره می‌کنیم.

نمودار ۱۳ الف که مربوط به آزمون فوتوکاتالیستی نمونه‌های N-ZnO-۱ است، با اعمال پلاسما به نانوذرات به مدت ۱ دقیقه، نمونه مورد نظر ۸۵/۵ درصد از متیلن بلو را تحت تابش نور مرئی لامپ فلورسنت حذف می‌کند. در نمودار (ب) که مربوط به نمونه N-ZnO-۲ است، مشاهده می‌شود که با اعمال پلاسما به مدت ۵ دقیقه، نمونه مورد نظر ۹۰ درصد از متیلن بلو را حذف کرده است. همچنین در نمودار (ج) که مربوط به نمونه N-ZnO-۳ است، مشاهده می‌شود که با اعمال پلاسما به مدت ۵ دقیقه، نمونه مورد نظر تقریباً ۸۳/۸ درصد از متیلن بلو را حذف می‌کند. پس با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین حذف رنگینه متیلن بلو توسط نمونه N-ZnO-۲ انجام گرفت که حاوی اکسید روی و ملامین با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود و به مدت ۵ دقیقه تحت تیمار پلاسما قرار گرفت و

اکسید روی آلاینده شده ۱۹/۴ درصد افزایش یافته است. این بدین معنی است که سطح بیشتری جهت انجام تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو فراهم شده است. از سوی دیگر جایگزینی اتم‌های نیتروژن در ساختار کریستالی نانوذرات اکسید روی موجب کاهش انرژی باند گپ می‌شود. بنابراین فوتون‌های نور با طول موج بلندتر و انرژی کمتر نیز موجب تولید الکترون-حفره در نانوذرات اکسید روی می‌شوند. در نهایت حضور اتم‌های نیتروژن در ساختار موجب کاهش بازترکیبی الکترون-حفره در نانوذرات شده است؛ یعنی حامل‌های بار فرصت بیشتری داشته‌اند که به سطح فوتوکاتالیست منتقل شده و واکنش‌های تولید رادیکال‌های مختلف به عنوان عامل اصلی تخریب متیلن بلو را آغاز کنند.

این نتایج حاصل از تحلیل عنصری، آلاینده شدن مناسب نیتروژن به ساختار نانوذرات اکسید روی را توسط پیش ماده نیتروژن همراه با اعمال پلاسما تأیید می‌کند. مساحت سطح فوتوکاتالیست آلاینده شده با نیتروژن برابر با  $30/66 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد که نسبت به فوتوکاتالیست اکسید روی خالص مساحت سطح بیشتری دارد که این برای واکنش فوتوکاتالیزی که در سطح فوتوکاتالیست رخ می‌دهد، مطلوب است. افزایش شدت جذب در نمونه بهینه N-Doped ZnO می‌تواند نشانگر تشکیل بیشتر الکترون و حفره در این نمونه آلاینده شده باشد. باند گپ نانوذرات پس از آلاینده شدن توسط پلاسما، کوچک‌تر شد که باعث گسترش جذب نور می‌شود و بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تحت تابش نور مرئی را بهبود می‌بخشد. کاهش شدت نشر PL برای نانوذرات N-doped ZnO نشان می‌دهد که آلاینده نیتروژن به فوتوکاتالیست اکسید روی باعث جداسازی مؤثر حامل‌های بار و کاهش سرعت بازترکیبی آنها و در نتیجه باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی می‌شود.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، آلاینده نیتروژن به ساختار فوتوکاتالیست اکسید روی با استفاده از پیش ماده نیتروژن و توسط روش پلاسما انجام گرفت. ملامین به عنوان پیش ماده نیتروژن در نظر گرفته شد. پلاسمای مورد استفاده از نوع تخلیه سد دی الکترونیک و گاز اعمالی آرگون بود. نمونه‌های اکسید روی با سه غلظت مختلف از محلول ملامین تحت تیمار زمان‌های مختلفی از پلاسما قرار گرفتند. فعالیت فوتوکاتالیستی تمامی نمونه‌ها در تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو به عنوان یک آلاینده آلی تحت لامپ فلورسنت انجام شد و با توجه به نتایج بازده تخریب، نمونه بهینه به دست آمد. مقادیر بهینه برای غلظت ملامین ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و برای زمان اعمال پلاسما ۵ دقیقه به دست آمد. خصوصیات فوتوکاتالیست ZnO و فوتوکاتالیست اصلاح شده توسط پلاسما (N-Doped ZnO) با استفاده از تحلیل‌های

## مراجع

1. J Zhang, et al., "Photocatalysis", Springer (2018).
2. M S S Danish, et al., *Metals* **11**, 1 (2021) 80.
3. H Morkoç and Ü. Özgür, "Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology", John Wiley & Sons (2008).
4. S Ma, et al., *Catalysts* **11**, 1 (2021) 77.
5. H U Lee, et al., *Chemical Engineering Journal*, **254** (2014) 268.

6. N Misra, O Schlüter, and P Cullen, “*Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications*”, Academic Press (2016).
7. A Murali, P K Sarswat, and H Y Sohn, *Materials today chemistry* **11** (2019) 60.
8. R Asahi, *et al.*, *Science*, **293**, 5528 (2001) 269.
9. J Zhang, *et al.*, *Energy & Environmental Science* **3**, 6 (2010) 715.
10. Q Chen, *et al.*, *Langmuir* **35**, 22 (2019) 7161.